



UNIVERSIDAD TÉCNICA DEL NORTE

FACULTAD DE INGENIERÍA EN CIENCIAS AGROPECUARIAS Y AMBIENTALES

CARRERA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

“ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS PRINCIPALES RUBROS AGRÍCOLAS DE LA PROVINCIA DE IMBABURA”

Autor: Bryan Andrés Guzmán García

Directora del trabajo de titulación: Ing. Rosario del Carmen Espín Valladares, MSc.

Comité Lector:

Ing. Marco Lara, MSc

Ing. Marcelo Albuja, MSc

Ing. Doris Chalampunte, MSc

Año de investigación: 2019

Lugar de investigación: La fase de campo incluyó las provincias de Ibarra, Antonio Ante, Otavalo y Pimampiro de la provincia de Imbabura. Y la fase experimental se realizó en el laboratorio de Análisis Físico Químico y Microbiológico de la Universidad Técnica del Norte.

Beneficiarios: Asociación Llacta Pura

HOJA DE VIDA



Apellidos: Guzmán García

Nombres: Bryan Andrés

C. Ciudadanía: 0401870852

Teléfono convencional: (06) 2 558251

Teléfono celular: 0989169973

Correo electrónico: gbryan692@gmail.com

Dirección: Av. 13 de abril 4-84 e Ibarra

Año: 27 de febrero del 2019

REGISTRO BIBLIOGRÁFICO

BRYAN ANDRÉS GUZMÁN GARCÍA

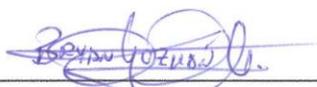
“ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS PRINCIPALES RUBROS AGRÍCOLAS DE LA PROVINCIA DE IMBABURA” / TRABAJO DE GRADO como Ingeniero Agroindustrial, Universidad Técnica del Norte, Carrera de Ingeniería Agroindustrial, Ibarra. Ec. febrero 2019. 118p.

DIRECTORA: Ing. Rosario del Carmen Espín Valladares, MSc

En la presente investigación se determinó la concentración de metales pesados en los principales rubros agrícolas de la Asociación Llacta Pura de la provincia de Imbabura, de acuerdo a los resultados se recomienda que las autoridades locales y organismos nacionales que tengan la competencia en el ámbito agrícola actúen en esta temática para un mayor control e implementación de las medidas necesarias y asegurar que los productos alimenticios que se consumen no representen riesgo en cuanto al nivel de metales pesados u otras sustancias que contengan.

Ibarra, 27 de febrero del 2019

AUTOR



Bryan Andrés Guzmán García

DIRECTORA



Ing. Rosario del Carmen Espín Valladares, MSc

“ESTUDIO DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS PRINCIPALES RUBROS AGRÍCOLAS DE LA ASOCIACIÓN LLACTA PURA DE LA PROVINCIA DE IMBABURA”

Bryan Guzmán*, Rosario Espín, Marco Lara, Marcelo Albuja y Doris Chalampunte

*Ingeniería Agroindustrial/Facultad de Ingeniería en Ciencias Agropecuarias y Ambientales/ Universidad Técnica del Norte/Ibarra, Ecuador

*Autor responsable: gbryan@692gmail.com

Resumen

Las prácticas de cultivo tradicionales utilizan comúnmente agroquímicos y plaguicidas que generalmente ocasiona la presencia de metales pesados en los rubros agrícolas. El objetivo de la presente investigación se centró en estudiar la concentración de metales pesados (plomo, cadmio, cobre, zinc y manganeso) en los principales rubros agrícolas producidos por la Asociación Llacta Pura en cuatro cantones: Ibarra, Antonio Ante, Otavalo y Pimampiro de la provincia de Imbabura. En campo se recolectaron las muestras de frutas y hortalizas de tomate de árbol (*Solanum betaceum*), papa (*Solanum tuberosum*), brócoli (*Brassica oleraceae*), tomate riñón (*Solanum lycopersicum*), zanahoria amarilla (*Daucus carota*), acelga (*Beta vulgaris*) y pimienta (*Capsicum annum*), mientras que en el laboratorio se realizó la determinación de la concentración mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. Las muestras analizadas dieron como resultado niveles altos de concentración de Pb (2.64 mg/kg) y Cd (11.10 mg/kg) en la papa, procedentes de los cantones de Ibarra y Pimampiro, superando los límites máximos permisibles de estos contaminantes en los alimentos establecidos por las normativas internacionales de la OMS, Codex Alimentarius y la Unión Europea. Los altos niveles de metales pesados radican principalmente, que pueden ser

acumulados en los cultivos por medio del agua y suelo. En referencia a los elementos (cobre, zinc y manganeso) se concluye que las concentraciones detectadas más altas de cobre se encuentran en la papa (20.39 mg/kg) procedente del cantón Antonio Ante, el zinc (155.75 mg/kg) y manganeso (165.52 mg/kg) en la acelga de Ibarra y Pimampiro, datos que indican la necesidad de tener una estricta vigilancia en el ámbito productivo.

Palabras clave: prácticas de cultivo, concentración, espectrofotometría, límites máximos permisibles.

Abstract

Traditional farming practices commonly use agrochemicals and pesticides, which generally causes the presence of heavy metals in agricultural products. The objective of this investigation was to study the concentration of heavy metals (lead, cadmium, copper, zinc and manganese) in the main agricultural products produced by the Llacta Pura Association in four cantons: Ibarra, Antonio Ante, Otavalo and Pimampiro from the province of Imbabura. In the field Fruits and vegetables samples were collected of tree tomato (*Solanum betaceum*), potato (*Solanum tuberosum*), broccoli (*Brassica oleraceae*), tomato

(*Solanum lycopersicum*), yellow carrot (*Daucus carota*), chard (*Beta vulgaris*) and pepper (*Capsicum annum*), while at the laboratory the determination of the metals concentration was carried out by the flame atomic absorption spectrophotometry technique. Results showed high concentrations levels of Pb (2.64 mg/kg) and Cd (11.10 mg/kg) in the potato from the Ibarra and Pimampiro cantons, exceeding the maximum permissible limits of these contaminants in food established by international regulations of the WHO, Codex Alimentarius and the European Union. The high levels of metals were

Introducción

La producción agrícola mundial, así como la de Ecuador, se encuentran expuestas a la contaminación por metales, mismos que están distribuidos en el medio ambiente de forma natural, formando parte de la corteza terrestre y de los ciclos naturales tanto de naturaleza geológica como biológica (Rueda, Rodríguez y Madriñán, 2011; Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2013). Las prácticas agrícolas en la actualidad involucran un amplio uso de agroquímicos y, en algunos casos, descontrolada dosificación (Moreno, García y Chaparro, 2016). Las aplicaciones sucesivas de agroquímicos que contienen impurezas de metales pesados, como plomo, cadmio, zinc y manganeso, conllevan a la formación de depósitos y de residuos en los alimentos cosechados en las zonas expuestas a los desequilibrios ambientales, involucrados en estas acciones (Huang, Pan, Wu, Han y Chen, 2014).

Los metales pesados han sido encontrados en los alimentos y provienen de diversas fuentes como: suelo contaminado, lodos residuales, fertilizantes químicos y plaguicidas. La presencia de metales pesados en alimentos, resultan de vital

mainly explained due to the capacity of been by the water and soil factors. In reference to the elements (copper, zinc and manganese) it was concluded that the highest detected concentrations of copper are found in potato (20.39 mg/kg) from Antonio Ante; zinc (155.75 mg/kg) and manganese (165.52 mg/kg) in the chard of Ibarra and Pimampiro. This data indicates the need to have a strict surveillance in the productive and food sector.

Keywords: agricultural practices, concentration, spectrophotometry maximum permissible limits.

importancia debido a que la contaminación afecta a la cadena alimenticia involucrada y ocasiona daños en la salud de organismos y del ser humano (Ayala y Romero, 2013; Jaimes, Marrugo y Severiche, 2014).

Estudios a nivel mundial han demostrado que el consumo de frutas y vegetales es la principal forma de exposición de los humanos a los metales pesados (Moreno, García y Chaparro, 2016; Reyes, Vergara, Torres, Díaz y González, 2016). El Ecuador a medida que se va industrializando, también se ha ido contaminando a tal punto de llegar a sobrepasar los límites permisibles, haciendo que contaminantes como los metales se bioacumulen en los cultivos a lo largo de las cadenas alimentarias (De Armas y Castro, 2007).

En la actualidad existe escasa o nula información relacionada con el contenido de metales pesados en frutas y hortalizas que se cultivan y expenden en las distintas ciudades del Ecuador (Ayala y Romero, 2013; Fiallos, 2017). Así, el objetivo de esta investigación fue estudiar la concentración de metales pesados en los principales rubros agrícolas cultivados por la Asociación Lacta Pura en la provincia de Imbabura, de

esta manera resulta interesante e indispensable conocer y analizar la situación de dicha asociación que permita implementar nuevas estrategias de producción, debido a que las frutas y hortalizas constituyen la materia prima para su industrialización y a la vez son destinadas para el consumo humano como productos frescos.

Materiales y métodos

Caracterización del área de estudio

La fase de campo de la presente investigación se realizó en cuatro cantones de la provincia de Imbabura: Ibarra, Antonio Ante, Otavalo y Pimampiro donde los productores de la Asociación Lacta Pura cultivan los diferentes rubros agrícolas como se detalla en la Figura 1. Esta etapa se desarrolló en 57 parcelas de producción de los cultivos de dicha asociación.

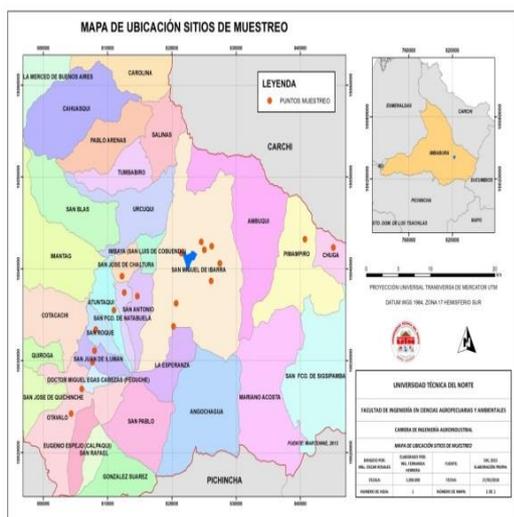


Figura 1. Mapa de ubicación de los sectores de muestreo

Materiales

Los materiales que se utilizaron fueron clasificados en material experimental, de laboratorio, equipos y reactivos, se indican en la Tabla 1.

Tabla 1.

Materiales

Material experimental	Material de laboratorio
- Papa (<i>Solanum tuberosum</i>)	- Pipetas volumétricas 5ml, 10 ml
- Tomate de árbol (<i>Solanum betaceum</i>)	- Cápsulas de porcelana
- Tomate riñón (<i>Solanum lycopersicum</i>)	- Balones volumétricos 50 ml, 100 ml, 250 ml, 2000 ml
- Brócoli (<i>Brassica oleracea</i>)	- Recipientes plásticos 100 ml, 250 ml
- Zanahoria amarilla (<i>Daucus carota</i>)	- Viales de digestión 100 ml
- Acelga (<i>Beta vulgaris</i>)	- Frascos de vidrio ámbar 250 ml
- Pimiento (<i>Capsicum annum</i>)	
Equipos	Reactivos
- Triturador	- Agua destilada
- Balanza analítica (MRC, Modelo ASB-310-C2-V2)	- Agua tipo I (ultrapura)
- Estufa de secado (Mettler)	- Ácido nítrico libre de metales (HNO ₃)
- Digestor microondas (Milestone, Modelo Start D)	Soluciones estándar certificadas de metales: plomo (Fisher Chemical), cadmio (Accu-Standard), cobre (Accu-Standard), zinc (Lobal Chemie) y manganeso (Lobal Chemie)
- Espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer, Modelo AAnalyst 400)	- Gas Acetileno – Aire

Fase 1: Muestreo de rubros agrícolas

El muestreo de los principales rubros agrícolas: frutas y hortalizas se realizó entre enero a marzo de 2018, etapa en la que se encontraron en cosecha. Para ello se aplicó la norma NTE INEN 1750 y estándares de Agrocalidad, en cada parcela se tomó una muestra representativa de 1kg para hortalizas pequeñas (pimiento), de 2kg para frutas y hortalizas medianas (tomate de árbol, papa, tomate riñón, zanahoria amarilla, acelga) y de 10 unidades para

hortalizas varias (brócoli), aplicando el muestreo aleatorio estratificado simple con la finalidad de que tengan un mayor grado de homogeneidad y la misma probabilidad de ser incluidas en la muestra (INEN, 1994; AGROCALIDAD, 2016), donde se obtuvo un total de 40 muestras (Tabla 2).

Tabla 2.

Muestras de rubros agrícolas

Cantón	Sector	Muestra
Ibarra	San Cristóbal	Brócoli
	Cachipamba	Papa
	Poglloncungu	Acelga
	San Antonio	Tomate riñón
	Chirihuasi	Tomate de árbol
	Rumipamba	Papa
	San José de Cacho	Papa
	Naranjito	Acelga
	Manzano	Acelga
	Guarangui	Tomate de árbol
		Papa
		Zanahoria amarilla
		Acelga
		Pimiento
Antonio Ante	Cerotal	Papa
		Brócoli
		Acelga
		Pimiento
	San Roque	Tomate de árbol
		Papa
		Tomate de árbol
	San Francisco de Natabuela	Tomate de árbol
	San José de Chaltura	Tomate de árbol
	Otavalo	Guanansi
		Acelga
Imbabuela alto		Zanahoria amarilla
Ilumán bajo		Tomate de árbol
Pimampiro	Pinsaqui	Papa
	Quinchuqui	Acelga
	El Inca	Tomate de árbol
		Papa
		Acelga
	Buenos Aires	Brócoli

	Tomate riñón
	Zanahoria amarilla
	Pimiento
El Sitio	Tomate de árbol
	Tomate riñón
	Zanahoria amarilla
	Pimiento

Luego se procedió a limpiar la tierra de su superficie y se guardó en bolsas de polietileno con cierre ziploc previamente etiquetada de forma que ni el aire, precipitación o humedad modifiquen las condiciones normales de su ambiente natural en las que deben llegar al laboratorio. Para su conservación se guardaron en contenedores para reducir al máximo la posible biodegradación (MAGAP; AGROCALIDAD, 2017). Se llevaron al laboratorio de Análisis Físico, Químico y Microbiológico de la Universidad Técnica del Norte para su pretratamiento y/o acondicionamiento.

En algunos casos las frutas y hortalizas no se encontraban listas para cosechar y existían diferencias en cuanto a la variabilidad de especies sembradas en cada uno de los sectores. Por lo tanto, no se colectaron el mismo número de rubros agrícolas.

Fase 2: Preparación, digestión y análisis de las muestras

Para analizar cada uno de los metales pesados (plomo, cadmio, cobre, zinc y manganeso) en los diferentes productos agrícolas como procedimiento previo se requiere en primera instancia el acondicionamiento de la muestra de acuerdo al método oficial de la AOAC 999.10 (Métodos Oficiales de Análisis de Productos Químicos Internacionales, 2005) y la FAO (Masson, 1997).

Se siguió el mismo procedimiento analítico para todas las muestras tomadas de los rubros agrícolas (Figura 2).

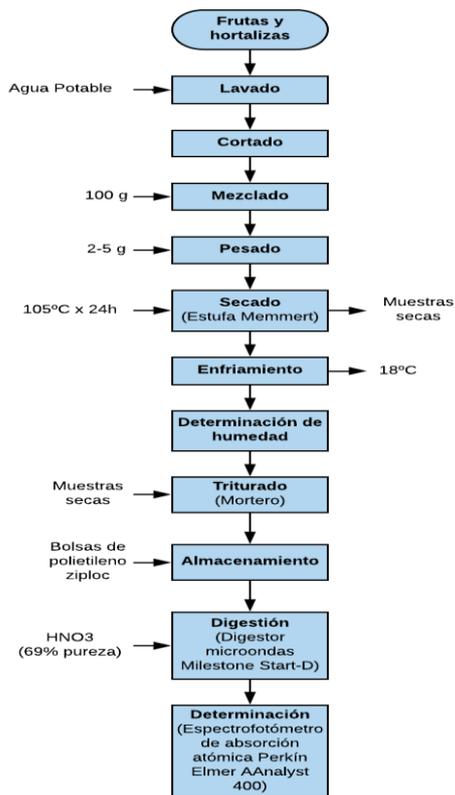


Figura 2. Flujograma del procedimiento analítico

Las partes comestibles de las frutas y hortalizas se lavaron cuidadosamente con agua destilada, siguiendo el mismo procedimiento que se utiliza para su consumo con el objeto de retirar la mayor parte de la tierra. Luego se cortaron en pedazos pequeños (5cm x 3cm) para reducir su tamaño y facilitar su mezclado. Aproximadamente 100g de muestra fresca se mezclaron en un triturador. De aquí se pesaron (2 – 5 g) de las muestras en una balanza analítica marca MRC, modelo ASB-310-C2-V2, la muestra estuvo contenida en la cápsula de porcelana con el objeto de determinar el contenido de humedad aplicando el método oficial 925.10 de la AOAC (Métodos Oficiales de Análisis de Químicos Internacionales, 1990).

Las muestras tomadas de los rubros agrícolas fueron secadas en el laboratorio, aplicando el método oficial 999.10 de la AOAC (Métodos Oficiales de Análisis de Productos Químicos Internacionales, 2005) y la FAO (Masson, 1997), a una temperatura de 105°C durante 24 horas en una estufa marca Memmert. Al final del secado las cápsulas se dejaron enfriar en un desecador a temperatura ambiente (18°C), se tomó su peso y se procedió a determinar el contenido de humedad mediante la ecuación propuesta por la NTE INEN 1996 (INEN, 2012)

Las muestras una vez secas se trituraron en un mortero con la ayuda de un pistilo para reducirlas a un menor tamaño considerando este procedimiento como acondicionamiento previo a la digestión de las muestras. Posterior a esto se requiere un proceso de digestión que tiene como objeto principal la descomposición total de la materia orgánica de la muestra para obtener una solución que contenga todos los elementos inorgánicos objeto de estudio (García, et al. 2006; Terán, 2016).

La digestión se realizó en un digestor microondas marca Milestone Start-D. Para la utilización del digestor, se establecieron varias condiciones en relación a: tiempo, temperatura interna del vial de digestión y temperatura externa del sistema del digestor. Esto con el objeto de analizar con cuál de ellas se obtiene mejores resultados del proceso de digestión mismo que favorecerá la posterior determinación de los metales en estudio; se tomó como datos constantes la potencia (1000 W) y presión (45 bar).

Según el estudio realizado por Terán (2016) el ácido nítrico (HNO₃) como disgregante permite que la muestra se digiera completamente. Mientras que la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA) (1996) manifiesta que la adición de este reactivo antes de la digestión puede permitir una mejor oxidación de los

componentes de la muestra orgánica, lo que favorecerá resultados más precisos, por estos motivos la digestión se realizó con ácido nítrico (HNO₃) libre de metales de pureza al 69% que cumple con la función de mineralizar la muestra para facilitar la posterior determinación de los elementos en el espectrofotómetro de absorción atómica, dejando un blanco en cada preparación con la finalidad de evitar la contaminación de las muestras.

Determinación de la concentración

La concentración de metales pesados se determinó mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (equipo Perkin Elmer, Modelo AAnalyst 400). Se aplicó el método oficial 999.10 de la AOAC para plomo, cadmio, cobre, zinc y manganeso en alimentos por vía húmeda asistida por digestor microondas (Métodos Oficiales de Análisis de Productos Químicos Internacionales, 2005). Las condiciones analíticas recomendadas para la determinación de cada metal por se encuentran detalladas en la Tabla 3.

Tabla 3.

Condiciones analíticas para la determinación de metales pesados

M	LO (nm)	H (min)	RR	CC	CS	LL
Pb	283.31	2.7/1.35	0.43	0.18	8	10
Cd	228.80	2.7/135	1	0.01	0.5	1
Cu	324.75	2.7/0.8	1	0.0025	1.3	1.6
Zn	213.86	2.7/1.8	1	0.006	0.3	0.75
Mn	279.48	1.8/0.6	1	0.016	1	0.6

Fuente: (Equipo Perkin Elmer, 2018). Las letras significan M (Metal), LO (Longitud de onda), H (Hendidura), RR (Ruido relativo), CC (Carácter concentrado), Control de sensibilidad (CS – mg/L), LL (Límite linear – mg/L).

El método de espectrofotometría de absorción atómica por llama (FASS) consistió en determinar concentraciones conocidas del metal de una absorbancia determinada, misma que fue directamente proporcional a las concentraciones del metal a partir de la concentración de 1000

mg/L de estándares certificados de cada uno de los metales se preparó una solución de 100 ml de concentración conocida de acuerdo a las recomendaciones del equipo, enseguida se prepararon cinco patrones con un blanco de calibración, en un rango de concentración para plomo de (1-10 mg/L), zinc de (0,1-0,7 mg/L), manganeso de (0,1-0,6 mg/L), cadmio y cobre de (0,1-1 mg/L) en agua tipo I con una matriz similar a la de la muestra.

A continuación, se elaboró una curva de calibración de cada metal graficando absorbancia en función de la concentración, donde se utilizó el límite linear para: plomo (Pb=10 mg/L), cadmio (Cd=1 mg/L), cobre (Cu=1,6 mg/L), zinc (Zn= 0,75 mg/L) y manganeso (Mn=0,6 mg/L).

Según menciona Dosal y Villanueva (2008), el coeficiente de correlación mayor a 0,98 es considerado como criterio de aceptación de la linealidad a partir de la curva de calibración; donde los valores de los coeficientes de correlación calculados para cada uno de los metales justifican el uso de las mismas por la linealidad exhibida como indica la norma AOAC 999.11 y otros autores (Vásquez, Ocando, Torres, Rodríguez y Granadillo, 2000) y se detalla en la Tabla 4.

Tabla 4.

Coeficientes de correlación para metales pesados

Metales	Curva de calibración	Coefficiente de correlación lineal (R ²)	LD (mg/L)
Pb	$y = 0.0180 x + 0.0024$	0.998380	0.0012
Cd	$y = 0.0263 x + 0.0011$	0.986898	0.0024
Cu	$y = 0.0104 x + 0.0010$	0.981010	0.0012
Zn	$y = 0.0301 x + 0.0006$	0.995088	0.0015
Mn	$y = 0.0256 x + 0.0011$	0.993108	0.0015

X y Y representan la concentración del analito (mg/L) y la absorbancia, respectivamente. LD = Límite de detección, definido como tres veces la desviación estándar del blanco.

Debido a la naturaleza de la investigación, para la comparación de los resultados se determinó el grado de concentración de metales pesados presentes en los rubros agrícolas. La media de los datos obtenidos de las concentraciones de los metales se presenta en gráficos de barras realizadas mediante el programa de Microsoft Excel, los mismos que permiten comparar las concentraciones de estos metales de acuerdo con los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por las normativas internacionales de la OMS, FAO, Codex Alimentarius y Unión Europea en cuanto a los metales en estudio.

Resultados y discusión

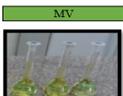
Identificación de las condiciones de digestión

Tras la recopilación de información en cuanto a las condiciones de digestión, tipos de disolventes o disgregantes y otros factores se identificó las mejores condiciones en esta fase previa a la determinación de las concentraciones de metales pesados mediante FASS.

Tabla 5.

Aplicación de las diferentes condiciones de digestión en los principales rubros agrícolas.

Ensayo	Tiempo (min)	Temp. interna (°C)	Temp. externa (°C)	Aspecto del digerido
				CT AV LV MV
1	15	200°C	110°C	<div style="text-align: center;">CT</div> 
2	7.5	200°C	110°C	<div style="text-align: center;">AV</div> 

3	7.5	180°C	120°C	<div style="text-align: center;">LV</div> 
4	7.5	220°C	100°C	<div style="text-align: center;">MV</div> 

Se tomó como datos constantes la potencia (1000W) y presión (45bar). La escala representa el aspecto del digerido: claro y transparente (CT), altamente amarillo verdoso (AV), ligeramente verde (LV), medianamente verde (MV).

Partiendo de los resultados obtenidos, en cuanto a la aplicación de las diferentes condiciones establecidas para cada ensayo en consideración al tiempo, temperatura interna del vial de digestión, temperatura externa del digestor, así como aspectos de coloración obtenidos, las condiciones realizadas en el ensayo 1 resultaron ser adecuadas en la digestión de muestras de rubros agrícolas para el análisis espectrofotométrico. Se obtuvo un digestado de aspecto claro y transparente en la mayoría de las muestras de rubros agrícolas estudiados, como se indica en la Tabla 5, lo que permite evidenciar que gran parte de la materia orgánica fue destruida durante ese tiempo. Condiciones que resultan favorables para la determinación de los metales pesados (Fuentes, 2017).

Del estudio realizado por Brito, De la Cruz y López (2011) en la localidad de Tabasco-México, en el proceso pertinente a la digestión de muestras por microondas, concuerda con la presente investigación en el aspecto de obtener una solución de color claro, que según las condiciones del ensayo 1 bajo este parámetro resultan ser las adecuadas.

Determinación de la concentración de metales pesados (Pb, Cd, Cu, Zn y Mn)

Los resultados obtenidos en los análisis de: plomo y cadmio por FASS se encuentran en la tabla 6 y como se puede observar son

diferentes para todas las determinaciones en todos los sitios de muestreo.

Tabla 6.

Medias de la concentración de metales pesados de rubros agrícolas en peso fresco (mg/kg)

Cantón	Muestra	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)
Ibarra	Brócoli	-	3.43	7.45	63.09	34.65
	Papa	1.67	-	9.17	67.37	102.26
	Acelga	0.80	3.68	7.00	23.20	99.54
	Tomate riñón	-	-	4.29	22.16	24.77
	Tomate de árbol	0.72	-	13.87	26.76	80.58
	Papa	2.64	-	16.03	46.58	94.80
	Papa	2.18	-	11.67	43.80	89.15
	Acelga	1.19	-	12.65	58.99	81.43
	Acelga	1.16	-	17.41	155.75	156.53
	Tomate de árbol	-	6.89	12.30	37.33	60.86
	Papa	0.34	10.37	8.04	57.32	83.07
	Zanahoria amarilla	0.21	4.69	7.40	45.69	44.94
	Acelga	0.11	4.58	13.96	74.96	113.83
	Pimiento	-	3.21	8.00	25.31	43.32
	Antonio Ante	Papa	-	7.23	14.25	53.42
Brócoli		-	5.70	8.36	86.81	55.14
Acelga		-	3.46	11.48	47.04	56.70
Pimiento		-	2.77	7.60	28.61	28.21
Tomate de árbol		-	3.89	18.91	45.58	47.86
Papa		-	5.89	20.39	56.16	57.70
Tomate de árbol		-	7.95	16.30	58.01	59.21
Tomate de árbol	0.78	7.27	13.12	44.99	72.68	
Otavalo	Brócoli	-	4.45	6.92	58.23	35.79
	Acelga	-	2.85	14.61	45.81	44.09
	Zanahoria amarilla	0.17	7.88	8.26	56.07	81.88
	Tomate de árbol	0.34	5.70	14.86	38.31	59.99
	Papa	0.09	4.38	4.87	25.58	32.35
Pimampiro	Acelga	-	4.12	11.97	57.33	80.61
	Tomate de árbol	0.27	3.85	15.71	34.96	73.56
	Papa	-	11.10	15.18	55.03	117.93
	Acelga	1.04	4.64	15.24	47.03	165.52
	Brócoli	1.55	-	6.92	68.19	65.08
	Tomate riñón	0.75	3.11	4.12	15.02	34.04
	Zanahoria amarilla	0.32	4.30	4.94	19.38	40.29
	Pimiento	0.93	3.81	10.06	22.32	40.41
	Tomate de árbol	1.36	7.53	15.49	32.62	73.53
	Tomate riñón	0.56	2.96	5.00	21.92	32.81
Zanahoria amarilla	1.30	5.55	4.87	22.47	70.50	
Pimiento	0.34	2.87	6.33	18.30	30.20	

Límite de detección para plomo (< 0.03 mg/kg) y cadmio (< 0.08 mg/kg). -: datos obtenidos por debajo del límite de detección.

Partiendo de los resultados obtenidos, la media de las concentraciones de plomo tomadas en los cuatro cantones donde cultiva la Asociación Llacta Pura se encontraron por debajo del límite de detección < 0,03 mg/kg los siguientes rubros: brócoli (*Brassica oleraceae*), tomate riñón (*Solanum lycopersicum*), tomate de árbol (*Solanum betaceum*), papa

(*Solanum tuberosum*), pimiento (*Capsicum annuum*) y acelga (*Beta vulgaris*).

En el caso del cadmio los rubros que se encontraron por debajo del límite de detección < 0,08 mg/kg fueron: papa (*Solanum tuberosum*), tomate riñón (*Solanum lycopersicum*), tomate de árbol (*Solanum betaceum*), acelga (*Beta vulgaris*) y brócoli (*Brassica oleraceae*), con valores que no fueron detectados por el equipo de FASS. Por lo que, para muestras con muy bajos contenidos de estos metales, según el estudio de Rodríguez Alfaro (2012) debe emplearse un equipo de mayor sensibilidad como el espectrofotómetro de absorción atómica por horno de grafito (GFASS) o el de absorción atómica con plasma acoplado.

La confiabilidad de los resultados obtenidos se fundamenta en la aplicación analítica por espectrofotometría de absorción atómica para identificar la concentración de los metales pesados en los rubros vegetativos de la Asociación Llacta Pura y la seguridad del análisis instrumental cuantitativo de las muestras desarrolladas en el laboratorio, determinado por el nivel aceptable de calidad, bajo los principios de la ISO 3534-2:1995 sobre control estadístico de calidad en referencia a los términos relativos a la especificidad del proceso investigativo, los resultados de las observaciones, propiedades que permitieron identificar la cuantificación de los metales con características cuantitativas.

De acuerdo a la OMS y la FAO (2013), los límites máximos permisibles de metales pesados en hortalizas y vegetales en general no deben ser excedidos para que no representen riesgos en la salud humana. Los alimentos aptos para el consumo deben seguir controles de calidad periódicos para identificar contaminantes como metales pesados que representan riesgo tóxico para la salud humana, generando información importante para los controles de las autoridades y los consumidores y estableciendo parámetros beneficiosos para

la salud en relación al valor nutricional que son fuente de proteínas y otros nutrientes.

Comparación de los resultados con las normativas internacionales

La OMS, FAO, el Codex Alimentarius y la Unión Europea no establecen límites máximos permisibles que regulen el contenido máximo en frutas y hortalizas de cobre, zinc y manganeso, ya que no se encuentran contemplados (Codex Alimentarius, FAO y OMS, 1995; Unión Europea, 2006).

Tabla 7. Cumplimiento de las normas internacionales OMS, FAO, Codex Alimentarius y la Unión Europea sobre metales pesados en frutas y hortalizas

Concentración (mg/kg) en peso fresco (n=39)		
	Pb	Cd
Concentraciones encontradas en las frutas y hortalizas	(<0.03 – 2.64)	(<0.08 – 11.10)
Número de muestras que excedieron los valores límite	22 (56.41%)	31 (79.49%)

En la tabla 7 se muestran los rangos en los que variaron las concentraciones de los metales pesados (plomo y cadmio) en todas las frutas y hortalizas analizadas (peso fresco) y se comparan con los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por las normas internacionales de la OMS, FAO, el Codex Alimentarius y la Unión Europea.

Para plomo, las 39 muestras recolectadas de rubros agrícolas de los diferentes sectores (100%), se encontró que 22 (56,41%) superan los rangos en que este metal se encuentra en los alimentos. De igual manera sucede con el cadmio, donde 31 muestras (79,49%) sobrepasaron los LMP de este contaminante en las normativas internacionales para alimentos destinados al consumo humano. Los resultados indican la necesidad de tener una estricta vigilancia de los cultivos hortícolas producidos por la

Asociación Llacta Pura de la provincia de Imbabura.

Comparación de la media de la concentración de Plomo (Pb)

Los resultados obtenidos en los análisis de plomo en muestras de rubros agrícolas por espectrofotometría de absorción atómica tomados de la asociación ubicada en los diferentes cantones de la provincia de Imbabura se encuentran en la Figura 3, los mismos que se compararon con los LMP establecidos por las normativas internacionales de la OMS, FAO y Codex Alimentarius cuyo valor para plomo en tomate de árbol, papa, tomate riñón, brócoli, zanahoria amarilla y pimiento es de 0.10 mg/kg, en tanto que para acelga es de 0.30 mg/kg.

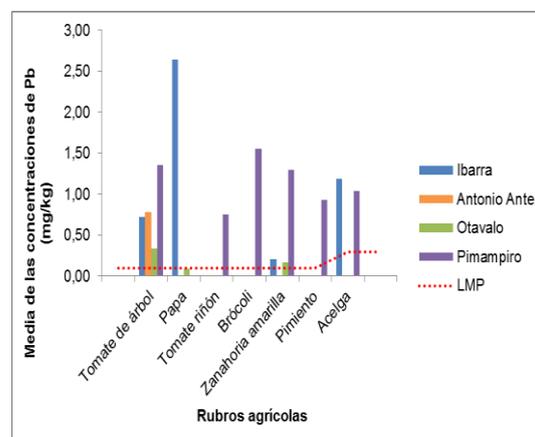


Figura 3. Comparación de la media de la concentración de plomo de rubros agrícolas en peso fresco (mg/kg).

Del análisis de los resultados de los rubros agrícolas de la Asociación Llacta Pura respecto a la media de la concentración de plomo se determina que la mayor parte de las muestras no se encuentran dentro del LMP, excepto una muestra de papa (*Solanum tuberosum*) procedente del sector de Otavalo. En el sector de Ibarra se encontró la mayor concentración del metal (2.64 mg/kg) en la papa posiblemente dado el lugar donde se cultiva este rubro.

Los altos niveles de metales pesados como el plomo, cadmio y otros, están presentes en suelos y aguas residuales o aguas negras que pueden contener gran cantidad de estos metales y que son usados para los cultivos agrícolas, y por su carácter no biodegradable pueden resultar peligrosos.

La media de la concentración en muestras de tomate de árbol (*Solanum betaceum*) en Pimampiro fue de 1.36 mg/kg, en Antonio Ante de 0.78 mg/kg, en Ibarra de 0.72 mg/kg y para Otavalo 0.34 mg/kg. Se conoce que el plomo en las plantas proviene de la absorción de los suelos y la mayor acumulación ocurre en las raíces de las plantas, ya que la traslocación a otros órganos de la misma es limitada (Kabata-Pendias, 2001).

Comparación de la media de la concentración de Cadmio (Cd)

Los resultados obtenidos en los análisis de cadmio (Figura 4) se compararon con el límite máximo permisible (LMP), cuyo valor para cadmio en tomate de árbol, brócoli, tomate riñón y pimiento es de 0,05 mg/kg, mientras que en papa y zanahoria amarilla es de 0,10 mg/kg, en tanto que para acelga es de 0,20 mg/kg.

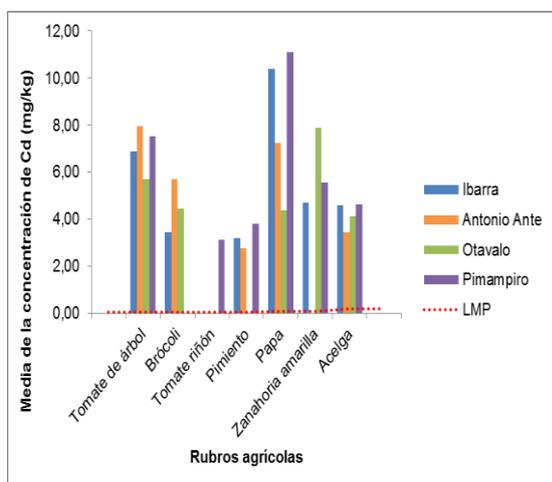


Figura 4. Comparación de la media de la concentración de cadmio de rubros agrícolas en peso fresco (mg/kg). Las líneas continuas de color rojo representan los LMP.

En la Figura 4, se observa la concentración de cadmio en la papa (11.10 mg/kg) procedente del sector de Pimampiro, de igual manera en tomate de árbol (7.95 mg/kg) de Antonio Ante y zanahoria amarilla (7.88 mg/kg) de Otavalo. Las concentraciones para cadmio en estos rubros agrícolas superan el LMP.

Según lo reportado por el Codex Alimentarius el aumento del contenido de cadmio en los suelos incrementa la absorción del mismo en las plantas; de esta manera, la exposición humana a través de cultivos agrícolas es susceptible al incremento del cadmio presente en el suelo. Los valores más altos encontrados de presencia de cadmio son en la papa con 11.10 (Pimampiro) y 10.37 mg/kg (Ibarra), en la zanahoria amarilla es de 7.88 mg/kg y en el tomate de árbol de 7.95 mg/kg. En el brócoli es de 5.70 mg/kg, en el tomate riñón es de 3.11 mg/kg, en la acelga de 4,64 y en el pimientito de 3,81 mg/kg.

Según un estudio realizado por Falco, Nadal, Llobet y Domingo (2006) mencionan que el cadmio puede llegar a los vegetales por medio del uso de plaguicidas y por las aguas de riego contaminadas. La Asociación Llacta Pura utiliza la rotación de cultivos especialmente de tomate de árbol, papa, zanahoria amarilla, pimientito y otros, buscando optimizar el uso del suelo y los nutrientes, el uso de agua y la resistencia a enfermedades, generando un mejor equilibrio de sus cultivos y mantener la fertilidad del suelo. Los agricultores de esta asociación utilizan fertilizantes convencionales, así como agroquímicos para el control de la maleza, plagas y enfermedades que se presentan durante el ciclo de los cultivos en los sistemas de producción, aplicando tratamiento de labranza convencional.

Concentración de cobre (Cu)

Los resultados obtenidos en los análisis de cobre en muestras de rubros agrícolas por espectrofotometría de absorción atómica tomados de los diferentes cantones de la provincia de Imbabura se encuentran en la Figura 5.

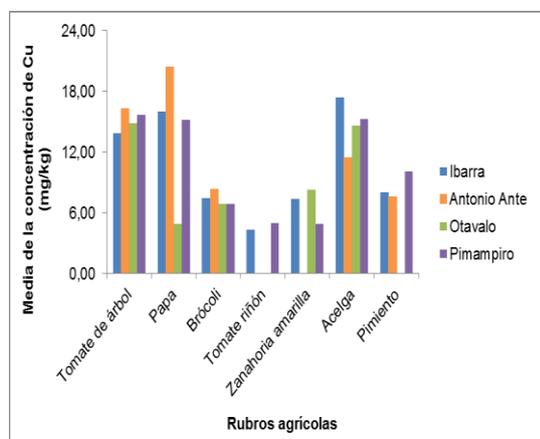


Figura 5. Media de la concentración de cobre (en base la mayor lectura realizada en el FASS) de rubros agrícolas en peso fresco (mg/kg).

En la Figura 5, se observa los resultados de la media de la concentración en la determinación de cobre en muestras de rubros agrícolas en peso fresco tomadas en la provincia de Imbabura, donde las mayores concentraciones del metal se reportan en la papa (20.39 mg/kg) procedente del sector de Antonio Ante, de igual manera en la acelga (17.41 mg/kg) procedente de Ibarra y tomate de árbol (16.30 mg/kg) de Antonio Ante. La diferencia de las concentraciones de cobre en las muestras de los cantones se puede sustentar en el tipo de suelo, en la ubicación de las parcelas de cultivo, si están cercanas a zonas urbanas o carreteras y en la presencia de agua contaminada cercana. Para disponer de una evaluación de calidad analítica de los resultados se puede utilizar el análisis de suelos que fundamenten parámetros que tienen relación con la presencia del cobre en estos cultivos.

Los resultados de la concentración de cobre en la Figura 5 determinan que en el pimiento es de 10.06 mg/kg en las muestras

del cantón Pimampiro, de 8.00 mg/kg en Ibarra y de 7.60 mg/kg en Antonio Ante. La concentración de cobre en la zanahoria amarilla es 8.26 mg/kg en las muestras del cantón Otavalo, 7.40 mg/kg en Ibarra y en Pimampiro la concentración en las muestras es de 4.94 mg/kg. La concentración en el brócoli en Antonio Ante es de 8.36 mg/kg, en Ibarra 7.45 mg/kg, en Otavalo y Pimampiro de 6.92 mg/kg. En el estudio realizado por Kabata-Pendias (2001) menciona que el contenido de cobre en las plantas depende en gran medida de la concentración del medio en donde ésta se esté desarrollando, variando además según la especie vegetal y el tipo de órgano (raíz, tallo y hojas) que se esté analizando.

Concentración de zinc (Zn)

Los resultados obtenidos en los análisis de zinc en muestras de rubros agrícolas por espectrofotometría de absorción atómica tomados de los diferentes cantones de la provincia de Imbabura se encuentran en la Figura 6.

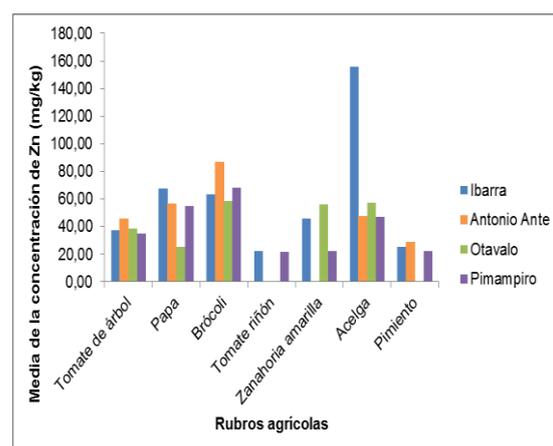


Figura 6. Media de la concentración de zinc (en base la mayor lectura realizada en el FASS) de rubros agrícolas en peso fresco (mg/kg).

En la Figura 6, se observa los resultados de la media de la concentración en la determinación de zinc en muestras de rubros agrícolas en peso fresco tomadas en la provincia de Imbabura, donde las mayores concentraciones del metal se reportan en acelga (155.75 mg/kg)

procedente del cantón Ibarra, de igual manera en brócoli (86.81 mg/kg) de Antonio Ante.

Según el estudio realizado por Amezcua Romero y Lara Flores (2017) las elevadas concentraciones de zinc se deben a las prácticas agrícolas de fertilización exhaustiva con sales del mismo metal en los cultivos. Sin embargo, la aplicación constante de grandes cantidades de zinc en el suelo o directamente en las plantas conlleva el riesgo de generar acumulaciones de dicho elemento que pueden llegar a ser tóxicas. Por lo que cultivos de vegetales como la espinaca son más sensibles a la toxicidad por este elemento.

Concentración de manganeso (Mn)

Los resultados obtenidos en los análisis de manganeso en muestras de rubros agrícolas por espectrofotometría de absorción atómica tomados de los diferentes cantones de la provincia de Imbabura se encuentran en la Figura 7.

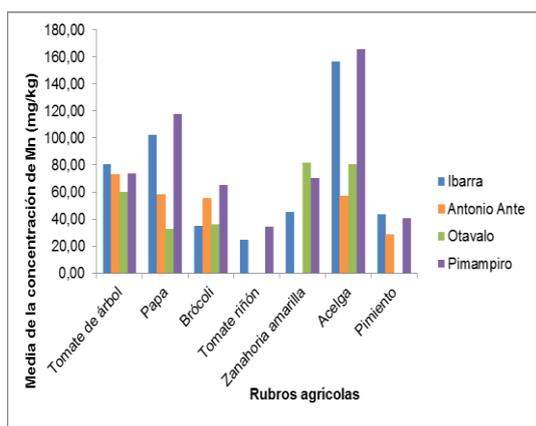


Figura 7. Media de la concentración de manganeso (en base a la mayor lectura realizada en el FASS) de rubros agrícolas en peso fresco (mg/kg).

En la Figura 7, se observa los resultados de la media de la concentración en la determinación de manganeso en muestras de rubros agrícolas en peso fresco tomadas en la provincia de Imbabura, donde las mayores concentraciones del metal se reportan en acelga (165.52 mg/kg) y papa

(117.93 mg/kg) procedentes del cantón Pimampiro y en menor medida en zanahoria amarilla (81.88 mg/kg) de Otavalo.

Según un estudio realizado por Fiallos (2017) sobre el contenido de manganeso en muestras de acelga presentaron los valores más altos de concentración de este metal similares a los obtenidos en esta investigación. De igual manera coincide con el estudio realizado por Intawongse (2007) en espinacas donde señala que este metal tiende a acumularse en las hojas. Según el reporte de la ATSDR (2016) menciona que la presencia de manganeso se debe a la calidad de agua de regadío, a características propias del suelo y a efluentes industriales.

Conclusiones

Las diferentes condiciones de digestión húmeda asistida por microondas en muestras de frutas y hortalizas en consideración al tiempo y temperatura afectan al proceso, por lo que en el presente estudio los resultados obtenidos en el ensayo 1 con un tiempo de 15 minutos, una temperatura interna de 200°C y una externa de 110°C, resultaron ser adecuados debido a que las muestras fueron digeridas completamente.

Del 100% de muestras analizadas el 56,41% relacionado al plomo y el 79,49% referente a la determinación de cadmio en los cantones de Ibarra, Antonio Ante, Otavalo y Pimampiro donde la asociación cultiva los diferentes rubros agrícolas en la provincia de Imbabura sobrepasan los límites máximos permisibles (LMP) de 0.10 y 0.05 mg/kg según normativas vigentes para alimentos destinados al consumo humano.

Se obtuvieron valores elevados de concentraciones de plomo (2.64 mg/kg) y cadmio (11.10 mg/kg) en la papa, procedentes de los cantones de Ibarra y Pimampiro superando los LMP respectivamente, los altos niveles de

metales pesados radican principalmente, que pueden ser acumulados en los cultivos por medio de agua y suelo, así como el manejo de insumos y fertilizantes, manejo de labores culturales y otros factores que inciden en la presencia de estos elementos en los cultivos agrícolas.

En referencia a los elementos (cobre, zinc y manganeso) se concluye que las concentraciones detectadas más altas de cobre se encuentran en la papa (20.39 mg/kg) procedente del cantón Antonio Ante, el zinc (155.75 mg/kg) y manganeso (165.52 mg/kg) en la acelga procedentes de Ibarra y Pimampiro, datos que indican la necesidad de tener una estricta vigilancia en el ámbito productivo.

Referencias Bibliográficas

- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. (1996). *Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. Estados Unidos: US-EPA.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2016). *Resumen de Salud Pública Manganeso*. USA: ATSDR.
- AGROCALIDAD. (2016). *Instructivo de muestreo de productos agrícolas para análisis de residuos plaguicidas Rev. 2*. Ecuador: Laboratorio de contaminantes de productos agrícolas.
- Amezcuca, J. C., & Lara, M. (2017). El zinc en las plantas. *Ciencia*, 28 - 35.
- Ayala, J., & Romero, H. (2013). Presencia de metales pesados (arsénico y mercurio) en leche de vaca al sur de Ecuador. *La Granja, Revista de Ciencias de la Vida*, 36-43.
- Brito, N., De la Cruz, E., & López, U. (2016). Determinación de metales pesados (Pb, Cr, Zn y Cu) en el ostión *Crassostrea virginica* en tres bancos ostrícolas de la laguna Mecoaacán en Tabasco, México. Tesis de pregrado. *La Perspectiva Científica desde la UJAT*. Tomo 4, 18 - 23.
- Cahuasqui, S. G. (2011). *Determinación de metales pesados (plomo, cadmio y níquel) en el cilantro (Coriandrum sativum L) en Aloag, cantón Mejía, provincia de Pichincha por espectrofotometría de absorción atómica de llama*. Tesis de pregrado. Quito - Ecuador: Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- Codex Alimentarius, FAO & OMS. (1995). *Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos*. Normas Internacionales de los Alimentos.
- De Armas, T., & Castro, D. (2007). Impacto de la contaminación ambiental sobre los cultivos: metales pesados. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 75 - 80.
- Dosal, M. A., & Villanueva, M. (2008). *Introducción a la metrología química. Curvas de calibración en los métodos analíticos*.
- Escobar, S. S. (2016). *Determinación de la presencia de plomo y cadmio en frutilla (Fragaria ananassa) y tomate (Solanum lycopersicum) en el Quinche*. Tesis de pregrado. Quito - Ecuador: Universidad Central del Ecuador.
- Falco, G., Nadal, M., Llobet, J. M., & Domingo, J. L. (2006). Riesgo tóxico por metales presentes en alimentos. En A. M. Camean

- Fernández, & R. Jiménez, *Toxicología Alimentaria* (págs. 309-326). Madrid - Buenos Aires: Diaz de Santos, S.A.
- Fiallos Morales, M. C. (2017). *Cuantificación de metales pesados y calidad microbiológica de frutas y vegetales que se expenden en el mercado mayorista de la ciudad de Ambato. Tesis de pregrado*. Ambato - Ecuador: Universidad Técnica de Ambato.
- Fuentes, P. (2017). *Determinación de fósforo en nueces y establecimiento de la fracción asimilable. Tesis de pregrado*. España: Universidad de Cádiz.
- García, H., El Zauahre, M., Morán, H., Acosta, Y., Senior, A., & Fernández, N. (2006). Análisis comparativo de dos técnicas de digestión para la determinación de metales pesados en lodos residuales. *Multiciencias*, 234-243.
- Huang, Z., Pan, X.-D., Wu, P.-G., Han, J.-L., & Chen, Q. (2014). Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China. *Food Control. Elsevier*, 248-252. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.08.036>.
- INEN. (1994). *1750. Hortalizas y frutas frescas. Muestreo*. Quito - Ecuador: Registro Oficial 529.
- Intawongse, M. (2007). *Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soils, their bioavailability and speciation. Doctoral thesis*. Northumbria University Newcastle.
- Jaimes, J., Marrugo, Y., & Severiche, C. (2014). Tóxicos en el ambiente y la seguridad alimentaria. *Ciencia, Tecnología y Cultura*, 16-23.
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, London, Nueva York, Washington D.C: Third Edition.
- Métodos Oficiales de Análisis de Productos Químicos Internacionales. (2005). *Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron in foods. Atomic Absorption Spectrophotometry after Microwave Digestion*. USA: NMLK - AOAC Official Method 999.10.
- Moreno, Y. L., García, J. M., & Chaparro, S. P. (2016). Cuantificación voltamétrica de plomo y cadmio en papa fresca. *U.D.C.A. Actualidad & Divulgación Científica*, 97 - 104.
- Organización Mundial de la Salud. (2013). *Guía breve de métodos analíticos para determinar las concentraciones de plomo en la sangre*. OMS.
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2013).
- Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz, M., & González, E. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 66-77 doi: 10.19053/1900771X.v16.n2.2016.5447.
- Rodríguez Alfaro, M., Muñoz Ugarte, O., Calero Martín, B., Martínez Rodríguez, F., Montero Álvarez, A., Limeres Jiménez, T., . . . De Aguilar Accioly, A. (2012). Contenido de metales pesados en abonos orgánicos, sustratos y plantas cultivadas en organopónicos. *Cultivos tropicales*, 5 - 12.
- Rueda, G., Rodríguez, J. A., & Madrián, R. (2011). Metodologías para establecer valores de referencia de metales

- pesados en suelos agrícolas:
Perspectivas para Colombia.
Acta Agronómica, 203-217.
- Terán, C. F. (2016). *Comparación de los métodos de digestión seca y digestión ácida por microondas para el análisis de fósforo en brócoli y acelga por Espectrofotometría Ultravioleta - Visible. Tesis de pregrado.* Quito - Ecuador: Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- Unión Europea. (2006). *Contenido máximo de detereminados contaminantes en los productos alimenticios.* Diario Oficial de la Unión Europea. Reglamento (CE) N° 1881/2006 de la Comisión de 19 de diciembre de 2006.
- Vásquez, A., Ocando, A., Torres, J., Rodríguez, M., & Granadillo, V. (2000). Determinación espectrométrica de las concentraciones totales de cobre, hierro, manganeso, potasio y sodio en pimentones (*Capsicum annum* l) cultivados en la Región Zuliana, Venezuela. *Revistas Científicas y Humanísticas*, 85 - 92.