Taller de distribución del As en Iberoamérica
27-30 de noviembre de 2006

Arsénico en agua de bebida animal y alimentos de origen bovino

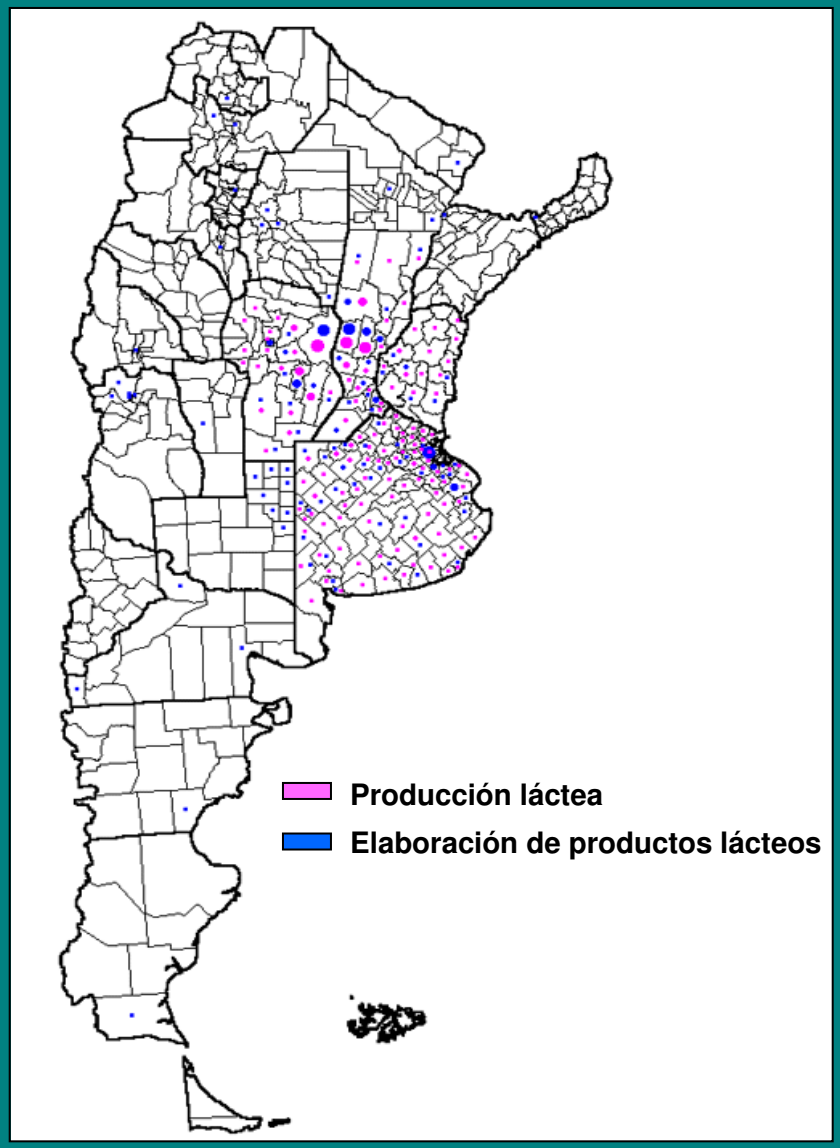
Dr. Alejo Pérez Carrera.

Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua.
Facultad de Ciencias Veterinarias. Universidad de Buenos Aires.
E-mail:alpc@fvet.uba.ar.

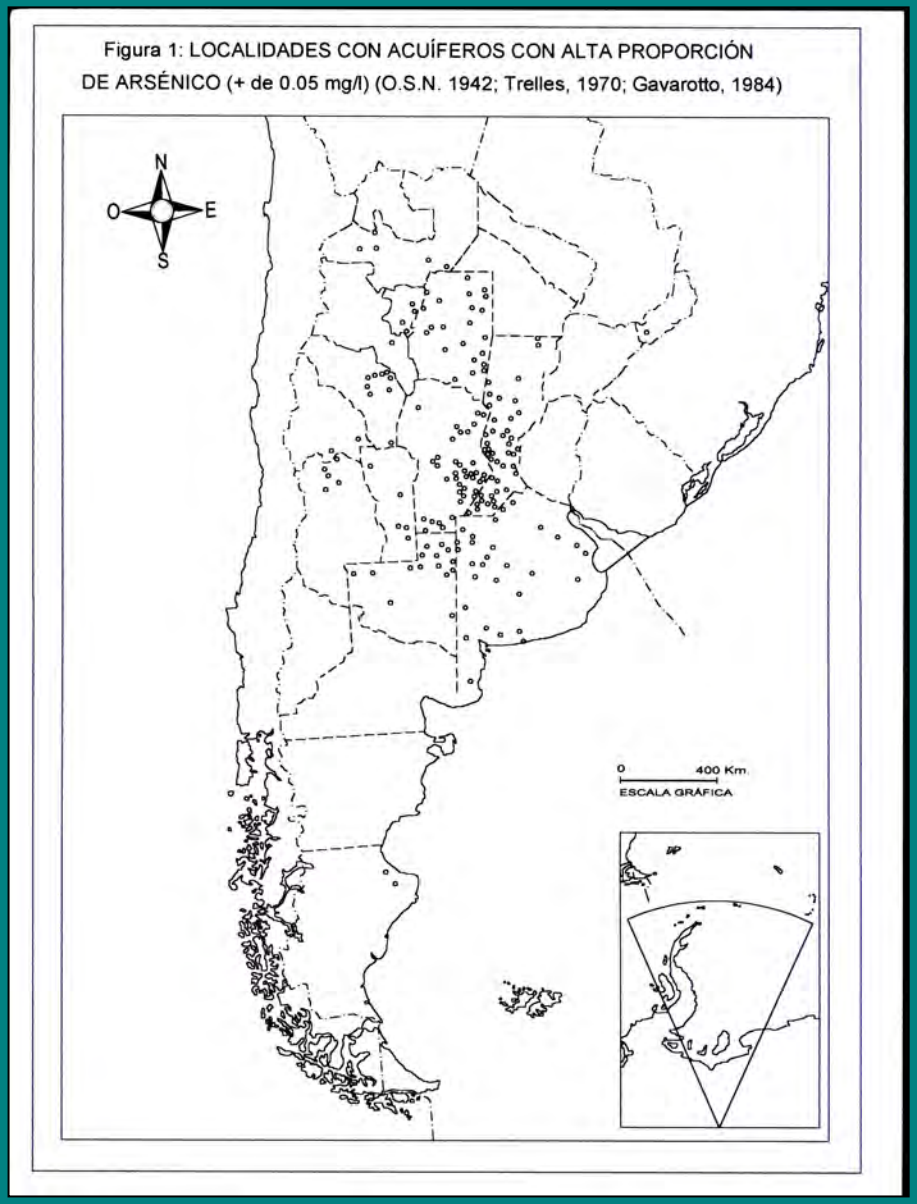
Nuestro país ocupa el puesto número 13 en cuanto a producción de leche, precedido por Nueva Zelanda, México e Italia, participando aproximadamente con el 2,5% de la producción mundial.

Modelo productivo argentino: base pastoril.

Regiones de producción de leche en Argentina

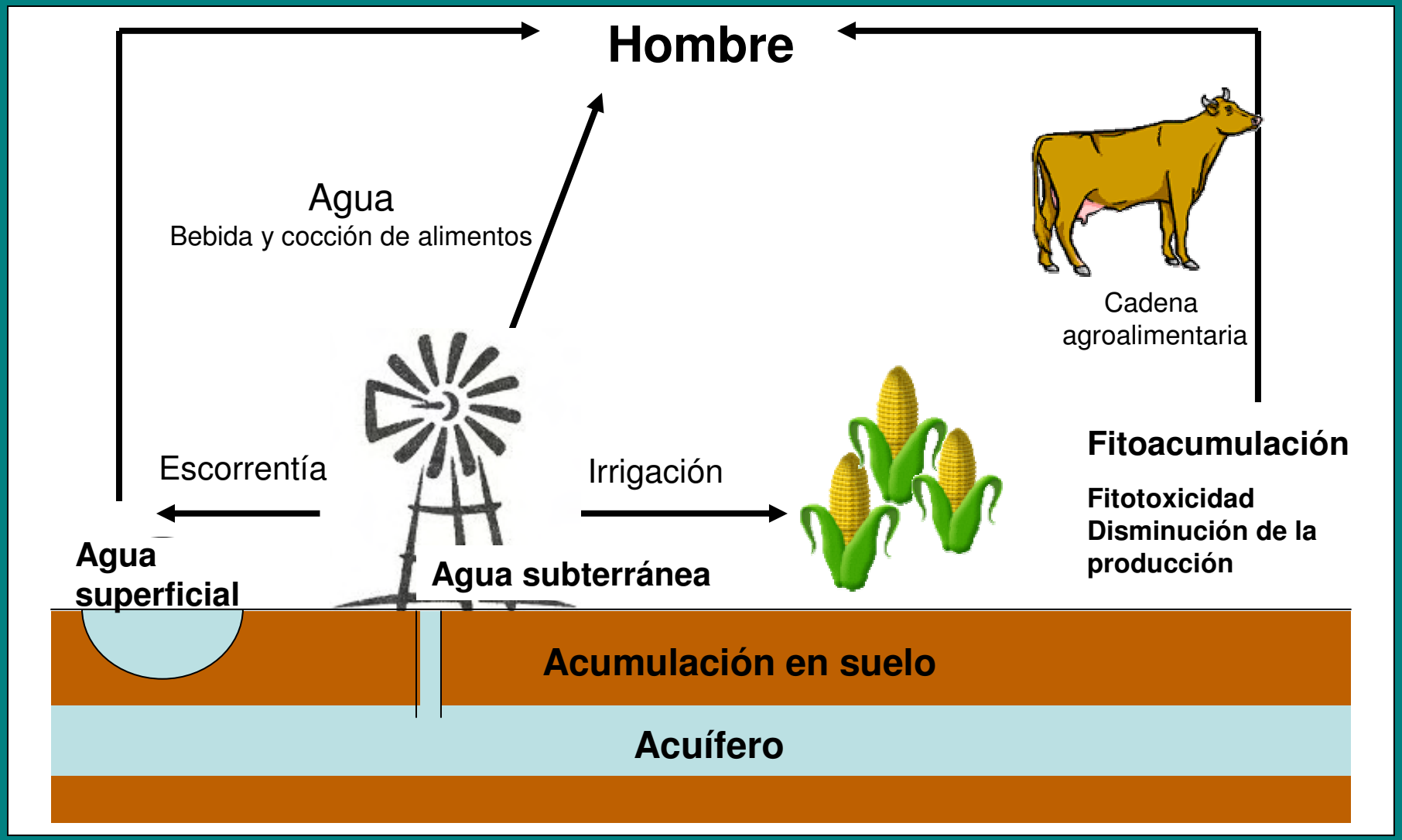


Zonas afectadas por la presencia de As en agua subterránea



- La región afectada, es una de las más extensas del mundo, abarca aproximadamente $1x10^6$ km^2.
- Comprende las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Chaco, Formosa, Salta, Jujuy, Tucumán, La Rioja, San Juan y Mendoza.

Ciclo del As en el medio ambiente



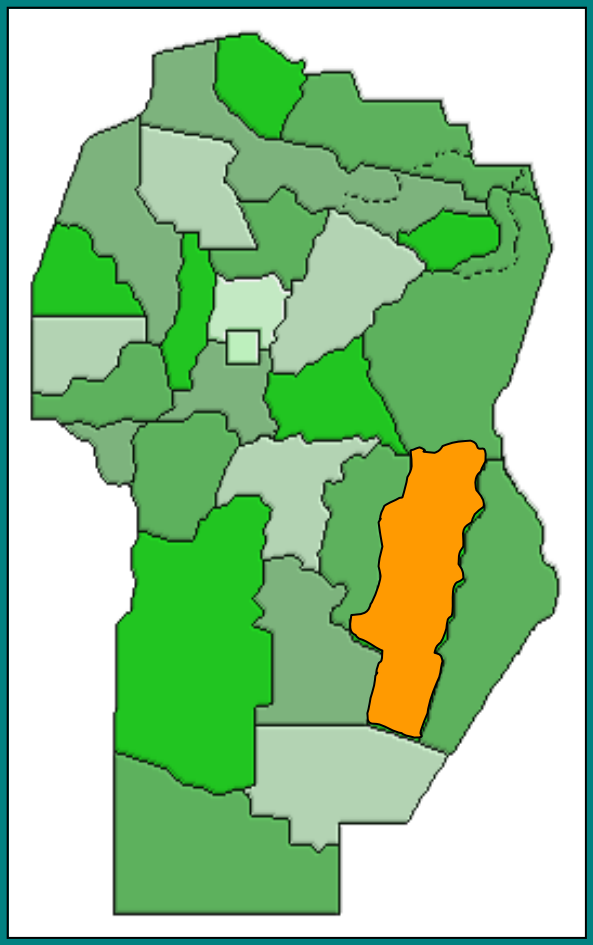
Fuente: Adriano, 2001

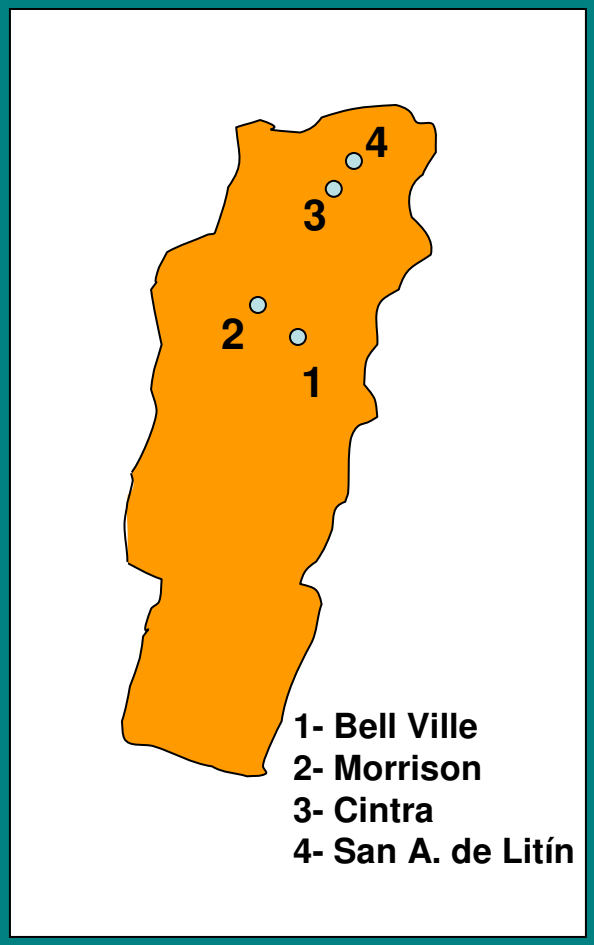
OBJETIVOS

- **Determinar el contenido de As total en agua de bebida animal, suelo, forraje, leche y tejidos de origen bovino.**

- **Estimar un factor de biotransferencia (FBT) de arsénico hacia la leche bovina.**

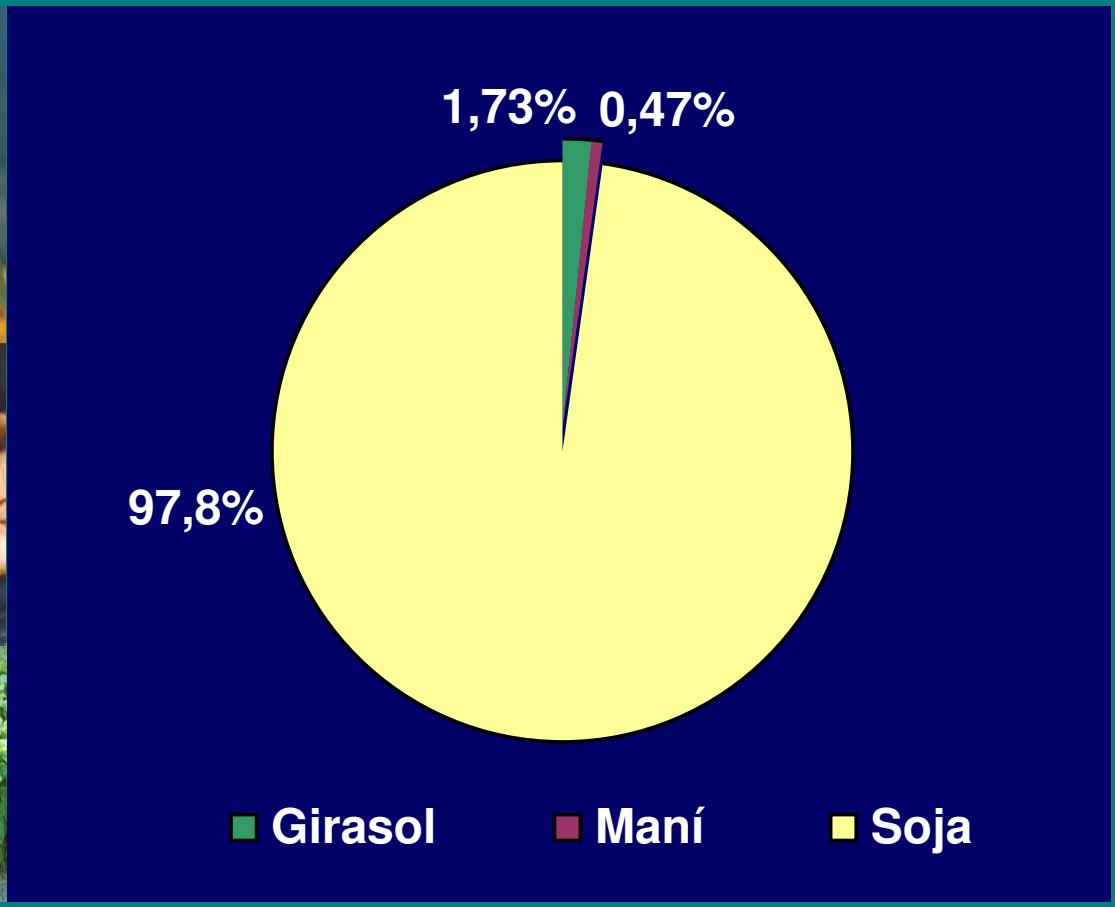
ZONA DE ESTUDIO



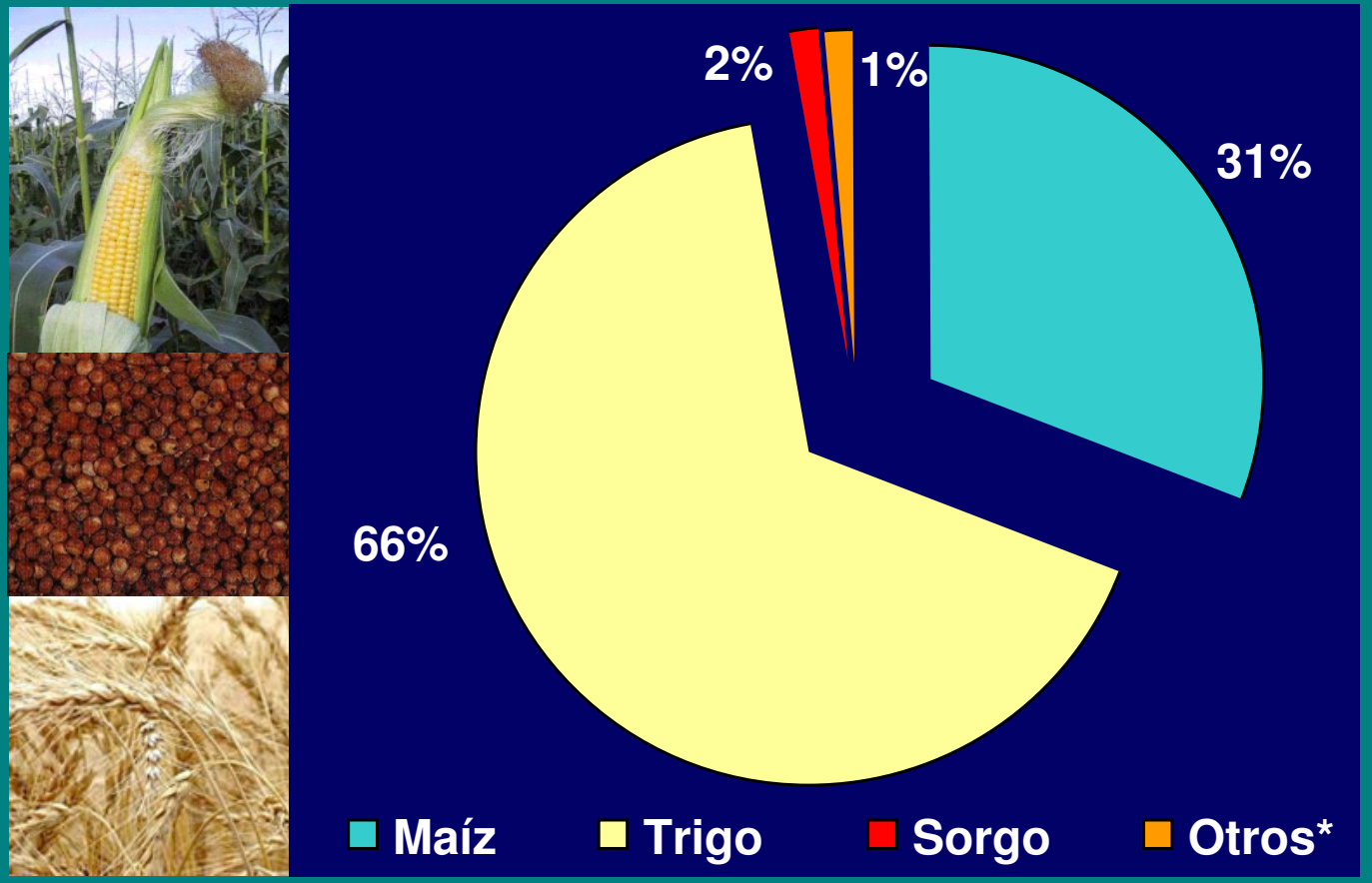


Departamento de Unión, provincia de Córdoba, Argentina

Superficie destinada al cultivo de oleaginosas

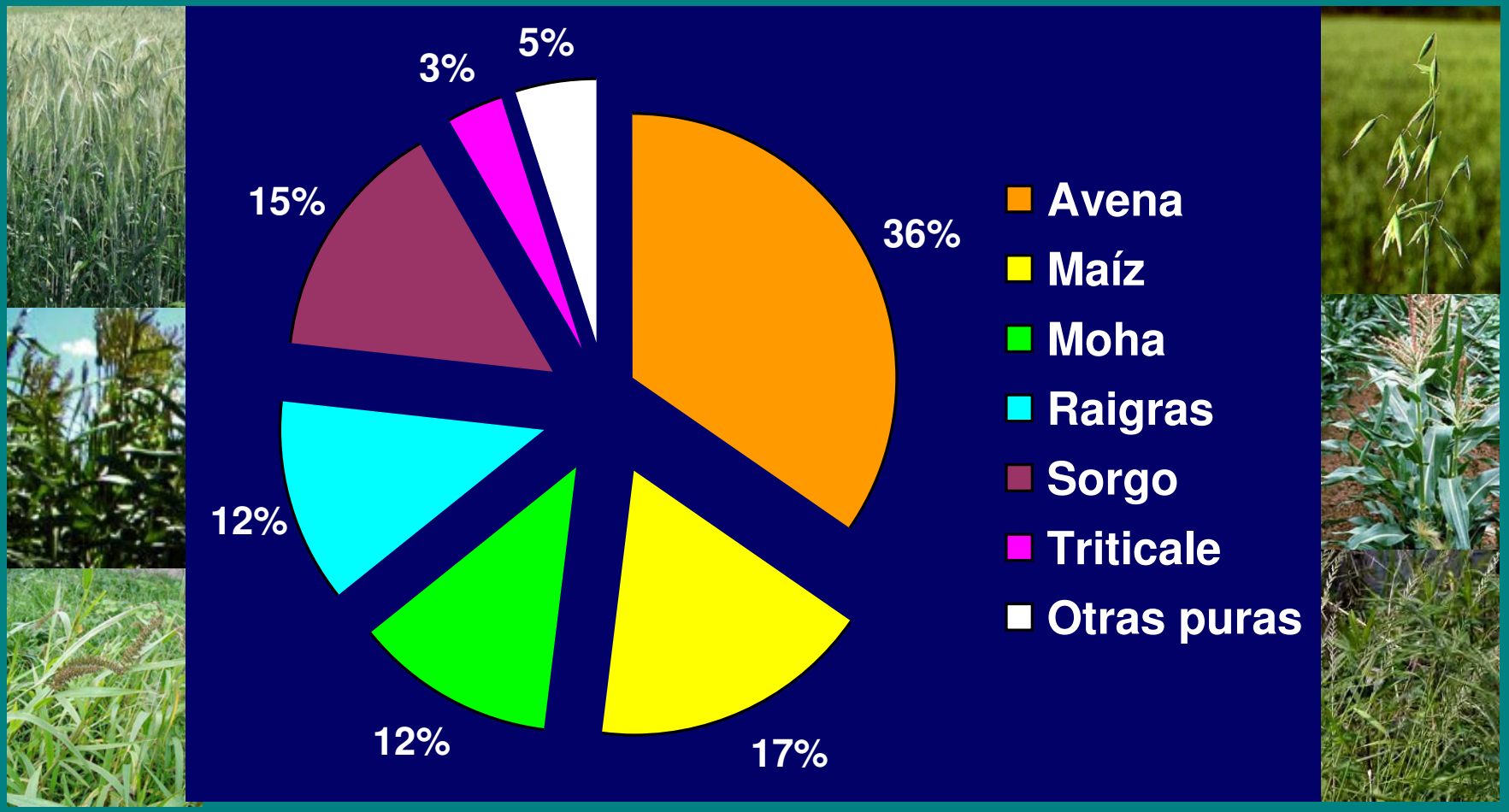


Superficie destinada a cultivos para grano



Otros: avena, cebada cervecera, centeno, maíz pisingallo y mijo

Superficie destinada a cultivos forrajeros anuales



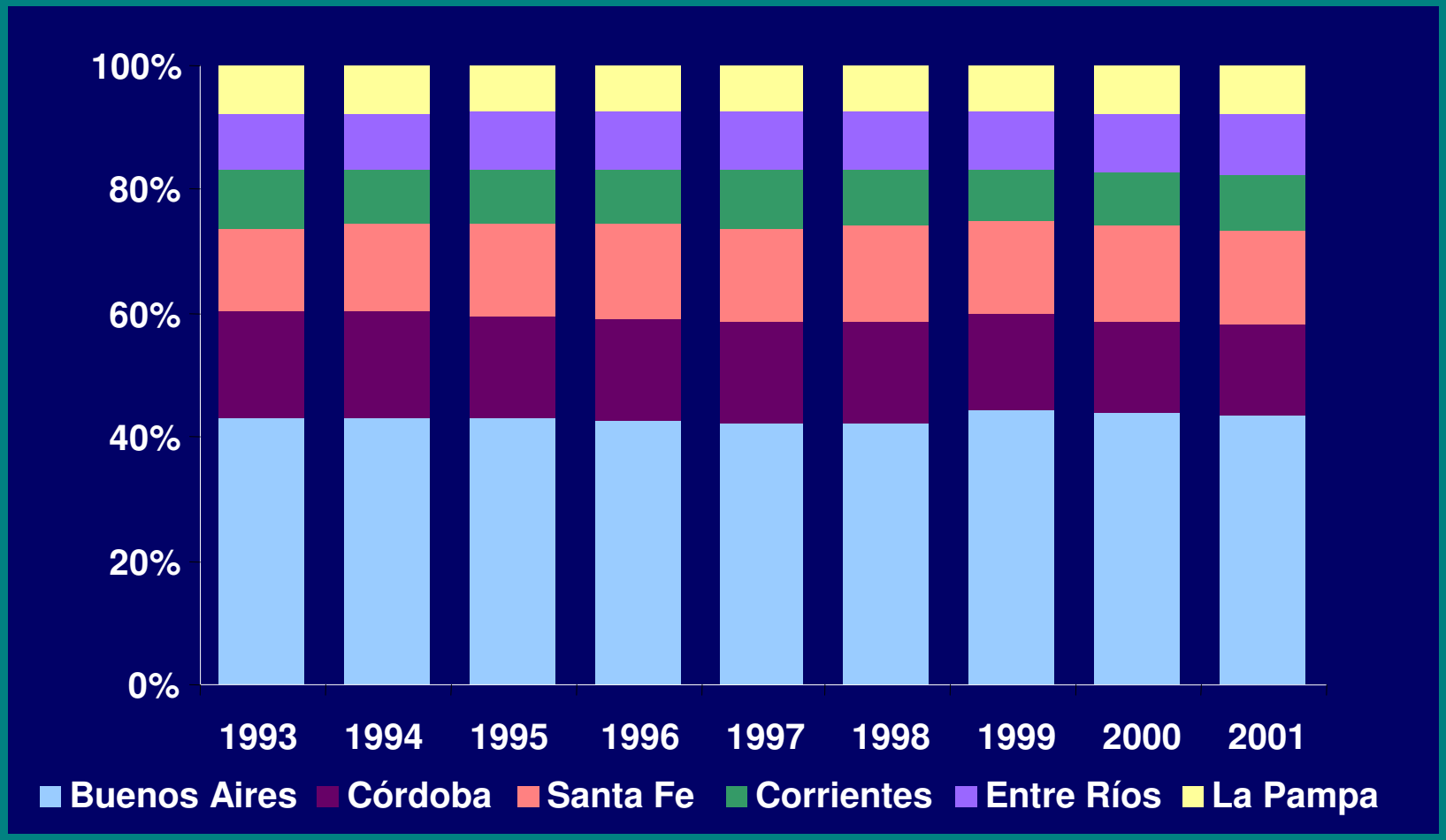
Otros: Cebada, centeno, melillotus y mijo.

Superficie destinada a forrajeras perennes

- En el departamento de Unión, la forrajera perenne más importante es la Alfalfa pura o consociada, que representa un 87% del total de la superficie destinada a este tipo de cultivos.

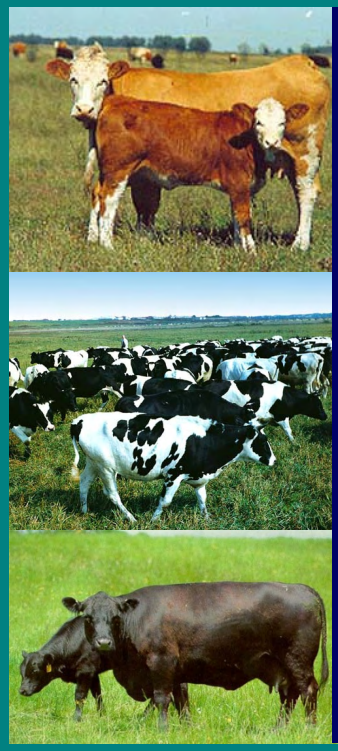
Otras especies de menor importancia son: Agropiro, Festuca y Raigrás perenne.

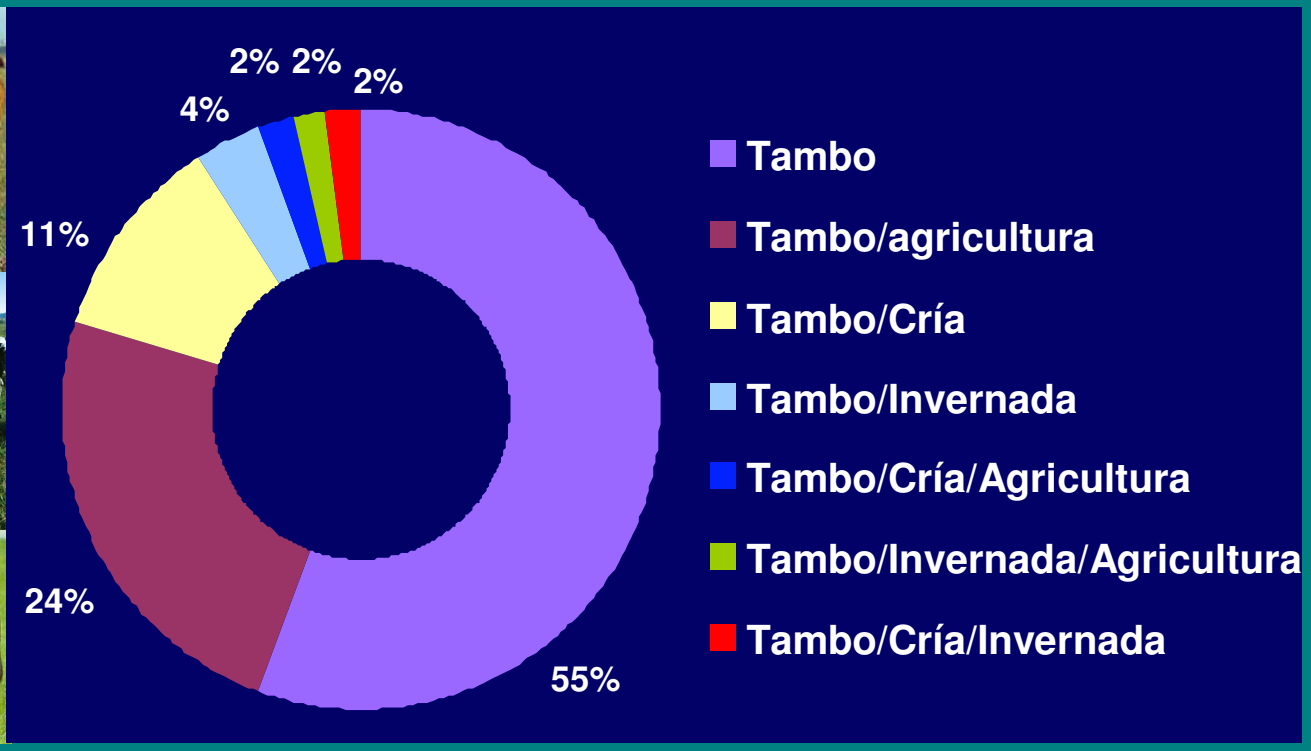
Evolución de las existencias de bovinos en las provincias con mayor desarrollo de la ganadería (1993-2001)



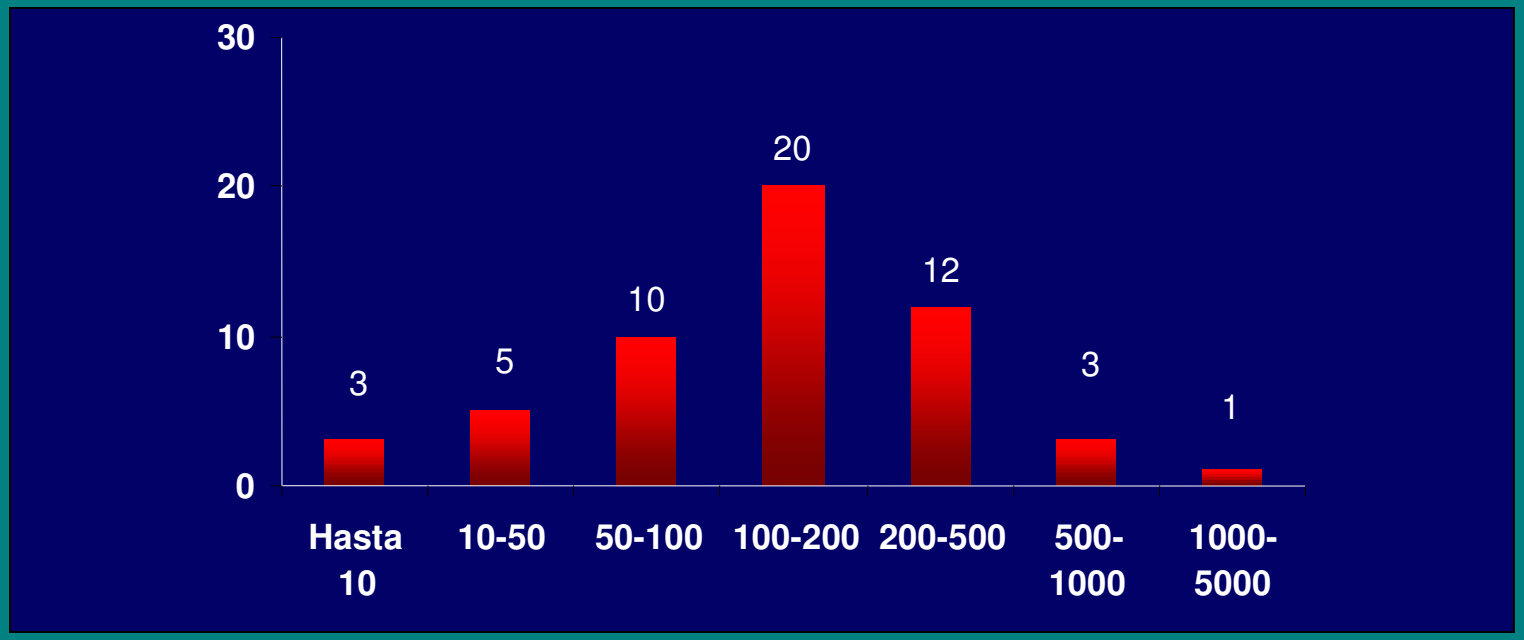
ESTABLECIMIENTOS RELEVADOS

Caracterización productiva de los establecimientos ganaderos relevados

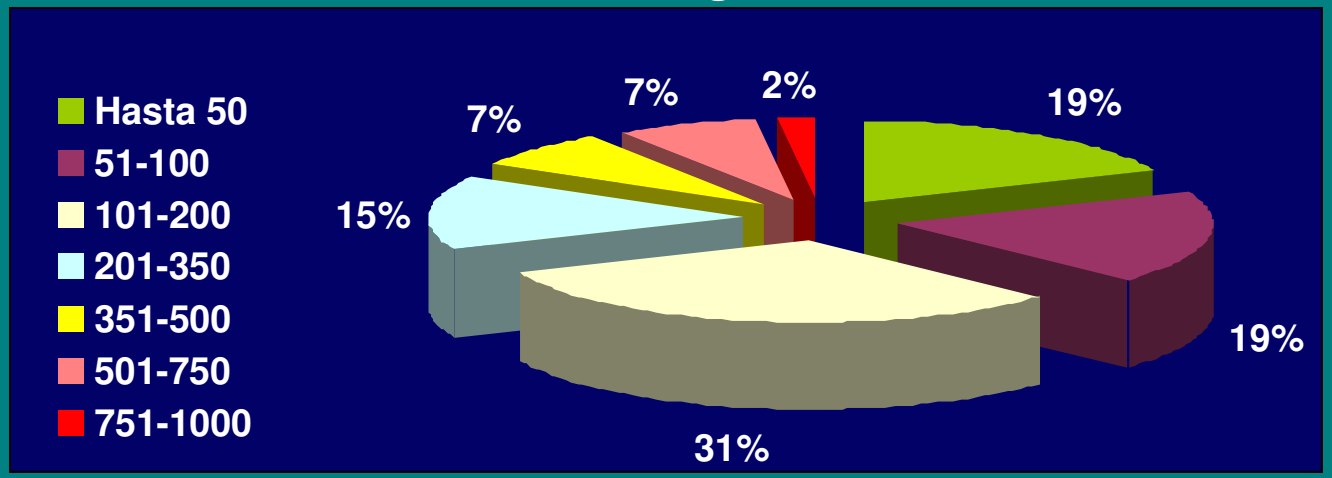




Superficie de los establecimientos ganaderos relevados (ha)

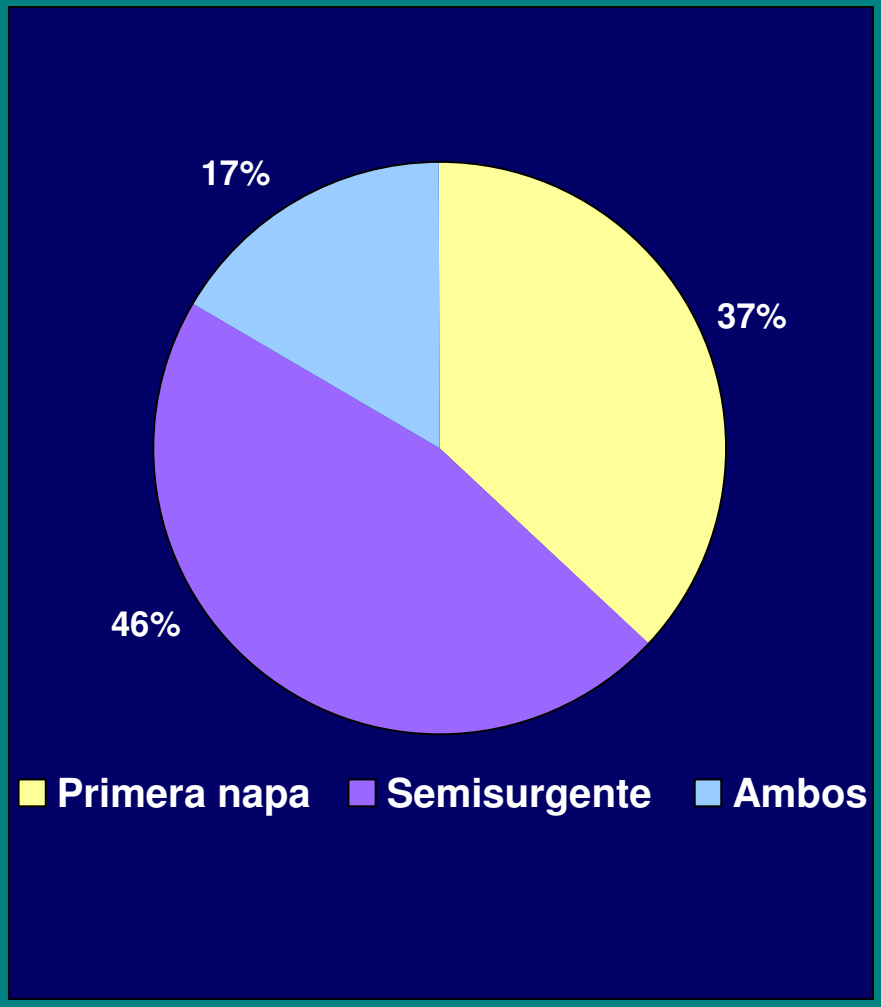


Tamaño de rodeos de los establecimientos ganaderos relevados (n° cabezas)

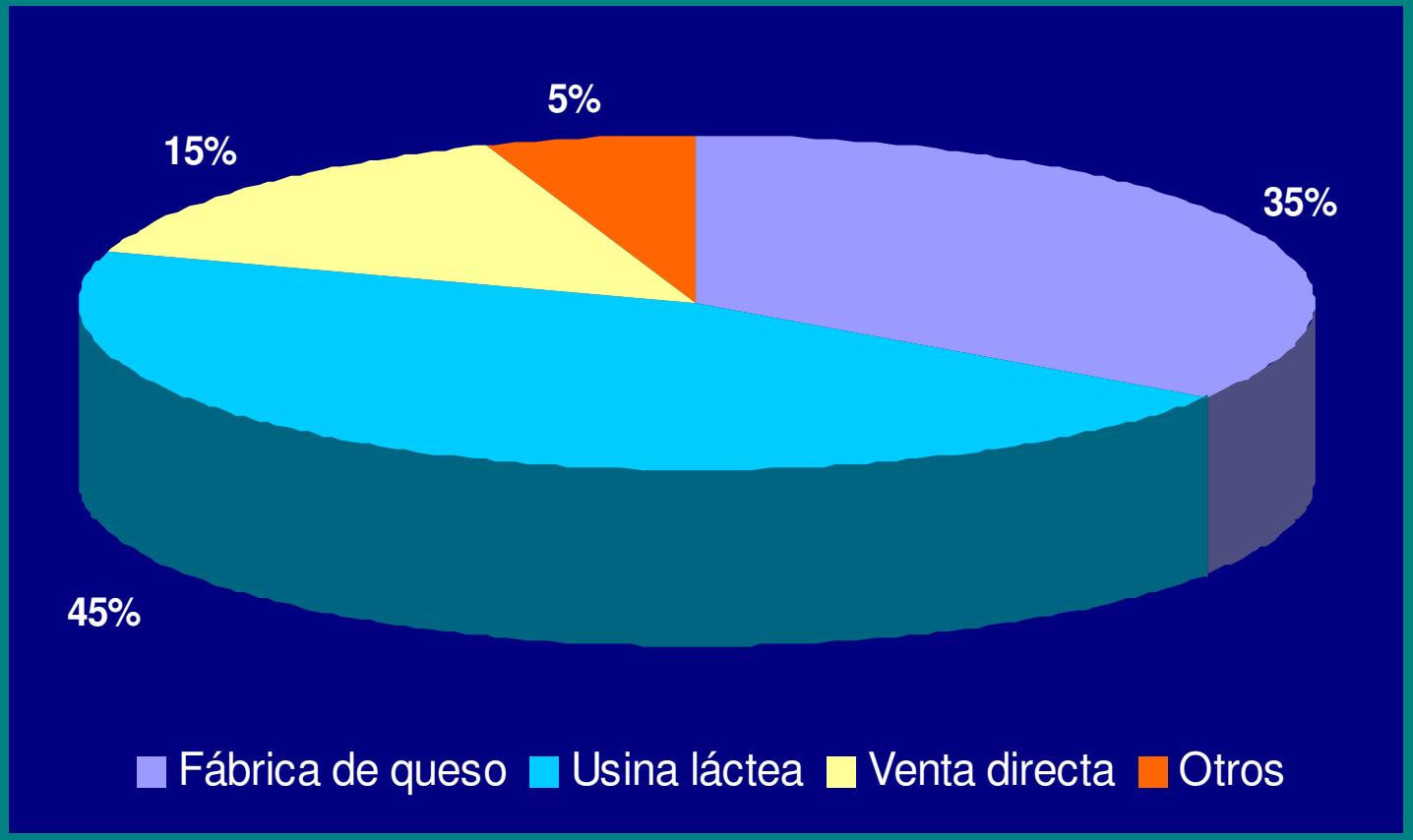


Cantidad de perforaciones

Tipo de perforación



Destino de la producción de leche en los establecimientos ganaderos relevados



METODOLOGIA

AGUA: las muestras fueron acidificadas con HNO_3 0,2 % v/v en el momento de la recolección y filtradas con filtros descartables de nitrocelulosa de 0,45 µm en el caso de presentar sólidos en suspensión.

SUELO: para deteminar As total, se realizó la digestión de 0,1 g de suelo molido con 20 ml de HNO_3 c y 10 ml de HSO_4 15 N. Luego de la oxidación completa de la materia orgánica, las muestras se enfriaron y diluyeron a 50 ml con agua deionizada. Para la valoración de As extraíble, se agregó a 5 g de suelo, 20 ml de una mezcla de ácido clorhídrico 0,05 N y ácido sulfúrico 0,025 N sometiéndolo a agitación. Previa filtración, se llevó a 50 ml con la mezcla ácida.

FORRAJE: La disgregación de las muestras fue realizada mediante el uso de un digestor a microondas de vaso cerrado marca Perkin Elmer (Alvarado, 1996).

METODOLOGIA

LECHE: a 100 gr de muestra se agregaron 5 ml de HNO_3, 15 ml de solución sulfatante y se colocaron en baño de arena. Una vez secas se transfirieron a una mufla donde se obtuvieron las cenizas de acuerdo con el siguiente programa de temperatura: 50ºC 30 min, 100ºC 30 min, 150ºC 1h, 200ºC 2h; 250ºC 2h, 300ºC 3h, 350ºC 3h, 400ºC 3h y 450ºC 10h. Al residuo carbonáceo se agregaron 5 ml de HNO_3 y agua deionizada y se llevó a sequedad. Una vez secas, las cenizas fueron transferidas nuevamente a la mufla y sometidas al siguiente programa de temperatura: 100ºC 1h, 150ºC 1h, 250ºC 2h, 300ºC 2h, 350ºC 2h, 400ºC 2h y 450ºC 14h. Una vez obtenidas las cenizas blancas, se llevaron a una dilución de 50 ml con 20 ml de HCl (c) y agua deionizada.

TEJIDOS: las muestras (1gr) se secaron en estufa. Se agregaron 5 ml de HNO_3 y se pasaron a plancha calefactora hasta reducir el volumen a 1\3. Luego se agregaron 3 mL de ácido perclórico y se evaporó hasta sequedad. Se agregaron 10 mL de HCl y se llevó a 50 ml en matraz.

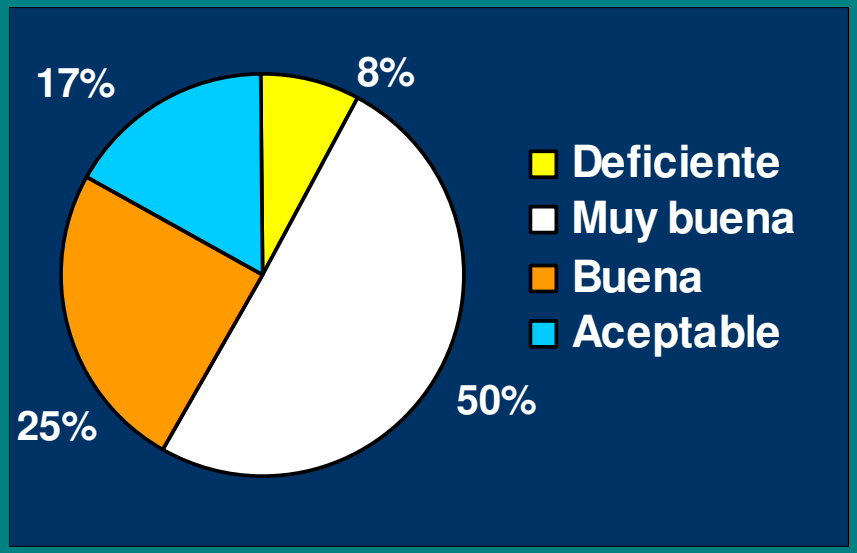
La concentración de As se determinó por espectrometría de emisión atómica con generación de hidruros.

CALIDAD DE AGUA PARA BEBIDA ANIMAL

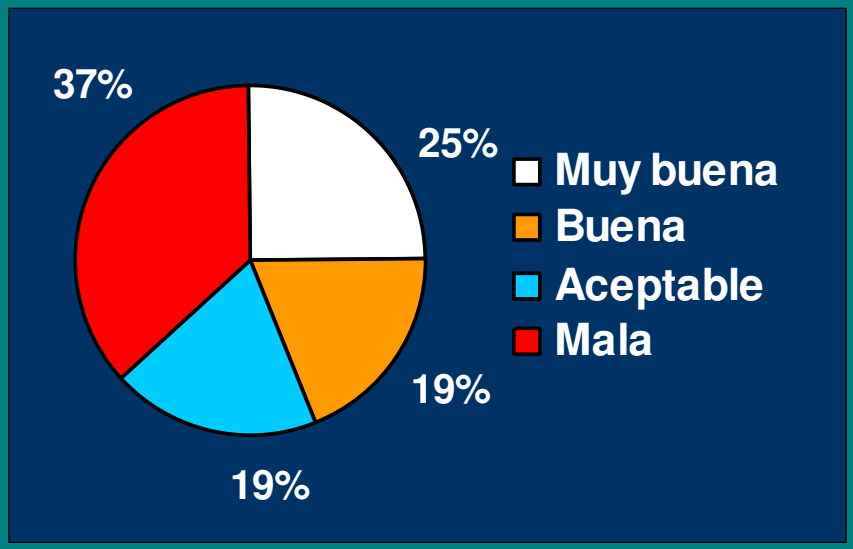
Clasificación del agua de bebida para bovinos de tambo (g/L)

CALIDAD	STD	NaCl	SO_4^{2-}	Mg^{2+}
Deficiente	menor 1	-	-	-
Muy buena	mayor 1	1	1	0,2
Buena	hasta 2	2	1	0,25
Aceptable	hasta 4	4	1,5	0,3
Mala usable	hasta 7	7	2,5	0,4
Mala no usable	hasta 11	11	4	0,5

Pozos semisurgentes



Capa freática



Concentración de elementos traza en muestras de agua provenientes de la capa freática (µg/L).

	Mínimo	Máximo	Promedio	DS
Arsénico	61	4550	1200	1318
Flúor	399	10013	3458	2871
Bario	8	81	34	23
Cobre	4	22	10	6
Hierro	3	1405	112	345
Manganeso	< 2*	175	21	47
Molibdeno	44	843	223	216
Estroncio	75	9335	1587	2450
Vanadio	125	5661	1765	1673
Zinc	14	130	56	28

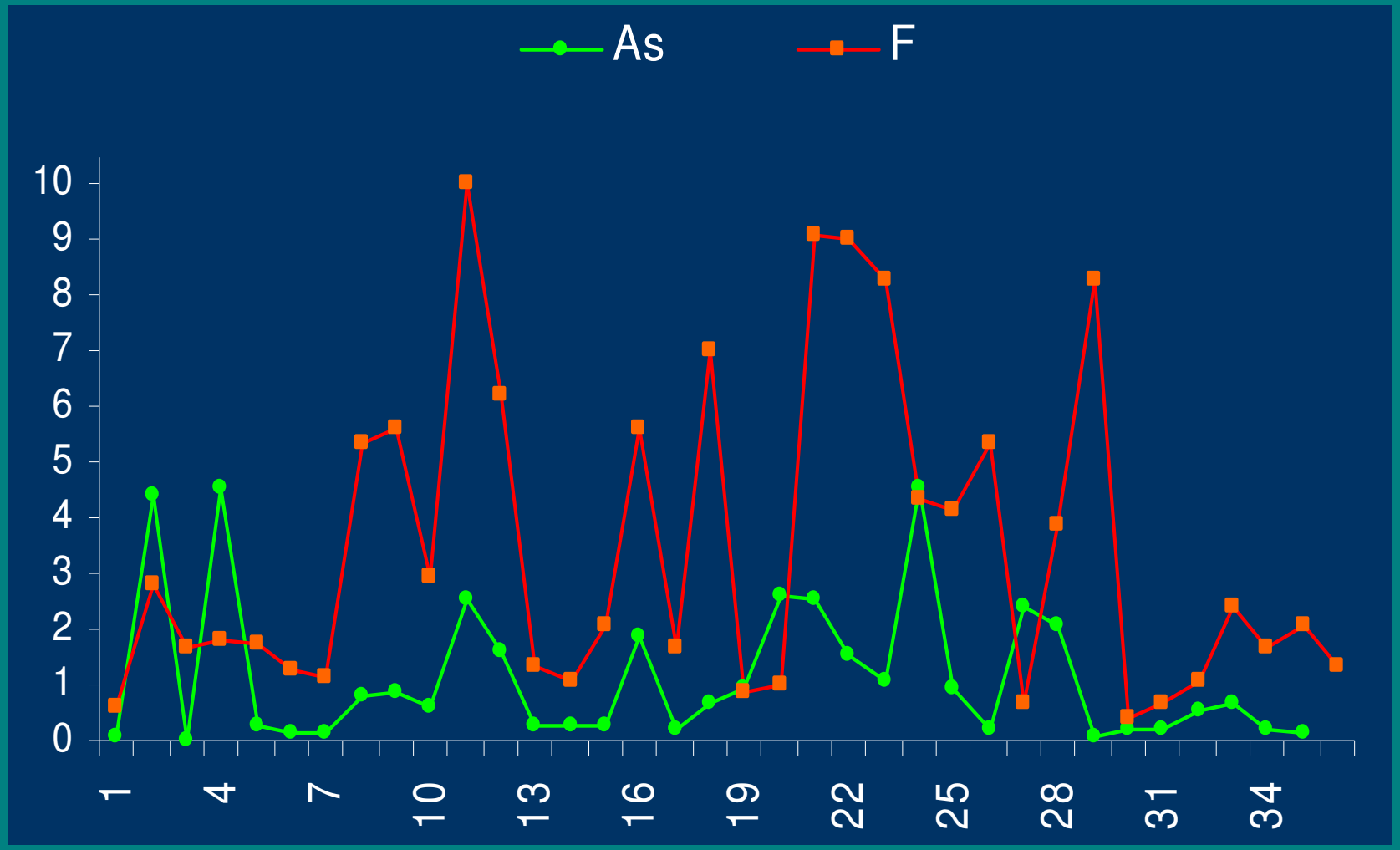
*** Límite de detección de la técnica utilizada**

Concentración de elementos traza en muestras de agua provenientes de pozos semisurgentes (µg/L).

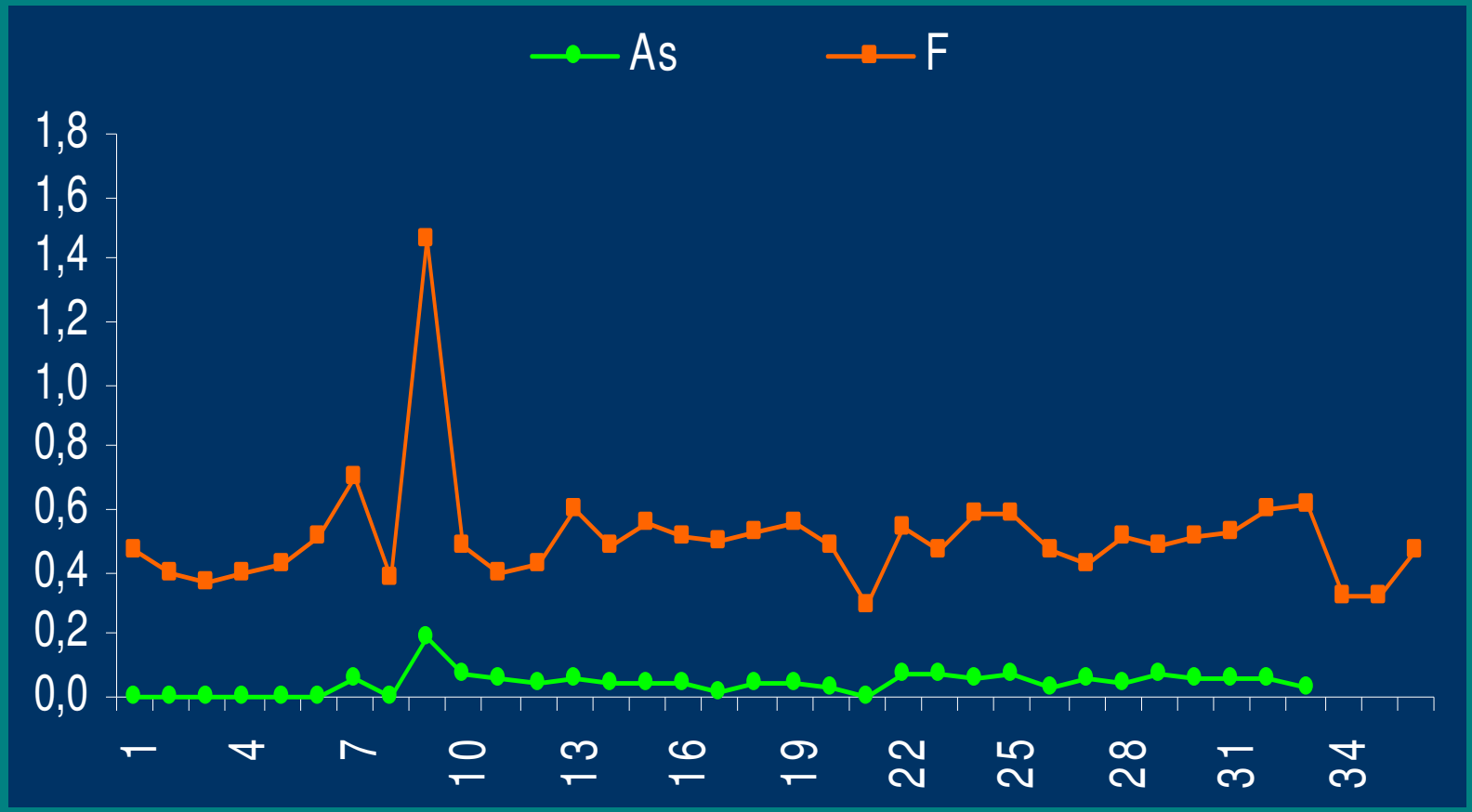
	Mínimo	Máximo	Promedio	DS
Arsénico	<10*	189	44	42
Flúor	296	1468	510	187
Bario	< 3*	41	16	10
Cobre	< 4*	46	16	17
Hierro	15	3982	866	1291
Manganeso	25	685	232	210
Molibdeno	23	54	36	9
Estroncio	324	2072	1094	583
Vanadio	< 4*	274	37	83
Zinc	16	514	157	151

*** Límite de detección de la técnica utilizada**

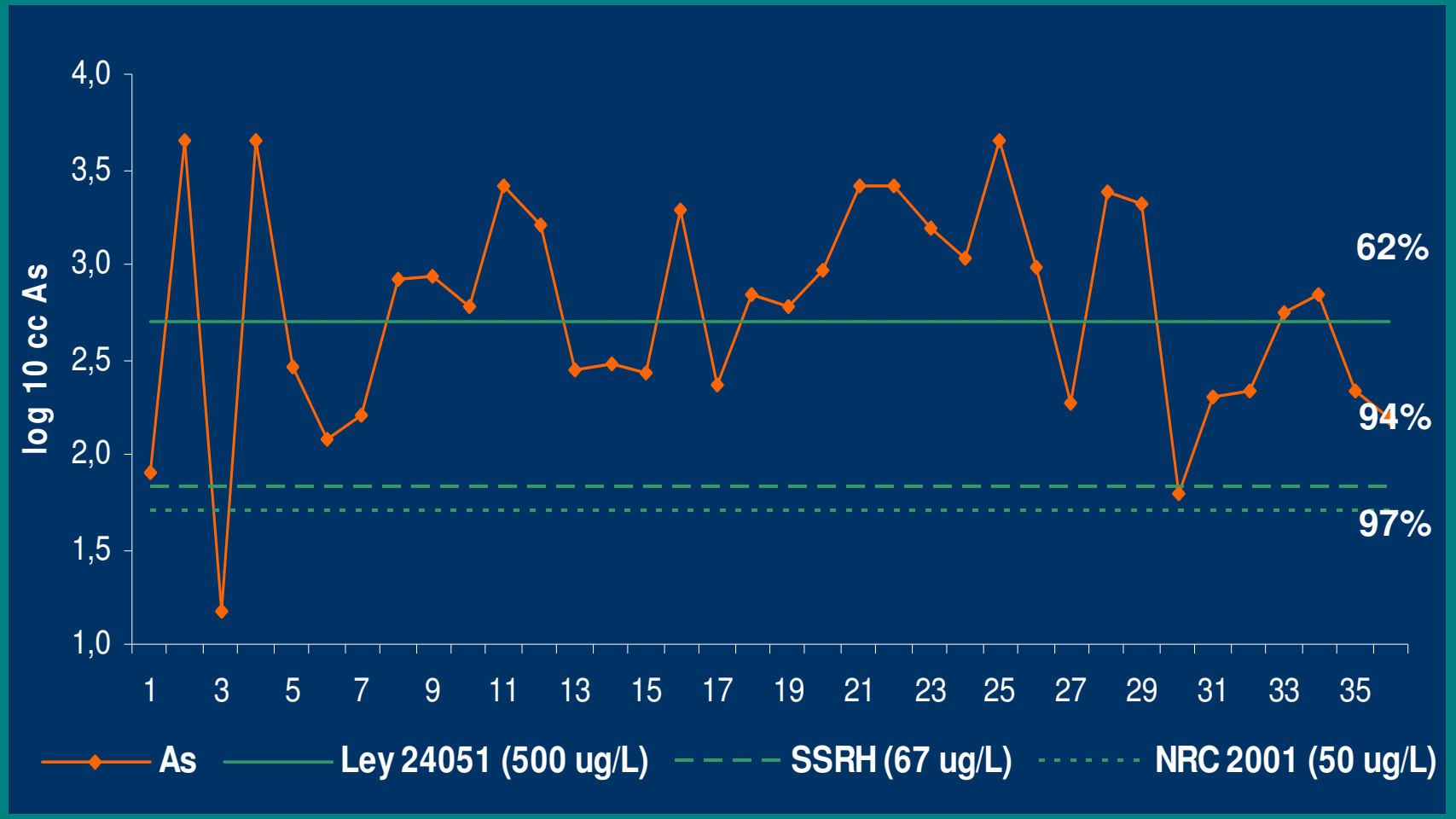
Variabilidad de la concentración de As y F en las muestras de agua provenientes de la capa freática (mg/L).



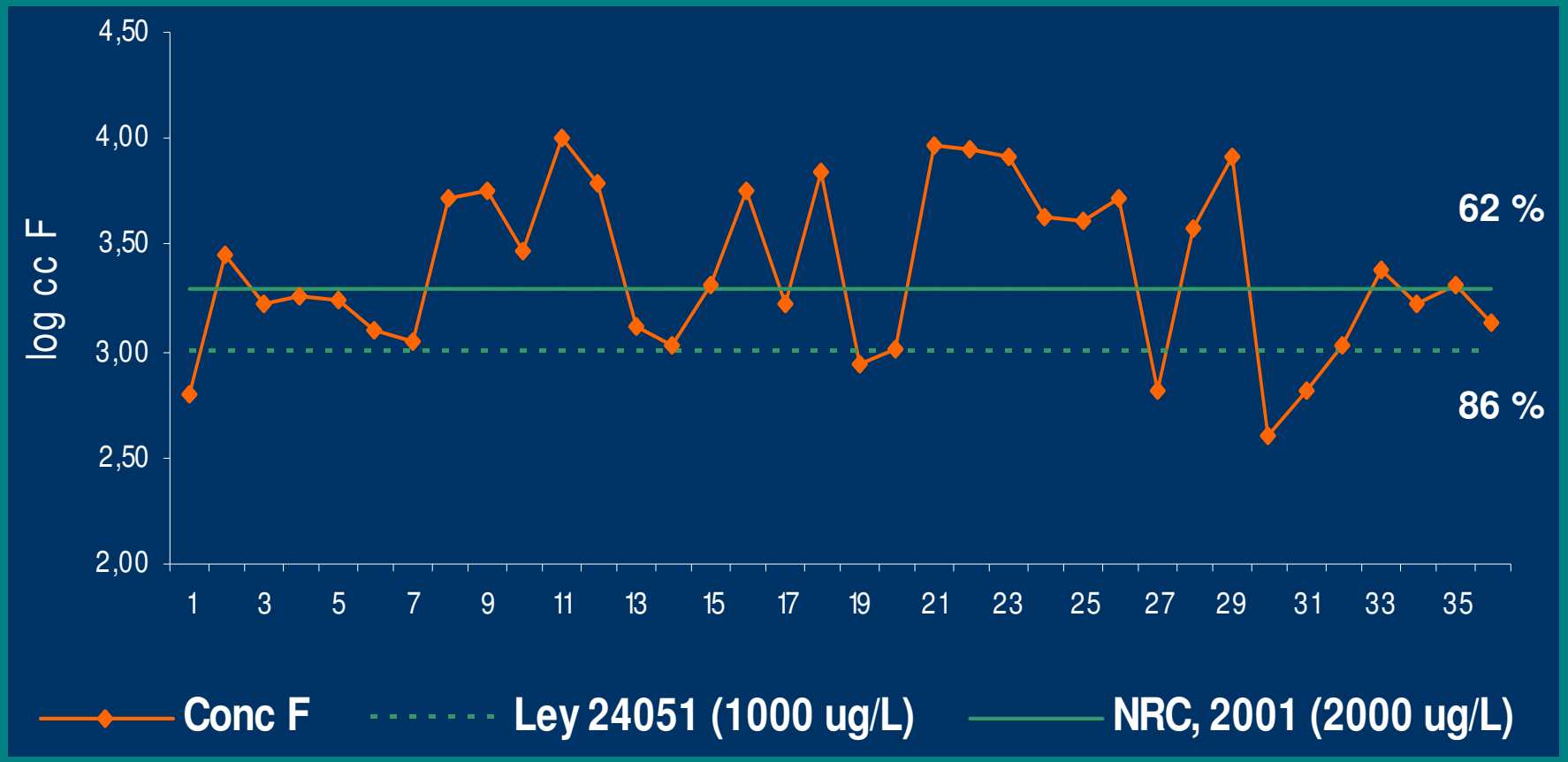
Variabilidad de la concentración de As y F en las muestras de agua provenientes de pozos semisurgentes (mg/L).



Niveles de As en muestras de agua provenientes de la capa freática, comparación con valores de referencia.



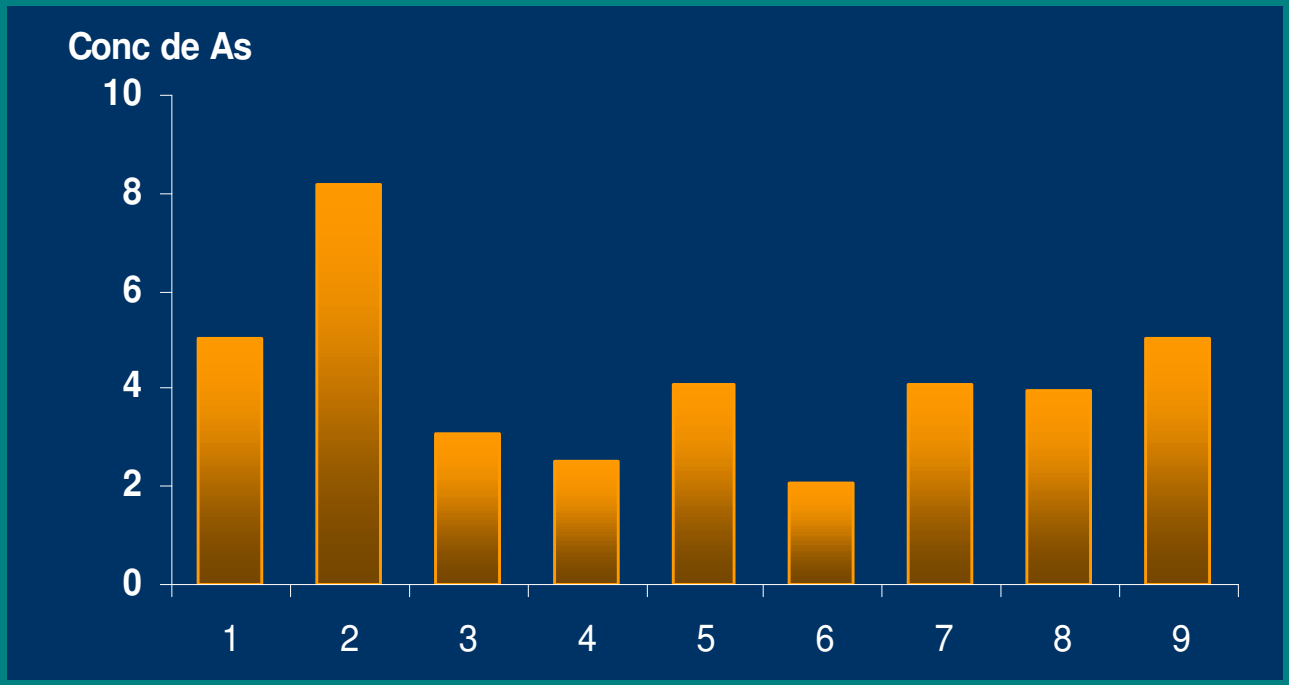
Niveles de F en muestras de agua provenientes de la capa freática, comparación con valores de referencia.



CARACTERÍSTICAS DE LOS SUELOS Y DEL FORRAJE EN LOS ESTABLECIMIENTOS LECHEROS

- La concentración del As en suelo varía ampliamente (0,1 y 40 mg/kg) en suelos no contaminados, con un promedio de 3 a 4 mg/kg.

Concentración de As total en suelo (mg/kg)



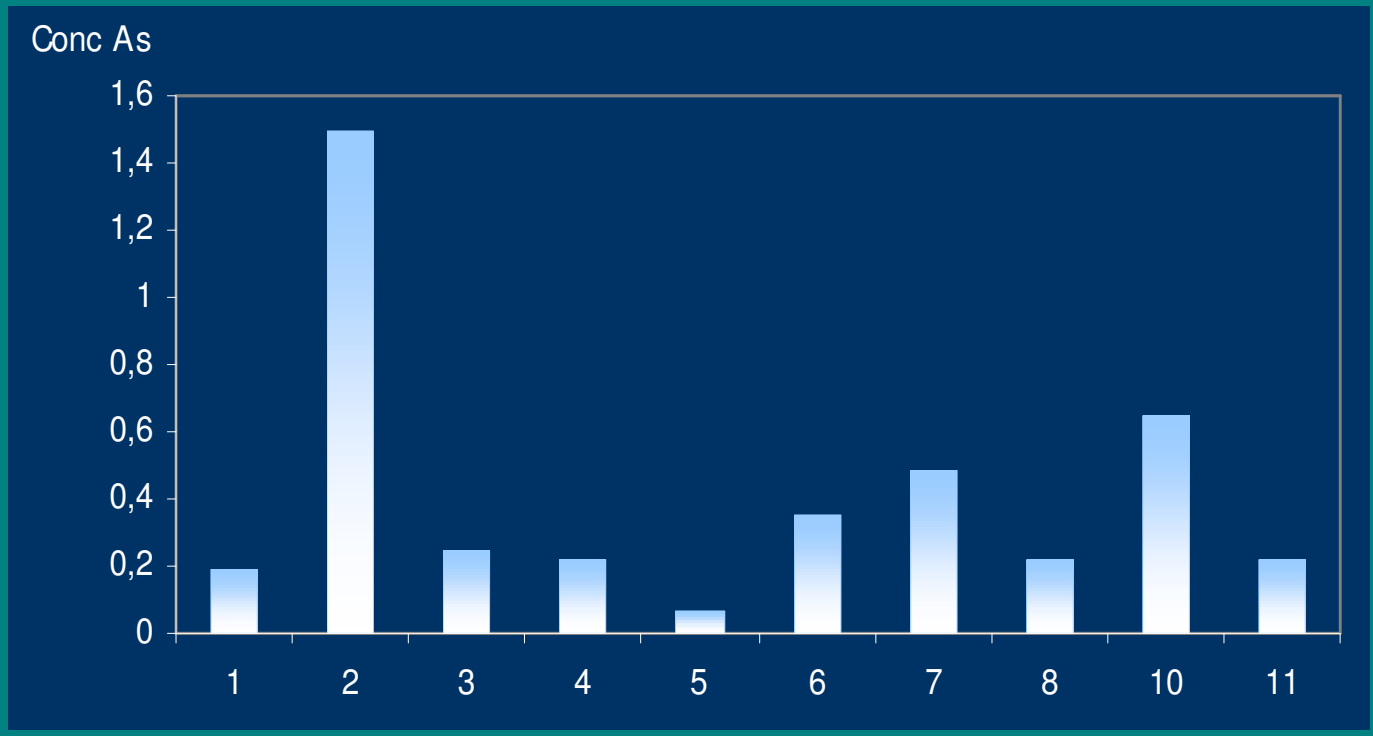
- La concentración de As en suelo estuvo por debajo del nivel guía considerado a nivel nacional por la Ley 24051 para suelos agrícolas (20 mg/kg).

Arsénico en forraje

- El arsénico no es un elemento considerado esencial para los vegetales.

- A excepción de las especies vegetales con capacidad de concentrar As, como algunos helechos, la concentración de As rara vez excede 1 mg/kg. Su distribución decrece desde la raíz hacia el tallo y las hojas. Hasta el momento existe escasa información publicada acerca de la concentración de As en forraje bajo condiciones productivas.

Concentración de As en hojas de alfalfa en los establecimientos estudiados (µg/g)



- La concentración de As en las muestras de alfalfa analizadas estuvo entre 0,1 y 1,5 µg/g, con un promedio y desvío estándar de 0,39 y 0,40 µg/g respectivamente.

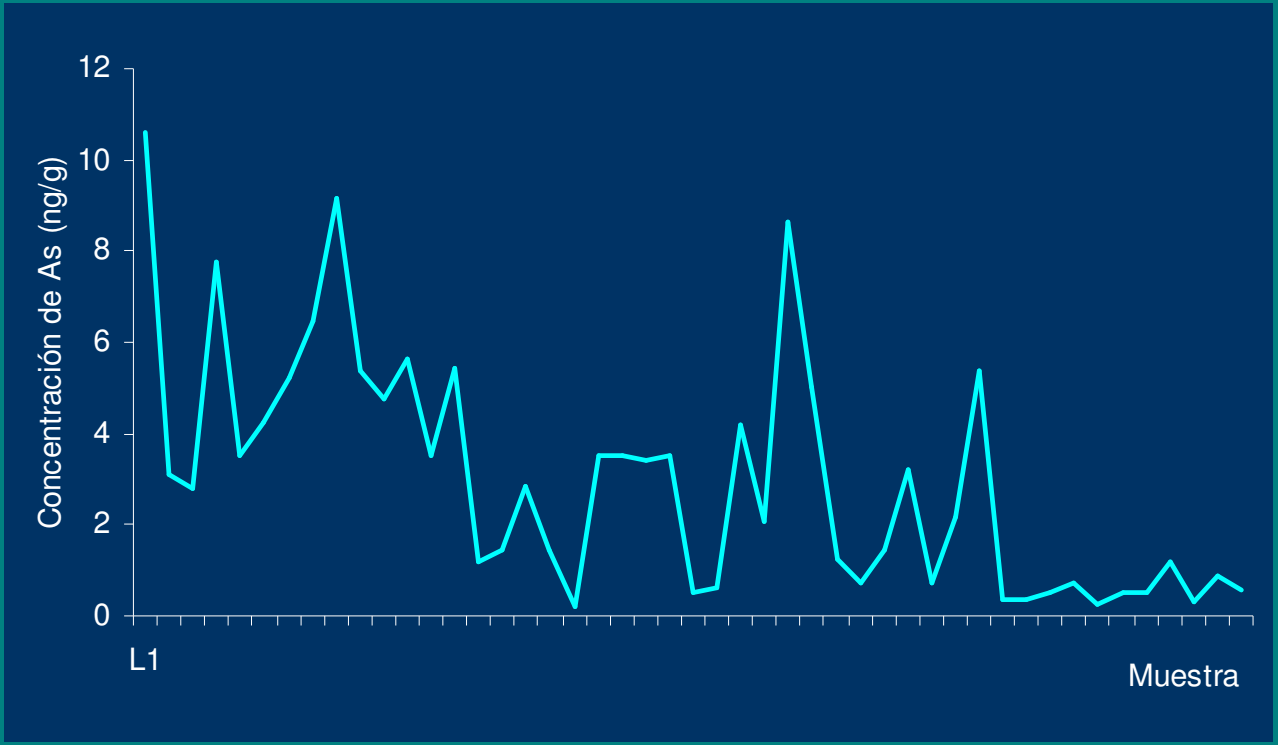
DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO Y OTROS MICROELEMENTOS EN ALIMENTOS DE ORIGEN BOVINO

Contenido de arsénico en la leche

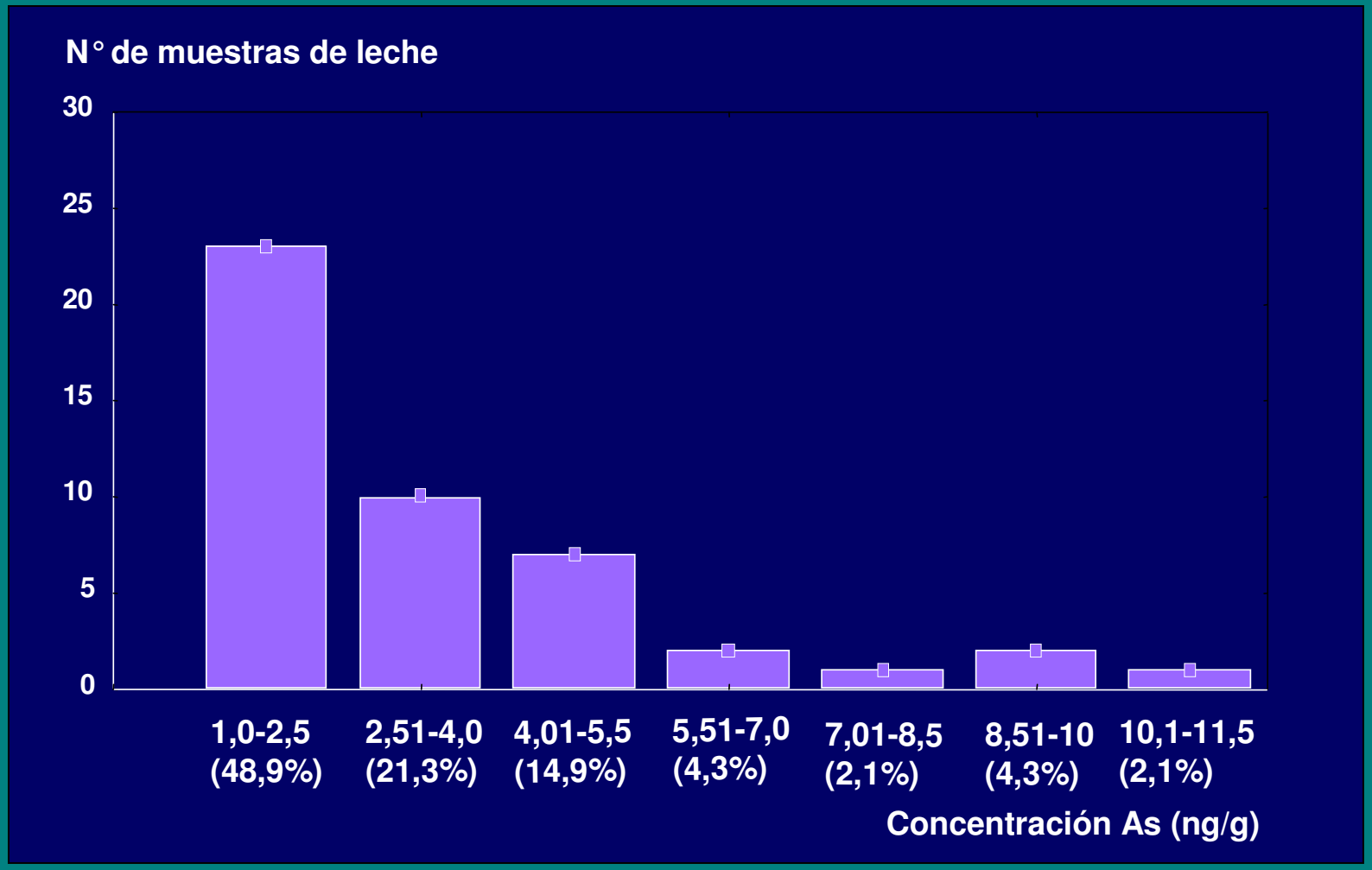
- A nivel internacional, existe poca información disponible acerca del contenido de arsénico en la leche bovina, registrándose concentraciones entre < 0,15 – 684 ng/g.

- La concentración de As en las muestras de leche analizadas estuvo entre 0,21 y 10,6 ng/g (promedio: 3; DS: 2,6).

Variabilidad de la concentración de As en las muestras de leche analizadas



Distribución de la concentración de As en las muestras de leche analizadas



- Los niveles de concentración de As en leche bovina hallados en este trabajo, son considerablemente menores que los niveles hallados en el agua de bebida, hecho que sugiere que en la vaca, al igual que en el hombre, la leche no constituye una vía importante de eliminación de As, y su distribución en el organismo sigue un modelo multicompartamental, donde sólo una pequeña fracción corresponde a la secreción láctea.

Contenido de arsénico total en los tejidos estudiados

- En general, los niveles de As en los distintos tejidos se encuentran por debajo de 50 ng/g.

- Las mayores concentraciones se registran en la piel, pelo y pezuñas debido a la afinidad del As por los grupos sulfhidrilo de las proteínas que integran los tejidos queratinizados.

- Los órganos donde se registran habitualmente las mayores concentraciones de As son hígado y riñón.

Concentración de As total en las muestras de tejidos analizadas

	Mínimo	Máximo	Promedio	DS
Hígado*	27,0	46,5	38,5	9,8
Riñón*	24,0	73,2	43,8	16,7
G.Mamaria**	< 0,5	< 0,5	///	///
Músculo**	< 0,5	< 0,5	///	///

*ng/g **ug/g

Concentración de As total en hígado y riñón informadas por diversos autores

HIGADO	RIÑÓN	REFERENCIA
46	68	Lopez Alonso et al, 2000
< 20	30	Kramer et al, 1983
30	30	Salisbury et al, 1991
10	///	Kluge-Berge et al, 1992
< 15	< 15	Jorhem et al, 1991
13	48	Vos et al, 1987

Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria

Plan Nacional de Control de Residuos e Higiene en Alimentos (PLAN CREHA). Plan anual 2004 de Residuos y Toxinas en Alimentos de Origen Animal.

	HIGADO	RIÑÓN	MUSCULO	LECHE
Arsénico **(como As total) µg/kg o µg/L**	**1000**	**1000**	**500**	**100**

FACTORES DE BIOTRANSFERENCIA DE ARSÉNICO A LA CADENA AGROALIMENTARIA

- Se seleccionaron 9 tambos que utilizaban agua de la capa freática teniendo en cuenta el tamaño del establecimiento y la permanencia de los animales en éstos. Para comparar los resultados, se tomaron muestras en un tambo que utilizaba agua proveniente de un pozo semisurgente.

- La [As] en agua de bebida en los tambos que utilizaban agua proveniente de la capa freática estuvo entre 0,18 y 2,54 mg/L, mientras que en el tambo que utilizaba agua proveniente de un pozo semisurgente, fue de 0,05 mg/L.

- La [As] en leche cruda estuvo entre 0,42 y 9,13 ng/g en los tambos que utilizaban agua de la capa freática. En el tambo que utilizaba agua proveniente de un pozo semisurgente, la concentración promedio de As fue de 0,5 ng/g.

- Para calcular el FBT se utilizó la ecuación propuesta por Stevens (1991)

FACTOR DE BIOTRANSFERENCIA (días/L):

$$\frac{\text{concentración de arsénico en leche (mg/L)}}{\text{promedio de ingesta diaria de arsénico (mg/día)}}$$

- **Consumo de agua (lb/día):**

35,25 + 1,58 x (consumo de MS, lb/día)

+ 0,90 x (producción de leche, lb/día)

+ 0,11 x (ingesta de Na, g/día)

+ 2,65 x (temperatura mínima promedio ºC).

- Consumo de MS: se consideró que una vaca de 500 kg consume diariamente 3-4% de su PV, expresado como materia seca (15 y 20 kg/MS/día). A esto se agrega el consumo de 4 kg de balanceado en la sala de ordeñe.

- Producción de leche: se estimó con datos de las encuestas realizadas y según datos productivos de la zona (SAGPYA, 1996; y SAYG del Departamento de Unión, 2001). Producción de leche en promedio: 16 lt/vaca/día.

- Ingesta de sodio: se consideró el valor de 26 g, propuesto por el NRC (1971) para vacas lecheras en producción.

- Temperatura: se consideró la mínima media anual de la zona (9,5ºC), según la Carta de Suelos de la República Argentina (INTA 1979).

- De acuerdo con la consideraciones realizadas para el cálculo del FBT, el consumo estimado de agua fue de 75 L/ animal / día.

Tambo	As en agua (mg/L)	As en leche (mg/L)		FBT (días/L)
		Rango	Promedio	
1	2,6	0,0036-0,0058	0,005	$2,6 \times 10^{-5}$
2	1,6	0,0012-0,003	0,0018	$1,5 \times 10^{-5}$
3	1,0	0,0021-0,009	0,0055	$7,6 \times 10^{-5}$
4	0,2	0,0035-0,0043	0,0038	$2,6 \times 10^{-4}$
5	2,1	0,0022-0,0055	0,0037	$2,3 \times 10^{-5}$
6	0,2	0,0005-0,0009	0,0008	$5,0 \times 10^{-5}$
7	0,3	0,0036-0,0043	0,004	$2,0 \times 10^{-4}$
8	2	0,0053-0,009	0,007	$5,0 \times 10^{-5}$
9	0,2	0,0004-0,0007	0,0006	$3,3 \times 10^{-5}$
10*	0,05	0,00026-0,001	0,0005	$1,6 \times 10^{-4}$

* Tambo que utilizaba agua de pozo semisurgente

FBT calculados considerando la ingesta de As a través del agua de bebida y el alimento

Tambo	As Ingesta total (mg/día)	FBT[1] (días/L)	FBT[2] (días/L)
1	216,93	$2,3 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-5}$
2	119,96	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$
3	75,22	$7,25 \times 10^{-5}$	$7,6 \times 10^{-5}$
4	15,15	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$
5	163,46	$2,27 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$
6	22,43	$3,35 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$
7	21,87	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
8	152,36	$4,7 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$
9	22,14	$2,6 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-5}$
10*	8,73	$6,6 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$

1 Considerando ingesta de As a través de agua y forraje.
2 Considerando ingesta de As a través de agua de bebida.
* Tambo que utilizaba agua de pozo semisurgente

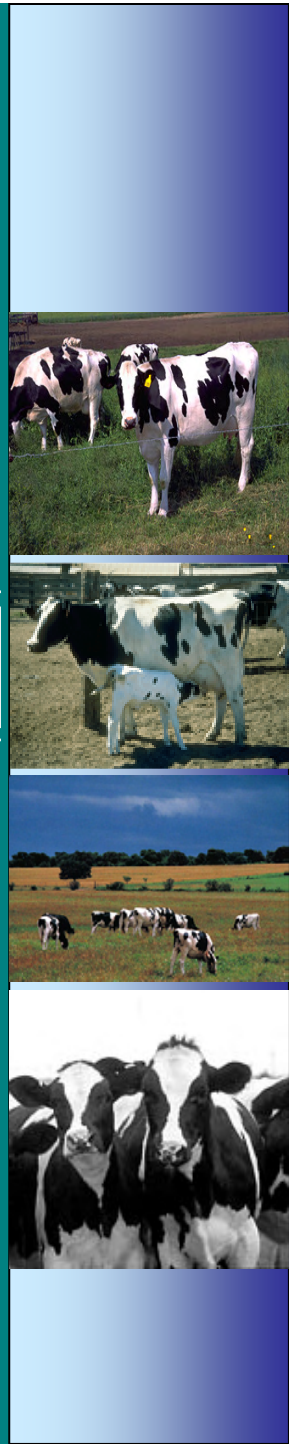
- El FBT calculado estuvo entre 1,5 x 10^{-5} y 2,50 x 10^{-4} días/L.

- Para comparar los resultados entre los valores de FBT hallados se realizó un test de T donde no se verificaron diferencias significativas entre el FBT^1 y el FBT^2 ($F_{(11,20)}$= 1,51; p=-0.525).

- Esto permite suponer que podría estimarse la concentración de As en leche conociendo la concentración de As en agua de bebida, que es un dato más sencillo de determinar.

- De acuerdo a información publicada de niveles de As en agua, y considerando el valor promedio de FBT (7,5 x 10^{-5}) calculado en este trabajo, la concentración estimada en leche estaría entre 0,02 y 21,5 µg/L.

CONSIDERACIONES FINALES



La [As] en aguas someras superó los límites recomendados para bebida animal, los altos valores determinados sugieren la posibilidad de transferencia o acumulación en distintos tejidos.

El contenido de As en la leche fue menor que el determinado en agua, suelo y forraje, y en todos los casos, muy inferior al límite máximo admisible en nuestro país. Los niveles en riñón fueron mayores que en el hígado. En músculo y glándula mamaria la [As] estuvo en todos los casos por debajo del límite de cuantificación de la metodología analítica empleada.

Se determinó un factor de biotransferencia (FBT) de As a leche bovina a partir de la ingesta de este elemento por parte de los animales, en las condiciones productivas y edafoclimáticas de nuestro país. Los valores determinados estuvieron entre 1,5 x 10-5 y 2,5 x 10-4.

La importancia de conocer un FBT en las condiciones de nuestros sistemas pecuarios radica en poder estimar la concentración esperada en leche bovina a partir del conocimiento de la [As] en agua de bebida, medida más sencilla de realizar.

Muchas gracias!!