

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ORIHUELA
GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS



**“EFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE
ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ
(ORYZA SATIVA)”**

TRABAJO FIN DE GRADO

SEPTIEMBRE-2018

AUTOR: GERMÁN CANO FERRER

TUTOR/ES: FRANCISCO BURLÓ CARBONELL

MARINA CANO LAMADRID

REFERENCIAS TRABAJO FIN DE GRADO

IDENTIFICACIONES

Autor: Germán Cano Ferrer.

Título: Efecto del lavado en el contenido de arsénico de diferentes tipos de arroz (Oryza sativa).

Title: Effect of washing on the arsenic content of different types of rice (Oryza sativa).

Tutor del TFG: Dr. Francisco Burló Carbonell

Cotutora: Dra. Marina Cano Lamadrid

Año: 2018.

Titulación: Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos.

Tipo de trabajo: Investigación.

Otros datos:

Nº de citas bibliográficas: 54

Nº de tablas: 17

Nº de gráficas: 8

Nº de figuras: 39

RESUMEN

Es bien conocido que el arsénico, sobre todo el inorgánico, posee un riesgo muy alto para la salud de los seres humanos. También que este metal se encuentra en gran cantidad en el arroz y productos elaborados a partir de este cereal. A día de día la Unión Europea no ha regulado ningún Reglamento para controlar la concentración de este metal en el arroz ni en sus derivados, por otro lado, junto a la (EFSA) están recopilando datos sobre diferentes concentraciones de diferentes productos y partes del mundo para encontrar la forma de reducir este metal. En este estudio se estudió el comportamiento de ocho tipos de arroces tras un número de lavados y se observó si existen diferencias entre las concentraciones de arsénico antes y/o después de aplicarle los lavados.

Palabras clave: *Oryza sativa*, Arsénico total, Contaminación ambiental, Límite de ingesta, Toxicidad

ABSTRACT

It is well known that arsenic, especially inorganic, poses a very high risk to the health of human beings. Also that this metal is found in large quantities in rice and products made from this cereal. Day of day the European Union has not regulated any Regulation to control the concentration of this metal in the rice neither in his derivatives, on the other hand, next to the (EFSA) they are collecting data on different concentrations of different products and parts of the world to find a way to reduce this metal. In this study, the behaviour of eight types of rices after a number of washes. Observing if there are differences between the arsenic concentrations before and / or after applying the washes.

Keywords: *Oryza sativa*, Total arsenic, Environmental pollution, Intake limit, Toxicity

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer el esfuerzo y el tiempo que me han dedicado mis tutores Francisco Burló Carbonell y Marina Cano Lamadrid, además de los conocimientos que me han transmitido y sin olvidar la confianza que pusieron en mí, y los ánimos en los momentos en los que parecía que no conseguía avanzar.

A mis compañeros de clase Mayka, Andrea, Noelia y José Miguel, sin ellos no habría sido tan fácil, adaptarme al cambio que supuso el cambiarme de estudios, además de Mar Grimalt, Julián Pérez y Borja, nunca cambiéis sois geniales.

Por último y más importante, no puedo olvidarme de mis hermanos de universidad, las personas más importantes de estos años, los que me han apoyado en los peores momentos, me han enseñado una visión diferente de las cosas, y por muchas más cosas, os doy las gracias José Ángel Cabrera y Ginés Ponce, me habéis ayudado a ser mejor persona. Siempre os estaré agradecido.

Por último, las personas más importantes, mi familia. Papá y mamá, sin vosotros esto nunca podría haber sido posible todo esto, me lo habéis dado todo y aunque tengamos discusiones sois mi primer apoyo. Mi hermano y hermana, cuantas discusiones tenemos al día y aun así ahí estamos juntos como siempre. No puedo olvidarme de dos personas muy importantes, Anastasio y Rufi, me habéis tratado desde el principio como a un hijo ayudándome en todo lo posible, para mí sois mis segundos padres.

MUCHAS GRACIAS A TODOS

1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. EL ARROZ	13
1.1.1. Origen e historia	13
1.1.2. Cultivo y necesidades más importantes de cultivo del arroz	19
<i>1.1.2.1. Necesidades para su cultivo</i>	21
1.1.3. Valor alimenticio	22
1.1.4. Procesado y clasificación del arroz	25
1.2. ARSÉNICO	30
1.2.1. Historia	34
1.2.2. Compuestos de arsénico y aplicaciones más importantes	35
1.2.3. Arsénico inorgánico	38
1.2.4. Arsénico orgánico	40
1.2.5. Metabolismo y toxicidad del arsénico	42
1.2.6. Arsénico en alimentos	45
<i>1.2.6.1. Arsénico en productos elaborados a partir de arroz</i>	46
1.3. LÍMITES DE INGESTA. LEGISLACIÓN	48
2. OBJETIVOS	52
3. MATERIALES Y MÉTODOS	54
3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL	54
3.2. MATERIALES	54
3.2.1. Equipos	54
3.2.2. Material	57
3.2.3. Reactivos	59
3.2.4. Limpieza	60

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
ÍNDICE	

3.2.5. Recomendaciones generales	60
3.3. MUESTRAS	61
3.3.1. Muestra referencia	61
3.3.2. Muestras de arroces	61
3.3.2.1. <i>Preparación de las muestras</i>	64
3.3.2.2. <i>Preparación de los reactivos</i>	65
3.4. MÉTODO ANALÍTICO	66
3.4.1. Determinación de arsénico total	66
3.4.2. Mineralización	67
3.4.2.1. <i>Medición de arsénico total por espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros</i>	68
3.5. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO	70
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
4.1. CONTENIDO DE ARSÉNICO TOTAL DE LA MUESTRA	73
4.2. CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL EN DIFERENTES TIPOS DE ARROZ ANALIZADOS	74
4.2.1. Calibración inicial para determinar arsénico total en los diferentes tipos de arroz	74
4.2.2. Resultados de arsénico total en los diferentes tipos de arroz	76
4.3. EFECTO DEL LAVADO EN LAS DIFERENTES MUESTRAS DE ARROZ	78
4.4. ESTIMACIÓN DE LA CANTIDAD DE ARSÉNICO INORGÁNICO DE CADA MUESTRA	83
5. CONCLUSIONES	85
6. BIBLIOGRAFÍA	87

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
ÍNDICE-TABLAS	

Tabla 1	16
Tabla 2	23
Tabla 3	24
Tabla 4	31
Tabla 5	36
Tabla 6	39
Tabla 7	41
Tabla 8	48
Tabla 9	49
Tabla 10	61
Tabla 11	63
Tabla 12	69
Tabla 13	73
Tabla 14	75
Tabla 15	76
Tabla 16	78
Tabla 17	83

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
ÍNDICE - FIGURAS	

Figura 1	13
Figura 2	19
Figura 3	20
Figura 4	20
Figura 5	22
Figura 6	26
Figura 7	30
Figura 8	32
Figura 9	35
Figura 10	38
Figura 11	42
Figura 12	44
Figura 13	55
Figura 14	55
Figura 15	55
Figura 16	55
Figura 17	56
Figura 18	56
Figura 19	56
Figura 20	58

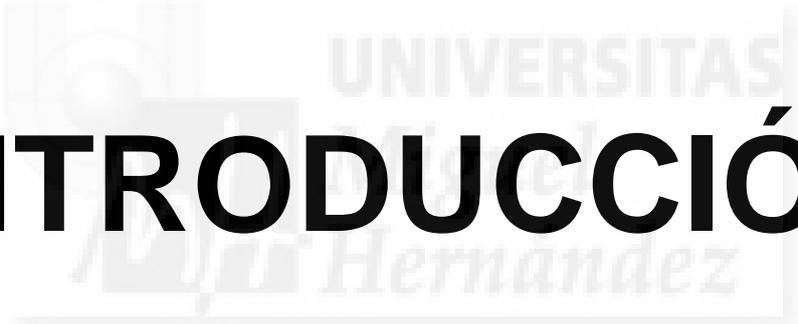
EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
ÍNDICE - FIGURAS	

Figura 21	58
Figura 22	58
Figura 23	58
Figura 24	58
Figura 25	58
Figura 26	58
Figura 27	58
Figura 28	58
Figura 29	60
Figura 30	62
Figura 31	62
Figura 32	62
Figura 33	62
Figura 34	62
Figura 35	62
Figura 36	62
Figura 37	62
Figura 38	66
Figura 39	69

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
ÍNDICE - GRÁFICAS	

Gráfica 1	14
Gráfica 2	15
Gráfica 3	18
Gráfica 4	18
Gráfica 5	24
Gráfica 6	25
Gráfica 7	75
Gráfica 8	81





INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL ARROZ

1.1.1. Origen e historia

El arroz (*Oryza sativa*) es un cereal de mucha importancia en la alimentación humana, siendo éste un alimento básico en la dieta de más de la mitad de la población mundial, dedicándole el 95% de la producción, siendo básico en la dieta de más de la mitad de la población mundial especialmente en países subdesarrollados, en vías de desarrollo y en personas celiacas (con intolerancia al gluten) y niños en edad infantil.

Su origen es objeto de controversia, entre los investigadores, debido a que no se ponen de acuerdo si procede de la India o de China, sin embargo, los Centros de Vavilov (**Zeven & Wet, 1982**) exponen que su origen procede de la India, y su cultivo y domesticación procede de China (**MAPAMA, 2018**).

Como se puede observar Asia es el principal productor de arroz de cáscara, quedando por encima del trigo, sin embargo, se mantiene por detrás en la producción con respecto al maíz, siendo de éste último el mayor productor Estados Unidos (**Figura 1**).

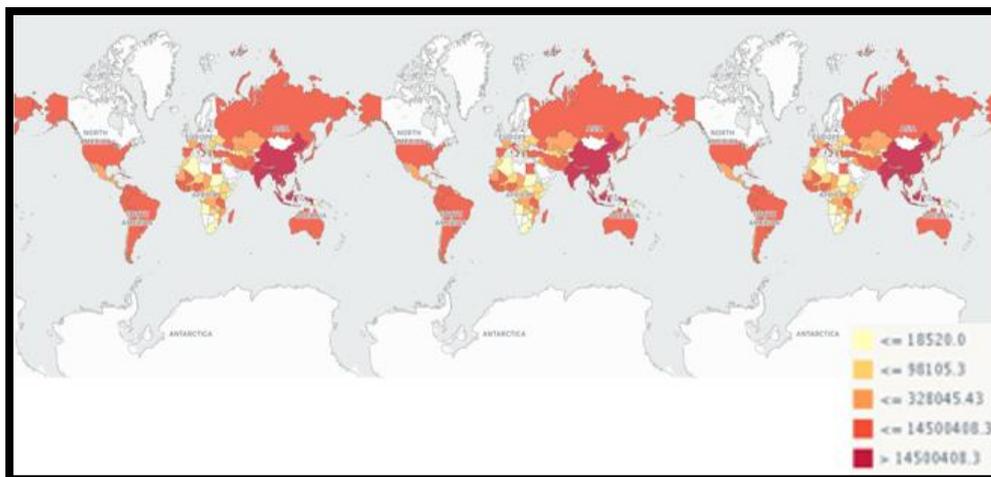
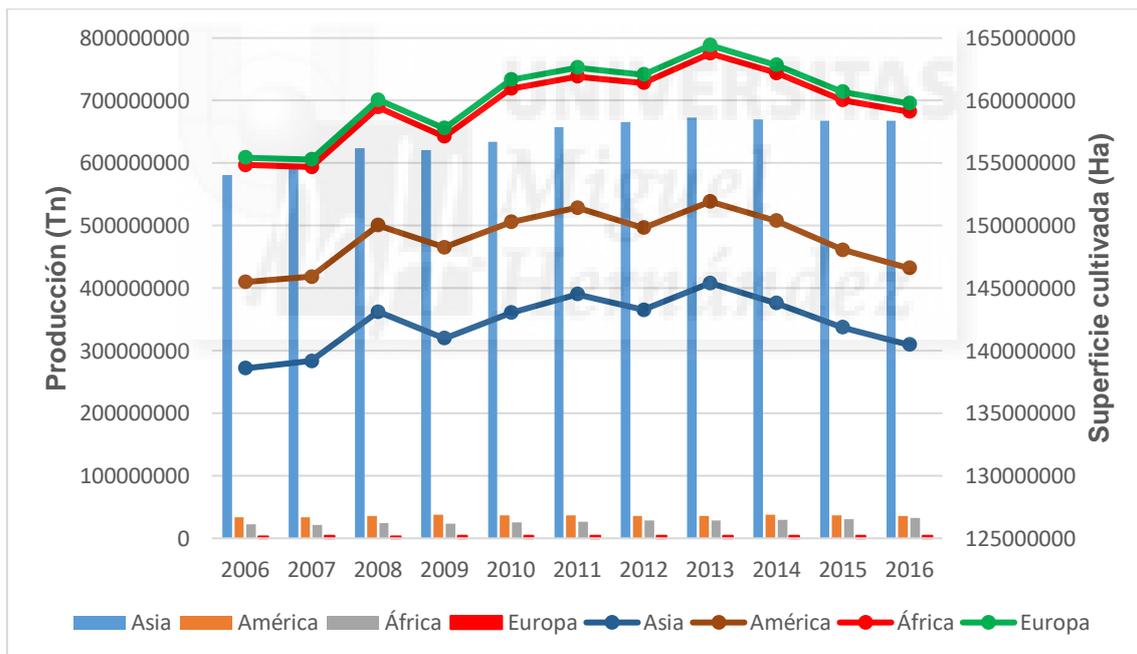


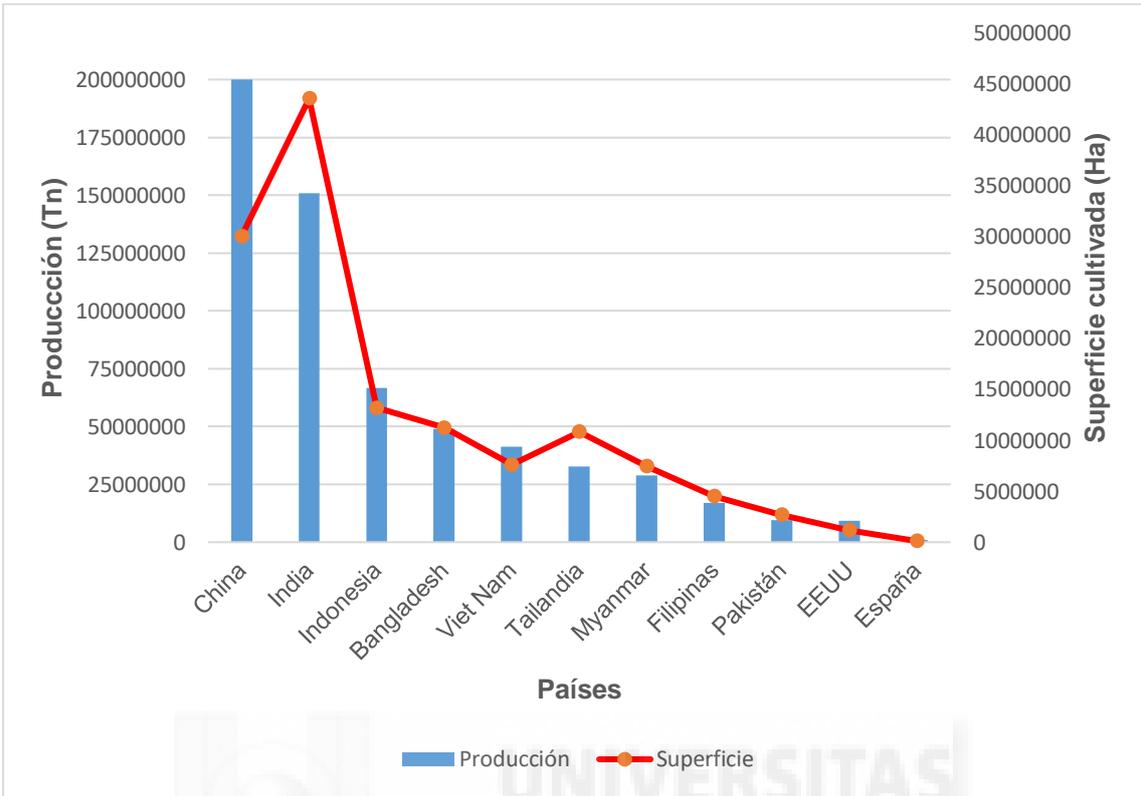
Figura 1. Producción mundial de arroz de cáscara (FAOSTAT, 2018)

Si observamos la **Gráfica 1**, vemos que el continente mayor producción y superficie es Asia, seguida de América y África. Sin embargo, los datos que nos aportan sobre Europa son despreciables, dados que en comparación ya no con Asia, sino con el resto de continentes es muy inferior. Por otro lado, se observa en la **Gráfica 2**, que de todos los países que aparecen, únicamente aparecen como países no asiáticos España y EE.UU., lo que demuestra la importancia de este cereal, en el continente asiático. También se puede observar como China y la India se reparten los primeros puestos, siendo China el primero en producción y el segundo en superficie cultivada y la India ocurre lo contrario. A partir de Indonesia existe una enorme disminución, tanto en la producción como en la superficie, llegando a España no apreciándose la producción y mu justa la superficie cultivada (**FAOSTAT, 2018**).



Gráfica 1. Continentes productores de arroz de cáscara 2006/2016 (**FAOSTAT, 2018**)

Como se ha mencionado anteriormente Europa está muy por debajo de los niveles de los demás países. Analizando únicamente Europa, se observa que Italia es el mayor productor, con un 50 % de la producción total, seguido de España con un 28 % de la misma y con el 25 % de la superficie. Posteriormente le siguen Grecia, Portugal, Francia, Rumanía, Bulgaria y Hungría (**MAPAMA, 2018**).



Gráfica 2. Principales países en producción y cultivo de arroz de cáscara 2006/2016 (FAOSTAT, 2018)

Según el Seguimiento del Mercado del Arroz (SMA) en 2017, la producción aumentó hasta los 756,7 millones de toneladas (502,2 millones de arroz blanco). La producción obtenida por parte de China, Myanmar o Birmania, Filipinas y Pakistán compensaron de sobra las pérdidas que hubo en Bangladesh y Madagascar, estas producciones se muestran en la **Tabla 1**.

La producción en África superó y alcanzó su record histórico. En América Latina y América del Sur, por sus condiciones propicias, los rendimientos aumentaron hasta récords históricos, siendo la mayor producción en Brasil. En América Central y el Caribe, los daños por huracanes complicaron el crecimiento.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
INTRODUCCIÓN	

Por otro lado, en Estados Unidos, la producción descendió a su nivel más bajo, debido a la competencia con otros cultivos, como el maíz, y por factores climáticos. En Europa, hubo una reducción de las superficies inducidas por los escasos márgenes de ganancia, por parte de los agricultores, mientras que en Australia la abundancia y el menor número de costes por los suministros de agua para el riego permitieron que la producción experimentara un fuerte repunte (FAO, 2018).

Tabla 1. Principales países productores de arroz, trigo y maíz en el mundo (FAOSTAT, 2018)

País	Producción (Toneladas) Arroz	País	Producción (Toneladas) Trigo	País	Producción (Toneladas) Maíz
China	2.200.866.704	China	1.309.008.959	EEUU	3.580.739.080
India	1.658.775.863	India	936.358.400	China	2.101.521.085
Indonesia	732.366.283	EEUU	641.527.144	Brasil	69.610.7235
Bangladesh	537.753.220	Rusia	602.149.505	Argentina	277.815.744
Vietnam	453.169.298	Francia	407.412.368	Méjico	251.757.466
Tailandia	361.146.488	Alemania	267.228.946	India	233.508.610
Myanmar	317.125.650	Pakistán	262.843.446	Ucrania	202.380.540
Filipinas	188.322.100	Australia	244.286.308	Indonesia	191.710.825
Brasil	130.444.437	Ucrania	228.618.500	Canadá	127.844.100
Japón	114.303.750	Turquía	221.450.000	Sudáfrica	117.899.812
Pakistán	103.619.495	R. Unido	162.028.720	Rumania	98.435.401
EEUU	103.110.430	Kazajstán	157.399.795	Italia	94.010.587
Camboya	91.943.727	Argentina	144.553.980	Nigeria	93.415.166
R. de Corea	64.734.407	Irán	121.783.182	Rusia	87.664.007
Egipto	64.630.763	Polonia	104.695.894	Egipto	81.537.334
Nigeria	52.624.516	Egipto	93.881.024	Hungría	78.584.628
Nepal	48.908.665	Italia	80.774.318	Filipinas	77.421.861

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
INTRODUCCIÓN	

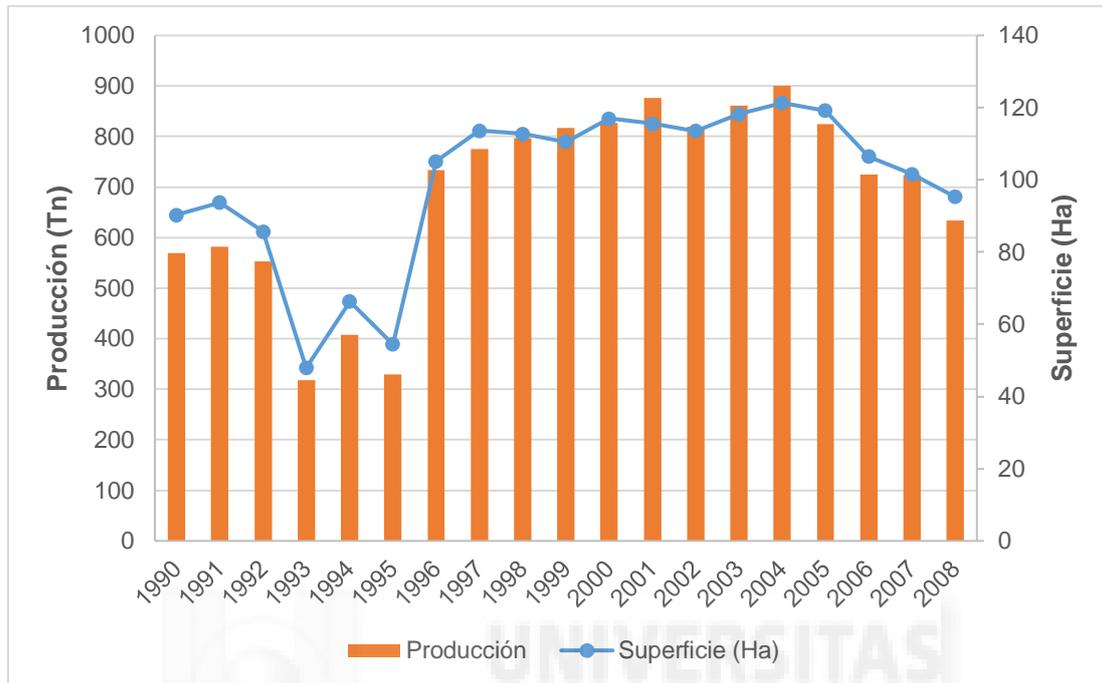
Madagascar	44.253.736	Uzbekistán	72.663.772	Serbia	62.810.308
Sri Lanka	42.079.412	Rumania	70.470.052	Etiopía	61.709.998
Laos	36.781.855	España	68.497.554	Tanzania	53.898.954
Perú	31.149.083	Brasil	58.304.482	Turquía	53.630.000
RPD Corea	28.323.600	Marruecos	55.677.880	Vietnam	52.443.306
Irán	25.757.912	Dinamarca	53.225.200	Tailandia	50.678.268
Malasia	25.513.549	Hungría	50.715.762	Alemania	49.092.710
Colombia	24.436.186	Chequia	49.900.228	Pakistán	47.094.861

En España, el cultivo del arroz se realiza en regiones localizadas con una alta salinidad e importantes restricciones medioambientales (marismas pertenecientes o próximas a parques naturales, suelos con problemas de encharcamiento y salinidad). En nuestro país se cultiva aproximadamente 66.425 hectáreas de arroz en producción intensiva, siendo ésta un 60 % del total cultivado. La mayor parte se sitúa entre Extremadura y Andalucía. En España el arroz representa el 0,58 % de la PARA (Producción de la Rama Agraria) y el 0,97 % de la PRV (Producción de la Rama Vegetal).

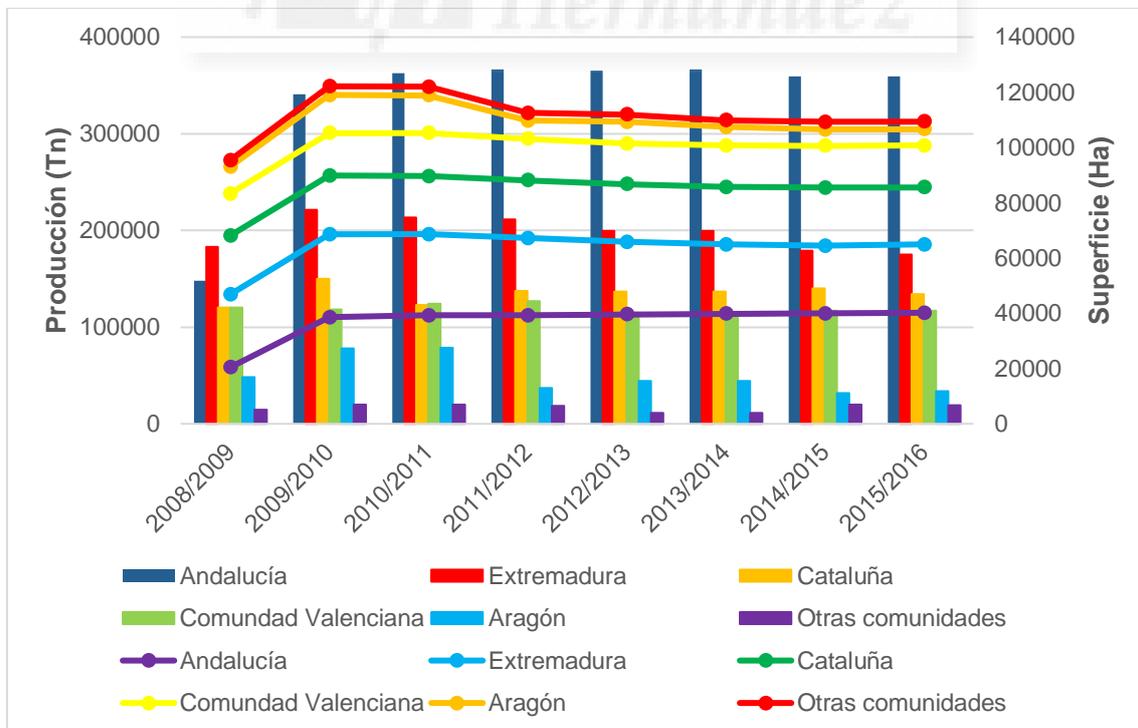
Según las **Gráficas 3 y 4**, se observa que el cultivo el arroz es muy diferente, es decir, dependiendo de la comunidad autónoma, la superficie y la producción serán mayores o menores. Se puede ver como desde del año 1993 hasta el 1995 hubo un desplome importante tanto en la producción como en la superficie de cultivo del arroz, sin embargo, a partir del año siguiente aumentaron considerablemente.

También se puede ver como dependiendo de la región de España, habrá más o menos arroz, en este caso destacar a Andalucía y Extremadura como las mayores productoras de arroz con aproximadamente un 39 % y 23 % respectivamente en producción, le sigue Cataluña con un 16 %, Comunidad Valenciana con un 14 %, Aragón con un 6 % y finalmente con un 2 % un conjunto de CCAA (Región de Murcia, Castilla la Mancha, Cantabria y Baleares). En el caso de la superficie cultivada el orden es similar, pero puede haber cambios en

el caso de la Comunidad Valenciana y Cataluña, ya que las dos poseen más o menos el mismo terreno de cultivo (**Figura 2**).



Gráfica 3. Producción y superficie cultivada de arroz de cáscara en España (MAPAMA, 2018)



Gráfica 4. Producción y superficie cultivada de arroz por CCAA de España (MAPAMA, 2018)

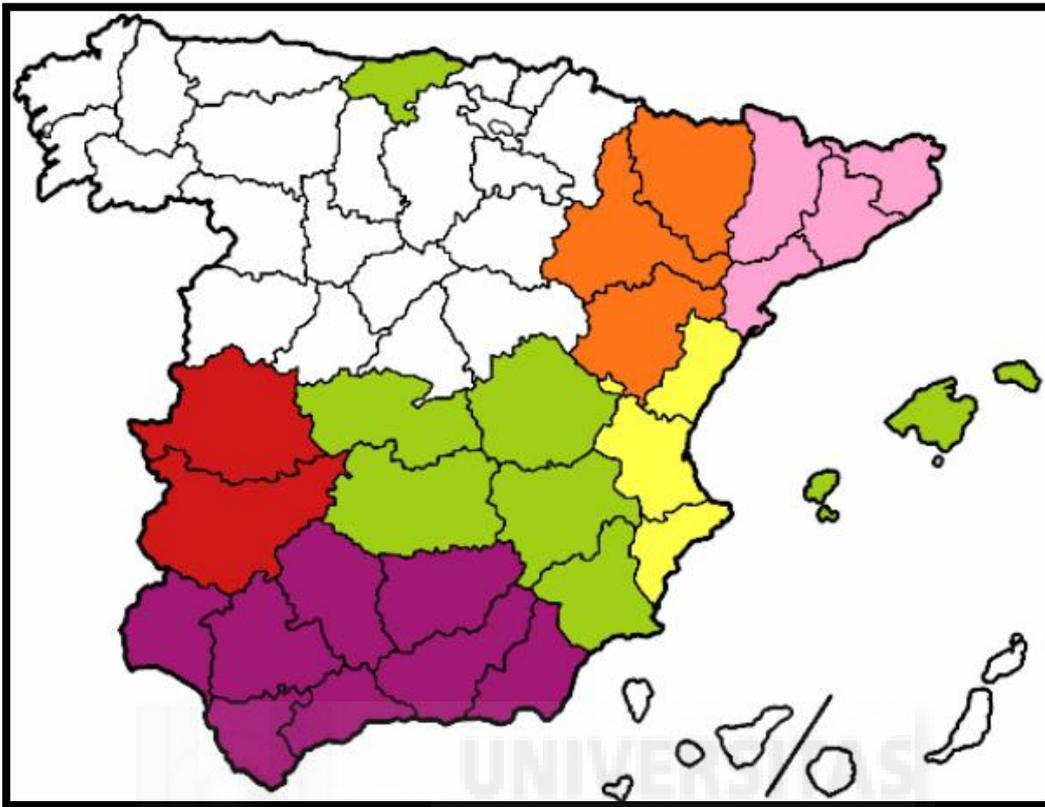


Figura 2. Comunidades Autónomas con mayor influencia en el cultivo de arroz

1.1.2. Cultivo y necesidades más importantes del cultivo del arroz

El arroz (*Oryza sativa*) se trata de una planta herbácea monocotiledónea perteneciente a la familia de las gramíneas de ciclo vegetativo anual y de la subfamilia de las *Poaceas*, familia botánica muy rica tanto en parte silvestre como en la cultivada. En ella se puede encontrar los cereales más importantes; como son el arroz, el trigo y el maíz, por otro lado, también están las de tipo adventicias como la avena loca (**Roselló, 2004**).

Se trata de una planta terrestre, sin embargo, su cultivo se da en condiciones de inundación, debido a que los suelos inundados ofrecen un ambiente único para el crecimiento y nutrición del cultivo ya que la planta de arroz presenta unos espacios de aire bien desarrollados en la lámina de la hoja, vaina, tallo y raíces, formando un sistema muy eficiente para el transporte del aire, evitando así la asfixia radicular. El aire entra a través de los estomas y de las vainas de las hojas, con el paso del aire, hacia el interior de las raíces.

Finalmente sale de las raíces y se difunde por el suelo donde se crea una interfase de oxidación-reducción. Esto provoca que el arsénico disponible pueda ser absorbido por la planta a partir del agua presente en el suelo. Las variedades cultivadas de arroz en el mundo son innumerables, pertenecen en su mayor parte a la especie *Oryza sativa*, y dentro de ésta a las subespecies *Índica*, *Japónica* y *Javánica*.

Estructuralmente su tallo está formado por nudos y entrenudos alternados. Es cilíndrico, nudoso y puede medir entre 60 y 120 centímetros de longitud. Posee unas raíces delgadas, fibrosas y fasciculadas. Hay dos tipos de raíces; las seminales, originadas de la radícula, son de naturaleza temporal y las adventicias secundarias que se forman a partir de nudos inferiores de los tallos jóvenes y tienen una ramificación libre. Éstas últimas sustituyen a las seminales. Las hojas son alternas, envainadoras, con el limbo lineal, agudo, largo y plano. En el centro de la vaina y el limbo se puede encontrar una lígula membranosa, bífida y erguida, la cual tiene cirros largos y sedosos en el borde inferior. Las flores son de color verde blanquecino y aparecen dispuestas en espiguilla, formando una panoja grande, estrecha, colgante y en forma terminal. La glumilla igualmente posee dos valvas aquilladas. Es característico del arroz que sus flores fecundadas den un fruto (cariósipide) vestido. A continuación, en las **Figuras 3 y 4** se muestran las partes de una planta de arroz y la planta real del cereal.



Figura 3. Partes de la planta



Figura 4. Planta de arroz

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
INTRODUCCIÓN	

1.1.2.1. Necesidades para su cultivo

A continuación, se muestran las diferentes necesidades para cultivar arroz (CanalAgro, 2018) (Figura 5):

- Para la germinación del arroz es necesario una temperatura mínima de 10 – 13 °C, siendo la óptima 30 y 35 °C. Por encima de los 40 °C no es posible que se produzca la germinación.
- Los tallos, hojas y raíces necesitan una temperatura mínima de 7 °C, considerándose su óptima en los 23 °C. Temperaturas superiores a éstas, provocan un crecimiento más rápido, sin embargo, los tejidos crecen demasiados blandos, siendo más susceptibles a padecer más ataques de enfermedades.
- En el espigado influye por un lado la temperatura y por otro la disminución de la duración de los días.
- La panícula, también denominada espiga por parte de los agricultores, comienza a formarse unos treinta días antes del espigado, y siete días después de que comience a formarse, llegando a alcanzar unos 2 mm.
- La espiga se desarrolla rápidamente 15 días antes del espigado, siendo este periodo el más sensible para condiciones adversas.
- La floración debe darse el mismo día que ocurre el espigado, pero también puede darse al día siguiente, pero a última hora de la mañana.
- Las flores abren sus glumillas (piezas externas que envuelven a la flor. Son estériles y se les considera los vestigios del cáliz de la flor) una o dos horas si el tiempo es soleado y la temperatura en ese momento es alta. Sin embargo, un tiempo lluvioso y con temperaturas bajas puede perjudicar la polinización.
- La temperatura mínima para florecer se considera que es de 15 °C. La óptima es de 30 °C. Y por encima de los 50 °C no se puede florecer.
- La respiración alcanza su máxima intensidad cuando la espiga está en zurrón posteriormente va decreciendo tras el espigado.

- Durante la noche las altas temperaturas aumentan la respiración de la planta, lo que conlleva un aumento del consumo de las reservas acumuladas por el día de la función clorofílica. Por lo que, las temperaturas bajas durante la noche favorecen la maduración de los granos.
- Para que la planta pueda transpirar depende de dos factores; la humedad y la temperatura ambiente, además como la respiración alcanza su máximo en el momento en el que la espiga está en zurrón para reducir después el espigado.



Figura 5. Cultivo del arroz (CERTIS, Agricultura Sostenible y Rentable, 2018)

1.1.3. Valor alimenticio

El arroz (*Oryza sativa*) se trata de un cereal muy importante para la alimentación humana, al que se le dedica al menos el 95 % de la producción. Se trata del alimento básico para más de la mitad de la población mundial (MAPAMA, 2018). Solamente en Asia, más de 2000 millones de personas obtienen del arroz y de sus derivados el 60 o 70 % de su consumo calórico. Es la fuente de alimentación del continente africano, y es muy importante para la seguridad alimentaria y para el número de países que disponen de rentas bajas y déficit alimentario. Únicamente, teniendo en cuenta al conjunto de países en vías de desarrollo y subdesarrollados, el arroz representa el 27 % de consumo energético (35 % en Asia) y el 20 % del consumo proteico (28 % en Asia) de su alimentación. Además, contiene unas concentraciones muy altas de amilosa y

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
INTRODUCCIÓN	

amilopectina. Sin embargo, aunque el arroz aporta una increíble cantidad de energía, presenta un perfil incompleto con respecto a los aminoácidos, es decir, posee cantidades significativas de tiamina, niacina, riboflavina, etc. pero algunas de ellas como la de la riboflavina no son suficientes para la alimentación, por lo que aportan una cantidad insuficiente de los micronutrientes esenciales **(FAO-AIA, 2004)**.

Este cereal no posee gluten, por lo que es apto para el consumo por parte de personas que padecen trastornos ocasionados con el gluten, como pueden ser la celiaquía y la sensibilidad al gluten no celíaca.

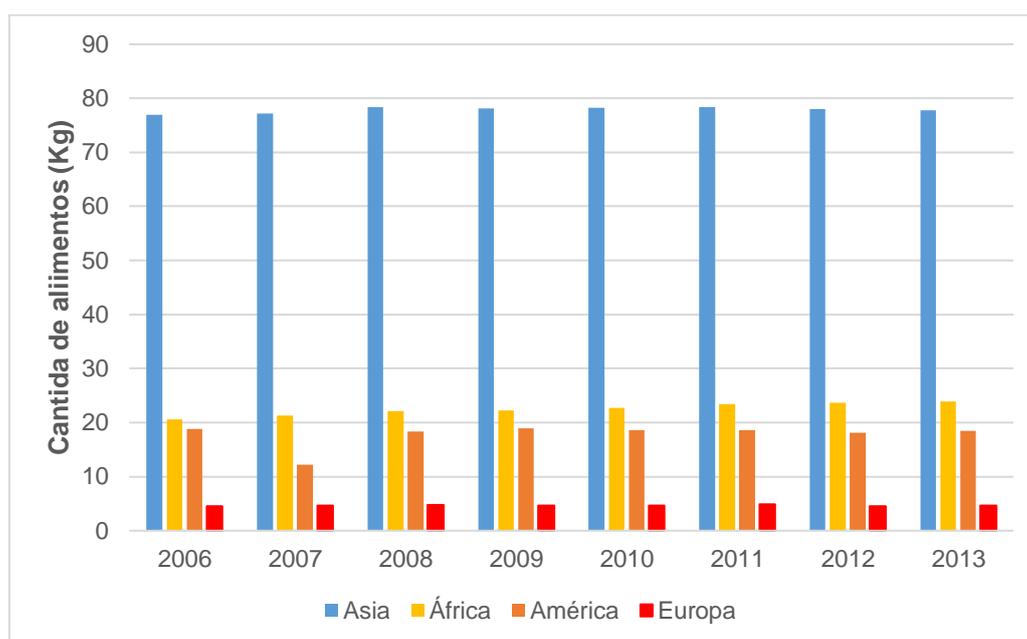
Hoy en día, más de 2000 millones de personas sufren malnutrición, la cual puede provocar una disminución en la capacidad de aprendizaje de los niños, en la productividad de los adultos y puede ocasionar una muerte prematura, especialmente en mujeres y niños de corta edad **(FAO-AIA, 2004)**.

El arroz se consume principalmente como grano **(Tablas 2 y 3)**, aunque también podemos encontrar o preparar derivados como el arroz hinchado, el fermentado, pasta hecha de arroz, postres e incluso bebidas (leche de arroz, cerveza, vino o vinagre) **(Roselló, 2004)**.

Tabla 2. Kilogramos de arroz consumidos por los continentes por año **(FAOSTAT, 2018)**

Región	Kg de arroz consumidos/Año							
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Asia	76,96	77,22	78,34	78,11	78,22	78,37	78,02	77,82
América	18,86	12,2	18,37	18,96	18,6	18,57	18,16	18,52
Europa	4,55	4,63	4,71	4,68	4,7	4,86	4,47	4,64
África	20,61	21,35	22,1	22,3	22,76	23,46	23,64	23,91

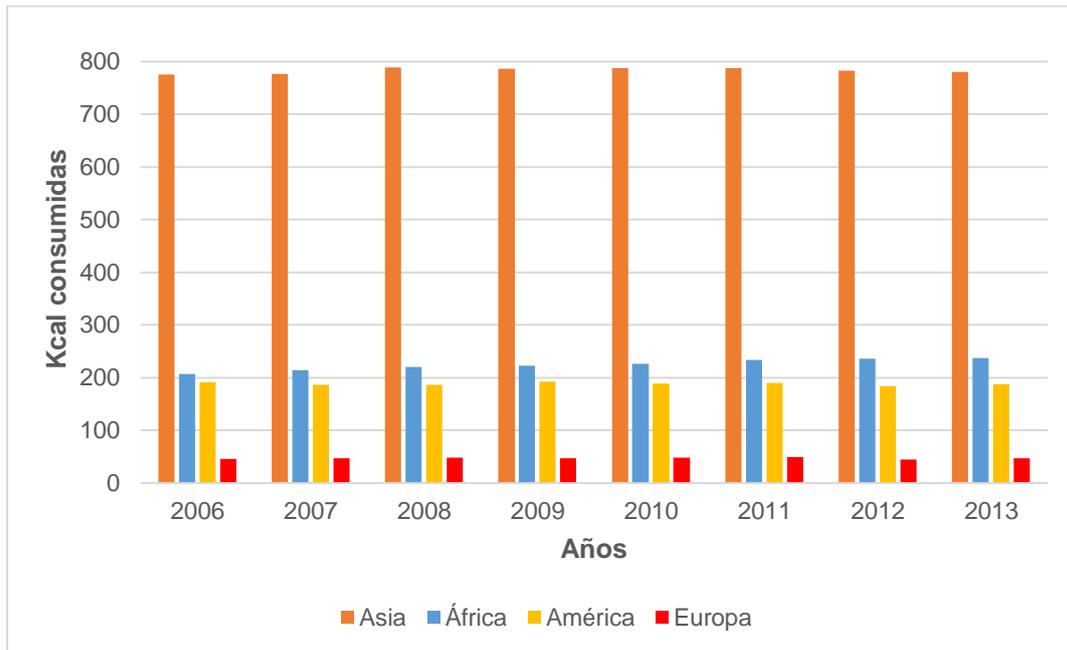
EFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
	INTRODUCCIÓN



Gráfica 5. Kilogramos de arroz consumidos por los continentes por año (FAOSTAT, 2018)

Tabla 3. Kcal/Persona/Día de arroz de cáscara consumidas (FAOSTAT, 2018)

Región	Kcal/Persona/Día							
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Asia	207	214	221	223	227	234	236	238
América	775	777	789	786	788	788	783	780
Europa	46	47	48	47	48	49	45	47
África	191	186	187	193	189	190	184	188



Gráfica 6. Kcal/Persona/Día de arroz de cáscara consumidas (FAOSTAT, 2018)

1.1.4. Procesado y clasificación del arroz

Es necesario conocer cuál es el procesado del arroz, siendo fundamental para poder diferenciar los distintos tipos de arroz, que tiene como objetivo, el poder adecuar a este cereal para consumo humano (Cano-Lamadrid, Marina et al., 2015). Esto además nos acerca al proceso en el cual el arroz, puede contaminarse por arsénico, incrementándose su concentración y por tanto su peligrosidad. En la **Figura 6** se refleja el diagrama de flujo del proceso industrial de elaboración de distintos tipos de arroz que hay en el mercado, en la que la explicación de cada una de sus etapas aparece a continuación.

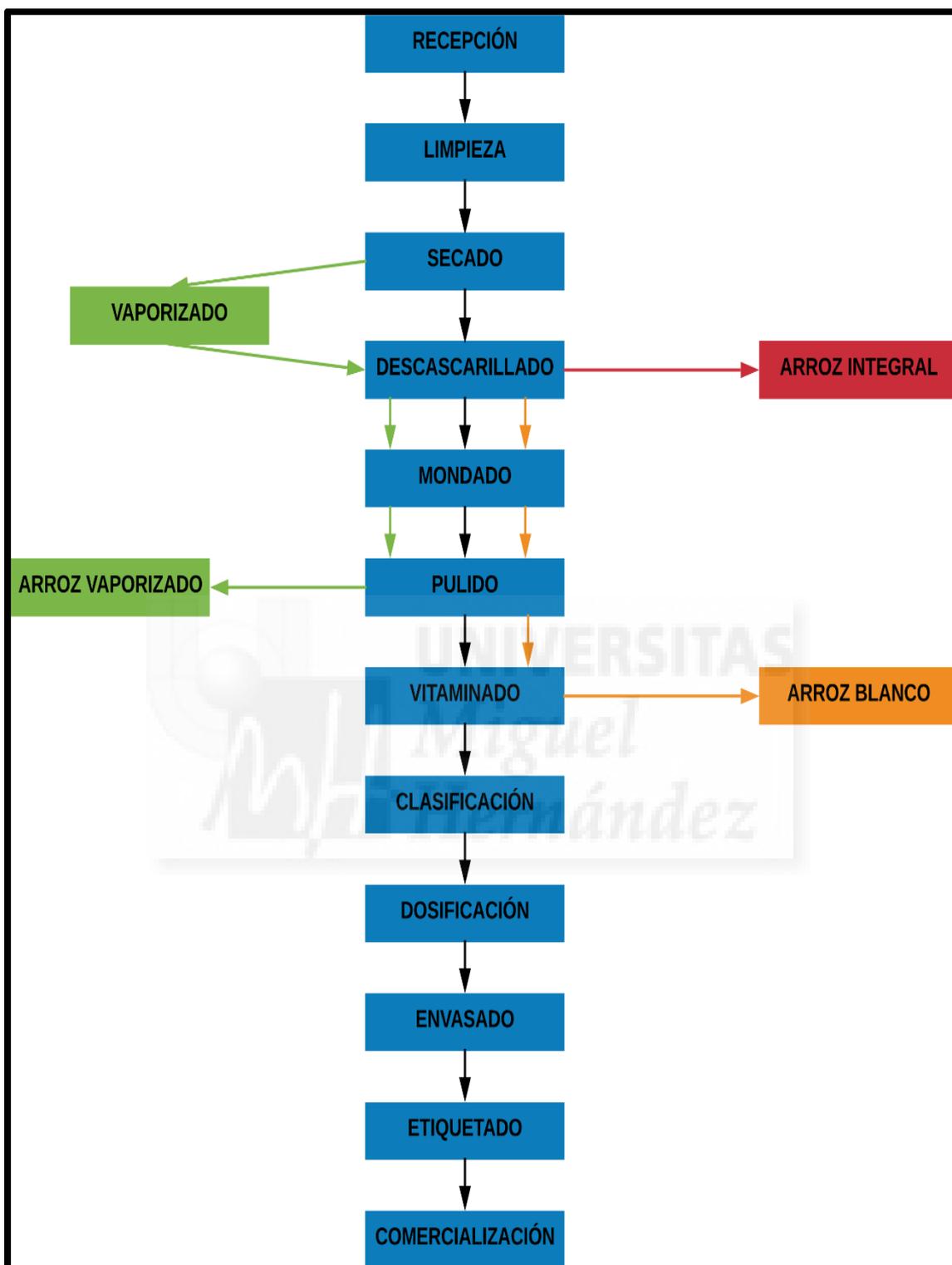


Figura 6. Diagrama de flujo de la elaboración de arroz

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
INTRODUCCIÓN	

Recepción. Primera etapa del proceso, en la que llega la materia prima a la industria, siendo una etapa fundamental para asegurarse de que el arroz (materia prima principal) cumple con los requisitos exigidos por la empresa y que acordaron con sus proveedores, para ello se le realiza unas pruebas como, por ejemplo, análisis físico-químicos.

Limpieza. Tras la recepción de la materia prima se le realiza una limpieza, con el fin de eliminar impurezas, ya sean biológicas o físicas tales como insectos, roedores, piedras, vidrios, etc., utilizándose corrientes de aire y tamices vibratorios de diferentes tamaños.

Secado. Esta etapa se realiza debido a que el grano en el momento de cosecharlo o espigarlo, posee un porcentaje de humedad muy alta, entorno al 25 %, por lo que podría ocasionar un riesgo de origen biológico.

Descascarillado. Etapa en la que se elimina casi la totalidad de la cáscara del cereal, siendo el producto obtenido el arroz integral, el cual sigue conservando tanto el salvado como el germen, los cuales aportan mayor cantidad de fibra dietética y vitaminas y minerales.

Mondado. Esta operación o etapa tiene como finalidad poder eliminar el salvado del grano, ocasionando una pérdida considerable de nutrientes, tales como la fibra, y los micronutrientes (vitaminas y minerales). Sin embargo, con la diferencia del arroz integral, éste sigue conservando el germen, parte en la que encontramos la reserva calórica del grano, es decir, parte del grano en la que se puede encontrar mayoritariamente grasas.

Pulido. Etapa que se debe realizar para evitar un enranciamiento por parte de los granos en el momento de su almacenamiento.

Vitaminado. Técnica novedosa, en la que consiste en introducir los granos en una disolución rica en vitaminas, con el fin de poder fortificar al alimento. Tras esta etapa se obtiene el arroz blanco.

Posteriormente, se debe realizar una **clasificación**, en la que se tienen en cuenta diferentes parámetros, como el tamaño, el color, si los granos son o no enteros, etc. utilizándose máquinas electrónicas, a continuación, se realiza una etapa de dosificación en la que se deben de calibrar la cantidad que se introducirá en el paquete.

Finalmente, el **envasado** del arroz, que se puede realizar en bolsas de plástico o bien en sacos, se **etiquetará** y se almacenará o se **comercializará** inmediatamente.

Dependiendo del tipo de arroz que sea, posee unas diferencias con respecto a sus componentes, es decir, los componentes ya sean alimenticios o alimentarios, se distribuyen heterogéneamente sobre el grano, sus proporciones son también variadas dependiendo del tipo de arroz y del sistema de cultivo, así como de las condiciones de molienda y elaboración, a continuación, se mencionan diferentes tipos de arroz, dependiendo de diferentes categorías:

Arroz integral. Arroz de color marrón y provisto de una cutícula (salvado), rica en vitaminas, minerales y fibra. Se obtiene al eliminar la cascarilla dura, no comestible.

Arroz pulido o blanco. Presenta este color o ligeramente amarillento. Se produce al eliminar la cascarilla interna o pericarpio. Debido a este procesado pierde parte de sus nutrientes iniciales.

➤ Categorías por forma. La más habitual de los arroces de cocina, son:

Arroz de grano corto. Grano casi esférico, se suele característico de Japón, del Norte de China y de Corea. Es ideal para elaborar sushi, debido a que estos se unen a temperatura ambiente.

Arroz de grano medio. Posee una longitud entre dos y tres veces su grosor. Tiene menos amilosa que los de largo. Es el usado en la cocina española "arroz bomba". Es ampliamente utilizado en América Latina en donde los mayores productores y consumidores son Brasil, Colombia, Perú y Argentina. Además, en Cuba y República Dominicana, como alimento de consumo diario.

Arroz de grano largo. Es cuatro o cinco veces la longitud de su grosor. Posee una gran cantidad de amilosa, por lo que necesita una proporción relativamente alta de agua para elaborarse. Es muy empleado en la india y el más vendido en Estados Unidos.

Arroz silvestre. Proviene del género *Zizania*. Se emplea en alimentación y procede tanto de recolección silvestre como de cultivo. Se trata de un grano largo que puede llegar a casi 2 cm de longitud.

- Categorías por color/aroma/tacto

Arroz glutinoso. Denominado “arroz dulce o pegajoso”. Como su nombre indica, es pegajoso tras su cocción. Necesita poca cantidad de agua y tiende a desintegrarse si se cocina demasiado. Se emplea en la elaboración de platos dulces a base de arroz. La 'pegajosidad' se mide por la cantidad de amilosa.

Arroz aromático. Grupo de arroces de grano largo-medio que poseen un aroma debido a la concentración de compuestos volátiles. Mayoritariamente, son de procedencia de India y Pakistán denominados basmati y los arroces jazmín.

Arroz pigmentado. Arroces cuyo salvado posee pigmentos en forma de antocianinas que les dan colores púrpura o rojo. En este tipo, cuando el salvado se elimina del grano, el color desaparece.

- Categorías según el tratamiento industrial. Antes de ser comercializado, el arroz puede recibir ciertos tratamientos:

Arroz vaporizado. Se le ha quitado el salvado con agua a poca cocción. Este arroz tiene algunas ventajas debido a que las vitaminas del salvado se difunden en el endosperma, por lo que es nutricionalmente más completo. El precocinado endurece el grano y hace que no se rompa al ser cocinado. El almidón del arroz pre-cocido se ha gelatinizado. Éste es mayoritario en India y Pakistán. Es importante no confundir este proceso con el de pre-cocido, que da lugar al arroz “rápido”, ya que en este caso se cuece y después se deseca, con lo que el proceso culinario final requiere menor tiempo del necesario para otro tipo de arroz.

Arroz rápido, cocido y fisurado previamente para facilitar la cocción definitiva, que pasa de unos veinte minutos a unos cinco.

1.2. ARSÉNICO

El arsénico se trata de un elemento del Sistema Periódico, cuyo símbolo es el As y número atómico 33, perteneciente al quinto grupo (Nitrogenoides), localizado entre el plomo (Pb) y antimonio (Sb). Posee propiedades similares al fósforo (P) aunque no pertenezcan al mismo grupo. El arsénico se trata de un metaloide, también llamado semimetal, debido a que posee propiedades de los metales, por lo que puede formar aleaciones con metales, pero también es capaz de unirse para formar enlaces covalentes con el carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O). Es posible encontrarlo de diferentes formas, siendo sólido la forma más extraña en la naturaleza. La forma principal para encontrarlo es como sulfuros. En la **Tabla 4** aparecen algunas de sus características principales.

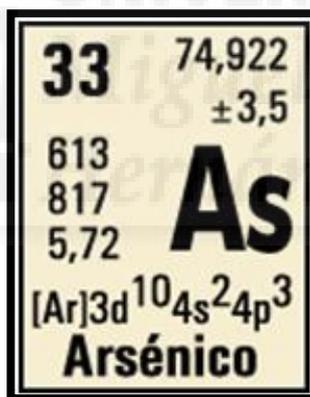


Figura 7. Tabla periódica-Símbolo de Arsénico

Tabla 4. Principales Propiedades del arsénico

PROPIEDADES DEL ARSÉNICO (As)	
Número atómico	33
Valencias	0, ± 3, + 5
Estado de oxidación	5
Electronegatividad	2, 1
Radio covalente (Å)	1,19
Radio iónico (Å)	0,47
Radio atómico (Å)	1,39
Configuración electrónica	[Ar] 3 d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Potencial 1º de ionización (eV)	10,08
Masa atómica (g/mol)	74,992
Densidad (g/ml)	5,72
Punto de ebullición (°C)	613
Punto de fusión (°C)	817

Fue aislado por primera vez como elemento químico por Jabir-Ibn-Haiyanb en el año 776 (**Suarez solá et. al., 2004**). Además, también se puede mencionar que:

- Se trata de uno de los pocos elementos disponibles con un 99,99% de pureza (**McGraw-Hill, 1992**).
- Presenta 3 formas alotrópicas: metálica/gris, negra y amarilla (**Figura 8**), siendo la metálica (forma α) la más estable en condiciones normales, con estructura romboédrica, conduce bien el calor, pero mal la electricidad. Sustancia deleznable que pierde el lustre metálico cuando llega a 180 °C y desprende un olor aliáceo muy característico, permitiendo reconocerlo hasta cuando aparece como trazas. El amarillo (forma γ) se obtiene cuando el vapor de arsénico se enfría rápidamente. Compuesto

extremadamente volátil y más reactivo que el arsénico metálico, presentando fosforescencia a temperatura ambiente. El arsénico negro (**forma β**), presenta una estructura hexagonal, tiene propiedades intermedias entre las dos formas anteriores. Se obtiene de la descomposición térmica de la arsina (AsH_3), o bien enfriando lento del vapor de arsénico.

- Las formas alotrópicas γ y β carecen de lustre metálico, tienen muy baja conductividad eléctrica, por lo que se comportará como metal o no metal en función de su estado de agregación (**PRTR-España, 2007**).
- El arsénico puro no es tóxico, pero se oxida muy rápido a (As_2O_3), siendo un veneno potente.
- Sus compuestos más comunes son As_2O_3 (As blanco) y As_2O_5 (**Reilly, 1980; Burriel et al., 1983**).
- El átomo de arsénico existe en forma elemental y en estados de oxidación “tri-” y “pentavalente”. Los compuestos arseniacales metilados se encuentran naturalmente en el ambiente como resultado de la actividad biológica del suelo.
- En la naturaleza se encuentra diferentes formas arseniacales que se caracterizan por las condiciones del medio (pH, T^a , presencia de oxígeno o sulfuros). Según esto, se debe de clasificar las diferentes formas arseniacales en orgánicas e inorgánicas.



Figura 8. Formas alotrópicas del arsénico

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
INTRODUCCIÓN	

El arsénico está presente en la corteza terrestre con una abundancia de 1,5 – 3 mg/Kg y en los alimentos entre unos niveles de 1,5 – 15,3 mg/Kg (**Reilly, 1980**), también aparece en concentraciones superiores como en el pescado con 289 mg/Kg de arsénico total (**Esquerra & Martín, 1978**).

El arsénico, aunque se desconoce la función biológica que desempeña, es un elemento fundamental para la vida, su deficiencia puede ocasionar complicaciones. Ocupa un lugar importante en la lista de elementos más abundantes siendo el vigésimo en la corteza terrestre, en forma de rocas y en el suelo, el decimocuarto en la hidrosfera en forma de agua de mar y el duodécimo en el cuerpo humano y en la biosfera, además forma parte de más de 245 minerales, de los cuales el 60 % son arsenitos (sales de arsénico), 20 % sulfuros y sales de azufre (S) y el resto lo forman los óxidos de silicatos y arsénico elemental (**Mandal, Ogra, Anzai, & Suzuki, 2004**).

Normalmente se combina en las rocas con azufre (S), manganeso (Mn), hierro (Fe), níquel (Ni), plata (Ag) o el estroncio (Sn) (**McGraw-Hill, 1992**).

La cantidad de arsénico presente en el suelo depende de distintos factores, principalmente la determinación de la capacidad de absorción y retención, como la textura y la presencia de otros compuestos que intervienen en su absorción como puede ser la arcilla (**Carbonell-Barrachina et al., 1995**). El arsénico es transportado al ambiente mediante procesos:

- Naturales, como la meteorización, actividad biológica o emisiones volcánicas.
- Antropogénicos (procesos ocasionados por humanos), como la actividad minera, el uso de combustibles fósiles, de pesticidas, herbicidas, etc.

Por lo tanto, la situación geográfica es otro indicativo de las zonas de riesgo de contaminación por este elemento. Su entrada en la cadena alimentaria es debido a la contaminación del suelo (**Williams et al., 2007**). Las vías más importantes de contaminación por arsénico en el suelo ocurren por:

- La calidad del agua de riego, es decir, la cantidad de arsénico presente en el agua. Los suelos de Bengala Occidental (India) se regaron muchos años con agua contaminada por arsénico (**Meharg et al., 2003**).
- El uso de productos fitosanitarios con un alto contenido en arsénico. El uso de estos productos en el cultivo aporta una alta concentración de arsénico en el suelo e incluso en el agua. Actualmente se ha limitado el uso de éste en dichos productos como medida de control. Algunas de las funciones que posee como fitosanitario son: insecticida, herbicida o como defoliante.

1.2.1. Historia

Desde la antigüedad el arsénico se empleó como veneno. En la época de los griegos y los romanos, éstos eran maestros en la práctica de los venenos, aunque cada sociedad utilizaba sus propios métodos. En la antigua Grecia, por ejemplo, la toxina más utilizada fue la cicuta, una planta de la familia de la zanahoria, conocida por ser la planta más venenosa de la zona templada del planeta y que utilizó Platón para asesinar a su maestro Sócrates. Durante la Edad Media y el Renacimiento en todo Europa, el arsénico fue considerado el rey de los venenos (**Figura 9**). Los que lo trabajaban conocían todas las formas que tenía este elemento de mineral. Sin embargo, se considera a *Albertus Magnus*, como descubridor del arsénico por el año 1250. No obstante, las primeras evidencias que se conocen sobre su preparación y uso aparecen en el libro de *Paracelsus*, alquimista-médico, considerado el padre de la toxicología moderna.

De siempre han aparecido numerosos compuestos de arsénico, los cuales, son muy peligrosos por su toxicidad. Sin embargo, son empleados como componentes de algunos medicamentos. También puede usarse para fabricar semiconductores como el arseniuro de galio.

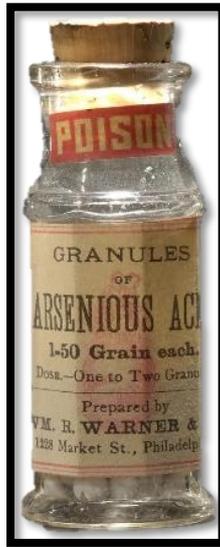


Figura 9. Arsénico, rey de los venenos

1.2.2. Compuestos de arsénico y aplicaciones más importantes

En la naturaleza se puede encontrar al arsénico en diferentes formas, además, de sus características que le difieren de las condiciones en el medio. Los diferentes compuestos de arsénico se pueden clasificar como compuestos orgánicos e inorgánicos, estos poseen propiedades, toxicidades y usos diferentes.

La forma inorgánica es más tóxica que la orgánica. La forma inorgánica en el estado de oxidación pentavalente es menos que en el estado trivalente, ya que éstos últimos posee más afinidad con los grupos “-tiol (-SH)” de las proteínas (Kreepel *et al.*, 1993).

Las especies orgánicas aparecen en menores proporciones en la naturaleza que las inorgánicas, aunque se incrementa debido a reacciones de metilación provocadas por la catalización de ciertas bacterias y algas a partir de la enzima arsenito-reductasa. A pesar de ser menos tóxico que las especies inorgánicas, éstas pueden provocar efectos adversos, si la exposición es prolongada y considerable.

Entre los diferentes usos de los distintos compuestos, el óxido de arsénico se utiliza para elaborar vidrio, los sulfuros de arsénico pigmentos y juegos pirotécnicos, el arseniato de hidrógeno se emplea en medicina, así como otros compuestos del arsénico. La mayoría de la aplicación en la medicina se basa en la naturaleza tóxica de este elemento. En la **Tabla 5** aparece los diferentes usos que existen dependiendo del sector al que se refiere.

Tabla 5. Aplicaciones del arsénico en diferentes sectores

Sector	Usos
Agricultura	Pesticidas, insecticidas, defoliantes, preservadores de la madera, de pieles.
Ganado	Aditivos alimenticios, para la prevención de enfermedades (disentería porcina, etc.), alguicidas, promotores de crecimiento para ganado y cerdo.
Medicina	Drogas antisifilíticas, tratamiento de tripanosomiasis, amebiasis, enfermedad del sueño, en bajas dosis es un producto eficaz contra la anemia, raquitismo y debilidad corporal.
Electrónica	Células solares, aplicaciones semiconductoras, fabricación de relojes digitales.
Industria	Vidrio, electrofotografía, catálisis, pirotecnia, cerámica, sustancias farmacéuticas, jabones, tintes, anticoagulantes de pintura, esmaltes.
Metalurgia	Ligantes, platos de baterías

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
INTRODUCCIÓN	

Casi todo el uso de arsénico (aproximadamente más del 70 %), que se representa en la **Tabla 5**, hace referencia al uso en el sector de la agricultura. Los compuestos principales utilizados son el metilarseniato sódico (MSMA), el metilarseniato disódico (DSMA), el ácido dimetilarsínico (DMAA) y el ácido arsénico (**Walsh et al., 1975**).

Los compuestos derivados del arsénico se han usado en la agricultura como productos fitosanitarios, como pueden ser pesticidas, insecticidas, herbicidas, durante un largo periodo de tiempo. Los compuestos inorgánicos han sido remplazados por los orgánicos casi en su totalidad, siendo estos menos tóxicos, además de que se aplican en concentraciones menores que los inorgánicos. De esta forma se reduce los problemas asociados a la acumulación de arsénico en suelos agrícolas (**Walsh & Keeney, 1975**).

Por lo tanto, la cantidad de Arsénico está influenciada por la especiación de éste y la aplicación de pesticidas orgánicos a las plantas podría ocasionar una acumulación inaceptable de este elemento para el consumo humano (**Burló et al., 1999**).

El arsénico elemental se utiliza en pocas ocasiones. Se trata de unos minerales con una pureza de más del 99,99 %. En estado sólido se ha utilizado en materiales de láser y como agente acelerador de algunos aparatos de análisis. El óxido de arsénico se utiliza elaborar vidrios. Los sulfuros de arsénico como pigmentos y juegos pirotécnicos. El arseniato de hidrogeno se emplea en medicina, así como otros compuestos. La mayor parte de la aplicación medicinal de los compuestos de arsénico se basa en su naturaleza tóxica, cabe destacar que en pequeñas dosis y bajo prescripción médica, es un producto eficaz contra la anemia, raquitismo y debilidad corporal y que además es un elemento esencial contra el metabolismo animal.

1.2.3. Arsénico inorgánico

Los compuestos más comunes del arsénico trivalente son trióxido de arsénico (As_2O_3), arsenito de sodio (NaAsO_2) y el tricloruro de arsénico (AsCl_3) (Reilly, 1980; Burriell *et al.*, 1985), por otro lado, del arsénico pentavalente es el pentóxido de arsénico (As_2O_5), ácido arsénico (H_3AsO_4) y los arseniatos de plomo ($\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$) y calcio (Na_3AsO_4) (Goyer, 1986) (Tabla 6).

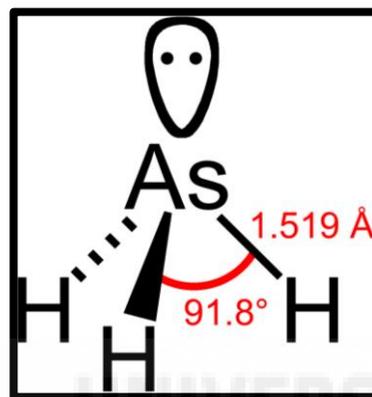


Figura 10. Forma molecular de la Arsina

Por otro lado, los compuestos del arsénico menos frecuentes son los que posee un estado de oxidación trivalente, estos son la arsina (Figura 10) y los arseniuros (Fabiani *et al.*, 1984; Arnold, 1987). Aunque son los compuestos menos frecuentes, la arsina es el compuesto arseniacal de mayor toxicidad, por lo que se trata de una especie de gran importancia en el análisis químico.

Normalmente aparecen como arseniuros metálicos o sulfuros de arsénico que tras los diferentes tratamientos a los que es sometido el cobre (Cu) para su extracción y transformación se volatilizan y por condensación de estos gases se obtienen el óxido.

El arsénico (pentavalente) y el arsenioso (trivalente) son especies termodinámicamente estables en condiciones oxidantes y reductoras respectivamente. Pero, el predominio de una de las formas no implica la no existencia de la otra (Masscheleyn *et al.*, 1991).

Tabla 6. Compuestos inorgánicos de arsénico III y V (*W.H.O., 1981*)

NOMBRE	FÓRMULA
ARSÉNICO INORGÁNICO (As-III)	
Óxido de arsénico (III)	As ₂ O ₃ o As ₄ O ₆
Ácido arsenioso	H ₃ AsO ₃
Ácido metaarsenioso	HAsO ₂
Sales del ácido ortoarsenioso	H ₂ AsO ⁻³ , HAsO ₃ ⁻²
Cloruro de arsénico (III)	AsCl ₃
Sulfuro de arsénico (III)	As ₂ S ₃
Arsenito de cobre	Cu(AsO ₂) ₂
Arsina	AsH ₃
Arsenito de cobre o verde de Scheele	Cu(AsO ₂) ₂
ARSÉNICO INORGÁNICO (AS-V)	
Óxido arsénico (V)	As ₂ O ₅
Ácido arsénico	H ₃ AsO ₄
Ácido metaarsénico	HAsO ₃
Anhídrido arsénico/ Pentóxido de arsénico	As ₂ O ₅
Arseniato de plomo	Pb(AsO ₄) ₂

El compuesto arseniacal más conocido comercialmente es el As₂O₅, presenta un punto de ebullición a 465 °C y posee baja solubilidad en agua. Es un compuesto que se obtiene como resultado de la extracción de zinc (Zn) y plomo (Pb). El ácido arsénico (forma pentavalente) y arsenioso (forma trivalente) son especies estables bajo condiciones oxidantes y reductoras, respectivamente; pero, el predominio de una de las formas no implica la no existencia de la otra (**Masscheleyn et al., 1991**).

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
INTRODUCCIÓN	

1.2.4. Arsénico orgánico

El arsénico presente en numerosos compuestos es de carácter orgánico, debido a su alta estabilidad en condiciones normales de pH y del potencial de redox. Los compuestos orgánicos del arsénico suelen aparecer en concentraciones inferiores a las del inorgánico, aunque pueden incrementarse a consecuencia de reacciones de metilación catalizadas por actividad microbiana. Los compuestos más comunes son el ácido dimetilarsínico (ADMA) y el ácido monometilarsónico (AMMA), en los que el arsénico se encuentra como As (V) **(Hasegawa *et al.*, 1999)**. También se han encontrado otros compuestos orgánicos derivados del arsénico en organismos marinos como arsenobetaína, arsenocolina, arsenolípidos y arsenozúcares.

También se puede encontrar derivados orgánicos trivalentes como el ácido arsanílico o mezclas debido a la biometilación por organismos procedentes del suelo, o que pertenezcan a un sistema acuático, ya sea en agua dulce o agua de mar **(McGraw-Hill, 1992)**.

El arsénico está en numerosos compuestos orgánicos **(Tabla 7)**, por su alta estabilidad a los enlaces covalentes entre carbono y arsénico. Debido a su actividad biológica, los compuestos inorgánicos se transforman en orgánicos, destacando los compuestos; dimetilarsina y trimetilarsina **(Gao & Burau, 1997)**.

Estas especies tras su oxidación se transforman en ácido monometilarsónico y dimetilarsínico, compuestos que forman sales solubles con los metales alcalinos. Tras la reducción de estos ácidos vuelven a su estado original de arseninas.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
INTRODUCCIÓN	

Tabla 7. Compuestos orgánicos de arsénico (W.H.O., 1981)

ARSÉNICO ORGÁNICO	
NOMBRE	FÓRMULA
Ácido monometilarsónico (AMMA)	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$
Ácido dimetilarsínico (ADMA)	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$
Óxido de trimetilarsina	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$
Metilarsina	CH_3AsH_2
Dimetilarsina	$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$
Trimetilarsina	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$
Ácido arsanílico	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}(\text{OH})_2$
Arsenobetaína	$(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{COOH}$
Arsenocolina	$(\text{CH}_3)_3\text{As}+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Dialquilcloroarsina	R_2AsCl

1.2.5. Metabolismo y toxicidad del arsénico

Las vías principales por las que nos exponemos al arsénico son el aire, el agua, el suelo y los alimentos. Siendo esta última la que más influye en los humanos, sobre todo en las personas que se encuentran en las edades más extremas de la vida, es decir, los niños y los ancianos. En los niños, el consumo de calorías por kilogramo de peso es mayor que en los adultos, provocando un incremento en la concentración de este metaloide. **(Figura 11).**

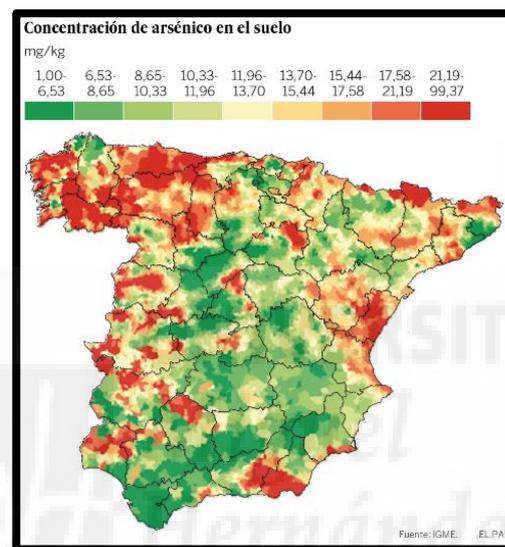


Figura 11. Concentración de arsénico en los suelos

Dependiendo de donde proceda la biodisponibilidad será diferente la asimilación, en el caso de proceder del agua será más biodisponible que el que encontramos en el suelo.

El arsénico es digerido y absorbido por el intestino, dependiendo de la solubilidad del compuesto. Éste tras atravesar el torrente sanguíneo se une a los glóbulos blancos y rojos si la concentración es alta, esto provoca que se distribuya por órganos como serían el hígado, los pulmones y el riñón, debido a que el arsénico se une a unas proteínas gracias a los enlaces de los grupos hidroxilos (-OH) y tioles (-SH) evitando el correcto funcionamiento celular.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
INTRODUCCIÓN	

La toxicidad del arsénico depende tanto de su solubilidad como del estado de oxidación (**Figura 12**). Una de las principales características del arsénico y que lo diferencian de la mayoría de los elementos químicos, es que sus compuestos orgánicos son menos tóxicos que los inorgánicos (**O'Neill, 1995**). Las formas inorgánicas como son el arsenito y arseniato poseen unos niveles altos de toxicidad mientras que las especies organoarsenicales provocan menos toxicidad (**Pardo-Martínez et al., 2001**).

Además, la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (**IARC, 2018**) incluye al arsénico inorgánico dentro del grupo 1 de carcinógenos (**Tsuda et al., 1992**). Varios estudios epidemiológicos han demostrado que la ingestión del arsénico inorgánico puede aumentar el riesgo de cáncer de piel, hígado, vejiga y pulmones.

La presencia de ciertos metales como el cadmio (Cd) o el cinc (Zn) influyen en la biodisponibilidad del arsénico aumentando la cantidad de metalotioneínas (proteínas de bajo peso molecular que presentan gran afinidad con algunos metales y otras sustancias), favoreciendo la eliminación del arsénico.

La exposición prolongada al arsénico inorgánico provoca efectos tóxicos tanto sobre el sistema nervioso central como el periférico. La neurotoxicidad suele comenzar con alteraciones sensitiva, parestesias y dolor muscular con la palpitación, seguidos de debilidad que avanza por los músculos. La afectación hepática se manifiesta inicialmente como ictericia y en ocasiones evoluciona a cirrosis y ascitis (**McGraw-Hill, 1992**).

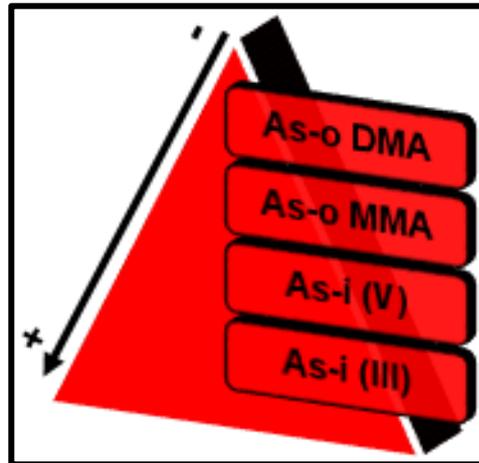


Figura 12. Toxicidad de los diferentes compuestos arsenicales

El arsénico prefiere la piel como medio de entrada y como medio de salida del sudor. También se puede encontrar una concentración importante tanto en las uñas (aparecen líneas de Mee, unas bandas transversales blancas a través de las uñas de los dedos) como en el cabello. El cuadro clínico crónico que puede ser desencadenado se manifiesta de la siguiente manera:

- Lesiones dérmicas. Cáncer de piel, hiperqueratosis y melanosis, hiperhidrosis, dermatitis.
- Lesiones mucosas. Queratoconjuntivitis que pueden llegar a necrosis y ulceración de la córnea, irritación en la vía respiratorias.
- Trastornos del aparato digestivo. Diarrea, náuseas, estreñimiento, hepatopatías, cirrosis, síndrome de hipertensión portal.
- Alteraciones cardiovasculares. Alteraciones de electrocardiograma, arterioesclerosis.
- Trastornos del sistema nervioso. Cefalea, insomnio, fasciculaciones, alteración motora.
- Trastornos hematológicos. Leucopenia, anemia, megaloblástia, trombocitopenia, anemia aplástica y pancitonia.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
INTRODUCCIÓN	

- Efecto cancerígeno. Cáncer de pulmón, de piel, leucemia, linfoma, de vejiga, angiosarcoma hepático.

1.2.6. Arsénico en alimentos

El arsénico suele aparecer todos los alimentos, ya sean de origen animal o vegetal en concentraciones bajas. Sin embargo, en los animales marinos pueden llegar a alcanzar concentraciones superiores, sobre todo en el marisco, por lo que el arsénico ingerido por los humanos dependerá de la cantidad de alimentos ingeridos en la alimentación (**Cervera, 1990**).

En el caso de las zonas próximas al Delta de Bengala, la intoxicación por arsénico está causada principalmente por el uso de agua contaminada por éste, que se usa para beber, cocinar y para cultivar. Esto ha conllevado que la concentración de arsénico en la alimentación de Bengala Occidental sea altamente crítica en diversos cultivos, sobre todo en el arroz.

Se puede comprobar que el arroz es la fuente principal de arsénico, ya que representa más de un 90 % de la ingesta total de arsénico en la dieta.

No solo debemos tener en cuenta la concentración de arsénico en los alimentos, sino también se trata de arsénico orgánico o inorgánico, ya que este es un aspecto fundamental desde el punto de vista toxicológico. En unos estudios realizados sobre alimentación deportiva, **Cano-Lamadrid et al., 2015** Demostraron que ciertos productos elaborados con cereales para deportistas, los cuales no contenían arroz, no se apreció cantidades medibles de arsénico

inorgánico, sin embargo, conforme aumentaba el porcentaje de arroz, mayores eran las cantidades de arsénico total e inorgánico. El inorgánico destacó en productos como la leche de arroz (91,2 %) siendo el más alto, y en el arroz preparado con el porcentaje más bajo (59,4 %). En el estudio se observó que ningún producto estudiado sobrepasaba el límite máximo exigido por la UE.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
INTRODUCCIÓN	

Esto quiere decir que la implicación por parte de las empresas que elaboran productos de arroz han tomado consciencia sobre los nuevos límites legales para los residuos máximos de arsénico inorgánico y están estableciendo controles a sus proveedores y materias primas.

Entre los factores más que más pueden influir en el contenido de arsénico en los alimentos, podemos encontrar:

- La contaminación de arsénico en el suelo, así como la facilidad para acumularse en las plantas (Aspiazu & Romero, 1987).
- Utilización de compuestos arsenicales como biocidas en la agricultura (**Jelinek & Corneliussen, 1977**).
- La estación del año (**Ishikawa et al., 1987**).
- La temperatura y salinidad del medio marino (**NRCC, 1978**).
- La edad del organismo marino (**Norin et al., 1985**).

1.2.6.1. Arsénico en productos elaborados a partir de arroz

Debido al problema que conlleva la presencia de arsénico inorgánico en el arroz, se ha ido investigando ciertas zonas del mundo en diversos productos elaborados a partir de arroz.

En el **2012, Burló et al**, demostró que ciertos productos fabricados a partir de arroz contenían cantidades considerables de arsénico. El estudio se realizó en alimentos de niños de corta edad de España, que al igual que con las personas celiacas, deben llevar una restricción estricta de gluten, pero en el caso de los niños, se debe de hacer con la finalidad de evitar una alergia futura a estas proteínas.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
INTRODUCCIÓN	

En el **2015**, **Cano-Lamadrid** demostró que la concentración media de arsénico inorgánico en el arroz iraní fue de 81,7 $\mu\text{g} / \text{kg}$, estando muy por debajo del límite máximo de residuo, 200 $\mu\text{g} / \text{kg}$ de arsénico inorgánico, el cual se estableció muy recientemente por la FAO para el arroz. Ninguna de las muestras analizadas superó el umbral máximo. Sin embargo, considerando el arsénico total, solamente una muestra sobrepasó el límite, cuyo contenido es de 229 $\mu\text{g} / \text{kg}$, y aproximadamente un 55% de estos contenidos siendo arsénico orgánico, las especies menos tóxicas.

Se considera que la legislación europea es la más estricta del mundo, ya que ningún arroz iraní se acercó al límite establecido de inorgánico. Finalmente, el estudio concluyó que el arroz iraní es completamente seguro desde el punto de vista del arsénico, pudiéndose comercializar esos arroces mundialmente.



1.3. Límites de ingesta. Legislación

Según la normativa del Codex Alimentarius, los contaminantes y toxinas presentes en los alimentos y piensos, posee esta definición:

“Cualquier sustancia no añadida intencionalmente al alimento, que está presente en dicho alimento como resultado de la producción (incluidas las operaciones realizadas en agricultura, zootecnia y medicina veterinaria), fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, envasado, empaquetado, transporte o almacenamiento de dicho alimento o como resultado de contaminación ambiental. Este término no abarca fragmentos de insectos, pelo de roedores y otras materias extrañas”.

El arsénico inorgánico está considerado por la **IARC**, como un cancerígeno de grupo I para el hombre, en base a las evidencias científicas que existen sobre los efectos negativos que tiene sobre los humanos y algunos animales. Sin embargo, en el caso del orgánico no hay tales evidencias, para que se considere cancerígeno.

El Codex estableció unos límites máximos recomendables permitidos para ciertos productos (**Tabla 8**), entre ellos, se encuentra el arroz.

Tabla 8. Niveles máximos de arsénico inorgánico en alimentos según el Codex (AECOSAN, 2018)

Nombre del producto (básico/producto)	Nivel máximo (NM) (mg/Kg)	Parte del producto (básico/producto) al que se aplica la NM
Grasas y aceites comestibles	0,1	Todos los productos
Grasas para untar y mezclas de grasas para untar	0,1	
Agua minerales naturales	0,01	
Arroz pulido	0,2	

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
INTRODUCCIÓN	

Por otro lado, la Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN), también estableció unos niveles máximos orientativos, los cuales aparecen en la **Tabla 9**:

Tabla 9. Niveles máximos de arsénico en arroz y productos elaborados (AECOSAN, 2018)

Nombre del producto (básico/producto)	Nivel máximo (NM) (mg/Kg)	Documento legal
Arroz destinado a la producción de alimentos para lactantes y niños de corta edad	0,10	Reglamento 2015/1006
Arroz elaborado (pulido o blanco), o sancochado	0,20	
Arroz sancochado y descascarillado	0,25	
Tortitas, obleas, galletitas y pasteles de arroz sin elaborar	0,30	

Sin embargo, no se ha podido establecer unos valores de referencia toxicológicos para el arsénico inorgánico, debido a que no hay información suficiente sobre su exposición en los alimentos, además de que únicamente solo se disponía de la concentración en el agua para beber. Esto implicaba hacer aproximaciones que llevaban a hacer una estimación a la baja del punto de referencia toxicológico y, por lo tanto, a sobreestimar el riesgo.

Según EFSA, la exposición global de arsénico inorgánico en la dieta, teniendo en cuenta todas las fuentes posibles (no solo el arroz), se sitúa dentro del rango de la BMDL01, lo que supone un margen de exposición (MOE) pequeño o inexistente, por tanto, no se descarta un riesgo para la salud de ciertos consumidores.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
INTRODUCCIÓN	

Desde el año 2010 se está tomando medidas intensamente en el seno de la Comisión Europea y a nivel del Codex Alimentarius para reducir el riesgo para la salud humana derivado de la exposición al arsénico a través de la dieta.

A día de hoy, en la UE se han establecido unos máximos en arroz y derivados de éste, reflejado en el Reglamento 1006/2015. Estos límites máximos son revisados periódicamente adaptándose a la evidencia científica.

Además de establecerse límites máximos, la Comisión Europea, con el objeto de dar respuesta a la recomendación de EFSA de recopilar más información sobre la presencia de arsénico y sus diferentes formas químicas en los alimentos que más contribuyen a la exposición, ha establecido un programa a nivel europeo que ha abarcado los años 2016, 2017 y 2018.

También ha emitido la Recomendación (UE) 2018/464, de 19 de marzo, relativa al control de metales y yodo en las algas marinas, las plantas halófilas y los productos a base de algas marinas. En ella instan a los Estados Miembro a proceder al control de la presencia de arsénico, cadmio, yodo, plomo y mercurio durante los próximos años 2018, 2019 y 2020.

A large, faint watermark is centered on the page. It features a stylized logo on the left, possibly representing a university or institution, and the text "UNIVERSITAS" at the top, "Hernández" at the bottom, and some illegible text in the middle. The word "OBJETIVOS" is superimposed over the watermark in a large, bold, black font.

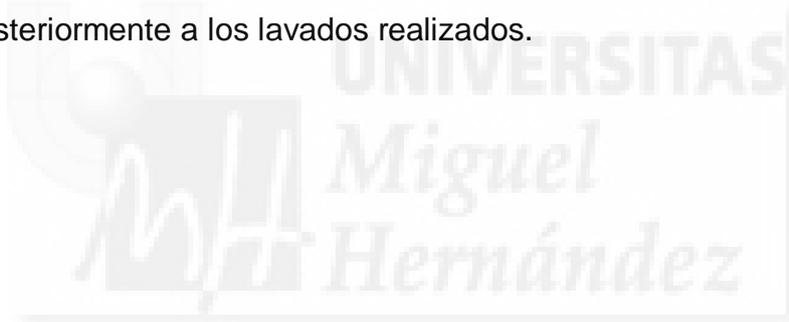
OBJETIVOS

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
OBJETIVOS	

2. OBJETIVOS

El Trabajo Fin de Grado tiene los siguientes objetivos:

- Determinar el contenido de arsénico total en diferentes tipos de arroces adquiridos de superficies de la zona, los cuales pueden ser adquiridos por toda España y fuera de ella.
- Observar si existen cambios significativos en la concentración de arsénico total, una vez realizado el proceso de lavado (3 veces) con el fin de poder ver si existe una disminución considerable en el contenido de arsénico en los arroces y disminuir el riesgo de su ingesta.
- Estimación de arsénico inorgánico que puede contener este arroz, antes y posteriormente a los lavados realizados.



MATERIALES



MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para este trabajo se llevó a cabo el análisis de 8 tipos de arroces diferentes. Todos estos fueron adquiridos de cadenas de supermercados de la zona de Orihuela, los cuales se pueden encontrar por todo el país, siendo marcas conocidas nacional e internacionalmente. El estudio se realizó sobre un total de ocho muestras.

La determinación de arsénico total en estos productos se llevó a cabo por medio de la técnica de espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS).

3.2. MATERIALES

3.2.1. Equipos

Los equipos que se utilizaron tanto para preparación de la muestra como para la determinación de arsénico en ellas son los siguientes:

- Molino con mortero RM100 (**Figura 13**).
- Balanza de precisión Mettler Toledo Modelo AG204 (máx. 210 g; d = 0.1 mg) (**Figura 14**).
- Horno mufla *Hobersal*, modelo 12 PR/300 serie BB (**Figura 15**).
- Baño de arena FALC, modelo BS70 (**Figura 16**).
- Espectrofotómetro de absorción/emisión atómica (HG-AAS) UNICAM 969 AA. Spectrometer, con generador de hidruros UNICAM VP 90 Vapour System (Solar) (**Figura 17**).
- Sistema Milli-Q para la obtención de agua ultrapura, modelo MIIPAK 40 MILLIPORE (Gif-Sur-Yvette, Francia) (**Figura 18**).

- Horno de aire *Selecta* de 0 – 200 °C (Figura 19).

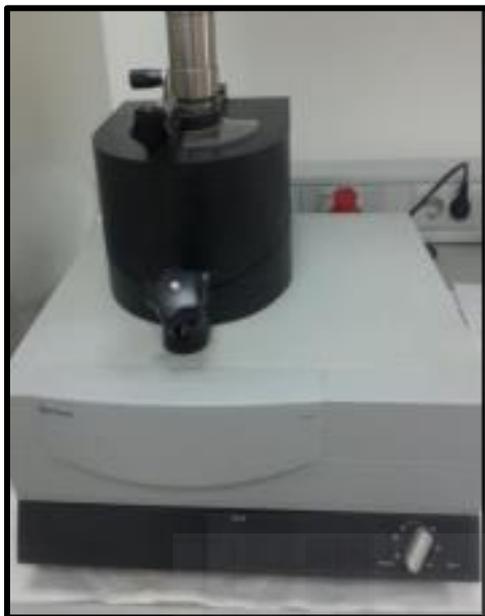


Figura 13



Figura 14



Figura 15



Figura 16



Figura 17



Figura 18



Figura 19

3.2.2. Material

Los materiales que se utilizaron tanto para preparación de la muestra como para determinar el arsénico en ellas son los siguientes:

- Micropipetas Nichiryo, Nichipet EX de 1000 – 5000 μL y Thermo scientific, Finepipete F2 de 100 – 1000 μL (**Figura 20**).
- Termómetro digital de 10 – 150 $^{\circ}\text{C}$ (**Figura 21**)
- Duquesitas (**Figura 22**).
- Material de vidrio (vasos de precipitados, probetas, embudos, matraces aforados, tubos, etc.) (**Figura 23**).
- Crisoles de porcelana de diferentes tamaños (**Figura 24**).
- Espátulas, cucharas, cuchillos y/o tijeras.
- Colador.
- Gradillas (**Figura 25**).
- Papel de filtro cuantitativo sin cenizas ALBET 145, Filalbet, S. L. Gramaje (g/m^2) = 80; velocidad de filtración Herzberg ($\text{s}/1000 \text{ mL}$) = 383; diámetro del poro (μm) = 7 – 11; cenizas (%) $\leq 0,007$.
- Papel de aluminio.
- Parafilm PM996 (**Figura 26**).
- Botellas de plástico (donde se almacena el agua desionizada y ultrapura desionizada).
- Rotuladores y lápices para marcar envases de las muestras.
- Tubos de plástico para almacenar las muestras molidas (**Figura 27**).
- Agitador con placa calefactora y agitador magnético (**Figura 28**).



Figura 20



Figura 21



Figura 22



Figura 23



Figura 24



Figura 25



Figura 26

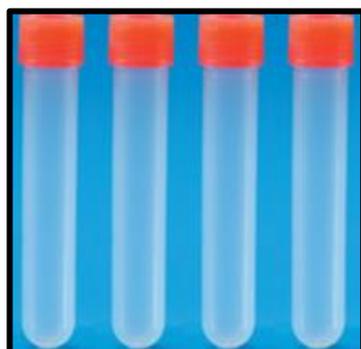


Figura 27



Figura 28

EFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
MATERIALES Y MÉTODOS	

3.2.3. Reactivos

- Agente mineralizante (20 % (M/V) $MgNO_3$ + 2 % (M/V) MgO).
- Agente reductor (5 % (M/V) KI + 5 % (M/V) ácido ascórbico).
- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado al 35 % de la marca Merk. con garantía de contenido máximo en arsénico de 0,010 mg/Kg.
- Ácido nítrico (HNO_3) concentrado al 65 % de la marca Merk. con garantía de contenido máximo en arsénico de 0,000001 %.
- Agua ultrapura desionizada mediante el sistema Milli-Q (MILLIPORE, Gif-Sur Yvette, Francia), de resistividad específica = 18,2 $M\Omega/cm$.
- Hidróxido de sodio ($NaOH$) con una pureza del 98 % de la marca *Panreac Química*. Posee un máximo de impurezas de arsénico de un 0,000004 %.
- Sodio meta-arseniato ($NaAsO_2$) con una riqueza del 98 % de la marca *Panreac Química*.
- Yoduro potásico (KI) con una riqueza del 99 % de la marca *Rectapur*.
- Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), con una riqueza del 99,7 % de la marca *Panreac Química*.
- Borohidruro sódico, ($NaBH_4$) con una pureza del 99 % de la marca *Acros Organic*.
- Agente reductor para la generación de hidruros. En el que se hace una disolución de 4 g de $NaOH$ en 800 mL de agua ultrapura, además se añade 14 g de borohidruro, agitando hasta su disolución y se enrasa hasta 1 L con agua ultrapura (1,4 % $NaBH_4$ + 0,1 M $NaOH$).
- Medio ácido para la generación de hidruros (HCl 10 %). Se cogen 100 mL de HCl concentrado y se enrasa hasta 1 L con agua Ultrapura.



Figura 29. Reactivos utilizados

3.2.4. Limpieza

Al igual que en otros estudios (**Laserna, 1985; Pomeranz *et al.*, 1984, Cornelis *et al.*, 1993**), se enfatizó la necesidad de una limpieza exhaustiva del material utilizado en este trabajo. Para ello se lavó previamente con agua desionizada y jabón neutro sin fosfatos, y posteriormente enjuagado con agua ultrapura. Tras este lavado inicial se realizó un baño con una disolución de ácido nítrico (HNO_3) al 30 % (v/v) durante unas 24 horas. Tras este periodo, se enjuagó con agua desionizada seguida de agua ultrapura desionizada, esto se realizó por tres veces, para que finalmente se secase a temperatura ambiente.

3.2.5. Recomendaciones generales

Generalmente, para el análisis de trazas metálicas, se debe tener en cuenta las siguientes recomendaciones de **Blanco *et al.*, (1991)**:

- Se debe extremar las preocupaciones en cuanto a limpieza del material que, a su vez, debe ser lo más inerte posible.
- También, los reactivos deben de poseer una elevada pureza, y estar exentos de metales. Hay que evitar al máximo la contaminación procedente del aire o polvo presente en el laboratorio.
- Hay que reducir, en la medida de lo posible, el número de pasos necesarios para la determinación, así como del material empleado.
- Observar estrictamente los procedimientos de preparación de muestras, vigilando los tiempos y las temperaturas.

- Realizar los análisis al menos por triplicado contrastando los resultados con otros laboratorios.

3.3. MUESTRAS

3.3.1. Muestra referencia

Para este trabajo fue utilizado como muestra de referencia el GBW07603 de arbustos, ramas y hojas que tienen valores certificados de arsénico total de 1,25 µg/g, con la que se evaluó la eficacia por parte de los protocolos de digestión y mineralización de las muestras y del método analítico para la cuantificación de arsénico total. La muestra referencia fue adquirida por *LGC Deselaers, S. L.* (Barcelona, España) y producida por el *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration* de China.

3.3.2. Muestras de arroces

Las muestras de arroz estudiadas fueron adquiridas de supermercados nacionales de la provincia de Alicante. En total fueron 8 tipos de arroces diferentes. A continuación, la **Tabla 10** muestra las diferentes muestras analizadas, enumeradas, con su procedencia y lugar donde se adquirieron. Y su información nutricional se puede observar en la **Tabla 11**.

Tabla 10. Información de las muestras analizadas

MUESTRA	TIPO	MARCA	Supermercado	PROCEDENCIA
1	Basmati	Campo Largo	Lidl	Europa
2	Basmati	Carrefour	Carrefour	India y Pakistán
3	Largo	Campo Largo	Lidl	Europa
4	Largo	Hacendado	Mercadona	España
5	Jazmín-Thai	Carrefour	Carrefour	Tailandia
6	Redondo	Hacendado	Mercadona	España
7	Redondo-Vaporizado	Hacendado	Mercadona	Valencia
8	Integral	SOS	Mercadona	

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
MATERIALES Y MÉTODOS	



Figura 30. Arroz Basmati Campo Largo



Figura 31. Arroz Basmati Carrefour



Figura 32. Arroz Largo Campo Largo



Figura 33. Arroz Largo Carrefour



Figura 34. Arroz Jazmín-Thai Carrefour



Figura 35. Arroz Redondo Hacendado



Figura 36. Arroz Redondo-Vaporizado Hacendado



Figura 37. Arroz Integral SOS

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
MATERIALES Y MÉTODOS	

Tabla 11. Información nutricional de los diferentes tipos de arroces

Información nutricional (100 g)	Muestra 1. Basmati (Campo Largo)	Muestra 2. Basmati (Carrefour)	Muestra 3. Largo (Campo Largo)	Muestra 4. Largo (Hacendado)	Muestra 5. Jazmín-Thai (Carrefour)	Muestra 6. Redondo (Hacendado)	Muestra 7. Redondo-Vaporizado (hacendado)	Muestra 8. Integral (SOS)
Valor energético KJ (Kcal)	1439 (344)	149 (351)	1479 (348)	1466(345)	1506 (355)	1462 (344)	1477 (348)	1469 (347)
Hidratos de carbono (g)	75	76	77	77	79	75	77	71
De los cuales azúcares (g)	0,5	< 0,5	0,6	< 0,5	Cantidades insignificantes	< 0,5	1,0	0,6
Grasas (g)	1	0,7	0,8	0,7	0,8	1	1,3	2,6
De las cuales saturadas (g)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6
Proteínas (g)	7,6	9,7	7,2	7,2	7	8,2	6,3	8,1
Fibra alimentaria (g)	2,1	1,9	2,1	No aparece	1,2	No aparece	No aparece	3,6
Sal (g)	0 mg (sodio)	< 0,01	0	< 0,01	Cantidades insignificantes	< 0,01	< 0,01	0

EFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
MATERIALES Y MÉTODOS	

3.3.2.1. *Preparación de las muestras*

Las muestras utilizadas para el trabajo fin de grado, se molieron con un Molino mortero RM100 (**Figura 13**) para obtener harina de arroz homogénea. Pero previamente se realizó una serie de lavados a las muestras de arroz (3 lavados), para conocer si se reduce o no la cantidad de arsénico total en los distintos tipos de arroz. Se realizó para cada muestra tres lavados, es decir, cada muestra se realizó por triplicado.

Se prepararon 3 vasos de precipitados de 1 litro (denominados T₁, T₂ y T₃), en ellos se pesaron 50 gramos de arroz y 0,5 litros de agua. Durante los primeros 5 minutos a partir de una placa agitadora y un agitador magnético se estuvieron moviendo, tras el paso de los primeros 5 minutos se detuvieron las placas agitadoras y mediante un colador se filtró la cantidad restante de agua contenida en los vasos de precipitados, quedándonos únicamente con el arroz. El arroz T₁ se echó en unas bandejas de aluminio y se introdujeron en un horno de aire caliente. Sin embargo, los arroces T₂ y T₃ se volvieron a introducir en los vasos de precipitados y estuvieron otros 5 minutos con otros 0,5 litros de agua cada uno, tras el paso de tiempo el arroz T₂ sufrió el mismo proceso que el T₁ y el T₃ que el del T₂. Con los que cada muestra de los tiempos T₁ estuvieron 5 minutos en agua lavándose y las muestras de los tiempos T₂ y T₃ estuvieron 10 y 15 minutos respectivamente. Finalmente, todas las muestras se introdujeron en un horno de aire caliente y se secaron durante 4 o 5 horas a unos 250 °C, siendo los incrementos de temperatura de 50 °C/½ hora.

Tras sacar las muestras ya secas del horno, las llevamos al Molinillo Mortero para molerlas y las introducimos en los tubos Fargot, todas ellas codificadas y cerradas herméticamente, y las introducimos en unas bolsas de plástico para cerrarlas a vacío y almacenarlas en la cámara frigorífica. Por cada muestra se realizó una sin lavado la cual sería la de tiempo inicial (T₀).

3.3.2.2. Preparación de reactivos

Reactivos para la preparación de la muestra:

- Agente mineralizante. Se pesa en una balanza de precisión (**Figura 14**) 20 gramos de nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2$) y se diluyen en 100 mL de agua ultrapura desionizada, por otro lado, se pesa también 2 gramos de óxido de magnesio (MgO) diluyéndose también en 100 mL de agua ultrapura desionizada. Finalmente se juntan las dos disoluciones en un matraz aforado y se agita con cuidado de que no se salga y quede bien mezclado.
- Agente reductor. Se pesa en una balanza de precisión (**Figura 14**) 5 gramos de yoduro de potasio (KI) y se diluyen en 100 mL de agua ultrapura desionizada, por otro lado, se pesa también 5 gramos de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) diluyéndose también en 100 mL de agua ultrapura desionizada. Finalmente se juntan las dos disoluciones en un matraz aforado y se agita con cuidado de que no se salga y quede bien mezclado.
- Ácido clorhídrico (50 %). Se diluye 50 mL de HCl puro en 50 mL de agua ultrapura desionizada y se introducen en un matraz aforado para mezclar bien la disolución, con cuidado de que no se salga.

Reactivos para el generador de hidruros:

Solución ácida. Ácido clorhídrico (HCl). Se prepara una disolución al 12,5 % V/V del ácido, es decir, se prepara 125 mL de ácido concentrado y se diluye en 1 L de agua ultrapura desionizada.

Solución reductora. La solución es 1,4 % M/V de borohidruro de sodio ($NaBH_4$), es decir, se pesa 14 gramos de $NaBH_4$, en 500 mL de agua ultrapura desionizada, y por otro lado 4 gramos de hidróxido de sodio ($NaOH$) en 500 mL de agua ultrapura desionizada. Finalmente se mezclan las dos disoluciones obteniendo 1 litro de la solución reductora.

3.4. MÉTODO ANALÍTICO

3.4.1. Determinación de arsénico total

El método analítico utilizado para la determinación de arsénico total en arroz fue la mineralización ácida, método comúnmente empleado para la determinación de elementos traza en alimentos (**Barberá et al. 1989; Alegría et al. 1990; AOAC, 1990; Schumacher et al. 1993**). Se realizó una digestión húmeda (deseccación previa de las muestras por calentamiento en baño de arena) para su posterior mineralización en un horno mufla como se observa en el siguiente diagrama de flujo de la **Figura 38**.

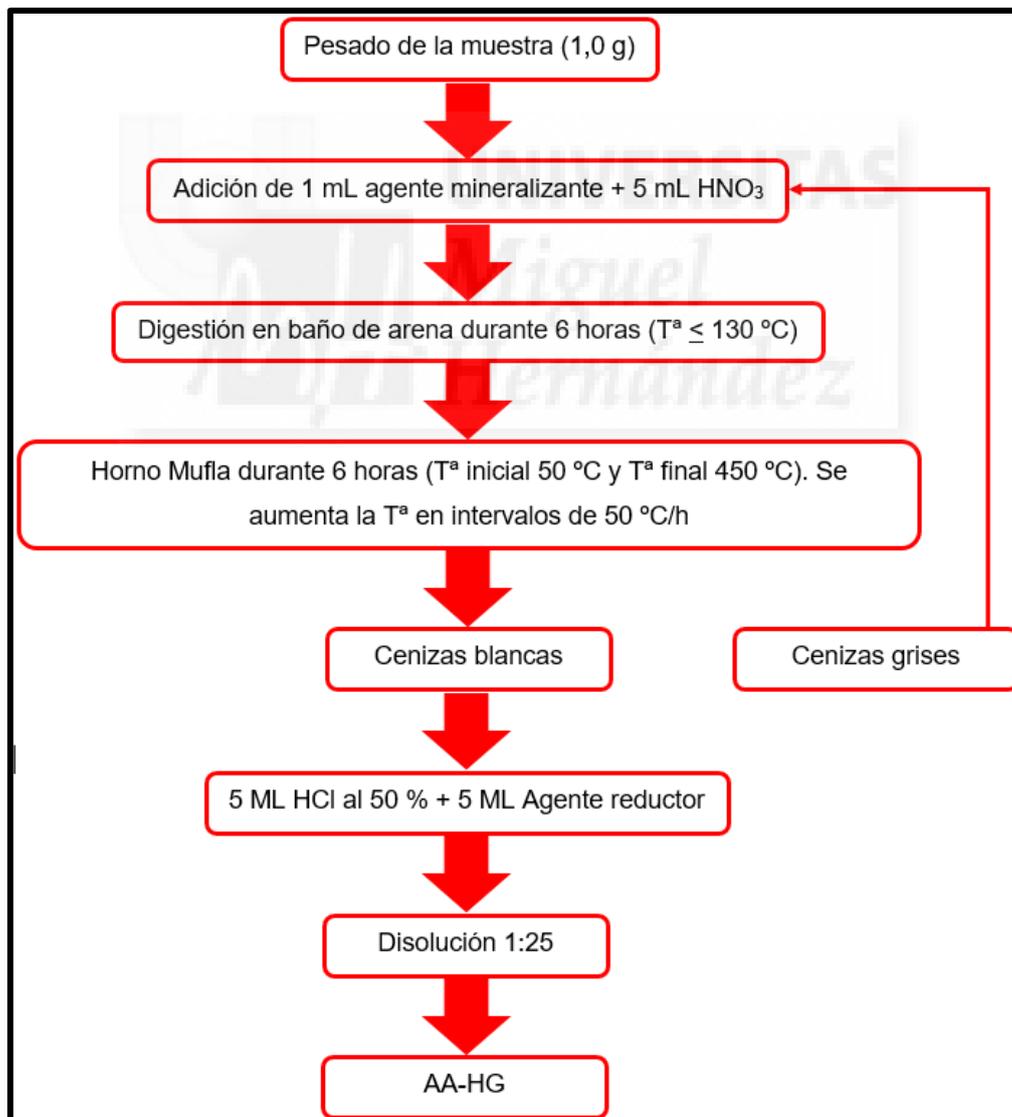


Figura 38. Método analítico empleado para el arsénico total

EFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
MATERIALES Y MÉTODOS	

3.4.2. Mineralización

Las muestras utilizadas para este estudio fueron pesadas en una báscula de precisión Metler Toledo **Figura 14**, las cuales se introdujeron en crisoles de porcelana, siendo necesario codificarlos previamente. Para cada muestra se realizó 3 repeticiones, además de un blanco también duplicado.

Tras realizar el pesado de todas las muestras, a cada crisol se le adicionó 1 mL de agente mineralizante [20 % (M/V) de $MgNO_3$ + 2 % (M/V) de MgO] y 5 mL de HNO_3 concentrado. Estos 2 reactivos ayudan en la transformación de las especies orgánicas e inorgánicas del arsénico. Esta reacción se realizó gracias a la ayuda del calor que desprende el baño de arena. Debe de tenerse en cuenta que no se debe sobrepasar los 130 °C para evitar la volatilización pérdida del analito. Este proceso se alargó unas 6 horas que las muestras quedaron totalmente secas.

Tras la desecación se realizó la mineralización en un horno mufla *Hobersal*, aplicando un programa temperatura-tiempo específico. Siendo la temperatura inicial de 50 °C y la final de 450 °C, incrementándose paulatinamente la temperatura poco a poco (incrementos de 50 °C/hora). Cuando la mufla alcanzó los 450 °C, las muestras permanecieron a esa temperatura durante unas 6 horas. Si tras ese tiempo las muestras en forma de cenizas no han alcanzado un color blanco, se debió de repetir todo el proceso de digestión en el baño de arena (únicamente con 5 mL de HNO_3) seguido de la mineralización en el horno mufla.

Una vez obtenidas las cenizas blancas y enfriadas, se adicionó 5 mL de HCl al 50 % y 5 mL de agente reductor [5 % (M/V) de KI + 5 % (M/V) de ácido ascórbico]. Se dejó reaccionar unos 30 minutos a temperatura ambiente con la finalidad de reducir el As (V) a As (III) y mejorar la generación de la arsina durante la medición en AAS-HG. Posteriormente, el procedimiento siguió con el filtrado de la disolución a través de papel de filtro Albet 145. El líquido filtrado de cada muestra se introdujo en matraces de 25 mL enrasados con agua ultrapura

desionizada (el agente reductor se adicionó una vez que la muestra se filtró al matraz).

Finalmente, la disolución final se introduce en tubos de ensayo codificados para facilitar la medición en el equipo de espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (**Figura 17**).

3.4.2.1. Medición de arsénico total por espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros

Se trata de una técnica en la que se volatiliza los hidruros de arsénico o arsina (AsH_3) por acción de agentes reductores, esto debe realizarse en un medio ácido. El procedimiento por el que se fundamenta la técnica es la transformación de los compuestos minerales de arsénico o arsina, por medio de un agente reductor, como es el borohidruro de sodio (NaBH_4) en medio ácido (HCl 10 %). (**Maitani et al., 1987**).

Las reacciones químicas que se realizan en esta técnica para el arsénico son:



Para la determinación de arsénico total de las muestras se realizó a cabo a partir de espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros. Fue llevada a cabo con un espectrómetro de absorción atómica UNICAM modelo Solaar 969 dotado de un generador de hidruros. UNICAM Solaar VP90 (Figura X). Todo ello bajo unas determinadas condiciones instrumentales empleadas que se muestran en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Condiciones instrumentales

Parámetros del espectrómetro	
Longitud de onda	193,7 nm
Rendija	0,7 nm
Caudal acetileno	4,1 – 4,6 L/min
Caudal aire	1,025 – 1,15 L/min
Llama	Aire – Acetileno (0,8 L/min)
Gas portador	Argón (250 mL/min)
Volumen de la muestra	2 mL
Reductor empleado	NaBH ₄ al 1,4 % y NaOH al 0,4 %
Agente acidificante	HCl al 10 % (V/V)
Intensidad de la lámpara	8 Ma

Al mismo tiempo, se midieron los patrones realizados anteriormente con los que se realizará la recta de calibrado. Para ello se partió de sal arseniaca sodio meta-arseniato (NaAsO₂) que se utilizó para obtener una disolución con concentración de 1000 mg/L (1000 ppm). A partir de ésta se obtuvo una concentración de 1 mg/L (1000 ppb) al extraer 1 mL y diluirla en 1 L de agua ultrapura. De esta disolución se realizaron otras intermedias hasta obtener concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 µg/L (ppb) (Figura 39)

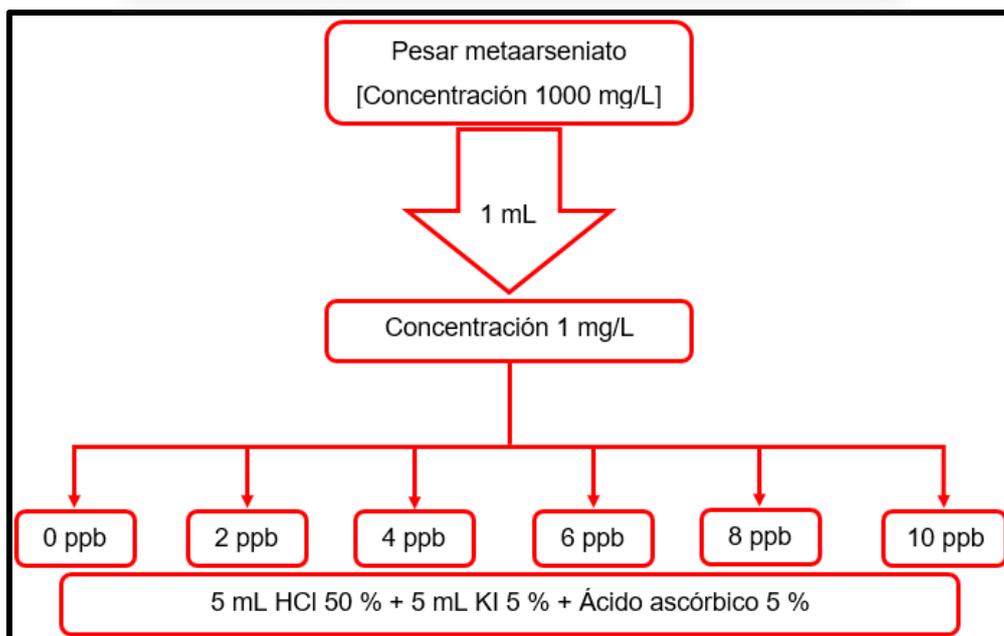


Figura 39. Diagrama de preparación de los patrones de arsénico total

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
MATERIALES Y MÉTODOS	

3.5. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Los datos obtenidos de la determinación de este trabajo fin de grado fueron sometidos a un análisis de varianza (ANOVA) y un Test de Rangos Múltiples (Test de Tuckey), pero previamente se debe calcular el valor medio, la mediana, la desviación típica y el error de la mediana.

El análisis estadístico se realizó a cabo mediante el paquete estadístico STATGRAPHICS 5.0 Plus.



RESULTADOS



DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presencia de arsénico en nuestra alimentación es un factor muy importante. Como se comenta en la introducción, el arroz es uno de los cereales de mayor consumo a nivel mundial, sobre todo en países, donde éste es la base de toda la alimentación. La forma de cultivo es crucial para que la planta absorba el arsénico, y ésta lo envíe al grano. En la actualidad, por motivos de la enfermedad de la celiacía, se elaboran más productos a partir del arroz.

Desde el año 2010, la Unión Europea ha estado trabajando muy duro para reducir el riesgo en humanos debido a la exposición existente de arsénico a través de la alimentación.

Actualmente, la UE estableció unos límites máximos de arsénico para el arroz y la elaboración de productos derivados a partir de arroz (lo que suponen un aporte mucho mayor de este metal en nuestra alimentación) con el **Reglamento 2015/1006**. El haber establecido unos límites máximos se trata de una medida muy eficaz para reducir la exposición de este metaloide en la población general. Estos límites se revisan periódicamente adaptándose a la evidencia científica.

Sin embargo, no se ha podido establecer un nivel máximo de ingesta tolerables para el arsénico, debido a que los estudios aportados para las evaluaciones científicas no aportaban suficiente información acerca de la exposición del arsénico inorgánico en nuestra alimentación, es decir, únicamente se disponían de unas concentraciones de arsénico inorgánico en el agua de bebidas. Por lo que, únicamente es posible encontrar una serie de recomendaciones de ingesta. La UE últimamente ha estudiado tanto el arsénico total como el inorgánico, siendo éste último el que mayor peligro posee para el ser humano. Por otro lado, se están estudiando sus concentraciones tanto en el arroz como en productos elaborados a partir de él, esto se está llevando a cabo en productos de todo el mundo, con el fin de

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	

poder establecer un límite máximo para comercializar a nivel mundial los productos.

A continuación, aparecen los resultados obtenidos del estudio de los diferentes tipos de arroz analizados.

4.1. CONTENIDO DE ARSÉNICO TOTAL DE LA MUESTRA REFERENCIA

Se ha utilizado una muestra referencia para conocer la concentración de arsénico total, ya que en el protocolo para la realización del análisis experimental se requiere una muestra referencia. Esta muestra sigue el mismo proceso de análisis que el resto de ellas. La concentración de esta muestra es conocida gracias a *LGC Deselaers*, por lo que se puede comparar con la obtenida del experimento.

La muestra referencia presenta unos resultados de la medición similares a los teóricos, los cuales aparecen en la **Tabla 13**, por lo que se asegura el funcionamiento óptimo de los protocolos utilizados para la realización de este experimento.

Tabla 13. *Valores de arsénico total en la muestra referencia*

Arsénico total LGC Deselaers ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)
125 \pm 30

EFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	

4.2. CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL EN DIFERENTES TIPOS DE ARROZ ANALIZADOS

4.2.1. Calibración inicial para determinar arsénico total en los diferentes tipos de arroz

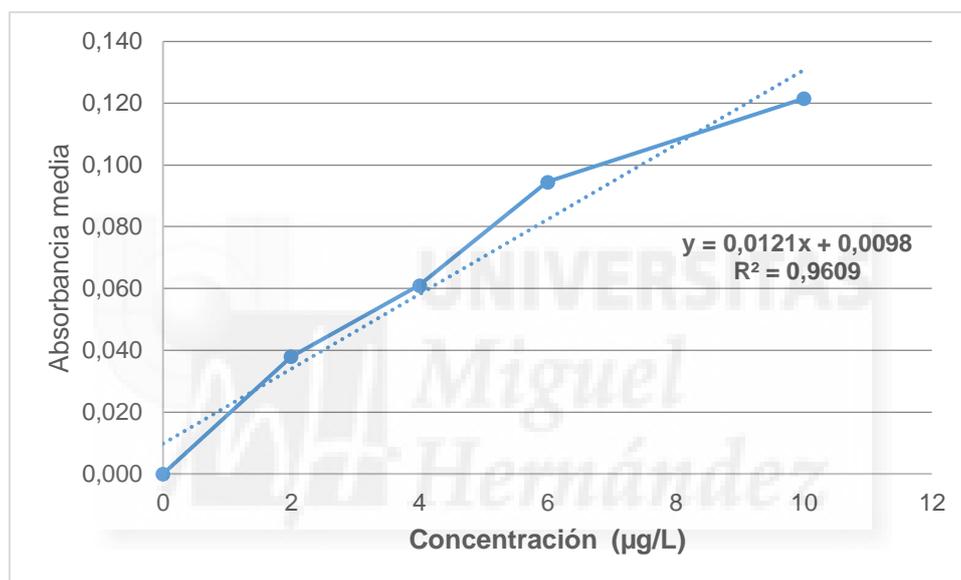
Para obtener la concentración de arsénico total de los distintos tipos de arroz, a partir de la técnica de espectrometría atómica se requiere la elaboración de una curva patrón con unas concentraciones conocidas cada vez que midamos en el equipo realizándolas con la absorbancia a la que mida el equipo.

Para este estudio, preparamos diferentes tipos de patrones de arsénico, los cuales tenían unas concentraciones distintas, siendo 0, 2, 4, 6 y 10 µg/L.

Las absorbancias representadas en la **Tabla 14** corresponden a los promedios de las diferentes rectas de los patrones que se obtuvieron, debido a que las muestras se realizaron en dos veces. A partir de ellas se obtuvo una correlación lineal representada mediante la siguiente figura (**Gráfica 7**), con la que se determinó la tanto la ecuación de la recta $y = 0,0121 x + 0,0098$ y la R^2 siendo 0,9609, para el análisis de arsénico en las muestras y hallar los niveles de arroz en µg/L.

Tabla 14. Absorción para los patrones total con una concentración conocida

Concentración (µg/L)	Absorbancia media
0	0,000
2	0,038
4	0,061
6	0,095
10	0,122



Gráfica 7. Recta de calibrado para la cuantificación de arsénico total en las muestras

A partir de la ecuación de la recta que se obtuvo de las medidas de los patrones se obtienen las concentraciones de arsénico total de cada una de las muestras, teniendo presente las diluciones que se realizaron y la contaminación que por los reactivos o debido a la preparación de ellas.

4.2.2. Resultados de arsénico total en los diferentes tipos de arroz

Los resultados obtenidos para los diferentes tipos de arroz son los mostrados en la **Tabla 15**, los cuales pertenecen al ANOVA. Las especificaciones de cada tipo de arroz que se analizó en el estudio aparecen en las **Tabla 10 y 11** de materiales y métodos.

Tabla 15. Concentración de arsénico total de las muestras

ARSÉNICO TOTAL		
Muestras	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Desviación Estándar
1	58	± 19
2	21	± 3
3	165	± 17
4	134	± 12
5	83	± 3
6	34	± 4
7	103	± 6
8	120	± 27
Mínima		21
Media		100
Máxima		165
Mediana		93

Del estudio realizado de las ocho muestras de arroces, las concentraciones poseen un amplio rango, es decir, las concentraciones fueron desde 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ la más baja, siendo la muestra 2 (Basmati-Carrefour), hasta 165 $\mu\text{g}/\text{kg}$ que fue la más alta, siendo la muestra 3 (Largo-Campo Largo). Además, la media y la mediana poseían unas concentraciones de 100 y 93 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente

En estudios previos, se observó como la concentración media en arroz procedente de Irán fue 122 $\mu\text{g}/\text{kg}$, es decir, esta concentración fue superior a todas las muestras analizadas en este estudio, excepto en las muestras 3 y 4, ambas del mismo tipo de arroz (largo), pero de distintas marcas (**Cano-Lamadrid, Marina et al., 2015**). Por otro lado, se puede observar como la concentración de arsénico en el arroz integral es inferior a lo esperado, ya que éste suele poseer una concentración mayor, debido a que el arsénico se concentra en el salvado y en el germen, partes que el arroz blanco no posee y, por lo tanto, ayuda a disminuir la concentración de éste. (**Burló et al., 2012**) estudió el contenido de arsénico en productos infantiles elaborados a partir de arroz, en el que se analizaron 20 muestras de arroz distintas. Comparando esas muestras con las de este estudio se puede observar que, nuestra muestra integral con 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$ era muy inferior en comparación a la concentración media del estudio realizado (196 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Por otro lado, también las muestras de arroces basmati (Muestras 1 y 2), cuyas concentraciones 58 y 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente, son muy inferiores, siendo algo extraño, debido a que este tipo de arroces son procedentes de países como la India o Pakistán, lugares con un alto nivel de contaminación de las aguas con las que se cultiva este cereal. Observando la muestra 5, arroz Jazmín-Thai, con la del mismo estudio observamos que existe una diferencia significativa entre las muestras de diferentes estudios siendo 83 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y 189 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente. Por último, el arroz blanco de este estudio tuvo concentraciones casi similares al de otro estudio salvo la muestra 6 (Redondo) que fue muy inferior (**Burló et al., 2012**).

4.3. EFECTO DEL LAVADO EN LAS DIFERENTES MUESTRAS DE ARROZ

En estudios previos se demostró que hay muchos procesos que pueden provocar una disminución de la cantidad de arsénico en el arroz crudo. Como puede ser los lavados con grandes volúmenes de agua y posteriormente el cocinado del arroz, esto puede reducir considerablemente el contenido de arsénico en el arroz cocido (**Signes *et al.*, 2008; Raab *et al.*, 2009**), y su bioaccesibilidad (**Horner & Beauchemin, 2013**).

Como se puede observar en la **Tabla 16**, cada una de las 8 muestras sufrió 3 lavados a tiempos diferentes (5, 10 y 15 min.) cambiando el agua entre los lavados de cada muestra. Como se observa en la tabla, si, existe diferencias significativas entre ellas.

Tabla 16. Efecto de los lavados en la concentración de arsénico total de cada una de las muestras

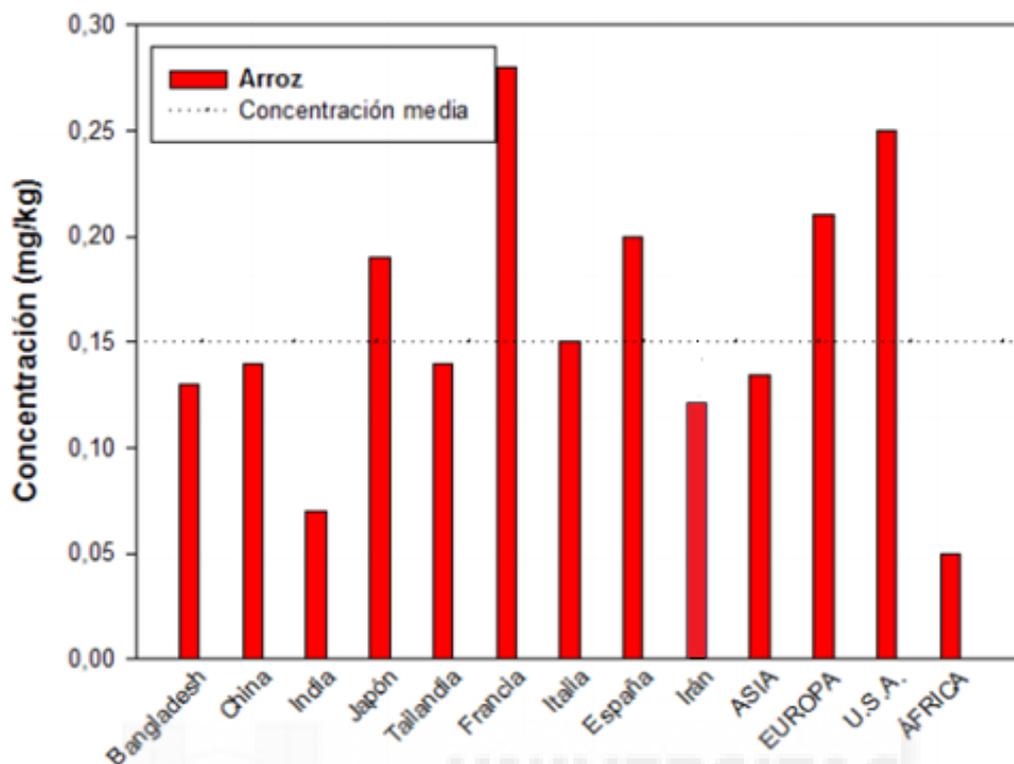
ARSÉNICO TOTAL ($\mu\text{g}/\text{kg}$)								
ANOVA								
	1	2	3	4	5	6	7	8
	***	NS	**	**	**	***	NS	***
TEST DE TUKEY								
Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
T ₀	58 a	21	165 a	135 a	83 a	34 a	104	120 a
T ₁	38 b	19	144 b	124 a b	77 a b	34 a	108	76 b
T ₂	29 c	19	130 c	119 b	77 a b	26 b	102	70 b
T ₃	8 d	17	128 c	109 b	72 b	1 c	99	64 c

Como se puede observar en la **Tabla 16**, la muestra 1 (Basmati, Campo largo) sí que existen diferencias significativas entre la muestra sin lavado y la muestra con los lavados, teniendo inicialmente una concentración de 58 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y la última 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de arsénico. En la muestra 2 (Basmati, Carrefour) también se aprecia una disminución del arsénico entre la muestra sin lavado con 21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y la muestra con el tercer lavado 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$. En la muestra 3 (Largo, Campo largo) también hay una considerable disminución entre la muestra sin lavados y la del tercer lavado siendo 165 y 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente. En la muestra 4 (Largo, Hacendado) se puede observar también, como existe una disminución importante entre la concentración inicial 135 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y la última 119 $\mu\text{g}/\text{kg}$. En la muestra 5 (Jazmín-Thai), entre el primer lavado y el segundo lavado no se apreciaban diferencias, éstas aparecían tras el tercer lavado cuando sufría una disminución de casi 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$, es decir, la concentración de la muestra 5 inicial y la final fueron 83 y 72 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente. En la muestra 6, sí que se muestran diferencias importantes, debido a que la disminución entre la muestra inicial y la del tercer lavado es superior al 95 % del arsénico total de la muestra, es decir, en esta muestra, aunque la concentración inicial 34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ es pequeña se observa que prácticamente se pierde todo, 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ es la concentración final. En el caso de la muestra 7 (Redondo-Vaporizado, Hacendado), no se aprecia concentraciones muy altas, ni gran diferencia entre la inicial y la final, sin embargo, sí que se aprecia que la final ha disminuido tras los 3 lavados realizados a la muestra. Finalmente, para la muestra en la muestra 8 (Integral, SOS) se puede observar que, aunque se trata de arroz integral al igual que ocurre con las muestras de arroz Basmati no son muestras con las concentraciones de arsénico mayores, siendo normalmente las que mayor cantidad deben de contener. No obstante, aunque esta última muestra no es de las mayores concentraciones, se aprecia muy bien, como la diferencia de concentración de arsénico entre la muestra inicial y la del último lavado poseen concentraciones muy diferentes y va disminuyendo la concentración de arsénico según se realizan los lavados, siendo las concentraciones inicial y final 120 y 64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente.

Por otro lado, si observamos todas las muestras en común se observa que de las 8, las que más concentración pierden con los lavados son las muestras 1 (Basmati), 3 (Largo), 6 (Redondo) y la 8 (Integral), siendo las dos primeras de la misma marca.

También se observa que, en algunas muestras de arroz, la concentración menor no se observa tras el tercer lavado, sino tras el segundo, esto puede deberse a un error a la hora de realizar los lavados, o a un error a la hora de colocar los códigos a las diferentes muestras, esto es posible tanto en las muestras 4 (Largo, Hacendado) y la 7 (Redondo-Vaporizado, Hacendado) ya que si hay diferencias entre un lavado y otro. Aunque si se observa que, tras los 3 lavados, todas las muestras muestran menos cantidad de arsénico.

Meharg et al., (2009) analizaron el contenido de arsénico en arroces de diferente origen. A continuación, se comparan los datos obtenidos de este trabajo con los demás países analizados por el equipo mencionado (**Gráfico 8**).



Gráfica 8. Comparación de los datos obtenidos por *Meharg et al. (2009)* de diferentes países

Como se puede observar en la **Gráfica 8**, la concentración media que aparece corresponde a $150 \mu\text{g}/\text{Kg}$ de arsénico inorgánico, es decir, se trata del límite máximo permitido por China, para que cualquier producto elaborado a partir de arroz o de arroz propiamente dicho no sobrepase esta concentración de éste. Además, se puede ver como diferentes países como Japón, Francia, España y U.S.A. si que permiten una concentración mayor con respecto a China, por lo que los productos elaborados en estos país con base de arroz es más probable que el riesgo de salud por la ingesta de arsénico inorgánico es mayor. También se puede observar como Italia se encuentra en el límite de China, aunque no lo sobrepase.

Comparando los valores de esta gráfica con las concentraciones, inicialmente las muestras de arroces de este estudio, se puede ver como únicamente la muestra 3 (Largo-Campo Largo) no estaría permitida su comercialización en China, dado que esta muestra sobrepasaría el límite en $15 \mu\text{g}/\text{Kg}$, sin embargo, comparandolas con España si estaría permitido, ya que la

concentraciones permiten un máximo de 200 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ siempre y cuando sea para “Arroz elaborado (*pulido o blanco*), *no sancochado*” y 250 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ si se trata de “Arroz *sancochado y arroz descascarado*”. Sin embargo, esta muestra no estaría permitida en el caso de que fuera “Arroz *destinado a la producción de alimentos para lactantes y niños de corta edad*” ya que el límite de la concentración corresponde a 100 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ arsénico inorgánico, al igual que las muestras 4 (Largo-Hacendado), 7 (Redondo-Vaporizado-Hacendado) y 8 (Integral-SOS), cuyas concentraciones corresponden a 134, 103 y 120 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ respectivamente.

Por otro lado, como el fin de este trabajo era observar los efectos del lavado sobre el arroz, para comprobar si disminuía o no la concentración de arsénico. Viendo los resultados se puede ver, en primer lugar que la muestra que inicialmente estaría prohibida en China al sobrepasar el límite máximo, al realizarle el primer lavado su concentración ya se encontraría por debajo de ese límite con lo que si que podría comercializarse como ingrediente propio o ingrediente para elaborar otros productos. En segundo lugar las muestras 3, 4, 7 y 8 de este estudio que inicialmente poseían unas concentraciones superiores a 100 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, y por lo tanto no podrían comercializarse para “Producción de alimentos para lactantes y niños de corta edad”, pero tras realizarle una serie de lavados se comprobó que aunque disminuyó la concentración en las cuatro muestras anteriores, únicamente las muestras 7 y 8 si podrían comercializarse para este grupo, dado que las concentraciones disminuyeron hasta niveles 100 y 64 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ respectivamente. Sin embargo tanto la muestra 3 como la 4 disminuyeron sus concentraciones de arsénico, pero no lo suficiente como para poder comercializarse para este grupo, estas concentraciones fueron 128 y 109 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ respectivamente.

Por otro lado, la introducción dice que el único país que estableció límites suficientemente restrictivos en cuanto a la concentración de arsénico total en el arroz era China, siendo 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$, por lo que todas nuestras muestras analizadas sí podrían comercializarse en el país, excepto la muestra 3 (Basmati), ya que supera esa concentración en 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

4.4. Estimación de la cantidad de arsénico inorgánico de cada muestra

Según la **Tabla 17** se muestra una estimación la concentración de arsénico inorgánico de las 8 muestras de arroz, tanto las iniciales como las muestras después de aplicarle los 3 lavados (5, 10 y 15 min.). En estudios previos se estableció unos porcentajes de bioaccesibilidad del arsénico dependiendo si el arroz es precocido entorno al 60 – 90 % y no cocido 35 – 70 % (**Signes-Pastor et al., 2012**). Por otro lado, que la toxicología del arsénico es independiente de donde proceda una vez que atraviese la membrana intestinal. Además, la biodisponibilidad del arsénico inorgánico del arroz es alta llegando aproximadamente al 90 % (**Juhasz et al., 2006; Signes-Pastor et al., 2012**). Por lo tanto, se considera que, del arsénico total, la cantidad de arsénico inorgánico de los productos alimenticios elaborados a partir de arroz, será tan perjudicial para los seres humanos como la proveniente del propio arroz, o la de la propia agua potable (**Munera-Picazo et al., 2016**).

Tabla 17. Estimación de las concentraciones de arsénico inorgánico en cada una de las muestras

ARSÉNICO INORGÁNICO (µg/kg)								
Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
T ₀	40	15	116	94	58	24	73	84
T ₁	26	13	101	87	54	24	76	53
T ₂	20	13	91	83	54	18	71	49
T ₃	5	12	89	76	50	1	70	45



CONCLUSIONES

EFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
CONCLUSIONES	

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos llevan a las siguientes conclusiones:

- Las muestras procedentes de España (muestra 4, 118 µg/Kg, muestra 6, 34 µg/Kg y muestra 7, 95 µg/Kg), en general, poseen niveles de arsénico total más altos que los procedentes de la India y Tailandia (muestra 2, 17 µg/Kg y 83 µg/Kg).
- La estimación de la concentración de arsénico inorgánico de las muestras estudiadas fue menor al límite establecido por la legislación de China (150 µg/kg), por lo que sería posible la comercialización de éstas en este país.
- Por otro lado, la estimación de la concentración de arsénico inorgánico es inferior según el **Reglamento 2015/1006**, ya que para “arroz elaborado (pulido o blanco), no sancochado” es de 200 µg/kg y para “arroz sancochado y arroz descascarado” es de 250 µg/kg.
- Teniendo en cuenta la legislación para “Arroz destinado a la producción de alimentos para lactantes y niños de corta de edad” el límite es 100 µg/kg, por lo que la muestra 3, de las ocho estudiadas en este estudio no podría comercializarse, ya que sobrepasa el límite máximo permitido.
- La operación básica de lavado disminuye la concentración de arsénico de las muestras. El lavado provoca que se pueda utilizar determinados arroces sin lavado con > 100 µg/kg disminuya a valores < 100 µg/kg permitiendo su uso para productos destinados a lactantes y niños de corta edad.
- Aunque el lavado que se le realizó de las ocho muestras estudiadas en este Trabajo Fin de Grado, demostró que sí reduce el contenido de arsénico en las muestras de arroz, se recomendaría en trabajos futuros el aumento del tiempo empleado para cada lavado que se realizó en el estudio (5 min.), empleando un tiempo mayor (10-15 min.). Del mismo modo, el cambio de temperatura durante el lavado podría influir en la disminución de arsénico en las muestras.



BIBLIOGRAFÍA

6. Bibliografía

1. **Agencia Española de Consumo Seguridad Alimentaria y Nutrición (AECOSAN) (2018):**

http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/web/home/aecosan_inicio.htm. [Visitada en 2018]

2. **Alegría, A., Barberá, R., Farré, R., Lagarda, M. J. (1990).** Lead, Cadmium and chromium content of edible vegetables grown in three different agricultural areas. *Food Additives and Contaminants*, 7: 22-25.
3. **Aspiazú M. N., Romero F. (1987).** Distribución de componentes metálicos potencialmente tóxicos en plantas. *Afinidad*, 44: 385-389.
4. **Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1990).** Official methods of analysis. Helrich K. (Ed.). Virginia (E.E.U.U.).
5. **Arnold W. (1987).** Arsenic. pp. 79-93. Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds. H. G. Seiler y H. Rigel (Eds.). Marcel Dekker. New York (USA).
6. **Barberá, R., Farré, R., Lozano A. (1989).** Oral intake of cadmium, lead, cobalt, chromium, nickel, copper, manganese and zinc in the Spanish diet, estimated by a duplicate meal study. *Journal of Micronutrients Analysis*, 6: 47-57.
7. **Blanco, J. C., López, F. A. & Cirugeda, M. E. (1991).** Generalidades sobre contaminación de los alimentos. Causas medioambientales de procesado y envasado. *Alimentaria*, 233: 25-31.
8. **Burló, F., Guijarro, I., Carbonell-Barrachina, A., Valero, D., & Martínez-Sánchez, F. (1999).** Arsenic Species: effects on and accumulation by tomato plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 1247-1253.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
BIBLIOGRAFÍA	

9. **Burló, F., Ramírez-Gandolfo, A., Signes-Pastor, A. J., Harris, P. I., & Carbonell-Barrachina, A. A. (2012).** Arsenic Content in Spanish infant rice, Pureed infant foods and rice. *Journal of Food Science*, 71: 15-19.
10. **CanalAgro. (2018).** <http://canales.hoy.es/canalagro/>. [Visitada 2018].
11. **Cano-Lamadrid, M., Munera-Picazo, S., Burló, F., Hojjatti, M., Carbonell-Barranchina, A. A. (2015).** Total and inorganic arsenic in Iranian rice. *Journal of Food Science*, 80: 5.
12. **Carbonell-Barrachina, A. A., Burló, F., Mitra, K. & Mataix, J. J. (1995).** Arsénico en el sistema suelo-planta. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante (España).
13. **CERTIS, Agricultura Sostenible y Rentable. (2018).** <http://www.certisagrosostenible.es/>. [Visitada en 2018]
14. **Cervera M. L. (1990).** Desarrollo, Evaluación y Aplicación de Metodologías Analíticas mediante técnicas de Espectroscopia Atómica para la Determinación de Arsénico en Alimentos Elaborados. Tesis doctoral, Universidad de Valencia, Valencia.
15. **Cornelis, R., Heinzow, B., Herber, R., Tomassen, J., Vather, M. & Veseterbg, O. (1993).** Sample collection guidelines for elements in blood and urine. *Pure Applications of Chemistry*, 67: 1575-1608.
16. **Esquerra J., Martín A. (1978).** Elementos traza en conservas de pescado de fabricación nacional. II. *En fundición de las especies marinas. Alimentaria*, 90: 55-67.
17. **Fabiani, P., & Nguyen, P. (1984).** La contamination des aliments para l'arsenic. *Annales des falsifications ET de l'expertise chimique ET toxicologique*, 928: 331-341.
18. **FAO. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (2018).** <http://www.fao.org/home/es/>. [Visitada en 2018]

19. **FAO-AIA. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura-Año Internacional del arroz (2004):** rice2004/es/e-001.htm. [Visitada en 2018].
20. **FAOSTAT. (2018).** <http://www.fao.org/faostat/es/#data>. [Visitada en 2018].
21. **Gao, S., & Burau, R. (1997).** Environmental factors affecting rates of arsine evolution from and mineralization of arsenicals in soil. *Journal of Environmental Quality*, 26: 753-763.
22. **Goyer, R. A. (1986).** Toxic effects of metals. pp. 582-635. En: Casarett and Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons, 4th ed. C. D. Klaasen, M. O. Amdur, J. Doull (Eds.). McMillian Published Company, New York (USA).
23. **Hasegawa, H., Matsui, M., Okamura, S., Hojo, M., Iwasaki, N. & Sohrin, Y. (1999).** Arsenic speciation including "hidden" arsenic in natural waters. *Applied Organometallic Chemistry*, 13: 113-119.
24. **Horner, N. S., & Beauchemin, D. (2013).** The effect of cooking and washing rice on the bio-accessibility of As, Cu, Fe, V and Zn using an on-line continuous leaching method. *Analytical Chemical Act*, 758: 28-35.
25. **IARC. (2018).** Agencia Internacional de Investigación del Cáncer: <https://www.iarc.fr/en/about/iarc-history.php>. [Visitada en 2018]
26. **Ishikawa I., Izawa G., Omori T., Yosihara K. (1987).** Annual variations of elemental quantities in brown sea algae (*Hijiki Hizikia fusiforme*). *Nippon Suisan Gak-Kaishi*, 53: 853-859.
27. **Jelinek C. F., Corneliussen, P. E. (1977).** Levels of arsenic in the United States food supply. *Environmental Health Perspectives*, 19: 83-89.
28. **Kreepel, H., Baumam, J. W. & Liu, J. (1993).** Induction of metallothionein by arsenic in mice. *Fundamental and Applied Toxicology*, 20: 184-189.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (<i>ORYZA SATIVA</i>)	2018
BIBLIOGRAFÍA	

29. Laserna, S. (1985). Pérdidas y contaminación en análisis de Trazas. *Química Analítica*, 4 (1): 1-22.
30. Maitani, T., Uchiyama, S., & Saito, Y. (1987). Hydride generation-flame atomic-absorption spectrometry as an arsenic for high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 391: 161-168.
31. Mandal, B. K., Ogra, Y., Anzai, K. & Suzuki, K. T. (2004). Speciation of arsenic in biological samples. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198: 307-318.
32. MAPAMA. (2018). <https://www.mapama.gob.es/es/>. [Visitada en 2018].
33. Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D. & Patrick, W. H. Jr. (1991). Effects of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a contaminated soil. *Environmental Science Technology*, 25 (8): 1414-1419.
34. McGraw-Hill. (1992). Enciclopedia de Ciencia y Tecnología (2ª Edición, Volumen I). McGraw-Hill Interamericana de México, S. A. (Ed.). México (USA).
35. Meharg, A., & Rahman, M.-M. (2003). Arsenic Contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environmental Science Technology*, 37: 229-234.
36. Meharg, A. A., Williams, P., Adomako, E., Lawgali, Y. Y. & Deacon, C. (2009). Geographical variation in total and inorganic arsenic content of polished (white) rice. *Environmental Science and Technology*, 43: 1612-1617.
37. Munera-Picazo, S., Ramírez-Gandolfo, A., Burló, F. & Carbonell-Barrachina, A. (2014). Inorganic and Total Arsenic Contents in Rice-Based Foods for Children with Celiac Disease. *Journal of Food Science*, 79: 122-128.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
BIBLIOGRAFÍA	

38. **Norin H., Vahter M., Christakopoulos A., Sndstrom M. (1985).** Concentration of inorganic and total arsenic in fish from industrially polluted water. *Chemosphere*, 34:325-334.
39. **National Research Council of Canada (NRCC) (1978).** Effects of arsenic in the Canadian Environment. National Research Council Canada Publ. NRCC-15391, Ontario (Canada).
40. **O'Neill, P. (1995).** Arsenic. EN: Heavy Metals in soils. Pp. 105-121 (B. J. Alloway, Ed.). Blackie Academic & Professional. London (Reino Unido).
41. **Pardo-Martínez, M., Viñas, P., Fisher, A. & Hill, S. J. (2001).** Comparison of enzymatic extraction procedure for use with directly coupled high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of arsenic in baby foods. *Analytical Chemical Act*, 441: 29-36.
42. **Pomeranz, Y., & Melona, C. E. (1984).** Food Analyses: Theory and practise. (Chapman & Hall, Eds.). Nueva York, EEUU.
43. **PRTR-España. (2007).** Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes: <http://www.prtr-es.es/>.
44. **Raab, A., Baskaran, C., Feldmann, J., & Meharg, A. (2009).** Cooking rice in a high water to rice ratio reduces inorganic arsenic content. *Journal of Environmental Monitoring*, 1: 41-44.
45. **Reilly C. (1980).** Metal Contamination of Food. Applied Science Publisher. London (Reino Unido).
46. **Roselló, J. (2004).** El arroz un cereal maravilloso. *La Fertilidad de la Tierra*, 17: 26-29.
47. **Schumacher, M., Domingo, J. L., Llobet, J. M., Corbellá, J. (1993).** Dietary intake of copper, chromium, and zinc in Tarragona province, Spain. *Science of the Total Environment*, 132: 3-10.

EFFECTO DEL LAVADO EN EL CONTENIDO DE ARSÉNICO DE DIFERENTES TIPOS DE ARROZ (ORYZA SATIVA)	2018
BIBLIOGRAFÍA	

48. Signes, A., Mitra, K., Burló, F. & Carbonell-Barrachina, A. A. (2008b). Effect of two different rice de-husking procedures on total arsenic concentration in rice. *European Food Research and Technology*, 226: 561-567.
49. Suárez Solá M. L., González-Delgado F. L., González Weller D., Rubio Armendáriz C., Hardisson de la Torre A. (2004). Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. *Cuadernos de Medicina Forense*, 35: 5-14.
50. Tsuda, T., Babazono, A., Ogawa, T., Hamad, H., Mino, Y. & Aoyama, H. (1992). Inorganic arsenic: A dangerous enigma for mankind. *Applied Organometallic Chemistry*, 6: 309-322.
51. W. H. O. (1981). Environmental Health Criteria 19. Arsenic. IPCS International Programme on Chemical Safety.
52. Walsh, L., & Keeney, D. (1975). Behaviour and phytotoxicity of inorganics arsenicals in soil. EN: Arsenical Pesticides. (E. A., Woolson, Ed.). *American Chemical Society Symposium*, 7: 35-52.
53. Williams, P. N, Raab, A., Feldmann, J. & Meharg, A. A. (2007). High levels of arsenic in South Central US rice grain: consequences for human dietary exposure. *Environment Science and Technology*, 41: 2178-2183.
54. Zeven, A., & Wet, J. (1982). Dictionary of Cultivated Plants and Their Regions of Diversity. Excluding Most Ornamentals, Forest Trees and Lower Plants. Wageningen Centre for Agricultural Publ. and Documentation. Antiquarian Thomas Haker GmbH & Co. KG (Berlin, Germany).