

ESPECIACION DE ARSÉNICO EN ALIMENTOS VEGETALES DEL NORTE DE CHILE

C. Elishian^{1,2}, S. Stegen², F. Queirolo², B. Torrejón-Vera², J.F. López-Sánchez¹, A. Sahuquillo¹

¹ Sección de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, Barcelona, España

² Departamento de Química, Universidad Católica del Norte. Antofagasta, Chile

INTRODUCCIÓN

Los alimentos y el agua son las fuentes más significativas de la ingesta de arsénico (As) en humanos. La contaminación de As a través del agua es un problema bien conocido, especialmente en el sudeste asiático, como Bangladesh y en América del Sur, como Chile, donde millones de personas están en riesgo de exposición a agua con elevados contenidos de As. El contenido de As en alimentos como vegetales, cereales y otras matrices, es un reflejo del nivel de As presente en el medio (suelo, agua y atmósfera) donde se cultivan (1).

Chile se encuentra dentro del Anillo de Fuego del Pacífico y, por tanto, el agua disponible tiene características químicas particulares como por ejemplo alto contenido de sílice, pH alto, salinidad de moderada a alta y concentración variable de B, F y As (2). Los altos contenidos de As en el agua en Chile, se deben tanto a fuentes naturales como antropogénicas. El As natural se relaciona principalmente con la actividad volcánica de los períodos Terciario y Cuaternario en la Cordillera de los Andes (2), mientras que la explotación de las mayores minas de cobre a cielo abierto del mundo del norte de Chile, constituye la principal fuente de contaminación antropogénica. A parte de la minería, la agricultura representa el 25-76 % de la actividad en los pueblos de esa zona, y el 81-95 % de la producción agrícola está destinada al autoabastecimiento (1, 3).

Existen algunos estudios que reportan información sobre el contenido total y de especies de As en alimentos en esta área (1, 3) pero la información sobre especies de As en vegetales y plantas sigue siendo muy limitada. En este trabajo, y después de más de medio siglo de la mayor exposición a As en la zona norte de Chile, se ha llevado a cabo un monitoreo de los niveles de concentración, tanto para As total como sus especies, en muestras vegetales comestibles.

EXPERIMENTAL

Se tomaron muestras (zanahoria, cebolla, ajo, patata negra, habas, alfalfa) en tres áreas diferentes en la zona norte de Chile, Chiu Chiu, Caspana y Socaire, de productores o pequeños comercios locales. Después de un proceso de lavado con agua desionizada, las muestras de secaron a 45 °C y se molturaron en un molino de bolas de zirconio. Los materiales de referencia IPE 990 Wepal de alfalfa y BC-211 de arroz se utilizaron para el aseguramiento de calidad de las medidas.

El contenido total de As se determinó mediante un espectrómetro de fluorescencia atómica con generación

de hidruros de PS Analytica y también usando un ICP-MS Perkin Elmer Agilent 7500ce con Rh como patrón interno y monitorizando la intensidad de iones a m/z 75 (⁷⁵As). Para la especiación, se empleó un HPLC acoplado al ICP-MS. Una columna de intercambio aniónico Hamilton PRP-X100 se utilizó para investigar la posible presencia de As(III), DMA, MA y As(V), y una columna de intercambio catiónico Zorbax 300-SCX se utilizó para evaluar la presencia de AB, AC y TMAO.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los contenidos totales de As obtenidos para los alimentos destinados a consumo humano oscilaron entre 44 i 1345 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (sobre muestra seca), presentando las zanahorias los contenidos más elevados. Las vainas de las habas, típicamente utilizadas en la preparación de sopas en esta zona, presentaron valores alrededor de 1120 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tal y como se esperaba, concentraciones mucho mayores se encontraron en las raíces de la cebolla y el ajo con valores superiores a 8500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Respecto a las dos muestras de alfalfa, representativas de alimentos para animales, presentaron valores muy diferentes, en un caso de 453 y en el otro de 1055 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Comparando estos valores con resultados previos obtenidos para matrices similares en Chile, Bolivia, México y Ecuador (1, 3, 4) con fuentes de As similares, los valores de concentración obtenidos en este trabajo son inferiores, tanto para las muestras de consumo humano como animal, lo que puede indicar una mejora en las condiciones ambientales en la zona estudiada con el tiempo, aunque se debe considerar el número limitado y el tipo de muestras que se analizan.

Respecto a los contenidos de especies de As, en ninguna de las muestras se han detectado las especies catiónicas AB, AC y TMAO. En todas las matrices, tal y como muestran los cromatogramas de la **Figura 1**, la especie predominante es el As inorgánico y en algunos casos se ha podido cuantificar también DMA y una especie desconocida.

La eficiencia de la extracción osciló entre el 74 y el 120 % para la mayoría de las matrices estudiadas y la recuperación de la columna entre el 50 y el 125 %. La eficiencia de extracción para la cebolla y las habas parece sobrestimada (> 120%) con una gran variabilidad en la recuperación de la columna. Estos problemas analíticos se atribuyeron a las bajas concentraciones obtenidas para algunas de las especies, cercanas a los límites de cuantificación, y a la señal de fondo que puede interferir en la integración del pico correspondiente.

El porcentaje de distribución de las especies de As obtenidas se muestra en la Figura 2. Tal y como puede observarse, el porcentaje de As inorgánico en todos los

casos oscila entre el 60 y el 96 % lo que concuerda con los resultados reportados en la bibliografía para diferentes tipos de plantas (5, 6). El proceso de extracción utilizado (HNO_3 y H_2O_2), validado en diferentes alimentos permite la cuantificación del As inorgánico (As(III) y As(V)) conjuntamente a un tiempo de retención de 7-8 min.

esta especie oscila en la mayoría de los casos entre el 1,5 y 18 % y llega al 29 % para la cebolla.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación de la Generalitat de Catalunya (proyecto 2014 SGR 1277), y a del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2015-68685-R).

Referencias

- 1.- O. Muñoz, O.P. Diaz, I. Leyton, N. Nuñez, V. Devesa, M.A. Súñer, D. Vélez, R. Montoro. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 642–647.
- 2.- C. Ferreccio, A.M. Sancha. *J. Heal. Popul. Nutr.* 2006, 24, 164–175.
- 3.- Queirolo, F.; Stegen, S.; Restovic, M.; Paz, M.; Ostapczuk, P.; Schwuger, M. J.; Muñoz, L. Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. *Sci. Total Environ.* 2000, 255 (1–3), 75–84.
- 4.- I. Pizarro, M. M. Gomez, C. Camara, M. A. Palacios. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2003, 83, 879–890.
- 5.- M. J. Ruiz-Chancho, R. Sabé, J. F. López-Sánchez, R. Rubio, P. Thomas. *Microchim. Acta* 2005, 151, 241–248.
- 6.- A. A. Meharg, J. Hartley-Whitaker. *New Phytol.* 2002, 154, 29–43.

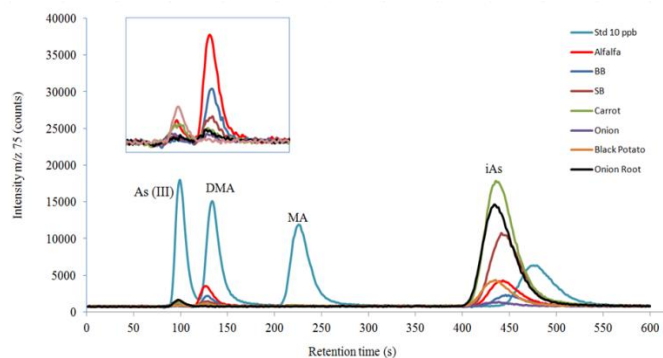


Figura 1. Matrices estudiadas por cromatografía aniónica.

Los porcentajes de DMA encontrados en todos los casos son relativamente bajos (1,8 – 22, 3 %) excepto para la muestra de habas donde representa el 40,5 % de las especies de As presentes. Para la cebolla, el contenido de DMA fue inferior al límite de cuantificación.

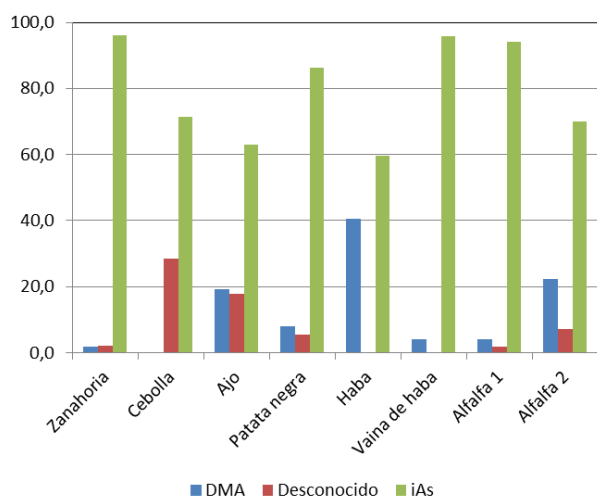


Figura 2. Distribución de especies de As.

En todas las matrices, excepto para las habas, se ha identificado una especie de As desconocida que eluye a un tiempo de retención cercano al volumen muerto, pero que no se ha podido confirmar mediante cromatografía de intercambio catiónico, ya que no aparece ningún compuesto en ninguna de las muestras. El porcentaje de