

Aplicación de la química analítica en el estudio de metales en alimentos

Juárez Juárez Minerva, Nava Álvarez Raquel, García Báez Venancio Efrén

Instituto Politécnico Nacional-Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología,
Departamento de Ciencias Básicas, Acueducto de Guadalupe s/n,
Colonia la Laguna Ticomán, México, D.F. CP 07340.

mjuarezju@ipn.mx

Fecha de aceptación: 10 de agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En la actualidad ha surgido interés en la calidad de los alimentos que consume el hombre, por lo que, es importante determinar contaminantes en alimentos. En este trabajo se analiza la presencia de metales en vegetales que son cultivados en las Chinampas de Xochimilco; estos son regados con aguas tratadas y residuales procedentes de descargas industriales y municipales. Es probable que exista contaminación por metales tóxicos (Galán y Romero 2008) para el hombre, como son: Cr, Pb y Cu. La Unión Europea propone como límite máximo de plomo en hortalizas de 0.1 a 0.3 ppm, el cromo con un límite de 0.1 ppm para cualquier alimento y el cobre de 10 ppm. En este trabajo se analizaron hojas de espinaca, betabel y brócoli, los cuales tiene un contenido de plomo de 0.5, 0.291 y 0.258 ppm respectivamente; cromo en hoja de espinaca 0.365 ppm, en betabel 0.249 ppm, en brócoli no se detectan cantidades apreciables de este metal; el cobre para estas hortalizas está dentro del límite permitido por la Unión Europea (Unión Europea 2014). Para respaldar los resultados obtenidos se realizó un análisis estadístico para la determinación de sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación para cada uno de los metales analizados por espectroscopía de absorción atómica.

Palabras clave: contaminante, metales, química analítica y absorción atómica.

ABSTRACT

Nowadays there is a great concern about the quality of the food consumed by man. Hence the importance of identifying the contaminants in food. In this investigation project the presence of metals in vegetables that are cultivated in the *chinampas* of Xochimilco is analyzed. These crops are irrigated with treated water that comes from industrial and municipal discharges. It is likely that there might be contamination of toxic metals such as Cr, Pb and Cu. The European Union proposes 0.1 to 0.3 ppm as the maximum limit of Lead in crops. Chromium has a limit of 0.1 ppm for any food, whereas Copper limit is 10 ppm. In this investigation spinach, beetroot and broccoli leaves were analyzed. The Lead content of the samples was 0.5, 0.291 and 0.258 ppm respectively. Chromium in spinach leaves was 0.365 ppm, while in beetroot was 0.249 ppm. However, in broccoli no appreciable amounts of this metal were detected. Copper in these crops is within the limit allowed by the European Union. In order to support the results obtained, a statistical analysis for the determination of sensibility, detection limit and quantification limit was carried out for every metal that was analyzed using atomic absorption spectroscopy.

Key words: contaminant, metals, analytical chemistry, and atomic absorption.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados y en general los elementos traza están en suelos y plantas, la presencia de concentraciones nocivas en los suelos es una degradación especial denominada contaminación. Los elementos traza en los suelos pueden ser de origen geogénico o antropogénico. Los de origen geogénico proceden de la roca madre, de actividad volcánica o de la lixiviación de mineralizaciones. Los metales pesados antropogénicos derivan de residuos peligrosos, procedentes de actividades industriales, minería e industria agrícola y residuos sólidos urbanos. La peligrosidad de los contaminantes en los suelos viene dado no solo por su concentración total, sino especialmente por su disponibilidad (Galán y Romero 2008).

Los elementos traza más abundantes en los suelos pueden clasificarse en cinco categorías, de acuerdo con la forma química en que se encuentran en las soluciones del suelo: cationes (Ag^+ , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}), halogenuros (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) y organocomplejos (Ag, As, Hg, Se, Te, Tl). Estas categorías no se excluyen mutuamente, porque algunos elementos pueden aparecer con más de una forma. Normalmente, Cr, Ni, Pb y Zn varían entre 1- 1500 mg Kg^{-1} , Co, Cu y As entre 0.1 y 250 mg Kg^{-1} y con menores proporciones Cd y Hg (0.01-2 mg Kg^{-1}) (Bowen, 1979).

Debido a que una porción de los metales pesados presentes en el suelo y en las aguas negras utilizadas para riego, pasan a las plantas por vía radicular o por absorción y por el carácter no biodegradable de estos metales dicha absorción se ve alterada cuando se descargan en gran cantidad estos contaminantes a los cultivos de hortalizas (Cabezas *et al.*, 2004; Prieto *et al.*, 2009)

El uso indiscriminado de sustancias ricas en contaminantes (metales pesados, plaguicidas, herbicidas, etc.), en suelos agrícolas y agua (ríos, presas, etc.) de donde se obtienen los alimentos, han dado como resultado una mayor cantidad de elementos traza, que antes no los contenían, trayendo con ello problemas relacionados con la salud humana debido a su consumo (Balderas *et al.*, 2003).

El riesgo del uso de aguas residuales con cierto contenido de metales en el riego de cultivos agrícolas, es la acumulación de éstos en el suelo a largo plazo, ya que pueden permanecer retenidos en la matriz del suelo por absorción, precipitación química e intercambio iónico.

En el caso de los metales disueltos en el medio acuoso son fácilmente absorbidos por la biota acuática, es decir, tienen una alta biodisponibilidad en este medio. Por ejemplo, las plantas absorben metales a través de la superficie de las hojas así como de las raíces (Prieto *et al.*, 2009; Balderas *et al.*, 2003)

Los metales en forma inorgánica son los componentes fundamentales de los minerales de la corteza terrestre por lo que se cuentan entre los agentes químicos tóxicos de origen natural más antiguamente conocidos por el hombre.

El contacto humano con compuestos metálicos se produce a través del agua y los alimentos, normalmente a dosis bajas, pero su toxicidad a lo largo de la historia se ha expresado sobre todo por una exposición profesional en las actividades mineras. Algunos de los metales que en concentraciones elevadas tienen efectos tóxicos en el hombre son: Arsénico, mercurio, plomo, zinc, cromo, cobre y cadmio (Fraga Cesar, 2005; WHO, 1997). En la actualidad las fuentes de exposición a estas sustancias se han ampliado mucho en relación con la actividad agrícola e industrial. Por otra parte hay que recordar que la mayoría de los oligoelementos considerados imprescindibles para el correcto funcionamiento del organismo en concentraciones traza son metálicos: Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mb, Se, Cr, Sn, Va, Si y Ni. Algunos de los alcalinos (Na, K) y alcalinotérreos (Ca) y el Mg son cationes de extraordinaria importancia para el correcto funcionamiento celular y se encuentran en alta concentración. Una de las principales funciones de los oligoelementos metálicos es formar parte de las denominadas metaloenzimas en las que intervienen como coenzimas. En algunos casos, como el Zn, estabilizan estados intermedios. En otros como el Fe o el Cu en la citocromooxidasa actúan en reacciones redox como intercambiadores de electrones (Mathews, 1998).

Las vías internas del hombre y de otros receptores son también muy importantes. Para evaluar los riesgos es preciso conocer cantidades y mecanismos de absorción y excreción así como las cantidades en que los metales se depositan en tejidos como los huesos o la corteza renal, de los que se eliminan muy lentamente. Por ejemplo la vida media biológica del cadmio es de unos 20 años y la del plomo de sólo unas pocas semanas en la sangre y los tejidos blandos, pero de por lo menos 10 años en los huesos. En general algunos de estos metales tienen propiedades carcinógenas y teratógenas (Boudene, 1979)

Algunas plantas y animales invertebrados también acumulan metales hasta niveles potencialmente tóxicos. Por lo tanto un vegetal puede estar contaminado, cuando estos micronutrientes se encuentran en cantidades mayores provocando un daño a la salud al ser consumidos y acumularse en el organismo (Cabezas *et al.*, 2004; Prieto *et al.*, 2003; Mathews, 1998)

En la actualidad es necesario implementar en el área de la industria alimentaria la validación de métodos y técnicas analíticas, que permitan su uso en la solución de problemas reales de contaminación por agentes químicos (Ramírez *et al.*, 2013).

METODOLOGÍA

La muestra se obtiene de los lagos de Xochimilco, en donde se cultivan hortalizas en chinampas, las cuales se riegan con aguas tratadas (Depto D.F., 1990; Mazari, 2002), por lo tanto es probable que las plantas absorban los metales pesados que están presentes en las mismas (Galán y Romero, 2008). Las muestras se obtuvieron con los productores del lago de Xochimilco en el embarcadero de Cuemanco y San Fernando.

Para el análisis de metales pesados en hortalizas se emplea un espectrofotómetro de Absorción atómica Marca GBC 932A, con un programa de computo AVANTA ver. 3.1.

Para realizar el tratamiento de la muestra se considera la Norma Oficial Mexicana de “Método de prueba para la determinación de Cd, Pb, Sn, Cu, Cr, Zn y Ni en Alimentos, Agua potable y Agua purificada por Espectrometría de Absorción Atómica” NOM-117-SSA-1994. Cabe mencionar que esta norma sólo maneja el método de tratamiento para muestras de alimentos en general, sin considerar las características específicas de cada alimento, es decir, es necesario optimizar el método que menciona la norma para el tratamiento de las hortalizas.

Se lleva a cabo el siguiente tratamiento de las muestras:

- a) Se pesan en balanza analítica exactamente 20 gramos de muestra “peso húmedo” en un matraz balón de 250 mL.
- b) Se agregan 50 mL de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrado en una proporción 2:1
- c) Se prepara un blanco de reactivos, colocando 50 mL de agua desionizada y 50 mL de los ácidos mencionados anteriormente en la misma proporción en un matraz balón de 250 mL.
- d) Se ponen a reflujo el blanco y la muestra durante 7 horas en campana de extracción.
- e) Filtrar en frío para eliminar residuos sólidos y llevar a cabo una evaporación hasta un volumen menor de 50 mL
- f) Colocar la muestra y el blanco en matraces aforados de 50 mL y aforar con agua desionizada. Guardarlos en recipientes de plástico y en refrigeración si no se analizan inmediatamente. Se analizan en el espectrofotómetro de Absorción atómica para determinar su absorbancia y su concentración mediante una curva tipo.

Para la preparación de los estándares se realizan diluciones a partir de una solución de 1000 ppm del metal a analizar, se prepara para el análisis de cobre un intervalo de 0.0 a 4.5 ppm (Tabla 1), para el análisis de plomo se realizan diluciones en el intervalo de 0.0 a 5.0 ppm (Tabla 2) y el intervalo de concentraciones para análisis de cromo va de 0.0 a 15 ppm (Tabla 3). Las longitudes de onda a las cuales fueron leídas las curvas de calibración y las muestras se presentan en la tabla No. 4.

Tabla 1. Datos para curva de calibración de Cobre.

Estándar	[] (ppm)	Abs
Blanco	0.0	0.0
1	0.4	0.0153
2	0.8	0.0316
3	1.4	0.0700
4	2.3	0.1120
5	3.4	0.1653
6	4.2	0.2030
7	4.5	0.2213

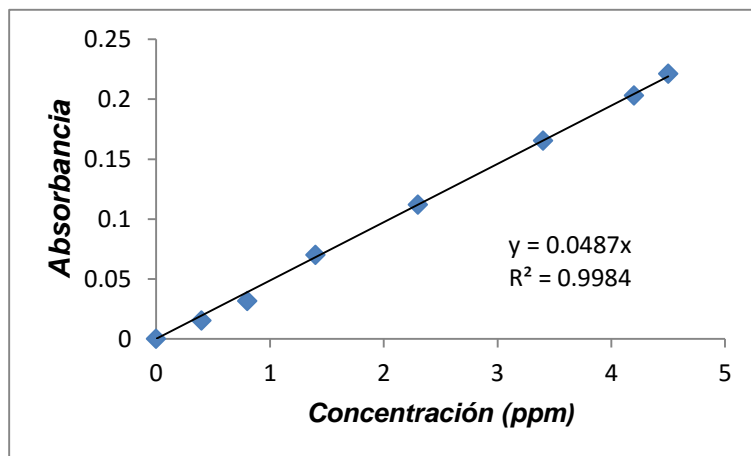


Figura 1. Curva tipo para el análisis de cobre en muestras de hoja de espinaca, betabel y brócoli.

Tabla 2. Curva de calibración de Plomo.

Estándar	[] (ppm)	Abs
Blanco	0.0	0.0
1	0.02	-0.0049
2	0.55	0.0023
3	0.90	0.0121
4	1.5	0.0257
5	2.5	0.0459
6	3.5	0.0679
7	4.3	0.0847
8	5	0.0962

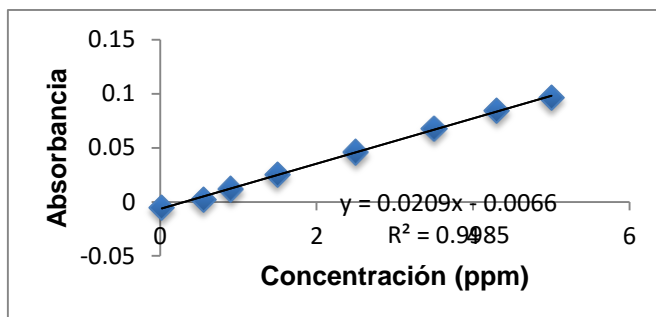


Figura 2. Curva tipo para el análisis de plomo en muestras de hoja de espinaca, betabel y brócoli.

Tabla 3. Curva de calibración de Cromo.

Estándar	[] (ppm)	Abs
Blanco	0	0.0
1	2	0.0069
2	4	0.0146
3	6	0.0236
4	8	0.0314
5	10	0.0357
6	12	0.0454
7	14	0.0546
8	15	0.0578

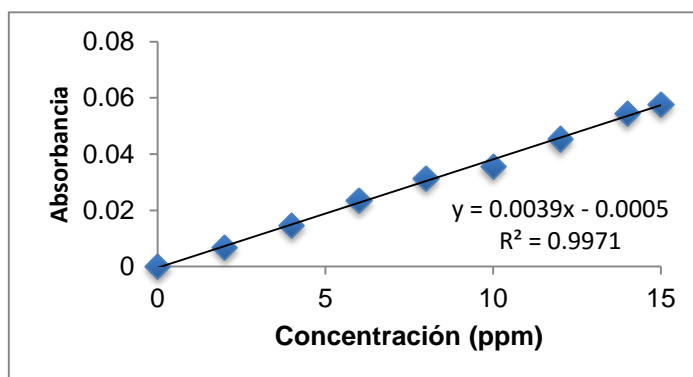


Figura 3. Curva tipo para el análisis de Cromo en muestras de hoja de espinaca, betabel y brócoli.

Tabla 4. Longitudes de Onda empleadas en la determinación de absorbancias de los metales analizados.

Elemento	Cromo	Cobre	Plomo
Longitud de onda (nm)	357.9	217.9	217.0
Tipo de flama	Aire-acetileno	Aire-acetileno	Horno de grafito

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se llevó a cabo la determinación de los parámetros estadísticos (sensibilidad, límite de cuantificación, límite de detección) para respaldar los resultados de la técnica analítica por Espectroscopía de Absorción Atómica (Perkin Elmer 1971), obteniéndose los siguientes resultados

La sensibilidad del instrumento o método se define como la capacidad para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración de un analito, dicho parámetro se obtiene al realizar la gráfica de absorbancia vs concentración, de la cual se obtiene la curva de calibración $y = mx + b$; donde: y = absorbancia, m =pendiente=sensibilidad, x =concentración (ppm) y b =ordenada al origen. Cada metal analizado tiene una sensibilidad (Tabla 5).

$$S = m = dA/dx$$

Donde:

m = Pendiente de la curva

dA = gradiente de absorbancias

dC = Gradiente de concentraciones

Tabla 5. Datos de la sensibilidad para cada metal analizado.

Metal	Sensibilidad
Cobre	0.0487
Plomo	0.0209
Cromo	0.0039

Para determinar la exactitud se emplean las siguientes ecuaciones.

Error absoluto = (Valor aceptado – Valor medido)

Error relativo = ((Valor aceptado – Valor medido) / Valor aceptado)*100

A continuación se muestra la tabla de resultados para el porcentaje de Error Absoluto y el Error Relativo:

Tabla 6. Errores absolutos y relativos para cada metal.

Metal	Error Absoluto	Error relativo (%)
Cu	0.0019	0.74
Pb	0.0037	0.02
Cr	0.0009	8.18

El límite de detección se define como la concentración que produce una absorción equivalente al doble de la magnitud de la fluctuación del fondo. Este se determina aplicando la siguiente ecuación (Miller & Miller 1993).

$$L.D = (3*DEV-b)/m$$

Donde:

L.D = Límite de Detección

DEV = Desviación estándar

b = Ordenada al origen

m =Pendiente

El límite de cuantificación es considerado como el límite de concentración más bajo para mediciones cuantitativamente precisas (Miller & Miller 1993).

$$L.Q = (10*DEV-b)/m$$

Donde:

L.Q = Límite de Cuantificación

DEV = Desviación estándar

b = ordenada al origen

m =pendiente

El cálculo del L.D y LQ (Tabla 4) se elaboró con 15 lecturas de un punto de una curva estándar a una misma concentración.

Tabla 7. Límite de detección y cuantificación de cada metal.

METAL	Desviación n std. (DEV)	m	b	L.D (ppm)	L.Q. (ppm)
Cu	0.0059	0.0490	-0.0043	0.449	1.292
Pb	0.0023	0.0217	-0.0081	0.697	1.452
Cr	0.0011	0.0039	-0.0007	1.045	3.041

Una vez determinados los parámetros estadísticos se procede al análisis de los metales en diferentes vegetales como, hoja de espinaca, brócoli y betabel (Tabla 8).

Tabla 8. Resultados de concentración de metales en hortalizas.

Muestra	[Cobre] ppm	[Plomo] ppm	[Cromo] ppm
Hoja de espinaca	7.642	2.75	PDL
Brócoli	PDL	0.631	PDL
Betabel	0.526	0.658	1.230

PDL= por debajo del límite de detección

CONCLUSIONES

La Unión Europea propone como límite máximo de plomo en hortalizas de 0.1 a 0.3 ppm, el cromo con un límite de 0.1 ppm para cualquier alimento y el cobre de 10 ppm, en este trabajo se analizaron hojas de espinaca, betabel y brócoli, los cuales tiene un contenido de plomo de 0.5, 0.291 y 0.258 ppm respectivamente; cromo en hoja de espinaca 0.365 ppm, en betabel 0.249 ppm, en brócoli no se detectan cantidades apreciables de este metal; el cobre para estas hortalizas esta dentro del límite permitido por la Unión Europea.

Uno de los problemas de la zona chinampera es el aumento de sales y metales tóxicos presentes en el agua. Aún después del tratamiento secundario en la planta de agua residual Cerro de la Estrella, contiene un promedio (anual) 0.069 y 0.056 mg L⁻¹ de Pb y Cr totales; 75.72 de Na, 165.96 de HCO₃ y 57.16 mg L⁻¹ de Cl. Durante su paso por los canales, el agua recibe contaminación adicional por descargas domésticas, desechos de ganado de traspatio y actividades turística (Ramos *et al.*, 2001). Por lo anterior es importante llevar a cabo el análisis de metales pesados en las hortalizas que se cultivan en las chinampas de Xochimilco.

La sensibilidad, exactitud y límite de detección, dependen del instrumento, la complejidad de la matriz, el método seleccionado y del elemento a analizar, por otro lado, el límite de cuantificación depende además del intervalo de concentraciones, ya que se obtendrá un límite diferente si se preparan estándares de bajas concentraciones (0–5 ppm) que si se preparan estándares a mayor concentración (0–50 ppm). El análisis estadístico para la determinación de sensibilidad, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación proporciona mayor confiabilidad en los resultados obtenidos.

Al realizar los análisis de los vegetales cultivados en Xochimilco por Espectroscopía de Absorción Atómica se comprobó de manera cualitativa y cuantitativa la presencia de algunos metales por lo que es necesario realizar una investigación más exhaustiva por cada vegetal, para poder conocer con certeza la calidad de los alimentos que en esta zona se producen ya que son ingeridos por una gran cantidad de personas.

REFERENCIAS

- Balderas Plata Miguel Ángel, Cajuste Lenom J., Lugo de la Fuente Jorge Alberto, Vázquez Alarcón Antonio. (2003). Suelos agrícolas contaminados por metales pesados provenientes de depósitos de vehículos de desecho. *Terra Latinoamericana* 2395-8030. 11 pp. 449-459. México. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de, <http://www.redalyc.org/pdf/573/57321401.pdf>.
- Boudene C. (1979). Food contamination by metals, in *Trace Metals. Exposure and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, p 163.
- Cabezas J.G., Alonso J., Pastor J., Sastre-Conde I., Lobo M.C. (2004). Absorción y acumulación de metales pesados en tres especies vegetales en suelos enmendados con lodos de depuradora.

Environmental Biotechnology and Engineering 970-94112. 13 pp. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de, <http://www.digital.csic.es/bitstream/10261/52285/1/absorcionyacu2004852.pdf>.

Departamento del D.F. Secretaría General de Obras Públicas. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. "Rescate Ecológico de la Zona Lacustre de Mixquic, Tláhuac y Xochimilco", México. D.F. 1990

Fraga Cesar G., (2005). Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Elevier*. 10pp. 235-244. Recuperado el 10 de agosto de 2015, de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098299705000464>.

Galán Huertos Emilio, Romero Baena Antonio. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la sociedad española de mineralogía* 1885-7264. 12 pp 48-60. España. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de, http://www.ehu.eus/sem/macla_pdf/macla10/Macla10_48.pdf.

Mathews C.K., Van Holde K.E. (1998), *Bioquímica*. 2ª Ed. McGraw-Hill

Mazari Marisa. (2002). Contaminados los sistemas acuaticos de Xochimilco. *Boletín UNAM-DGCS-1026*. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de http://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2002/2002_1026.html

Miller & Miller, (1993). *Estadística para química analítica*, 2a. Ed. Addison Wesley.

Perkin-Elmer, Corp. (1971). USA. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*.

Prieto M. J., González R. C. A., Román G. A. D, Prieto G. F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems* 1870-0462. 16pp. 29-44. México. Recuperado el 10 de agosto de 2015. <http://www.redalyc.org/pdf/939/93911243003.pdf>

Ramirez C., Olarte E., Tellez E., Palma M., (2013). Validación del método analítico par la determinación de mercurio total en sangre humana por espectrofotometría de absorción atómica Zeeman Ra-915+ con el módulo de pirolisi PYRO-915+. *Scielo*. 0120-2804. 18pp. 326-343. Colombia. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de <http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v42n3/v42n3a02.pdf>

Ramos Bello Rosalía, J. Cajuste Lenom, Flores Román David, García Calderón Norma E. (2001). Metales pesados, sales y sodio en suelos de chinampa en México. *Agrociencia* 11 pp. 385-395. México. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de <http://www.colpos.mx/agrocien/Bimestral/2001/jul-ago/art-2.pdf>.

Unión Europea. (2014). *Contenidos Máximos en Metales Pesados en productos alimenticios*. 24 pp. Recuperado el 10 de agosto de 2015, de <http://plaguicidas.comercio.es/MetalPesa.pdf>

World Health Organization. (1997). *International programme on chemical safety. Environmental Health Criteria. Lead*. 92 4 154063. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de, <http://www.WHO>. *Lead. Environmental Health Criteria 3*. Geneva: WHO, 1977.