



## Diagnóstico da presença de arsênio em solos de produção de arroz do Equador

Laís Coutinho Zayas Jimenez<sup>(1)</sup>; Xosé Luis Otero<sup>(2)</sup>; Tiago Osório Ferreira<sup>(3)</sup>;

<sup>(1)</sup> Estudante, Escola Superior de agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo, lais.jimenez@usp.br; <sup>(2)</sup> Professor e pesquisador, Universidade de Santiago de Compostela; <sup>(3)</sup> Professor e pesquisador Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

**RESUMO:** O arroz é alimento consumido em grande escala ao redor do mundo, e pode ser importante fonte de arsênio (As) na alimentação humana, elemento traço com potencial carcinogênico. Por este motivo, tem crescido o número de pesquisas sobre a acumulação deste elemento pelo arroz, bem como sua dinâmica biogeoquímica. O presente trabalho tem por objetivo determinar a distribuição do As nas diferentes frações do solo em locais de produção de arroz sob sistema irrigado no Equador. Para o diagnóstico foi feito levantamento das principais áreas de produção no país, onde foram coletadas amostras de solo. As amostras foram submetidas à análises químicas que revelam os teores totais e a fração biodisponível deste elemento no solo. Além disso, foi realizado fracionamento, por meio de extração sequencial, a fim de determinar a distribuição do As nos diferentes componentes do solo. Os dados revelaram que a maior parte do As está ligada à fração argila silicatada, ao passo que os menores teores estão ligados à fração com baixa força de ligação (não específica) e à matéria orgânica do solo.

**Termos de indexação:** Elemento-traço, Geoquímica, Fracionamento.

### INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa*) é um grão de grande importância nutricional, econômica e cultural, alimento fundamental para mais da metade da população mundial (Zhu et al., 2008).

A importância nutricional do arroz advém de sua riqueza de nutrientes (como vitaminas, sais minerais, fósforo, cálcio e ferro), de forma que este pode ser responsável por até 15% da absorção de proteína e 27% da energia diária demandada por um adulto (Walter et al., 2008). Apesar disso, recentemente o arroz têm sido objeto de diversos estudos, tendo em vista a capacidade de este cereal acumular metais traço (principalmente As) em seus tecidos (Zhu et al., 2008). Deste modo, o elevado consumo de arroz, associado aos elevados conteúdos de As nos grãos (que pode alcançar valores superiores a 2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Willians et al., 2005),

resulta em um aumento da exposição humana aos agentes carcinogênicos (Zhu et al., 2008).

A cultura do arroz é particularmente suscetível ao acúmulo de As devido ao sistema de cultivo inundado, que aumenta a solubilidade e mobilidade do As no solo (Heikens, 2006). As três principais atividades antrópicas responsáveis pelo aumento dos teores de As nos sistemas agrícolas são: (i) irrigação com águas subterrâneas com altas concentrações de As (e.g. nos cultivos localizados em Bangladesh e na Índia; (Duxbury et al., 2003; Meharg & Rahaman, 2003; Pal et al., 2009); (ii) atividades de mineração e industriais que contaminam o solo com este metal (e.g. alguns cultivos Asiáticos; Liao et al., 2005; Williams et al., 2009; Zhu et al., 2008); (iii) cultivo de arroz em solos anteriormente tratados com pesticidas à base de As (e.g. EUA; Williams et al., 2007).

No Equador, país latino-americano em desenvolvimento, há pouca produção científica sobre as concentrações de As nos solos de produção de arroz, sendo que estudos apontam a possibilidade de risco de toxicidade nos grãos produzidos no país. A cultura do arroz é responsável pelo sustento de mais de 50.000 famílias no país, e sua contribuição para o PIB equatoriano é de 2,7%. As cidades de Guayas e Los ríos são responsáveis por 52 e 42% da produção, respectivamente.

O presente trabalho tem por objetivo realizar diagnóstico da presença de As em diferentes áreas de produção de arroz no Equador, a partir da quantificação de seus teores totais, e seus teores biodisponíveis. Além disso, extrações sequenciais foram realizadas com a finalidade de compreender melhor quais frações minerais são responsáveis pela retenção de As no solo.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 48 amostras de solos oriundas dos dois principais polos de produção irrigada de arroz no Equador, localizados nas províncias de Los Ríos e Guayas. As amostras foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm e mantidas refrigeradas (aproximadamente 4 °C) durante o transporte até o laboratório. Uma porção das amostras foi seca à 45°C, enquanto a outra foi mantida congelada para



posterior análise de fracionamento do As.

Com as amostras secas, primeiramente foi realizada a leitura dos valores de pH em água (1:5) e em KCl (1:5). Os conteúdos totais de As foram obtidos por digestão em micro-ondas (5 minutos a 150°C e 10 minutos a 180°C), após adição de 9 ml de ácido nítrico e 3 ml de ácido clorídrico em 0,5 gramas de solo seco.

Os conteúdos de As biodisponíveis foram quantificados a partir da extração com Mehlich III (Mehlich et. al., 1984).

A extração sequencial do As foi realizada a partir de combinação dos métodos propostos por Fedotov et al. (2005) e Javed et al. (2013), em 3 g de amostra. Para tanto, foram selecionadas nove amostras da população (S16, S19, S33, S14, S34, S35, S36, S11 e S12). Além da variabilidade dos teores totais, os dados selecionados são oriundos de áreas de coleta diferentes (variados talhões).

O As trocável e solúvel (prontamente biodisponível) foi obtido com uma solução de sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,05 mol L<sup>-1</sup>), agitado por 4 horas (F1). Na segunda extração foi utilizada uma solução de fosfato de amônio monobásico ( $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  0,05 mol L<sup>-1</sup>), agitado durante 16 horas, que quantifica o As adsorvido por ligações covalentes (F2).

A extração do As ligado aos óxidos amorfo de Fe e Al foi realizada com oxalato de amônio (0,2 mol L<sup>-1</sup>; pH 3,25), com agitação durante 4 h no escuro (F3). O As ligado aos óxidos de Fe e Al cristalinos foi extraído com solução de oxalato de amônio (0,2 mol L<sup>-1</sup>; pH 3,25) e de ácido ascórbico (0,1 mol L<sup>-1</sup>), agitado durante 30 minutos a 96 °C (F4). O As quantificado nessas últimas extrações é pouco móvel e de baixa biodisponibilidade.

A quinta fração (ligada às argilas silicatadas; F5), foi extraída utilizando uma solução de ácido fluorídrico (HF 10 mol L<sup>-1</sup>), durante 16 horas, ao qual foi adicionado 3 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, seguida por mais 8 horas de agitação. O As associado aos sulfetos (e.g. pirita e As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; F6) foi extraído com ácido nítrico concentrado (65%) por 2 horas sob agitação.

A extração do As ligado à matéria orgânica foi realizada com uma solução de acetato de amônio ( $\text{NH}_4\text{OAc}$  1 mol L<sup>-1</sup>, pH 2, ajustado com HNO<sub>3</sub>), agitada por 16 horas (F7).

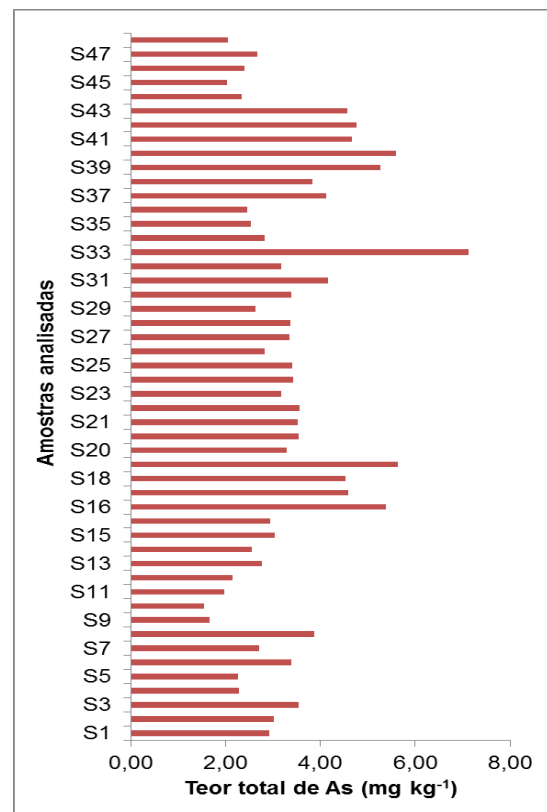
Os teores de As em cada etapa da extração foram mensurados com espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) com forno de grafite.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de pH em água variaram de 5,24 a

7,66 (6,76±0,62 mg kg<sup>-1</sup>). O valor médio encontra-se próximo à neutralidade, o que é comum nos sistemas alagados (Ponnamperuma, 1967). Os valores de pH em KCl variaram entre 4,09 e 6,22. Nenhuma das amostras apresentou valores de ΔpH positivos, o que aponta uma predominância de carga negativa no solo.

Os teores totais de As obtidos a partir da digestão ácida das amostras variaram de 1,54 a 7,12 mg kg<sup>-1</sup> (3,39±1,13 mg kg<sup>-1</sup>) (Erro! Fonte de referência não encontrada.).

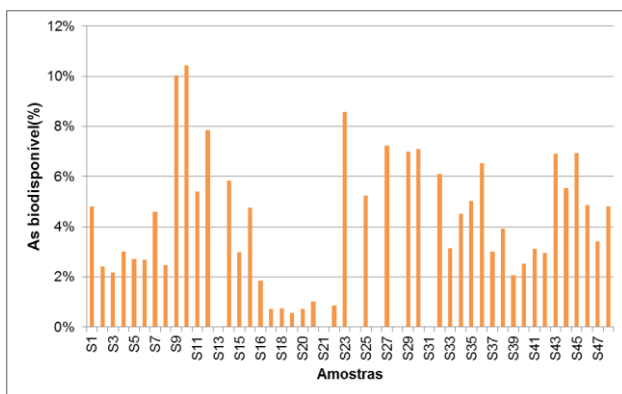


**Figura 1-** Teores totais de As (mg kg<sup>-1</sup>) em cada amostra, apontados pela digestão ácida em micro-ondas

Os dados obtidos por Mehlich III apontam as frações biodisponíveis do As. Neste caso, os valores de As biodisponíveis variaram entre 0,22 e 0,03 mg kg<sup>-1</sup> (0,13±0,05 mg kg<sup>-1</sup>).

Dividindo-se os teores determinados por Mehlich pelos teores totais, obtém-se a porcentagem biodisponível de As nos solos (**Figura 2**). Os resultados apontam a não conformidade entre os teores totais e o potencial de toxicidade dos solos. Percebe-se, por exemplo, que o maior valor de teor total foi na amostra S33 (7,19 mg kg<sup>-1</sup>; **Figura 1**),

que não apresenta maior porcentagem de As biodisponível (3,14%) (**Figura 2**). Por outro lado, a maior porcentagem de As biodisponível (10,43%) provém de uma amostra cujo teor total é de 1,67 mg kg<sup>-1</sup>, valor próximo do menor valor encontrado. Dessa forma, a determinação do teor total do As não parece adequada para quantificar o potencial de toxicidade de As no solo. Portanto, é necessária uma quantificação mais detalhada das concentrações de As nos diferentes componentes do solo.

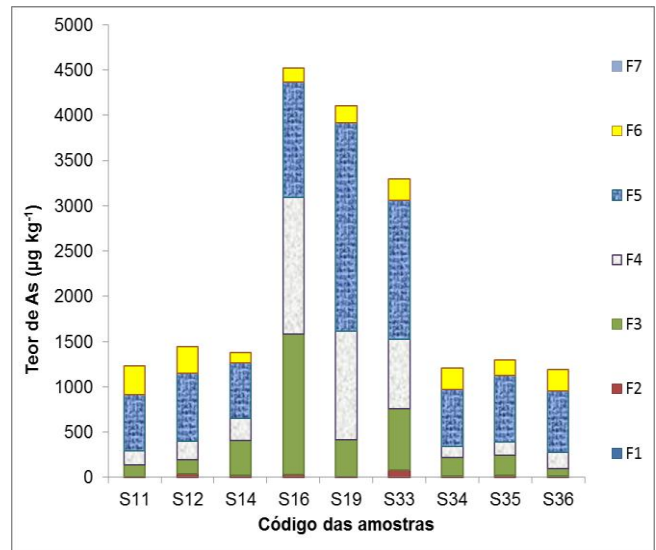


**Figura 2** - Porcentagem de As biodisponível extraído por Mehlich III

Em relação ao fracionamento, a fração F5 (As associado aos silicatos) apresentou os maiores valores de As, com valores entre 618,7 µg kg<sup>-1</sup> (S14) e 2.299,9 µg kg<sup>-1</sup> (S19) (1.014,1±583,1 µg kg<sup>-1</sup>). Esta etapa da extração sequencial apresentou os maiores conteúdos em todas as amostras, exceto para a amostra S16. Esta constatação quantifica, de forma geral, como se dá a distribuição do As no sistema de produção de arroz no Equador: estão, em sua maioria, ligados às argilas silicatadas.

As argilas são as frações sólidas de solo menores que 2 µm, muitas vezes tendo comportamento coloidal. O pequeno tamanho dessas partículas, somado à forma laminar das argilas silicatadas, lhes confere grande área de exposição para adsorção de íons. Esta superfície específica possui carga negativa, ligando-se às formas de As.

De forma geral, o As ligado aos óxidos de ferro e alumínio também apresentaram relevante contribuição nos teores totais encontrados no solo, evidenciados pelas extrações F3 e F4. Foram extraídos em média 423,4 µg kg<sup>-1</sup> (F3) e 502,2 µg kg<sup>-1</sup> (F4). A primeira fração (F1, As solúvel e trocável) apresentou conteúdos de As extremamente baixos, assim como a fração ligada à matéria orgânica do solo (F7).



**Figura 3**- Resultados obtidos pela extração sequencial das amostras previamente selecionadas (µg kg<sup>-1</sup>).

## CONCLUSÕES

O estudo aponta a limitação do teor total enquanto valor de referência para estudo de toxicidade de As no solo, visto que o elemento em questão pode estar presente em grandes quantidades no solo, mas estar também pouco disponível para as plantas.

Na extração sequencial verifica-se grande contribuição da fração argila do solo, com predomínio dos argilominerais (F5), o que significa que o As possui baixa mobilidade nos solos estudados.

O presente trabalho propõe continuidade no estudo dos mecanismos de acumulação deste elemento-traço pelo arroz, uma vez que configura-se uma possibilidade de risco à saúde, tratando-se de uma questão que envolve a segurança alimentar da população mundial.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Secretaria de Educación Superior, Ciencia, Tecnologia e Innovación-ECU, à Escola Politecnica nacional-ECU, à Universidade de Santiago de Compostela-ES e à Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP.

## REFERÊNCIAS

DUXBURY, J. M. et al. Food chain aspects of arsenic contamination in Bangladesh: Effects on quality and



productivity of rice. *Journal of Environmental Science and Health*, 38(1):61-69, 2003.

FEDOTOV, P. S. et al. Fractionation of arsenic in soil and sludge samples: continuous-flow extraction using rotating coiled columns versus batch sequential extraction. *Analytica chimica acta*, 538(1):93-98, 2005.

HEIKENS, A. Arsenic contamination of irrigation water, soil and crops in Bangladesh: Risk implications for sustainable agriculture and food safety in Asia. RAP Publication (FAO), 2006.

JAVED, M. B. et al. A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments. *Analytica chimica acta*, 787:102-110, 2013.

LIAO, X. et al. Soil As contamination and its risk assessment in areas near the industrial districts of Chenzhou City, Southern China. *Environment International*, 31(6):791-798, 2005.

MEHARG, A. A.; RAHMAN, M. M. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environmental Science & Technology*, 37(2):229-234, 2003.

MEHLICH, Adolf. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 15(12):1409-1416, 1984.

PAL, A. et al. Arsenic burden from cooked rice in the populations of arsenic affected and nonaffected areas and Kolkata City in West-Bengal, India. *Environmental science & technology*, 43(9):3349-3355, 2009.

PONNAMPERUMA, F. N. et al. Redox equilibria in flooded soils: i. The iron hydroxide systems. *Soil Science* 103(6): 374-382, 1967.

WALTER M. et al. Arroz: composição e características nutricionais. *Ciencia Rural*, 38(4):1184-1192, 2008.

WILLIAMS P. N. et al. Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure. *Environ Science & Technology*, 39(15):5531-5540, 2005.

WILLIAMS, P. N. et al. Market basket survey shows elevated levels of As in South Central US processed rice compared to California: consequences for human dietary exposure. *Environmental Science & Technology*, 41(7):2178-2183, 2007.

WILLIAMS, P. N. et al. Occurrence and partitioning of cadmium, arsenic and lead in mine impacted paddy rice: Hunan, China. *Environmental Science & Technology*, 43(3): 637-642, 2009.

ZHU, Y.; WILLIAMS, P. N.; MEHARG, A. Exposure to inorganic arsenic from rice: a global health issue?. *Environmental pollution*, 154(2): 169-171, 2008.

**XXXV Congresso  
Brasileiro de  
Ciência do Solo**

CENTRO DE CONVENÇÕES - NATAL / RN



**O SOLO E SUAS  
MÚLTIPLAS FUNÇÕES**  
02 a 07 DE AGOSTO DE 2015