

Universidad Católica de Santa María
Facultad de Ciencias Farmacéuticas Bioquímicas y
Biotechnológicas
Escuela Profesional de Farmacia y Bioquímica



“ESTUDIO COMPARATIVO DE LA PRESENCIA DE CADMIO, PLOMO, ARSENICO Y CROMO POR EL METODO DE ICP-EOS ENTRE LAS LECHE COMERCIALIZADAS EN AREQUIPA”

Tesis presentada por la Bachiller:
Medrano Mendoza, Paola Raquel

Para optar el Título Profesional de:
Químico Farmacéutico.

Asesor:
Dra. Zambrano Salas, Jesús María

Arequipa – Perú
2021

DICTAMEN APROBATORIO

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

FARMACIA Y BIOQUIMICA

TITULACIÓN CON TESIS

DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 01 de Diciembre del 2021

Dictamen: 004168-C-EPFyB-2021

Visto el borrador del expediente 004168, presentado por:

2009701012 - MEDRANO MENDOZA PAOLA RAQUEL

Titulado:

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA PRESENCIA DE CADMIO, PLOMO, ARSENICO Y CROMO POR EL
METODO DE ICP-EOS ENTRE LAS LECHES COMERCIALIZADAS EN AREQUIPA.**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

**0270 - RAMIREZ ORELLANA JUAN ANDRES
DICTAMINADOR**



**0838 - CARDENAS GARCIA JAIME DANTE
DICTAMINADOR**



**1051 - VILLANUEVA SALAS JOSE ANTONIO
DICTAMINADOR**



DEDICATORIA

A mi mamá Gilda Mendoza que me ilumina y acompaña desde el cielo, siempre fue una gran guía y no he dejado de sentir su apoyo en todo momento.

A mis hijos Vania, Fabricio y Alonso que son el motor de mi vida, ellos son y serán siempre el motivo para seguir adelante.



AGRADECIMIENTO

*A mi hermana Livia y mi sobrina Fernanda
por el apoyo incondicional que me brindaron
todo este tiempo. A la familia d'Achille por
darme de su tiempo.*

*A la Facultad de Ciencias Farmacéuticas
Bioquímicas y Biotecnológicas, de la UCSM
por haberme permitido ingresar a sus
instalaciones en donde aprendí no solo
conocimientos para una profesión,
sino también los valores que necesito
para ser una buena persona y profesional.*

*A mi asesora de tesis Dra. Jesús Zambrano,
a los miembros del jurado, al personal administrativo
de la facultad de Farmacia y Bioquímica,
al Dr. Ricardo y a Tiffany por su ayuda
y a todos los que en algún momento me
ayudaron en la realización de este trabajo.*

ÍNDICE GENERAL

DICTAMEN APROBATORIO	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTO.....	IV
ÍNDICE GENERAL.....	V
ÍNDICE DE TABLAS	8
RESUMEN.....	10
SUMMARY	12
INTRODUCCIÓN	14
OBJETIVOS	16
Objetivo General	16
Objetivos específicos	16
HIPÓTESIS.....	17
CAPÍTULO I.....	18
MARCO TEÓRICO.....	18
1. DEFINICIÓN Y COMPOSICIÓN DE LA LECHE DE VACA.....	18
1.1. Definición de leche de vaca	18
1.2. Composición de la leche de vaca	18
2. CALIDAD DE LECHE CRUDA.....	19
2.1. Definición	19
2.2. Importancia de la calidad de la leche de vaca.....	20
2.3. Tipos de calidad higiénica de la leche de vaca	21
3. CONCENTRACIÓN DE METALES EN LA LECHE COMERCIALIZADA....	21
3.1. Importancia de la determinación de concentración de metales en la leche	21
3.2. Fuentes de contaminación.....	22
3.3. Implicaciones de los metales en la salud humana.....	24
4. ELEMENTOS QUÍMICOS TÓXICOS: CADMIO, CROMO, PLOMO Y ARSÉNICO EN LAS LECHE EVAPORADAS.	25
4.1. Arsénico	26
4.1.1. Características Fisicoquímicas.....	26

4.1.2. Fuentes de Contaminación del arsénico.....	26
4.1.3. Implicancias en la salud	27
4.2. Cadmio	27
4.2.1 Características Fisicoquímicas.....	27
4.2.2. Fuentes de Contaminación por Cadmio.....	28
4.2.3. Implicancias en la salud	28
4.3. Cromo	29
4.3.1. Características Fisicoquímicas.....	29
4.3.2. Fuentes de contaminación del Cromo.....	30
4.3.3. Implicancias en la salud	31
4.4. Plomo	31
4.4.1. Características Fisicoquímicas.....	31
4.4.2. Fuentes de Contaminación por Plomo	32
4.4.3. Implicancias en la salud.....	32
5. MEDICIÓN A TRAVÉS DEL ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE ICP-OES.....	34
5.1. Definiciones	34
5.2. Fundamento.....	35
5.3. Componentes.....	36
5.4. La validación y calibración del método	38
CAPÍTULO II	41
MARCO METODOLÓGICO	41
1. LUGAR DE EJECUCIÓN	41
2. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPO.....	41
2.1. Material de vidrio.....	41
2.2. Reactivos.....	41
2.3. Equipos	42
2.4. Otros materiales	42
3. PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO	42
3.1. Recolección de la muestra.....	42
3.2. Preparación del blanco	42

3.3. Preparación de la muestra	42
3.4. Preparación de una muestra de recuperación por el método de adición de estándares. 43	
3.5. Procedimiento de lectura en el espectrómetro de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.....	44
3.6. Diagrama para el proceso de validación	44
CAPÍTULO III	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
1. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE LA MUESTRA.....	46
2. RESULTADOS DE LINEALIDAD	48
3. RESULTADO DE LA PRECISIÓN	53
4. RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS LÍMITES	58
5. RESULTADOS DE EXACTITUD (RECUPERACIÓN).....	59
6. RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO, CADMIO, CROMO Y PLOMO EN LAS LECHEs	60
7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS	69
7.1. Contrastación de hipótesis	69
7.1.1. Hipótesis 1 (Arsénico).....	69
7.1.2. Hipótesis 2 (Cadmio)	72
7.1.3. Hipótesis 3 (Cromo).....	74
7.1.4. Hipótesis 4 (Plomo).....	76
CONCLUSIONES	78
SUGERENCIAS	79
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición porcentual de la leche	19
Tabla 2. Curva de calibración del arsénico	48
Tabla 3. Curva de calibración del cadmio	49
Tabla 4. Curva de calibración del cromo	51
Tabla 5. Curva de calibración del plomo	52
Tabla 6. Repetibilidad	54
Tabla 7. Reproducibilidad del arsénico	55
Tabla 8. Reproducibilidad del cadmio	56
Tabla 9. Reproducibilidad del cromo	57
Tabla 10. Reproducibilidad del plomo	57
Tabla 11. Cálculos de límite de detección y límite de cuantificación de los elementos químicos	58
Tabla 12. Resultados de recuperación en arsénico, cadmio, cromo y plomo	59
Tabla 13. Muestras de leche	60
Tabla 14. Límites Máximos Permisibles - LMPs por elemento químico, concentración y norma internacional	60
Tabla 15. Concentración de arsénico en las leches en la ciudad de Arequipa (mg/l)	61
Tabla 16. Parámetros estadísticos de los niveles de arsénico en leche evaporada	62
Tabla 17. Concentración de cadmio en las leches evaporadas en la ciudad de Arequipa	63
Tabla 18. Parámetros estadísticos de los niveles de cadmio en leche evaporada	64
Tabla 19. Concentración de cromo en las leches evaporadas en la ciudad de Arequipa	65
Tabla 20. Valores estadísticos de los valores de cromo en leche evaporada	66
Tabla 21. Concentración de plomo en las leches evaporadas en la ciudad de Arequipa	68
Tabla 22. Parámetros estadísticos de los valores de plomo en leches evaporadas comercializadas en Arequipa	68
Tabla 23. Datos de t de Student para arsénico	71
Tabla 24. Datos de t de Student para cadmio	73
Tabla 25. Datos de t de Student para cromo	75
Tabla 26. Datos de t de Student para plomo	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Vías de ingreso y eliminación de plomo del organismo humano (MINSA)	33
Figura 2. Producción de saltos electrónicos	36
Figura 3. Flujos necesarios para emisión	37
Figura 4. Etapas de la creación del plasma	37
Figura 5. Leche entera, aplicación de ácido nítrico, calo y reposo por 24 horas	46
Figura 6. Aplicación de ácido perclórico a la leche	46
Figura 7. Muestras transparentes listas para el análisis.....	47
Figura 8. Lectura de muestras en ICP - EOS	47
Figura 9. Gráfico de la curva de la calibración del arsénico	49
Figura 10. Gráfico de la curva de calibración del cadmio.....	50
Figura 11. Gráfico de la curva de calibración del cromo	51
Figura 12. Gráfico de la curva de calibración del plomo	53
Figura 13. Frecuencia de los niveles de arsénico en leche evaporada en la ciudad de Arequipa	62
Figura 14. Niveles de arsénico en leches evaporadas en la ciudad de Arequipa vs concentración permitida.....	63
Figura 15. Frecuencia de los niveles de cadmio en leches evaporadas comercializadas en la ciudad de Arequipa.....	65
Figura 16. Niveles de cadmio en leches evaporadas vs concentración permitida.....	65
Figura 17. Frecuencia de los niveles de cromo en leche evaporada comercializada en la ciudad de Arequipa	67
Figura 18. Niveles de concentración de cromo en leches evaporadas vs concentración permitida	67
Figura 19. Niveles de concentración en leches evaporadas comercializadas en Arequipa vs concentración permitida	69

RESUMEN

La leche es uno de los principales alimentos que forma parte de la dieta humana, esta es muy beneficiosa para la nutrición y salud, por contener variedad de nutrientes como las proteínas, vitaminas, grasas, carbohidratos y minerales de alto valor biológico; sin embargo, en determinadas condiciones puede contener elementos químicos que podrían ser perjudiciales para la misma.

La presente investigación tiene por objetivo determinar los niveles de elementos químicos: arsénico, cadmio, cromo y plomo, en leche evaporada de diferentes marcas comercializadas en la ciudad de Arequipa. Se seleccionaron un total de cuatro patentes, debidamente identificados, los cuales se analizaron en el Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la Universidad Católica de Santa María en Arequipa, que presenta certificado de acreditación, mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.

Antes de proceder al análisis de las muestras, validó la metodología correspondiente para cada uno de los elementos en estudio. Para la validación se consideró los parámetros de linealidad (r^2), sensibilidad (límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ)), precisión (repetibilidad, reproducibilidad) y exactitud (recuperación).

Después de la cuantificación aplicando el método de ICP-EOS dio como resultado para el arsénico un valor promedio de 0.022 mg/l, en caso del cadmio el resultado promedio es de 0.0032 mg/l, para el cromo el resultado es 0.0051 mg/l, finalmente el promedio de plomo en muestras es de 0.177 mg/l.

La evaluación de los resultados se realizó aplicando la prueba estadística t de Student, siguiendo como indicador en caso del arsénico la norma técnica ecuatoriana (0.015 mg/l). En este caso el 100% de las muestras sobrepasaron el límite permitido, mostrando un valor mínimo de 0.017 mg/l y un valor máximo de 0.027 mg/l.

Según la norma técnica de Rumania el valor límite permitido de cadmio es de 0.01 mg/l, evaluando el resultado concluimos que el promedio de las muestras no supera este límite; sin embargo, dos de ellas lo superaron con concentraciones de 0.02 mg/l y 0.014 mg/l.

El valor límite permitido según la Unión Europea para el cromo es de 0.105 mg/l, el promedio de las concentraciones encontradas es de 0.0051 mg/l y eso nos muestra que no se sobrepasa los límites.

El límite permitido por la OMS para el plomo es de 0.02 mg/l, el promedio de concentraciones es de 0.1771 mg/l, esto resultados son alarmantes ya que 16 de las 17 muestras superan el límite y la muestra que no supera el límite tiene un valor de 0.019 mg/l.

En conclusión, los niveles encontrados de Cd y Cr están dentro de los parámetros permitidos, esto nos permite afirmar que no son dañinos para la salud; sin embargo, las concentraciones de Pb y As se encuentran encima de lo autorizado, por tanto, son dañinos para la salud.

Palabras clave: Validación, linealidad, sensibilidad, precisión, exactitud, arsénico, cadmio, cromo, plomo, espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-EOS).

SUMMARY

Milk is one of the most important foods that are part of the human diet. It is beneficial for nutrition and health because it contains a variety of nutrients such as proteins, vitamins, fat, carbohydrates and minerals of high biological value. Nevertheless, in certain conditions it may contain chemical elements that could be harmful.

The objective of this paper is to determine the levels of chemical elements: arsenic, cadmium, chrome, and lead in evaporated milk of different brands that are commercialized in the city of Arequipa. A total of four patents, clearly identified, were chosen. They were analyzed in the Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la Universidad Católica de Santa María in Arequipa (Quality Control and Testing Laboratory - Catholic University of Arequipa) which has a certificate of accreditation, using the technique of spectrometry of plasma atomic emission inductively coupled.

Before proceeding to the analysis of the samples, the corresponding methodology for each of the elements were validated in studio. To validate the parameters the following were considered: linearity (r^2), sensitivity (detection limit (LD), quantification limit (LQ), precision (repeatability, reproducibility) and accuracy (recovery).

After applying quantification, the method IC-EOS gave as a result for arsenic a value of 0.022 mg/l, in the case of cadmium the average result is 0.0032 mg/l, for chrome the result is 0.0051 mg/l, finally the average of lead is 0.177mg/l.

The evaluation of the results was carried out applying the statistical test t of Student, following as indicator in the case of arsenic the Ecuadorian technical standard (0.015 mg/l). In this case 100% of the samples exceed the allowed limit, showing a minimum limit of 0.017 mg/l and a maximum value of 0.027 mg/l

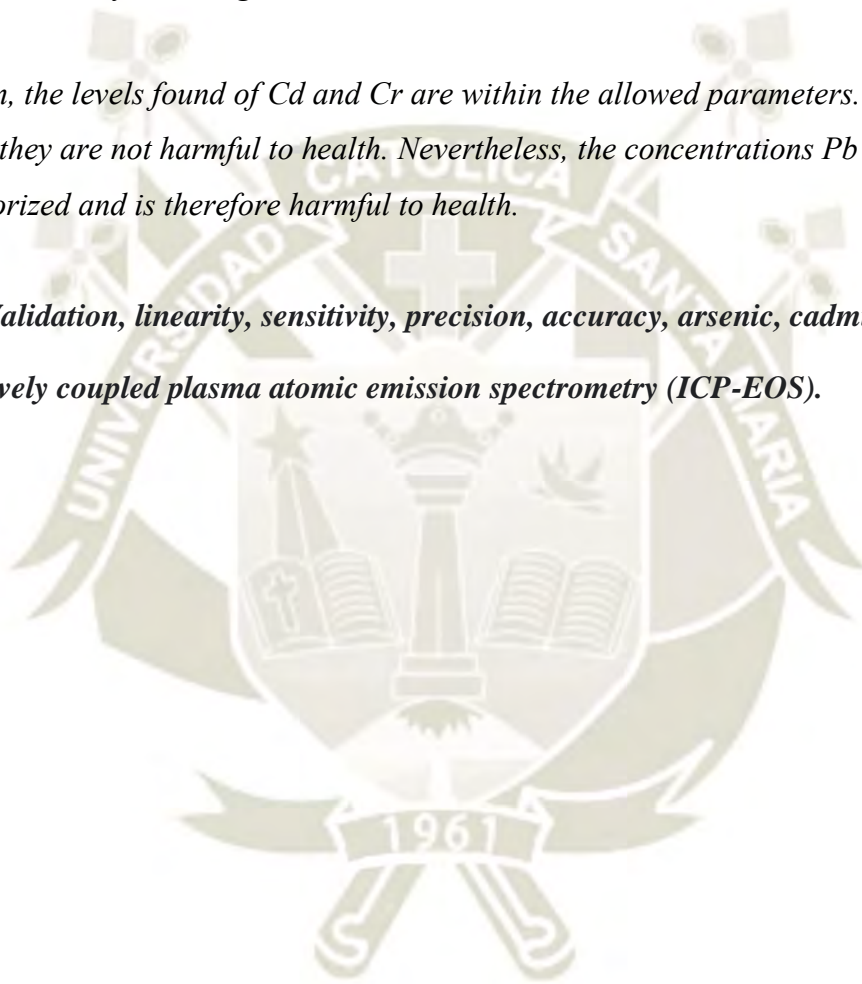
According to the Rumanian technical rule of limit value allowed of cadmium it is 0.01 mg/l, evaluating the result we conclude that the average of the samples does not exceed this limit; nevertheless, two of them exceed the concentrations of 0.02 mg/l and 0.014 mg/l.

The limit value allowed according to the European Union for chromium is 0.105 mg/l, the average of the concentrations found is 0.0051 mg/l and it shows that it does not exceed the limits.

The limit allowed by the OMS for lead is 0.02 mg/l, the concentration average is 0.1771 mg/l, these results are alarming since 16 of the 17 samples exceed the limit and the sample that does not exceed the limit has a value of 0.019 mg/l.

In conclusion, the levels found of Cd and Cr are within the allowed parameters. This allows us to confirm that they are not harmful to health. Nevertheless, the concentrations Pb and As are above what is authorized and is therefore harmful to health.

Keywords: Validation, linearity, sensitivity, precision, accuracy, arsenic, cadmium, chromium, lead, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-EOS).



INTRODUCCIÓN

La leche, alimento esencial en la dieta humana especialmente en las primeras etapas de la vida, es considerada la principal fuente de nutrición; así, diferentes estudios han demostrado que es uno de los alimentos con más nutrientes; pues contiene lípidos, proteínas, vitaminas y minerales; calculándose que presenta alrededor de unos 300 constituyentes nutricionales necesarios para el crecimiento y desarrollo; explicándose de esta manera el uso extensivo de esta y sus derivados.

En relación a la presencia de metales, algunos son esenciales, como el hierro, el cobalto o el cinc, y otros que no cumplen ninguna función conocida y se recomienda evitar por considerarse tóxicos para la salud humana.

La creciente industrialización y avance tecnológico en la sociedad se ha evidenciado en un incontrolable proceso de contaminación; tal es el caso de los alimentos, en su afán de acrecentar la demanda y con ello el consumo rápido se han creado una serie de productos con envases descartables que de una u otra manera pueden afectar la inocuidad del alimento; además de una creciente contaminación por plásticos u otros descartables con bajo índice de biodegradabilidad.

Estos contaminantes, en diferente medida y por la dinámica constante entran a la cadena trófica llegando directamente a los alimentos de consumo diario. La presencia de metales pesados en los alimentos y particularmente en productos de la canasta familiar como lo es la leche, constituye en un tema de actualidad debido a su alto consumo por parte de la población de manera indiscriminada.

Para mejorar estas condiciones es que utilizamos el tema de seguridad alimentaria, la cual podemos definir como el acceso material de alimentos suficientes, inocuos y nutritivos para todos los pobladores, de manera que pueda satisfacer sus necesidades nutricionales y puedan tener una vida sana.

Actualmente en la ciudad de Arequipa se comercializan diferentes marcas y todo tipo de leche evaporada, las cuales son ampliamente consumidas por sus habitantes; su calidad e inocuidad están siendo monitoreadas por los entes correspondientes; sin embargo la evaluación que se está considerando es solo la concentración de plomo (Pb), no cuantificando otros elementos como

arsénico, cadmio y cromo por lo que en la presente investigación se aplicara el método de espectroscopia de emisión por plasma inductivamente acoplado para determinar la presencia de estos elementos químicos.



OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar los elementos químicos arsénico, cadmio, cromo y plomo por el método de espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente en las leches evaporadas comercializadas en la ciudad de Arequipa.

Objetivos específicos

- Desarrollar la validación de la técnica ICP-EOS para cada uno de los elementos a evaluar: cadmio, plomo, arsénico y cromo.
- Cuantificar los niveles de cadmio, plomo, arsénico y cromo que existen en las leches evaporadas.
- Evaluar los niveles de cadmio, cromo, plomo y arsénico tomando en consideración los organismos reguladores oficiales.
- Valorar la inocuidad de la leche evaporada, de tal manera que podamos prevenir cualquier enfermedad que se pueda manifestar.

HIPÓTESIS

La contaminación del medio ambiente, por sustancias químicas producto de las distintas actividades humanas, en especial por la industria extractiva de minerales, puede contaminar los recursos naturales como el agua, alimentos de origen animal, vegetal y llegar al hombre.

Es probable que los alimentos que forman parte de la dieta humana como la leche, se encuentre contaminado con elementos químicos como el arsénico, cadmio, cromo y plomo. Por la falta de políticas y programas de protección al medio ambiente.

Considerando que las leches frescas de bovino contienen valores de elementos químicos que son dañinos para la salud y siendo esta el insumo la fabricación de las leches evaporadas es probable que todas las leches procesadas presenten concentraciones elevadas de arsénico, cadmio, cromo y plomo en cantidades superiores a las permitidas.



CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1. DEFINICIÓN Y COMPOSICIÓN DE LA LECHE DE VACA

1.1. Definición de leche de vaca

La leche de vaca se obtiene del ordeño, es un producto natural. Según el Instituto Centroamericano de Investigación y Tecnología Industrial (ICAITI) define a la leche fresca como un producto íntegro que no está adulterado ni alterado, que proviene del ordeño higiénico que se realiza a las hembras mamíferas, las cuales han tenido diversos cuidados en su alimentación y salud, el producto no debe tener calostro y deberá presentar color, olor, sabor y consistencia según los parámetros establecidos ⁽¹⁾.

1.2. Composición de la leche de vaca

La leche de vaca está constituida por proteínas, lactosa, agua, minerales y grasa como se muestra en la tabla 1.

La leche es una fuente muy rica en proteínas, tal es el caso de la caseína la cual es abundante y necesaria para la fijación del calcio, también encontramos vitaminas del grupo B las cuales son un gran aporte en el crecimiento de los niños, a su vez contiene calcio, fósforo y vitamina D, logrando un correcto mantenimiento y desarrollo de los dientes y huesos. Adicionalmente la leche contiene lactosa, la cual es el azúcar de la leche en la mayoría de los mamíferos, ésta genera energía. Finalmente tiene agua en grandes cantidades para mantener un buen estado de hidratación en el organismo ⁽²⁾.

La leche se considera como una parte importante en la alimentación y crecimiento de las personas debido a su contenido nutricional, estos compuestos se dividen principalmente en fracción lipídica, formada principalmente por ácidos grasos saturados, monoinsaturados, poliinsaturados, y la

fracción proteica, donde se distinguen las caseínas, las proteínas del lactosuero y las proteínas de la membrana del glóbulo graso ⁽³⁾.

En la actualidad se observa una tendencia nutricional por reducir la ingesta de ácidos grasos saturados como el mirístico y palmítico; mientras se incentiva el consumo de ácidos grasos y péptidos biológicamente activos tal como ácido linoleico conjugado. Suscitando un importante interés científico en lo que respecta al uso de tecnologías que permiten modificar la composición química de la proteína y la grasa de la leche de vaca ⁽⁴⁾.

Tabla 1. Composición porcentual de la leche ⁽⁵⁾.

Componente	Rango (%)	Promedio (%)
Agua	79 - 90.5	87
Lactosa	3.5 – 6	4.9
Grasa	2.2 – 8	3.9
Proteínas	2.7 – 4.8	3.5
Minerales	0.65 - 0.9	0.8

Fuente: Revilla, A. Tecnología de la leche.

2. CALIDAD DE LECHE CRUDA

2.1. Definición

Es definida por un conjunto de atributos o características los cuales determinan su grado de idoneidad según el tratamiento que necesite. Está orientado a la presencia o ausencia de diversos factores que afecten o alteren las propiedades nutritivas, tecnológicas e higiénicas, de las cuales se logran los requerimientos de calidad, según los productos que se elabora o según la utilidad en la manufactura de productos lácteos es que la exigencia de calidad no puede ser estandarizada o generalizada ⁽⁶⁾. Según Preston ⁽⁷⁾ la leche es considerada de calidad cuando entre sus compuestos no existe alguna sustancia perjudicial para la salud del consumidor, como los diversos residuos tóxicos o nocivos (toxinas microbianas, medicamentos, pesticidas, etc.) ni sustancias no

reconocidas o que afectarían la calidad de la leche, además deberá de evidenciarse la ausencia de compuestos que inhiban la flora ácido láctica; una baja carga microbiana para mantener una conservación prolongada. Un factor importante son los caracteres organolépticos (sensoriales) normales; escaso contenido celular, lo cual indica que la leche es producida por una mama sin trastornos secretorios ni infecciones; además no debe existir microorganismos tecnológicamente indeseables o estos deben ser lo más pequeños posibles, sobre todo impurezas como coliformes y esporulados butíricos; y composición química normal, indicativa de una aptitud para la transformación.

2.2. Importancia de la calidad de la leche de vaca

La importancia radica en determinar tanto el contenido proteico como su calidad higiénica; por cuanto es considerada uno de los principales alimentos en el ser humano y, por tanto, en el proceso de comercialización la calidad incide en el precio a pagar por el producto ⁽⁸⁾.

Actualmente la producción láctea a nivel mundial está aumentada artificialmente, esto se debe a los precios altos que reciben productores en muchos de los países desarrollados, en los cuales si está en condiciones de mercado libre es difícil producir leche económica y rentable.

Durante los últimos años se vio un incremento en el pago de la leche esto se debe a que ciertos parámetros como las proteínas que contiene contribuye a mejorar la calidad de la materia prima y a consecuencia de ellos los productos pueden llegar al consumidor final, con lo cual se logra aumentar el rendimiento a nivel industrias, así como las características organolépticas de los productos lácteos y la calidad nutricional ⁽⁸⁾.

Las industrias dedicadas a la leche están optando en forma voluntaria e independiente por diversos sistemas de calidad, lo cual permite la mejora de la calidad de la leche, optimizando la microbiología y la composición de ésta.

Por ello las más importantes empresas lácteas han logrado la implementación de esquemas de pago por calidad higiénica, teniendo en cuenta el recuento de bacterias totales como medida de calidad,

con ello se logra evitar realizar la prueba de reductasa y la prueba de viscosímetro que fue reemplazada por el recuento electrónico de células somáticas (Fossomatic) ⁽⁸⁾.

2.3. Tipos de calidad higiénica de la leche de vaca

El tipo de calidad higiénica de la leche de vaca es importante ya que está relacionada con la afectación a la salud de las personas.

Por lo que se identifican los siguientes tipos de calidad:

- a. La calidad higiénica química: Tiene relación con aspectos cualitativos y cuantitativos, la cual considera la ausencia de contaminantes como antibióticos, antisépticos, pesticidas, sustancias químicas indeseables y de todo fenómeno de lipólisis y proteólisis.
- b. La calidad higiénica microbiana: En este caso se considera la mantención dentro de los límites razonables de la población microbiana tanto en calidad, como en la naturaleza de las especies existentes.
- c. La calidad higiénica estética: Se relaciona con la ausencia de impurezas y de la presencia de color, olores y sabores anormales de la leche ⁽⁹⁾.

3. CONCENTRACIÓN DE METALES EN LA LECHE COMERCIALIZADA

3.1. Importancia de la determinación de concentración de metales en la leche

El contenido de metales en alimentos es un aspecto importante tanto para los consumidores como para los productores principalmente por la inocuidad del alimento como tal, pero también en cuanto el cumplimiento de los requisitos establecidos por la legislación nacional e internacional.

La determinación de los metales en los alimentos es de gran importancia ya que la deficiencia o el exceso de metales podrían promover varios trastornos clínicos, como cáncer en las vías respiratorias, trastorno de la piel, anemia, depresión del crecimiento, deterioro en el rendimiento

reproductivo, insuficiencia cardíaca, trastornos gastrointestinales, fatiga, disminución de la inmunidad e incluso la muerte dependiendo de la exposición, el tiempo y el metal o metaloide ⁽¹⁰⁾.

La Comisión del Codex Alimentarius (CCA) tiene como objetivo principal proteger la salud de los consumidores y garantizar buenas prácticas en el comercio internacional de los productos alimenticios, en particular mediante el establecimiento de las normas recopiladas en el seno del Codex Alimentarius ⁽¹¹⁾.

Esta organización ha establecido como límites para los elementos tóxicos como As, Cd, Hg y Pb, sin embargo, no se ha informado el contenido máximo de otros elementos, como Cu, Fe, Mn, Zn, entre otros. Además, el nivel de sustancias tales como metales pesados, residuos de antibióticos o de otros medicamentos de uso veterinario, plaguicidas y aflatoxina M1, se deben regir por normas oficiales o en su defecto las normas internacionales del Codex Alimentarius (FAO-OMS) ⁽¹²⁾.

3.2. Fuentes de contaminación

Bigucu, *et.al.* ⁽¹³⁾ señalan que la rápida urbanización y el desarrollo industrial han causado contaminación ambiental en todo el mundo. El progreso técnico, las diversas actividades industriales y el aumento del tráfico en las carreteras produjeron un aumento significativo de la contaminación ambiental.

Entonces la presencia de metales en los alimentos, en general y en la leche en particular tiene distintas fuentes antropogénicas y naturales; siendo el proceso de industrialización una de las principales fuentes de contaminación.

Así, en todo el mundo se han realizado estudios respecto a la concentración de los metales pesados en los alimentos y se ha reportado que son altas las concentraciones en muchas regiones situadas cerca de áreas mineras y complejos industriales; así como en zonas con altos insumos agrícolas ⁽¹⁴⁾.

Así mismo, el aumento intenso y constante de las actividades antropogénicas e industriales han favorecido la emisión de sustancias perniciosas hacia los ecosistemas; pues muchos de los

contaminantes se encuentran en la actividad industrial, minera, agrícola y ganadera, ya que, en las zonas cercanas a la extracción minera, por ejemplo, los niveles de concentración de metales como el plomo, cadmio, mercurio y otros son altos; en las proximidades de autopistas con gran afluencia de vehículos, etc. También la utilización indiscriminada de fertilizantes agrícolas o el uso de purines como fertilizantes y el riego, proveen de algunos metales como el cobre, cadmio, zinc, incorporados en las plantas logran entrar a la cadena trófica.

Licataa, ⁽¹⁵⁾ al respecto señala: Estos contaminantes en diferente medida por la dinámica constante entran a la cadena trófica llegando directamente a los alimentos de consumo humano. La presencia casi ubicua de algunos contaminantes metálicos como: Cd y Pb, posibilita que entren en la cadena alimentaria y por ende se produzcan efectos tóxicos fundamentalmente en las personas”.

El contenido residual de algunos elementos de la leche y carne es un importante indicador directo del grado de contaminación. Es un señalizador indirecto de las condiciones ambientales locales o periféricas, principalmente del suelo, agua, aire y vegetación de la zona donde se localiza el ganado ⁽¹⁶⁾.

La aplicación de sustancias biosólidas, fertilizantes, estiércol de ganado, agroquímicos y la irrigación con aguas contaminadas son algunas de las actividades que contaminan el ambiente y específicamente los suelos agrícolas y de pastoreo.

Así se producen alteraciones en la vegetación por la presencia de elementos con la consecuente transferencia de estos elementos tóxicos a la dieta del hombre por el consumo de los propios cultivos y/o por la ingestión de alimentos de origen animal de ganado alimentado con pastos y forrajes provenientes de dichos suelos contaminados.

La concentración de estos elementos también puede derivar de otros factores relacionados directamente con la cadena de producción como pueden ser las prácticas de ordeño, del matadero, del transporte de la carne y de la leche, así como de los diferentes tipos de equipo para su procesamiento e industrialización.

Muchos de los metales y metaloides se acumulan a lo largo de la cadena alimentaria. Sus concentraciones en el medio ambiente crecen con el aumento de las emisiones urbanas, agrícolas e industriales, la presencia de contaminantes metálicos como el cadmio (Cd) y el plomo (Pb), al entrar a la cadena alimentaria aumentan los efectos de toxicidad de los alimentos en humanos y la dieta de los animales ⁽¹⁷⁾.

La exposición de los animales a diferentes elementos tóxicos puede provocar trastornos clínicos tales como pérdida del apetito, anemia, crecimiento retardado, disminución de la productividad y de los índices reproductivos, afección del sistema inmune lo que incrementaría su susceptibilidad a enfermedades, aparición de alteraciones mutagénicas, carcinogénicas y teratogénicas, abortos o algo peor aún, la afección del organismo, pero con ausencia de cualquier signo clínico.

3.3. Implicaciones de los metales en la salud humana

Los productos alimenticios como carne y leche presentan múltiples minerales, clasificados como macrominerales, al que corresponden el calcio, fósforo, potasio, sodio y cloro y los micro-minerales como el mercurio, arsénico, cadmio, plomo, cromo, aluminio, níquel, molibdeno, zinc, hierro, manganeso y cobre. En general algunos de los minerales pueden ser tóxicos en cualquier grado de concentración, mientras que otros pueden ser necesarios o esenciales en la alimentación humana y que solo se consideran tóxicos cuando sobrepasan ciertos niveles.

Se considera como una de las principales amenazas para la salud del ser humano la presencia de metales pesados y metaloides en los alimentos que consumen; estos en general son Pb, Cd, Hg y As. Los estudios respecto a los efectos en la salud humana, según la OMS refiere que el Cd y el Pb son algunos de los metales pesados que tienen mayores efectos negativos en la salud humana, ya que no cumplen ninguna función biológica esencial; pues como resultado, la absorción regular de pequeñas cantidades de ciertos elementos, como el Pb, puede causar efectos graves en la salud de los niños en crecimiento, como retraso del desarrollo mental (problemas de aprendizaje), efectos adversos en la función de los riñones y del sistema cardiovascular, así como la degradación de la audición⁽¹⁸⁾.

Está demostrado que elementos como el plomo, el cadmio, el arsénico o el mercurio, además de ejercer efectos tóxicos como se ha mencionado, pueden transferirse y ser un factor de riesgo de intoxicación en la salud pública. Algunos efectos negativos sobre el ser humano, pueden ser daños a nivel del sistema nervioso, en la función hepática y renal, en el sistema músculo-esquelético, alteraciones mutagénicas, efectos carcinogénicos e inmunológicos, específicamente en la población infantil que es más sensible a dichos efectos ⁽¹⁹⁾.

4. ELEMENTOS QUÍMICOS TÓXICOS: CADMIO, CROMO, PLOMO Y ARSÉNICO EN LAS LECHES.

La leche procesada líquida es comercializada a través de distintas marcas, las que son más consumidas que la leche cruda; por lo que se pone especial interés en su calidad e inocuidad, la cual es monitoreada y evaluada por los entes reguladores (SENASA, DIGESA).

En el Perú existen varios laboratorios que realizan las evaluaciones necesarias como AENOR CONFIA, Laboratorio de ensayo y Control de Calidad de la UCSM, entre otros; estos laboratorios son acreditados por INACAL ⁽²⁰⁾.

El contenido de metales tóxicos de la leche procesada y sus productos derivados va a depender de una serie de factores, en particular de las condiciones ambientales y la posible contaminación durante varias etapas de los procesos de fabricación ⁽²¹⁾.

La Unión Europea citado por: Gascó, *et.al.*, ⁽²²⁾ prohíbe la comercialización de productos alimenticios en los que se haya comprobado la presencia de un contaminante en proporciones inaceptables desde el punto de vista toxicológico. Los contaminantes (sustancias introducidas involuntariamente en los alimentos en las fases de producción, fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, envasado, embalaje, transporte o almacenamiento, o como consecuencia de la contaminación ambiental y presentes en forma de residuos) deben mantenerse al mínimo nivel posible.

4.1. Arsénico

4.1.1. Características Físicoquímicas

Se presenta en estado sólido, de aspecto gris metálico con una masa atómica de 74.922 g/mol, densidad de 5.72 g/ml, insoluble en agua. Tiene número atómico de 33 con una valencia de +3, -3,5, radio iónico de 0.47 y 1.19 el atómico ⁽²³⁾.

Es utilizado en industrias metalúrgicas, en productos químicos agrícolas como pesticidas, herbicidas, en alimentación animal como factor de crecimiento, en la composición de pegamentos, bronceadores de piel, en el tratamiento de maderas, en anticorrosivos, vidrio, cerámica y pinturas, en pigmentos, medicamentos, etc.

4.1.2. Fuentes de Contaminación del arsénico

Las fuentes antropogénicas se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza o medio ambiente, tienden a ser mayores en el suelo y el agua que en el aire. En aguas subterráneas de ciertas zonas geográficas alcanzan niveles altamente tóxicos; aparece en forma de dos estados de oxidación As III (arsénico trivalente) y As V (arsénico pentavalente).

Suñer *et al.* Citado por: Londoño, ⁽²⁴⁾ considera que su forma inorgánica es la más tóxica; la forma orgánica del arsénico es la arsenobetaína, se produce en los organismos marinos, puede bioacumularse y ser un potente agente hemolítico con efectos letales.

En la actualidad la absorción de las formas orgánicas es superior a la de las formas inorgánicas y las fuentes más importantes son aguas contaminadas, vegetales cultivados en suelos contaminados y pescados. En los suelos agrícolas, permanecen de manera indefinida los compuestos inorgánicos de arsénico. Las plantas pueden absorber arsénico del suelo o de materia en suspensión depositada en sus hojas.

4.1.3. Implicancias en la salud

Las principales rutas de exposición al arsénico son la ingestión de alimentos, el agua de bebida y la inhalación de partículas; se acumula lentamente. La excreción principal tiene lugar a través de la orina, también por descamaciones de la piel y/o el sudor.

Los síntomas por intoxicación aguda pueden aparecer después de tres a cinco días de exposición a niveles elevados de arsénico en los alimentos. Los síntomas generalmente son: imposibilidad de controlar los movimientos, incoordinación y ataxia; también pueden aparecer ceguera y eritema cutáneo. Los efectos crónicos por intoxicación con arsénico causan lesiones en la piel (queratosis, hiperqueratosis, hiperpigmentación) y lesiones vasculares en sistema nervioso e hígado que pueden ser letales; sus efectos son fiebre, hepatomegalia, melanosis, arritmia cardíaca, neuropatía periférica, anemia y leucopenia ⁽²⁵⁾.

También está clasificado en el grupo I de sustancias cancerígenas; siendo los tipos de cáncer: El que afecta la piel, al pulmón, a la vejiga urinaria, riñón y nasofaringe. Está probado el riesgo de cáncer en poblaciones de Chile, Argentina y Taiwán, donde los niveles en agua son elevados ⁽²⁶⁾.

4.2. Cadmio

4.2.1 Características Físicoquímicas

El cadmio (Cd) es un metal pesado, blanco azulado, blando, dúctil, maleable, resistente a la oxidación y altamente reactivo. Número atómico, 48; peso atómico, 112.40; su estado de oxidación más común es el +2, y puede presentar el estado de oxidación +1, pero es muy inestable; su densidad es de 8.64 g/cm³; su punto de fusión, 320.9 °C; y entra en ebullición a 765 °C ⁽²⁷⁾.

En la forma metálica del cadmio, se puede encontrar como carbonato, cloruro, sulfato, óxido y sulfuro; presenta una movilidad ambiental más elevada que la mayoría de los metales pesados, por cuanto es más soluble ⁽²⁸⁾.

4.2.2. Fuentes de Contaminación por Cadmio

- a. Fuente Natural: El cadmio se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre en una concentración media de 0.1 mg/kg. Aunque los niveles altos de Cd en suelos se relacionan principalmente con la contaminación, pueden ser también de origen litológico ⁽²⁹⁾.
- b. Fuente Antropogénicas: Están relacionados con la actividad industrial, sea como componente de la materia prima (industrias de baterías y colorantes) o como parte de los subproductos del proceso de obtención del zinc, provocando el desprendimiento de polvos, humos y sales. Así también está relacionada con la actividad de minería y metalurgia, ya que al encontrarse frecuentemente incorporado a gran cantidad de minerales; estas son fuente importante que emite altas concentraciones de cadmio a través de sus emisiones de humos, polvos y otros.

4.2.3. Implicancias en la salud

El cadmio es un xenobiótico y, por tanto, un metal tóxico y no esencial para el organismo, que se acumula en los tejidos humanos y es excretado a través de la orina y las heces.

El cadmio es absorbido principalmente a través de las vías respiratorias y por vía digestiva secundariamente; así, la absorción en el intestino está condicionada por ciertos factores como especie, edad, interacción con otras sustancias nutritivas, estado de gestación o de lactación; así, una deficiencia de hierro incrementa la absorción de cadmio por vía gastrointestinal.

Según Dávila ⁽²⁹⁾ los órganos blancos son riñón y pulmón. En exposición laboral o ambiental, sus principales efectos tóxicos son: neumonitis química, disfunción renal con proteinuria y micro proteinuria y enfisema.

Entonces la absorción del cadmio por cualquier vía y aunque puede alojarse en diferentes órganos, afecta fundamentalmente el riñón y el hígado en los seres humanos y se calcula como vida media que permanece el cadmio almacenado en el organismo es entre 10 y 30 años.

Pérez y Azcona ⁽³⁰⁾ explican que el Cadmio después de que es absorbido, directamente se transporta al hígado, lugar donde se une a la metalotioneína (80% - 90%) presente en el mismo, unido a metalotioneína se transporta por la sangre hasta el riñón, donde se filtra a través del glomérulo y se reabsorbe por pinocitosis en el túbulo proximal.

La ingestión de bebidas contaminadas con cadmio en concentraciones superiores a 15 mg/l provoca toxicidad cuyos síntomas son: náuseas, vómitos, dolor abdominal y, en ocasiones, diarrea. La Agencia de Sustancias Tóxicas ⁽³¹⁾ identificó en 2016, que el cadmio es un carcinógeno en humanos.

La exposición prolongada a vapores o polvo de óxido de cadmio y estearato de cadmio conduce a una toxicidad crónica, y puede afectar localmente al sistema respiratorio o producir cambios sistémicos que afecten gravemente al riñón, con proteinuria y anemia.

4.3. Cromo

4.3.1. Características Físicoquímicas

El cromo es un metal que ocupa el lugar 21 en abundancia entre los elementos que existen en la corteza terrestre; presenta una masa atómica de 51.996 u; con una densidad de 7.2 g/cm³.; a un punto de ebullición de 2.672 °C; a un punto de fusión de 1.857 °C ⁽³²⁾.

El cromo puede reemplazar parcialmente al aluminio o al hierro en muchos metales que le dan sus colores únicos; Porque muchas piedras preciosas deben su color a la presencia de compuestos de cromo. Los minerales adecuados para una manipulación posterior son escasos; la cromita (FeCr₂O₄) es la más importante.

El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) es un sólido rojo soluble en agua; el cromato de plomo ($PbCrO_4$) es un sólido insoluble, ampliamente utilizado como pigmento llamado cromo amarillo ⁽³²⁾.

4.3.2. Fuentes de contaminación del Cromo

El cromo se encuentra en el suelo y el aire, así como en el agua; Esto es después de que fuera lanzado por el sector industrial que usa cromo, como las industrias involucradas en la producción textil, curtido de cuero, galvanoplastia y en la fabricación de productos a base de cromo. El cromo también puede liberarse al medio ambiente quemando gas natural, petróleo o carbón.

Las principales actividades que involucran la contaminación por cromo son la minería y la industria. La extracción de cromita ($FeO \cdot Cr_2O_3$) es la fuente más obvia y puede causar las concentraciones más altas de polvo de cromo en el medio ambiente. Por lo tanto, en la industria, el cromo se utiliza principalmente para el recubrimiento de metales (cromo) con fines estéticos, decorativos y de cambio de color para diversos materiales. Además, este elemento es un factor importante en las operaciones de curtido del cuero.

Las actividades industriales y los efluentes son los principales contaminantes de los inodoros, aumentando las concentraciones de cromo por encima de los $25 \mu g / L$ ⁽³³⁾. En el suelo el cromo se puede encontrar en concentraciones de hasta $250 mg/kg$. Generalmente, se han encontrado concentraciones promedio de $125 mg / kg$, pero la contaminación por el uso de fertilizantes puede aumentarlas.

Los alimentos son la fuente ambiental más importante de cromo natural para los seres humanos. Las mayores aportaciones realizadas por otros medios como el aire y el agua, suelen deberse a la contaminación artificial, que es principalmente compatible con el cromo hexavalente. La presencia de cromo en los alimentos es muy variable, entre 20 y $600 \mu g / kg$. Hay valores de $20-50 g / kg$ en los vegetales, $20 g / kg$ en frutas, $40 g / kg$ en granos y $20-200 g / kg$ en algunos mariscos ⁽³⁴⁾.

4.3.3. Implicancias en la salud

Afecta la salud de las personas en los órganos siguientes:

- a. Las vías respiratorias: Sus efectos incluyen irritación de la membrana interna de la nariz, secreción nasal y dificultad para respirar (asma, tos, dificultad para respirar, sibilancias). Los trabajadores también han desarrollado una alergia a los compuestos de cromo, lo que puede provocar dificultad para respirar y sarpullido.
- b. El estómago e intestino delgado: La ingesta de cromo (VI) afecta principalmente al estómago y al intestino delgado (irritación y ulceración) y a la sangre (anemia). Los compuestos de cromo (III) son menos tóxicos y no parecen causar estos problemas.
- c. Cáncer: La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que los compuestos de cromo (VI) son carcinogénicos en seres humanos. En trabajadores, la inhalación de cromo (VI) ha causado cáncer del pulmón. Los estudios de poblaciones que viven en áreas con altos niveles de cromo (VI) han tenido resultados mixtos.

4.4. Plomo

4.4.1. Características Físicoquímicas

El plomo es un elemento natural que se encuentra en el grupo 14 (IV A) de la tabla periódica. Su símbolo es Pb, su número atómico es 82 y su masa es 207.2 g / cm^3 , y su estado de oxidación es 2+ y 4+. El plomo es elástico e inelástico, se funde fácilmente a 327.4 ° C ($621,3 \text{ ° F}$) y hierve a 1725 ° C (3164 ° F). Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico. Pero se disuelve lentamente en ácido nítrico. El plomo es anfótero porque forma sales de plomo a partir de ácidos y sales minerales de plomo ácido ⁽³⁵⁾.

4.4.2. Fuentes de Contaminación por Plomo

- a. Fuentes Naturales: El plomo se libera al medio ambiente a través de la actividad volcánica, la degradación natural de rocas y suelos o los incendios forestales; Por lo tanto, está presente de forma natural en la corteza terrestre con una media de 0.00002%. Así, se puede encontrar en forma de galena (PbS), carbonato de plomo (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4).

En general, cuando el plomo se extrae en forma de polvo o como vapor de huracanes o volcanes, el contenido de plomo en el aire es mayor que en el agua, porque es bajo en este líquido; a pesar de esto, según la Federación de Industrias Líderes ⁽³⁶⁾, las emisiones de origen natural son pequeñas en comparación con las producidas por la actividad humana.

- b. Fuentes Antropogénicas: Principalmente se encuentra la minería, la fabricación, el reciclaje y, en algunos países, el uso continuo de pintura que contiene plomo y gasolina. Este elemento se utiliza en muchos productos como: joyería, vidrieras, materiales para soldar, juguetes, tintes, pinturas, cosméticos, municiones, etc. La Organización Mundial de la Salud ⁽³⁷⁾ afirma que más de las tres cuartas partes del consumo mundial de plomo es compatible con la fabricación de baterías de plomo-ácido para automóviles. El agua potable que pasa por las tuberías de plomo o las soldaduras de plomo también puede contener plomo. Hoy en día, gran parte del plomo que circula en los mercados mundiales se obtiene mediante el reciclaje.

4.4.3. Implicancias en la salud

El plomo se absorbe principalmente en el intestino y esta porción aumenta con la presencia de hierro y zinc, en la deficiencia de calcio. La ingesta de plomo por parte de la población en general se estima entre 100 y 300 microgramos por día, y las principales fuentes son los alimentos y el agua; sin embargo, la absorción a través de la vía respiratoria por inhalación de vapores y partículas de polvo; es el enfoque más importante que depende del enfoque ambiental, ya sea en entornos naturales o en el lugar de trabajo ⁽³⁸⁾.

Una vez absorbido, el plomo se distribuye (Fig.1) en secciones, y el 95% se une a los glóbulos rojos, luego se distribuye al hígado, riñones, médula ósea y sistema nervioso central, luego de uno a dos meses se disemina a los huesos donde se encuentra inerte y no tóxico; Sin embargo, puede desencadenarse cuando hay inmovilidad, embarazo, hipertiroidismo, medicamentos y envejecimiento. Se excreta por la orina y heces; en menor proporción por la saliva y el sudor; mínimamente en uñas y pelo, también por semen, placenta, feto y leche ⁽³⁸⁾.

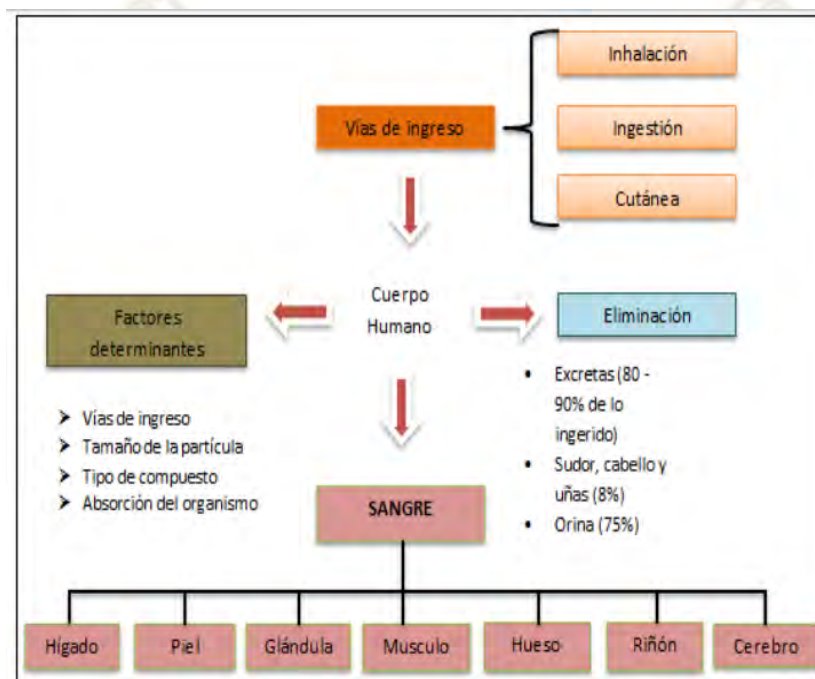


Figura 1. Vías de ingreso y eliminación de plomo del organismo humano (MINSA) ⁽³⁹⁾.

Los niños pequeños son los más vulnerables a los efectos tóxicos del plomo, que afecta principalmente al desarrollo del cerebro y del sistema nervioso. En los adultos, aumenta el riesgo de hipertensión arterial y daño renal, en mujeres embarazadas, puede causar aborto espontáneo, muerte fetal, parto prematuro, bajo peso al nacer y defectos de nacimiento leves. La alta producción de calorías en los niños hace que tengan una mayor capacidad de absorción en comparación con los adultos con la misma dieta ⁽⁴⁰⁾.

Soares ⁽⁴¹⁾ indica que los niveles de elementos tóxicos, así como elementos esenciales en la leche de vaca pasteurizada en el Vale do región Paraíba en Brasil, que se analizaron por entrada

termoeléctrica para la espectroscopia de absorción atómica, encontrado niveles de plomo en muestras de leche con un valor medio de 0.230 mg. / litro a 0.476 mg / litro, superior a los niveles y niveles específicos de cada país establecidos por el Codex Alimentarius.

La intoxicación aguda es rara y se produce por la ingestión de una sal soluble (acetato de plomo) y la inhalación de vapores de plomo de una gran cantidad de alimentos contaminados. Provoca náuseas, vómitos, dolor abdominal, estreñimiento o diarrea inicial para corregir el estreñimiento posteriormente. Puede haber una crisis hemolítica aguda que produzca anemia o hemoglobinuria ⁽⁴²⁾.

La alteración renal aparecerá con oliguria, urea elevada, proteinuria, glucosuria y fosfato elevado en la orina; Además, habrá hepatitis tóxica. También pueden producirse debilidad muscular, calambres, dolor en las extremidades y parestesia ⁽⁴³⁾.

En los adultos, la encefalopatía se presenta tardíamente con edema cerebral: dolor de cabeza intenso, somnolencia, convulsiones y coma. En los niños, esta encefalopatía aparece con irritación, convulsiones o hipertensión arterial en el interior del cráneo. En el caso de una intoxicación crónica, provoca síntomas digestivos, neuromusculares, sanguíneos, renales y del sistema nervioso central ⁽⁴⁴⁾.

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, también puede dañar el sistema reproductivo masculino, reducir el recuento de espermatozoides y aumentar el recuento anormal de espermatozoides ⁽⁴⁵⁾.

5. MEDICIÓN A TRAVÉS DEL ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE ICP-OES

5.1. Definiciones

La espectroscopia es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES; se utiliza para analizar muchos elementos simultáneamente.

Es una tecnología basada en emisión de plasma que se ha adaptado para leer múltiples elementos de una manera muy rápida y estable, es decir, las muestras se conservan bien durante el análisis y son efectivas porque muestran rápidamente los resultados de manera precisa.

La información que nos proporciona ICP-OES se nos puede presentar de dos formas, de forma cualitativa, por lo que se determina la longitud de onda, la cual se expresará en un espectro que podremos observar y cuantitativamente, que es el resultado de la radiación emitida (el número de fotones) que es proporcional al número de átomos emitidos (concentración).

Una de las principales ventajas de este método es que tiene un límite de detección bajo, es decir, puede leer trazas de metales, múltiples elementos y tiene un amplio rango de calibración, y hay poca o ninguna interferencia química (baja o nula presencia de quelantes).

5.2. Fundamento

Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES; un proceso en el que se mide la luz emitida por los átomos e iones excitados en el plasma para obtener información sobre la composición de una muestra, ICP trabaja a altas temperaturas, hay una acción por la emisión de calor y la absorción de calor, los que absorben y emiten calor son los electrones, mientras que la absorción y emisión de calor se produce hay saltos electrónicos (Fig.2) que se miden y luego se traducen en una respuesta en el ICP, el resultado se observa en la computadora.

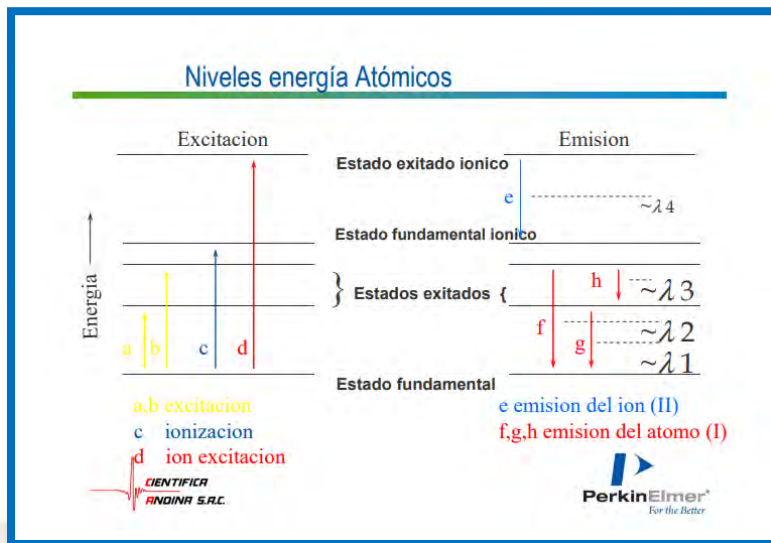


Figura 2. Producción de saltos electrónicos ⁽⁴⁶⁾

5.3. Componentes

Los componentes principales de ICP-OES son antorcha de plasma, nebulizador y policromador.

La antorcha consta de 3 tubos de cuarzo concéntricos rodeados por una bobina de inducción refrigerada por agua conectada a un generador de alta frecuencia.

En la Figura 3 se puede observar que el soplete tiene un tubo por donde entra el gas para alimentar el plasma, el segundo tubo que es el flujo adicional actúa como estabilizador, y hay un tercer tubo que proviene del nebulizador que es el tubo que pre-ingresa la muestra en miniatura.

La apertura de visualización está ubicada al nivel de la región de plasma donde la temperatura es más estable y óptima para la realización de la lectura.

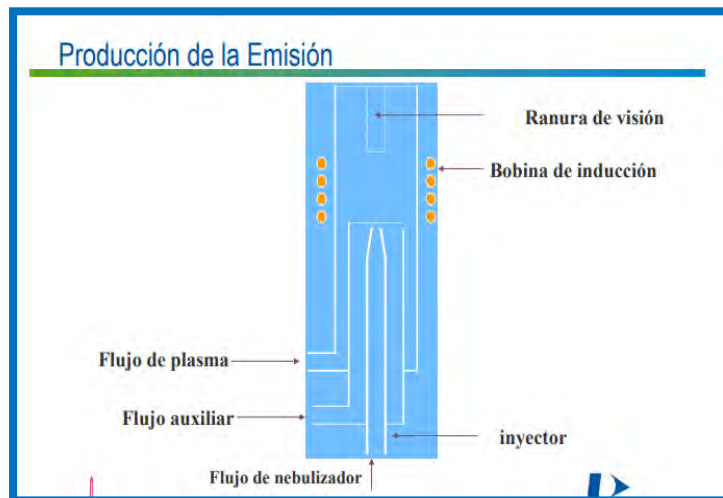


Figura 3. Flujos necesarios para emisión ⁽⁴⁶⁾

¿Cómo se crea el plasma?

El plasma se crea haciendo que Ar sea conductor sometiéndolo a una descarga eléctrica que produce electrones e iones.

En la Figura 4, observamos las etapas de formación del plasma, primero se introduce el gas Ar y se aplica radiofrecuencia a la bobina, luego ponemos una chispa eléctrica que excita los componentes del gas y genera calor a altas temperaturas y produce el plasma.

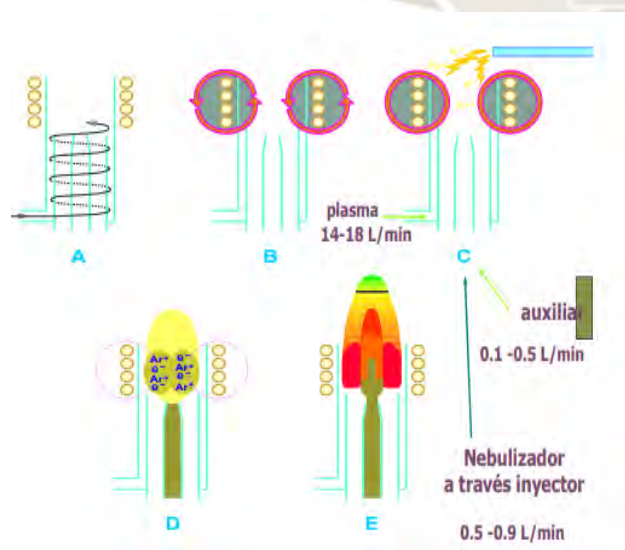


Figura 4. Etapas de la creación del plasma ⁽⁴⁶⁾

5.4. La validación y calibración del método

Se puede definir validación de un método como: “Un procedimiento para crear una base de datos a través de estudios de laboratorio que demuestren científicamente que el método analítico tiene características de desempeño (exactitud, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, sensibilidad, robustez e incertidumbre) adecuadas para cumplir con los requisitos de las aplicaciones analíticas previstas”⁽⁴⁷⁾.

Una calibración puede expresarse mediante una declaración, función, diagrama, curva o tabla. En algunos casos, puede consistir en una corrección adicional o múltiple de la señal con incertidumbre asociada⁽⁴⁸⁾.

El proceso de calibración consta de dos etapas: a. Etapa de calibración: En ella se establece el modelo que relaciona la variable dependiente (señal analítica) con la variable independiente (concentración). b. Etapa de predicción: Consiste en obtener las variables independientes, es decir, las concentraciones, de una o más muestras problema a partir del valor obtenido para la variable dependiente⁽⁴⁸⁾.

5.4.1. Parámetros para la validación del método

Son las propiedades, características o capacidades cuantificables del método que indican su grado de calidad; incluyen: exactitud, efecto de matriz, repetibilidad, reproducibilidad, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, intervalo analítico, sensibilidad, robustez. Todas estas características relacionadas con los resultados obtenibles por el método⁽⁴⁹⁾.

a) Linealidad

La linealidad es la capacidad del método analítico, durante un período de tiempo determinado, para dar una respuesta útil o resultados proporcionales a la cantidad de analito que se va a determinar en la muestra de laboratorio⁽⁵⁰⁾.

Se puede determinar procesando los resultados obtenidos en el tiempo de trabajo de nuestra curva de calibración, lo que nos da como tarea los datos de coeficiente de correlación (r), pendiente y cruce.

b) Precisión

Refleja la similitud de una serie repetible de pruebas analíticas realizadas en una muestra homogénea entre sí, y la precisión se expresa en términos de repetibilidad y reproducibilidad ⁽⁵¹⁾.

- i) Repetibilidad. Precisión en condiciones de repetición, es decir, condiciones en las que los resultados de análisis independientes se obtienen de la misma manera en elementos de análisis idénticos en el mismo laboratorio por el mismo operador utilizando el mismo equipo durante cortos períodos de tiempo. Para verificar nuestro método, realizamos 5 mediciones en las mismas condiciones (mismo operador, mismo equipo, mismo laboratorio y en un corto período de tiempo). El valor aceptable para nuestra prueba de repetibilidad se estableció como $CV < 5\%$. Para los datos estadísticos, se calcula la desviación estándar (S) y la media de las concentraciones (\bar{x}).

$$CV\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

Donde:

S= Desviación estándar

\bar{x} = Media de las concentraciones

- ii) Reproducibilidad. Son las condiciones en las que los resultados de los análisis se obtienen de la misma manera en elementos de análisis idénticos en diferentes condiciones, ya sean de laboratorio u operadores diferentes o utilizando equipos diferentes entre otros, se puede determinar mediante el parámetro Horwitz y el valor

horRat. El valor de HorRat es la razón del coeficiente de variación de las réplicas dentro del coeficiente de variación de Horwitz ⁽⁵¹⁾.

$$CV_{\text{Horwitz}} = 2^{(1-0.5 \log C)}$$

$$\text{HorRat} = \frac{CV}{CV_{\text{Horwitz}}}$$

Donde:

CV_{Horwitz} = Coeficiente de variación de Horwitz.

CV = Coeficiente de Variación de las mediciones realizadas.

C = concentración del analito expresada en g/ml.

c) Sensibilidad

Para determinar la sensibilidad del método analítico, utilizamos el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ).

- i) Límite de detección: Se puede definir como el contenido más bajo que se puede medir con un grado razonable de certeza estadística. O bien el menor contenido de analito presente que será detectado y que puede ser identificado.
- ii) Límite de cuantificación: El límite de cuantificación se refiere a la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad.

d) Exactitud

La precisión del método analítico es la proximidad entre el resultado obtenido y el valor real. La precisión debe determinarse en todo el rango especificado para el método analítico.

CAPÍTULO II

MARCO METODOLÓGICO

1. LUGAR DE EJECUCIÓN

El presente trabajo de investigación titulado determinación de los elementos químicos arsénico, cadmio, cromo y plomo por espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en leche comercializada en la ciudad de Arequipa se desarrolló en el Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la Universidad Católica de Santa María.

2. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPO

2.1. Material de vidrio

- Filtro de disco, marca Merck de nylon (0.45 μm)
- Fiola (25 ml, 100 ml)
- Micropipeta (10 μL , 25 μL)
- Pipetas (1 ml, 5 ml, 10 ml)
- Tubos de plástico con tapa
- Jeringas de plástico

2.2. Reactivos

- Ácido nítrico ultra puro marca Merck
- Ácido perclórico
- Estándar QCP-QCS-1
- Argón
- Agua ultra pura

2.3. Equipos

- Baño de aceite Memmert
- Digestor de bloque caliente Lab. Tech ED 36
- ICP-EOS Optima 8000, Perkin Elmer

2.4. Otros materiales

- Barbijo
- Guantes de látex
- Muestra (Leche)

3. PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO

3.1. Recolección de la muestra

Se procedió a la recolección de leches evaporadas las cuales fueron adquiridas en diferentes centros autorizados comprados aleatoriamente (Av. Estados Unidos, Umacollo, Av. Dolores) siendo luego debidamente identificados para ser transportados al laboratorio de Ensayo y control de calidad de la UCSM.

3.2. Preparación del blanco

En una fiola de 25 ml se coloca con ayuda de una pipeta 10 ml de HNO_3 , luego se enrasa la fiola hasta los 25 ml con agua ultra pura.

3.3. Preparación de la muestra

Se agita la leche, se coloca en un matraz, pipeteamos 0.5 ml de leche y se transfiere a un tubo de digestión, al cual se le agrega con ayuda de una pipeta, 10 ml de HNO_3 y se cierra el tubo de digestión, el cual debe permanecer tapado y en reposo por un tiempo de 24 horas.

Luego de las 24 horas se lleva el tubo de digestión debidamente rotulado dentro del digestor de bloque caliente LabTech ED36, previamente ajustamos la temperatura a 70 °C e iniciamos el programa de calefacción por un tiempo de 15 minutos, cuando nuestro digestor ha llegado a 70 °C se mantiene la muestra ahí por un periodo de 60 min tiempo en el cual la muestra empieza a tornarse clara.

Dejamos enfriar el tubo y al observar en el interior se puede ver que aún existe la presencia de grasa u otros componentes orgánicos propios de la leche, es por eso que añadimos 2 ml de HClO_4 , esto permite que la grasa existente empiece a quemarse y genera humo blanco, procedemos a colocar la muestra nuevamente en nuestro digestor a una T° de 70°C e iniciamos el programa de calefacción hasta que el humo blanco desaparezca.

Nuestra muestra ya transparente se reconstituye en una fiola y se procede a la lectura, en caso se observará aún algún tipo de partículas utilizamos las jeringas con filtro, las cuales van directamente al tubo de lectura.

3.4. Preparación de una muestra de recuperación por el método de adición de estándares.

Primero, con ayuda de una micropipeta colocamos 0.8 ml del estándar QCP-QCS-1 en una fiola de 100 ml, se agrega 0.5 ml de leche y enrasamos hasta completar el volumen con ácido nítrico y agua ultra pura.

El contenido de la fiola se vierte en el tubo de digestión, se deja en reposo por 24 horas, después de ese tiempo colocamos nuestro tubo en el digestor de bloque caliente ED36 a 70°C, y se deja el tubo por un periodo de 60 min aproximadamente.

Dejamos enfriar el tubo a temperatura ambiente y añadimos 2 ml de HClO_4 . A continuación, ponemos el tubo de digestión en la cavidad del digestor de bloque caliente ED36.

3.5. Procedimiento de lectura en el espectrómetro de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado.

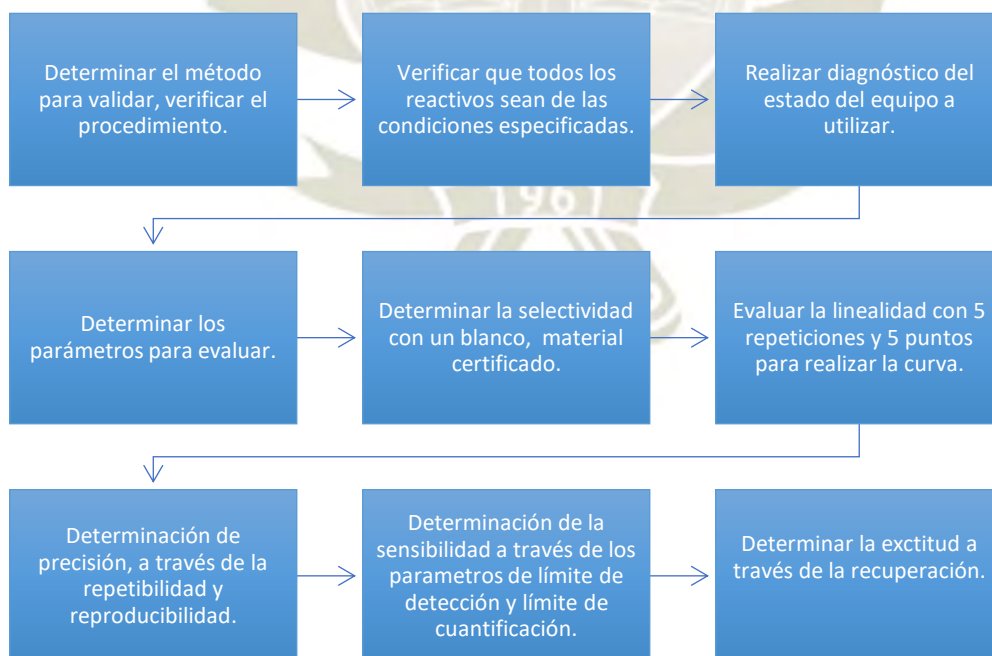
Antes de proceder a la lectura de las muestras, el equipo del laboratorio de control de calidad debe someter al espectrómetro a una verificación del lineamiento de la antorcha utilizando el BEC (Background Equivalent Concentration).

Encendemos nuestro espectrofotómetro y esperamos a que se establezca la temperatura, cuando se encuentre estable se realiza la inyección de las muestras.

Con el detector la energía que tiene la muestra se traduce en una concentración y la observamos en la computadora, con este resultado procedemos a los cálculos correspondientes.

Luego de la inyección de muestras se procede también al lavado, el cual se hace con HNO_3 y agua ultra pura.

3.6. Diagrama para el proceso de validación



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El desarrollo de la metodología para la determinación de arsénico, cromo, cadmio y plomo en leche por ICP-EOS, se realizó utilizando un patrón multielemento, el cual sirve de referencia para la determinación de diferentes iones ya que presenta una concentración conocida para cada uno. De esta manera se levantó la curva de calibración.

La metodología se realizó de acuerdo a un procedimiento ya establecido. Se aplicó algunas modificaciones con el fin de poder adecuarlo a las condiciones del laboratorio. Para realizar un análisis adecuado se necesitó garantizar que el tiempo de digestión fuera el correcto, así como la temperatura aplicada al momento de procesar la muestra. Se aseguró que desaparecieran todas las impurezas con la adición de ácido perclórico.

Otro factor a considerar es la velocidad en la que se realiza la lectura de cada muestra ya que, si al momento de realizar la medición esta se demora, podrían perder cierta concentración del elemento que se busca, considerando que algunos de estos son muy inestables como es el caso del arsénico y el plomo.

Haciendo la evaluación de los parámetros de desempeño: linealidad, sensibilidad (límite de detección, límite de cuantificación) exactitud y precisión, se comprobó que nuestro método es válido para determinar arsénico, cadmio, cromo y plomo mediante ICP-EOS.

1. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

Al principio la leche era totalmente blanca, al aplicar ácido nítrico y dejar reposar por 24 horas, sometida a calentamiento por 60 minutos la muestra empieza a tornarse clara (figura 5)



Figura 5. Leche entera, aplicación de ácido nítrico, calor y reposo por 24 horas

A continuación, se revisó las muestras, en algunas aún se vio residuos de grasa, por lo que se agregó ácido perclórico; se lleva nuevamente a temperatura de 70 °C (figura 6).



Figura 6. Aplicación de ácido perclórico a la leche

Luego de someter a calor la muestra queda totalmente transparente, en algunos casos se puede observar partículas, por lo que se pasó por una jeringa con filtro, esto nos ayuda a separarlas. (Figura 7)



Figura 7. Muestras transparentes listas para el análisis

Por último, al verificar que la muestra está totalmente transparente se continuó con la lectura correspondiente, siempre identificándolas de manera correcta (figura 8).

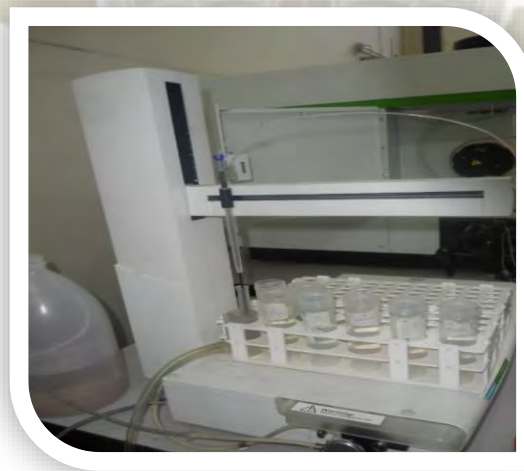


Figura 8. Lectura de muestras en ICP - EOS

2. RESULTADOS DE LINEALIDAD

El análisis se realizó en el equipo ICP-EOS Optima 8000, Perkin Elmer, para la determinación se trabajó con un estándar (QCP-QCS-1) de la marca Inorganic Ventures, a partir del cual se realizaron las soluciones estándar para levantar la curva de calibración.

En el caso del arsénico se trabajó con las concentraciones 0.02 ppm, 0.25 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm y 1.6 ppm, se realizaron 3 corridas para poder elegir la óptima, es decir, la que nos presente un valor más cercano a uno.

La corrida 1, $r=0.999660$, la 2, $r=0.999938$ y la 3, $r=0.999828$, como se dijo anteriormente se utiliza la curva que se acerque más al valor de 1. Lo que se muestra en la tabla 2, la alternativa 2 es la más adecuada; así mismo, la figura 9 muestra la correlación que existe entre la intensidad corregida vs la concentración y observamos que es lineal.

Tabla 2. Curva de calibración del arsénico

Concentración (ppm)	Intensidad corregida		
	Alternativa 1	Alternativa 2	Alternativa 3
0.02	349.1	339.7	344.4
0.25	2201.4	2295.2	2248.3
0.50	4547.3	4582.1	4564.7
1.00	8860.1	8981.1	8920.6
1.6	13589.6	14143.3	13987.8
a	100.45	162.94	107.27
b	8768.93097	8761.6325	8821.27276
r	0.999660	0.999938	0.999828

Fuente: Elaboración Propia

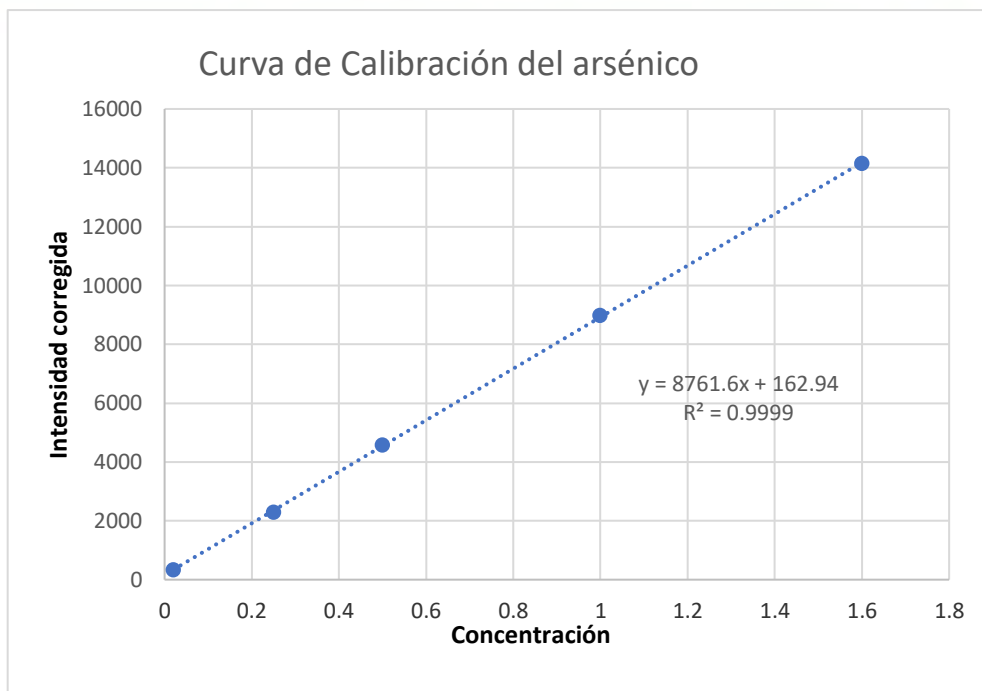


Figura 9. Gráfico de la curva de la calibración del arsénico

Para el caso del cadmio se trabajó con las concentraciones 0.02 ppm, 0.12 ppm, 0.72 ppm, 1.92 ppm y 6.9 ppm, al igual que en el arsénico.

Se realizaron 3 repeticiones las cuales dieron como resultado en la alternativa 1 un valor de $r = 0.99986$, la alternativa 2, $r=0.9994$ y la alternativa 3, $r = 0.9999$, es por eso que en el caso de la curva de calibración del cadmio se eligió la alternativa 3 que es la que presenta un valor más cercano a 1, como se puede observar en la tabla 3 , en la figura 10 la curva de calibración nos muestra la correlación que existe entre la intensidad corregida de nuestro procedimiento con la concentración se puede observar claramente que es lineal.

Tabla 3. Curva de calibración del cadmio

Concentración (ppm)	Intensidad corregida		
	Alternativa 1	Alternativa 2	Alternativa 3
0.02	1764.2	1763.85	1763.5
0.12	9735.3	9678.95	9622.6

0.72	60662.4	60564.5	60466.6
1.92	161735.4	160901.95	160068.5
6.90	615908.3	632568.3	596523.6
a	-1013.41	-675.90	-338.39
b	85624.2657	84725.8676	83827.4696
r	0.99986	0.9994	0.9999

Fuente: Elaboración Propia

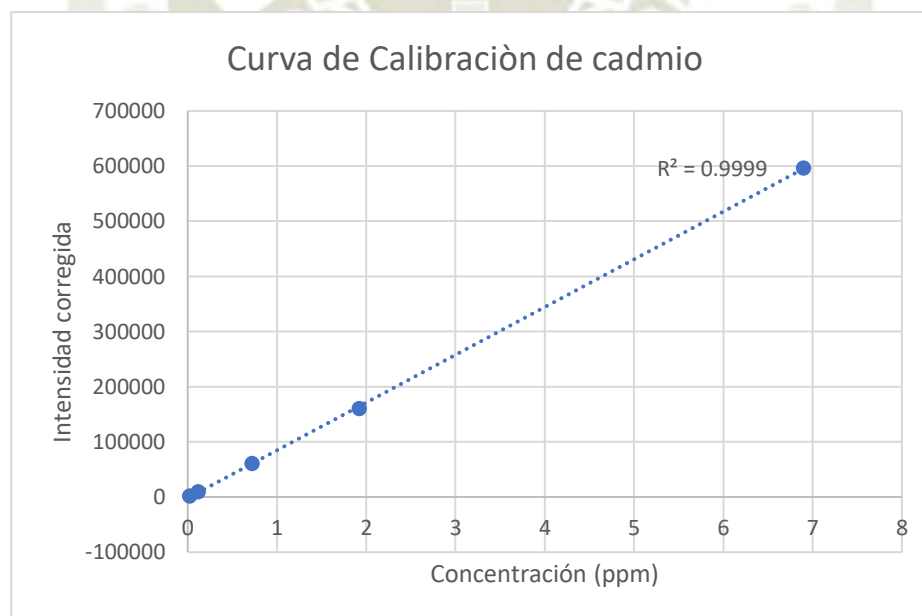


Figura 10. Gráfico de la curva de calibración del cadmio

Al realizar la curva de calibración para el cromo se obtuvieron los siguientes resultados para la alternativa 1, $r = 0.999953$, en la alternativa 2, $r = 0.999924$ y para la alternativa 3, $r = 0.999940$ esto se puede observar en la tabla 4, de acuerdo a nuestros resultados se eligió como mejor opción la alternativa número 1, así mismo en la figura 11 se ve la curva de calibración del cromo en la cual se observa la relación lineal que existe entre la intensidad corregida y la concentración de nuestros patrones.

Tabla 4. Curva de calibración del cromo

Concentración (ppm)	Intensidad corregida		
	Alternativa 1	Alternativa 2	Alternativa 3
0.02	2989.7	3000.1	2994.9
0.25	33937.3	33951.1	33944.2
0.50	67138.7	67148.7	67143.7
1.00	136016.9	136576.3	136296.6
1.5	206485.5	199585.3	203628.4
a	-369.46	-477.93	-423.69
b	136167.094	136746.296	136456.695
r	0.999953	0.999924	0.999940

Fuente: Elaboración Propia

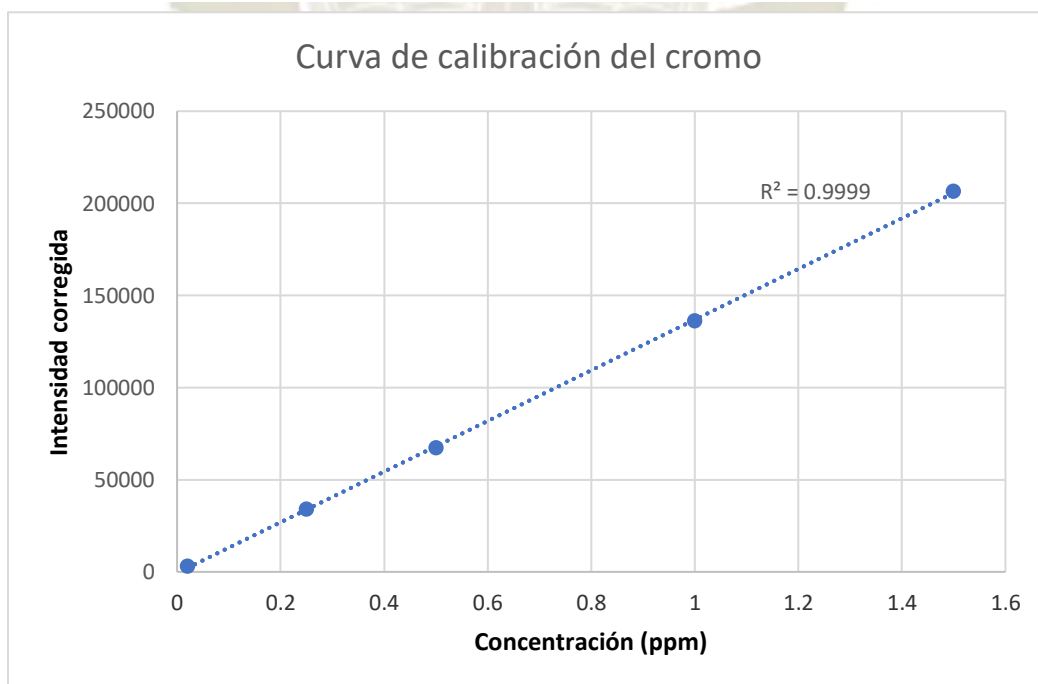


Figura 11. Gráfico de la curva de calibración del cromo

Finalmente, los resultados de la curva de calibración del plomo son; alternativa 1, $r=0.999983$; en la alternativa 2, $r=0.999953$ y en la alternativa 3, $r=0.999941$, estos resultados indican que la mejor alternativa es la número 1 ya que es la que más se acerca al número 1, esto se puede observar en la tabla 5, también se puede observarse en la figura 12 que la curva de calibración del plomo muestra la relación lineal entre la intensidad y la concentración.

Tabla 5. Curva de calibración del plomo

Concentración (ppm)	Intensidad corregida		
	Alternativa 1	Alternativa 2	Alternativa 3
0.20	927.6	936.2	931.9
1.00	4899.1	4893.2	4896.15
6.00	30151.1	30640.7	30395.9
16.00	81756.6	82489	82122.8
60.00	307166.6	314490.3	310828.45
a	-281.27	-640.01	-460.64
b	5123.8863	5248.19047	5186.03838
r	0.999983	0.999953	0.999941

Fuente: Elaboración Propia

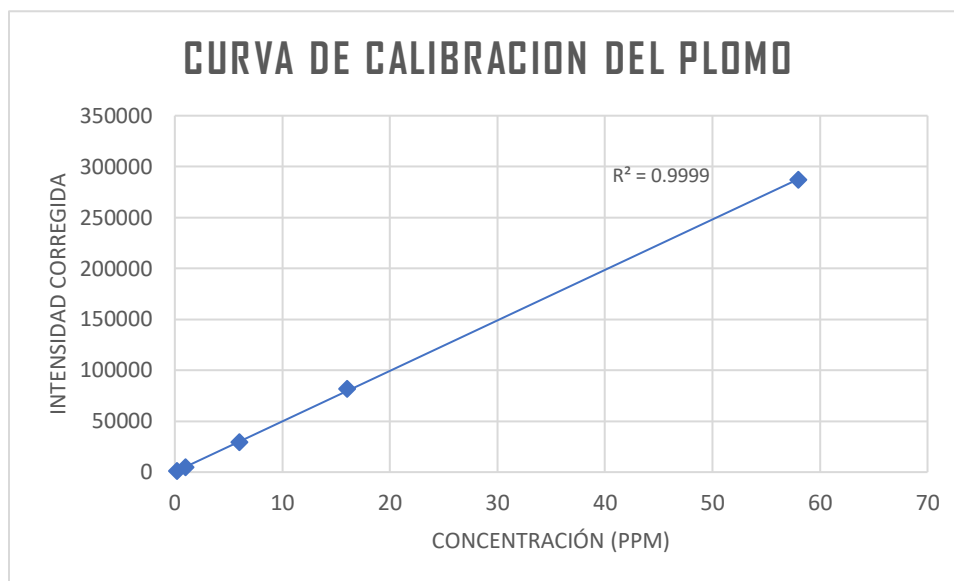


Figura 12. Gráfico de la curva de calibración del plomo

3. RESULTADO DE LA PRECISIÓN

La precisión se da en términos de repetibilidad y reproducibilidad, se observa en la tabla 6 el resultado de la repetibilidad la cual se realizó analizando 5 muestras en las mismas condiciones, para asegurar que los resultados sean óptimos se considera que nuestra desviación estándar expresada en porcentaje debe ser menor a 5 %.

Calculamos el coeficiente de variación (CV) utilizando el promedio y la desviación estándar; En la tabla 6 se evidencia los resultados, con esos datos calculamos el coeficiente de variación.

Para el caso del arsénico se obtuvo un promedio de 0.249 ppm y una desviación estándar de 0.001, con estos datos obtuvimos un coeficiente de variación de 0.46%, el cual se encuentra dentro de nuestros parámetros de referencia siendo un valor menor de 5 %.

Para el plomo se obtuvo un promedio de 0.2456 ppm y una desviación estándar de 0.00089, obtenidos estos resultados hacemos el cálculo respectivo del coeficiente de variación que fue 0.3641%, este resultado es aceptable ya que su valor es menor a 5 %.

Para el caso del cadmio obtuvimos un promedio de 0.2448 ppm y una desviación estándar de 0.00083, se aplicó la fórmula para hallar el coeficiente de variación y se obtuvo un resultado de 0.3417 %, el cual nos indica que la repetibilidad está dentro de nuestros parámetros, es decir, que tiene un valor menor al 5 %

Por último, para el cromo el promedio tiene el valor de 0.2492 ppm y desviación estándar de 0.0030 estos datos permitieron que se calcule el coeficiente de variación, siendo de 1.2171, como se puede observar en el caso del cromo el coeficiente de variación es mucho más elevado, no obstante, se considera que es un buen resultado ya que se encuentra dentro de nuestro rango de aceptación.

El procedimiento de repetibilidad en el caso de los 4 elementos se considera que se encuentran dentro de las especificaciones; es decir, su repetibilidad es aceptable.

Tabla 6.Repetibilidad

Corrida	Arsénico (0.250 ppm)	Plomo (0.250 ppm)	Cadmio (0.250 ppm)	Cromo (0.250 ppm)
1	0.249	0.246	0.246	0.253
2	0.248	0.244	0.244	0.248
3	0.25	0.246	0.245	0.251
4	0.249	0.246	0.245	0.249
5	0.247	0.246	0.244	0.245
Media	0.249	0.2456	0.2448	0.2492
Desviación Estándar	0.001	0.00089443	0.00083666	0.00303315
CV%	0.46	0.36418045	0.34177289	1.217154967

Fuente: Elaboración propia

Continuando con la precisión, falta el término de reproducibilidad, en el cual se realizó un cambio en el tiempo, es decir, se siguió el mismo procedimiento para la determinación, pero se realizó al día siguiente.

En cuanto a la evaluación de la reproducibilidad del arsénico, cadmio, cromo y plomo se hizo con un estándar de referencia para una concentración de 0.250 mg/l para cada elemento y se realizó 5 corridas.

Para este parámetro se determinó su aceptación por medio del coeficiente de variación de Horwitz y luego se determinó el índice de HorRat, el cual de acuerdo al CODEX (CAC/GL 72-2009), establece que el valor de HorRat no debe ser mayor de 2, por tanto, se fijó como valor de aceptación $HorRat < 2$.

Para los 4 elementos se utilizó la misma concentración de referencia es por eso que el valor $CV_{Horwitz}$ es el mismo para todos.

$$CV_{Horwitz} = 2^{(1-0.5 \log C)}$$

$$CV_{Horwitz} = 2^{(1-0.5 \log 0.0000025)}$$

$$CV_{Horwitz} = 19.71$$

La tabla 7 muestra el resultado del índice HorRat del arsénico es de 0.0418 por tanto este valor de reproducibilidad para el arsénico es válido.

Tabla 7. Reproducibilidad del arsénico

Corrida	Concentración del arsénico (ppm)
1	0.254
2	0.251
3	0.249
4	0.253
5	0.25

Media	0.2514
Desviación estándar	0.0020
CV%	0.8248
CV Horwitz	19.71
Factor HorRat	0.0418

Fuente: Elaboración Propia

Para medir la reproducibilidad en el elemento cadmio, se obtiene como índice de HorRat un valor de 0.0514, como se observa en la tabla 8, este resultado está dentro de nuestro valor de aceptación.

Tabla 8. Reproducibilidad del cadmio

Corrida	Concentración del cadmio (ppm)
1	0.246
2	0.251
3	0.245
4	0.249
5	0.246
Media	0.2474
Desviación estándar	0.0025
CV%	1.0145
CV Horwitz	19.71
Factor HorRat	0.0514

Fuente: Elaboración propia

Evaluando la reproducibilidad del cromo, puede observarse en la tabla 9 el siguiente resultado, el índice de HorRat tiene un valor de 0.0622, y está dentro de nuestro criterio de aceptación, por tanto, la reproducibilidad para el cromo es correcta.

Tabla 9.Reproducibilidad del cromo

Corrida	Concentración del cromo (ppm)
1	0.249
2	0.25
3	0.244
4	0.252
5	0.247
Media	0.2484
Desviación estándar	0.0030
CV%	1.2276
CV Horwitz	19.71
Factor HorRat	0.0622

Fuente: Elaboración propia

Los resultados para plomo son aceptables para reproducibilidad, se observa en la tabla 10 que este valor es de 0.0650.

Tabla 10.Reproducibilidad del plomo

Corrida	Concentración del plomo (ppm)
1	0.253
2	0.248
3	0.252

4	0.246
5	0.253
Media	0.2504
Desviación estándar	0.0032
CV%	1.2816
CV Horwitz	19.71
Factor HorRat	0.0650

Fuente: Elaboración propia

4. RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS LÍMITES

Los límites de detección (LOD) corresponden a una concentración mínima de un analito que se puede detectar. Los límites de cuantificación (LOQ) corresponden a una concentración mínima de un analito que puede medirse dentro de los límites especificados de precisión y exactitud.

En la tabla 11, se presenta el límite de detección y cuantificación para el arsénico es de 0.004 mg/l y 0.012 mg/l respectivamente, el cromo tiene un límite de detección de 0.004 mg/l y uno de cuantificación de 0.013 mg/l; en tanto que para el cadmio su LOD es de 0.006 mg/l y su LOQ es de 0.020 mg/l y plomo tiene un LOD 0.006 mg/l y un límite de cuantificación de 0.020 mg/l.

Tabla 11. Cálculos de límite de detección y límite de cuantificación de los elementos químicos

Corrida	Arsénico		Cadmio		Cromo		Plomo	
	LD (mg/l)	LQ (mg/l)	LD (mg/l)	LQ (mg/l)	LD (mg/l)	LQ (mg/l)	LD (mg/l)	LQ (mg/l)
1	0.002	0.005	0.006	0.020	0.006	0.020	0.001	0.004
2	0.005	0.017	0.006	0.020	0.001	0.002	0.027	0.090
3	0.001	0.004	0.006	0.020	0.006	0.020	0.001	0.003

4	0.002	0.005	0.006	0.020	0.001	0.003	0.001	0.003
5	0.010	0.033	0.006	0.020	0.006	0.020	0.001	0.004
x	0.004	0.012	0.006	0.020	0.004	0.013	0.006	0.020

Fuente: Elaboración propia

5. RESULTADOS DE EXACTITUD (RECUPERACIÓN)

La exactitud es un parámetro que mide el grado de concordancia entre el valor obtenido y el valor real de una determinada muestra. La exactitud se puede expresar como el porcentaje de recuperación de las cantidades adicionadas de analito a una muestra (Método de patrón añadido)

El parámetro de esta prueba es:

Exactitud
85 -115 %

En la tabla 12 observamos que el porcentaje de recuperación para el As es de 114.28 %, para el Cd de 108.10 %, para el Cr 109.58 % y para el Pb 101.91%, lo cual nos indica que nuestro procedimiento se realizó correctamente ya que todos los valores de recuperación se encuentran dentro del rango establecido.

Tabla 12. Resultados de recuperación en arsénico, cadmio, cromo y plomo

METAL	TEORICO	PRACTICO	PORCENTAJE DE RECUPERACION
As	1.600	1.400	114.28%
Cd	0.800	0.740	108.10 %
Cr	0.800	0.730	109.58%
Pb	1.600	1.570	101.91%

Fuente: Elaboración propia

6. RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO, CADMIO, CROMO Y PLOMO EN LAS LECHES

Las leches en las que se ha estudiado la concentración de As, Cd, Cr, Pb son de diferentes marcas y se comercializan en la ciudad de Arequipa, 3 de los lotes seleccionados tienen una cantidad de 5 muestras y 1 de ellas solo posee 2 muestras, las leches fueron previamente identificadas como se observa en la tabla 13.

Tabla 13. Muestras de leche

Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
5307010703	LV-2B03	PV-13341	BH 2
5332017E3	LV-1A21	PV-23441	BH-3162
52420107B1	LV-1A02	PV-12902	
53290107A3	LV-1B16	PV-12883	
52260107B3	LV-2A00	PV-23452	

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 14, se muestran los límites máximos permisibles, por metal pesado, su concentración (mg/L) y normas internacionales.

Tabla 14. Límites Máximos Permisibles - LMPs por elemento químico, concentración y norma internacional

Elemento químico	Concentración mg/l	Norma, País
Arsénico (As)	0.015	Norma Técnica Ecuatoriana – NTE
Cadmio (Cd)	0.010	Norma Técnica Rumana – NTR
Cromo (Cr)	0.105	Unión Europea
Plomo (Pb)	0.020	Codex Alimentario de la Unión Europea

Fuente: Adaptación de Chata, A. (2015) y Rodríguez, H. (2003) ⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾.

Cabe resaltar que en Perú no existe una norma específica que regule las cantidades permitidas para alimentos químicos como el arsénico, cadmio, cobre y plomo; es por eso que se tomó como referencia las normas de otros países.

Los resultados corresponden a la medición de 17 muestras con el equipo calibrado y usando el método de espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente ICP-OES.

En la tabla 15 muestro los resultados de la determinación de arsénico en las 17 muestras.

Tabla 15. Concentración de arsénico en las leches en la ciudad de Arequipa (mg/l)

N°	Muestra	mg/l	N°	Muestra	mg/l
1	5307010703	0.023	10	LV-2A00	0.025
2	5332017E3	0.021	11	PV- 13341	0.022
3	52420107B1	0.017	12	PV- 23441	0.020
4	53290107A3	0.021	13	PV-12902	0.022
5	52260107B3	0.023	14	PV-12883	0.027
6	LV- 2B03	0.021	15	PV-23452	0.023
7	LV- 1A21	0.021	16	BH 2	0.022
8	LV- 1A02	0.020	17	BH- 3162	0.025
9	LV- 1B16	0.021			

Fuente: Elaboración propia.

Así mismo, en la tabla 16 podemos observar que la cantidad promedio de arsénico en leche evaporada comercializada en la ciudad de Arequipa es de 0.022 mg/l. El 50% de los resultados se encuentran por debajo de 0.022 mg/l de Arsénico.

Se encontró que la menor concentración de arsénico es 0.017mg/l y 0.027 mg/l como la mayor concentración de arsénico.

Tabla 16. Parámetros estadísticos de los niveles de arsénico en leche evaporada

Estadístico	Valor
Muestras	17
Media	0.022 mg/l \pm 0.0022 mg/l
Mediana	0.022 mg/l
D. S.	0.0022 mg/l
C.V.	10
Rango	0.01 mg/l
Min	0.017 mg/l
Max	0.027 mg/l

Fuente: Elaboración propia

De todas las muestras testeadas, se puede observar en la figura 13, que las muestras oscilan entre los valores de 0.017 mg/l y 0.027 mg/l siendo la que más se repite es la de 0.021 mg/l, con un total de 5 muestras.

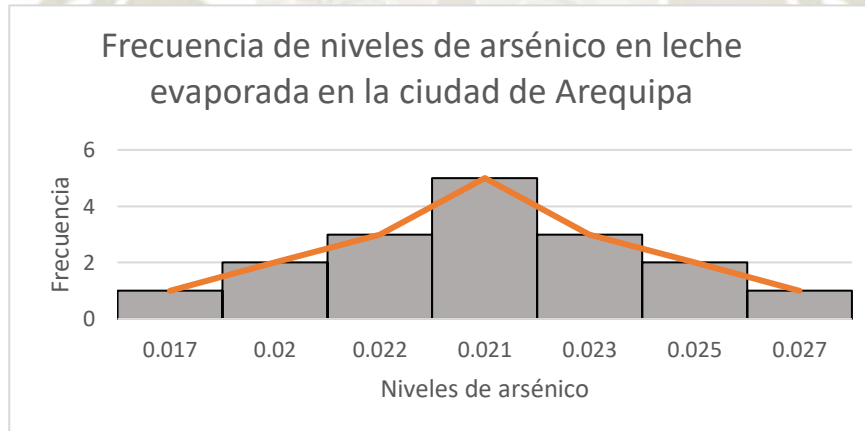


Figura 13. Frecuencia de los niveles de arsénico en leche evaporada en la ciudad de Arequipa

En la tabla 14 se presenta que el valor límite permitido para el arsénico por la norma técnica ecuatoriana es de 0.015 mg/l, en la figura 14 se muestra que todas las muestras de leche evaluadas superan el límite permitido.

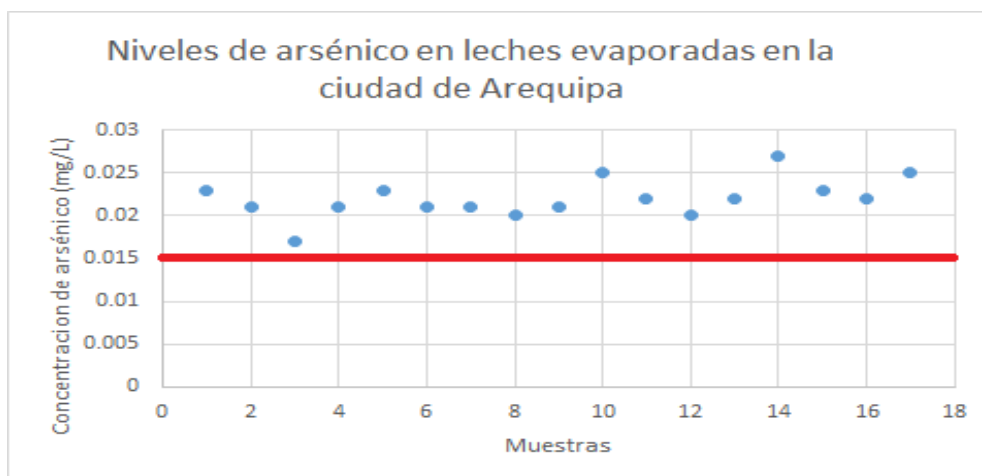


Figura 14. Niveles de arsénico en leches evaporadas en la ciudad de Arequipa vs concentración permitida

La cantidad de muestras evaluadas para el cadmio es de 17, de las cuales se muestra el resultado en la tabla 17.

Tabla 17. Concentración de cadmio en las leches evaporadas en la ciudad de Arequipa

N°	Muestra	mg/l	N°	Muestra	mg/l
1	5307010703	0.003	10	LV- 2A00	0.003
2	5332017E3	0.003	11	PV- 13341	0.003
3	52420107B1	0.003	12	PV- 23441	0.002
4	53290107A3	0.002	13	PV-12902	0.002
5	52260107B3	0.002	14	PV-12883	0.002
6	LV- 2B03	0.003	15	PV-23452	0.002
7	LV- 1A21	0.003	16	BH 2	0.02
8	LV- 1A02	0.003	17	BH- 3162	0.014
9	LV- 1B16	0.003			

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 18 se observa que la cantidad promedio de cadmio encontrado en la leche evaporada comercializada en la ciudad de Arequipa es de 0.003 mg/l. El 50% de las muestras se encuentra por encima de este valor.

Se encontró como la menor concentración un valor de 0.002 mg/l y como valor máximo 0.014 mg/l lo que indicaría que una muestra podría superar el valor máximo permitido que se enseñó en la tabla 14.

Tabla 18. Parámetros estadísticos de los niveles de cadmio en leche evaporada

Estadístico	Valor
Muestras	17
Media	0.0032 mg/l \pm 0.002 mg/l
Mediana	0.003 mg/l
D.S.	0.0028 mg/l
C.V.	87.5
Rango	0.018 mg/l
Min.	0.002 mg/l
Max.	0.02 mg/l

Fuente: Elaboración propia

De las 17 muestras se ve que los resultados (figura 15) oscilan entre 0.002 mg/l y 0.02 mg/l, el valor más frecuente es de 0.003 mg/l y 2 de las muestras tiene un valor superior al permitido mostrado en la tabla 14 siendo estos valores de 0.014 mg/l y 0.02mg/l.

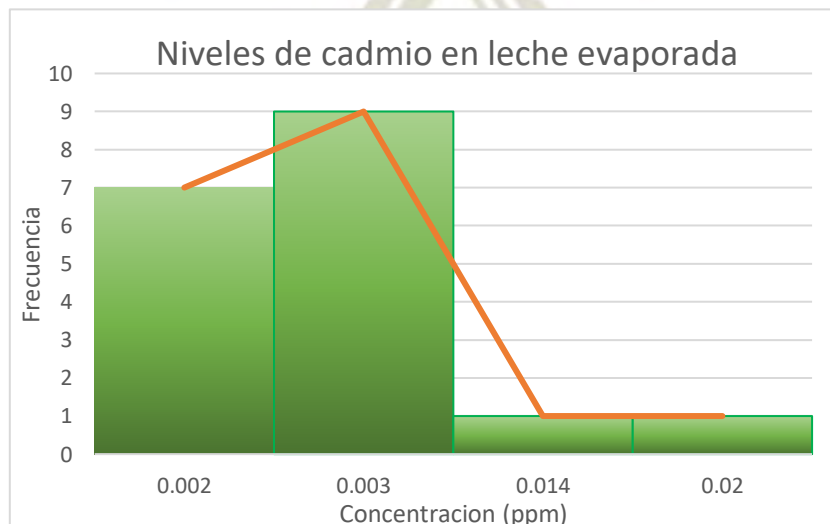


Figura 15. Frecuencia de los niveles de cadmio en leches evaporadas comercializadas en la ciudad de Arequipa

Para el caso del cadmio se muestra en la figura 16, las concentraciones presentadas por las 17 muestras, de las cuales 2 de ellas tienen un valor superior al permitido según la norma técnica de Rumanía 0.01 mg/l.

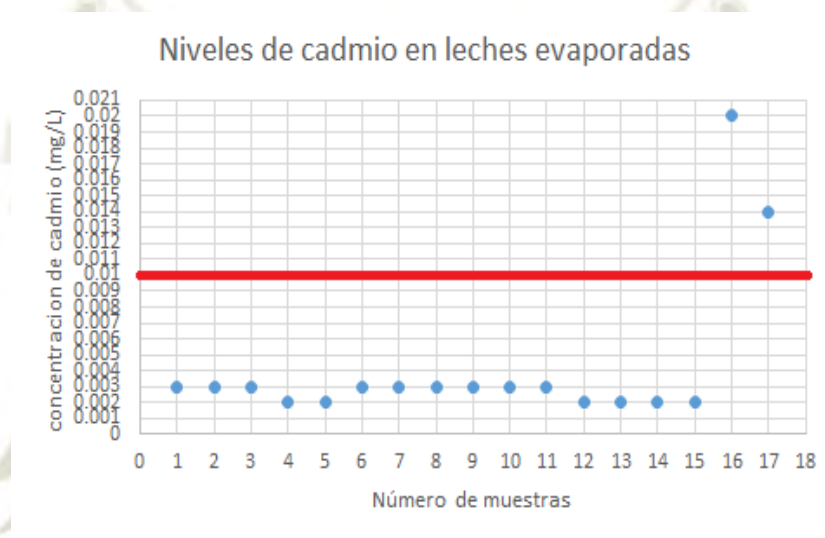


Figura 16. Niveles de cadmio en leches evaporadas vs concentración permitida

El valor máximo de concentración del metal cromo en la leche, según la Unión Europea es de 0.105 mg/l, en la tabla 19 podemos observar los resultados obtenidos son buenos.

Tabla 19. Concentración de cromo en las leches evaporadas en la ciudad de Arequipa

Nº	Muestra	mg/l	Nº	Muestra	mg/l
1	5307010703	0.003	10	LV- 2A00	0.002
2	5332017E3	0.002	11	PV- 13341	0.002
3	52420107B1	0.002	12	PV- 23441	0.003
4	53290107A3	0.003	13	PV-12902	0.002
5	52260107B3	0.013	14	PV-12883	0.002
6	LV- 2B03	0.003	15	PV-23452	0.002

7	LV- 1A21	0.002	16	BH 2	0.002
8	LV- 1A02	0.002	17	BH- 3162	0.034
9	LV- 1B16	0.008			

Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 20 se observa que las muestras del estudio en leches evaporadas comercializadas en Arequipa presentan como promedio un valor de 0.00511 mg/l.

Se encontró como valor min en concentración de cromo un valor de 0.002 mg/l y el valor máximo encontrado es de 0.034 mg/l.

Tabla 20. Valores estadísticos de los valores de cromo en leche evaporada

Estadístico	Valor
Muestras	17
Media	0.0051mg/l \pm 0.007 mg/l
Mediana	0.002 mg/l
D.S.	0.0079 mg/l
C.V.	154.9
Rango	0.032 mg/l
Min	0.002 mg/l
Max	0.034 mg/l

Fuente: Elaboración propia.

La concentración de cromo en la que se mostró más frecuencia es de 0.002 mg/l, siendo 10 muestras las que presentaron estos resultados. La concentración más elevada es de 0.034 mg/l, encontrada en una muestra (figura 17)

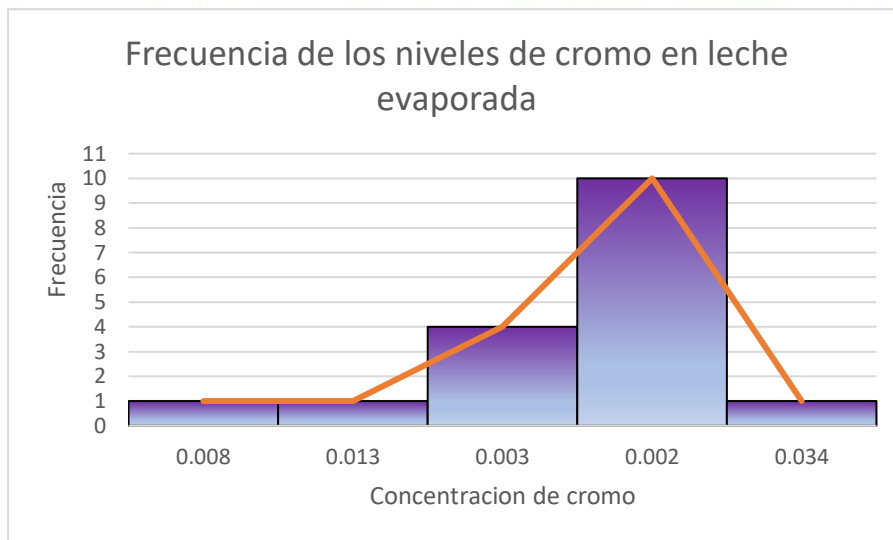


Figura 17. Frecuencia de los niveles de cromo en leche evaporada comercializada en la ciudad de Arequipa

El valor considerado como permitido en el caso del cromo es de 0.105 mg/l como se ve en la tabla 14, en la figura 18, se muestra que ninguna de las 17 muestras sobrepasa el valor permitido por la Unión Europea.

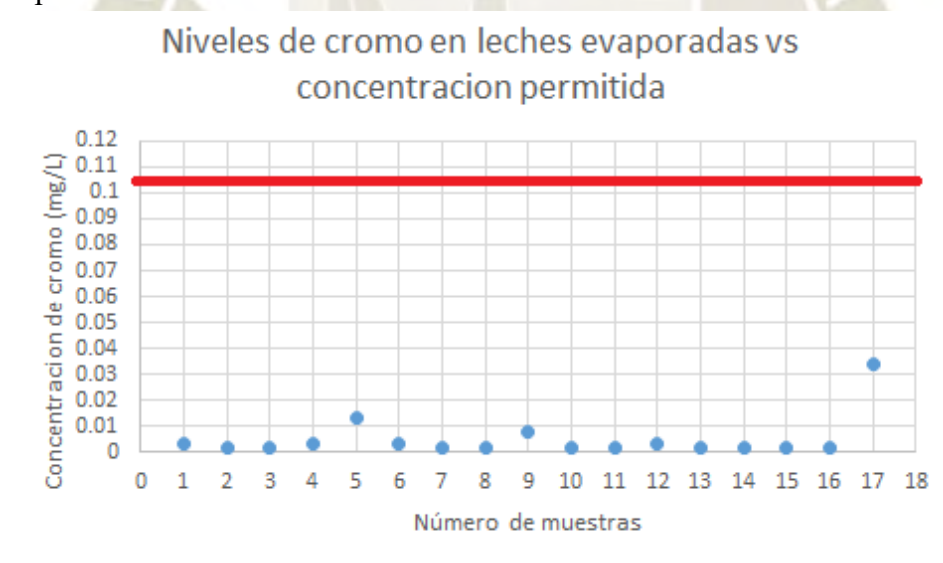


Figura 18. Niveles de concentración de cromo en leches evaporadas vs concentración permitida

Por último, en la tabla 21, podemos observar los resultados del plomo, donde se ve claramente que solo 1 de las muestras no sobrepasa el límite considerado por el Codex Alimentario de la Unión Europea como permitido 0.02 mg/l.

Tabla 21. Concentración de plomo en las leches evaporadas en la ciudad de Arequipa

N°	Muestra	mg/l	N°	Muestra	mg/l
1	5307010703	0.217	10	LV- 2A00	0.081
2	5332017E3	0.173	11	PV- 13341	0.099
3	52420107B1	0.421	12	PV- 23441	0.283
4	53290107A3	0.178	13	PV-12902	0.192
5	52260107B3	0.183	14	PV-12883	0.170
6	LV- 2B03	0.187	15	PV-23452	0.097
7	LV- 1A21	0.096	16	BH 2	0.189
8	LV- 1A02	0.321	17	BH- 3162	0.019
9	LV- 1B16	0.105			

Fuente: Elaboración propia.

Las muestras de las leches evaporadas comercializadas en la ciudad de Arequipa muestran un valor promedio que es de 0.17711 mg/l. La concentración del plomo es muy dispersa (54.99 %). Se encontró 0.421 mg/l como la mayor concentración y 0.019 mg/l como la menor concentración de plomo.

Tabla 22. Parámetros estadísticos de los valores de plomo en leches evaporadas comercializadas en Arequipa

Estadístico	Valor
Muestras	17
Media	0.1771mg/l± 0.097 mg/l
Mediana	0.178 mg/l
D.V.	0.0974 mg/l
C.V.	54.99
Rango	0.402 mg/l
Min	0.019 mg/l
Max	0.421 mg/l

Fuente: Elaboración propia.

En el caso del plomo, no se puede presentar un cuadro de frecuencia ya que, de las 17 muestras procesadas, ninguna de ellas tiene un valor repetitivo.

Así mismo, en la figura 19 la comparación de los niveles de plomo encontrados en las leches comercializadas en Arequipa vs la concentración permitida que es brindada por la Codex Alimentario de la Unión Europea 0.02 mg/l, en el cuadro se evidencia que casi todas las muestras sobre pasan y por mucho este valor, la única que no pasa este límite es la leche que muestra una concentración de 0.019 mg/l, sin embargo, el valor está demasiado cerca de que se considera ya, una concentración perjudicial para la salud.

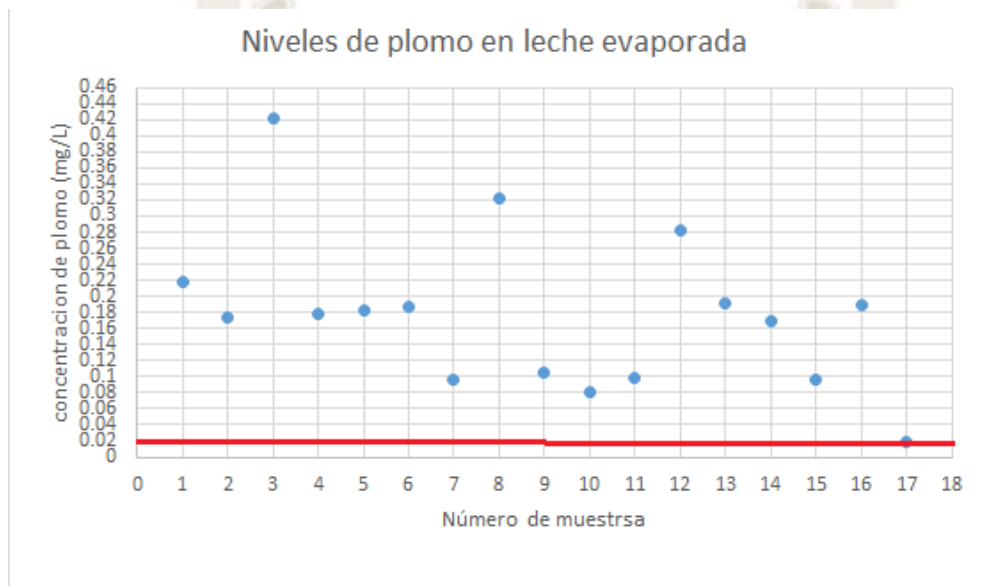


Figura 19. Niveles de concentración en leches evaporadas comercializadas en Arequipa vs concentración permitida

7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Los datos obtenidos a través de la medición de las leches evaporadas comercializadas en la ciudad de Arequipa fueron llevados a la hoja de cálculo de Microsoft Excel para su análisis. Se realizó la prueba t de Student.

7.1. Contrastación de hipótesis

7.1.1. Hipótesis 1 (Arsénico)

A. Datos

Datos de los niveles de arsénico en leche evaporada distribuida en la ciudad de Arequipa, 2021, contenidos en la tabla 15.

B. Planteamiento de la hipótesis

$$H_0: mAs \leq 0.015 \text{ mg/l}$$

La concentración promedio del arsénico presente en las leches evaporadas distribuidas en la ciudad de Arequipa no sobrepasan los límites máximos establecidos por la norma técnica ecuatoriana.

$$H_1: mAs > 0.015 \text{ mg/l}$$

La concentración promedio del arsénico presente en la leche evaporada distribuida en la ciudad de Arequipa sobrepasa los límites máximos permisibles establecidos por la norma técnica ecuatoriana.

C. Cálculo de la prueba estadística (t de Student para una muestra)

Dado que se desconoce la varianza de la población, la estadística de la prueba se obtiene de la siguiente ecuación.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{S/\sqrt{n}}$$

Donde: \bar{x} = promedio

μ_0 = media poblacional

S = desviación estándar

n = número de datos

D. Regla de Decisión

Cuando H_0 es verdadero, la estadística de prueba sigue una distribución t de Student con $n-1$ grados de libertad.

Si $\alpha = 0.05$, $gl = 16$ y la prueba es unilateral, el valor crítico de t es +1.746. Si a partir de los datos se calcula un valor de t que sea mayor o igual a +1.746, entonces se rechaza la hipótesis nula.

E. Cálculo de la prueba estadística (t de Student para una muestra)

Tabla 23. Datos de t de Student para arsénico

Dato Estadístico	Valor
Media	0.022 ppm \pm 0.002 ppm
D. S.	0.0022
Varianza	0.00000525
Grados de libertad	16
t experimental	12.5962
t teórico	2.1199
p valor	5.07933E-10
Número de datos	17

Fuente: Elaboración propia

F. Decisión estadística

Dado que el valor calculado de la estadística de prueba ($t = 12.5962$) excede el valor crítico de t ($t = 1.746$), se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis de investigación.

7.1.2. Hipótesis 2 (Cadmio)

A. Datos

Datos de los niveles de cadmio en leche evaporada distribuida en la ciudad de Arequipa, 2021, contenidos en la tabla 16.

B. Planteamiento de la hipótesis

$$H_0: mCd \leq 0.01 \text{ mg/l}$$

La concentración promedio del cadmio presente en las leches evaporadas distribuidas en la ciudad de Arequipa no sobrepasan los límites máximos establecidos por la Norma de Rumania.

$$H_1: mCd > 0.01 \text{ mg/l}$$

La concentración promedio del cadmio presente en la leche evaporada distribuida en la ciudad de Arequipa sobrepasa los límites máximos permisibles establecidos por la Norma de Rumanía.

C. Cálculo de la prueba estadística (t de Student para una muestra)

Dado que se desconoce la varianza de la población, la estadística de la prueba se obtiene de la siguiente ecuación.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{S/\sqrt{n}}$$

Donde: \bar{x} = promedio

μ_0 = media poblacional

S = desviación estándar

n = número de datos

D. Regla de Decisión

Cuando H_0 es verdadero, la estadística de prueba sigue una distribución t de Student con $n-1$ grados de libertad.

Si $\alpha = 0.05$, $gl = 16$ y la prueba es unilateral, el valor crítico de t es +1.746. Si a partir de los datos se calcula un valor de t que sea mayor o igual a +1.746, entonces se rechaza la hipótesis nula.

E. Cálculo de la prueba estadística (t de Student para una muestra)

Tabla 24. Datos de t de Student para cadmio

Datos Estadísticos	Valor
Media	0.00429 ppm + 0.0049 ppm
D.S.	0.00492 ppm
Varianza	2.42206e-05
Grados de libertad	16
t experimental	-4.7802
t teórico	2.1199
p valor	0.0001
Número de datos	17

Fuente: Elaboración propia.

F. Decisión estadística

Dado que el valor calculado de la estadística de prueba ($t = -4.7802$) no excede el valor crítico de t ($t = 1.746$), no se rechaza la hipótesis nula.

7.1.3. Hipótesis 3 (Cromo)

A. Datos

Datos de los niveles de cromo en leche evaporada distribuida en la ciudad de Arequipa, 2021, contenidos en la tabla 18.

B. Planteamiento de la hipótesis

$$H_0: mCr \leq 0.105 \text{mg/l}$$

La concentración promedio del cromo presente en las leches evaporadas distribuidas en la ciudad de Arequipa no sobrepasan los límites máximos establecidos por la Unión Europea.

$$H_1: mCr > 0.105 \text{ mg/l}$$

La concentración promedio del cromo presente en la leche evaporada distribuida en la ciudad de Arequipa sobrepasa los límites máximos permisibles establecidos por la Unión Europea.

C. Cálculo de la prueba estadística (t de Student para una muestra)

Dado que se desconoce la varianza de la población, la estadística de la prueba se obtiene de la siguiente ecuación.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{S/\sqrt{n}}$$

Donde:

\bar{x} = promedio

μ_0 = media poblacional

S = desviación estándar

n = número de datos

D. Regla de Decisión

Cuando H_0 es verdadero, la estadística de prueba sigue una distribución t de Student con $n-1$ grados de libertad.

Si $\alpha = 0.05$, $gl = 16$ y la prueba es unilateral, el valor crítico de t es +1.746. Si a partir de los datos se calcula un valor de t que sea mayor o igual a +1.746, entonces se rechaza la hipótesis nula.

E. Cálculo de la prueba estadística (t de Student para una muestra)

Tabla 25. Datos de t de Student para cromo

Datos Estadísticos	Valor
Media	0.005117 ppm + 0.0079 ppm
D.S.	0.0079 ppm
Varianza	6.37353e-05
Grados de Libertad	16
t experimental	-51.5849
t teórico	2.1199
p valor	1.60319e-19
Número de datos	17

Fuente: Elaboración propia.

F. Decisión estadística

Dado que el valor calculado de la estadística de prueba ($t = -51.5849$) no excede el valor crítico de t ($t = 1.746$), no se rechaza la hipótesis nula.

7.1.4. Hipótesis 4 (Plomo)

A. Datos

Datos de los niveles de plomo en leche evaporada distribuida en la ciudad de Arequipa, 2021, contenidos en la tabla 19.

B. Planteamiento de la hipótesis

$H_0: mPb \leq 0.02 \text{ mg/l}$

La concentración promedio del plomo presente en las leches evaporadas distribuidas en la ciudad de Arequipa no sobrepasan los límites máximos establecidos por la Unión Europea.

$H_1: mPb > 0.02 \text{ mg/l}$

La concentración promedio del plomo presente en la leche evaporada distribuida en la ciudad de Arequipa sobrepasa los límites máximos permisibles establecidos por la Unión Europea.

C. Cálculo de la prueba estadística (t de Student para una muestra)

Dado que se desconoce la varianza de la población, la estadística de la prueba se obtiene de la siguiente ecuación.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{S/\sqrt{n}}$$

Donde: \bar{x} = promedio

μ_0 = media poblacional

S = desviación estándar

n = número de datos

D. Regla de Decisión

Cuando H_0 es verdadero, la estadística de prueba sigue una distribución t de Student con $n-1$ grados de libertad.

Si $\alpha = 0.05$, $gl = 16$ y la prueba es unilateral, el valor crítico de t es +1.746. Si a partir de los datos se calcula un valor de t que sea mayor o igual a +1.746, entonces se rechaza la hipótesis nula.

E. Cálculo de la prueba estadística (t de Student para una muestra)

Tabla 26. Datos de t de Student para plomo

Datos Estadísticos	Valor
Media	0.17711 ppm \pm 0.0974 ppm
D.S	0.0974 ppm
Varianza	0.0095
Grados de Libertad	16
t experimental	6.6444
t teórico	2.1199
p valor	0.9999
Número de datos	17

Fuente: Elaboración propia

F. Decisión estadística

Dado que el valor calculado de la estadística de prueba ($t = 6.6444$) excede el valor crítico de t ($t = 1.746$), se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis de investigación.

CONCLUSIONES

1. Se validó la técnica de espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) considerando los parámetros de linealidad, sensibilidad, precisión y exactitud, se puede concluir que nuestro método es lineal, sensible, preciso y exacto.
2. La cuantificación de los elementos químicos cadmio, cromo en las leches evaporadas distribuidas en Arequipa son inferiores al límite máximo permitido en todos los casos; en tanto que, en el caso del arsénico y el plomo, el promedio presenta concentraciones que superan el límite establecido.
3. El promedio de concentración del arsénico es de 0.022 mg/l valor que supera el límite máximo permitido por la norma técnica ecuatoriana (0.015 mg/l). El nivel promedio del cadmio es de 0.003 mg/l este es un valor que no sobrepasa los límites permitidos por la norma técnica rumana (0.01 mg/l), en tanto el cromo tampoco supera el valor máximo permitido que nos da la unión europea (0.105 mg/l) ya que el valor promedio de la concentración es de 0.005 mg/l. Para el plomo el valor máximo permitido es de 0.02 mg/l y tenemos un promedio de 0.1771 mg/l lo cual es un resultado alarmante ya que supera por mucho el valor permitido.

SUGERENCIAS

1. Realizar un seguimiento de control de la contaminación ambiental y de los elementos químicos que afectan los alimentos.
2. Se recomienda principalmente realizar análisis de determinación de elementos químicos dañinos para la salud en lo que se refiere a la materia prima y también al producto terminado antes de que salga a la venta.
3. Desarrollar investigación a nivel nacional e internacional de elementos químicos y otras sustancias tóxicas para la salud a nivel de pre y post grado hacia los lugares donde habitan los animales productores de leche, ya que a través de la alimentación es donde ellos adquieren estos metales que al final son de consumo humano.
4. Desarrollar líneas de investigación en la formación profesional vinculados con sustancias tóxicas que contaminan los alimentos, en estudiantes vinculados con la salud.
5. Al conocer que el plomo es uno de los metales que más daño hace a la salud y que nos encontramos muy expuestos, ya que la leche es de consumo masivo, se podría realizar análisis en sangre a las personas para determinar los valores reales de exposición.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Sánchez, F. (2015). La leche: principios de técnica lechera. México: Pearson Educación
- (2) Tamayo, (2016)
- (3) Harvatine et al. (2009). Avances recientes en la regulación de la síntesis de grasas lácteas. *Animal*.
- (4) García, et.al. (2012). Grasa y proteína de la leche de vaca: componentes, síntesis y modificación. *Archivos de zootecnia* N°. 63. Mexico: Universidad Autónoma Metropolitana
- (5) Revilla, A. Tecnología de la leche. Costa Rica; Instituto Interamerica de Cooperacion para la Agricultura; 2008.
- (6) Barrera, J. Determinación de Vida Útil de la Leche Cruda Envasada y Después Pasteurizada (LTLT) vs. Leches Pasteurizadas y Envasadas por Procedimientos Tradicionales. Chile: Universidad Austral de Chile. 2012.
- (7) Preston, A. Calidad en la producción pecuaria: Nutrición de rumiantes. Cali: CONDRIT. 2016
- (8) Ferraro, D. Concepto de calidad de leche. su importancia para la calidad del producto final y para la salud del consumidor. Disponible en: <http://www.aprocal.com.ar>
- (9) Ministerio de Agricultura. Calidad de la leche: Cambios organolépticos y nutricionales producidos por los tratamientos térmicos durante el procesamiento de la leche. Disponible en: <http://www.infolactea.com> 2009.
- (10) Pereira J., et.al. Determinación de metales en muestras de leche en polvo para la nutrición de adultos y niños después de una combustión enfocada en microondas. *Rev micro quimi* 2013; 109(2): 29–35
- (11) Comisión del Codex Alimentarius (CCA). Plan estrategia 2014-2019. Organización Mundial de la Salud. [consultado 17 may 2019]. Disponible en: <http://www.fao.org/3/a-i3826s.pdf>
- (12) Acosta N., et. al. Identificación de riesgos químicos asociados al consumo de leche cruda bovina en Colombia. Ministerio de salud y Protección Social., Unidad de Evaluación de Riesgos para la Inocuidad de los Alimentos UERIA. Instituto Nacional de Salud INS . Colombia; 2014
- (13) Bigucu, et.al. El efecto del factor ambiental son las composiciones de metales pesados y minerales de la leche cruda y de los simples de agua. Facultad de Agricultura de Tekirdaq 2016; 13 (4): 6-70.

- (14) Meshref, A., et.al. Metales pesados y niveles de oligoelementos en leche y productos lácteos. *Medida de los alimentos*; 2015; 37(8): 381-388.
- (15) Licataa P., et.al. Niveles de metales “tóxicos” y “esenciales” en muestras de Leche bovina procedente de diversas explotaciones lecheras de Calabria. *Rev. Environment International, Italia*, 2004; 30 (1): 1-6.
- (16) Gonzales, J. Metales pesados en carne y leche y certificación para la Unión Europea (UE). León, España: Universidad de León; 2016.
- (17) Londoño L., Londoño P. y Muñoz F. I. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal *Biología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2016; 14(2): 145-153
- (18) Peláez M., Bustamante J. y Gómez E. Presencia de cadmio y plomo en suelos y su bioacumulación en tejidos vegetales en especies de *Brachiaria* en el Magdalena Medio colombiano. *Rev Luna Azul*, 2016; 74(43): 82-101. [consultado 15 may 2019]: Disponible en: <http://200.21.104.25/lunazul/index.php?>
- (19) Gonzales, J. Metales pesados en carne y leche y certificación para la Unión Europea (UE). León, España: Universidad de León; 2016.
- (20) INACAL DIRECTORIO DE LABORATORIOS ACREDITADOS [INTERNET] [CONSULTADO 10 SETIEMBRE 2021] Disponible en: [https://www.inacal.gob.pe/repositorioaps/data/1/1/4/jer/acreditados/files/LAB.%20DE%20ENSAYO%20Directorio-de-Laboratorios-de-Ensayo-Rev.718-%20\(07%20de%20setiembre-2021\).pdf](https://www.inacal.gob.pe/repositorioaps/data/1/1/4/jer/acreditados/files/LAB.%20DE%20ENSAYO%20Directorio-de-Laboratorios-de-Ensayo-Rev.718-%20(07%20de%20setiembre-2021).pdf)
- (21) Gascó, et.al. VI Congreso Nacional de Medio Ambiente “Riesgos sobre la salud y cambios ambientales. Madrid; 2015.
- (22) Petrucci R, et.al. *Química general*. Madrid; 2003.
- (23) Londoño L., Londoño P. y Muñoz F. I. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal *Biología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2016; 14(2): 145-153
- (24) Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO/OMS). *Inocuidad en los alimentos*. Inocuidad en los alimentos; 2016.
- (25) Moreno M. *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana*. Madrid. McGraw Hill; 2009.
- (26) Petrucci R, et.al. *Química general*. Madrid; 2003.

- (27) Gutiérrez A. Concentración de metales pesados en leche cruda de vaca en la provincia de León, España [Tesis Doctoral]. Área de Publicaciones. Universidad de León España 2010.
- (28) Sánchez. G. Ecotoxicología del Cadmio- Riesgo para la salud de la utilización de suelos ricos en cadmio. [Tesis de pregrado]. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense. Madrid; 2016.
- (29) Davila Olano, C. (2017). Determinación de plomo y cadmio en jugos de naranja (citrus sinensis) expendidos de forma ambulatoria en el paradero Villa El Sol - Los Olivos – periodo octubre 2016 – enero 2017. [Tesis de pregrado]. Lima Perú: Universidad Wiener.
- (30) Pérez P, Azcona. M. Los efectos del cadmio en la salud Rev Especialid Méd-Quirúr. 2012; 17(3): 199-205 México: Instituto de Seguridad y Servicios Sociales de los Trabajadores del Estado México.
- (31) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). Resúmenes de Salud Pública - Cadmio (Cadmium). Atlanta; 2016.
- (32) Tapia, J. Fuentes de Contaminación por Cromo. Chile: Instituto de Química de Recursos Naturales. Universidad de Talca, Talca. [consultado 15 mayo 2019]. Disponible en: <https://es.scribd.com/doc>
- (33) Tapia J. “Evaluación de la contaminación por cromo en un sistema fluvial de Chile Central: Una propuesta para la disminución en su origen”. [Tesis Doctoral]. Centro EULA, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- (34) Tapia, J. Fuentes de Contaminación por Cromo. Chile: Instituto de Química de Recursos Naturales. Universidad de Talca, Talca. [consultado 15 mayo 2019]. Disponible en: <https://es.scribd.com/doc>
- (35) Ayala, Flor. “Determinación cuantitativa de plomo y cadmio en jugos de naranja expendidas por vendedores ambulantes en Lima Metropolitana durante el Periodo Junio – Setiembre 2014” [Tesis pregrado]. Lima.
- (36) Unión de Industrias del Plomo. Fuentes, niveles y desplazamientos del plomo en el medio ambiente. Madrid; 2012.
- (37) Organización Mundial de la Salud. Intoxicación por plomo y salud. Estados Unidos, Setiembre 2016.
- (38) Lamas. C. Intoxica por exposición y consumo de metales como: Plomo, cadmio y arsénico. Madrid: Ediciones Días de Santos; 2015.

- (39) Organización Mundial de la Salud/Minsa. Intoxicación por plomo y salud. Estados Unidos, Setiembre 2016.
- (40) Granada J. y Moreno A. Intoxicación por plomo: Síntomas, diagnósticos y tratamiento. Univ. Méd. Bogotá.; 53(2): 199-207. Colombia; 2012
- (41) Soares V. Determination of nutritional and toxic elements in pasteurized bovine milk from Vale do Paraiba region (Brazil). Food Control. 2010; 31(21):45–49
- (42) Moreno M. Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana. Madrid. McGraw Hill; 2009.
- (43) Londoño Franco, L. Presencia de metales pesados en hatos lecheros de los municipios de San Pedro y Entreríos, Antioquia, Colombia. España: Universidad de León; 2015.
- (44) Unknown. El Arsenico y otros metales: Riesgos para la salud 2015[consultado 15 may 2019]
- (45) Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO/OMS). Inocuidad en los alimentos. Inocuidad en los alimentos; 2016.
- (46) Guía de presentación para UCSM de Espectroscopia por emisión de plasma inductivamente acoplado.
- (47) Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO/OMS). Inocuidad en los alimentos. Inocuidad en los alimentos; 2016.
- (48) Villareal. Validación de Métodos de Ensayo y Estimación de la incertidumbre de medida. Curso – Taller dictado por el DPEC; 2012
- (49) Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico. Marzo 2008.
- (50) Calpena cac, escribano e Fernández, validación de métodos analíticos farmacia clínica 1991.
- (51) Arias Gonzales, Luisa. “Validación de un método analítico para la cuantificación de vitamina A en alimentos, por cromatografía líquida de alta resolución y su determinación en guayaba fresa” 2014 [Tesis pregrado]. Guatemala.
- (52) Unión Europea. Contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios. [consultado 18 may 2019] Disponible en: <http://plaguicidas.comercio.es> febrero 2019
- (53) Presencia de Metales Pesados (Hg, As, Pb y Cd) En Agua y Leche En la Cuenca del Rio Coata. Puno, Perú: Universidad Nacional del Altiplano
- (54) Rodríguez, H. (2003). Determinación de presencia y concentración de metales pesados en leche bronca. Tesis de Licenciatura. León, México.: Universidad Autónoma de Nuevo León.