

Selección y optimización de un método de cocción de arroz integral para disminuir la contaminación residual de plaguicidas

Ma. Belén Medina, Martín Munitz; Fernando Parma, Martín Novoa, Julieta Maldonado, Lucas Page y Silvia Resnik

Autoras/es: Laboratorio de Investigación de Residuos en Alimentos (L.I.R.A). Facultad de Ciencias de la Alimentación. Monseñor Tavella 1450 - 3200 - Concordia (Entre Ríos). Argentina
Contacto: belen.medina@uner.edu.ar

ARK: <https://id.caicyt.gov.ar/ark:/s22504559/meyvaaxir>

Resumen

El arroz, al igual que otros cereales, es altamente susceptible al ataque de insectos y enfermedades fúngicas, y asociado a estas últimas, a la producción de micotoxinas durante el almacenamiento de los granos. Por este motivo, la utilización de pesticidas como son diclorvos, malatión, metil-pirimifos, tebuconazole y fenitrotión, es una práctica común en la producción arrocería. Estos agroquímicos no sólo quedan depositados en la superficie del grano, sino que pueden, por su naturaleza sistémica, penetrar en su interior y ser encontrados en productos industrializados. Por esta razón, se planteó desarrollar y validar una metodología analítica para la identificación y cuantificación de los residuos de plaguicidas en arroz integral. Aplicar esta metodología a 100 muestras de arroz integral adquiridas en diferentes comercios. Estudiar diferentes métodos de cocción y optimizar aquel que genere la mayor reducción de estos contaminantes. La metodología analítica validada fue adecuada, detectando la presencia de diclorvos en 19 muestras, tebuconazole en 10 fenitrotión y metil-pirimifos en 13 y malatión en 6. El método de cocción que se optimizó, mediante la metodología de superficie de respuesta, fue por microondas. Permite eliminar al diclorvos y malatión y reducir en un 90,1%, 92,4% y 87,3% al metil-pirimifos, fenitrotión y tebuconazole, respectivamente.

Palabras Clave: Arroz integral; cocción; pesticidas

Objetivos propuestos y cumplidos

Los objetivos que se describen a continuación son los propuestos y fueron cumplidos durante la ejecución del proyecto.

Objetivos Generales

Se plantean como objetivos generales:

- Optimizar metodologías analíticas tendientes a la identificación y determinación cuantitativa de pesticidas en el grano de arroz integral, arroz integral cocido, así como en el agua de remojo y cocción.
- Aplicar las metodologías optimizadas y validadas para evaluar la presencia de los analitos en estudio en 100 muestras de arroz integral comercializado en supermercados.
- Proceder a la cocción de arroz integral contaminado, seleccionados en el punto anterior, por métodos en uso en la región.
- Evaluar la contaminación del arroz integral cocido y determinar los niveles residuales de plaguicidas en el agua de cocción y de remojo utilizada para la cocción de arroz integral.
- Seleccionar el método de cocción que provoque la mayor reducción de pesticidas, en particular los más frecuentes que se detecten o en mayor concentración. Estudiar la factibilidad de ajustar las variables del proceso para optimizarlo.

Objetivos Específicos

Los objetivos específicos se detallan a continuación:

- Identificar los plaguicidas utilizados en pre y poscosecha en la región.
- Desarrollar y optimizar las metodologías analíticas para la identificación y cuantificación de los residuos de plaguicidas en las diferentes matrices a estudiar (arroz integral, arroz integral cocido, aguas de remojo y cocción).
- Determinar el método de cocción que permita los niveles residuales de plaguicidas más bajo o nulo. Optimizar las variables del proceso.
- Aplicar el método de cocción optimizado para reducir la concentración de los residuos en aquellas muestras con presencia de algún analito.
- Formar recursos humanos capacitados a fin de lograr y sostener la transferencia, como así también incrementar la generación de nuevos proyectos tendientes al mejoramiento de la producción.
- Implementar la transferencia de los resultados obtenidos mediante jornadas, talleres, y otras actividades de extensión a los consumidores sobre el método de cocción que permita lograr la mayor reducción de los plaguicidas, obteniendo un producto de mejor calidad.
- Brindar el conocimiento generado a fin de concientizar a los productores sobre la necesidad de un adecuado manejo de los cultivos y sitios de almacenamiento; que permita lograr la mayor reducción de los plaguicidas, obteniendo un producto de mejor calidad.
- Incentivar a la toma de decisiones preventivas y promover la interacción entre los sectores involucrados con el Laboratorio de referencia.

Marco teórico (síntesis)

El grano de arroz está formado por la cáscara, la cual está constituida por la lema y la palea. Debajo de ésta, existen varias capas que se denominan pericarpio, tegumento y aleurona que forman el salvado de arroz o afrecho, y juntas con el endospermo y el germen, componen la cariósida, más conocido como arroz integral.

La obtención del arroz integral, consiste en eliminar la cáscara del arroz, mediante unos rodillos de caucho (descortezador) que giran a diferentes velocidades en sentidos opuestos. Éstos se alimentan con arroz con cáscara a una velocidad controlada. De esta manera se obtienen dos corrientes, por un lado, la cáscara y por el otro, el arroz integral (Buggenhout et al., 2013).

El proceso de molienda para obtener arroz pulido, provoca una disminución significativa de vitaminas y minerales debido a la eliminación del salvado (Lamberts et al., 2007; Monks Fernandes et al., 2013; Saman et al., 2019).

Hoy en día, la preocupación por una alimentación más saludable ha hecho que el arroz integral sustituya el arroz blanco en algunos hogares (Sun et al., 2010).

La principal característica que diferencia el arroz integral del arroz blanco es que el primero posee más fibra que el segundo, la cual se encuentra principalmente en su capa externa, conocida como salvado. Además, su aporte de vitaminas y minerales también es mayor (Sun et al., 2010).

La fibra permite regular el funcionamiento intestinal y de esta manera previene el cáncer de colon, y además, reduce los niveles de colesterol. Por otra parte, al absorberse más lento, no altera los niveles de glucemia e insulina, siendo un alimento de bajo índice glucémico. La fibra inhibe la absorción de azúcar proveniente de los alimentos, es por esta razón, que es consumido por personas con diabetes (Sun et al., 2010).

El arroz integral aporta antioxidantes, provitamina A, vitamina B1 (tiamina), la cual mantiene el sistema nervioso y digestivo, corazón y metabolismo de carbohidratos, vitamina B3 (niacina) que sirve para el metabolismo de proteínas y prevención de infecciones, y vitamina B12 en la producción de ADN, manteniendo del sistema nervioso, formación de glóbulos rojos y metabolismo de proteínas. Asimismo, es de los pocos alimentos que contienen por sí mismos los doce aminoácidos esenciales para el cuerpo humano. Estos últimos son necesarios para el correcto desarrollo de algunas funciones en el organismo. Los aminoácidos esenciales no son sintetizados por el organismo humano, por lo que debe tomarlo desde una fuente exterior, es decir, a través de la dieta (Sun et al., 2010).

Enfermedades del arroz

Las enfermedades fúngicas que afectan tanto a la planta como a los granos, junto con el ataque de insectos, representan las principales causas de pérdida en la producción arrocera pre y postcosecha (Benavidez, 2006). Estas plagas y enfermedades, pueden llegar a provocar pérdidas de variada magnitud, lo que se traduce en una reducción en términos económicos. Por lo tanto, la aplicación de pesticidas es necesaria para su control.

Los pesticidas, a nivel mundial, constituyen una problemática polifacética no sólo desde el punto de vista del sector agrícola - industrial, sino de todo el sistema ambiental y también económico. Asimismo, constituye un problema para el hombre, como consumidor de productos alimenticios tratados, dada la acumulación de los pesticidas en los mismos, en especial, los no biodegradables. Medina et al., (2019) han estudia-

do los niveles residuales de 6 pesticidas (deltametrina, penconazole, kresoxim-metil, cyproconazole, epoxiconazole y azoxystrobin) en 100 muestras de arroz pulido provenientes de supermercados, encontrando su presencia en 94 muestras. Debido a estos resultados, es probable que en el arroz integral, que posee su capa de salvado, siendo sometido a una etapa menos del proceso de elaboración, contenga mayor concentración de residuos de plaguicidas.

Generalidades de los pesticidas

Un Pesticida Agrícola puede definirse como todo producto químico destinado a luchar contra los parásitos de animales o vegetales que atacan a los cultivos (Barberá, 1989). Este vocablo se aplica a todas las sustancias empleadas para controlar “pestes” durante la producción, almacenaje, transporte, comercialización o procesado de alimentos para el hombre o animales.

Se pueden dividir en dos grandes grupos, según se comporten una vez en contacto con el tejido vegetal: de contacto y sistémicos (Barberá, 1989, Cremllyn, 1995).

- *No sistémicos*, llamados también fungistáticos o de contacto.
- *Sistémicos*, que se absorben por el vegetal, se incorporan a la savia y son trasladados ejerciendo su acción contra las enfermedades criptogámicas.

Entre ambos tipos extremos, existen una serie de gradaciones, pudiéndose hablar de pesticidas dotados de *acción penetrante* más o menos localizada, o de *acción sistémica limitada*.

Los relevamientos previos efectuados por el grupo de trabajo, indicaron que los agroquímicos de mayor utilización en la región varían según el tipo de cultivo y épocas del año. En su mayoría se trata de herbicidas, insecticidas y fungicidas. Respecto a su naturaleza química podemos citar compuestos organoclorados y fosforados, piretroides, triazoles, estrobirulinas, entre otros (Munitz et al., 2013 a,b; Williman et al., 2017; Medina et al., 2019).

Influencia de los procesos de preparación del arroz para consumo

Sharafi et al., (2019) estudiaron el efecto del lavado, remojo y cocción del arroz en el contenido de metales pesados. El estudio se realizó en Irán. Compararon el efecto de 1 y 5 lavados con agua, 5 lavados junto con remojo del grano 1, 5 y 12 hs, y 5 lavados combinado con 1 hora de remojo y cocción en exceso de agua (1 parte de arroz y 4 partes de agua). Con este último método los autores lograron la mayor reducción de los metales pesados analizados, manteniendo el nivel máximo de metales esenciales. Mwale et al., (2018) evaluaron el contenido de arsénico luego de la cocción de arroz (1 parte arroz y 6 partes agua). Si bien el contenido del arsénico disminuyó, también lo hicieron los metales esenciales.

Liu et al., (2019) cocinaron el arroz con el método tradicional, con presión y con microondas, para evaluar el efecto que tendrían sobre el contenido de vitaminas y minerales. Previamente el arroz se lavó 2 veces y se remojó durante 30 minutos en agua (relación agua / arroz de 1,8 / 1). Estos autores observaron una reducción de nutrientes a través del lavado, y sólo de vitamina B1 cuando efectuaron el remojo. La cocción con microondas produjo la menor pérdida de vitaminas del complejo B. He et al., (2018) evaluaron las propiedades fisicoquímicas y la digestibilidad del almidón al cocinar 3 variedades de arroz pulido durante 15, 30 y 45 minutos con temperaturas de 50, 70 y 90 °C.

De Souza Batista et al., (2019) aplicaron 3 diferentes temperaturas en la cocción rápida de arroz integral (72, 80 y 88 °C). Este método consiste en una cocción total o parcial seguida de una deshidratación del arroz integral con el objetivo de reducir su tiempo posterior de cocción.

Metodología (síntesis)

Se realizó la validación de la metodología analítica para determinar, la concentración de diferentes pesticidas, diclorvos, fenitrotión, malatión, metil pirimifos y tebuconazole, en muestras de arroz integral adquiridas en diferentes comercios de la zona y para determinar la cantidad residual de pesticidas en el arroz integral luego de las diferentes cocciones. Para la siguiente validación se tomo como referencia las recomendaciones de la guía europea SANTE (EC, 2021).

Análisis de pesticidas en muestras de arroz integral

Reactivos, estándares y equipamiento utilizado

En la tabla 1, se presentan los reactivos y estándares utilizados para el desarrollo de la metodología analítica.

Tabla 1. Reactivos y estándares utilizados en la determinación de pesticidas en arroz integral.

Reactivos	Estándares
Agua grado I	Diclorvos
Acetonitrilo	Fenitrotión
Hexano	Malatión
Metanol	Metil-pirimifos
Cloruro de sodio	Tebuconazole
Sulfato de sodio anhidro	
Citrato de sodio tribásico dihidrato	
Citrato ácido de sodio sesquihidrato	
C18	
PSA	

A continuación, se describe el equipamiento utilizado.

- **Cromatógrafo gaseoso Agilent Technologies 6890N** (Network GC System). Detector de nitrógeno y fósforo (NPD). Autosampler (Hewlett Packard serie 7683) con capacidad para 100 viales, sistema de inyección capilar split/splitless, con un inyector automático (Agilent Technologies serie 7683B), sistema de análisis de datos Enhanced ChemStation, Columna analítica Narrowbore HP-5MS de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de fase estacionaria (J&W Scientific). Liner de 900 µl – 78,5 x 6,5 mm, (para inyección directa y Liner de 0,75 mm de diámetro interno (para SPME). Origen: Estados Unidos.

- **Cromatógrafo gaseoso Agilent Technologies 6890N.** Detector Selectivo de Masa Agilent 5973. Inyector de Vaporización con Temperatura Programada (PTV) y puerto de inyección modo split/splitless. Muestreador. Columna capilar HP-5MS. Software MSD ChemStation con librería NIST98 y RTLpest. Origen: Estados Unidos.
- **Centrífuga** de 500 a 4000 rpm (GELEC modelo G-142D). Capacidad para 6 tubos de 50 ml. Origen: Argentina.
- **Concentrador a vacío** RapidVap®, Labconco. Origen: Estados Unidos.
- **Purificador de agua - E-pure** Barnstead/Thermolyne modelo 04642. Calidad de agua: Grado I (ultrapura y calidad cromatográfica). Origen: Estados Unidos.

Preparación de soluciones de estándares

Para cada pesticida a analizar se preparó una solución de referencia a una concentración de 1000 mg/l en metanol, para lo cual, se trasvasó cuantitativamente a un matraz aforado, mediante un embudo, la totalidad del material de referencia sólido. Luego, se lavó sucesivamente el envase con metanol hasta lograr extraer todo el material, las alícuotas utilizadas se volcaron en el matraz. Posteriormente, se enjuagó el embudo varias veces con metanol y se llevó a volumen final. Las soluciones de referencia de 1000 mg/l se fraccionaron en frascos color caramelo crimpados, adecuadamente rotulados, y se almacenaron en freezer a -18 °C.

Por último, se prepararon dos soluciones de trabajo adicionales (100 y 10 mg/l) en acetonitrilo, que es el solvente de extracción.

El arroz integral fue adicionado con los pesticidas en estudio para realizar la validación de la metodología analítica.

Preparación de las muestras

Las muestras de arroz integral se pulverizaron en un molino de acero inoxidable durante 1 minuto y 40 segundos. Luego fueron tamizadas a través de una malla N° 230.

Metodología de extracción

Se utilizó como método extractivo una modificación de QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe), para esta selección se tuvieron en cuenta algunas consideraciones, como ser, las propiedades físicas y químicas de cada analito, su concentración estimada en las muestras, la naturaleza de la matriz, la forma en que el analito se presenta en la misma, y la compatibilidad de los medios de solubilización y extracción con el sistema cromatográfico.

En el método QuEChERS el solvente utilizado para la extracción es el acetonitrilo a razón de 1 ml de acetonitrilo por 1 g de muestra. Tras la centrifugación se recoge la capa de acetonitrilo, que contiene el pesticida (Anastassiades et al., 2003; González-Curbelo et al., 2015). El método original fue diseñado para muestras de alta humedad (superior al 75 %). Por lo tanto, se propuso la adición de agua para el arroz integral, cuya humedad es inferior al 25 %. Se pesó una porción de 10 g de muestra pulverizada en un tubo de centrifuga de 50 ml y se añadieron 10 ml de agua. Luego, se agregaron 10 ml de acetonitrilo para la extracción de pesticidas. La solución se agitó vigorosamente en un mezclador vórtex durante 1 minuto. Posteriormente, se añadieron 1 g de cloruro de sodio, 4 g de sulfato de sodio anhidro, 1 g citrato de sodio tribásico dihidrato y 0,5 g citrato ácido de sodio sesquihidrato, y se agitó en un mezclador vórtex durante 1

minuto para permitir una separación de fases bien definida después de una centrifugación de 5 minutos a 3500 rpm. Para la etapa de limpieza, la capa superior se transfirió a un tubo de centrífuga que contenía 1,5 g de Na_2SO_4 , 0,25 g de PSA y 0,25 g de C18. El tubo se agitó a mano durante 1 minuto, se centrifugó a 3500 rpm durante 5 minutos. El sobrenadante obtenido luego de la centrifugación se transfirió a un tubo de vidrio y se evaporó a sequedad en condiciones de vacío y temperatura controladas (40 °C y 280 mBar). El residuo se redisolvió con 0,5 ml de hexano y se agitó en vórtex durante 1 minuto. Finalmente, se filtró a través de un filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,2 μm directamente en el vial con inserto de 300 μl (Medina et al., 2023).

Determinación cromatográfica

Todos los pesticidas en estudio se determinaron mediante un cromatógrafo gaseoso Agilent Technologies 6890N con detector de nitrógeno – fósforo (NPD) descrito anteriormente.

La temperatura del inyector se programó en 250 °C. La separación se realizó con una columna capilar de sílice fundida HP-5MS (30 m \times 0,25 mm diámetro interno \times 0,25 μm de espesor de película). El gas portador helio (99,999 % de pureza) se mantuvo a un flujo constante de 1 ml/min. La temperatura del horno comenzó a 80 °C (0,2 minutos), y luego se incrementó a una velocidad de 40 °C/min hasta 195 °C, seguido de una rampa de 12 °C/min a 280 °C y una rampa final de 5 °C/min a 290 °C (mantenido durante 8 minutos). La temperatura del detector fue de 290 °C.

Se usó un GC Agilent 6890 N junto con un espectrómetro de masas (MS) Agilent 5973, descrito anteriormente, el cual posee bibliotecas de referencia para la confirmación de los resultados. Se emplearon las mismas condiciones de columna y horno del GC – NPD. Los espectros de masas de Ionización por electrones (EI) se obtuvieron a 70 eV y el sistema se programó en el modo de monitoreo selectivo de iones (SIM). La fuente de iones y la temperatura del cuadrupolo se ajustaron a 230 °C y 150 °C, respectivamente. La confirmación de cada pesticida se realizó según lo recomendado por la Guía Europea SANTE. Por lo tanto, se seleccionaron 3 iones (un ion objetivo y dos iones cualificadores).

Validación de la metodología analítica

Para la validación de la metodología se realizaron los siguientes pasos:

- Construcción de curvas de calibración con soluciones de estándares.
- Construcción de curvas de calibración con matriz adicionada.
- Determinación de efecto matriz
- Determinación de la precisión del método.
- Determinación de la exactitud del método.
- Determinación del límite de cuantificación (LOQ) y de detección (LOD).
- Comprobación de la selectividad del método.
- Confirmación por espectrometría de masas (MS)

Linealidad con estándares

Para determinar la linealidad con estándar se prepararon soluciones individuales de cada pesticida en hexano. Las concentraciones utilizadas para construir la curva de calibración fueron 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 y 1 ppm, por triplicado.

Linealidad con matriz adicionada y efecto matriz

En este caso, se adiciono cada pesticida al arroz integral, a las mismas concentraciones que para la linealidad con estándares y también por triplicado. Cada muestra se analizó por triplicado. Con los resultados obtenidos se calcularon el promedio, la desviación estándar y RSD (desviación estándar relativa) %.

A los efectos de evaluar la existencia de efecto matriz, para determinar la metodología de calibración para muestras reales, fue necesario efectuar la comparación de las rectas de regresión, de las soluciones de estándares y soluciones de arroz adicionadas. Considerando que los p-valor de la comparación entre las pendientes y las ordenadas al origen de ambas rectas fueron menores a 0,05, existieron diferencias altamente significativas entre las pendientes y las ordenadas al origen, para las distintas curvas de arroz adicionado y soluciones de estándares, con un nivel de confianza del 95 %. Se pudo concluir que en todos los casos hubo efecto matriz. El análisis estadístico se realizó con el software Statgraphics Centurion XV.

Entonces, para determinar las concentraciones de los plaguicidas en muestras de arroz, se debió utilizar curvas de calibración con la matriz adicionada.

Determinación de la precisión del método

Para la determinación de la precisión de la metodología de arroz integral, la repetibilidad se evaluó a 0,01 y 1 ppm. Las preparaciones se efectuaron por triplicado, en 3 días diferentes. Se realizaron 3 lecturas de cada una ($n=9$ y $\alpha=0,05$).

Determinación de la exactitud del método

Para determinar la exactitud del método se evaluó la recuperación de los pesticidas en estudio. Se fortificaron las muestras de arroz integral a 3 diferentes concentraciones de cada analito; una en el límite inferior (0,01 ppm), una en el centro (0,1 ppm) y una en el límite superior (1 ppm) del rango de trabajo y se analizaron por triplicado ($n=3$ y $\alpha=0,05$), calculando el porcentaje de recuperación y el RSD %.

Determinación del límite de cuantificación y de detección

El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) de cada plaguicida se estimó considerando una relación señal/ruido de 3 y 10 respectivamente, en comparación con el ruido de fondo de una muestra en blanco ($n = 5$).

Determinación de pesticidas en arroz integral

Para éste estudio, se efectuaron muestreos de arroz integral envasado, disponibles en góndolas de supermercados. Se recolectaron 100 muestras de arroz integral. Las mismas fueron procesadas y se determinaron los niveles residuales de los diferentes pesticidas en cuestión (diclorvos, fenitrotión, malatión, metil pirimifos y tebuconazole).

Estudio de Cocción

Preparación de las muestras

Para realizar el estudio de cocción se realizó una aplicación de plaguicidas a muestras negativas de arroz integral, es decir, sin residuos de plaguicidas. Con el objetivo de evaluar la comparación entre los métodos de cocción se agregaron los pesticidas en concentraciones iguales. A pesar de que la penetración en el interior del grano puede

ser diferente en campo, evaluamos las posibles diferencias con la situación real, analizando muestras reales. La comparación entre la reducción de la concentración obtenida después de cocinar muestras de arroz integral enriquecido y contaminado natural fue la misma para todos los plaguicidas analizados. Se abrieron los paquetes de arroz integral y se colocaron los granos, distribuidos uniformemente, en bandejas de plástico (5 kg de arroz integral). Posteriormente, se aplicaron 100 ml de una solución acuosa de los plaguicidas en estudio mediante un aspersor, con una concentración de 10 ppm. Antes de realizar los diferentes procesos de cocción, el cereal se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 h. El arroz integral se dividió en diferentes fracciones de $50,00 \pm 0,01$ g. Se probaron diferentes tiempos de secado y el tiempo seleccionado (48 h) permitió diferencias menores al 5% entre las fracciones analizadas. Luego de la aplicación del pesticida, se tomaron 3 muestras secas para evaluar su concentración inicial, como control.

Luego de evaluar el contenido de los pesticidas en muestras de arroz integral obtenidas en supermercados, se estudiaron 4 métodos de cocción comúnmente utilizados por los consumidores de este cereal. Cada método de cocción se realizó tres veces.

Cocción con exceso de agua. La cocción con exceso de agua consiste en cocinar una parte de arroz integral con ocho partes de agua, como indica la figura 1. Cuando el agua dentro del recipiente de cocción ha alcanzado el punto de ebullición, se agrega el arroz integral. Cuando la mezcla de arroz integral con agua empieza a hervir, se controla el tiempo indicado en la etiqueta del paquete de arroz integral (30 min) y se cuece a fuego lento. Una vez terminada la cocción, se debe retirar el exceso de agua antes de consumir el cereal.



Figura 1. Esquema del método de cocción con exceso de agua para arroz integral.

Cocción con la cantidad adecuada de agua. Este método consiste en agregar una parte de arroz integral a cinco partes de agua, en un recipiente. El agua se calienta hasta el punto de ebullición y luego se agrega el arroz integral. Una vez que la mezcla de arroz y agua comience a hervir, se controla el tiempo indicado en la etiqueta del paquete de arroz integral (30 min) y se debe disminuir la intensidad de la llama. Una vez que se completa la cocción, el arroz integral está listo para comer, porque no hay agua para quitar. El esquema de esta cocción se presenta en la figura 2.



Figura 2. Esquema del método de cocción con la cantidad adecuada de agua.

Remojo previo del arroz integral y cocción con exceso de agua. Este proceso consiste en colocar una parte de arroz integral en un recipiente con cierto volumen de agua, durante unas horas, generalmente durante la noche. En este caso, se dejó en un recipiente un volumen de arroz integral y dos volúmenes de agua durante doce horas. Luego se retira el agua de remojo y el arroz integral se cocina con exceso de agua como se describe anteriormente, ocho partes de agua durante 30 minutos. Una vez terminada la cocción, se debe retirar el exceso de agua antes de consumir el cereal. La representación de esta cocción se observa en la figura 3.



Figura 3. Esquema del método de cocción con remojo previo para arroz integral.

Cocción en microondas. Se coloca una parte de arroz integral con tres partes de agua en un recipiente apto para microondas durante 10 minutos a una potencia de 800 W. Una vez finalizado esta etapa, se añaden tres partes más de agua, y se cocina durante 10 minutos a menor potencia (640 W). Luego de la optimización del método, las condiciones de cocción se modificaron. La cocción por microondas se representa en la figura 4.



Figura 4. Esquema del método de cocción con microondas para arroz integral.

Análisis estadístico

Para analizar y optimizar la reducción de pesticidas durante la cocción del arroz integral con microondas, se utilizó la metodología de superficie de respuesta (MSR) con un diseño central compuesto (DCC) Los experimentos se realizaron por triplicado.

Se utilizaron pruebas no paramétricas de Mann-Whitney y Kolmogorov Smirnov para estudiar las diferencias entre los métodos de cocción (STATGRAPHICS Centurion versión XV). El estudio de MSR y la optimización de resultados se realizaron utilizando el mismo software.

Síntesis de resultados

Validación de la metodología analítica

Como se mencionó anteriormente, se trabajó con matriz adicionada para realizar las curvas de calibración. En la tabla 2, 3, 4, 5 y 6 se pueden observar los valores promedio, desviación estándar y RSD % para los diferentes pesticidas y en las figuras 5, 6, 7, 8 y 9 sus correspondientes curvas de calibración.

Tabla 2. Promedio, desviación estándar y RSD % de matriz adicionada con diclorvos (n=9; α=0,05).

Concentración (ppm)	Promedio	Desviación estándar	RSD %
0,01	4716	621	13,17
0,05	5245	361	6,88
0,1	7414	1198	16,16
0,5	33083	1707	5,16
1	72047	4356	6,05

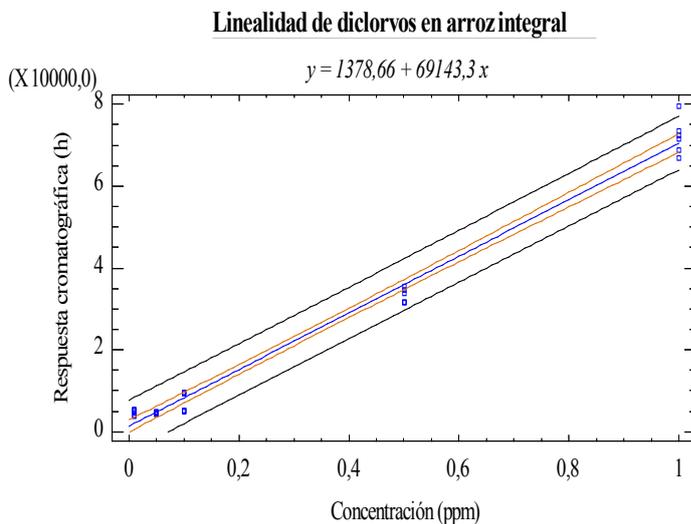


Figura 5. Curva de calibración para matriz adicionada con diclorvos (n=9; α=0,05). $R^2=0,9938$.

Tabla 3. Promedio, desviación estándar y RSD % de matriz adicionada con fenitrotión (n=9; α=0,05).

Concentración (ppm)	Promedio	Desviación estándar	RSD %
0,01	4098	562	13,72
0,05	12627	724	5,73
0,1	22170	1042	4,70
0,5	102407	3064	2,99
1	201846	2728	1,35

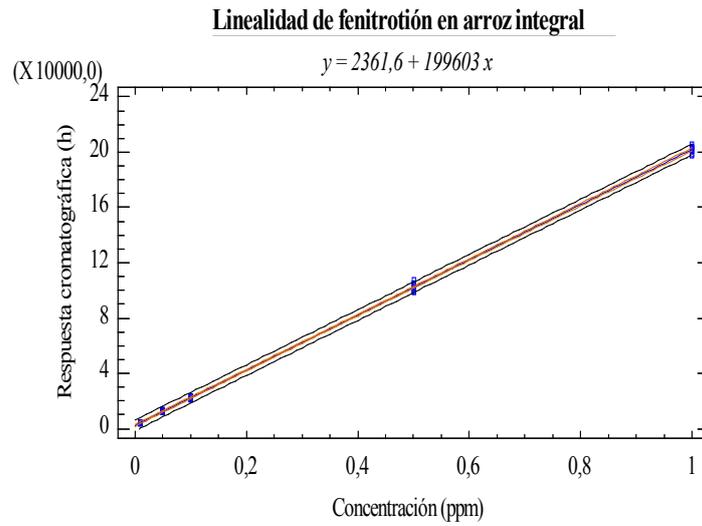


Figura 6. Curva de calibración para matriz adicionada con fenitrotión ($n=9$; $\alpha=0,05$). $R^2=0,9997$.

Tabla 4. Promedio, desviación estándar y RSD % de matriz adicionada con malatión ($n=9$; $\alpha=0,05$).

Concentración (ppm)	Promedio	Desviación estándar	RSD %
0,01	1063	113	10,62
0,05	11018	771	7,00
0,1	18272	1458	7,98
0,5	91285	1470	1,61
1	179551	2191	1,22

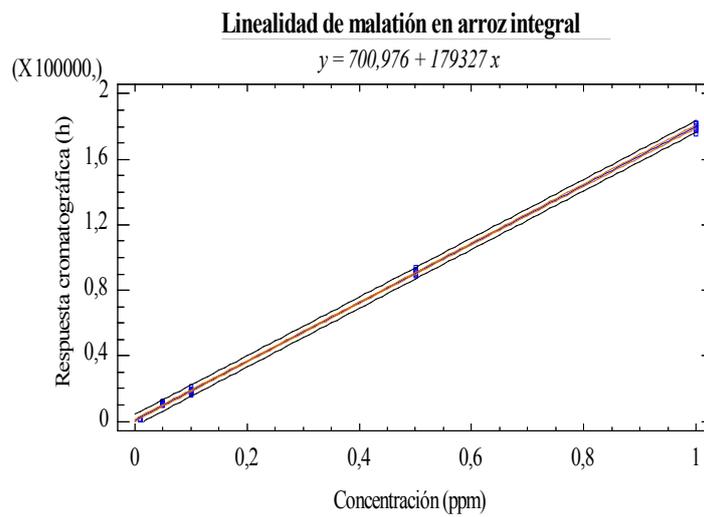


Figura 7. Curva de calibración para matriz adicionada con malatión ($n=9$; $\alpha=0,05$). $R^2=0,9997$.

Tabla 5. Promedio, desviación estándar y RSD % de matriz adicionada con metil pirimifos (n=9; α=0,05).

Concentración (ppm)	Promedio	Desviación estándar	RSD %
0,01	10022	1674	16,70
0,05	44090	1632	3,70
0,1	60752	3020	4,97
0,5	250915	2017	0,80
1	453951	15137	3,33

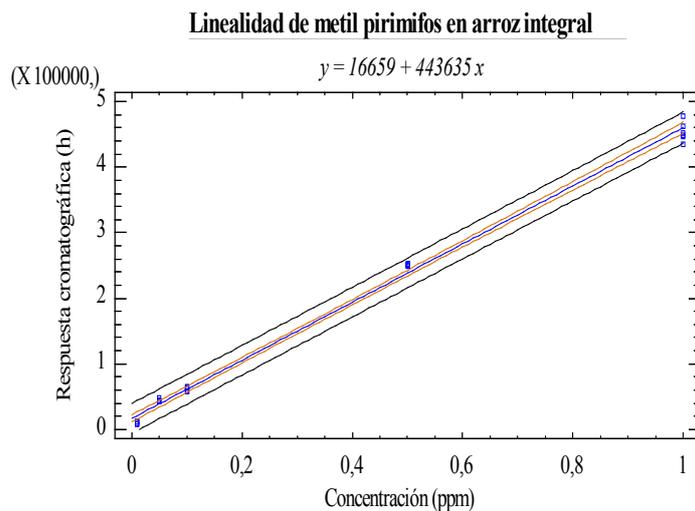


Figura 8. Curva de calibración para matriz adicionada con metil pirimifos (n=9; α=0,05). R²=0,9980.

Tabla 6. Promedio, desviación estándar y RSD % de matriz adicionada con tebuconazole (n=9; α=0,05).

Concentración (ppm)	Promedio	Desviación estándar	RSD %
0,01	5254	282	5,37
0,05	11542	1048	9,08
0,1	19153	870	4,54
0,5	82682	955	1,15
1	162487	1026	0,63

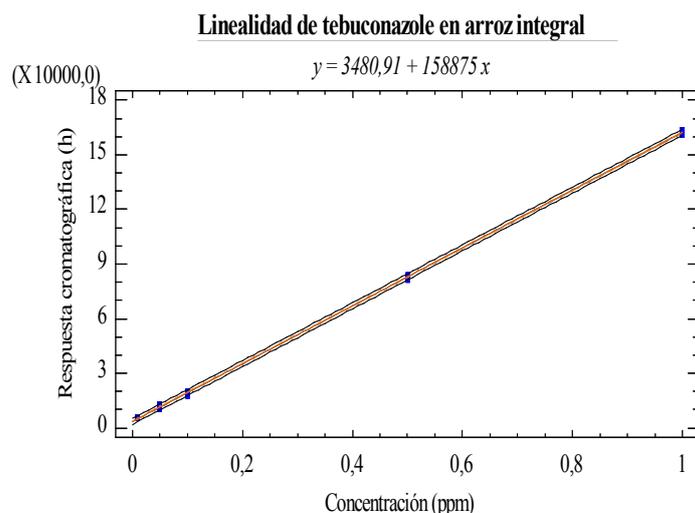


Figura 9. Curva de calibración para matriz adicionada con tebuconazole (n=9; $\alpha=0,05$). $R^2=0,9998$.

Del análisis de las tablas y figuras anteriores, se puede ver que el método presentó una adecuada linealidad en los rangos estudiados para cada analito, con valores de R^2 superiores a 0,9938 en todos los casos.

Determinación de la precisión del método

Para la determinación de la precisión de la metodología de arroz integral, la repetibilidad se evaluó a 0,01 y 1 ppm. En la tabla 7, se presentan los valores promedio, desviación estándar y de RSD % para los pesticidas en estudio.

Tabla 7. Precisión: promedio, desviación estándar y RSD % para 2 niveles de concentración de diclorvos, fenitrotión, malatión, metil-pirimifos y tebuconazole (n=9; $\alpha=0,05$).

Pesticidas	0,01 ppm			1 ppm		
	Promedio	DE	RSD %	Promedio	DE	RSD %
Diclorvos	4853	278	5,73	72661	4252	5,85
Metil pirimifos	10916	531	4,87	452712	7970	1,76
Fenitrotión	4199	203	4,84	215090	13837	6,43
Malatión	1159	145	12,52	178533	3740	2,09
Tebuconazole	5027	197	3,93	163658	1802	1,10

D E: desviación estándar

Como puede observarse en la tabla anterior, la precisión fue satisfactoria para los 5 pesticidas en estudio, ya que la desviación estándar relativa no superó el 13 % en ningún caso, cumpliendo con los requisitos establecidos por la Guía SANTE (2021) para metodologías validadas (menor al 20 %).

Determinación de la exactitud del método

Para determinar la exactitud del método se evaluó la recuperación de los pesticidas en estudio. Se fortificaron las muestras de arroz integral con los analitos en estudio a 3 diferentes concentraciones (0,01 ppm, 0,1 ppm y 1 ppm) y se analizaron por triplicado ($n=3$ y $\alpha=0,05$), calculando el porcentaje de recuperación y el RSD %.

En la tabla 8 se observan los porcentajes de recuperación para los analitos en estudio, junto con su correspondiente RSD %.

Tabla 8. Recuperación (RSD %) para 3 niveles de concentración de diclorvos, fenitrotión, malatión, metil-pirimifos y tebuconazole ($n=3$; $\alpha=0,05$).

Pesticidas	0,01 ppm	0,1 ppm	1 ppm
Diclorvos	98,50 % (6,00 %)	98,94 % (3,87 %)	100,50 % (6,30 %)
Fenitrotión	97,93 % (1,28 %)	99,16 % (6,44 %)	105,10 % (2,98 %)
Malatión	95,49 % (1,42 %)	108,49 % (1,97 %)	97,38 % (1,41 %)
Metil pirimifos	109,86 % (3,52 %)	94,63 % (2,21 %)	103,61 % (1,50 %)
Tebuconazole	98,47 % (5,34 %)	103,82 % (4,25 %)	100,45 % (2,06 %)

Se puede apreciar que el método de análisis permite recuperaciones muy próximas al 100 % y es suficientemente exacto ya que los RSD % no superan el 7 %, cumpliendo con los requisitos establecidos por la Guía SANTE (2021) para metodologías validadas (70 - 120 %).

Determinación del límite de cuantificación y de detección

El LOQ para diclorvos, metil-pirimifos, malatión, fenitrotión y tebuconazole fue de 5,1, 2,6, 3,4, 3,8 y 4,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectivamente. Los LOD para estos plaguicidas fueron 1,5, 0,8, 1,0, 1,1 y 1,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectivamente.

Confirmación por espectrometría de masas

La confirmación de los resultados se realizó mediante un cromatógrafo gaseoso con un detector de masas (GC - MS). En la tabla 9, se detallan los iones utilizados.

Tabla 9. Iones utilizados en GC - MS para la confirmación de los resultados.

Pesticidas	Ion objetivo	Iones cualificadores
Diclorvos	220	109 - 185
Fenitrotión	277	125 - 260
Malatión	285	93 - 125
Metil-pirimifos	305	276 - 290
Tebuconazole	307	125 - 250

Por último, la selectividad del método se evaluó observando que no había picos que interfirieran en el tiempo de retención de cada pesticida en un cromatograma en blanco de la matriz en estudio sin picos.

Se concluye que la metodología validada es precisa y exacta, con adecuada resolución, y bajos límites de cuantificación y de detección.

Determinación de pesticidas en arroz integral

El método validado se utilizó para la determinación de la concentración de diclorvos, metil-pirimifos, fenitrotión, malatión y tebuconazole en 100 muestras de arroz integral.

El análisis de cada muestra se llevó a cabo por triplicado, y los resultados pueden observarse en la Tabla 10.

Tabla 10. Concentración media de los distintos analitos ($n=3$; $\alpha=0,05$) en muestras de arroz integral provenientes de supermercados.

Muestras	Concentración (mg/kg)				
	Diclorvos	Fenitrotión	Malatión	Metil-pirimifos	Tebuconazole
1	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND
4	0,06	ND	ND	ND	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND
6	0,02	<LQ	ND	<LQ	ND
7	ND	<LQ	0,01	0,01	<LQ
8	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	<LQ	ND	ND	ND
13	ND	ND	ND	<LQ	0,01
14	ND	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND
16	ND	ND	ND	ND	ND
17	ND	ND	ND	ND	ND
18	0,05	<LQ	<LQ	ND	0,01
19	ND	ND	ND	ND	ND
20	ND	<LQ	ND	0,02	ND
21	ND	ND	ND	ND	ND
22	ND	ND	ND	ND	<LQ
23	ND	<LQ	ND	<LQ	ND
24	ND	ND	ND	ND	ND
25	ND	ND	ND	ND	ND
26	0,07	ND	ND	ND	ND
27	ND	<LQ	ND	0,02	ND
28	ND	ND	ND	ND	ND

29	ND	ND	ND	ND	ND
30	0,02	ND	ND	ND	ND
31	ND	ND	ND	ND	ND
32	ND	ND	ND	<LQ	ND
33	ND	ND	ND	ND	ND
34	ND	ND	ND	ND	ND
35	<LQ	<LQ	ND	ND	ND
36	ND	ND	ND	ND	ND
37	ND	ND	ND	ND	ND
38	ND	ND	ND	ND	ND
39	ND	ND	ND	ND	ND
40	ND	ND	ND	ND	ND
41	ND	ND	ND	ND	ND
42	0,04	ND	<LQ	ND	ND
43	ND	ND	ND	ND	ND
44	ND	ND	ND	ND	ND
45	ND	ND	ND	ND	ND
46	ND	ND	ND	ND	ND
47	ND	ND	ND	ND	ND
48	0,08	ND	ND	ND	ND
49	ND	ND	ND	ND	ND
50	ND	ND	ND	ND	ND
51	ND	ND	ND	ND	ND
52	ND	<LQ	ND	ND	ND
53	ND	ND	ND	ND	ND
54	ND	ND	ND	ND	ND
55	0,03	<LQ	ND	<LQ	ND
56	<LQ	<LQ	ND	<LQ	ND
57	ND	ND	ND	ND	ND
58	ND	ND	ND	ND	ND
59	0,03	ND	0,02	ND	<LQ
60	ND	<LQ	ND	<LQ	ND
61	ND	ND	ND	ND	ND
62	ND	ND	ND	ND	ND
63	ND	ND	ND	ND	ND
64	ND	ND	ND	ND	ND
65	ND	ND	ND	ND	ND
66	ND	ND	ND	ND	ND

67	ND	ND	ND	ND	ND
68	ND	ND	ND	ND	ND
69	ND	ND	ND	ND	ND
70	0,01	<LQ	ND	ND	ND
71	ND	ND	0,01	<LQ	<LQ
72	ND	ND	ND	ND	ND
73	ND	ND	ND	ND	ND
74	ND	ND	ND	ND	ND
75	0,03	ND	ND	ND	ND
76	ND	ND	0,01	ND	<LQ
77	ND	ND	ND	ND	ND
78	ND	ND	ND	ND	ND
79	ND	ND	ND	ND	ND
80	ND	ND	ND	ND	ND
81	ND	ND	ND	ND	ND
82	ND	ND	ND	ND	ND
83	0,01	ND	ND	ND	ND
84	<LQ	ND	ND	<LQ	0,01
85	ND	ND	ND	ND	ND
86	ND	ND	ND	ND	ND
87	ND	ND	ND	ND	ND
88	ND	ND	ND	ND	ND
89	0,02	ND	ND	ND	ND
90	ND	ND	ND	ND	ND
91	ND	ND	ND	ND	ND
92	ND	ND	ND	ND	ND
93	ND	ND	ND	ND	ND
94	<LQ	ND	ND	<LQ	0,01
95	0,05	ND	ND	ND	ND
96	0,06	ND	ND	ND	ND
97	ND	ND	ND	ND	ND
98	ND	ND	ND	ND	ND
99	ND	ND	ND	ND	ND
100	ND	ND	ND	ND	ND

El Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA) establece la prohibición del uso de diclorvos (SENASA, 2018). A pesar de estar prohibido, este plaguicida se sigue utilizando, ya que se detecta su presencia en 19 de las 100 muestras

analizadas. Por lo tanto, todas las muestras positivas superaron el límite máximo de residuos (LMR) para este pesticida, 13 resultaron positivas para metil-pirimifos y fenitrotión, y 6 para malatión, pero ninguna de ellas tuvo una concentración superior a los LMR establecidos por SENASA, como se muestra en la tabla 4. Finalmente, 10 muestras resultaron positivas a tebuconazole y todas presentaron concentraciones por encima del LMR, debido a que, el tebuconazole debería estar exento en el arroz integral según SENASA. La presencia de tebuconazole puede deberse probablemente a que no se respetó el tiempo entre la aplicación del plaguicida y la cosecha o las dosis recomendadas. Finalmente, de las 100 muestras analizadas, 10 de ellas contenían un máximo de 3 plaguicidas simultáneamente; y 68 estaban libres de estos contaminantes. Medina et al. (2019) encontraron la presencia de deltametrina, kresoxim - metil, cyproconazole, epoxiconazole, azoxystrobin y penconazole en 100 muestras de arroz pulido con valores máximos de 39,21, 4,58, 72,39, 20,19, 19,21 y 17,28 µg/kg, respectivamente. Medina et al. (2021) detectaron estos mismos analitos durante el análisis de 50 muestras de arroz integral de la industria arrocera, con valores máximos de 33,91, 24,13, 31,70, 163,65, 34,01 y 21,92 µg/kg, para azoxystrobin, cyproconazole, deltametrina, epoxiconazole, kresoxim - metilo y penconazole, respectivamente.

Estudio de Cocción

La figura 10 muestra la comparación de la concentración de cada pesticida luego de aplicar los diferentes métodos de cocción utilizados.

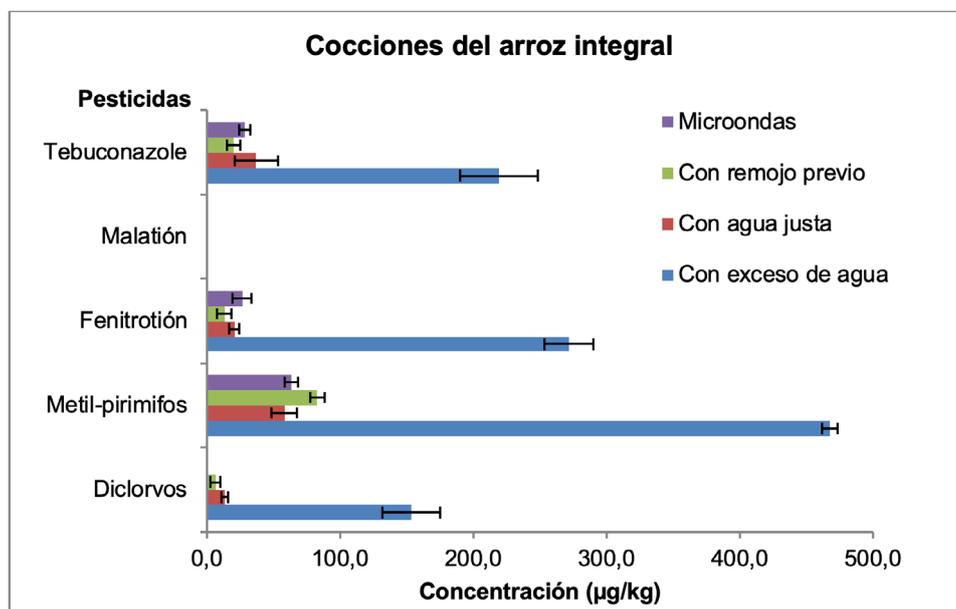


Figura 10. Comparación de la concentración de residuos de plaguicidas luego de la cocción de arroz integral con exceso de agua, agua justa, con remojo previo y con microondas.

En la figura 10, se puede observar que el malatión se eliminó del arroz integral con todos los métodos de cocción propuestos. Por otro lado, el diclorvos solo se eliminó mediante la cocción con microondas. La cocción con exceso de agua deja la mayor cantidad de residuos de diclorvos, metil-pirimifos, fenitrotión y tebuconazole en el arroz

integral cocido. Por lo tanto, no se recomienda este método. El plaguicida con mayor persistencia después de cualquier método de cocción aplicado es el metil-pirimifos. No se observan diferencias estadísticamente significativas, con un 95% de confianza ($\alpha = 0,05$), entre el método de remojo previo del arroz integral y el de microondas para tebuconazole y fenitrotión. Sin embargo, el método con microondas elimina tanto al malatión como al diclorvos, siendo el único que destruye dos pesticidas simultáneamente. Además, deja menos residuos de metil-pirimifos que el método de remojo previo. Se midió la temperatura final del arroz integral en cada método de cocción. La cocción con agua permite una temperatura final de 99 ± 1 °C, mientras que la cocción con microondas permite una temperatura final del arroz integral de 83 ± 1 °C.

En la tabla 11, se presentan los porcentajes de reducción de cada plaguicida según la cocción aplicada.

Tabla 11. Porcentaje de reducción de los plaguicidas en estudio según la cocción realizada.

Métodos de cocción	Porcentaje de reducción (%) \pm DS (%)				
	Diclorvos	Metil-pirimifos	Fenitrotión	Malatión	Tebuconazole
Con exceso de agua	90.4 \pm 2.1	25.8 \pm 1.9	3.4 \pm 2.8	100.0 \pm 0.0	60.4 \pm 1.9
Con agua justa	98.1 \pm 0.3	86.9 \pm 1.8	88.9 \pm 2.0	100.0 \pm 0.0	89.3 \pm 0.9
Con remojo previo	98.5 \pm 0.8	82.3 \pm 1.2	90.5 \pm 2.3	100.0 \pm 0.0	90.1 \pm 1.1
Microondas	100.0 \pm 0.0	85.2 \pm 1.5	87.0 \pm 2.4	100.0 \pm 0.0	91.7 \pm 1.8

DS: desviación estándar

Por lo que se observa en la tabla 11 y figura 10, y lo descrito anteriormente, se seleccionó el método de cocción con microondas para la optimización mediante la metodología de superficie de respuesta.

Optimización del método de cocción

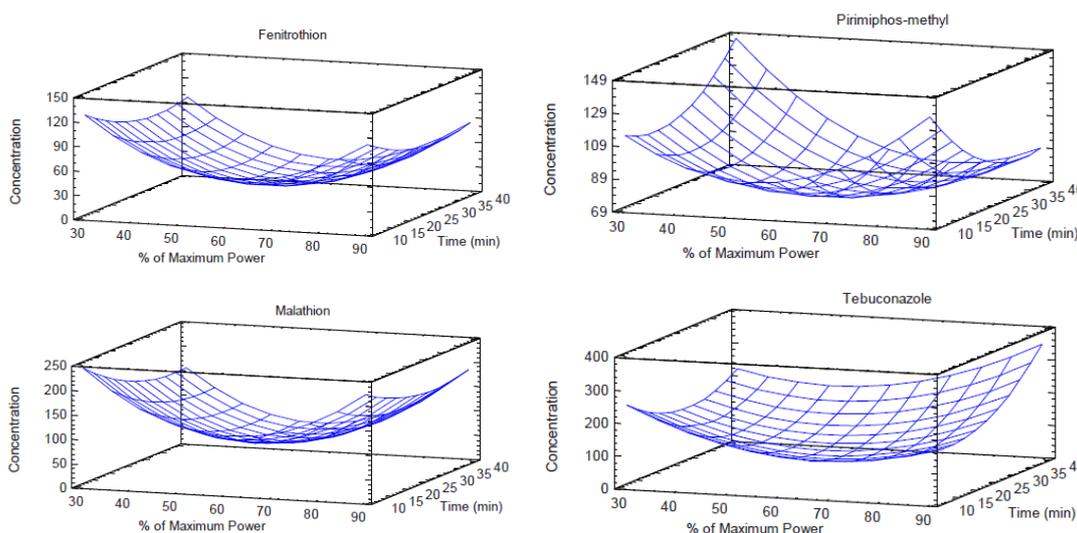
Una vez seleccionado el método de cocción que elimina la mayor cantidad de residuos de plaguicidas del arroz integral, se optimizó a través de la metodología de superficie de respuesta, variando tanto el porcentaje de potencia sobre la potencia total del equipo (800 W) como el tiempo de cocción (minutos) en el microondas. El diclorvos se eliminó en todas las condiciones experimentales probadas. Los resultados de este análisis se pueden ver en la figura 11 y la tabla 12. La falta de ajuste no fue significativa según un valor de $p > 0,05$. Los R^2 fueron superiores a 0,8565. El modelo propuesto se puede emplear para predecir adecuadamente la concentración de estos pesticidas después de la cocción en microondas. Los porcentajes teóricos de reducción de la concentración de plaguicidas obtenidos del procedimiento de optimización son 100,0%, 91,2%, 89,2% y 85,5%, para malatión, fenitrotión, metil-pirimifos y tebuconazole, respectivamente. El microondas, que es similar a los que se usan comúnmente en el hogar, tiene opciones de porcentaje de potencia limitadas, por lo que se seleccionó la más cercana a la óptima. En este caso fue del 60%. Evaluando el tiempo del método, se eligió 33 minutos como tiempo de cocción para todos los plaguicidas, como solución de compromiso. La temperatura final del arroz integral alcanzada durante el procedi-

miento optimizado fue de 84 ± 1 °C. Este método optimizado se utilizó en las muestras positivas evaluadas previamente para confirmar los resultados, por triplicado. Los resultados estuvieron de acuerdo con los predichos por MSR. El porcentaje medio de reducción de la concentración de plaguicidas y el % RSD para metil-pirimifos, fenitrotión y tebuconazole fueron $90,1 \% \pm 1,1 \%$, $92,4 \% \pm 0,8 \%$ y $87,3 \% \pm 1,2 \%$, respectivamente. No se detectaron diclorvos ni malatión en muestras cocidas.

Tabla 12. Condiciones óptimas para la reducción de pesticidas durante la cocción.

Pesticidas	R ²	Condiciones optimas
Fenitrotión	0,8863	A (61,72) – B (30,70)
Malatión	0,9775	A (58,87) – B (33,48)
Metil-pirimifos	0,9757	A (65,74) – B (28,23)
Tebuconazole	0,8565	A (61,45) – B (20,34)

Figura 11. Gráficas de superficie de respuesta que describen el efecto del porcentaje de potencia de microondas (%) y el tiempo de cocción (min) en la concentración de pesticida (µg/kg) en arroz integral cocido.



Conclusiones

Teniendo en cuenta los objetivos planteados en este proyecto, se pueden describir las siguientes conclusiones:

Para la extracción simultánea de 4 insecticidas, como son diclorvos, metil-pirimifos, fenitrotión y malatión y un fungicida como es el tebuconazole, en muestras de arroz integral, se utilizó como método un QuEChERS modificado.

La metodología validada permitió la determinación de los analitos en estudio con adecuada precisión, elevada recuperación y sensibilidad, mediante cromatografía gaseosa con detector de nitrógeno - fósforo, y su confirmación por espectrometría de masas. Los límites de detección y cuantificación fueron inferiores a los establecidos por el SENASA.

Evaluando estos compuestos en 100 muestras de arroz integral se observó la presencia de diclorvos en 19 muestras, por lo tanto, no se estaría cumpliendo con la legislación debido a que este insecticida está prohibido. Con respecto al tebuconazole, se detectaron 10 muestras por encima del límite máximo de residuos, ya que, este compuesto debe estar exento en muestras de arroz integral, según indica la legislación nacional. En cuanto al metil-pirimifos, 13 muestras dieron positivas, igual que en el caso del fenitrotión. Sus niveles residuales para ambos analitos no superaron los límites máximos de residuos. Por último se detectaron 6 muestras positivas para malatión, sin superar el límite que establece la legislación nacional. De las 100 muestras analizadas, 68 se encontraban libres de estos contaminantes y 10 de ellas contenían un máximo de 3 pesticidas simultáneamente.

Se probaron cuatro métodos de cocción de arroz integral para la reducción de pesticidas. Todos los métodos evaluados de cocción permitieron la reducción de los pesticidas estudiados. El malatión se elimina independientemente del método de cocción utilizado. El método por microondas genera la mayor reducción de todos los analitos y además, elimina al diclorvos. Por lo tanto, fue el método seleccionado para realizar la optimización.

El método de cocción por microondas se optimizó a través de la metodología de superficie de respuesta, logrando reducir en un $90,1\% \pm 1,1\%$, $92,4\% \pm 0,8\%$ y $87,3\% \pm 1,2\%$ el metil-pirimifos, fenitrotión y tebuconazole, respectivamente. No se detectaron diclorvos ni malatión en muestras cocidas.

Las condiciones de cocción del método optimizado fueron 480 W durante 33 minutos. Este método simple que podría usarse en el hogar, reduce la concentración de pesticidas y ayuda a minimizar el riesgo para la salud.

En cuanto a la transferencia de los resultados obtenidos, se realizaron publicaciones en revistas internacionales y se realizaron presentaciones de resultados parciales en congresos nacionales e internacionales. Queda pendiente la divulgación de esta información en fuentes de comunicación que se encuentren al alcance de la sociedad, como ser, las redes sociales.

Indicadores de producción

FORMACIÓN DE RECURSOS HUMANOS

Dirección de tesis de posgrado

Julieta Belén Maldonado. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). Desde abril de 2021.

Lucas Matías Page. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). Desde abril de 2021.

María Belén Medina Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). Desde abril de 2016 hasta diciembre de 2020.

Dirección de becarios de iniciación

María Micaela Piacenza. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). 06/2020 – 08/2021

David Colman Casanovas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). 09/2021 – 12/2021

Stefanía Leticia Wicky. Consejo Interuniversitario Nacional (CIN). 09/2021 – 09/2022.
Fátima Macarena Medina. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos (FCAL – UNER). 01/01/2022 – 31/12/2022.

PUBLICACIONES, ACCIONES DE TRANSFERENCIA, OTROS INDICADORES

Publicaciones en revistas internacionales

Pesticide in rice-based products commercialized in Argentina. Medina, M. B., Maldonado, J. B., Page, L. M., Resnik, S. L., Munitz, M. S. *Food Additives and Contaminants - Part B. TFAB* – 2023 – 0011

Household cooking evaluation for pesticide reduction in brown rice samples. Microwave cooking optimization. Medina, M. B., Page, L. M., Maldonado, J. B., Resnik, S. L., Munitz, M. S. *Journal of Food Composition and Analysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105424>

Publicaciones en congresos nacionales e internacionales

Cromatografía gaseosa. Determinación de diclorvos y metilpirimifos en muestras de arroz integral. M.B. Medina, M. Munitz, S. Resnik, M. Novoa, F. Parma, D. Colman Casanova, S. Wicky y L. Page. *XI Congreso Argentino de Química Analítica*. Del 30 de Noviembre al 03 de Diciembre de 2021 (Virtual). ISBN 978-987-88-5110-5.

Brown rice: validation and pesticide survey. M.B. Medina, M.S. Munitz, S.L. Resnik, M.M. Piacenza, M.D. Novoa, F.A. Parma y C. Williman. 8° Edición de “*Latin American Pesticide Residue Workshop*”. Del 18 al 20 de mayo de 2021. Presentación de póster, modalidad virtual.

Análisis de malatión, fenitrotión y tebuconazole en arroz integral por cromatografía gaseosa y espectrometría de masa. Medina, María Belén; Munitz, Martín; Resnik, Silvia; Williman, Celia; Page, Lucas; Novoa, Martín; Colman Casanova, David; Piacenza, Micaela. *III Congreso Argentino de Biología y Tecnología Postcosecha*. Del 26 al 30 de julio de 2021 (Virtual). ISBN: 978-987-88-1963-1

Cursos dictados como consecuencia de la investigación realizada

Curso de doctorado (2021): Cromatografía. Fundamentos y Aplicación a Matrices Alimenticias y Ambientales. Dictado para las tres menciones del Doctorado en Ingeniería de la Universidad Nacional de Entre Ríos. Docentes responsables: Dr. Martín Munitz y la Dra. María Belén Medina. Con una carga horaria de cuarenta y cinco horas (45 hs) reloj. RES. C.D N° 451/21.

Título de posgrado obtenido

Doctora en Ingeniería mención en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Nota de aprobación: 10 (diez, sobresaliente). Doctorando: María Belén Medina (18/12/2020).

Cursos de posgrados

Curso de doctorado “Cromatografía Líquida de Alta Resolución”. Dictado desde el 18 hasta 24 de agosto de 2020 con una carga horaria de 40 horas. Universidad de Buenos Aires (UBA) – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica. Asistente: María Belén Medina.

Curso de doctorado “Espectrometría de Masa en Química Orgánica. Fundamentos y Aplicaciones”. Dictado desde el 18 de mayo hasta 1 de agosto de 2020 con una carga horaria de 80 horas. Universidad de Buenos Aires (UBA) – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica. Asistente: María Belén Medina.

Curso de doctorado “Procesamiento de Alimentos: Simulación, Optimización e Innovación”. Dictado entre los días 06 de junio y 21 de octubre de 2022, con una carga horaria de 100 horas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: Julieta Maldonado y Lucas Page.

Curso de doctorado “¿Cómo escribir un artículo científico en ingeniería?”. Dictado en modalidad virtual entre abril y junio de 2022, con una carga horaria de 30 horas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: Julieta Maldonado y Lucas Page.

Curso de doctorado “Metodología de la caracterización sensorial de alimentos”. Dictado los días 22 al 24 de junio de 2022, con una carga horaria de 45 horas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: Julieta Maldonado y Lucas Page.

Curso de doctorado “Metodología y ética de la investigación científica”. Dictado los días entre el 22 de abril y el 9 de septiembre de 2022, con una carga horaria de 60 horas. Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: Julieta Maldonado y Lucas Page.

Introducción a la Gestión Universitaria (CIGU). Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos. Asistentes: María Belén Medina

Otras actividades que crea importante consignar

Otras publicaciones en revistas y congresos nacionales e internacionales

Cocción de arroz: eficiencia energética, valor nutricional y metales pesados. (2021). Medina, M. B., Barragán, R., Colman Casanova, D., Piacenza, M., & Munitz, M. S. *BISTUA Revista De La Facultad De Ciencias Básicas*, 19 (2), 1 – 15. <https://doi.org/10.24054/bistua.v19i2.1016>

Validación y estimación de la incertidumbre expandida para pesticidas en pescado, y su presencia en el Río Uruguay. (2021). Barragán, Rodrigo Maximiliano, Colman Casanova, David; Medina, María Belén; Piacenza, María Micaela; Williman, Celia. Profesor guía: Munitz, Martín Sebastián. *XXVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores*. A realizarse los días 10, 11 y 12 de noviembre.

Determinación de plaguicidas en agua de riego en cultivos arroceros, granos de arroz y subproductos. (2022). Munitz, Martín S.; Medina, María B.; Raviol, Fabricio; Subovich, Gladys; Novoa, Martín; Williman, Celia; Parma, Fernando. *Suplemento Ciencia Docencia y Tecnología*, 12 (13), 462 – 485. ISSN 2250 – 4559.

Determinación de plaguicidas en pescados y su relación con la calidad del agua del embalse de salto grande. Maldonado, Julieta Belén; Medina, María Belén; Munitz, Martín Sebastián; Novoa, Martín David; Page, Lucas Matías; Parma, Fernando Andrés; Raviol, Fabricio; Subovich, Gladys; Williman, Celia. *VII edición de las Jornadas de integridad de las funciones universitarias “INEXAS 2022”*, los días 2 y 3 de noviembre de 2022, en la ciudad de Paraná.

Uso de Microscopía de Contraste de Interferencia (DIC) y Microscopía Electrónica de Barrido, para el estudio de Bioindicadores de la Calidad del agua del Embalse Salto Grande. Martín Novoa, Martín Munitz, M. B. Medina, Celia Williman, Sofía Serfas, Gladys Subovich, Fernando Parma y Fabricio Raviol. 7° Congreso Argentino de Microscopía. Del 8 al 10 de junio de 2022, La Plata, Buenos Aires.

Presencia de α -HCH, β -HCH y δ -HCH en el río Uruguay. Validación de una metodología analítica por SPME GC/MS. Munitz, M. S., Medina, M. B., Williman, C., Novoa, M., Colman Casanova, D., Barragán, R., Spinelli, F., Wicky, S. VI Jornadas Interdisciplinarias Ciclo del Agua en Agroecosistemas. Del 24 al 26 de noviembre de 2021, Buenos Aires (virtual).

Método extractivo QuEChERS para la cuantificación de metil paratión, clorpirifós y triadimefón en pescado por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas. Munitz, M. S.; Medina, M. B.; Williman, C.; Subovich, G.; Raviol, F.; Barragán, R.; Spinelli, F.; Page, L. XI Congreso Argentino de Química Analítica. Del 30 de Noviembre al 03 de Diciembre de 2021 (Virtual). ISBN 978-987-88-5110-5.

Seminarios virtuales

“Teoría cromatográfica”, “Columnas para LC”, “Columnas para GC” y “Columnas para FPLC” del seminario “Todo lo que debería saber sobre columnas cromatográficas”. Dictado en el mes de octubre del 2020 con una duración de 8 horas. Organizado por JENCK. Asistentes: María Belén Medina y Martín Sebastián Munitz.

“Todo lo que debería saber sobre balanzas y pipetas”. Dictado el 29 de octubre del 2020 con una duración de 2 horas. Organizado por JENCK. Asistentes: María Belén Medina y Martín Sebastián Munitz.

“Bases del acople de la cromatografía líquida, fuentes de ionización, interfaces, funcionamiento y tipos de espectrómetros de masas. Puntos críticos de selección de instrumentos”. E “Instrumentos avanzados e híbridos. Comparación crítica y Aplicaciones por industrias”. Del seminario “Bases y aplicaciones analíticas de la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC – MS/MS)”. Dictado en el mes de septiembre de 2020 con una duración de 4 horas. Organizado por JENCK. Asistentes: María Belén Medina y Martín Sebastián Munitz.

“¿Por qué optar por un detector de arreglo de diodos en cromatografía líquida?” Dictado el 3 de septiembre de 2020 con una duración de 2 horas. Organizado por JENCK. Asistentes: María Belén Medina y Martín Sebastián Munitz.

Preparación de muestras para técnicas cromatográficas: “Filtración”, “Extracciones (LL, SPE, SPME)” y “QuEChERS - Centrifugación - Automatización” dictado en el mes de julio del año 2020 (webinar) con una duración total de 6 horas. Organizado por JENCK. Asistente: María Belén Medina.

“Validation of LC-MS/MS Based Multi-Toxin Methods – A Suggestion for Reducing the Workload and Focusing on the Data that are Essential”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz

“Moving from Discovery to Targeted Proteomics: Tips, Tricks and Avoiding Problems”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz

“La Espectrometría de Masas Aplicada a la Determinación de Contaminantes Orgánicos Atmosféricos Tóxicos no Regulados y de Marcadores de Cáncer de Mama y Pul-

- món en Tiempo Real”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz
- “Headspace Solid Phase Microextraction Applied to Analysis of Compounds with Low Volatility”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina
- “Advances in lipidomics and metabolomics for insight into disease mechanisms”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz
- “La espectrometría de masas y de movilidad iónica como técnica novedosa para mejorar el rendimiento de los métodos analíticos. Aplicación a la determinación de moléculas de pequeño tamaño”. Organizado por la Sociedad Argentina de Espectrometría de Masa (SAEM). Asistente: Dra. María Belén Medina – Dr. Martín Munitz

Becas

- Beca Interna Doctoral* – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Res D. N° 4981. (01/04/2016 – 31/03/2021). Becaria: María Belén Medina. Dirección: Silvia Resnik, codirección: Martín Munitz.
- Beca Interna Posdoctoral* – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). RESOL-2021-158-APN-DIR#CONICET (01/04/2021 – 31/03/2023). Becaria: María Belén Medina. Dirección: Silvia Resnik, codirección: Martín Munitz.
- Beca Interna Doctoral* – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Becaria: Julieta Belén Maldonado. (01/04/2022 – 31/03/2027). Dirección: Martín Munitz, Codirección: Silvia Resnik.
- Interna Doctoral* – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Becario: Lucas Matías Page. (01/04/2022 – 31/03/2027). Dirección: Martín Munitz, Codirección: Silvia Resnik.
- INGRESO A CIC (Carrera de Investigador Científico) CONICET
En la categoría de investigador ASISTENTE: Dra. María Belén Medina

Financiamientos

- PICT-2021-I-INVI-00859 (02/2023 – 02/2025): Optimización de las etapas de elaboración de jugo exprimido y concentrado de naranja y mandarina para reducir los residuos de pesticidas, con el objetivo de incrementar la exportación y disminuir el riesgo para los consumidores. RESOL-2023-31-APN-DANPIDTYI#ANPIDTYI. Directora: Dra. María Belén Medina.
- ER-4-PFI-2022. PFI – COFECyT (Proyectos Federales de Innovación – Consejo Federal de Ciencia y Tecnología) desde 12/2022 hasta 12/2023. Implementación de Norma de Calidad ISO/IEC 17025:2017 en laboratorios de análisis de plaguicidas, para el monitoreo del uso eficiente de fungicidas pos cosecha en cítricos, buscando garantizar la inocuidad y favorecer la exportación de Entre Ríos. DI-2022-199-APN-SSFCTEI#MCT. Director: Dr. Martín Munitz.
- ER-02/PFI-2021. PFI – COFECyT (Proyectos Federales de Innovación – Consejo Federal de Ciencia y Tecnología) desde 12/2021 hasta 12/2022. Desarrollo y validación de una metodología analítica por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa para la determinación de residuos de antiparasitarios en carne bovina para garantizar inocuidad y favorecer la exportación de Entre Ríos. IF-2021-81078537-APN-SSFCTEI#MCT. Dr. Martín Munitz.

Bibliografía

- ANASTASSIADES, M., Lehotay SJ, Štajnbaher D, Schenck FJ. (2003). Fast and easy multi-residue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int.* 86(2):412–431. DOI: [10.1093/jaoac/86.2.412](https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412)
- BARBERÁ, C. (1989). *Pesticidas Agrícolas*. 4^{ta} Edic. Editorial Omega. Barcelona.
- BENAVIDEZ, R. A. (2006). *EL ARROZ – SU CULTIVO Y SUSTENTABILIDAD EN ENTRE RIOS* (volumen 1). Edit. EDUNER. Argentina.
- BUGGENHOUT, J., Brijs, K., Celus, I. & Delcour, J. A. (2013). The breakage susceptibility of raw and parboiled rice: A review. *Journal of Food Engineering*, 117, 304 - 315. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.009>
- CREMLYN, R. (1995). *Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica*. Editorial Limusa. México.
- DE SOUZA BATISTA, C., Pozzada dos Santos, J., Lambrecht Dittgen, C., Colussia, R., Zaczuk Bassinello, P., Cardoso Eliasa, M. & Levien Vanier, N. (2019). Impact of cooking temperature on the quality of quick cooking brown rice. *Food Chemistry*, 286, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.187>
- EC (2021). European Commission. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, SANTE/11321/2021.
- GONZÁLEZ-CURBELO, M.A., Socas-Rodríguez B, Herrera-Herrera AV, González-Sálamo J, Hernández-Borges J, Rodríguez- Delgado MA. (2015). Evolution and applications of the QuEChERS method. *Trends Anal Chem.* 71:169–185. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.012>.
- HE, M., Qiu, C, Liao, Z., Sui, Z. & Corke, H. (2018). Impact of cooking conditions on the properties of rice: Combined temperature and cooking time. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.139>
- LAMBERTS, L., De Bie, E., Vandeputte, G. E., Veraverbeke, W. S. , Derycke, V., De Man, W. & Delcour, J. A. (2007). Effect of milling on colour and nutritional properties of rice. *Food Chemistry*, 100, (4), 1496–1503. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.11.042>
- LIU, K, Zheng, J., Wang, X. & Chen, F. (2019). Effects of household cooking processes on mineral, vitamin B, and phytic acid contents and mineral bioaccessibility in rice. *Food Chemistry*, 280, 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.053>
- MEDINA, M. B., Munitz, M. S. & Resnik, S. L. (2019). Pesticides in randomly collected rice commercialised in Entre Ríos, Argentina. *Food Additives and Contaminants: Part B.* <https://doi.org/10.1080/19393210.2019.1617791>
- MEDINA, M. B.; Munitz, M. S. & Resnik, S. L. (2021). Fate and health risks assessment of some pesticides residues during industrial rice processing in Argentina. *Journal of Food Composition and Analysis*, 98, 103823. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103823>
- MEDINA, M. B., Page, L. M., Maldonado, J. B., Resnik, S. L., Munitz, M. S. (2023). Household cooking evaluation for pesticide reduction in brown rice samples. Microwave cooking optimization. *Journal of Food Composition and Analysis*, 122, 105424. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105424>
- MONKS FERNANDES, J. L., Vanier, N. L., Casaril, J., Berto, R. M., De Oliveira, M., Gomes, C. B., Peres de Carvalho, M., Guerra Dias, A. R. & Moacir Cardoso, E. (2013). Effects of milling on proximate composition, folic acid, fatty acids and technological properties of rice. *Journal of Food Composition and Analysis* 30 (2013) 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.01.009>

- MUNITZ, M., Resnik, S. & Montti, M. (2013a). Method development and validation for boscalid in blueberries by solid-phase microextraction gas chromatography, and their degradation kinetics. *Food Chemistry*, 136, 1399–1404. DOI: [10.1016/j.foodchem.2012.09.079](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.079)
- MUNITZ, M., Resnik, S. & Montti, M. (2013b). Method development and validation for cyprodinil and fludioxonil in blueberries by solid-phase microextraction gas chromatography, and their degradation kinetics. *Food Additives and Contaminants*, 30 (7), 1299-1307. DOI: [10.1080/19440049.2013.801085](https://doi.org/10.1080/19440049.2013.801085)
- MWALE, T., Rahman, M. & Mondal, D. (2018). Risk and benefit of different cooking methods on essential elements and arsenic in rice. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 1056. <https://doi.org/10.3390/ijerph15061056>
- SAMAN, P., Fuciños, P., Vázquez, J. A. & Pandiella, S. S. (2019). By-products of the rice processing obtained by controlled debranning as substrates for the production of probiotic bacteria. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 51, 167 – 176. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.05.009>
- SHARAFI, K., Yunesian, M., Mahvi, A.H., Pirsahab, M., Nazmara, S. & Nodehi, R.N. (2019). Advantages and disadvantages of different pre-cooking and cooking methods in removal of essential and toxic metals from various rice types: human health risk assessment in Tehran households, Iran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 175, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.056>
- SUN, Q., Spiegelman, D., Van Dam, R., Holmes M., Malik, V., Willett, W., & Hu, F. (2010). White Rice, Brown Rice, and Risk of Type 2 Diabetes in US Men and Women. *Archives of Internal Medicine*. 170 (11), 961 – 969. doi:10.1001/archinternmed.2010.109
- WILLIMAN, C., Munitz, M. S., Montti, M. I. T., Medina, M. B., Navarro, A. F., & Ronco, A. E. (2017). Pesticide survey in water and suspended solids from the Uruguay River basin, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189:259, [https://DOI 10.1007/s10661-017-5956-9](https://doi.org/10.1007/s10661-017-5956-9)

PID 8119

Denominación del Proyecto

Selección y optimización de un método de cocción de arroz integral para disminuir la contaminación residual de plaguicidas.

Directora

Dra. María Belén Medina

Codirector

Dr. Martín Munitz

Unidad de Ejecución

Universidad Nacional de Entre Ríos

Dependencia

Facultad de Ciencias de la Alimentación

Contacto

belen.medina@uner.edu.ar

Cátedra/s, área o disciplina científica

Laboratorio de Investigación de Residuos en Alimentos (L.I.R.A)

Área o disciplina científica: Área química

Integrantes del proyecto

Fernando Parma, Martín Novoa, Ivana Alberini (baja: 01/05/2021), Julieta Maldonado (alta: 11/05/2022) y Lucas Page (alta: 03/06/2021).

Colaboradora: Silvia Resnik

Becarios: María Micaela Piacenza (06/2020 – 08/2021), David Colman Casanovas (09/2021 – 12/2021), Stefanía Leticia Wicky (BEVC) (09/2021 – 09/2022), Fátima Macarena Medina (Beca Manuel Belgrano) (01/01/2022 – 31/12/2022)

Fechas de iniciación y de finalización efectivas

02/03/2020 - 22/01/2023

Aprobación del Informe Final por Resolución C.S. N° 191/24 (28/06/2024)