



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Facultad de Ciencias Experimentales

Determinación de residuos de metales tóxicos en arroz mediante ICP-MS

Alumno: Manuel Jesús Cámara Arroyo

Julio, 2018

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT	5
2. INTRODUCCIÓN	5
2.1 El arsénico	5
2.1.1 <i>Historia</i>	6
2.1.2 <i>Tipos de arsénico</i>	7
2.1.3 <i>Toxicidad de los distintos tipos de arsénico</i>	9
2.1.4 <i>Legislación sobre el arsénico en el arroz</i>	10
2.1.5 <i>Distribución del arsénico en el medioambiente</i>	11
2.2 El zinc	15
2.2.1 <i>Historia</i>	16
2.2.2 <i>Toxicidad del zinc</i>	17
2.2.3 <i>Legislación sobre el zinc en el arroz</i>	17
2.2.4 <i>Distribución del zinc en el medioambiente</i>	18
2.3 El Cadmio	19
2.3.1 <i>Historia</i>	19
2.3.2 <i>Toxicidad del cadmio</i>	20
2.3.3 <i>Legislación sobre el cadmio en el arroz</i>	21
2.3.4 <i>Distribución del cadmio en el medioambiente</i>	21
2.4 El plomo	24
2.4.1 <i>Historia</i>	25
2.4.2 <i>Toxicidad del plomo</i>	27
2.4.3 <i>Legislación sobre el plomo en el arroz</i>	28
2.4.4 <i>Distribución del plomo en el medioambiente</i>	29
2.5 Metodología para la determinación de trazas de metales en alimentos	31

2.6	Antecedentes en la determinación del contenido de As, Cd, Zn y Pb en el arroz	32
3.	OBJETIVOS	33
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	33
4.1	Material y reactivos	33
4.2	Procedimiento de análisis de las muestras de arroz.....	34
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
5.1	Determinación de zinc en arroz.....	37
5.2	Determinación de arsénico en arroz	38
5.3	Determinación de cadmio en arroz	40
5.4	Determinación de plomo en arroz	42
5.5	Discusión de los resultados	43
6.	CONCLUSIONES.....	44
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	11
Tabla 2	17
Tabla 3	21
Tabla 4	29
Tabla 5	33
Tabla 6	33
Tabla 7	37
Tabla 8	38
Tabla 9	39
Tabla 10	40
Tabla 11	40
Tabla 12	42
Tabla 13	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	36
Figura 2	36
Figura 3	37
Figura 4	39
Figura 5	41
Figura 6	42

Numero de citas bibliográficas: 67

1. RESUMEN/ABSTRACT

Resumen. En este trabajo de fin de grado, se ha llevado a cabo la determinación a nivel de trazas de metales tóxicos (Zn, Cd, As y Pb) en 14 muestras de arroz que han sido cultivadas en España. El método por el cual se han tratado y analizado las muestras ha sido digestión ácida asistida por microondas empleando ácido nítrico y peróxido de hidrógeno para el tratamiento de las muestras y para el análisis se ha utilizado espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS), que permitía la medida de estos elementos a concentraciones por debajo de los $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Abstract. In this work, the determination of trace toxic metals (Zn, Cd, As and Pb) has been carried out in 14 rice samples cultivated in Spain. The proposed method is based on microwave assisted digestion using nitric acid and peroxide hydrogen solution. The digested extracts were subjected to measurements using inductively coupled plasma mass spectrometry, which enabled the determination of ultra-trace levels of the studied compounds (sub $\mu\text{g}/\text{kg}$ range).

2. INTRODUCCIÓN

La determinación de contaminantes inorgánicos en alimentos es muy importante ya que algunos compuestos pueden ser nocivos para la salud. En este trabajo de fin de grado, se va a llevar a cabo la determinación de Cd, Pb, Zn y As en alimentos; en concreto, se va dar más importancia a la determinación de As en arroz ya que en los últimos años se ha detectado que algunos tipos de arroz tienen concentraciones elevadas de As, por lo tanto puede ser perjudicial para nuestra salud ya que este puede producir cáncer de vejiga, pulmón y piel además de provocar también lesiones en la piel.

2.1 El arsénico

El arsénico es un metaloide presente en la naturaleza tanto de forma natural como procedente de fuentes antropogénicas y que se presenta en diferentes formas químicas (inorgánicas y orgánicas). Sus formas químicas inorgánicas [As (III) y As (V) o la combinación de ambos] son más tóxicas que el arsénico orgánico. La principal

fuentes de exposición humana al arsénico es la ingesta de alimentos y agua. En el arroz se suele presentar una mayor concentración de su forma inorgánica, la más tóxica.

2.1.1 Historia

El uso del arsénico se remonta a la edad de bronce cuando se comprobó que al fundir metales con arsénico estos metales aumentaban su dureza. Más adelante el arsénico iba siendo reemplazado por estaño a pesar de que la dureza de dichos metales fuese menor debido a su gran toxicidad ya que se desprendían vapores de óxido de arsénico (III) en el proceso de fundición.

En la edad media se le comenzó a llamar “arsenikon” que significa amarillo u oro. En la antigüedad ya se empezaron a conocer varios compuestos con arsénico como pueden ser los compuestos de arsénico con azufre, de los cuales los más conocidos eran el oropimente (As_2S_3) y realgar (As_4S_4). Estos compuestos fueron utilizados por egipcios, asirios, griegos y romanos para realizar pinturas y cosméticos como pigmentos, pero el oropimente al ser tan amarillo lo utilizaron mayormente para ser trasmutado en oro. El descubridor del As puro fue San Alberto Magno en el siglo XIII y el descubridor del óxido de arsénico (III) fue Abu-Musah-Al Sofi Geber en el siglo VIII (*Muñoz Páez, 2012*).

En el siglo XVI se introdujo el arsénico y sus compuestos en la medicina por Paracelso lo que provocó muchos envenenamientos de las personas que ingerían dichos medicamentos. A finales del siglo XIX y principios del XX, el arsénico se empezó a usar para provocar envenenamientos ya que la determinación de este en el cuerpo durante la autopsia era muy complicada ya que las cantidades de arsénico necesario para provocar la muerte de una persona con óxido de arsénico (III) eran muy pequeñas por lo tanto era muy difícil de detectar que la muerte haya sido provocada por este compuesto tan tóxico (*Muñoz Páez, 2012*). Durante el siglo XIX se empezó a usar ya un método analítico a pequeña escala que era muy eficaz para la determinación de pequeñas cantidades de arsénico en los cadáveres (*Marsh, 1836*). Consistía en originar arsina con ácido sulfúrico. Después, esta arsina se mezcla con una corriente

de hidrógeno en un tubo calentando produciéndose la deposición del arsénico metálico en el tubo generándose unas manchas apreciables. Este método permitía detectar cantidades de arsénico del orden de 0,1 mg/L por lo que era bastante sensible para la época y medios disponibles. Cuando se empezó a extender este método analítico, se redujeron los envenenamientos con oxido de arsénico (III).

Este método fue modificado por Braman y Foreback a finales del siglo XX permitiendo determinar también tanto especies de arsénico inorgánicas las cuales son más tóxicas que las orgánicas y también nos permitía determinar especies de arsénico metilado. Este método ya se basaba en la utilización de 3 técnicas las cuales son generación de hidruros, atrapamiento criogénico y cromatografía de gases. (*Braman y Foreback, 1973*)

A pesar de la toxicidad que tiene el arsénico en las personas este tuvo un gran impacto en la medicina en el siglo XVIII como por ejemplo el Salvarsan el cual se empleaban en pacientes que tenían sífilis y la enfermedad del sueño en África. El Salvarsan es arsenamina, un compuesto orgánico del arsénico, que tuvo un gran éxito contra la sífilis, pero con gran cantidad de efectos secundarios, pero este fue reemplazado por la penicilina para el tratamiento de la sífilis, pero no contra la enfermedad del sueño por lo que actualmente el Salvarsan se sigue utilizando para combatir dicha enfermedad. El Salvarsan fue descubierto por Ehrlich y Hata (*Muñoz Páez, 2012*).

2.1.2 Tipos de arsénico

Hay varios tipos de arsénico: el arsénico inorgánico y el arsénico orgánico, de los cuales el más toxico de los dos como ya he comentado anteriormente es el arsénico inorgánico.

➤ Arsénico inorgánico

Se suele presentar como oxoaniones en disolución, los cuales son el arsenito y el arseniato, también se presenta como sulfuros, cloruros, óxidos o como una parte de algunos minerales complejos. El arsénico en su forma inorgánica es la de mayor

abundancia en la naturaleza y a su vez estas formas inorgánicas del arsénico a través de la biotransformación pueden adoptar las diferentes formas orgánicas del arsénico. El arsénico inorgánico en el medioambiente suele aparecer con estados de oxidación +3 o +5. La mayoría de los productos alimenticios plantados en la tierra suelen tener bajas concentraciones de arsénico total y por lo tanto el contenido de arsénico inorgánico también se presenta en bajas concentraciones, pero hay alguna excepción, una de las más significativas es el contenido de arsénico inorgánico en el arroz (que es la muestra que se va a analizar) ya que este tiene una concentración que esta entre 0.1 y 0.4 mg de arsénico/ kg de masa seca de arroz. Debido a la toxicidad tan alta que tiene el arsénico inorgánico estos niveles pueden provocar daños muy graves a la salud, dependiendo de la cantidad de arroz que se consume al día. (*EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Journal 2009; 7(10):1351. [199 pp.]. doi:10.2903/j.efsa.2009.1351.*).

➤ Arsénico orgánico

Los principales compuestos organoarsénicos que están presentes en la comida son los siguientes:

- Arsenobetaina: este compuesto orgánico se suele presentar a mayores concentraciones en pescados y mariscos. También se suele presentar en algunos alimentos terrestres pero la importancia es menor ya que las concentraciones en estos alimentos terrestres son mucho más pequeñas.
- Arsenoazúcares: esto compuestos orgánicos suelen estar a mayor concentración en algas marinas y en animales que se alimentan de dichas algas marinas por lo que no es de gran importancia en este trabajo ya que en el arroz apenas hay.
- Arsenolípidos: este grupo lo engloban todos los lípidos que contengan arsénico en su estructura y no nos interesa tampoco ya que la concentración de estos compuestos orgánicos del arsénico en el arroz es muy baja o nula y que estos se presentan a mayores concentraciones en peces.
- También pueden aparecer en los alimentos los siguientes compuestos orgánicos: ácido monometilarsónico (MMA(V)), ácido dimetilarsínico, óxido de trimetilarsina e ion tetrametilarsonio, metalotioneínas y fitoquelatinas.

Pero estos compuestos tampoco son de gran importancia en este trabajo ya que la muestra que vamos a analizar es arroz y en el arroz la concentración de estos es muy baja o nula.

(EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Journal 2009; 7(10):1351. [199 pp.]. doi:10.2903/j.efsa.2009.1351).

2.1.3 Toxicidad de los distintos tipos de arsénico

La toxicidad va a depender del estado de oxidación en el que se encuentre el arsénico y también del radical al que esté unido el arsénico. Los compuestos inorgánicos del arsénico son mucho más tóxicos que sus compuestos orgánicos. (*Gong et al., 2002*) La toxicidad va a ir disminuyendo a medida que aumenta el grado de metilación (*Leermakers et al., 2006*), pero hay una especie del arsénico que es una excepción y es la especie TETRA. Si nos fijamos en el estado de oxidación, las formas más tóxicas van a ser las trivalentes; por esto, el As(III) es la especie más tóxica del arsénico seguido del As(V) (*Le et al., 2004*). Esta alta toxicidad del As(III) se debe a que, en este estado, puede interferir en funciones enzimáticas esenciales y en procesos de transcripción celulares, con lo que esto provoca una serie de efectos adversos sobre la salud humana. La toxicidad de las especies trivalentes también se debe a que tienen una alta capacidad de interacción con los grupos sulfhidrilo que se encuentran en proteínas y enzimas que son ricas en residuos de cisteína. Estas uniones causan la desnaturalización de las proteínas y enzimas del interior de las células, llegando a provocar la muerte celular debido al aumento de especies reactivas de oxígeno (*Ahmad et al., 2000; Gebel, 2000; Jomova et al., 2011*). El As(V), aunque sea menos tóxico, puede sustituir al fosfato en el organismo interfiriendo en la transferencia de ADP para formar ATP quitándole a la célula la energía, mientras que la arsina produce hemólisis de las células sanguíneas (*Winship, 1984*).

El arsénico se va acumulando en el organismo y éste afecta a órganos, tejidos y sistemas. El efecto tóxico que provoca el arsénico en los seres humanos se conoce como arsenicosis y ésta depende de la cantidad de arsénico que ingiramos. La toxicidad va a depender tanto de la dosis de arsénico que tomemos como del plazo

en el que se tome dicha dosis por lo que si tomamos una gran dosis de arsénico en un corto periodo de tiempo es una exposición al arsénico aguda y si tomamos una dosis de arsénico baja en un largo periodo de tiempo sería una exposición al arsénico crónica. Si tomamos grandes cantidades de arsénico nos provocaría la muerte en pocas horas y si tomamos arsénico en pequeñas dosis durante largos periodos de tiempo se va produciendo un empeoramiento progresivo hasta la muerte. Es muy difícil de diagnosticar una muerte por arsénico. Los síntomas que suelen aparecer si ingerimos arsénico son hiperpigmentación, hiperqueratosis, vómitos, dolor de estómago y garganta, diarrea, problemas en el sistema nervioso y circulatorio, diabetes y cáncer. No obstante, el arsénico, paradójicamente, en pequeñas dosis se puede utilizar como medicamento para tratar algunos tipos de cáncer (*Kapaj et al., 2006; Mudhoo et al., 2011*)

2.1.4 Legislación sobre el arsénico en el arroz

El arsénico inorgánico tiene una toxicidad muy alta y en estos últimos años se ha detectado que el arroz especialmente está llegando a nuestras casas con altas concentraciones de arsénico inorgánico ya que en el arroz predomina el arsénico inorgánico frente al orgánico, por lo que el reglamento ha optado por introducir los límites máximos de concentración de arsénico que pueden contener ciertos alimentos como el arroz y todos los productos alimenticios que estén hechos de arroz. En la tabla 1 se puede observar los límites que establece la legislación.

Producto	Nivel máximo permitido de arsénico (inorgánico) (mg/Kg)
Arroz elaborado (arroz pulido o blanco), no sancochado	0.20
Arroz sancochado y arroz descascarado	0.25
Tortitas, obleas, galletitas y pasteles de arroz	0.30

Arroz destinado a la producción de alimentos para lactantes y niños de corta edad	0.10
---	------

Tabla 1: Nivel máximo de concentración de arsénico permitido en el arroz.

En la tabla 1 se puede observar las concentraciones máximas de arsénico inorgánico en alimentos (la suma de concentración de arsénico (III) y arsénico (V)) en ppm (mg/kg peso). Las concentraciones de arsénico en el arroz que he analizado no deben superar una concentración de 0.20 mg/kg peso de arroz ya que, en este trabajo de fin de grado se ha utilizado arroz elaborado (arroz pulido o blanco) (*Reglamento (CE) N° 1881/2006 modificado*).

2.1.5 Distribución del arsénico en el medioambiente

El arsénico se encuentra en el medioambiente debido a fuentes naturales y antropogénicas. El arsénico de forma natural, se encuentra en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, en aguas naturales ya que en éstas aparece debido a reacciones geoquímicas y por la actividad volcánica y por la volatilización del arsénico a baja temperatura también aparece arsénico en la atmósfera. También hay contaminación de arsénico antropogénica debido a que el arsénico tiene gran cantidad de aplicaciones industriales pero la mayoría de la contaminación antropogénica de arsénico se debe al empleo de combustibles fósiles y de las actividades mineras, en las que el arsénico es un subproducto en la extracción de algunos minerales.

➤ Suelos

El arsénico que está en el suelo, está formando parte de más de 245 minerales, pero en estos minerales no es el componente mayoritario. El 60% del arsénico que hay en el suelo se presenta como arseniato, un 20% como compuestos de arsénico y azufre y el otro 20% se presenta como arsenito, óxidos, silicatos y arsénico elemental. De los minerales que podemos encontrar en el suelo los que más contenido de arsénico tienen y los cuales se consideran menas de arsénico son el rejalgar, el oropimente y la arsenopirita. En otros tipos de compuestos también se pueden encontrar

concentraciones de arsénico significativas como son en óxidos y oxihidróxidos de hierro, manganeso y aluminio, silicatos, carbonatos y fosfatos (*Mandal y Suzuki, 2002*) o asociado a componentes orgánicos del suelo (*Mahimairaja et al., 2005*). Para que un suelo no se considere contaminado la concentración de arsénico debe estar entre 1 y 40 mg/Kg y en los sedimentos que se encuentran en el suelo los niveles de arsénico tienen que ser inferiores a 10 mg/Kg (*Mahimairaja et al., 2005*). Pero estas concentraciones suelen estar mucho más altas debido a la contaminación antropogénica como son los vertidos industriales, combustión de carburantes, fertilizantes, pesticidas, escombreras y balsas mineras, pero también suele aumentar por origen natural por las características geológicas y climáticas de la zona. Donde más contaminación hay por arsénico es en explotaciones mineras. Por esto, en las zonas mineras, el arsénico se puede quedar retenido en la roca o si hay un contenido en azufre alto y hay una exposición al aire en presencia de agua hace que se forme una disolución ácida que hace que el arsénico vaya a las aguas y suelos circundantes (*García-Manyes et al., 2002; Ng, 2005*).

Las especies predominantes en suelos y sedimentos suelen ser As(III) y As(V), el estado de oxidación dependerá del pH y de las condiciones redox. En suelos ácidos predominan los arseniatos de hierro y aluminio y en suelos alcalinos y calcáreos predominan los arseniatos de calcio (*Zhao et al., 2009; Mandal y Suzuki, 2002*).

También puede haber especies orgánicas del arsénico en el suelo, pero estas se presentan a concentración muy bajas ya que supondrían menos de un 5% del arsénico total que hay en el suelo (*Cullen y Reimer, 1989*) y suelen aparecer por procesos de biometilación de las especies inorgánicas que hay en el suelo llevado a cabo por los microorganismos que hay en el suelo mayormente (*Quaghebeur y Rengel, 2005*). También pueden aparecer por el empleo de pesticidas y herbicidas (*Huang et al., 2011*).

➤ Aire

El arsénico en la atmósfera aparece en concentraciones bajas, pero esta concentración aumenta tanto de forma natural como de forma antropogénica, el 70%

de arsénico que se libera a la atmósfera es de origen antropogénico y el 30% natural (*Nriagu y Pacyna, 1988*). El que proviene de forma natural procede de suelos, como polvo en suspensión, emisiones volcánicas, también se puede producir transferencia de arsénico del agua de mar y vegetación a la atmósfera como aerosoles salinos o por incendios forestales. Y de origen antropogénico procede de procesos de fundición de metales, combustión de carbón, madera y aceite, incineración de residuos urbanos etc (*ATSDR, 2007*).

En el aire el arsénico se encuentra como material particulado y este vuelve al suelo por deposición seca o precipitaciones. Si en la zona que se mide el arsénico en el aire no hay actividad antropogénica la concentración de arsénico es de 1 a 3 ng/m³ y si se mide en zonas que hay actividad antropogénica la concentración suele ser de 20 a 100 ng/m³ (*ATSDR, 2007*). El arsénico más predominante en el aire es el arsénico inorgánico ya que este se encuentra adherido a las partículas en suspensión que hay en el aire (*Mandal y Suzuki, 2002*). Dentro del arsénico inorgánico el más predominante es el arseniato, pero si en la zona que se mide la concentración de arsénico se están dando la quema de combustibles fósiles y actividad volcánica la predominante sería el arsenito.

El arsénico orgánico se puede presentar a bajas concentraciones en áreas donde se emplean pesticidas o que tienen mucha actividad microbiana (*Lewis, A.S. et al., 2012*).

➤ Agua

El arsénico en el agua se presenta como arsenitos y arseniatos (*Sharma y Sohn, 2009*). El estado de oxidación V predomina en condiciones oxidantes y en aguas menos oxigenadas suele aparecer mayormente el estado de oxidación III. Las especies orgánicas del arsénico suelen presentarse a menores concentraciones que las inorgánicas, pero esta va creciendo por las reacciones de metilación, recirculaciones, vertidos, etc. (*Mandal y Suzuki, 2002*).

La concentración de arsénico en el agua varía según la fuente y las propiedades geoquímica y niveles de concentración en el suelo que recorre dicha agua. El agua de

forma natural que presenta más arsénico son las aguas subterráneas. Y este nivel de arsénico debe estar por debajo de 10 µg/L. Este contenido en arsénico en las aguas subterráneas puede resultar peligroso para la salud humana ya que se usa para abastecer a la población. Este contenido de arsénico tan alto en aguas subterráneas se debe a la geosfera y a la atmósfera, a la movilización o retención de arsénico en la interacción entre las fases sólida y líquida y en el transporte de arsénico en el agua debido a la elevada capacidad de movilización en los valores de pH que tienen las aguas subterráneas (*Smedley y Kinniburgh, 2002; Nordstrom, 2002*).

En el agua de los ríos la concentración de arsénico se eleva a niveles de ppm, el intervalo más probable que se encuentra de arsénico en los ríos es 0.1-0.8 ppm, pero este puede aumentar por la composición del suelo por el que pasa el río. Las concentraciones elevadas en los ríos se dan más por las zonas que tengan un clima árido ya que se da procesos de saturación evaporativa, también se dan concentraciones altas por aportes de fuentes geotérmicas o aguas subterráneas que contengan mucho arsénico.

Las aguas de los lagos suelen tener la misma concentración de arsénico que tienen los ríos o inferior, pero ésta se puede aumentar a partir de áreas afectadas por aguas geotérmicas o por actividades mineras y también puede disminuir la concentración si el arsénico se adhiere a óxidos de hierro cuando las condiciones del agua sean neutras o un poco ácidas. En el agua de mar, la concentración de arsénico es baja a nivel de ppb y la especie termodinámicamente estable el agua de mar es el As(V) pero también hay una elevada concentración de As(III) debido a procesos de reducción biológica (*Smedley y Kinniburgh, 2002; Mandal y Suzuki, 2002*).

➤ Organismos terrestres

El contenido de arsénico en las plantas va a depender del tipo de suelo en el que se encuentren y del tipo o especie de planta. Las especies inorgánicas del arsénico son las que predominan en las plantas terrestres (*Francesconi y Kuehnelt, 2001*). Lo que puede aumentar la concentración de arsénico en muchas plantas es usar suelos y aguas de riego con altos contenidos de arsénico y esto conlleva que el alimento que

salga de dicha planta como por ejemplo el arroz que es la muestra a analizar contenga grandes cantidades de arsénico lo cual resulta muy peligroso para la salud humana (*Peralta-Videa et al., 2009*).

Normalmente las plantas y vegetales que se plantan en suelos no contaminados suelen tener una concentración de arsénico de 0.02 mg/Kg, pero el arroz es una excepción ya que puede llegar a tener una concentración de arsénico de 0.03-1 mg/Kg (*Pizarro et al., 2003; Sanz et al., 2005; Heitkemper et al., 2001 y 2009; Rahman y Hasegawa, 2011*). Pero estos niveles son para suelos no contaminados, si el suelo en el que están dichas plantas está contaminado estos niveles mencionados anteriormente aumentan considerablemente llegando a alcanzar niveles de arsénico por encima de los niveles permitidos por la legislación, por lo tanto, sería peligroso para la salud.

En el arroz, predomina el arsénico inorgánico; la concentración de éste dependerá de la zona donde esté cultivado ya que el suelo donde esté cultivado puede tener mayor o menor concentración de arsénico y del agua que se utilice en el campo de cultivo ya que el arroz al ser cultivado en campos inundados de agua, si el agua que se utiliza para ello tiene mucha contaminación por arsénico inorgánico la planta absorberá dicho arsénico y por lo tanto el arroz que recogemos de dicha planta puede llevar elevadas concentraciones de arsénico llegando incluso a superar los límites máximos impuestos por la legislación (*Geiszinger et al., 2002*).

2.2 El zinc

El zinc es clasificado como metal de transición, aunque a veces no lo sea, ya que el metal o su especie dispositiva presenta un conjunto orbital completo. Tiene cierto parecido con el magnesio y con el cadmio de su grupo, es el 23º elemento más abundante de la tierra y una de sus aplicaciones es el galvanizado de acero. Es un metal de color blanco azulado que arde en aire con llama verde azulada. En presencia de humedad en el aire se forma una capa superficial de óxido o carbonato básico que aísla el metal y lo protege de la corrosión. El zinc reacciona rápidamente con ácidos no oxidantes. Presenta gran resistencia a la deformación plástica en frío que

disminuye en caliente. También presenta el fenómeno de fluencia a temperatura ambiente. ([https://www.ecured.cu/Zinc#Efectos del Zinc sobre la salud](https://www.ecured.cu/Zinc#Efectos_del_Zinc_sobre_la_salud))

2.2.1 Historia

La palabra zinc viene del alemán para indicar el aspecto con filos dentados de la mineral calamina, luego fue asumido para el metal obtenido a partir de él, aunque también hay otras fuentes que consideran que viene de la palabra persa para piedra. Lo que más se ha utilizado son las aleaciones de zinc ya que se han utilizado durante siglos, que aparecían en piezas de latón datadas en 1000-1500 a.C y otros objetos con contenidos de hasta el 87% de zinc, pero debido al bajo punto de fusión y reactividad química el metal se evapora por lo que la naturaleza del metal no fue entendida antiguamente.

Ya antiguamente los romanos hacia 30 a.C ya sabían fabricar latón, el procedimiento que desarrollaron Plinio y Dioscórides era de calentar en un crisol una mezcla de cadmia con cobre, el latón obtenido era fundido o forjado para fabricar objetos. Hacia el año 1000 en India se llevó a cabo la fusión y extracción de zinc impuro en la obra de Rasarnava, posteriormente también se hizo en China y a finales del siglo XIV los indios ya conocían ya la existencia del zinc como metal distinto de los siete que ya se conocían en la antigüedad, y el zinc era el octavo metal.

Hacia 1248, Alberto Magno describe la fabricación de latón en Europa y en el siglo XVI ya se conocía la existencia del zinc. En 1546 Georgius Agricola observó que podía rascarse un metal blanco condensado de las paredes de los hornos en los que los minerales de zinc se fundían, el cual era un mineral denominado zincum. Más adelante se descubrió la extracción del zinc a partir del mineral verdadero la calamina del siguiente modo. En 1677 Johann Kunkel y más tarde en 1702 Stahl indicaron que al preparar latón con y el cobre y calamina, esta se reduce al estado de metal libre (zinc) y este fue aislado por Anton Von Swab en 1742 y por Andreas Marggraf en 1746. Este método de extracción hizo que naciera la metalurgia del zinc. En 1743, Bristol fundó la primera industria de fundición de zinc. Actualmente la técnica de flotación del sulfuro

de zinc es la que se utiliza para la obtención del metal zinc a escala industrial. ([https://www.ecured.cu/Zinc#Efectos del Zinc sobre la salud](https://www.ecured.cu/Zinc#Efectos%20del%20Zinc%20sobre%20la%20salud))

2.2.2 Toxicidad del zinc

Muchos alimentos contienen ciertas concentraciones de zinc y el agua potable también tiene ciertas concentraciones de zinc. La concentración de zinc en agua puede aumentar si ésta es almacenada en tanques de metal. Las fuentes industriales o los emplazamientos para residuos tóxicos pueden ser la causa de la presencia de zinc en el agua potable llegando a niveles que causan problemas. El zinc es un elemento esencial para la salud humana, pero a niveles traza. Si en el cuerpo tenemos poco zinc, podemos experimentar una pérdida del apetito, disminución de la sensibilidad, el olor y el sabor, pequeñas llagas y erupciones cutáneas.

Elevadas cantidades de zinc en el cuerpo puede causar graves problemas de salud, como son úlcera de estómago, irritación de piel, vómitos, náuseas y anemia; también puede dañar el páncreas y alterar el metabolismo de las proteínas y causar arterioesclerosis. Las exposiciones prolongadas al clorato de zinc pueden causar desordenes respiratorios. También puede dañar a niños que no han nacido o a los recién nacidos, si la madre tiene altos niveles de zinc en el cuerpo ya que éste pasa a los niños a través de la sangre si no han nacido o a través de la leche si éstos ya han nacido. ([https://www.ecured.cu/Zinc#Efectos del Zinc sobre la salud](https://www.ecured.cu/Zinc#Efectos%20del%20Zinc%20sobre%20la%20salud))

2.2.3 Legislación sobre el zinc en el arroz

El zinc es esencial para la salud humana pero también puede ser perjudicial para la salud humana si este se encuentra en nuestro cuerpo a altos niveles de concentración. La normativa establece el siguiente nivel máximo permitido de concentración de zinc en arroz (Tabla 2) (*Reglamento (CE) N° 1881/2006 modificado*).

Producto	Nivel máximo permitido de zinc (mg/Kg)
Arroz (Producto final)	50

Tabla 2: Nivel máximo de concentración de zinc permitido en el arroz.

2.2.4 Distribución del zinc en el medioambiente

El zinc se desplaza por el entorno por medio de un proceso que se denomina ciclo natural. Las rocas y el suelo que contienen zinc se erosionan por la lluvia, la nieve, el hielo, el calor del sol y el viento. Después de que se erosionen el viento y el agua transportan pequeñas cantidades de zinc hasta los lagos, ríos y mares, donde, o se deposita en forma de sedimentos o bien continúa desplazándose. A este ciclo continuo del zinc en el medioambiente también contribuyen las erupciones volcánicas, incendios forestales, tormentas de arena o aerosoles marinos. Los organismos se han ido adaptando al zinc presente en el entorno y lo han utilizado para ciertos procesos metabólicos.

La concentración de zinc en la litósfera es de entre 10-300 mg/Kg y en los ríos la concentración de zinc suele estar entre 10-200 µg/L. Y en otoño se produce un aumento de la concentración de zinc en suelo y agua debido a la caída de las hojas. Las emisiones de zinc a la atmósfera vienen dadas por la sal marina y por el movimiento de las partículas de polvo en el aire mayormente. También contribuyen a la emisión de zinc a la atmósfera los incendios forestales y los volcanes en menor medida. Las emisiones de zinc naturales a la atmósfera son de 5.9 millones de toneladas métricas anuales y las emisiones de zinc antropogénicas a la atmósfera son de 57000 toneladas anuales. Como se observa, la emisión de zinc a la atmósfera en gran parte es de manera natural a partir de las fuentes ya mencionadas.

El zinc es un elemento esencial para todas las formas de vida, que desempeña un papel fundamental en varios procesos biológicos. Por lo tanto, debe estar presente en el medio ambiente siempre ya que se genera de forma natural y por esto no se puede eliminar del medioambiente ya que su eliminación tendría efectos perjudiciales en el ecosistema. Si la concentración de zinc se eleva mucho más que los niveles de concentración esperables, se debe a la actividad antropogénica, como pueden ser: efluentes municipales e industriales, impurezas de origen histórico, actividades mineras, geológicas y fuentes difusas. Las características químicas y físicas específicas que presente cada entorno y los organismos que se encuentren en el lugar

correspondiente van a influir en la concentración de zinc en agua, sedimentos y suelos.

2.3 El Cadmio

El cadmio se encuentra en rocas sedimentarias y magmáticas, el sulfuro y óxido de cadmio son insolubles mientras que el cloruro y el sulfato son solubles y tiende a acumularse en depósitos de arcilla. La biodisponibilidad del Cd aumenta a pH ácido ya que la adsorción del Cd en el suelo se incrementa con la alcalinidad (*Kabata-Pendias y Pendias, 1984; Andreu, 1991*). Es uno de los metales más contaminantes debido la alta utilización que tiene y a su persistencia en el medio ambiente. Se utiliza para la fabricación de pigmentos, en baterías de Ni-Cd, en aleaciones con Pb para fabricar fusibles de sistemas automáticos etc... (*U.S. Geological Survey, U.S. Department of the interior, 2008*). Las sales de Cd se utilizan en fotografía y en la fabricación de fuegos artificiales. También se utiliza en forma de metal u oxido para recubrir el hierro o el acero para protegerlos de la corrosión y también tiene un isótopo (^{113}Cd) que se utiliza en reactores nucleares para la obtención de energía. Éste se encuentra en alimentos, agua y aire y su concentración aumenta por la contaminación de las industrias que lo tratan. Es muy peligroso si se inhala ya que se deposita en los alveolos pulmonares desde los cuales son absorbidos por el organismo (*US EPA, 2005a, 2007a*). Los arrozales y aguas que estén cercanos a extracciones mineras de cadmio suelen ser los que más contaminación presenten (*Figueras, 2009*).

2.3.1 Historia

El cadmio fue descubierto por el químico alemán Friedrich Stromeyer en 1817. Su nombre proviene del latín del mineral cadmia que en español es la calamina, uno de los minerales de donde se extrae el cadmio. Fue descubierto en impurezas de carbonato de zinc. Las impurezas procedían de una actividad industrial de una fábrica de Schonebeck, donde se observó que cuando se disolvían con ácido daba un metal al cual se le atribuyó el nombre de cadmio (*Saez & Palacios, 1895*).

El cadmio es uno de los agentes más tóxicos. El cadmio se bioacumula, es muy persistente en el medio ambiente y se puede transportar a grandes distancias a través

del viento y del agua. Como se obtiene como subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y del plomo, utilizando sulfuro de cadmio, en este proceso se forma óxido de cadmio, un compuesto de elevada toxicidad (*Ramírez, 2002*). El cadmio constituyó uno de los desastres más importante que ocurrió en Toyama (Japón) por una producción excesiva de cadmio. Esto provocó la contaminación de todas las aguas alrededor de la industria y dio origen a la enfermedad Itai-Itai. Ya que esta agua contaminada se utilizaba para el regadío de arrozales y por lo tanto la población se abastecía de este arroz, que estaba contaminado en niveles muy altos (*Repetto Jiménez & Repetto Khun, 2010*).

2.3.2 Toxicidad del cadmio

El cadmio es un elemento tóxico que se encuentra en gran parte de los alimentos que ingerimos. Normalmente se puede ingerir en unos niveles cercanos al máximo tolerable. El órgano que más se ve afectado por ingerir cadmio es el riñón, si se ingiere una cantidad de 200 ppm de cadmio puede causar daños severos en los riñones. Con el tabaco se inhala dicho humo el cual lleva el cadmio y este llega a los pulmones de los cuales pasa a la sangre y a través de la sangre llega a todo el cuerpo incrementándose los efectos que tiene el cadmio contra el organismo. Otra fuente de contaminación de cadmio son las industrias que trabajan con cadmio contaminan el aire alrededor de las mismas y las personas que están cerca de ellas o trabajando en las mismas dañan severamente sus pulmones.

El paso del cadmio a través del organismo es el siguiente, el cadmio a través de la sangre llega al hígado, donde se une a proteínas, dando lugar a proteínas que llegan hasta los riñones. El cadmio se empieza a acumular en los riñones, afectando a la filtración de sustancias. Esto hace que se excreten proteínas que son esenciales para nuestro organismo lo que produce un daño grande en los riñones que afecta a todo el cuerpo. El cadmio se queda un gran tiempo acumulado en los riñones hasta que es excretado por lo tanto esto provoca distintos síntomas como son diarreas, vómitos, dolor abdominal, infertilidad, fracturas óseas, desordenes psicológicos, daños en el ADN, cáncer, problemas inmunológicos, etc.

El cadmio también afecta al medioambiente. Los ríos se ven contaminados por la descomposición de las rocas; el aire se contamina por las erupciones volcánicas, fuegos forestales y también a través de la actividad humana con las industrias que trabajan con cadmio. Todas estas fuentes hacen también que el cadmio se filtre a través del suelo, pero también hace que pase esto la fabricación y producción de fertilizantes artificiales. El cadmio también se acumula fácilmente en mariscos y peces siendo más resistentes al cadmio las especies de agua salada.

<https://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/el-cadmio-y-su-toxicidad>

2.3.3 Legislación sobre el cadmio en el arroz

El reglamento nº 1881/2006 indica el contenido máximo permitido de cadmio que pueden contener los alimentos. El contenido máximo de cadmio permitido en arroz se muestra en la tabla 3 (*Reglamento (CE) nº 1881/2006 modificado*)

Producto	Nivel máximo permitido de cadmio (mg/Kg)
Granos de arroz	0,20

Tabla 3: Nivel máximo de concentración de cadmio permitido en arroz.

2.3.4 Distribución del cadmio en el medioambiente

El cadmio tiene la característica de bioacumularse tanto en organismos vertebrados e invertebrados, en los seres humanos se nos acumula tanto en el hígado como en los riñones, con efectos muy perjudiciales para la salud. También se bioacumula en plantas (como por ejemplo una planta de arroz) y algas. El cadmio se distribuye por el medioambiente de la siguiente forma y por los siguientes medios.

➤ Suelos

La presencia de cadmio en el suelo se debe a la actividad humana y también a la naturaleza ya que éste puede presentarse en el suelo debido a la meteorización de la roca madre, puede llegar al suelo desde la atmósfera o también por el uso de

fertilizantes fosfatados y biosólidos (*Ramirez,2002*). El cadmio se encuentra de forma insoluble en el suelo y este se mantiene fijo en un mismo sitio hasta que éste forma un complejo ya soluble (a través de reacciones heterogéneas) y facilita la incorporación de cadmio en el suelo por lo tanto se alcanzan grandes cantidades de cadmio en el suelo y supone un peligro importante para el medioambiente (*Bautista, 1999*).

El cadmio una vez está en el suelo y se ha solubilizado sufre una serie de reacciones que modifican su estado, convirtiéndose en complejos menos solubles que hacen que el cadmio quede retenido en el suelo. Según la forma química que adopte el cadmio va tener distinta movilidad y biodisponibilidad en sistemas de agua y suelos, también va a depender del pH y por la presencia de cationes y aniones orgánicos e inorgánicos que se encuentran en el suelo (*Cullen y Maldonado, 2013*).

Los valores de cadmio se mantienen en un intervalo de 0,001 a 0,5 mg/Kg, en cuyos intervalos no presenta un poder toxicológico elevado, pero cuando se produce un incremento del nivel de cadmio en el suelo si adquiere un potencial tóxico elevado. En un suelo ácido hay un mayor incremento en el intercambio de cadmio permitiendo el paso de cadmio a la biota y un suelo básico hace que disminuya la movilidad del cadmio y precipita en el mismo quedando de manera insoluble. (*Badillo, 1985*). Y a mayor contenido de materia orgánica hay en el suelo aumenta la fijación del cadmio en el suelo y por lo tanto también aumenta la capacidad de intercambio iónico lo que facilita que este sea absorbido por la vegetación (como pueden ser los arrozales). El cadmio cuando cumple estas condiciones que aumentan su solubilidad en el suelo y por lo tanto su intercambio iónico hace que sea absorbido por la vegetación pasando así a la cadena trófica y el cadmio se concentra en tallos y raíces que son las hiperacumuladoras y que se pueden llegar a utilizar para la recuperación de suelos contaminados (*Castillo, 2005*).

➤ Atmósfera

En la atmósfera, el cadmio se puede detectar y determinar una vez precipita. El nivel de concentración en la atmósfera de cadmio suele ser muy alto.

El cadmio se deposita en forma de polvo y el transporte a los diferentes medios ambientales se lleva a cabo a través del aire, depositándose en la tierra donde es absorbido o retenido por las partículas del suelo. Se puede depositar por vía seca o por vía húmeda que por vía húmeda sería por las precipitaciones o por la humedad del ambiente. La deposición de por vía húmeda supone un alto porcentaje de la deposición de cadmio sobre la atmósfera que consiste en que pequeñas partículas y los aerosoles de cadmio que se encuentran en el medio pueden sufrir una solubilidad producida por la lluvia o por vapor de agua. El cadmio que se encuentra disuelto en el suelo es mucho más tóxico ya que presenta una mayor movilidad y por lo tanto puede pasar a formar parte de plantas y producir una mayor contaminación de las aguas subterráneas o superficiales con una mayor facilidad (*Cullen & Maldonado, 2013 y Repetto & Camean, 1995*).

El movimiento y deposición del cadmio en la atmósfera va a depender del Ph, el tipo de suelo en el que se deposita el cadmio, las especies vegetales en las que se va a depositar y también la capacidad para formar complejos con los elementos del medio, y todo esto hace que pueda aparecer su forma dañina y producir unos efectos de contaminación mayores en la atmósfera (*Lopez-Artiguez & Repetto, 1995*).

➤ *Agua*

La cantidad de cadmio en aguas superficiales y subterráneas va a aumentar con el aumento de la actividad industrial. La actividad que más contaminación por cadmio provoca en las aguas es la minería ya que se utiliza agua para llevar a cabo dicha actividad o también por el agua de la lluvia que pasa por las zonas mineras arrastrando minerales, que llevan cadmio (*Friberg, 1992*).

El cadmio en el agua se puede presentar como varias especies químicas con una diferenciación entre agua dulce y agua salada. En aguas dulces el cadmio se encuentra en forma de su ion libre y la solubilidad del mismo está determinada por el Ph, la dureza y los complejos solubles uniéndose a materia particulada pero en el caso de que el agua tenga un medio alcalino el cadmio adquiere formas insolubles actuando como carbonato. Y en agua salada el cadmio forma un complejo con el cloro debido a

la cantidad tan grande de sales que presentan estas aguas (*Repetto & Camean, 1995 y Badillo, 1985*).

El cadmio en agua dulce se encuentra con un estado de oxidación +2 y antes de llegar al mar, agua salada, este sedimenta y queda retenido en aguas costeras y estuarios aumentando la concentración de cadmio en estos establecimientos que en el interior de las zonas oceánicas. La concentración media que contiene los ríos es de 0.08 mg/L de cadmio (*Cullen & Maldonado, 2013 y Badillo, 1985*).

El agua de los mares el cadmio que contiene proviene de los ríos o por deposición del cadmio que se encuentra en la atmósfera. La concentración de cadmio en los océanos varía según la profundidad a mayor profundidad mayor será dicha concentración debido a que existe un gradiente vertical. Este gradiente está determinado por la actividad que ocurre en la superficie en la que el cadmio se encuentra disuelto y puede ser incorporado al medio por las especies, por la presencia de viento, o por flujos de agua que hacen que la concentración de cadmio sea menor en las zonas superficiales (*Cullen & Maldonado, 2013*).

2.4 El plomo

El plomo está en las rocas magmáticas y en sedimentos arcillosos a una concentración de entre 10-40 mg/Kg y en rocas intrusivas y en sedimentos calcáreos está a una concentración por debajo de 10 mg/Kg. En el suelo lo encontramos con un estado de oxidación +2 desplazando a las bases de cambio divalentes. Es muy persistente e inmóvil en el suelo si se encuentra como haluro, hidróxido, óxido, carbonato, sulfato. (*Silviera, 2003*) Cuando se encuentra en el suelo pasas de sus formas solubles a los compuestos que son insolubles. El plomo también puede formar compuestos con materia orgánica y las arcillas los cuales limitan la movilidad del plomo. El plomo está más biodisponible en suelos ácidos y con poco contenido de materia orgánica ya que aumenta la solubilidad de este en el suelo. Su presencia en el suelo también va a depender del pH, si el pH está por encima de 5 se forman complejos organometálicos de plomo. Solo una pequeña parte del plomo que está presente en el suelo está como compuesto soluble en agua. Y algunas de las fuentes naturales de plomo son las

emisiones volcánicas, el humo de incendios forestales y de los aerosoles de sales marinas (*Andreu, 1991; Galán y Romero, 2008*).

Algunas de las aplicaciones del plomo son las siguientes: Se utiliza para la fabricación de TV, acumuladores, forros para cables, pigmentos, elementos de construcción, como munición, anticorrosivo del acero, en fundiciones, antes se utilizaba también como plaguicida contra insectos, se utiliza también como blindaje contra radiación en máquinas de rayos X, soldaduras, en tuberías de plomo, tintes para el cabello etc. (*Galán y Romero, 2008*).

El plomo es muy peligroso para los organismos vivos si se ingiere ya que se deposita en los huesos e incluso a pequeñas concentraciones provoca graves mutaciones que consisten en extremidades más largas, deformidades, comportamiento agresivo y automutilaciones. Y en seres humanos provoca saturnismo que es la alteración de la biosíntesis de hemoglobina, se bloquea el transporte de oxígeno y anemia, daños en el cerebro y en riñones, también provoca alteraciones en el comportamiento, disminuye la calidad del esperma abortos y descalcificación de los huesos al intercambiarse por el Ca^{2+} óseo. A concentraciones elevadas puede provocar la muerte. Y la principal vía de exposición para la población es la ingesta y la segunda la inhalatoria (*US EPA, 2005c*).

2.4.1 Historia

Los egipcios fueron los primeros en conocer el plomo y se obtuvo junto con el hierro y la plata. Dos milenios antes de Cristo ya se sabía fundir plomo en la China y la India y ya se empezó a utilizar 4 siglos antes de Cristo. La plata y el plomo se descubrieron juntos ya que estos aparecen en la galena argentífera, y tanto la galena o la argentita se conocieron en Asia Menor y por lo tanto Asia Menor tenía todo el monopolio de la producción de plomo y plata ya que estos se obtenían a partir del mineral mediante tostación que consiste en añadir carbón de leña como combustible, el cual también actúa como reductor, la lejía obtenida al realizar esto se sometía a copelación para recuperar la plata y del sobrante se recuperaba en forma secundaria el plomo, con reducción de carbón.

El método de copelación permitió difundir el uso del plomo, la copelación constituye uno de los primeros procesos metalúrgicos, en el que la producción de plata, como producto primario, presenta un deshecho utilizable, a manera de subproducto, de esta manera se produjo la difusión del plomo, gracias a la explotación de la plata y como el plomo tenía un fácil manejo y una alta resistencia a la corrosión contribuyó a que se utilizase. La plata y el plomo se difundieron rápidamente por la civilización griega a través de las minas de Laurion, que contribuyeron grandemente al progreso de Atenas. Más adelante en una proyección minera de Roma aumentó el uso del plomo en todos los sectores tecnológicos y por esto ahí fue cuando empezaron las primeras perturbaciones ambientales debidas al plomo.

La fabricación de plomo en Europa comenzó mucho más tarde, siendo el siglo en el cual el plomo apareció en Europa, el siglo VI a.c. En Babilonia durante el reinado del rey Hammurabi el plomo se obtenía en grandes cantidades y durante muchos años se confundió el plomo con el estaño. Luego también se abrieron minas de plomo en España, fueron los griegos con sus colonias y los fenicios con sus factorías, que posteriormente durante la dominación de España por los romanos, estos romanos explotaron estas minas ya que estos utilizaban el plomo ampliamente para realizar vajillas, varitas para escribir y principalmente para elaborar tubos para despazar agua por los acueductos de plomo, también utilizaban plomo para su línea de desagües. Y también utilizaban el mineral de plomo para la elaboración de blanco de plomo. El principal abastecedor de plomo era la Isla de Rodas y el proceso para la fabricación del plomo era y es el siguiente:

- Sumergir pedazos de plomo en vinagre
- Hervir por un largo tiempo la mezcla
- Y ya se obtiene el acetato de plomo, que se utiliza para recubrir las viviendas y edificaciones el cual tiene una apariencia de polvo blanco

Más adelante en un incendio que se produjo en el puerto de Pireo se obtuvo por primera vez el mineral minio ya que se observó que en los barriles con blanco de plomo también se halló un cuerpo de color rojo que era el minio. Luego en la edad media los germanos extrajeron el plomo del mineral minio. En Rusia el plomo se

conocía desde hace muchos siglos y su producción la utilizaban como carácter artesano hasta el siglo XVIII pero tras ese siglo ya se inventaron las armas de fuego hechas con plomo y por lo tanto ya empieza a utilizarse el plomo para la fabricación de proyectiles y en la actualidad es muy importante ya que el 90% de los proyectiles contienen plomo tanto de forma directa como indirecta.

Cuando ya llegó la revolución industrial y la disponibilidad de energía a bajo costo, produjeron una mayor expansión de la producción de plomo y sus compuestos, también se amplió las aplicaciones del plomo como material de construcción y también adquirió gran importancia como producto químico en la industria química. Por último, la producción de plomo deja algunos contaminantes que envenenaron la atmósfera y provocaron muchas víctimas por enfermedades ocupacionales que son los residuos de plomo y azufre. El plomo es un elemento químico precursor en el estudio de la química, junto con el oro, plata, hierro, carbono, cobre, mercurio y azufre. (*Julio, U.L. Estudio sobre la presencia de plomo en el medio ambiente de Talara. Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química, 2003*).

2.4.2 Toxicidad del plomo

El plomo se introduce en el organismo por vía respiratoria y gastrointestinal. Cuando el plomo entra en el torrente sanguíneo, este se acumula dentro de los glóbulos rojos y este interfiere en la síntesis del grupo hemo ocasionando anemia. Luego a largo tiempo se redistribuye por los distintos órganos y tejidos alterando el sistema nervioso, hematopoyético, cardiovascular, reproductivo y renal. Después ya finalmente se deposita en tejidos duros donde permanece acumulado durante toda la vida. El plomo es teratógeno que consiste en que puede atravesar con facilidad la barrera placentaria encontrándose concentraciones comparables del metal en la sangre de la madre y del recién nacido.

Las mujeres embarazadas son más vulnerables a los efectos neurotóxicos del plomo. Y también lo son los niños ya que se llevan las manos y objetos a la boca y también porque tienen una mayor absorción y una menor excreción del plomo con respecto a

los adultos y por la inmadurez de su barrera hematoencefálica. Bajos niveles de exposición al plomo pueden provocar una disminución del coeficiente intelectual y un deficiente desarrollo neurológico, lo cual lleva a problemas de comportamiento, trastornos de atención e hiperactividad.

El mecanismo tóxico del plomo viene dado por 3 modalidades:

- Compite con metales esenciales en sus sitios de inserción
- Afinidad por los grupos sulfhidrilos de las proteínas lo que provoca una alteración de la forma y función de las proteínas
- Alteración del transporte de iones esenciales

La interferencia del plomo ocurre en algunas etapas enzimáticas de la biosíntesis del grupo Hemo como ya he comentado anteriormente, en la utilización del hierro y en la síntesis de globulina en los eritrocitos. El plomo provoca la inhibición de la enzima deshidratasa del ácido delta aminolevulínico y de la hemosintetasa. Otra interferencia que provoca el plomo es la alteración de la enzima sintetasa del ácido delta aminolevulínico y la inhibición de las enzimas de la transformación del coproporfirinógeno III en protoporfirina IX. Con todo esto se llega a diversos grados de anemia cuando se alcanzan unos niveles de plomo en sangre de unos 50 mg/dl.

Por último, los niveles ambientales de plomo y las alteraciones que se asocian a la exposición del mismo pueden ser controlados mediante la implementación de políticas de salud pública apropiadas. Hay que establecer y reducir las fuentes primarias de exposición al plomo, para elaborar estrategias de prevención y seguimiento e implementar medidas dirigidas a identificar pacientes en riesgo. (Fontana Daniela et al. Intoxicación por plomo y su tratamiento farmacológico. Revista de Salud Pública, (XVII) 1:49-59, abr. 2013; <http://al-quimicos.blogspot.com/2007/05/toxicidad-del-plomo.html>)

2.4.3 Legislación sobre el plomo en el arroz

El reglamento de la Unión Europea nº 1881/2006 fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. El contenido máximo de

plomo permitido en el arroz se muestra en la tabla 4 (Reglamento (CE) N° 1881/2006 modificado)

Producto alimenticio	Nivel máximo permitido de plomo (mg/Kg)
Cereales (arroz), legumbres y legumbres secas	0,20

Tabla 4: Nivel máximo de concentración de plomo permitido en el arroz

2.4.4 Distribución del plomo en el medioambiente

➤ Suelos

El suelo es contaminado por depósito de partículas del aire y por el agua contaminada por las actividades industriales. Los suelos urbanos se suelen contaminar a partir del desgaste de las pinturas con plomo de las casas y los suelos agrícolas se contaminan a partir de plaguicidas con contenido de plomo. Las concentraciones de un suelo no contaminado son de entre 5-25 mg/Kg y en un suelo contaminado se suelen encontrar concentraciones de plomo de hasta 8 g/Kg. Puesto que el plomo no se disipa, se biodegrada o decae y cuando se deposita en el suelo puede ser una fuente de exposición contaminante a largo plazo. El plomo queda inmóvil en el componente orgánico del suelo quedando retenido en capas superiores de los suelos no alterados o también en capas profundas cuando el suelo se ha removido. (*Determinación de la concentración de plomo en suelos de lima metropolitana y su repercusión en la contaminación ambiental. Br. Nolasco Macollunco Gladis. Tesis para optar el título de Químico Farmacéutico. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú. 2001.*)

El plomo en el suelo se comporta de la siguiente manera:

- Al aumentar la materia orgánica y coloides inorgánicos, aumenta la interacción del plomo con el suelo.
- Al disminuir el pH disminuye la interacción del plomo con el suelo
- Al disminuir la interacción con el suelo aumenta la solubilidad del plomo en el suelo y se puede llegar a contaminar los acuíferos.

Para reducir la contaminación por plomo en el suelo se añade fosforo al suelo para cambiar el plomo de su composición nociva, el fosforo es un elemento que se encuentra rápidamente en los fertilizantes. Su efecto doble en el suelo es el siguiente:

- Fija el plomo en el suelo neutralizando su desplazamiento de las aguas subterráneas.
- Reduce la biodisponibilidad del plomo, esto consiste en que si se ingiere suelo contaminado por plomo y este lleva también fosforo el plomo pasará a través del cuerpo sin ser absorbido por el cuerpo.

(<http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/news/news092004-s.htm>)

➤ *Agua*

El agua se transforma en una fuente de contaminación para el ecosistema y para el hombre, según sea contaminada por las actividades antropogénicas. El contenido de plomo aguas de ríos y lagos es de entre 1-10 µg/L. El agua se puede contaminar en su fuente de origen o durante la distribución de la misma por las tuberías de plomo. El plomo no es una fuente principal en el agua potable de envenenamiento, pero esta cantidad que tiene el agua de plomo puede aumentar y esto constituye un riesgo especialmente para niños que fórmulas de bebé y jugos que se mezclan con agua que venga contaminada por plomo. Los niños que están expuestos al plomo suele ser mayormente por el agua que proviene de las tuberías de plomo.

El plomo se comporta en el agua de la siguiente forma:

- La solubilidad del plomo en el agua depende del tipo de compuesto que este formando este. Los de baja solubilidad son los carbonatos, fosfatos y sulfatos y los de alta solubilidad en agua son acetatos y nitratos.
- Los que son insolubles en agua pueden adherirse a las partículas suspendidas y a los sedimentos.
- Y si se disminuye el pH disminuye la interacción del plomo con los sedimentos y aumentaría la presencia de plomo en el agua.

(Determinación de la concentración de plomo en suelos de lima metropolitana y su repercusión en la contaminación ambiental. Br. Nolasco Macollunco Gladis. Tesis para

optar el título de Químico Farmacéutico. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú. 2001.)

➤ Aire

El 50% del plomo emitido al aire por fuentes antropogénicas corresponde a los vehículos que usan gasolina con aditivos de plomo. Las concentraciones de plomo en el aire varían significativamente con respecto a la distancia a la fuente contaminante. Las concentraciones mínimas de plomo en aire suelen ser de $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En áreas rurales cercanas a ciudades se han encontrado concentraciones de $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y en ciudades con actividad industrial y vehicular importante la concentración de plomo en aire suele estar entre $1-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y ya en zonas cercanas a fundiciones el aire puede contener una concentración en torno a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. El plomo que se encuentra en la atmósfera tiene mucha importancia a nivel de contaminación global del ambiente y en el aporte de plomo al organismo humano. (*Determinación de la concentración de plomo en suelos de lima metropolitana y su repercusión en la contaminación ambiental. Br. Nolasco Macollunco Gladis. Tesis para optar el título de Químico Farmacéutico. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú. 2001.*)

2.5 Metodología para la determinación de trazas de metales en alimentos

Para la determinación de trazas de metales en alimentos se suele combinar una digestión ácida asistida por microondas en recipiente cerrado, seguida de la etapa de determinación mediante la técnica ICP-MS.

- La digestión ácida asistida por microondas es uno de los procedimientos estándar en la preparación de muestras para el análisis elemental en química analítica. La muestra es calentada en vasos cerrados transparentes a las MW junto con los ácidos recomendados. La temperatura máxima de trabajo normalmente está entre $180-220^\circ\text{C}$ dependiendo del tipo de muestra. A esta temperatura se produce la degradación parcial o completa de la muestra. Los reactivos más utilizados para la mineralización de las muestras en el horno de microondas son: Ácido nítrico, ácido clorhídrico y agua oxigenada. Su elección depende del origen de la muestra. El resultado tras la digestión es una disolución acuosa ácida de la muestra, adecuada

para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas. La gran ventaja de la digestión con horno microondas frente a la digestión en vaso abierto convencional es la posibilidad de controlar de forma precisa parámetros como la presión o la temperatura, o la posibilidad de digerir la muestra en tiempos muy reducidos, ya que la velocidad de calentamiento dentro del horno es muy alta. (<https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/digestion-con-horno-microondas.html>)

- La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión y bajos límites de detección, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos etc. La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte, obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (Cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa. (https://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html).

2.6 Antecedentes en la determinación del contenido de As, Cd, Zn y Pb en el arroz

En las tablas 5 y 6 se recoge la información procedente de estudios previos en muestras de arroz de distintas especies, genomas y países realizados por estos autores Shuli Jiang, Chunhai Shi y Jianguo Wu.

Especies	Genomas	Localización	Muestras
O. punctata	BBCC	Kenia	1
O. eichingeri	BBCC	Sri Lanka	2
O. eichingeri	BBCC	Uganda	3
O. eichingeri	BBCC	Uganda	4
O. eichingeri	CC	Sri Lanka	5

Tabla 5: Información de las muestras de arroz analizadas por otros autores

Muestras	[As](ppm)	[Cd](ppm)	[Zn](ppm)	[Pb](ppm)
1	0.07505	0.04861	28.07	0.07436
2	0.29770	0.02054	32.35	0.16691
3	0.22566	0.02608	44.10	0.04693
4	0.26642	0.04408	35.95	0.08710
5	0.25498	0.10306	46.54	0.04118

Tabla 6: Concentración de As, Cd, Zn y Pb en el arroz analizado por otros autores (*Shuli Jiang et al. International Journal of Food Sciences and Nutrition, August 2009; 60(S1): 139-147*).

3. OBJETIVOS

Este proyecto tiene como objetivos los siguientes:

- Evaluar la concentración de los principales metales pesados en arroz (As, Cd, Zn y Pb)
- Verificar si el arroz que se comercializa en España cumple los rangos de concentración de metales pesados permitidos por el reglamento de la Unión Europea
- Estudiar si existen diferencias relevantes entre concentraciones de metales pesados para arroces de diferentes marcas comerciales

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Material y reactivos

- Ácido nítrico 65%
- Peróxido de hidrógeno 30%
- Agua desionizada de alta pureza
- Muestras de arroz molidas a harina de arroz
- 21 matraces aforados de 50 mL de plástico
- Gradilla de aluminio
- 2 probetas de vidrio de 5 mL
- 1 probeta de vidrio de 10 mL
- Espátula para pesar con precisión
- Tubos falcon de plástico
- Balanza analítica con una precisión de ± 0.0001 g
- Tubos de PFA transparentes a las ondas microondas
- Equipo de microondas de la marca CEM, modelo Mars Xpress
- Espectrómetro de masas ICP Agilent 7900

4.2 Procedimiento de análisis de las muestras de arroz

Las muestras fueron recolectadas de varios supermercados de la provincia de Jaén, cuyas marcas son las siguientes: Aliada (origen: Madrid), fallera (origen: Silla(Valencia)), eliges (origen: Alcobendas(Madrid)), día (origen: Las Rozas(Madrid)), coviran (origen: Oliva(Valencia)), Carrefour (origen: Madrid), embajador (origen: Albalat de la Ribera(Valencia)), alteza (origen: Almassera(Valencia)), hacendado (origen: Massanassa(Valencia)), corte inglés (origen: Amposta(Tarragona)), SOS (origen: Algemesí(Valencia)), gourmet (origen: Vilamalla(Barcelona)), campo largo (origen: Almassera(Valencia)) y brillante (origen: San Juan de Aznalfarache(Sevilla)). En total se han estudiado 14 muestras de arroz, tanto de marca blanca como de firmas específicas.

El tratamiento de estas muestras se llevó a cabo de la siguiente forma: se tomó una fracción de 250 g de cada una de las muestras de arroz y se fue moliendo en un molino de bolas de ágata y de cada una de las muestras una vez molidas se iba pesando 0,5 g con una precisión de ± 0.0001 g. Después estos 0,5 g de harina de arroz se someten

a una digestión ácida asistida por microondas. Cada muestra (0.5 g) se introduce en tubos de perfluoroalcoxi (PFA) (transparente a la radiación microondas) y a cada tubo de cada muestra y al blanco preparado por duplicado, se les agrega una mezcla de 5 mL de HNO_3 (65% de riqueza), 2 mL de disolución 30% H_2O_2 y 1 mL de agua de alta pureza desionizada. La presencia de esta agua desionizada de alta pureza en la mezcla de mineralización ayuda a prevenir la evolución de gases como consecuencia del alto contenido de carbohidratos en el material que utilizamos. Luego, los tubos de PFA se sellan y se someten al ciclo de digestión asistida por microondas. El programa de digestión se va a realizar en un microondas de la marca CEM, modelo Mars Xpress, cuyo programa consta de los siguientes pasos: calentar los tubos de las muestras y blancos 5 minutos a 200 W; 5 minutos a 300 W; 10 minutos a 500W y 5 minutos a 600 W. Después de que ya todas las muestras se han digerido completamente, se dejan enfriar los tubos donde se encuentran las muestras y blancos. Después se abren los tubos con cuidado, dentro de una campana y apuntando hacia la pared de dentro de la campana ya que se liberan gases y después las soluciones de digestión se arrastran de los tubos con agua de alta pureza desionizada hacia los matraces aforados de 50 mL en varios lavados de los tubos y después enrasamos hasta 50 mL con agua de alta pureza desionizada. La recta de calibrado se preparó a partir de una disolución madre de 1000 mg/L multipatrón en HNO_3 al 2% por dilución con agua de alta pureza desionizada para conseguir las concentraciones de 0 $\mu\text{g/L}$ (blanco), 0,5 $\mu\text{g/L}$, 1 $\mu\text{g/L}$, 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$, 50 $\mu\text{g/L}$ y 100 $\mu\text{g/L}$. De la misma forma, se preparó una mezcla que contenía 4 patrones internos que son ^{45}Sc , $^{72}\text{-Ge}$, $^{103}\text{-Rh}$ y $^{193}\text{-Ir}$ a una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$. Finalmente las disoluciones preparadas son medidas en el equipo ICP-MS. El equipo de microondas utilizado es el que aparece en al figura 1:



Figura 1: Equipo de microondas de la marca CEM, modelo Mars Xpress.

Una vez las disoluciones están listas para el análisis se colocan los blancos, muestras y disoluciones patrón en un muestreador automático donde son recogidas automáticamente mediante un brazo robot el cual las va colocando para que sean inyectadas y analizadas por el ICP-MS Agilent 7900. Y los patrones internos son inyectados automáticamente al mismo tiempo a través de un sistema en flujo continuo llamado "ISIS" con una válvula rotatoria de 7 vías.

El equipo ICP-MS utilizado es el que aparece en la figura 2:

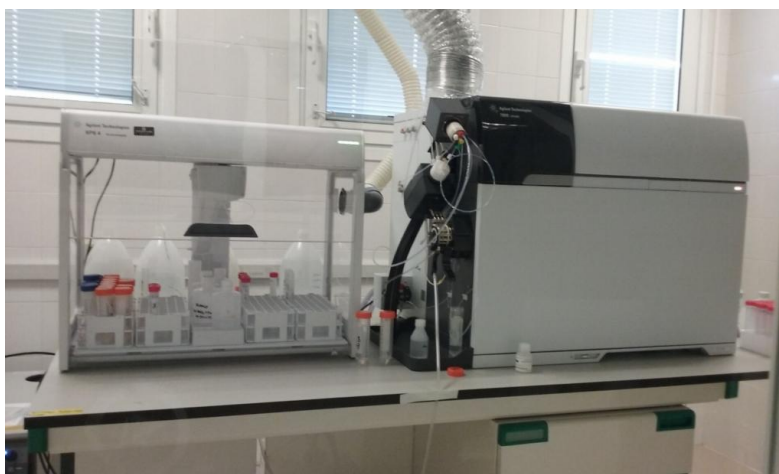


Figura 2: Espectrómetro de masas ICP Agilent 7900.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Determinación de zinc en arroz

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de Zn en 14 tipos de arroz son los siguientes:

- Recta de calibrado para el Zn

[Zn]($\mu\text{g/L}$)	CPS PATRONES/CPS P.I.(^{72}Ge)
1	38,24 E-3
5	266,6 E-3
10	341,7 E-3
50	1512 E-3
100	3368 E-3

Tabla 7: Datos de la recta de calibrado para el zinc

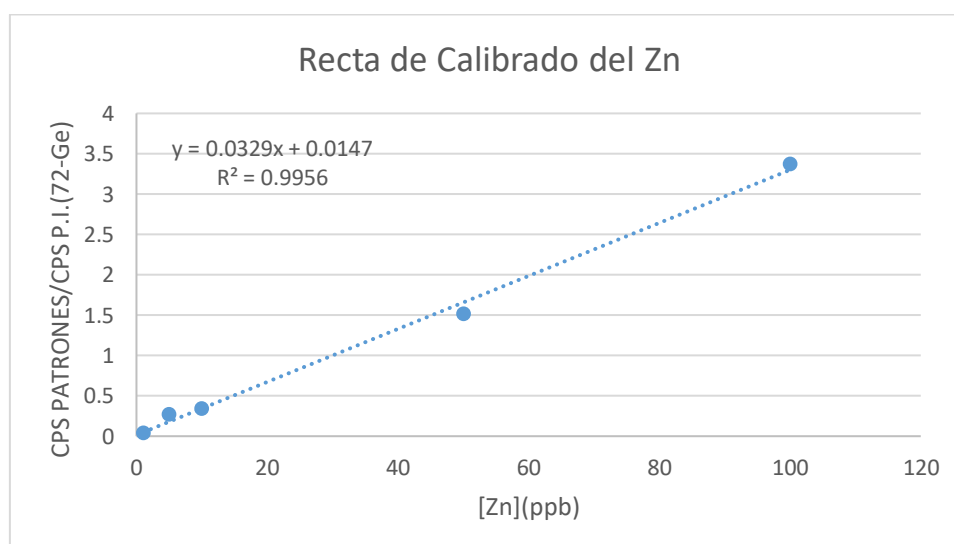


Figura 3: Recta de calibrado del Zn

- Concentración de zinc en las muestras de arroz

Muestras	CPS/CPS P.I.(^{72}Ge)	X ($\mu\text{g/L}$)	[Zn], $\mu\text{g/Kg}$ en muestra	[Zn], mg/kg en muestra
Aliada	3,756	113,7	11243	11,24
Aliada repetición	3,472	105,1	10499	10,50

Fallera	3,787	114,7	11459	11,46
Fallera repetición	3,498	105,9	10569	10,57
Eliges	5,085	154,1	15385	15,38
Eliges repetición	3,753	113,6	11376	11,38
Día	3,540	107,2	10710	10,71
Día repetición	2,721	82,2	8208,0	8,208
Coviran	3,742	113,3	11307	11,31
Coviran repetición	3,889	117,8	11752	11,75
Carrefour	4,148	125,6	12547	12,55
Embajador	4,242	128,5	12823	12,82
Alteza	3,723	112,7	11272	11,27
Hacendado	4,373	132,5	13226	13,23
Corte inglés	3,896	118,0	11792	11,79
SOS	3,275	99,11	9911,2	9,911
Gourmet	3,623	109,7	10948	10,95
Campo Largo	3,607	109,2	10919	10,92
Brillante	3,543	107,2	10733	10,73

Tabla 8: Concentración de zinc en las muestras de arroz estudiadas.

5.2 Determinación de arsénico en arroz

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de As en 14 tipos de arroz son los siguientes:

- Recta de calibrado para el As

[As]($\mu\text{g/L}$)	CPS PATRONES/CPS P.I.(^{72}Ge)
0,5	11,93E-3
1	24,77E-3
5	115,6E-3
10	238,7E-3

50	1146E-3
100	2346E-3

Tabla 9: Datos de la recta de calibrado para el arsénico.

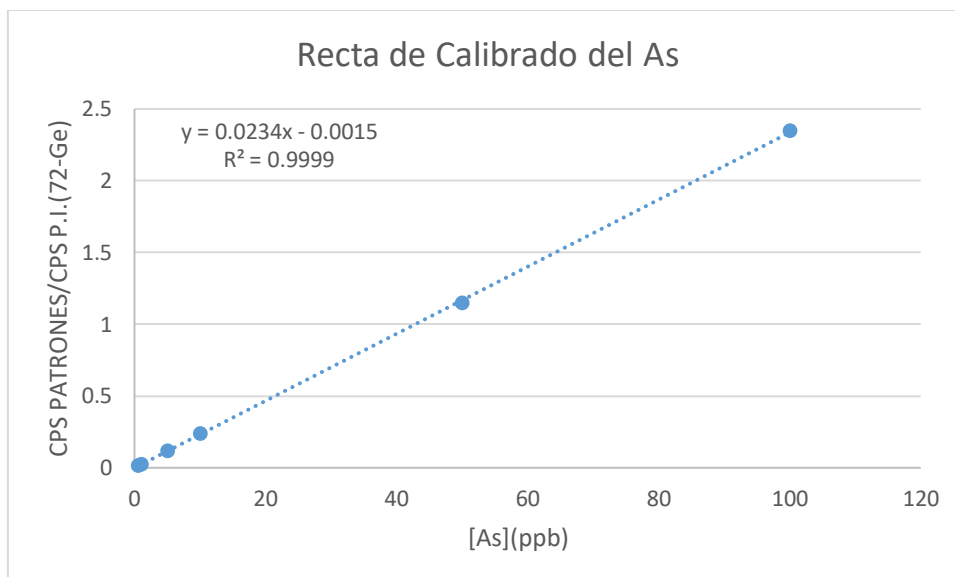


Figura 4: Recta de calibrado del As.

- Concentración de arsénico en las muestras de arroz

Muestras	CPS/CPS P.I.(⁷² Ge)	X(μg/L)	[As], μg/Kg en muestra	[As], mg/Kg en muestra
Aliada	22,03E-03	1,005	99,40	0,0994
Aliada repetición	22,99E-03	1,047	104,6	0,1046
Fallera	34,54E-03	1,540	153,9	0,1539
Fallera repetición	32,42E-03	1,450	144,7	0,1447
Eliges	47,35E-03	2,087	208,4	0,2084
Eliges repetición	37,24E-03	1,656	165,8	0,1658
Día	22,05E-03	1,007	100,6	0,1006
Día repetición	17,37E-03	0,8062	80,46	0,0805
Coviran	44,81E-03	1,979	197,5	0,1975

Coviran repetición	46,46E-03	2,050	204,5	0,2045
Carrefour	30,02E-03	1,347	134,5	0,1345
Embajador	26,30E-03	1,188	118,6	0,1186
Alteza	56,19E-03	2,466	246,6	0,2466
Hacendado	30,51E-03	1,368	136,6	0,1366
Corte inglés	35,07E-03	1,563	156,2	0,1562
SOS	26,23E-03	1,185	118,5	0,1185
Gourmet	88,64E-03	3,852	384,5	0,3845
Campo Largo	50,02E-03	2,202	220,2	0,2202
Brillante	93,95E-03	4,079	408,2	0,4083

Tabla 10: Concentración de arsénico en las muestras de arroz.

5.3 Determinación de cadmio en arroz

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de Cd en 14 tipos de arroz son los siguientes:

- Recta de calibrado para el Cd

[Cd]($\mu\text{g/L}$)	CPS PATRONES/CPS P.I.(^{103}Rh)
0,5	1,218E-3
1	2,513E-3
5	11,91E-3
10	24,56E-3
50	118,4E-3
100	242,9E-3

Tabla 11: Datos de la recta de calibrado para el cadmio.

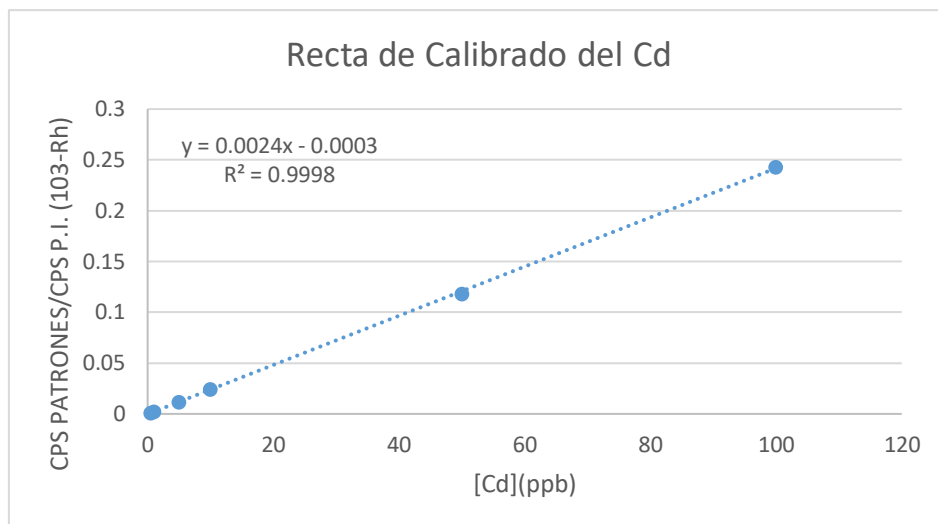


Figura 5: Recta de calibrado del Cd.

- Concentración de cadmio en las muestras de arroz

Muestras	CPS/CPS P.I.(¹⁰³ Rh)	X(μg/L)	[Cd], μg/Kg en muestra	[Cd], mg/Kg en muestra
Aliada	2,880E-05	0,1370	13,55	0,0135
Aliada repetición	2,229E-05	0,1343	13,42	0,0134
Fallera	2,409E-05	0,1350	13,50	0,0135
Fallera repetición	1,730E-05	0,1322	13,20	0,0132
Eliges	4,679E-05	0,1445	14,42	0,0144
Eliges repetición	3,207E-05	0,1384	13,85	0,0139
Día	1,846E-05	0,1327	13,26	0,0133
Día repetición	1,383E-05	0,1308	13,05	0,0131
Coviran	129,1E-05	0,6631	66,18	0,0662
Coviran repetición	140,3E-05	0,7097	70,83	0,0708
Carrefour	7,818E-05	0,1576	15,74	0,0157
Embajador	3,578E-05	0,1399	13,96	0,0140
Alteza	16,55E-05	0,1940	19,40	0,0194
Hacendado	22,43E-05	0,2185	21,81	0,0218

Corte inglés	9,193E-05	0,1633	16,32	0,0163
SOS	11,59E-05	0,1733	17,33	0,0173
Gourmet	37,14E-05	0,2798	27,93	0,0279
Campo Largo	16,61E-05	0,1942	19,42	0,0194
Brillante	18,70E-05	0,2029	20,31	0,0203

Tabla 12: Concentración de cadmio en las muestras de arroz estudiadas.

5.4 Determinación de plomo en arroz

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de Pb en 14 tipos de arroz son los siguientes:

- Recta de calibrado para el Pb

[Pb]($\mu\text{g/L}$)	CPS PATRONES/CPS P.I.(^{193}Ir)
0,5	16,48E-03
1	33,03E-03
5	154,7E-03
10	319,4E-03
50	1601E-03
100	3190E-03

Tabla 13: Datos de la recta de calibrado para el plomo.

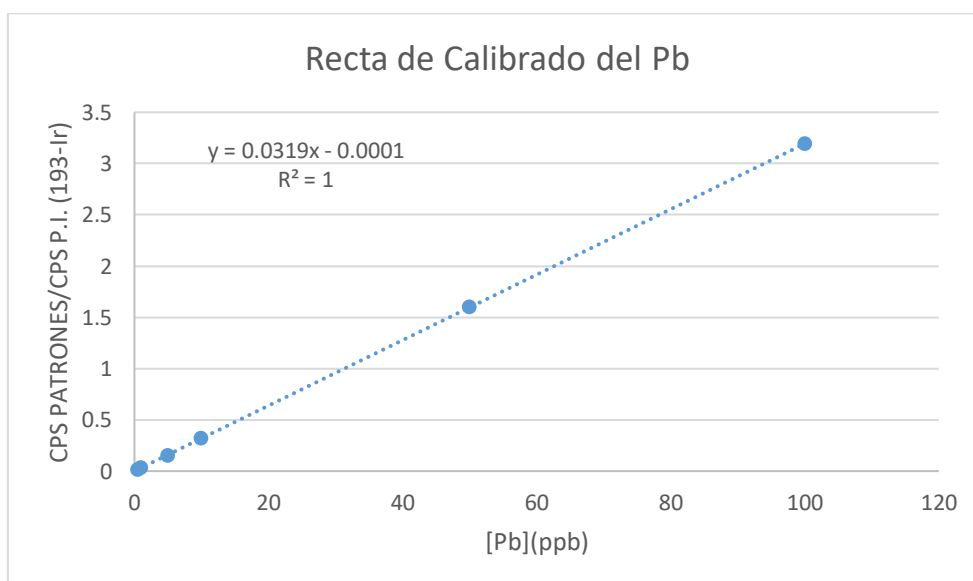


Figura 6: Recta de calibrado del Pb.

- Concentración de plomo en las muestras de arroz

En todas las muestras de arroz analizadas no se ha detectado nada de concentración de plomo ya que las señales (CPS) de las muestras eran del mismo orden o incluso más pequeñas que las señales (CPS) del blanco procedimental medido. El límite de detección del método ICP-MS empleado para la determinación de plomo es de alrededor de 0,1µg/kg. Por lo tanto, la concentración de plomo en las muestras de arroz analizadas es despreciable (por debajo del límite de cuantificación) y no hay ningún caso en el que las concentraciones sean más altas que los límites permitidos.

5.5 Discusión de los resultados

Las concentraciones de Zn, Cd y Pb en todas las muestras de arroz estudiadas están dentro de los límites establecidos por el reglamento de la Unión Europea por lo tanto a esos metales no les voy a realizar una discusión desde el punto de vista normativo o de la salud. Sin embargo, para el caso del As, si hay 4 muestras que sobrepasan los límites establecidos por el reglamento de la Unión Europea (contenido máximo de As en el arroz de 0,2 mg/Kg). Por lo tanto, las muestras brillante, campo largo, gourmet y alteza, cuyas concentraciones de arsénico son 0,408, 0,220, 0,384 y 0,247 mg/Kg respectivamente. Por lo tanto, como se puede ver el arroz alteza y campo largo superan el límite establecido como máximo por muy poco. En estos casos, habría que repetirse el ensayo para confirmar que efectivamente no se cumple la normativa.

Por otra parte, para los casos del arroz brillante y gourmet, como su concentración de arsénico supera claramente el máximo establecido de As, por lo que habría que proceder a hacer un estudio más detallado con un mayor número de muestras para poder evaluar de si se trata de un problema con potenciales efectos nocivos a medio largo plazo, así como estudiar formas para minimizar los niveles de concentración de As en las producciones de arroz donde se obtengan.

En términos globales, las concentraciones de los metales tóxicos As, Cd y Pb son despreciables con respecto a las concentraciones de zinc obtenidas. Se han detectado concentraciones superiores en torno a 10-14 mg/kg, valores relativamente altos pero que no superan los 50 mg/kg de Zn, que podrían ser perjudiciales para la

salud, a largo plazo. Como hemos descrito, el Zn es un elemento esencial para la salud, ya que éste es necesario para que el organismo funcione correctamente por eso hay que introducirlo en la dieta pero no en exceso ni en defecto ya que nos puede provocar enfermedades debido a sus efectos tóxicos a elevadas concentraciones.

Comparando con los resultados obtenidos por otros autores se puede observar que las concentraciones de zinc en arroz obtenidas en este estudio, son un poco más bajas que las de los otros autores (10-14 mg/kg frente a 28-47 mg/kg). Éstas últimas, están muy cerca de superar el límite máximo establecido por la legislación de la Unión Europea y se aleja mucho de las concentraciones de zinc obtenidas para el arroz que analizado en este estudio, que, según el etiquetado, ha sido cultivado y obtenido en España.

Atendiendo a las concentraciones de arsénico, en las concentraciones obtenidas por los otros autores (Jiang et al., 2009) mostradas en la Tabla 6, se observa que 4 tipos de arroz -cultivados en Uganda y en Sri Lanka- superan los límites máximos que hay establecidos en la Unión Europea ya que aquí el límite máximo de arsénico en el arroz es 0,20 mg/kg. El que fue cultivado en Kenia si estaría dentro del límite máximo establecido en Europa.

Atendiendo a las concentraciones de cadmio, tanto como las concentraciones que han medido otros autores (Jiang et al., 2009) en arroz cultivado y recolectado en Kenia, Uganda y Sri Lanka (Tabla 6) como las concentraciones de cadmio que he medido yo en 14 tipos de arroz cultivados y recolectados en España son muy bajas por lo tanto no superan los límites máximos establecidos para la concentración de cadmio en arroz en la legislación europea. Para el caso del plomo se pueden establecer conclusiones similares.

6. CONCLUSIONES

Ya realizados todos los análisis he llegado a las siguientes conclusiones:

- Los 14 tipos de arroz analizados, cultivados y recolectados en España, contienen niveles de metales tóxicos relativamente bajos, aunque algunos tipos

de arroz hayan superado los niveles de arsénico y esto puede deberse al suelo en el que la planta se encuentre, a la especie de planta que sea ya que de esta va a depender que la absorción de algunos metales pesados sea mayor o menor y también va a depender de la concentración de metales pesados que lleve el agua con la que se van a regar dichos cultivos de arroz, ya que el arroz es cultivado en campos inundados por lo que la concentraciones que lleve el agua de metales pesados influye mucho en la concentración de metales que absorbe la planta y por lo tanto la concentración de metales pesados que llevará su fruto que en nuestro caso es el arroz.

- Los niveles de concentración de As, Cd, Zn y Pb en arroces de distintas marcas comerciales son muy parecidos, pero también hay excepciones como en uno de firmas como el arroz Brillante, que presenta el mayor nivel de concentración de arsénico de todos los arroces analizados y esto se debe a que el contenido en metales pesados en el arroz no va a depender si es de marca blanca o de firmas específicas si no de la concentración de metales pesados que tenga el suelo en el que se encuentre planta de arroz de la que se recolecta el arroz, el agua con la que se ha regado y la contaminación que tenga el ambiente en el que se encuentra dicha planta de arroz. Por lo tanto, un arroz de marca blanca puede estar menos contaminado de metales pesados que uno de firma específica o viceversa.
- Fijándome en dos arroces que se han cultivado y recolectado en el mismo lugar, el cual es Almassera (Valencia), y cuyos arroces son alteza y campo largo, tienen niveles de Zn, Cd, As y Pb muy parecidos o casi iguales, esto puede deberse a que se han recolectado de plantas que han estado plantadas en un mismo suelo, regadas con la misma agua y que han estado en el mismo ambiente, por todos estos factores pueden llegar a tener niveles de concentraciones muy parecidos, como se puede ver en las concentraciones de los arroces Alteza y Campo Largo. También se observa en sus concentraciones de As que estos superan las concentraciones de As permitidas por muy poco, por lo tanto, puede ser que los arroces que provienen de Almassera (Valencia) puedan tener unos niveles de As un poco superiores a 0,20 mg/kg, que es el límite máximo de contenido de As en arroces de la Unión Europea.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad, S.; Kitchin, K.T.; Cullen, W.R. Arsenic species that cause release of iron from ferritin and generation of activated oxygen. Arch. Biochem. Biophys. 2000, 382, 195-202.
- Andreu, A.V. (1991). Contenido y Evolución de Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni y Zn en suelos de las Comarca de l'Horta y la Ribera Baixa (Valencia). Universitat de València (Facultat de Farmàcia).
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for arsenic, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, August 2007.
- Badillo Germán, J.F. (1985). Curso básico de toxicología ambiental. p. 205-29. Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bióticos. Metepec; ECO.
- Bautista Zúñiga F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales Vol.1. UADY.
- Braman, R.S.; Foreback, C.C. Methylated forms of arsenic in the environment. Science 1973, 182, 1247-1249.
- Castillo R., Franciso. (2005), Biotecnología Ambiental, Madrid, España, Editorial Tébar, p. 229-231.
- Cullen, J.; Maldonado, T. (2013). Cadmium: from toxicity to essentiality, metal ions in life sciences, vol. 11. Springer Science and Business Media, 2013.
- Cullen, W.R.; Reimer, K.J. Arsenic speciation in the environment. Chem. Rev. 1989, 89, 713-764.
- Determinación de la concentración de plomo en suelos de lima metropolitana y su repercusión en la contaminación ambiental. Br. Nolasco Macollunco Gladis. Tesis para optar el título de Químico Farmacéutico. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Perú. 2001.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM); Scientific Opinion on Arsenic in Food. EFSA Journal 2009; 7(10):1351. [199 pp.]. doi:10.2903/j.efsa.2009.1351. Disponible en: www.efsa.europa.eu. (Última visita: Julio 2018)
- Figueras, J. (2009). Ponencia Grandes castástrofes tóxicas.

- Fontana Daniela; Lascano Valeria María; Solá Nancy; Martínez Samanta; Virgolini Miriam; Mazzieri Maria Rosa. Intoxicación por plomo y su tratamiento farmacológico. *Revista de Salud Pública*, (XVII) 1:49-59, abr. 2013.
- Francesconi, K.A.; Kuehnelt, D. Arsenic compounds in the environment. In *Environmental Chemistry of Arsenic*, Frankenberger W.T. (ed.). Marcel Dekker, New York, USA, 2001.
- Friberg L.; Elinder C.; Kjellestrim. (1992). *Environmental Health Criteria 134: Cadmium*, World Health Organization.
- Galán Huertos, E., Romero Baena, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla*, 10, 48-60.
- García-Manyes, S.; Jiménez, G.; Padró, A.; Rubio, R.; Rauret, G. Arsenic speciation in contaminated soils. *Talanta* 2002, 58, 97-109.
- Gebel, T. Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic. *Toxicology* 2000, 144, 155-162.
- Geiszinger, A.; Goessler, W.; Kosmus, W. Organoarsenic compounds in plants and soil on top of an ore vein. *Appl. Organomet. Chem.* 2002, 16, 245-249.
- Gong, Z.; Lu, X.; Ma, M.; Watt, C.; Le, X.C. Arsenic speciation analysis. *Talanta* 2002, 58, 77-96.
- Gutiérrez Ríos, E. *Química Inorgánica*. Reverté, Barcelona, Spain, 1994.
- Heitkemper, D.T.; Kubachka, K.M.; Halpin, P.R.; Allen, M.N.; Shockey, N.V. Survey of total arsenic and arsenic speciation in US-produced rice as a reference point for evaluating change and future trends. *Food Addit. Contam., Part B* 2009, 2, 112-120.
- Heitkemper, D.T.; Vela, N.P.; Stewart, K.R.; Westphal, C.S. Determination of total and speciated arsenic in rice by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2001, 16, 299-306.
- <http://al-quimicos.blogspot.com/2007/05/toxicidad-del-plomo.html> (Última visita: Julio 2018)
- <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/news/news092004-s.htm>. (Última visita: Julio 2018)
- <https://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/el-cadmio-y-su-toxicidad>. (Última visita: Julio 2018)

- <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/digestion-con-horno-microondas.html>. (Última visita: Julio 2018)
- [https://www.ecured.cu/Zinc#Efectos del Zinc sobre la salud](https://www.ecured.cu/Zinc#Efectos_del_Zinc_sobre_la_salud). (Última visita: Julio 2018)
- https://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html. (Última visita: Julio 2018)
- <https://www.zinc.org>. (Última visita: Julio 2018)
- Huang, J.H.; Hu, K.N.; Decker, B. Organic arsenic in the soil environment: Speciation, occurrence, transformation, and adsorption behavior. *Water, Air, Soil Pollut.* 2011, 219, 401-415.
- Jomova, K.; Jenisova, Z.; Feszterova, M.; Baros, S.; Liska, J.; Hudecova, D.; Rhodes, C.J.; Valko, M. Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. *J. Appl. Toxicol.* 2011, 31, 95-107.
- Julio, U.L. Estudio sobre la presencia de plomo en el medio ambiente de Talara. Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química, 2003.
- Kabata – Pendias, A. y Pendias, H. (1984). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 315
- Kapaj, S.; Peterson, H.; Liber, K.; Bhattacharya, P. Human health effects from chronic arsenic poisoning - A review. *J. Environ. Sci. Health, Part A* 2006, 41, 2399-2428.
- Le, X.C.; Lu, X.F.; Li, X.F. Arsenic speciation. *Anal. Chem.* 2004, 76, 26A-33A.
- Leermakers, M.; Baeyens, W.; De Gieter, M.; Smedts, B.; Meert, C.; De Bisschop, H.C.; Morabito, R.; Quevauviller, P. Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2006, 25, 1-10.
- Lewis, A.S.; Reid, K.R.; Pollock, M.C.; Campleman, S.L. Speciated arsenic in air: Measurement methodology and risk assessment considerations. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 2012, 62, 2-17.
- López-Artíguez, Miguel & Repetto, Manuel (1995). Estado actual de la toxicología del cadmio. *Toxicología Avanzada*. Díaz de Santos, Madrid, 393-423.

- Mahimairaja, S.; Bolan, N.S.; Adriano, D.C.; Robinson, B. Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Adv. Agron.* 2005, 86, 1-82.
- Mandal, B.K.; Suzuki, K.T. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 2002, 58, 201-235.
- Marsh, J. Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed. *Edinburgh New Philos. J.* 1836, 21, 229-236.
- Mudhoo, A.; Sharma, S.K.; Garg, V.K.; Tseng, C.H. Arsenic: An overview of applications, health, and environmental concerns and removal processes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2011, 41, 435-519.
- Muñoz Páez, A. *Historia del veneno, de la cicuta al polonio*. Editorial Debate, Madrid, Spain, 2012.
- Ng, J.C. Environmental contamination of arsenic and its toxicological impact on humans. *Environ. Chem.* 2005, 2, 146-160.
- Nordstrom, D.K. Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science* 2002, 296, 2143-2145.
- Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 1988, 333, 134-139.
- Peralta-Videa, J.R.; Lopez, M.L.; Narayan, M.; Saupe, G.; Gardea-Torresdey, J. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 2009, 41, 1665-1677.
- Pizarro, I.; Gómez, M.; Cámara, C.; Palacios, M.A. Arsenic speciation in environmental and biological samples. Extraction and stability studies. *Anal. Chim. Acta* 2003, 495, 85-98.
- Quaghebeur, M.; Rengel, Z. Arsenic speciation governs arsenic uptake and transport in terrestrial plants. *Microchim. Acta* 2005, 151, 141-152.
- Rahman, M.A.; Hasegawa, H. High levels of inorganic arsenic in rice in areas where arsenic-contaminated water is used for irrigation and cooking. *Sci. Total Environ.* 2011, 409, 4645-4655.
- Ramírez, A. (2002). Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. In *Anales de la Facultad de Medicina* (Vol. 63, No. 1, pp. 51-64).

- Reglamento (CE) Nº 1881/2006 modificado.
- Repetto Jiménez, M. and Repetto Khun, G. (2010). Toxicología fundamental. 1st ed. Madrid: Díaz de Santos. Pag. 22-24.
- Repetto, M. and Camean, A. (1995). Toxicología avanzada. 1st ed. Madrid: Díaz de Santos.
- Sáez y Palacios, R. (1875). Tratado de química inorgánica teórico y práctico, aplicada a la medicina y especialmente a la farmacia. 1st ed. Madrid: Carlos Bailly-Bailliere.
- Sharma, V.K.; Sohn, M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environ. Int. 2009, 35, 743-759.
- Shriver, D.F.; Atkins, P.W. Química Inorgánica, 1ª edición, McGraw-Hill/Interamericana, México, 2008.
- Shuli Jiang; Chunhai Shi; Jianguo Wu. International Journal of Food Sciences and Nutrition, August 2009; 60(S1): 139-147
- Silviera, M.L.A. et al. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. Scientia Agricola, 60(4), 793-806.
- Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem. 2002, 17, 517-568.
- U.S. Geological Survey, U.S. Department of the interior. Mineral Commodity Summaries, 2008.
- US EPA (2005a). Ecological Screening Levels for Cadmium. Página web: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_cadmium.pdf (Última visita: Julio 2018)
- US EPA (2005c). Ecological Screening Levels for Lead. Página web: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_lead.pdf. (Última visita: Julio 2018)
- USA EPA (2007a). Integrated Risk Information Systemt, NCEA-F-1098. Environmental Protection Agency, Washington.
- Winship, K.A. Toxicity of inorganic arsenic salts. Adverse Drug React. Toxicol. Rev. 1984, 3, 129-160.
- Zhao, F.J.; Ma, J.F.; Meharg, A.A.; McGrath, S.P. Arsenic uptake and metabolism in plants. New Phytol. 2009, 181, 777-794.