

Capítulo 27. Niveles de arsénico en arroz comercializado en Chile

Emmy Ramírez M., Gabriel Donoso Ñ., Jorge Yáñez S., Mario Paredes C., Viviana Becerra V.

El arsénico en el grano de arroz puede estar presente en distintas formas químicas, denominadas especies químicas elementales de arsénico, las cuales se clasifican en especies inorgánicas y orgánicas. Las especies de As inorgánicas (As_i) son principalmente As(III) y As(V), y las especies orgánicas (As_o) son principalmente el ácido monometilarsónico (MMA) y el ácido dimetilarsínico (DMA), existiendo varias otras especies de menor importancia. Estas cuatro especies químicas (As(III), As(V), MMA y DMA) comprenden alrededor del 90 % del contenido de As total, del cual entre el 60 % y 70 % está presente en forma de As inorgánico (Huang et al., 2012; Althobiti et al., 2018; Menon et al., 2020).

En términos de la toxicidad del arsénico, se establece que el arsénico inorgánico es aproximadamente 100 veces más tóxico que las especies orgánicas (DMA y MMA) (Signes-Pastor et al., 2016; Wang et al., 2015), ya que aumenta el riesgo de desarrollo de cáncer y enfermedades cardiovasculares (Hughes et al., 2011).

El año 2011 el Comité Mixto de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) reestudió y actualizó la dosis de referencia de ingesta diaria de As inorgánico (Benchmark Dose Lower Confidence Limit, BMDL_{0,5}) en 0,003 mg kg⁻¹ de peso corporal por día (FAO/WHO, 2011). Esta nueva dosis de referencia bajó en 5 veces la hasta entonces vigente recomendación de ingesta semanal tolerable provisional (PTWI) de 0,015 mg kg⁻¹ de peso corporal por día. Adicionalmente, el dictamen de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) identificó un rango de BMDL_{0,1} (es decir, la dosis necesaria para un aumento del 0,1 % de varios tipos de cáncer y lesiones cutáneas) de As inorgánico, entre 0,0003 y 0,008 mg kg⁻¹ de peso corporal por día (EFSA, 2009; 2014; Rintala et al., 2014; Guilod-Magnin et al., 2018; Jallad, 2019).

Considerando el mayor número de evidencias y conocimiento del riesgo asociado al consumo de alimentos con elevado contenido de arsénico, las agencias regulatorias internacionales y nacionales, tales como la FDA de U.S.A., EFSA de la Unión Europea, OMS y FAO de las Naciones Unidas, y la Agencia Chilena para la Inocuidad y Calidad Alimentaria (ACHIPIA), están siendo cada vez más estrictas en los límites máximos permitidos de arsénico en alimentos como el arroz, para resguardar la salud de la población. En específico, la Comisión Europea (EC, 2015) estableció los siguientes límites máximos permisibles para As inorgánico (As_i) en el arroz: (a) 0,20 mg kg⁻¹ en arroz blanco o pulido; (b) 0,25 mg kg⁻¹ en arroz descascarillado o integral y (c) 0,10 mg kg⁻¹ en arroz destinado a producir alimentos para lactantes y niños pequeños. Del mismo modo, la Administración de Drogas y Alimentos de U.S.A. (US FDA, 2016; Signes-Pastor et al., 2016) ha limitado la concentración de As_i a 0,10 mg kg⁻¹ en cereales de arroz para lactantes (Menon et al., 2020). En el caso de Chile, el Reglamento Sanitario de los Alimentos (Decreto Supremo N°977/96) especifica los límites máximos permitidos para As en arroz (Artículo N°160), el cual fue actualizado por el Decreto N°7 (2018) del Ministerio de Salud. Este señala que el límite máximo de arsénico en el producto final ´arroz pulido` no podrá sobrepasar los 0,20 mg kg⁻¹ de As total. Con respecto al control de este máximo permitido, se indica que sólo será necesario determinar As_i, si la medición de As total supera este límite (0,20 mg kg⁻¹). Cabe destacar que aún no existe una norma específica que establezca límites permisibles de As en el grano de arroz integral y sus derivados para el consumo infantil. En este caso, sólo estaría vigente la normativa para arroz blanco (0,20 mg kg⁻¹), lo cual indica que es necesario normar estos productos.

Desde el punto de vista administrativo, en Chile ACHIPIA es la institución nacional encargada de generar y recopilar antecedentes para evaluar los riesgos del arsénico en el arroz, y generar una propuesta sobre límites máximos permisibles en productos derivados, tales como arroz integral y alimentos para infantes y celiacos.

Cuadro 1. Resumen de los límites máximos permisibles de arsénico inorgánico en arroz, establecidos por organismos reguladores internacionales y chileno (actualizado al 2020).

| Norma/país | Arroz blanco | Arroz integral | Arroz para infantes |
|--------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| FAO/WHO | 0,20 mg kg ⁻¹ | 0,40 mg kg ⁻¹ | 0,10 mg kg ⁻¹ |
| EFSA/UE | 0,20 mg kg ⁻¹ | 0,25 mg kg ⁻¹ | 0,10 mg kg ⁻¹ |
| FDA/EEUU | 0,10 mg kg ⁻¹ | Sin regulación específica* | 0,10 mg kg ⁻¹ |
| MINSAL/Chile | ** 0,20 mg kg ⁻¹ | Sin regulación específica* | Sin regulación específica* |

*Sólo será necesario determinar As inorgánico, si la medición de As total supera este límite.

** Rige el límite máximo de arroz blanco o pulido.

Por otra parte, respecto al agua de riego, la Norma Chilena Oficial NCH 1333 indica que la concentración máxima de As en agua para riego es de 0,10 mg L⁻¹. En suelos agrícolas, la Normativa Chilena vigente NCh 2952c, 2004, indica que el límite máximo permitido para metales pesados es de 20 mg kg⁻¹ (INN, 2004).

Cuadro 2. Resumen de los límites máximos permisibles de arsénico total e inorgánico a contrastar en muestras arroz, agua de riego y suelo (actualizado al 2020).

| Muestras | Valor límite máximo permitido | Unidades |
|-----------------|-------------------------------|---------------------|
| Arroz pulido | 0,20 | mg kg ⁻¹ |
| Arroz integral* | 0,25 | mg kg ⁻¹ |
| Suelo agrícola | 20,00 | mg kg ⁻¹ |
| Agua de riego | 0,10 | mg L ⁻¹ |

*Se comparará con la concentración de As más baja (EFSA/UE).

Muestreo de la zona arrocerá

En el marco de un proyecto Innova-Chile CORFO (15BP-45394, 2015-2017) que lideró el INIA Quilamapu en Chillán y co-ejecutó la Universidad de Concepción, se realizó una prospección de los niveles de arsénico contenidos en los granos de arroz, suelo y agua, en el sector arrocerá de Chile.

El muestreo se realizó en las Regiones del Maule (comunas de Linares, Longaví, Parral y Retiro) y Ñuble (comunas de San Carlos y Ñiquén). La determinación del tamaño de muestra probabilística se planificó considerando un universo de 1.439 productores de arroz. Asumiendo un nivel de confianza de 95 % y un error aproximado de 6,5 %, el tamaño de la muestra alcanzó a 200 productores de arroz. En la Figura 1 se observa un mapa donde se indican los puntos muestreados en la temporada 2016 y 2017.

En cada punto de muestreo se tomaron muestras de granos de arroz, suelo superficial (0 - 15 cm de profundidad) y agua. Las muestras de agua fueron tomadas desde la lámina de agua de la

siembra en cada punto muestreado o, en su defecto, desde la fuente de agua (canal) más cercana al punto de muestreo. Las muestras de arroz paddy fueron procesadas en un molino de prueba, de acuerdo a las normas establecidas en el país. Las muestras fueron trasladadas al laboratorio, bajo un sistema de custodia para asegurar su calidad y preservación.

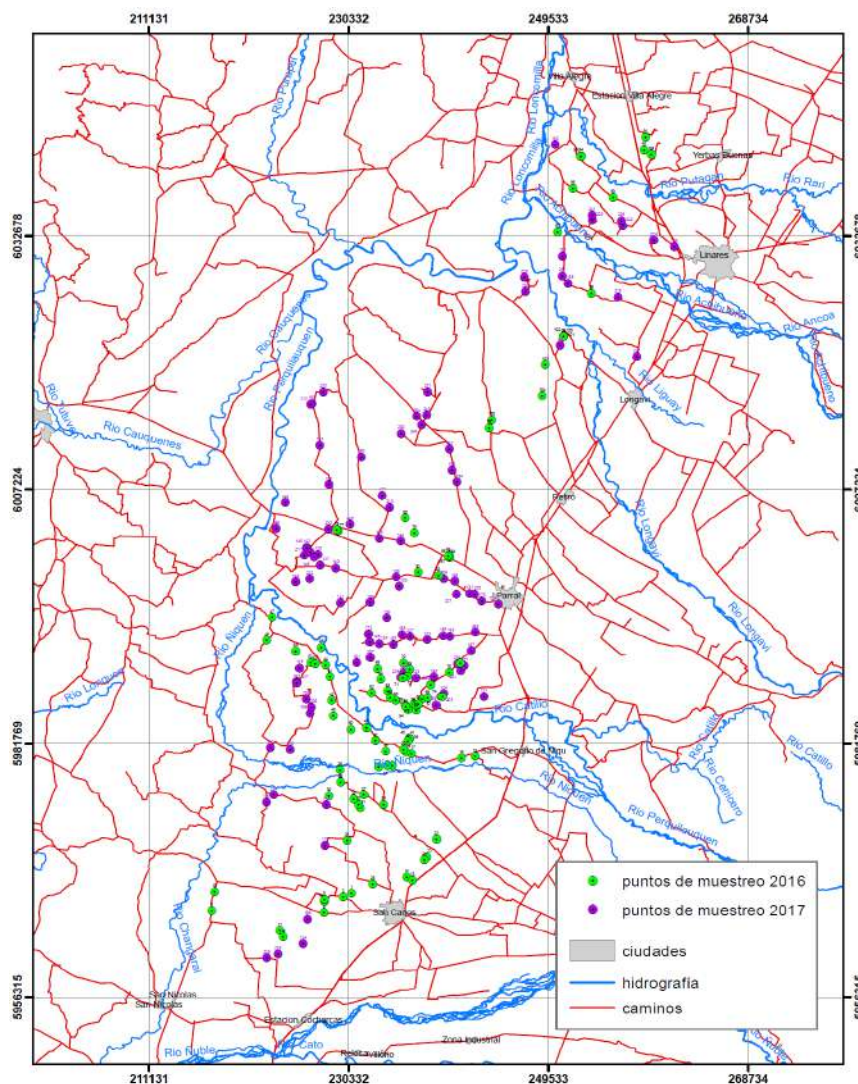


Figura 1. Mapa de zona arrocerá. Puntos muestreados en 2016 (verde) y 2017 (violeta).

Concentración de arsénico total en arroz

La concentración promedio de As total y desviación estándar promedio de todas las muestras (N=201) de arroz colectadas durante 2016 y 2017, fue de $96 \pm 52 \mu\text{g kg}^{-1}$. Los valores de concentración de As en arroz por comunas fue de $101 \pm 60 \mu\text{g kg}^{-1}$ en Linares (N=21), $110 \pm 57 \mu\text{g kg}^{-1}$ en Retiro (N=12), $99 \pm 67 \mu\text{g kg}^{-1}$ en Longaví (N=12), $109 \pm 51 \mu\text{g kg}^{-1}$ en Parral (N=91), $62 \pm 35 \mu\text{g kg}^{-1}$ en San Carlos (N=33) y $85 \pm 41 \mu\text{g kg}^{-1}$ en Ñiquén (N=32). En la Figura 2 se observa en detalle el rango de concentración de As total (puntos coloreados) para cada punto muestreado. En las muestras analizadas, ningún valor de As total excede el límite máximo de $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ de As inorgánico para el arroz blanco elaborado (pulido), recomendado por la Comisión del Codex Alimentarius (2014), organismo internacional coordinado por la OMS y la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO).

Para verificar la exactitud y precisión de los resultados, se usaron materiales de referencia certificados. En los análisis realizados se utilizó el material de referencia, SRM 1568b Rice Flour, certificado del Instituto Nacional de Normas y Tecnología (NIST). La cuantificación de arsénico total se realizó mediante espectrometría de fluorescencia atómica (AFS), acoplado a un sistema de generación de hidruros (Lumina 3300 Aurora Instruments).

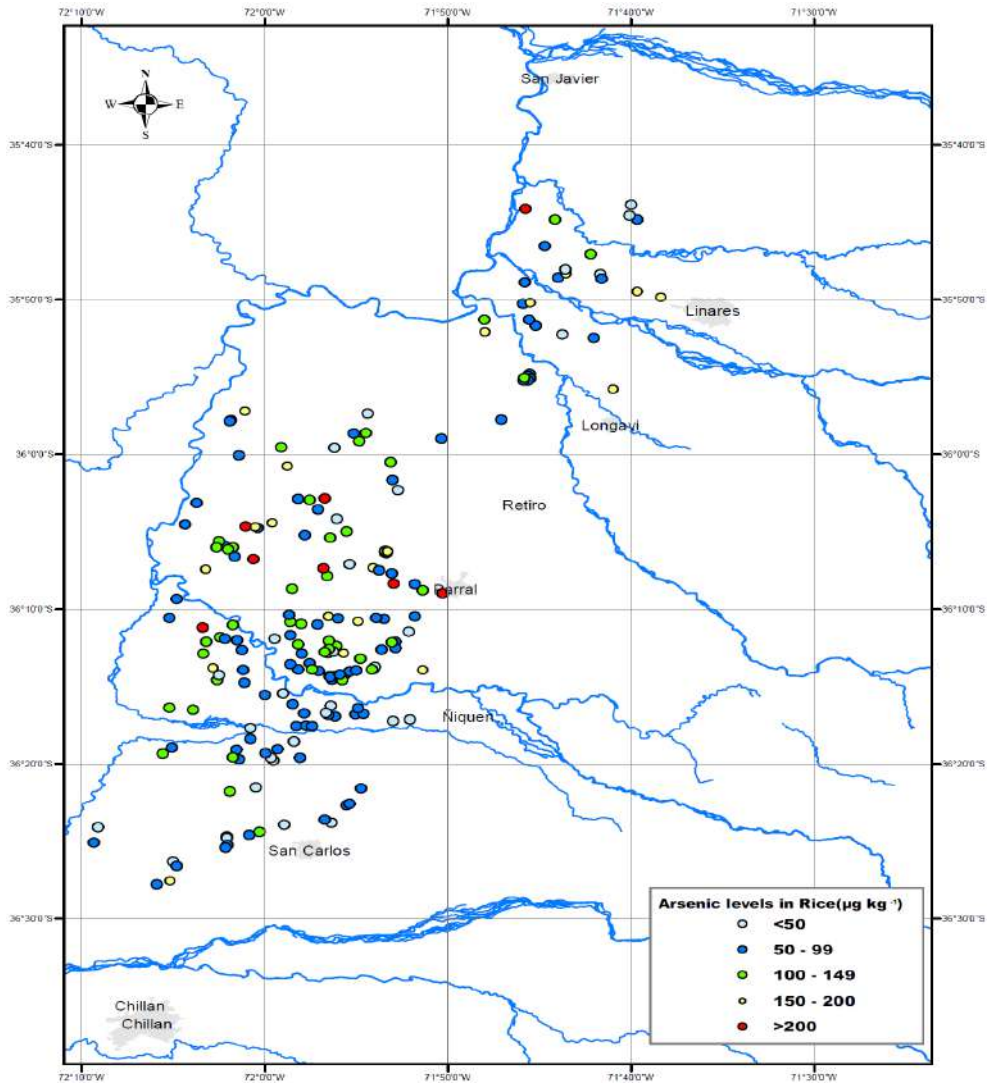


Figura 2. Mapa con la distribución de la concentración de As total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) evaluado en muestras de arroz de la zona arrocerá de Chile. Año 2016 y 2017.

Arsénico en suelos arroceros del país

La concentración promedio de As total y desviación estándar para el total de las muestras (N=193) de suelo colectadas en 2016 y 2017, fue de $5,7 \pm 2,4 \text{ mg kg}^{-1}$. En los suelos arroceros la concentración promedio y desviación estándar de As total por comunas fue de $3 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$ en Linares (N=18), $4,0 \pm 1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ en Retiro (N=14), $5,0 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ en Longaví (N=8), $5,0 \pm 2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ en Parral (N=86), $8 \pm 2,6 \text{ mg kg}^{-1}$ en San Carlos (N=36) y $6 \pm 2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ en Ñiquén (N=31). Para verifi-

car la exactitud y precisión del método de análisis, se usó material de referencia certificado. Para suelo el material de referencia es de la Comunidad Europea ERM-CC141 Loam Soil.

En la Figura 3 se observa en detalle el rango de concentración de As total (puntos coloreados) para cada muestra de suelo y punto muestreado. En los suelos analizados, no se encontraron muestras con concentraciones de As total que sobrepasarán el límite máximo permitido para suelos agrícolas, recomendado por la Normativa Chilena NCh 2952c-2004 (INN, 2004), la Normativa Europea, Directiva 86/278/EEC (Marmo, 2003) y la Normativa Australiana de 20 mg kg^{-1} (Standards Australia, 1999).

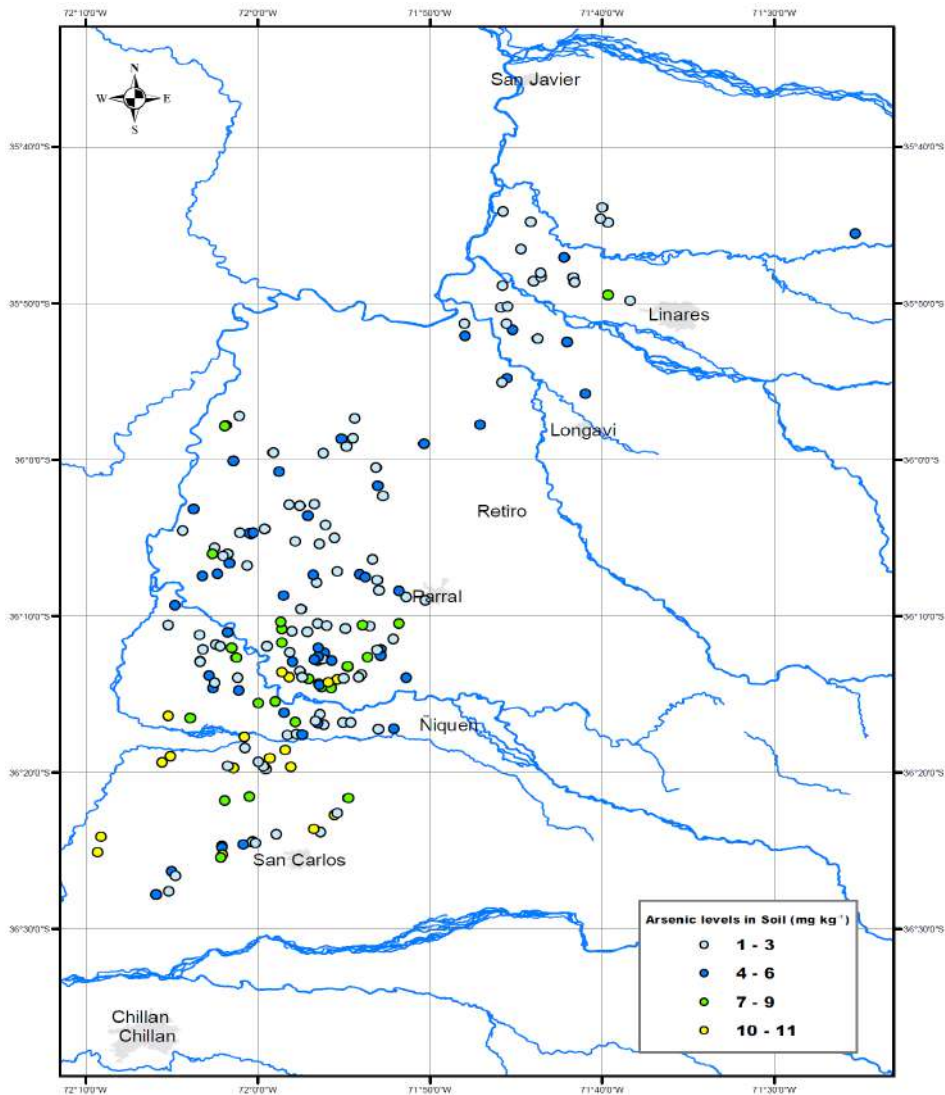


Figura 3. Mapa con la distribución de la concentración de As total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en muestras de suelos evaluadas en la zona arrocerera de Chile. Año 2016 y 2017.

Arsénico en agua de riego en arrozales del país

La concentración promedio de As total y desviación estándar para todas las muestras (N=188) de agua colectadas en el 2016 y 2017, fue de $1,2 \pm 1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. En el agua de riego la concentración promedio y desviación estándar de As total por comunas fue de $0,8 \pm 0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ en Linares (N=14), $1,6 \pm 1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ en Retiro (N=11), $1 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ en Longaví (N=12), $1,2 \pm 0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ en Parral (N=90), $1,3 \pm 1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ en San Carlos (N=31) y $1,2 \pm 1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ en Ñiquén (N=30). En la Figura 4 se observa en detalle el rango de concentración de As total (puntos coloreados) para cada muestra de agua y punto muestreado. La exactitud y precisión de los resultados se comprobó con materiales de referencia certificados. Para agua se usó el material del Instituto Nacional de Normas y Tecnología (NIST) SRM 1640a Trace Elements in Natural Water.

Los resultados de As total obtenidos en las muestras de agua se encuentran muy por debajo del límite máximo permisible de As total para agua de riego, fijado en $100 \mu\text{g L}^{-1}$ por la Norma Chilena Oficial, NCh 1333 (INN, 1987), y de la concentración de As total recomendada para agua potable establecida por la Norma Chilena NCh 409 (INN, 2005), la Unión Europea (EU, 1998) y la Organización Mundial de la Salud de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 2003).

Las concentraciones de As en aguas de regadío no parecen incidir en las diferencias de los niveles de As en arroz, al menos en los rangos obtenidos en las cosechas del 2016 y 2017 que fueron bastante estrechos.

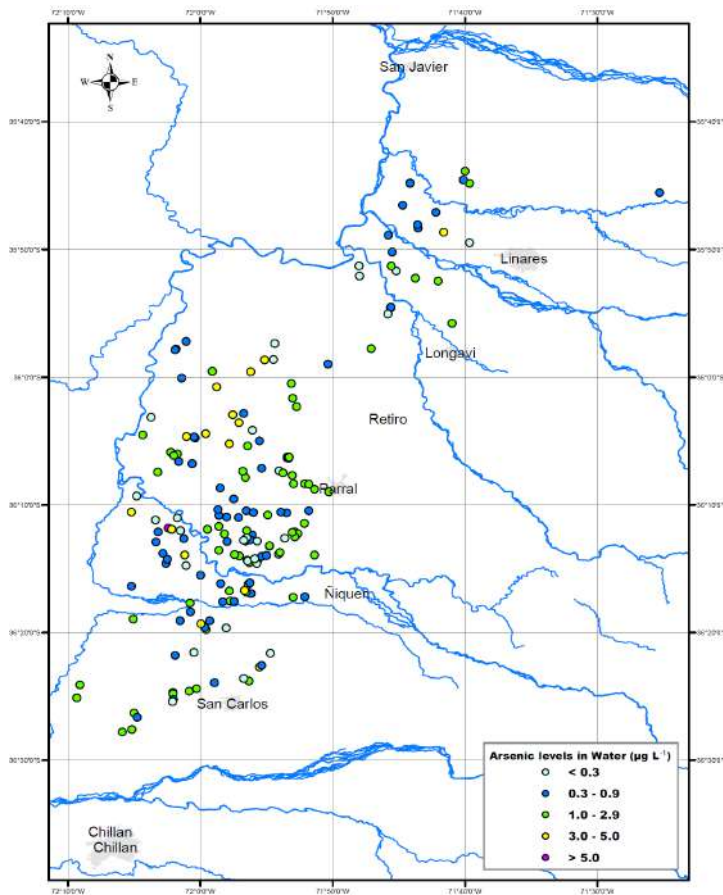


Figura 4. Mapa con la distribución de la concentración de As total ($\mu\text{g kg}^{-1}$) en muestras de agua de riego de la zona arrocería del país. Año 2016 y 2017.

Concentración de arsénico inorgánico en arroz

La especiación de arsénico inorgánico (As^{III} y As^{V}), se cuantificó por HPLC (Flexar LC pump, Perkin Elmer) acoplada al HG-AFS. Para la separación cromatográfica se utilizó una precolumna (11,2 mm, 12-20 μm Hamilton, Reno, NV, U.S.A.) y una columna de intercambio aniónico PRP-X100 de 5 μm (250 x 4,6 mm, Hamilton). La fase móvil consistió de hidrofosfato de amonio 6,7 mM ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) y nitrato de amonio 6,7 mM (NH_4NO_3), ajustado a pH 6,2 utilizando amoniaco al 3 %. El tiempo de retención para la especie As se determinó utilizando una combinación de estándares de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ con las especies de arsenito, arsenato, DMA y MMA (material de referencia de NIST, SRM 1568b Rice Flour). En la Figura 5 se observan los valores de concentración de As inorgánico y total ($\mu\text{g kg}^{-1}$). En las muestras seleccionadas se encontró un valor promedio de As inorgánico de 47 $\mu\text{g kg}^{-1}$, concentración que cumple con la normativa internacional vigente, y un valor de 104 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de As total. Se concluye que, aproximadamente, el 54 % de As total contenido en las muestras corresponde a As inorgánico.

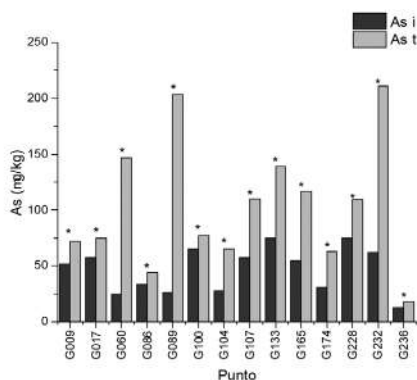


Figura 5. Concentraciones de As inorgánico (As_i) y As total (As_t) en arroz, muestreados en la zona arrocera de Chile. Temporada 2016 - 2017. El asterisco (*) indica diferencias significativas entre niveles de arsénico total e inorgánico, dentro de las muestras ($P < 0,05$).

Conclusiones

El análisis de las muestras de arroz tomadas en la zona arrocera del país, durante la temporada 2015-2016 y 2016-2017, indicó un valor promedio de As inorgánico de 47 $\mu\text{g kg}^{-1}$, concentración que cumple con la normativa nacional e internacional vigente. En los suelos analizados no se encontraron muestras con concentraciones de As total que sobrepasen el límite máximo permitido para suelos agrícolas recomendado por la normativa chilena vigente, la europea y australiana de 20 mg kg^{-1} (Standars Australia, 1999). Asimismo, los resultados de As total obtenidos en las muestras de agua de riego, se encontraban muy por debajo del límite máximo permisible de As total para agua de riego, fijado en 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (INN, 1987) y de la concentración de As total recomendada para agua potable establecida por la normativa chilena vigente (INN, 2005), la Unión Europea (CEC, 1986; EU, 1998) y la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2003) de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Referencias

- Althobiti, R.A., Sadiq, N.W., Beauchemin, B. 2018. Realistic risk assessment of arsenic in rice. *Food Chem.* 257:230-236.
- CEC, Council of the European Communities. 1986. On the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986. *Official Journal of the European Communities* L 181/6-12.
- EC. 2015. Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of inorganic arsenic in foodstuffs. Commission Regulation (EU) 2015/1006 of 25 June 2015. *European*

- Commission (EU), Brussels, Belgium. Official Journal of the European Union L 161/14-16.
- EFSA. 2009. Scientific opinion on arsenic in food. EFSA panel on the contaminants in the food chain. European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. EFSA J. 7(10):1351.
- EFSA. 2014. Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. EFSA J. 12(3):3597.
- EU. 1998. On the quality of water intended for human consumption. Directive 98/83/EC of the European Parliament and of the Council of 3 November 1998. Council of the European Union, Brussels, Belgium. Official Journal of the European Union L 330/32, 5/12/1998.
- FAO/WHO. 2011. Safety evaluation of certain contaminants in food. In: Seventy-second Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), World Health Organization (WHO), Geneva, Switzerland.
- Guillod-Magnin, R., Bruschiweiler, B.J., Aubert, R., et al. 2018. Arsenic species in rice and rice-based products consumed by toddlers in Switzerland. Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess. 35(6):1164-1178.
- Huang, J.-H., Fecher, P., Ilgen, G., et al. 2012. Speciation of arsenite and arsenate in rice grain – Verification of nitric acid based extraction method and mass sample survey. Food Chem. 130:453-459.
- Hughes, M.F., Beck, B.D., Chen, Y., et al. 2011. Arsenic exposure and toxicology: A historical perspective. Toxicol. Sci. 123(2):305-332.
- INN. 1987. Norma Chilena Oficial 1333 Of. 78. Requisitos de calidad del agua para diferentes usos. Norma Chilena Oficial NCh 1333. https://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh1333-1978_Mod-1987.pdf. Instituto Nacional de Normalización (INN), Santiago, Chile.
- INN. 2004. Norma uso de lodos y norma chilena compost- clasificación y requisitos. Norma Chilena Oficial NCh 2952c-2004. <https://vdocuments.site/norma-chilena-29522004-22-03-2105.html>. Instituto Nacional de Normalización (INN), Santiago, Chile.
- INN. 2005. Norma Chilena Oficial 409/1. Of 2005, Agua Potable Parte1: Requisitos Norma Chilena Oficial NCh 409-2005. <https://ciperchile.cl/pdfs/11-2013/norovirus/NCh409.pdf>. Instituto Nacional de Normalización (INN), Santiago, Chile.
- Jallad, K.N. 2019. The hazards of a ubiquitous metalloid, arsenic, hiding in infant diets: detection, speciation, exposure, and risk assessment. Biol. Trace Elem. Res. 190:11-23.
- Marmo, I. 2003. Heavy metals in the context of EU policies on soil and waste. European Commission, DG Environment.
- Menon, M., Sarkar, B., Huftona, J., et al. 2020. Do arsenic levels in rice pose a health risk to the UK population? Ecotoxicol. Environ. Saf. 197:110601.
- Rintala, E.M., Ekholm, P., Koivisto, P., et al. 2014. The intake of inorganic arsenic from long grain rice and rice-based baby food in Finland – low safety margin warrants follow up. Food Chem. 150: 199–205.
- Signes-Pastor, A.J., Carey, M., Meharg, A.A. 2016. Inorganic arsenic in rice-based products for infants and young children. Food Chem. 191:128–134.
- Standards Australia. 1999. AS 4454-1999. Composts, soil conditioners and mulches. Standards Australia, Sydney, NSW, Australia.
- US FDA. 2016. Questions & Answers: Arsenic in rice and rice products. United States Food and Drug Administration (US FDA), Silver Spring, Maryland, USA.
- Wang, X., Peng, B., Tan, C., et al. 2015. Recent advances in arsenic bioavailability, transport, and speciation in rice. Environ. Sci. Pollut. Res. 22:5742–5750.
- WHO. 2003. Reference document for the development of WHO guidelines for drinking water quality. WHO/SDE/WSH/03.04/75. World Health Organization (WHO), Geneva, Switzerland.