



ARTÍCULO ORIGINAL

Procedimiento analítico para la determinación de metales pesados en zanahoria y espinaca cultivadas en organopónicos urbanos

Analytical procedures for the determination of heavy metals in carrot and spinach from urban vegetables gardens

María Liva Garrido¹, Sheyla Alleyne Veitia², Tamara de Armas Guillen³, Odalys Collazo García⁴, Juan Jiménez Chacón¹, Devora Castro Espín⁵, Manuel Álvarez Prieto⁶, Adolfo Rodríguez Nodals⁷ y Rosalía González Bayón⁸

RESUMEN. Los incrementos en la industrialización, la urbanización y la contaminación, amenazan la producción de alimentos y su calidad. En nuestro país los huertos orgánicos (organopónicos) continúan representando una alternativa para satisfacer necesidades alimentarias debido a los ciclos cortos de cultivo y el no empleo de sustancias químicas (abonos y fertilizantes). Para corroborar la sanidad de los productos que se derivan de esos huertos se han desarrollado procedimientos de análisis. Muchos de ellos hacen uso de la calcinación de las muestras a analizar como paso previo al ataque con reactivos químicos. Con este modo de proceder el gasto energético es elevado y se corre el riesgo de perder elementos que son volátiles. Como alternativa, en este trabajo se propone un procedimiento analítico que utiliza la sonicación con ultrasonido como método de tratamiento de las muestras. Mediante un diseño completamente anidado se evaluó la precisión, el sesgo y el límite de detección del procedimiento propuesto. Los resultados obtenidos indican que es adecuado para determinar plomo, cadmio, níquel, cobre y manganeso en muestras de espinaca y zanahoria provenientes de organopónicos urbanos.

Palabras clave: metales, EAA, baño de ultrasonido.

ABSTRACT. The increases in industrialization, urbanization and pollution threaten food production and its quality. Organic orchards belonging to the urban agriculture in our country do represent an alternative to meet food needs because of short cycles of cultivation and lack of chemicals (fertilizers). Analytical procedures are implemented to analyze the quality products from "organopónicos". Each product to analyse should be subjected, firstly to the optimization of sample treatment parameters and finally to the validation of obtained results. In this work were optimized: the particle size, acid concentration and effective time for the sonication and / or extraction of metals studied in samples of carrot, and Talinum Triangulare. The determination of Cd, Pb, Ni, Cu and Mn was performed by Atomic Absorption Spectroscopy and very low detection limits were obtained for these elements. With the validation of the procedure was estimated intermediate precision and repeatability for routine control. The coefficients of variation were proper for trace analysis. Statistical evidence of systematic error of the proposed analytical procedure was not found.

Keywords: metals, FAAS, ultrasonic bath.

Recibido 07/12/11, aprobado 12/12/12, trabajo 04/13, artículo original.

¹ Dr.C., Inv. Aux., Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), LUCES, Universidad de La Habana. Zapata y G, Cuba, La Habana, Cuba, E-✉: liva@imre.oc.uh.cu, liva002003@yahoo.com

² M.Sc., Técnico Superior para la Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, IMRE, La Habana, Cuba.

³ M.Sc., Aspirante a Investigador, IMRE., La Habana, Cuba.

⁴ Técnico Superior para la Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, IMRE, La Habana, Cuba.

⁵ Dr.C., Inv. Titular, Instituto Carlos J. Finlay, Ave 27 esquina 198, No. 19805, La Lisa, La Habana, Cuba, CP 11600.

⁶ Dr.C., Inv. Titular, IMRE, La Habana, Cuba.

⁷ Dr.C., Inv. Titular, Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical "Alejandro de Humboldt" (INIFAT) Calle 379 esq. 188 Santiago de las Vegas, Boyeros, La Habana, Cuba.

⁸ M.Sc., Investigador Agregado, IMRE, La Habana, Cuba.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial, la explotación agropecuaria y la expansión demográfica dan lugar a la aparición de emisiones y residuos que constituyen una creciente amenaza para el medio ambiente. Estos daños se traducen en cambios que afectan la calidad de vida y la salud de los seres que habitan la tierra, debido a alteraciones en el aire, el suelo, las aguas y el conjunto de los ambientes urbanos y rurales. (Adeniyi, 1996, Kumar *et al.*, 2009).

Entre los contaminantes se encuentran los metales, cuya presencia es importante a ser considerada en los alimentos, tanto de origen vegetal como animal. Los metales pueden acumularse en los cultivos, ya sea a través de su absorción por el agua de riego contaminada, por la tierra a través de las raíces o por la deposición en el follaje de partículas aerotransportadas. Mor & Ceylan (2008), realizaron un estudio de las concentraciones de Cd y Pb en vegetales cultivados en áreas rurales de Bursa, provincia de Turquía, encontrando que en las cercanías de zonas de elevado tráfico y actividades industriales estos vegetales presentan elevadas concentraciones de Cd y Pb, por lo que las personas consumidoras de estas zonas están expuestas a una contaminación metálica elevada en su dieta alimenticia.

La capacidad de las plantas para bioacumular metales y otros posibles contaminantes varía según la especie vegetal y la naturaleza de los contaminantes. Los metales pesados pueden ser absorbidos por las plantas dependiendo de su disponibilidad en el suelo y de los mecanismos de selectividad propios de cada especie, variedad y genotipo (Mor & Ceylan, 2008; Liva *et al.*, 2000).

Aunque la agricultura urbana y peri-urbana, constituyen una fuente importante de alimentos para las poblaciones de muchos países en desarrollo, no se puede subvalorar el impacto que está teniendo la creciente contaminación ambiental de las ciudades, sobre este tipo de cultivos. Los huertos orgánicos (organopónicos) pertenecientes a la Agricultura Urbana de nuestro país, han representado una alternativa ventajosa para satisfacer la demanda de hortalizas frescas de los habitantes de las ciudades más importantes. Estas hortalizas son más saludables ya que en su cultivo no se emplean abonos químicos, plaguicidas y herbicidas. Dentro de estos cultivos se encuentran diferentes vegetales de hojas y de raíz los cuales son ofertados sistemáticamente a la población.

Debido a que estos cultivos se realizan en zonas urbanas, expuestas a la contaminación propia de las ciudades, la Agricultura Urbana Nacional, el Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical "Alejandro de Humboldt (INIFAT) y el Instituto Finlay mostraron gran interés en apoyar el desarrollo de un procedimiento que permitiera conocer la concentración de metales pesados en los vegetales procedentes de organopónicos abastecedores y poder monitorear su calidad para el consumo humano.

La determinación de metales pesados en vegetales de hojas y de raíz comúnmente ha utilizado diferentes tipos de tratamiento de muestras, entre las que se encuentra la calcinación con el posterior tratamiento con ácidos de las cenizas (Pinero, 1999), y digestiones con ácidos inorgánicos (Marco *et al.*, 2003). En el caso de la calcinación este proceso consume un

considerable tiempo de análisis y de energía eléctrica, además de correr el riesgo de pérdida de analitos tales como el plomo y el cadmio por volatilización durante la calcinación. En el caso de las digestiones ácidas están las comúnmente utilizadas en planchas de calentamiento, que alargan el proceso con posibles contaminaciones de las muestras, y por digestiones por microondas que aunque es efectivo el equipamiento encarece en gran medida el proceso de tratamiento de muestras (Sneddon *et al.*, 2006; Buldini, 2002; (Petrier *et al.*, 1999). El tratamiento por sonicación ha sido utilizado por su rapidez y efectividad desde finales de la década de los 90 y aún sigue en vigor por las ventajas que ofrece (Capelo *et al.*, 1998).

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, este trabajo se propone un procedimiento analítico sencillo, rápido, económico y confiable que utiliza como tratamiento de muestras la sonicación en baño de ultrasonidos con ácido nítrico concentrado, dadas las ventajas que brinda este procedimiento para matrices vegetales. Con este método el gasto energético es mucho menor, la manipulación de las muestras es mínima y no se corre el riesgo de perder analito tanto por volatilización como por manipulación. Una vez tratadas las muestras, se emplea la Espectrometría de Absorción Atómica con Llama como técnica de detección. La validación se realizó mediante un diseño completamente anidado, donde se estimaron parámetros de desempeño del procedimiento propuesto (precisión, sesgo y el límite de detección) para Cd, Cu, Mn, Ni y Pb. Los resultados obtenidos por el procedimiento establecido permiten brindar información útil a la Agricultura Urbana Nacional con vistas a la toma de decisiones ante un evento indeseable de contaminación.

MÉTODOS

Todos los reactivos empleados fueron de pureza analítica o superior. Se trabajó siempre con agua desionizada con conductividad menor que 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las muestras se secaron en una estufa MLW modelo DHG 9146 A, Shanghai Pudong Ronfeg Scientific Instrument Co., Ltd y se molieron en un molino planetario Retsch Modelo PM4. La sonicación se realizó con ácido nítrico concentrado (65%, Merck) en un baño de ultrasonidos Fungilab modelo SB 3200 DTD, hecho en la República Popular China. Se centrifugaron las muestras en una centrífuga Modelo Neofuge 15R, Shanghai Lishen Scientific Equipment Co., Ltd. Las determinaciones de Cd, Cu, Mn, Ni y Pb se llevaron a cabo en un espectrómetro de absorción atómica Philips, modelo PU 9100X, con condiciones instrumentales optimizadas para lograr máxima sensibilidad.

Preparación de la muestra compuesta de espinaca y zanahoria

Para llevar a cabo todo el diseño experimental para la estimación de los parámetros de desempeño del procedimiento propuesto, así como el estudio de otros parámetros que influyen en el proceso de sonicación, se necesita disponer de una gran masa de muestra. Por esta razón se preparó una muestra compuesta de espinaca y zanahoria de 300 g.

La parte comestible de zanahorias y espinacas provenientes de organopónicos urbanos se lavaron con agua corriente y se secaron a $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas (Zurera *et al.*, 1987). Posteriormente, 150 g de zanahoria y 150 g de espinaca se molieron por separado a 60 rpm por 30 minutos. Las muestras molidas se unieron y se sometieron a un proceso de homogenización. Esta muestra compuesta se sometió a un tamizado en seco empleando tamices de 450, 300 y 250 micrómetros. Como resultado de este proceso se obtienen cuatro fracciones de las cuales solo dos se utilizan en este trabajo. Una con tamaño de partícula entre 300 y 250 micrómetros y la otra con tamaño de partícula menor que 250 micrómetros.

Estudio de diferentes factores que influyen en la sonicación

El tamaño de partícula juega un papel importante en el proceso de sonicación para el paso de los analitos a la fase acuosa (Priego y Luque, 2004). En general, tamaños de partícula pequeños garantizan una mejor homogenización de la muestra y una mayor superficie de contacto de la misma. Esto último conlleva a una mayor efectividad en el proceso. También influyen el volumen añadido del ácido y el tiempo de contacto del ácido con la muestra.

Influencia del tamaño de partícula

Para estudiar la influencia del tamaño de partícula en la sonicación se trabajó con las dos fracciones seleccionadas de la muestra compuesta. Se pesaron 2 g de cada fracción en un frasco volumétrico de 50 mL, se añadieron 17 mL de ácido nítrico concentrado y se introdujo el recipiente en el baño de ultrasonidos por 45 minutos. Transcurrido ese tiempo se enrasó con agua desionizada y se homogeneizó. La muestra digerida se filtra y a una porción se le midió la absorbancia de Cu, Ni, Mn, Cd y Pb en el filtrado. El procedimiento anterior se repitió 16 veces.

Influencia del volumen añadido de ácido nítrico

Se pesaron en frascos volumétricos de 50 mL porciones de 2 g de una de las fracciones de la muestra compuesta. Las porciones se trataron con diferentes volúmenes de ácido nítrico concentrado. El tiempo de sonicación en todos los casos fue de 45 minutos. Transcurrido el tiempo se enrasó con agua desionizada y se homogeneizó. Posteriormente se tomó una alícuota, se filtró y se midió la absorbancia de Cu, Ni, Mn, Cd y Pb en el filtrado.

Influencia del tiempo de sonicación

Se trataron porciones de 2 g de una de las fracciones de la muestra compuesta con un volumen fijo de ácido nítrico concentrado. Cada porción se sometió a un tiempo de sonicación diferente. Transcurrido dicho tiempo, se procedió de manera similar a los experimentos anteriores.

Validación del procedimiento analítico propuesto

Una vez encontrado los valores adecuados de tamaño de partícula, concentración de ácido nítrico y tiempo de sonicación, se realizó una validación intralaboratorio del procedimiento propuesto. Se estimó la precisión aplicando un diseño totalmente anidado de tres factores. Como factor 1 se utilizó el tiempo (T), como factor 2 los analistas (A) y como factor 3 replicas bajo condiciones de repetibilidad (R). En la Figura 1 se representa el orden de anidamiento de los factores.

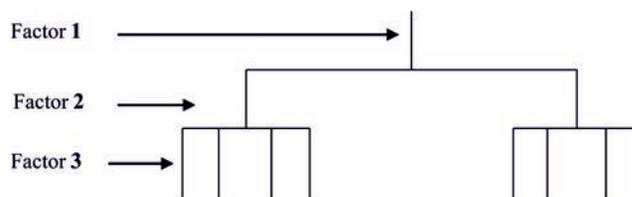


FIGURA 1. Representación gráfica de un experimento totalmente anidado de tres factores.

Así, durante tres días no consecutivos dos analistas llevaron a cabo dos réplicas en el ensayo en blanco, cuatro réplicas en una muestra compuesta sin adición de los elementos a determinar y cuatro réplicas en dos muestras compuestas con adiciones previas diferentes de dichos elementos. Todas las réplicas se realizaron en la condición de medición de la repetibilidad. A partir de los resultados de este experimento, se estimó el límite de detección según la norma ISO 11843-2 y se evaluó el sesgo mediante el recobrado aparente según lo estipulado por (Barwick y Ellison, 1999).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia del tamaño de partícula

La Tabla 1 muestra los valores de la desviación típica relativa (DTR) de las mediciones de absorbancia (A) efectuadas en las disoluciones obtenidas al someter las dos fracciones de la muestra compuesta al proceso de sonicación.

TABLA 1. Desviación típica relativa (DTR) en tanto por ciento, de las absorbancia (A) obtenidas de las disoluciones resultantes del proceso de sonicación para las dos fracciones de la muestra compuesta

Fracción (micrómetros)	Cu		Ni		Mn		Cd		Pb	
	A	DTR								
300 – 250	0,133	31,5	0,073	80,5	0,252	33,1	0,005	62,8	0,011	22,8
< 250	0,079	5,5	0,036	9,9	0,191	7,4	0,005	17,3	0,008	11,4

Se puede observar en la Tabla 1 que los valores de absorbancia para la fracción 300 – 250 micrómetros son numéricamente mayores lo que pudiera indicar que la extracción de los elementos a determinar es mayor. Sin embargo, los valores de la DTR

muestran que las mediciones son poco precisas. Para el Ni y Cd la DTR es extremadamente alta y para los restantes elementos mucho mayor del 10%. Este valor usualmente se toma como criterio de una buena precisión (EURACHEM, 1996), aunque para análisis de trazas se admite hasta un 20%. La gran imprecisión en las mediciones para esta fracción puede ser debida a la falta de homogeneidad de los elementos estudiados en el material.

Teniendo en cuenta los valores de DTR para la fracción menor que 250 micrómetros, se puede plantear que los elementos a determinar se distribuyen de forma mucho más homogénea. Esta fracción se escogió para estudiar la influencia del tiempo

y concentración del ácido nítrico en la sonicación.

Influencia del volumen de ácido nítrico en la sonicación

La Figura 2 muestra los valores de absorbancia de los elementos estudiados para diferentes volúmenes de ácido nítrico empleado en la sonicación. En general, la extracción tiende a aumentar con el volumen de ácido nítrico. Para volúmenes mayores que 21 mL la reacción comienza a ser violenta y con 25 mL la muestra se proyecta fuera del recipiente. Teniendo en cuenta esto, se decidió tomar 21 ml como volumen de ácido nítrico a emplear en la sonicación.

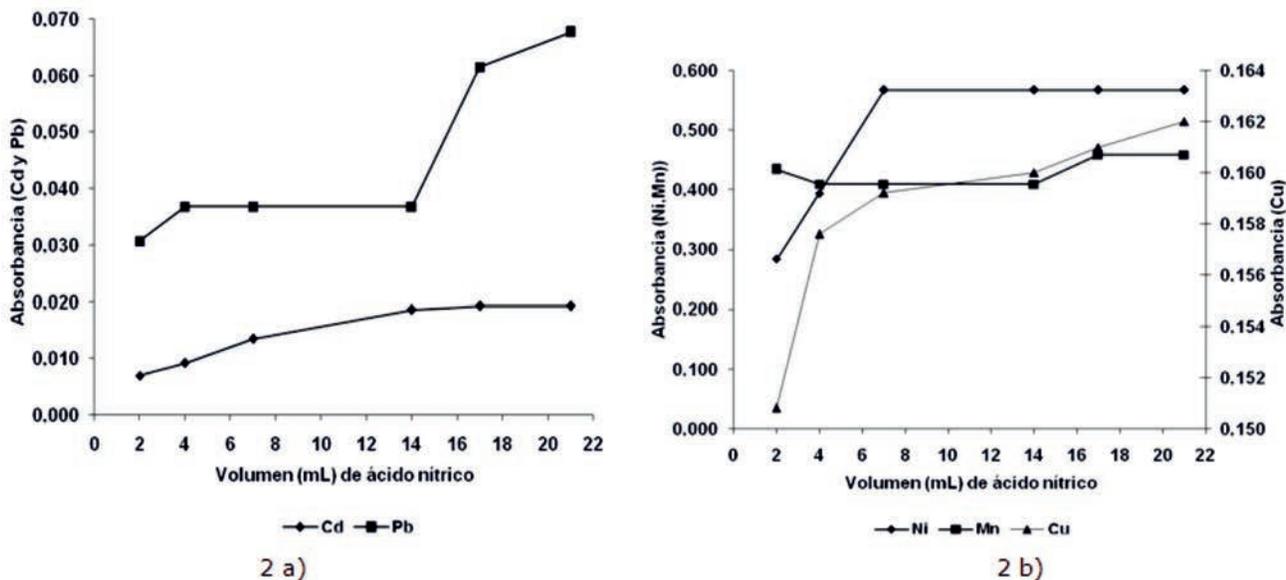


FIGURA 2. Influencia del volumen de HNO₃ concentrado en la extracción de a) Cd y Pb, b) Ni, Mn y Cu, durante el proceso de sonicación.

Influencia del tiempo en la sonicación

En la Figura 3 se muestran los valores de absorbancia de los elementos estudiados para diferentes tiempos de sonicación. Se observa que la extracción prácticamente no varía a partir de los 60 min, por lo que se escogió este tiempo como tiempo de sonicación.

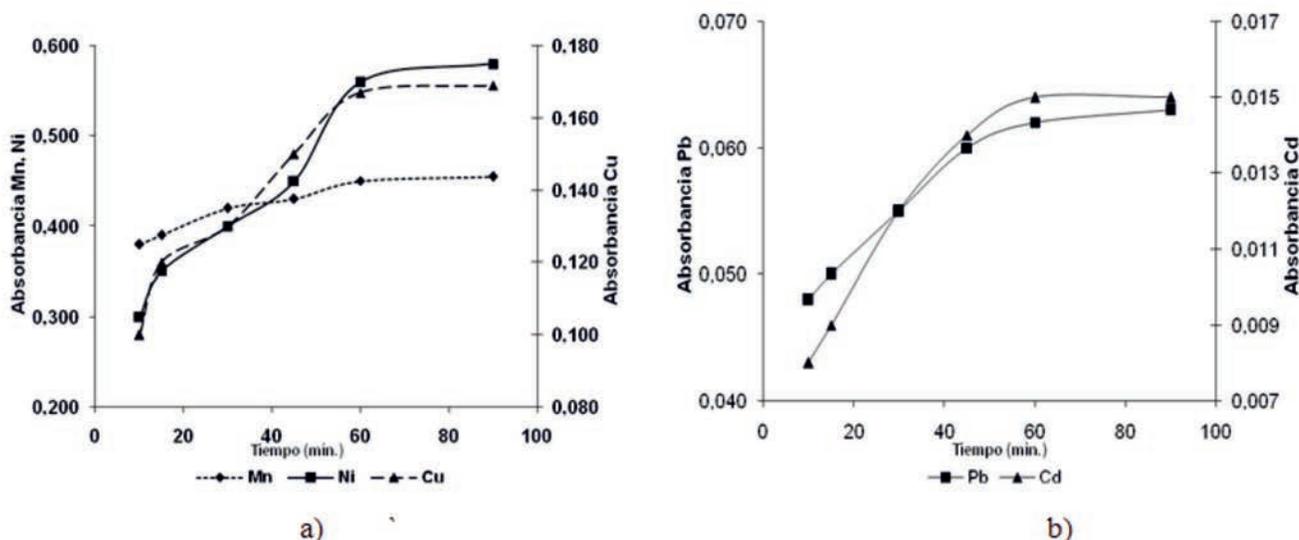


FIGURA 3. Influencia del tiempo de sonicación en la extracción de a) Mn, Ni y Cu, b) Pb y Cd.

Procedimiento para determinar Pb, Cd, Cu, Mn y Ni en zanahoria y espinaca

Una vez encontrado los valores adecuados de tamaño de partícula, concentración de ácido nítrico y tiempo de sonicación se propone el siguiente procedimiento para determinar Pb, Cd, Cu, Mn y Ni en zanahoria y espinaca.

Como primer paso se efectúa el muestreo de los vegetales de organopónicos, se secan y reduce el tamaño de partícula del vegetal en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula menor de 250 micrómetros. Se toma una porción de ensayo de 2 g y se transfiere a un frasco volumétrico de 50 ml, se añaden 21 ml de HNO₃ (c), se sonica la muestra en un baño de ultrasonido por 60 minutos, se enrasa con agua deionizada y se centrifuga. Se desecha el sólido y en el sobrenadante se determinan las concentraciones de Pb, Cd, Ni, Cu, Mn.

Validación del procedimiento propuesto

Evaluación de la precisión

La Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación de la precisión para el procedimiento propuesto a partir de los resultados obtenidos del diseño anidado. Para cada elemento el primer valor corresponde a la muestra sin adición y los otros dos valores corresponden a la primera adición y segunda adición, respectivamente.

Como puede observarse en la Tabla 2, para todos los ele-

mentos los estimados de precisión aumentan al aumentar la concentración. Para los niveles de concentración tabulados, los valores de DTR son adecuados debido a que son menores que los obtenidos a partir de la curva de Horwitz (Thompson & Lowthian, 1997). Los estimados de precisión obtenidos se utilizaran para controlar el procedimiento propuesto cuando se aplique en labores de rutina.

TABLA 2. Resultados de la estimación de la precisión del procedimiento propuesto. Los valores tabulados de C, S_r, S_i(A), S_i(T) y S_i(TA) en mg/kg, los de DTR en %

	C	S _r	DTR	S _i (A)	S _i (T)	S _i (TA)
Cd	0,77	0,1	9,8	0,1	0,1	0,1
	13,08	0,5	3,8	0,6	0,6	0,7
	24,81	1,4	5,5	2,1	1,4	2,1
Cu	48,84	1,3	2,7	1,6	4,1	4,2
	66,84	1,5	2,2	2,8	6,1	6,5
	72,13	1,7	2,3	3,3	6,6	7,2
Mn	431,70	14,0	3,3	21,19	14,0	21,9
	544,25	21,2	3,9	22,9	36,1	37,1
	685,58	24,3	3,5	38,4	24,3	38,4
Ni	14,74	0,8	4,5	1,5	2,3	2,6
	37,38	1,4	3,7	2,8	5,2	5,7
	41,83	1,0	2,5	3,4	7,0	7,7
Pb	8,42	1,0	8,7	1,2	1,0	1,2
	28,94	1,8	6,2	1,8	1,9	1,9
	41,83	1,4	4,2	2,1	1,4	2,1

Evaluación del sesgo

Los resultados que aparecen en la Tabla 3 corresponden a la evaluación del sesgo mediante la técnica de añadido – recobrado (Barwick y Ellison, 1999).

TABLA 3. Resultados de la evaluación del sesgo mediante añadido–recobrado

Metales	Primera adición				Segunda adición			
	R	u _R	t _{cal}	t _{crit}	R	u _R	t _{cal}	t _{crit}
Cd	0,98	0,04	0,42	4,30	0,96	0,03	1,13	4,30
Cu	0,72	0,21	1,34	4,30	0,78	0,18	1,22	4,30
Mn	0,90	0,15	0,68	4,30	1,02	0,07	0,21	4,30
Ni	0,90	0,16	0,58	4,30	0,90	0,17	0,58	4,30
Pb	0,90	0,06	2,82	4,30	1,11	0,15	0,75	4,30

Para todos los elementos se puede observar que $t_{cal} < t_{crit}$ por lo que los valores tabulados de **R** no difieren significativamente de 1. Sin embargo, lo anterior permite afirmar categóricamente que no se encontraron evidencias de sesgo, o sea, se supone que la aplicación del procedimiento se realiza sin error sistemático.

Aunque la adición de analito se realiza antes de llevar a cabo la sonicación, hay que tener en cuenta que la muestra no se disuelve totalmente. Recobrar la cantidad añadida no permite aseverar que en la sonicación se haya extraído totalmente el analito, lo cual constituye una fuente de error sistemático. Lo que se puede afirmar con un 95% de confianza a partir de los resultados que aparecen en la tabla 3 es que no hay evidencias estadísticas de introducción de error sistemático durante la

filtración y posterior determinación por espectrometría de absorción atómica.

Para plantear con certeza que el analito es extraído completamente durante la sonicación es necesario utilizar materiales de referencia certificados. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento propuesto a materiales de referencia certificados de zanahoria (BCR 679) y espinaca (NIST 1570).

Como se observa en la Tabla 4 los valores de t_{cal} son menores que los de t_{crit} . Esto permite plantear que el recobrado **R** no difiere significativamente de 1 y por tanto se puede afirmar con un 95% de confianza que en el paso de sonicación se extrae completamente el analito.

TABLA 4. Resultados obtenidos al aplicar el procedimiento propuesto a materiales de referencia certificados de espinaca y zanahoria. Los valores tabulados de C_{obs} y C_{REF} se expresan en mg/kg

Metal	Espinaca (NIST 1570)					
	C_{obs}	C_{REF}	R	u_R	t_{cal}	t_{crit}
Mn	70	75,9	0,9223	0,043	1,82	2,20
Cd	2,9	2,9	1,0000	0,055	0,00	3,18
Cu	13	12	1,0833	0,096	0,87	2,57
Pb	0,19	0,2	0,9500	0,481	0,10	3,18
Metal	Zanahoria (BCR 679)					
	C_{obs}	C_{REF}	R	u_R	t_{cal}	t_{crit}
Cd	1,3	1,7	0,7647	0,123	1,91	2,57
Cu	3	3	1,0000	0,358	0,00	2,57
Pb	0,21	0,2	1,0500	0,591	0,08	2,57

Relación de los límites de detección del procedimiento propuesto para cada metal con respecto a los contenidos máximos permisibles según las regulaciones internacionales

En la Tabla 5 aparecen los valores del límite de detección del procedimiento propuesto para los elementos estudiados en base seca y en base húmeda, y los valores máximos permisibles de Cd y Pb reportados por el reglamento 420 del 2011 de la Unión Europea para vegetales frescos.

TABLA 5. Límites de detección del procedimiento propuesto en base seca y en base húmeda para los elementos estudiados. Valores (mg/kg) Los valores entre paréntesis son límites máximos permisibles

	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb
Límite de detección del procedimiento (base seca)	0,25	0,5	0,5	0,8	1,1
Límite de detección del procedimiento (base húmeda)	0,05	0,1	0,1	0,16	0,22
Límite máximo permisible (base húmeda)*	0,20				0,30

* Diario Oficial de la Unión Europea, REGLAMENTO (UE) No. 420/2011 de la Comisión del 29 de abril de 2011.

Como puede observarse en la tabla, el límite de detección del procedimiento propuesto en este trabajo para Cd y Pb es mayor que el límite máximo permisible de estos elementos en vegetales. Sin embargo, esos límites máximos permisibles se establecen para vegetales en base húmeda y en el procedimiento propuesto las determinaciones se realizan en base seca.

El proceso de secado del procedimiento propuesto puede concentrar hasta 5 veces la cantidad de elementos presentes en la muestra a analizar dado que esta pierde hasta un 80% de su peso original. Si se tiene en cuenta esto, el procedimiento propuesto puede detectar con certeza contenidos de Cd y Pb en muestras en base húmeda de zanahoria y espinaca mayores o iguales que 0,05 y 0,22 mg/kg respectivamente. Esos contenidos, como se puede observar, están por debajo de los límites permisibles establecidos por la normativa Europea. En el caso del Ni, Cu y Mn no se encontraron límites de especificación que regulen su contenido máximo en vegetales.

CONCLUSIONES

- Se optimizaron los parámetros dependientes del proceso de digestión mediante ultrasonido:
- Tamaño de partícula < 250 micrómetros

- Volumen de ácido nítrico (21 mL)
- Tiempo de sonicación 60 minutos.
- El efecto de la temperatura no arrojó variaciones significativas en la sonicación como para ser un parámetro dependiente.
- Mediante la validación del procedimiento se estimó la precisión intermedia y la repetibilidad para el control en rutina. Las desviaciones típicas relativas obtenidas son las adecuadas para análisis de trazas. Se estableció que no existen evidencias estadísticas de errores sistemáticos para el procedimiento analítico propuesto. Con el uso de materiales de referencia certificados de espinaca y zanahoria se corroboró la extracción cuantitativa de los metales utilizando los parámetros optimizados influyentes en el proceso de sonicación.
- Se logró estructurar un procedimiento cuyos límites de detección en base seca (Cd 0,25; Cu 0,5; Mn 0,5; Ni 0,8; Pb 1,1 mg/kg) están por debajo de los límites permisibles establecidos por las normativas internacionales.
- El procedimiento propuesto es rápido (1,30 h), sencillo, económico y fiable, reporta resultados de gran interés a la Agricultura Urbana Nacional para la toma de decisiones ante un evento de contaminación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADENIYI, A.: "Determination of cadmium, iron, lead, manganese and zinc in water leaf (*Talinum Triangulare*) in dumpsites", *Environmental International*. 22(2):259 – 262, 1996.
2. KUMAR, A. I.K. SHARMA, ALKA SHARMA, SARITA VARSHNEY & P.S.VERMA: "Heavy metals contamination in Jaipur (India)", *Electronic Journal of environmental, agricultural and food chemistry* 8(2), 96-101, 2009.
3. BARWICK J.V. & ELLISON S.: "Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery", *The Analyst.*, 124: 981-990, 1999.
4. BULDINI, P.L., RICCI, L. & SHARMA, J.L.: "Recent applications of sample preparation techniques in food analysis", *Journal of Chromatography A*, 975: 47–70, 2002.
5. CAPELO, J.L., FILGUEIRAS, A.V., LAVILLA, I. & BENDICHO, C.: "Ultrasound-assisted extraction of cadmium from slurried biological samples for electrothermal atomic absorption spectrometry", *Journal Analytical Atomic Spectrometric*.13: 1285-1290, 1998.
6. EURACHEM, A: *Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, LGC, Also available from the EURACHEM Secretariat and Web sites, Teddington, England, UK, 1996.
7. LIVA, M.; MUÑOZ-OLIVAS, R. & CÁMARA, C.: "Determination of Cd in sonicate slurries and leachates of biological and environmental materials by FI-CV-AAS" *Talanta*, 51(2):381-387, 2000.
8. MARCO, L.M.; ALVAREZ, J.; ARROYO, J.; GREAVES, E.D. & RIVAS, R.: "Determination of cadmium, potassium, manganese, iron, copper and zinc levels in representative samples of two onion cultivars using total reflection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure", *Spectrochimica Acta, Part B*. 58: 2183-2189, 2003.
9. MOR, F. & CEYLAN, S.: "Cadmium and lead contamination in vegetables collected from industrial, traffic and rural areas in Bursa Province, Turkey", *Food Additives & Contaminants: Part A*, 25: 5, 611 – 615, 2008.
10. PETRIER, C., MICOLE, M., MERLIN, G. & LUCHE, J.L.: "Characteristics of pentachlorephenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound", *Journal Environmental Science Technology*. 26(2): 16-39, 1992.
11. PINEROLO, M.; DI-SIPIO, F. & TRULLI, G.: "Monitoring of trace heavy metals cadmium, chromium, iron, lead, copper, tin and zinc in vegetables", *Ind.-Aliment*. 38(379): 254-260, 1999.
12. PRIEGO-CAPOTE, F. & LUQUE DE CASTRO, M.D.: "Dynamic ultrasound-assisted leaching of essential macro and micronutrient metal elements from animal feeds prior to flame atomic absorption spectrometry", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 378(5): 1376-1381, 2004.
13. SNEDDON, J., HARDAWAY, C., BOBBADI, K.K. & REDDY, A.K.: "Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy—An overview and selected recent applications", *Applied Spectroscopy Reviews*, 41: 1–14, 2006.
14. THOMPSON, M. & LOWTHIAN P.: "The Horwitz function revisited". *Journal of AOAC International* 80(3), 676-679, 1997.
15. ZURERA, G. ESTRADA, B. RINEON, F. & POZO, R.: "Lead and cadmium contamination levels in edible vegetables", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 38: 805-812, 1987.

Todos nuestros servicios
a su disposición

BIBLIOTECA ANTONIO MACHADO RUIZ

UNIVERSIDAD DE GRANMA (UGR)