

Estandarización de la técnica por espectrometría de absorción atómica para la determinación de plomo y cadmio por horno de grafito y cobre, hierro y zinc por llama directa en alimentos, para el laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Standardization of the technique by atomic absorption spectrometry for the determination of lead and cadmium by graphite furnace and copper, iron and zinc by direct flame in food for laboratory testing water and food at the Technological University of Pereira.

Autor 1: Danna Paulina Orozco Gomez Autor 2: William Cañas Valencia
Facultad de tecnologías, Universidad tecnológica de Pereira, Risaralda, Colombia
Correo-e: danita27@utp.edu.co, william_canas@utp.edu.co

Resumen— La alimentación ha sido parte fundamental e indispensable para el ser humano, la cual ha sufrido grandes transformaciones con el pasar del tiempo y la aparición de nuevas tecnologías.

El objetivo de este estudio es estandarizar un método mediante espectrometría de absorción atómica para la determinación de plomo, cadmio, cobre, hierro y zinc en alimentos. Este método se realizó de acuerdo a la metodología: AOAC Official Methods of Analysis 18th Edition (2005) de acuerdo al método 999.11. Las determinaciones se efectuaron con un espectrofotómetro de absorción atómica SHIMADZU AA-7000 a los siguientes alimentos: mora y panela.

El método propuesto descrito en Official Methods of Analysis 18th Edition (2005) no se consideró adecuado para cuantificar la concentración de los metales Pb, Cd, Cu, Fe y Zn en mora y panela, ya que los resultados obtenidos en el laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira no fueron confiables.

Palabras clave— Método, Alimentos, espectroscopia de absorción atómica, estandarización, metales en alimentos.

Abstract— Food has been a fundamental and indispensable part for the human being, which has undergone great transformations with the passing of time and the emergence of new technologies.

The objective of this study is to standardize a method by atomic absorption spectrometry for the determination of lead, cadmium, copper, iron and zinc in foods. This method is going to be performed according to the following methodology: AOAC Official Methods of Analysis 18th Edition (2005) according to method 999.11. The determinations were made with an atomic absorption spectrophotometer SHIMADZU AA-7000 to the following foods: blackberry and panela.

The proposed method described in Official Methods of Analysis 18th Edition (2005) was not considered adequate to quantify the concentration of the metals Pb, Cd, Cu, Fe y Zn in blackberry and panela, since the obtained results in the Laboratory of Waters and Foods from the Technological University of Pereira were not reliable.

Key Word — Method, food, atomic absorption spectrometry, standardization, metals in food.

I. INTRODUCCIÓN

Desde décadas el ser humano en su intento por aumentar su calidad de vida ha evolucionado en diversos campos especialmente en la producción de materias primas para la elaboración de alimentos procesados en donde se han estado utilizando técnicas para el mejoramiento en su obtención;

como el uso de fertilizantes, plaguicidas, riegos químicos, entre otros, estos en su mayoría tienen presentes metales disueltos los cuales se pueden incorporar a estos alimentos.

Dado que los metales están ampliamente distribuidos en el ambiente, resulta inevitable que diversas concentraciones de estos elementos sean de hecho prácticamente detectables en toda clase de plantas y animales, y por consiguiente en los alimentos. La tecnología agrícola, las emisiones industriales, las fuentes geológicas, y ciertos métodos de procesado resultan ser los principales contaminantes de los alimentos.

No obstante elementos como el arsénico, cadmio, plomo, mercurio, vanadio entre otros, no poseen efectos beneficiosos para la salud humana, mientras que metales como el cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso y zinc son esenciales para el ser humano y juegan un rol determinante en diversos procesos bioquímicos. Sin embargo, estos elementos esenciales pueden resultar tóxicos a niveles elevados.^[1]

La seguridad alimentaria, y en concreto, el estudio de contaminantes metálicos en los alimentos así como la valoración del riesgo a la que se expone la población que consume estos alimentos hacen de esta investigación un tema de gran importancia social.

Muchos metales son esenciales para el crecimiento de todos los tipos de organismos, desde las bacterias hasta el ser humano, pero estos son requeridos en bajas concentraciones y pueden dañar sistemas biológicos. La manifestación de los efectos tóxicos está asociada a la dosis en que estos se consuman y puede distribuirse por todo el organismo, afectando varios órganos y alterando procesos bioquímicos.^[2]

La absorción de metales por las plantas es generalmente el primer paso para la entrada de éstos en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación dependen en primera instancia del movimiento (movilidad de las especies) de los metales desde la solución en el suelo a la raíz de la planta.^{[2][4]} Además los numerosos procesos industriales a los que se ven sometidos los alimentos durante su proceso y la presencia en el medio ambiente de una gran cantidad de contaminantes metálicos hacen que la investigación de la concentración de metales en alimentos sea un tema de interés para los químicos industriales.^[5]

Los laboratorios son un componente esencial en el control de los alimentos, los cuales en su mayoría debido a la competencia buscan contar con sistemas de gestión de calidad y así poder obtener una acreditación que los certifique y que

los pueda posicionar mejor en el mercado, por esto los laboratorios que deseen acreditarse se encuentran controlados por el Organismo Nacional De Acreditación (ONAC) el cual vigila el comportamiento de los laboratorios legalmente acreditados.

Por esta razón los laboratorios de análisis de alimentos deben contar con un sistema de calidad cuyo objetivo principal sea el de generar resultados reproducibles y confiables; y la forma de obtener estas características es mediante la estandarización de los métodos analíticos que se realicen en el laboratorio, estableciendo las condiciones óptimas para este.

El laboratorio de Análisis de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira cuenta con algunos parámetros fisicoquímicos acreditados por la ONAC y en su plan de mejoramiento busca mantener y si es posible aumentar esa cantidad de parámetros, para así garantizar a la población el conocimiento de la cuantificación de estos metales en los alimentos de interés, encontrar una metodología acertada la cual sea realmente confiable es uno de los objetivos principales de esta investigación.

II. CONTENIDO

1) METODOLOGIA: Los métodos de análisis recolectados en la bibliografía para la determinación de plomo, cadmio, cobre, hierro y zinc en el espectrofotómetro de absorción atómica SHIMADZU AA-7000 en alimentos, se realizó siguiendo la metodología: AOAC Official Methods of Analysis 18th Edition (2005) de acuerdo al método 999.11 (Capítulo 9, página 19).^[3]

La metodología utilizada en esta investigación es la siguiente:

1. Preparación del material de vidrio

Todo el material de vidrio que se utilizó, se lavó con jabón neutro, enjuagando bien para quitar todo tipo de impurezas y luego con agua desionizada. Posteriormente limpiar con ácido nítrico al 10% para eliminar rastros de análisis que puedan interferir con la determinación y enjuagar nuevamente con agua desionizada.

2. Pretratamiento de la muestra

Homogenizar el producto si es necesario, utilizando materiales no contaminantes. Tenga en cuenta los metales solubles si el equipo contiene partes metálicas.

3. Tratamiento de la muestra

- Secado de la muestra: Pesar 10-20 g de muestra ($\pm 0,01g$) en un crisol y secar en estufa a $100^{\circ}C$.

Es importante destacar que el peso de la muestra varía dependiendo la cantidad presente del análito y el límite de detección de este en el equipo. Para este caso se escogieron 2 matrices diferentes de alimentos y se pesaron las siguientes cantidades:

Panela: 1,5 gramos

Mora: 3,0 gramos

- Descomposición de la muestra: Colocar el crisol en la mufla a una temperatura inicial no mayor de $100^{\circ}C$. Aumentar la temperatura a $450^{\circ}C$ incrementando de a $50^{\circ}C/h$, en un periodo de tiempo de 8 horas.

- Solución de trabajo: Mojar las cenizas con 1-3 mL de agua desionizada y evaporarla en una plancha de calentamiento o en un baño maría. Colocar el crisol nuevamente en la mufla a una temperatura inicial de $200^{\circ}C$ incrementando la temperatura ($50^{\circ}-100^{\circ}C/h$) a $450^{\circ}C$, en un periodo de tiempo de 1 -2 horas o más. Repetir el proceso hasta que la muestra este completamente calcinada, las cenizas deben ser entre blancas y grises o débilmente coloreadas. El número de repeticiones necesarias varía dependiendo del tipo de muestra.

Adicionar 5mL HCl 6M al crisol asegurándose que todo el ácido entre en contacto con las cenizas. Evaporar el ácido en una plancha de calentamiento o en un baño maría Disolver el residuo con 10-30 mL ($\pm 0,1mL$) de HNO_3 0,1M. Realice con cuidado un pequeño remolino con el crisol para que todas las cenizas entren en contacto con el ácido. Tapar con un vidrio reloj y dejar por 1-2 horas. Posteriormente agitar la solución con una varilla de agitación y transferir el contenido a una botella plástica.

Nota: Realizar todos los procedimientos de evaporación en una cabina de extracción dada la toxicidad de los vapores de ácido que se generan.

4. Preparación de soluciones para la curva de calibración

Para minimizar errores en la preparación de los estándares, el laboratorio cuenta con los siguientes estándares trazables a SRM de NIST:

• Plomo $\rightarrow Pb (NO_3)_2$ en HNO_3 0,5 mol/L. en un rango de concentración de 20 a 80 $\mu g/L$.

• Cadmio $\rightarrow Cd (NO_3)_2$ en HNO_3 0,5 mol/L. en un rango de concentración de 2,0 a 5,0 $\mu g/L$.

• Cobre $\rightarrow Cu (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ en HNO_3 0,5 mol/L. en un rango de concentración de 0,1 a 2,0 ppm.

• Hierro $\rightarrow Fe (NO_3)_3$ en HNO_3 0,5 mol/L. en un rango de concentración de 0,1 a 1,5 ppm.

• Zinc $\rightarrow Zn (NO_3)_2$ en HNO_3 0,5 mol/L. en un rango de concentración de 0,1 a 1,0 ppm.

Todos los patrones son almacenados en recipientes de plástico rotulados y lavados previamente con HNO_3 al 10 %. Excepto los patrones de plomo y cadmio los cuales deben ser preparados el mismo día del análisis.

5. Parámetros del equipo:

La lectura de todas las muestras se leyó bajo las siguientes condiciones del equipo de absorción atómica SHIMADZU AA-7000 el cual se encuentra en el Laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Elemento	COBRE
Corriente de la lámpara	10 mA
Longitud de onda	324,8 nm
Ancho de banda	0,7 nm
Modo de lámpara	BGC-D2
Flujo de gas	2,2 L/min
Soporte del flujo de gas	15,0 L/min
Tipo de llama	Acetileno/Aire
Altura del quemador	9,0 mm

Tabla 1. Condiciones del equipo para Cobre

Elemento	HIERRO
Corriente de la lámpara	13 mA
Longitud de onda	248,3 nm
Ancho de banda	0,2 nm
Modo de lámpara	BGC-D2
Flujo de gas	2,2 L/min
Soporte del flujo de gas	15,0 L/min
Tipo de llama	Acetileno/Aire
Altura del quemador	9,5 mm

Tabla 2. Condiciones del equipo para Hierro

Elemento	ZINC
Corriente de la lámpara	8 mA
Longitud de onda	213,9 nm
Ancho de banda	0,7 nm
Modo de lámpara	BGC-D2

Flujo de gas	2,0 L/min
Soporte del flujo de gas	15,0 L/min
Tipo de llama	Acetileno/Aire
Altura del quemador	7.5 mm

Tabla 3. Condiciones del equipo para Zinc

Elemento	CADMIO
Corriente de la lámpara	10 mA
Longitud de onda	228,8 nm
Ancho de banda	0,7 nm
Modo de lámpara	BGC-D2
Temperatura de lectura	1500 °C
Tiempo	5 s
Sensibilidad	Alta
Tipo de gas	Argón
Rata de flujo en la lectura	0,0 L/min

Tabla 4. Condiciones del equipo para Cadmio

Elemento	PLOMO
Corriente de la lámpara	15 mA
Longitud de onda	283,3 nm
Ancho de banda	0,7 nm
Modo de lámpara	BGC-D2
Temperatura de lectura	1700 °C
Tiempo	3 s
Sensibilidad	Alta
Tipo de gas	Argón
Rata de flujo en la lectura	0,0 L/min

Tabla 5. Condiciones del equipo para Plomo

2) RESULTADOS Y ANALISIS:

Se analizaron los metales en mora y panela dado que son los alimentos que llegan con mayor frecuencia al laboratorio de aguas y alimentos.

Arrojando como ensayo preliminar los siguientes resultados:

Ensayo 1:

Alimento	Plomo mg/100g	cadmio mg/100g	cobre mg/100g	hierro mg/100g	zinc mg/100g
MORA	13,725	0,088	0,953	1,5320	0,0096
PANELA	15,382	0,0789	0,073	2,075	0,005

Tabla 6. Ensayo preliminar de las matrices de alimentos

Ensayo 2:

Alimento	Plomo mg/100g	cadmio mg/100g	cobre mg/100g	hierro mg/100g	zinc mg/100g
MORA	9,501	0,049	0,502	1,032	0,513

PANELA	11,762	0,923	0,498	2,439	0,764
--------	--------	-------	-------	-------	-------

Tabla 7. Ensayo preliminar de las matrices de alimentos

Es de resaltar que siempre se utilizó la misma muestra, y esta se homogenizó adecuadamente, sin embargo los resultados obtenidos no arrojaron ningún resultado coherente. Posteriormente se propuso realizar una contaminación de los alimentos con los metales analizar, incluyendo dos blancos para identificar algún tipo de interferencia por parte del alimento.

Concentración de los elementos contaminados:

Plomo: 0,125µg

Cadmio: 0,05 µg

Cobre: 0,0312 mg

Hierro: 0,0625 mg

Zinc: 0,0312 mg

Ensayo 3:

Alimento	Plomo mg/100 g	cadmio mg/100g	cobre mg/100g	hierro mg/100g	zinc mg/100g
Blanco	89,322	3,982	6,758	27,859	8,572
MORA	70,149	0,048	0,218	1,211	63,527
PANEL A	23,815	0,635	1,962	2,669	27,472

Tabla 8. Cuantificación de los metales de los alimentos contaminados.

Ensayo 4:

Alimento	Plomo mg/100g	cadmio mg/100g	cobre mg/100g	hierro mg/100g	zinc mg/100g
Blanco	56,728	5,738	4,628	15,842	5,321
MORA	32,436	1,734	0,815	1,426	1,137
PANELA	12,954	1,056	1,732	2,489	1,099

Tabla 9. Cuantificación de los metales de los alimentos contaminados

De acuerdo con los resultados obtenidos fue posible observar que los resultados no tienen la tendencia esperada ya que en cada ensayo la concentración de los metales es muy diferente.

Se analizaron diferentes variables como lo son: contaminación debido al mal lavado del material, débil homogenización de la muestra y pérdida de muestra al momento de evaporar el ácido

en la plancha de calentamiento. Debido a esto todo el proceso se repitió varias veces con el objetivo de identificar cual era el error en el procedimiento, sin embargo al corregir estas variables los resultados seguían siendo incoherentes. Por esta razón se decidió realizar un blanco en cada ensayo para conocer si era el tipo de alimento el que podía estar afectando la cuantificación de los metales, pero estos resultados tampoco fueron los esperados.

Posteriormente se revisó con detalle la rampa de calcinación descrito en Official Methods of Analysis (AOAC), esta rampa es inusualmente mas extensa que las encontradas en otras bibliografías, por lo cual se decidió realizar ensayos con el método analítico que maneja el laboratorio de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira para la cuantificación de metales en alimentos y los resultados fueron mas coherentes, por lo cual se pudo concluir que posiblemente el tipo de rampa descrito en Official Methods of Analysis (AOAC) no es apto para todos los tipos de alimento ya que en el proceso de calcinación hay evidentemente una gran pérdida del analito.

III. CONCLUSIONES

La estandarización realizada permitió evaluar experimentalmente el método analítico descrito en Official Methods of Analysis (AOAC). El cual de acuerdo a los resultados obtenidos en el laboratorio de Aguas y Alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira no es confiable para la cuantificación de Pb, Cd, Cu, Fe y Zn en mora y panela.

RECOMENDACIONES

Es importante resaltar que el tiempo de secado y la rampa para la calcinación de las muestras son factores de gran importancia y cualquier modificación de estos altera los resultados finales.

Se considera necesario realizar más ensayos con diferentes matrices y modificando la mayor cantidad de variables posibles para identificar el momento exacto donde la concentración de los análisis cambia.

REFERENCIAS

[1] Gemma Falcó, Martí Nadal, Juan M. Llobet, José L. Domingo, *Riesgo Tóxico por metales presentes en alimentos*. Ediciones Díaz de Santos, Madrid.

- [2] Prieto, J.; Gonzalez., C.; R.Gutierrez, *Contaminación y Fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua*. Tropical. Subtrop. Agroecosystems 2009.
- [3] AOAC, *Official Methods of Analysis*, 18th Edition, 2005.
- [4] Arciniegas, A. V.; Valencia, P. V. Validación del método de determinación de cobre y zinc por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua cruda y tratada para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira. Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia, 2011.
- [5] Angelova, V.; Ivanova, R.; Delibaltova., V.; Ivanov, K. Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (Flax, Cotton and Hemp). *Industrial Crops and Products*, 19: 197-205 2004.
- [6] SÉAMUS P J Higson. (2004). *Analytical Chemistry*. UK. Oxford University. Chapter 7 Atomic spectroscopy in analytical chemistry.
- [7] MORENO C, GARCIA M. (2008). Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales: <http://minerva.uca.es/publicaciones/asp/docs/tesis/JJPintoGanformina.pdf>
- [8] DULSKI, T. (1996). *A Manual for the Chemical Analysis of Metals: RMNL25*. ISBN-EB: 978-0-8031-4532-0. pp. 158 – 167
- [9] Ciencia y tecnología para el desarrollo (C.Y.T.E.D.). Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas. 1a ed. - Buenos Aires: Ciencia y Tecnología para el Desarrollo -CYTED, 2009.
- [10] International Laboratory Accreditation Cooperation (I.L.A.C.). Razones por las cuales debería emplearse un laboratorio acreditado? Australia. Website: www.ilac.org Copyright ILAC 2010

