

PRESENCIA DE METALES PESADOS (ARSÉNICO Y MERCURIO) EN LECHE DE VACA AL SUR DE ECUADOR

PRESENCE OF HEAVY METALS (ARSENIC AND MERCURY) IN COW'S MILK AT SOUTHERN ECUADOR

José Ayala Armijos, Hugo Romero Bonilla

Centro de Investigaciones Químicas y Tecnológicas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Técnica de Machala

Autor para correspondencia: hugoromerobonilla@yahoo.es

Manuscrito recibido el 5 de mayo de 2013. Aceptado, tras revisión, el 9 de julio de 2013.

Resumen

El presente trabajo fue desarrollado en el Cantón Arenillas, provincia de El Oro, al sur de Ecuador. El objetivo de este consistió en determinar la presencia de arsénico y mercurio en la leche que se comercializa y que es obtenida del ganado vacuno existente en el lugar. Las muestras de leche fueron recolectadas de vacas lecheras de la zona y del mercado del cantón Arenillas. Luego fueron analizadas mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica con Generación de Vapor de Hidruros, previa digestión según normativa EPA y AWWA. Los resultados muestran que para el caso del mercurio se excede en 2,2 veces la norma establecida por la Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008 de 0,005 mg/kg en su media; mientras que en el caso del arsénico, aunque si se encontró presencia de este metal, no sobrepasó en ningún caso el valor de 0,015 mg/kg que es el límite permitido por la Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008.

Palabras claves: metales pesados, bioacumulación, absorción atómica, generación de hidruros.

Abstract

This work was developed in cantón Arenillas, El Oro province, located in the south of Ecuador. The objective of this work was to determine the presence of Arsenic and Mercury in commercialized milk which is obtained from local cattle. Milk samples were collected from dairy cows and in local markets of Canton Arenillas. The samples were analyzed by Hydride Vapour Generation Atomic Absorption Spectrophotometry after digestion, according to EPA and AWWA regulations. The results shown that the assessment of Mercury exceeds 2.2 times the standard values established by the Ecuadorian Technical Standards 0009:2008 (NTE) 0.005 mg/kg in average; while for arsenic, the presence of this metal did not exceed the value of 0.015 mg/kg, which is the limit allowed by the NTE 0009:2008.

Keywords: heavy metals, bioaccumulation, atomic absorption, hydride generation.

Forma sugerida de citar: Ayala Armijo, J. y Romero Bonilla H. 2013. **Presencia de metales pesados (arsénico y mercurio) en leche de vaca al sur de Ecuador.** La Granja. Vol. 17(1): 36-43. ISSN: 1390-3799.

1. Introducción

Dentro del campo de la química de los alimentos encontramos la importancia del estudio de los metales pesados, los cuales pueden contaminar todo tipo de sustancias comestibles ya sean de origen vegetal o animal.

Los metales pesados son de gran interés para la humanidad debido a que la presencia de estos en el ambiente tiene efectos negativos en la salud del hombre, de los animales y de los cultivos agrícolas. Los metales pesados han sido encontrados en los alimentos y provienen de diversas fuentes como: suelo contaminado, lodos residuales, fertilizantes químicos y plaguicidas. La presencia de metales pesados en alimentos y, particularmente en productos lácteos, constituye un tema de actualidad debido a la contaminación de la cadena trófica involucrada y a los daños que ocasiona en la salud la exposición crónica de estos metales en alimentos, que por lo regular se presenta en forma asintomática (Rodríguez, 2003).

El mercurio es el único metal volátil, absorbido por los pulmones y la piel. Del mercurio inhalado, el cuerpo absorbe un 82 %, depositando gran parte en el sistema nervioso, mientras que del ingerido sólo se acumula cerca del 7 % (Grau y Moreno, 2003).

Por otro lado, el arsénico tiene establecido un valor de potencia carcinogénica de 1,5 (mg/kg)/día; los riesgos son el cáncer de pulmón, de la piel y del hígado. Estudios realizados por la Organización Mundial de la Salud en la ciudad de León (México) sobre la contaminación de la leche de bovinos con metales pesados, han comprobado que bovinos que pastorean e ingieren agua de las orillas de ríos contaminados con desechos mineros, fumigaciones aéreas y aguas negras con metales pesados como arsénico, plomo, cadmio, mercurio y zinc (bioacumulables), presentan trazas de estos elementos en la leche (Kenner *et al.*, 1981). Además, se ha encontrado que una parte de estos elementos se encuentran unidos a compuestos orgánicos, principalmente en las proteínas, mientras que, otros se asocian a una baja porción de grasa (Rodríguez *et al.*, 2005).

En la provincia de El Oro, muy pocas investigaciones se han realizado en relación al contenido de metales pesados en alimentos para consumo humano, por lo cual, el objetivo de esta investigación consistió en evaluar la presencia y concentración de

metales pesados (Hg y As) en leche cruda de bovino que se expende en el mercado central del cantón Arenillas.

2. Materiales y métodos

Se utilizaron soluciones estándar de mercurio y arsénico de 1000 ppm como soluciones patrón, las cuales fueron proporcionadas por Merck.

Se analizaron 40 muestras (20 para Hg y 20 para As) correspondientes a cinco lugares de expendio del mercado central; dos por semana (martes y jueves) en cada local; cada muestra se tomó por triplicado. Estas fueron depositadas en recipientes de polipropileno de 110 ml previamente esterilizados; luego se refrigeraron hasta el momento de su análisis según lo establecido por Rodríguez H *et al.* 2005. En ninguna parte del proceso de muestreo y análisis se utilizaron instrumentos metálicos.

2.1 Localización geográfica

El muestreo se realizó en el mercado central del cantón Arenillas (3°33'034") Provincia de El Oro.

2.2 Recursos empleados

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Investigaciones y Servicios Analíticos de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala.

2.3 Muestras

El número de muestras utilizadas en este estudio fueron en total 40 (20 para determinar mercurio y 20 para determinar arsénico). En cada caso, de la muestra 1 a la 10, corresponden a muestras tomadas directamente de vacas de una ganadería específica (Hacienda Victorio); mientras que, desde la muestra 11 hasta la 20 corresponden a muestras recolectadas en el Mercado municipal de la ciudad de Arenillas. Las muestras fueron recolectadas por una persona capacitada y autorizada. Se tomaron de 200-500 ml, y se procedió según las normas de la A.O.A.C. (1965).

2.4 Digestión de la muestra

Previamente homogenizada, las muestras de leche fueron sometidas a digestión ácida, mediante la aplicación de 2 ml ácido sulfúrico (98 % v/v) y 2 ml peróxido de hidrógeno (50 % v/v) en el caso del mercurio y 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y 5 ml de ácido nítrico concentrado (70 % v/v) para el Arsénico (L. Kotz 1972). La digestión ácida es el método utilizado para la destrucción la materia orgánica presente en la leche mediante la utilización de oxidantes como el ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y ácido nítrico. Sin embargo, es necesaria una constante agitación mediante rota vapor, para lograr una destrucción de la materia orgánica de la leche de vaca cercana al 100 % (Figura 1).



Figura 1. Rota vapor donde se realizó la digestión ácida de las muestras de leche, previo al análisis de mercurio y arsénico.

2.5 Método de determinación de mercurio

La digestión de la muestra para la determinación de mercurio se realizó pesando 2,5 g de muestra de leche líquida en un matraz Kjeldahl de 200 ml; se agregaron 9 ml de ácido sulfúrico de gravedad específica 1,84 (98 % v/v) y se conectó la parte superior del aparato de digestión al matraz. Se calentó sobre la manta de calentamiento y se agitó vigorosamente hasta que obtener un fluido homogéneo. El matraz se enfrió sobre una superficie de hielo. Posteriormente con una pipeta, se añadió 2 ml de peróxido de hidrógeno al 50 % v/v a través del extremo superior del condensador. Con el matraz todavía en

la fuente de enfriamiento y con el aparato inclinado unos 30° de la vertical, se abrió la válvula de modo que el peróxido se introdujo despacio en la mezcla ácida. Se retiró el matraz del baño de hielo y se agitó lentamente hasta el inicio de la reacción. Se aplicó calor al matraz por medio de una manta de calentamiento, agregando 2 ml de ácido nítrico (70 % v/v) en el matraz, mientras su contenido todavía estaba caliente. Después de 2 minutos, se continuó con el calentamiento hasta desprendimiento de humos. Al condensado, se le agregó 1 ml de peróxido de hidrógeno (50 % v/v) y 1 ml de ácido nítrico (70 % v/v). Esta operación se repite hasta desprendimiento de humos blancos con porciones de 0,5 ml de peróxido de hidrógeno y ácido nítrico hasta que la solución digerida tuvo un color pálido. La solución fue preparada 24 horas antes de proceder a la determinación en el espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) con generador de vapor de hidruros (Figura 2).



Figura 2. Espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) con generador de vapor de hidruros.

2.6 Método de determinación de arsénico

Se sometió a secado 100 g de muestra de leche (105°C hasta peso constante), luego de lo cual se tomaron 5 gramos de materia seca y se aplicó digestión ácida, agregando con 5 ml de ácido sulfúrico concentrado (98 % v/v) y 5 ml de ácido nítrico concentrado (70 % v/v). Luego se calentó en un matraz hasta desprendimiento de humos y se dejó enfriar.

El residuo de la digestión fue transferido a un embudo de separación de 100 ml y se diluyó con

50 ml de agua. Se dejó enfriar y se procedió a la extracción con 10 ml de cloroformo. La fase orgánica fue sometida a destilación. Se evaporó hasta cloroformo residual y luego se enfrió. Posteriormente, se calentó con suavidad y cuanto aparecieron los vapores se agregaron 3 ml de bromuro de potasio al 30 % p/v seguido de 1 ml de agua (derivatización). Se continuó con el calentamiento hasta desprendimiento de humos blancos en la parte superior del matraz. Se trasvasó el destilado hacia un matraz aforado de 25 ml; al final se procedió a analizar arsénico por espectrofotometría de absorción atómica (AAS) con Generación de Vapor de Hidruros.

2.7 Obtención de la curva de calibración (Hg y As)

Se prepararon cinco patrones y un blanco (agua desionizada) que cubra el intervalo de trabajo. Para la preparación de los patrones de calibración, se añadió a cada uno de los matraces de 100 ml; la cantidad

de sustancia patrón (Solución de Mercurio y/o Arsénico) que se requiera para la obtención de la curva de calibración, los cuales luego se aforan con agua desionizada.

Posteriormente, se etiquetaron los cinco matraces aforados de 100 ml con letras de la A, B, C, D y E. En cada matraz etiquetado, luego se pipetearon los volúmenes de solución estándar de Mercurio y/o Arsénico (1000ppm) y agua desionizada como se especifica en la tabla 1.

Posteriormente, se procedió de la siguiente manera:

1. Se agitaron los matraces para una mejor homogenización de la solución estándar.
2. Usando espectrofotometría de absorción atómica, se determinó la concentración de cada patrón con las seis lecturas incluyendo el blanco. El equipo graficó la respectiva curva de calibrado.

Tabla 1. Preparación de las soluciones estándar de mercurio y/o arsénico. Fuente: los autores.

Matraz	A	B	C	D	E
Volumen de solución estándar de Mercurio y/o Arsénico (ml)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Volumen de agua destilada (ml)	99,9	99,8	99,7	99,6	99,5
Concentración de Mercurio y/o Arsénico (mg/lml)	1	2	3	4	5

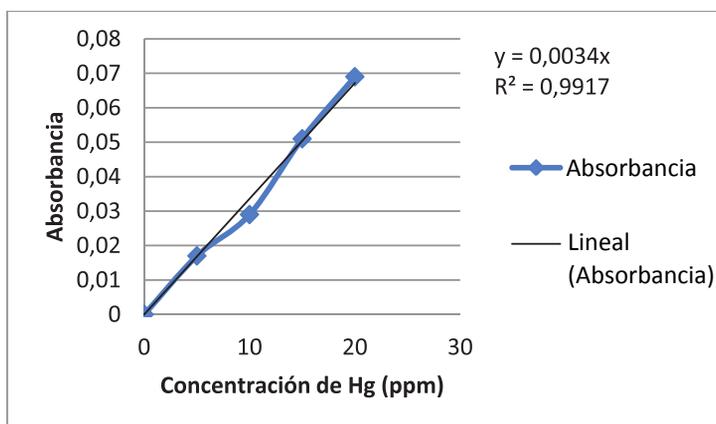


Figura 3. Curva de calibración de mercurio (Hg)

2.8 Curva de calibración

La figura 3 indica la curva de calibración de mercurio representando las lecturas de señal obtenidas en absorbancia. El mismo procedimiento se realizó para el arsénico.

3. Resultados

3.1 Mercurio

A continuación en la tabla 1, se muestran los resultados de la concentración de mercurio encontrada en las muestras en las diferentes fechas de muestreo.

Como podemos apreciar en la Figura 4, las 20 muestras analizadas, presentan niveles de mercurio que sobrepasan el LMP (límite máximo permisible)

para el contenido de Hg en leche que es 0,005 mg/Kg según la Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008. Estos resultados muestran un valor medio de 0,011 mg/Kg, con una desviación estándar de 0,00329; asimismo, valores máximos de 0,018 mg/Kg superan en promedio 2,2 veces el límite máximo permisible.

También se realizó un análisis de mercurio al agua del río que abastece los canales de riego, y que también es utilizada para regar pastizales y para el consumo del ganado vacuno. Los resultados mostraron una concentración de mercurio de 0,006 mg/kg, superior a la permitida para agua de consumo de ganado vacuno que establece 0,001 mg/kg para agua según la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1108: 2006. Esta sería una posible causa de la presencia de este metal en la leche de vaca analizada.

Tabla 2. Concentración total de mercurio en leche de vaca. AMC: Analítica Métodos Chemistry. Fuente: Los autores.

Muestreo desde julio hasta septiembre 2012	Parámetro	Método	Resultado Hg (mg/kg)	Límite de Hg en leche (mg/Kg) Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008	Exceso de Hg (mg/Kg) en la muestra.
1	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,010	0,005	0,005
2	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,012	0,005	0,007
3	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,009	0,005	0,004
4	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,009	0,005	0,004
5	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,010	0,005	0,005
6	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,015	0,005	0,01
7	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,014	0,005	0,009
8	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,009	0,005	0,004
9	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,009	0,005	0,004
10	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,009	0,005	0,004
11	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,017	0,005	0,012
12	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,007	0,005	0,002
13	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,018	0,005	0,013
14	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,006	0,005	0,001
15	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,015	0,005	0,010
16	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,010	0,005	0,005
17	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,010	0,005	0,005
18	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,009	0,005	0,004
19	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,010	0,005	0,005
20	Mercurio	AMC (1977 ^a)	0,013	0,005	0,008

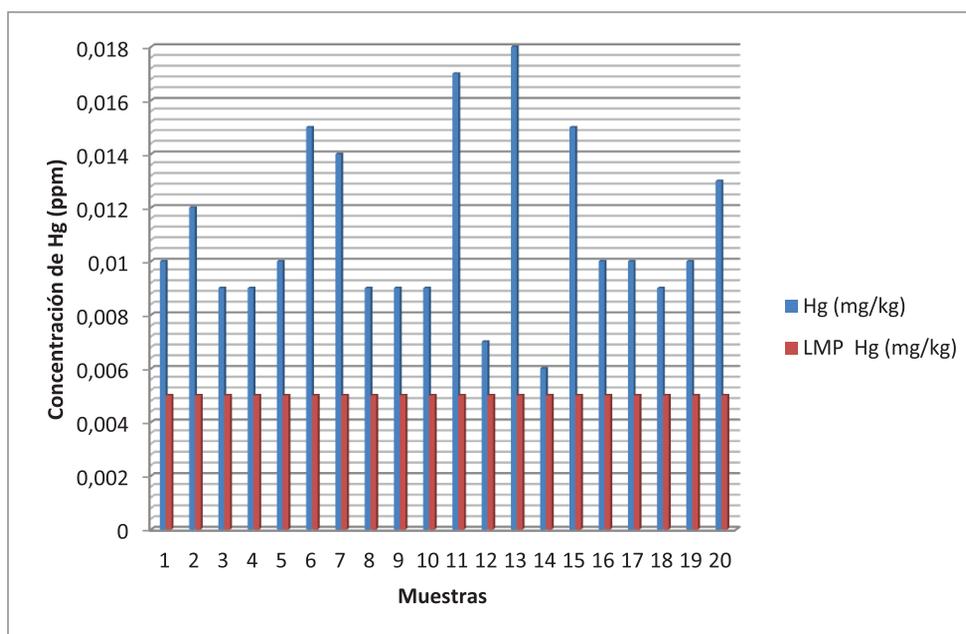


Figura 4. Concentración total de mercurio en leche de vaca. LMP: Límite Máximo Permissible (Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008). Fuente: Los autores

Tabla 3. Concentración de arsénico en leche de vaca. AMC: Analytical Methods Chemistry. Fuente: Los autores.

Muestreo desde Julio hasta Septiembre 2012	Parámetro	Método	Resultado Hg (mg/kg)	Límite de As en leche (mg/Kg) Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008
1	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,012	0,015
2	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,009	0,015
3	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,010	0,015
4	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,010	0,015
5	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,007	0,015
6	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,012	0,015
7	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,014	0,015
8	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,013	0,015
9	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,009	0,015
10	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,007	0,015
11	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,010	0,015
12	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,008	0,015
13	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,011	0,015
14	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,010	0,015
15	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,010	0,015
16	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,012	0,015
17	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,009	0,015
18	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,010	0,015
19	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,014	0,015
20	Arsénico	AMC (1977 ^a)	0,010	0,015

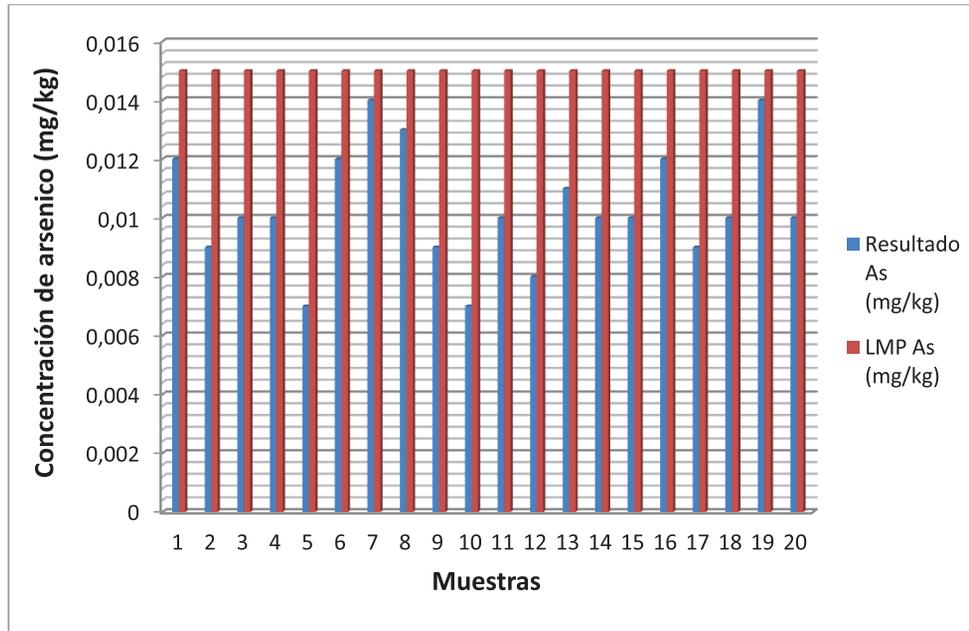


Figura 5. Concentración de arsénico en leche de vaca. LMP: Límite Máximo Permissible (Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008). Fuente: Los autores

3.2 Arsénico

Los resultados sintetizados en el Tabla 2 manifiestan la concentración de arsénico encontrada en las muestras en las diferentes fechas de muestreo.

La figura 5 nos indica la concentración de arsénico en ppm (mg/Kg) encontrados en las diferentes fechas de muestreo. En ella se puede observar que ninguna de las muestras excede el límite máximo permisible que es 0,015 mg/Kg según la Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008. Asimismo, se determinó un valor promedio general de concentración de 0,01035 mg/Kg, con una desviación estándar de 0,00201.

4. Discusión

Los resultados de la presente investigación son los primeros realizados en este tipo de muestras en el lugar de estudio. Las altas concentraciones de Hg en leche de vaca de bovinos criados en esta zona ganadera, tiene relación con los niveles de mercurio encontrados en el agua del río Arenillas, los cuales sobrepasan los límites máximos permisibles establecidos por el INEN para agua.

Para el caso del mercurio, en todas las muestras analizadas se detectó la presencia de este metal pesado en concentraciones mayores a la normatividad ecuatoriana (Figura 4); lo que puede representar un riesgo para la salud de los consumidores, incluyendo la población infantil.

Para determinar cationes metálicos en concentraciones de mg/kg, se recomienda emplear la espectroscopia de absorción atómica por ser selectiva, rápida, con un grado de sensibilidad y precisión aceptable. Por otra parte, el contenido de metales en la leche de bovino, puede estar influido por factores tan variados como el agua de bebida del animal, los forrajes y/o el alimento balanceado, y la época del año; además de factores como la técnica y/o el método de análisis de los metales.

Otra causa de la presencia de mercurio en la leche de vaca sería el uso indiscriminado de medicamentos veterinarios, los cuales son elaborados a base de compuestos mercuriales.

Para el caso del arsénico, aunque sí se determinó su presencia, no sobrepasó el límite máximo permitido. Algunos estudios de toxicidad del arsénico indican que muchas de las normas actuales, basadas en las guías Codex-FAO son muy altas y se plantea la necesidad de disminuir los valores límites basán-

dose en estudios epidemiológicos. Por ejemplo, en Argentina se sugiere que el límite se debe reducir de 0,05 mg/l a 0,01 mg/l. En América Latina ha podido apreciarse que a niveles similares de arsénico en diferentes condiciones (climatológicas, de nutrición y otros) el nivel de afectación es diferente. La presencia de arsénico aunque en cantidades aceptables, podría ser atribuída a las fumigaciones con pesticidas que se efectúan a los cultivos agrícolas de la zona, los cuales en algunos casos tienen en su composición este metal pesado.

5. Conclusiones

Al término de este trabajo de investigación se concluye lo siguiente:

1. De acuerdo a la Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008, las concentraciones de arsénico no sobrepasan los límites máximos permisibles para todas las muestras de leche de vaca analizadas.
2. Las concentraciones de mercurio superan en promedio 2.2 veces el límite máximo permisible según Norma Técnica Ecuatoriana NTE 0009:2008.
3. La concentración de mercurio de 0,006 mg/kg encontrado en el agua del Río Arenillas, el mismo que es superior a lo permitido para agua según Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1108: 2006, que establece 0,001 mg/kg, sería un factor a tener en cuenta para explicar la presencia de este contaminante en las muestras de leche de vaca.
4. La presencia de mercurio en las muestras de leche podría también ser causada por la utilización de productos químicos usados para extraer el oro en la minería artesanal, los cuales son vertidos directa o indirectamente a los afluentes del río Are-

nillas y que luego son usados para riego de pastizales y consumo de ganado vacuno. Se recomienda realizar determinaciones de metales pesados en el agua y sedimento del río Arenillas.

5. Otra causa de la elevada concentración de mercurio en la leche, podrían atribuírsele al uso indiscriminado de medicamentos veterinarios usados por los ganaderos de la zona, cuya composición principal es a base de mercurio. En este sentido se deberían realizar determinaciones de metales pesados en muestras biológicas de bovinos del sector de estudio.

Referencias

- A.O.A.C. 1965. **Methods of Analysis of Association of Analytical Chemists**. A.O.A.C., P.O. Box 540.
- Grau y Moreno. 2003. **Evaluación de riesgo para la salud humana**. Toxicología Ambiental.
- INEN, 1108. 2006. **Norma técnica ecuatoriana**. Calidad del Agua. Muestreo. Manejo y conservación de muestras.
- Kenner, A., F. Henry y H. Judkins. 1981. **La leche**. Editorial continental, págs. 289–290.
- Kotz, L., G. Kaiser, P. Tschöpel y G. T. Z. 1972. **Anal. quím.** págs. 207–209.
- Rodríguez, H., E. Sánchez, M. Rodríguez, J. Vidales, K. Acuña, G. Martínez y J. Rodríguez. 2005. **Metales pesados en leche cruda de bovino**. Subdirección de Estud.
- Rodríguez, M. 2003. **Determinación de presencia y concentración de metales pesados en leche cruda**. Facultad de Agronomía de la Universidad Autónoma de Nuevo León, pág. 86.