

Ensayos de puesta a punto para estudios de difusión de arsénico en *Daucus carota sp*

Oscar Daniel Galvez^a, Graciela Affranchino^b, Mariela Beatriz Maldonado^b, Raúl César Pérez^c

^a Departamento Materias Básicas, Facultad Regional Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional, Rodríguez 273 (M5502AJE). Ciudad Mendoza, Argentina
licdanielgalvez@yahoo.com.ar

^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional, Rodríguez 273 (M5502AJE). Ciudad Mendoza, Argentina
 analisis@frm.utn.edu.ar, marielabeatriz1972@yahoo.com.ar

^c Unidad Docente Básica de Física y Química, Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional, Rodríguez 273 (M5502AJE). Ciudad Mendoza, Argentina
udbfyq@gmail.com

Resumen. La propuesta a desarrollar en el presente trabajo es parte de una investigación sobre fenómeno de difusión de arsénico en *Daucus carota sp.*. A partir de un cultivo varietal predominante en la Provincia de Mendoza se hizo una selección de ese varietal en función de su forma, longitud, y diámetro superior. Se realizaron ensayos sobre el tiempo de cocción de las muestras tomando como indicador un grado de terneza entre 2 a 4 kgcm⁻², donde ese valor se alcanzó a los 30 minutos a una temperatura de cocción de 98°C, también se estudió la forma de obtención de sub-muestras para realizar el pre-tratamiento ácido, previo a la cuantificación de arsénico, para ello se ensayaron varias técnicas de mineralización por vía húmeda con distintas proporciones de mezclas de ácidos. La técnica de digestión ácida nítrico-clorhídrico resultó ser óptima para la matriz vegetal estudiada y por emplear menor cantidad de ácidos. Se verificó el fenómeno de difusión de arsénico en sub-muestras en experimento realizado a 98°C durante 40 minutos, existiendo concordancia entre los tenores de concentración de arsénico en función de la altura del corte y distancia radial.

Palabras Clave: arsénico, grado de terneza, tiempo cocción, mineralización, difusión, *Daucus carota sp.*

1 Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS) redujo el valor de referencia del arsénico en agua potable de 50 a 10 µgL⁻¹. Este nuevo valor tuvo en cuenta la alta toxicidad del arsénico por ser carcinogénico, y el desarrollo de nuevos métodos analíticos para su cuantificación [1], [2].

A nivel mundial, varios países como Bangladesh, Chile, China, Hungría, India (Bengala Occidental), México, Rumanía, Taiwán, Vietnam y sur-oeste de EE.UU., han reportado concentraciones de arsénico superiores a 50 µgL⁻¹ en grandes [1].

En Sudamérica, al menos cuatro millones de personas están en riesgo su salud al beber permanentemente agua con niveles de arsénico superior a lo establecido por la OMS [3].

En Argentina en el año 1942, Obras Sanitarias de la Nación hizo un relevamiento de aguas subterráneas con concentraciones máximas y mínimas de arsénico, posteriormente, Trelles (1970) y luego Gavarotto (1988) ampliaron esa información, georreferenciando 125 localidades en todo el territorio argentino con concentraciones de arsénico superiores a 40 µgL⁻¹ [4].

En el Departamento de Lavalle, Provincia de Mendoza, se ha encontrado arsénico en agua subterránea con concentraciones variables que van desde 0,01 mgL⁻¹ al sur hasta 0,22 mgL⁻¹ al noreste y noroeste. Estudios hidroquímicos indicaron que el origen del arsénico proviene de cenizas volcánicas que se mezclan con sedimentos aluviales en las cuencas hidrográficas. En Lavalle, hay una comunidad indígena Huarpe donde ingieren solamente agua subterránea con un contenido de arsénico entre 30 a 580 µgL⁻¹. También, en distrito San José de ese departamento, una escuela rural se abastece de agua de una perforación para consumo de la población escolar, con una concentración de arsénico de 180 µgL⁻¹ [3], [5].

De la superficie total cultivada de la Provincia de Mendoza, el 92% pertenecen a las variedades de polinización abierta; donde el 83% es de la variedad bienal Flakkee y un 9% a las variedades anuales o criollas; y el resto, 8% son variedades híbridas.

Se trabaja con el varietal tipo Flakkee; una variedad comercial no híbrida bienal; ya que representa el 50 % de los cultivares de zanahoria en Argentina [6], [7].

El mecanismo de la circulación de las sustancias tóxicas a través de membranas es una zona escasamente investigados [8].

La transferencia de solutos puede ocurrir debido a convección, difusión molecular o difusión en remolino [9].

De las hortalizas que se consumen en Mendoza se eligió la zanahoria por ser de consumo masivo y práctica culinaria, la cual es el objeto de esta investigación.

2 Materiales y Métodos

2.1 Selección de la muestra. Se escogieron 18 zanahorias de la variedad Flakee.

2.2 Caracterización física:

De la selección de la muestra se cuantificaron las variables: peso, volumen, longitud, diámetro y peso específico. Para el Peso se empleó balanza digital marca Ohaus modelo SP601, sensibilidad 0,1 g; Volumen se determinó por medio del desplazamiento de agua en una probeta; Diámetro y longitud se utilizó un calibre de 0-200 mm, marca Stronger, sensibilidad 0,02 mm; y el Peso específico se determinó analíticamente mediante la relación peso-volumen.

2.3 Indicador grado de terneza y tiempo de cocción.

Se cocinaron las muestras a dos temperaturas constantes; 83°C y 98°C; empleando baño termostatzado.

Los tiempos de cocción de los vegetales se obtuvieron usando como indicador el grado de terneza, con mediciones de un penetrómetro de frutas marca Schwyz, modelo GY3, serie GY analógico, hasta lograr un valor entre 2,0 a 3,0 kg.cm⁻².

2.4 Difusión de arsénico en *Daucus carota sp.*

Se colocó en una cacerola de 10 litros de capacidad, una zanahoria con 5 litros de solución de arsénico 100 ug l⁻¹, se cocinó a 98°C durante 40 minutos.

2.5 Obtención de sub-muestras.

De las muestras vegetales se estudió la forma de obtener las sub-muestras para la determinación de arsénico total en función de la altura (longitud) y distancia radial de la muestra.

2.6 Mineralización por vía húmeda.

Se trabajó con distintas técnicas de mineralización por vía húmeda.

2.7 Determinación de arsénico total.

Las mediciones de arsénico se hicieron con el método normalizado 3114.B, generación manual de hidruro/espectrometría de absorción atómica [10].

3 Resultados

3.1 Caracterización física

Se realizó un resumen estadístico de las variables peso, diámetro, longitud y peso específico, sobre 18 muestras vegetales.

Para cada variable se calculó media (\bar{x}), desviación estándar (σ), mediana (\tilde{x}), meda y simetría. Se calculo la simetría según ecuación 1.

$$\frac{\bar{x} - \tilde{x}}{\sigma} 100 \quad (1)$$

Se estableció el criterio de simetría: <10% simétrico y <20% asimétrico.

Para las medidas de diámetro se realizaron tres lecturas con un desfase de 120° cada de ellas, en tres sectores de la longitud total de la zanahoria: uno a 2 cm del tallo, el otro a 3 cm de la punta y el resto en la parte central.

En Tabla 3 se resumen las distintas variables realizada en 18 muestras vegetales.

Tabla 3. Resumen estadístico de caracterización física en 18 muestras de zanahorias.

	Largo (cm)	Diámetro (cm)			Peso (g)	peso específico (gmL ⁻¹)
		superior	medio	inferior		
(\bar{x})	16,75	41,48	33,62	26,37	142,2	1,037
(σ)	1,37	1,98	2,57	3,14	20,2	0,017
(\tilde{x})	16,85	41,07	33,90	26,27	143,4	1,032
meda		1,53				0,007
simetría	simetrico	asimetrico	simetrico	simetrico	simetrico	asimetrico

3.2 Indicador grado de terneza y tiempo de cocción.

Se realizaron tres lecturas con un desfase de 120° cada de ellas, en tres sectores de la longitud total de la zanahoria: uno a 2 cm del tallo, el otro a 3 cm de la punta y el resto en la parte central.

Las mediciones se realizaron sobre 17 y 15 muestras a las temperaturas de 83°C y 98°C respectivamente.

Se calculo media (\bar{x}), desviación estándar (σ), mediana (\tilde{x}), meda y simetría en los dos ensayos.

En Tablas 4 y 5 se detallan los indicadores de grado de terneza para temperatura de 83°C y 98 °C respectivamente.

Tabla 4. Indicador de terneza para distintos tiempos a 83°C^a.

Tiempo (minutos)	ubicación					meda	simetría	Indicador terneza (kg.cm ⁻²)	
		(\bar{x})	(σ)	(\tilde{x})					
60	superior	13,6	1,1	13,7		simetrico	13,6 ±	1,1	
	medio	11,8	1,3	11,8		simetrico	11,8 ±	1,3	
	inferior	10,0	1,5	10,1		simetrico	10,0 ±	1,5	
120	superior	9,2	0,8	9,3		simetrico	9,2 ±	0,8	
	medio	7,7	1,0	7,8		simetrico	7,7 ±	1,0	
	inferior	6,4	1,2	6,7		simetrico	6,4 ±	1,2	
180	superior	7,1	1,8	7,1		simetrico	7,1 ±	1,8	
	medio	5,4	1,0	5,2	0,6	asimétrico	5,4 ±	0,6	
	inferior	4,6	1,1	4,3	0,8	asimétrico	4,6 ±	0,8	
240	superior	5,5	0,9	5,2	0,8	asimétrico	5,5 ±	0,8	
	medio	4,4	0,8	4,6		simétrico	4,4 ±	0,8	
	inferior	3,5	0,8	3,4		simétrico	3,5 ±	0,8	

^a Realizado sobre 17 muestras.

Tabla 5. Indicador de terneza para distintos tiempos a 98°C^b.

Tiempo (minutos)	ubicación	(\bar{x})	(σ)	(\tilde{x})	meda	simetría	Indicador terneza (kg.cm ⁻²)
10	superior	16,8	2,2	17,3		simetrico	16,8 ± 2,2
	medio	14,9	3,9	14,7		simetrico	14,9 ± 3,9
	inferior	11,1	4,2	10,6		simetrico	11,1 ± 4,2
20	superior	6,6	1,2	6,5		simetrico	6,6 ± 1,2
	medio	4,5		4,3	0,30	asimetrico	4,5 ± 0,3
	inferior	3,0	0,7	3,0		simetrico	3,0 ± 0,7
30	superior	3,7	0,8	3,7		simetrico	3,7 ± 0,8
	medio	2,8	0,6	2,8		simetrico	2,8 ± 0,6
	inferior	1,9	0,4	1,8		simetrico	1,9 ± 0,4
40	superior	3,6		3,4	0,40	asimetrico	3,6 ± 0,4
	medio	2,8	0,5	2,8		simetrico	2,8 ± 0,5
	inferior	1,9		1,8	0,20	asimetrico	1,9 ± 0,2

^b Realizado sobre 15 muestras.

3.3 Obtención de sub-muestras.

Se obtuvieron luego de una serie de cortes, con cada de ellos se obtuvo una porción de muestra hasta que la última porción resultante de muestra se la denomino sub-muestra.

Por cada muestra de zanahoria se obtuvo nueve sub-muestras discriminadas según se detalla en Tabla 2.

Tabla 2. Detalle de cada sub-muestra.

Altura	Distancia radial		
	x1	x2	x3
superior	x1	x2	x3
medio	x1	x2	x3
inferior	x1	x2	x3

En Figura 1 se describe secuencia de obtención de sub- muestras a partir del corte superior. El mismo procedimiento se repite para sub-muestras de los cortes medio e inferior.

3.4 Mineralización por vía húmeda.

Sobre distintas técnicas de mineralización por vía húmeda en distintas matrices de alimentos [8], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18] se hicieron modificaciones de acuerdo a la matriz del material vegetal estudiado y disponibilidad de equipos.

Las técnicas de mineralización empleadas se enumeran en Tabla 6.

Tabla 6. Técnicas de mineralización modificadas por vía húmeda^a.

Ácidos	Relación	Temperatura (C°)	Tiempo (h)
Nítrico-sulfúrico-clorhídrico	4:1:1	100	2
Nítrico-perclórico-sulfúrico	4:1:1	110	2
Nítrico-perclórico-sulfúrico	2:1:0,5	110	2
Nítrico-clorhídrico	1:1	90-95	2

^a Elaboración propia

3.5 Difusión de arsénico en *Daucus carota* sp.

Se hizo un ensayo de puesta a punto para verificar el fenómeno de difusión en la muestra vegetal estudiada. Los valores de arsénico total en las sub-muestras de los cortes superior y medio se muestran en Tabla 7.

Tabla 7. Arsénico en *Daucus carota* sp^a.

Muestra	Altura	Distancia radial	Peso sub-muestra (g)	As (ug/L)	As (ug/g)
1	medio	x1	0,236	47,90	10,15
2	medio	x2	0,296	41,12	6,95
3	medio	x3	0,706	20,98	1,49
4	superior	x1	0,315	16,01	2,54
5	superior	x2	0,236	11,16	2,36
6	superior	x3	0,693	7,97	0,58

^a Ensayo a 98°C durante 40 minutos.

4 Discusión

En el resumen estadístico de las tablas 3, 4 y 5 se observó distribuciones asimétricas, esto puede ser atribuido a la variabilidad de forma y tamaño del material vegetal. En los tiempos de cocción, se alcanzaron los valores de indicador de terneza; según datos en tabla 5; a los 30 minutos a una temperatura de 98°. A la temperatura de 83°C no se lograron esos valores de indicación de grado de terneza durante todo el ensayo. En la mineralización por vía húmeda se tomó como parámetro cualitativo para la degradación total de la materia orgánica: vapores blancos y color blanco del residuo en el material de vidrio luego de haberlo llevado a sequedad, y luego de ser redisolto con ácido clorhídrico, la solución resultante debía ser incolora. Si bien todas las técnicas de tabla 6 oxidaron completamente la materia orgánica, se eligió el pre-tratamiento nítrico-clorhídrico por emplear menor cantidad de ácidos.

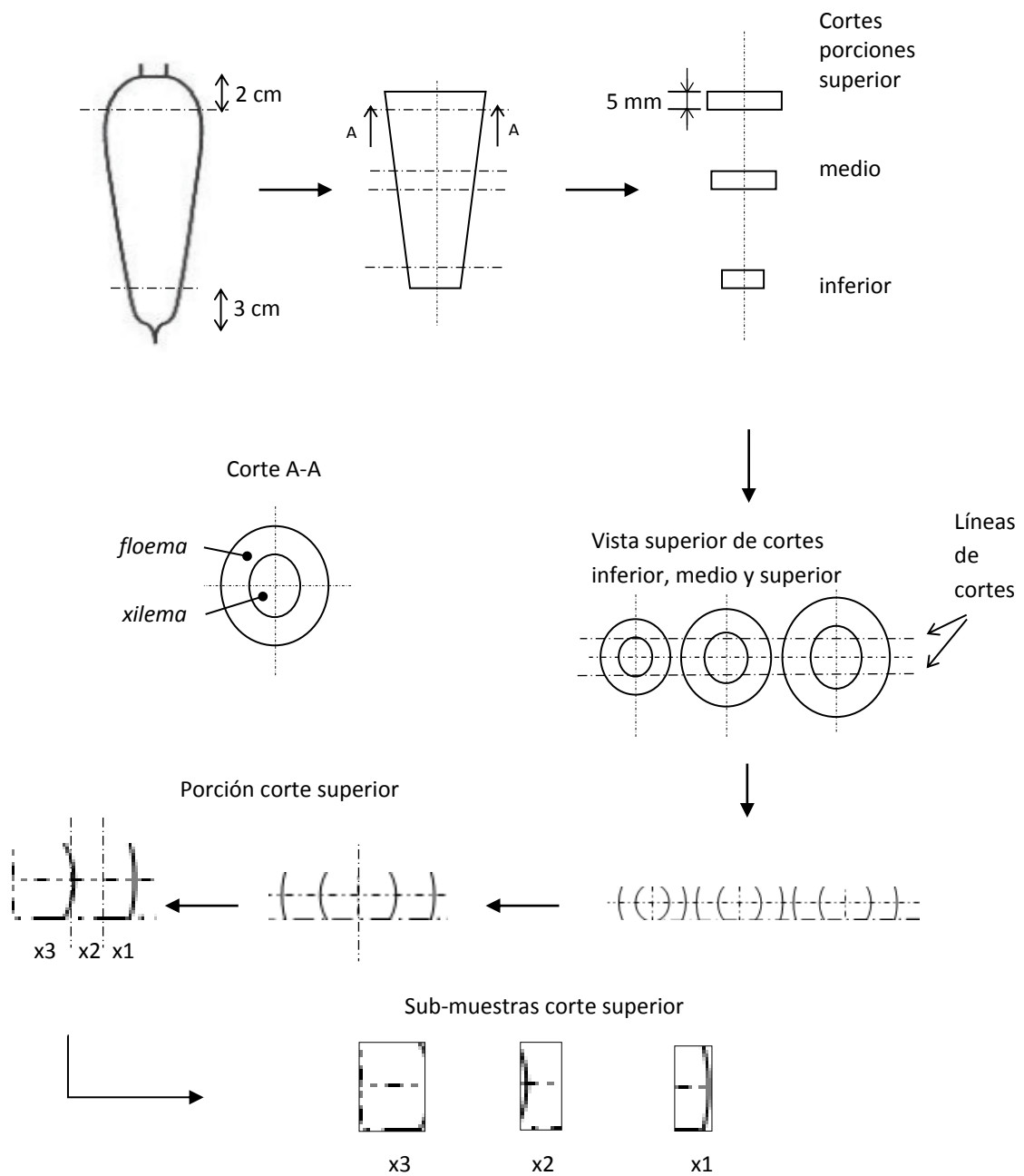
En Tabla 7 se observa que hubo difusión de arsénico y hay concordancia entre los tenores de concentración de arsénico en función de la altura del corte y distancia radial en las sub-muestras. Se descartaron las sub-muestras del corte inferior por un error operativo durante el procesamiento de las mismas. También se verificó que se pudo detectar arsénico en las sub-muestras, partiendo de porciones de muestra con un espesor de 5 mm (Fig. 1).

Para los próximos ensayos de acuerdo a los resultados obtenidos se propone extender tiempo de cocción en ensayo a 83°C hasta obtener los indicadores de terneza establecidos, continuar con los ensayos de difusión a 98°C y 83°C.

Referencias

1. Smedley, P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
2. World Health Organization. (2008). *Guidelines for Drinking-water Quality*.
3. Swiecky, C., Garcia, S., & Villaamil Lepori, E. (2006). Epidemiología del hidroarsenicismo crónico regional endémico en la república argentina. Estudio colaborativo multicéntrico. Asociación Toxicológica Argentina. Secretaría del Ambiente y Desarrollo Sustentable. Argentina. p, 76.
4. García, S. I. (2011). Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico HACRE: Módulo de Capacitación. 1-68. http://www.msal.gob.ar/images/stories/bes/graficos/0000000332cnt-03-Capacit_hidroarsenicismo.pdf
5. Bocanegra, O. C., Bocanegra, E. M., & Alvarez, A. A. (2002). Arsénico en las aguas subterráneas: su impacto en la salud. Paper presented at the Proceedings of the Congreso Internacional XXXII IAH y VI ALHSUD, Aguas Subterráneas y Desarrollo Humano.
6. Alessandro, M. S., & Gabriel, E. L. (2011). El panorama varietal del cultivo de zanahoria en Argentina. *Horticultura Argentina*.
7. Gaviola, J. (2013). Manual de producción de zanahoria. Mendoza, Argentina: INTA, 97-98.
8. Deshpande, S. (2002). *Handbook of food toxicology*: CRC Press.

9. Schwartzberg, H., & Chao, R. (1982). Solute diffusivities in leaching processes. *Food Technology*, 36(2), 73-86.
10. Eaton, A., Clesceri, L., Rice, E., Greenberg, A., & Franson, M. (2009). *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* 20th edition: American Public Health Association.
11. Helrich, K. (1990). *Official Method of Analysis of the AOAC*. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Va, USA.
12. Amonoo-Neizer, E. H., & Amekor, E. (1993). Determination of total arsenic in environmental samples from Kumasi and Obuasi, Ghana. *Environmental health perspectives*, 101(1), 46.
13. Clesceri, L., Greenberg, A., & Eaton, A. (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environment Federation, Washington, DC (20th ed.): APHA-AWWA-WEF.
14. Rahman, F., Chen, Z., & Naidu, R. (2009). A comparative study of the extractability of arsenic species from silverbeet and amaranth vegetables. *Environmental geochemistry and health*, 31(1), 103-113.
15. Nielsen, S. S. (2010). *Food analysis*: Springer.
16. Polo Puente, M. P. (2010). Análisis de la Concentración de Arsénico en Tres Alimentos Papas (*Solanum tuberosum*), Zanahoria (*Daucus carota*) y Leche Cruda Producidas en las Zonas Afectadas por el Volcán Tungurahua (Mocha-Quero).
17. Martínez, G. C., Píccoli, A. B., Ortiz, M. L., & Schroeder, M. A. (2012). Comparación de procedimientos de oxidación de materia orgánica para la determinación de fósforo en material vegetal.
18. Islam, M., Das, B., & Huque, M. (2012). Arsenic accumulation in common vegetables from irrigation. *Journal of Scientific Research*, 4(3), 675-688.



.Fig. 1. Procedimiento para obtención de sub-muestras.