



COLEGIO DE POSTGRADUADOS

INSTITUCIÓN DE ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS
AGRÍCOLAS

CAMPUS TABASCO

PROGRAMA PRODUCCIÓN AGROALIMENTARIA EN EL TRÓPICO

**DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN
MIELES PRODUCIDAS EN EL ESTADO DE TABASCO, MÉXICO**

JESÚS IRAN ALMEIDA CÓRDOVA

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

H. CÁRDENAS, TABASCO, MÉXICO

2021

**CARTA DE CONSENTIMIENTO DE USO DE LOS DERECHOS DE AUTOR Y DE LAS
REGALÍAS COMERCIALES DE PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN.**

En adición al beneficio ético, moral y académico que he obtenido durante mis estudios en el Colegio de Postgraduados, el que suscribe JESÚS IRAN ALMEIDA CÓRDOVA, alumno de esta institución, estoy de acuerdo en ser partícipe de las regalías económicas y/o académicas, de procedencia nacional o internacional, que se deriven del trabajo de investigación que realice en esta institución, bajo la dirección del profesor JUAN MANUEL ZALDÍVAR CRUZ, por los que otorgo mis derechos de autor de mi tesis DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN MIELES PRODUCIDAS EN EL ESTADO DE TABASCO y de los productos de dicha investigación al Colegio de Postgraduados. Las patentes y secretos industriales que se puedan derivar serán registrados a nombre del Colegio de Postgraduados y las regalías económicas que se deriven serán distribuidas entre la Institución, el consejero y el que suscribe, de acuerdo a las negociaciones entre las tres partes, por ello me comprometo a no realizar ninguna acción que dañe el proceso de explotación comercial de dichos productos a favor de esta Institución.

H. Cárdenas, Tabasco, México a 29 enero del 2021.



Firma

Dr. Juan Manuel Zaldivar Cruz

Vo. Bo. Profesor Consejero

La presente tesis, titulada: **DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN MIELES PRODUCIDAS EN EL ESTADO DE TABASCO**, realizada por el alumno: Jesús Iran Almeida Córdova, bajo la dirección del Consejo Particular indicado, ha sido aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS
PRODUCCIÓN AGROALIMENTARIA EN EL TRÓPICO
CONSEJO PARTICULAR

CONSEJERO



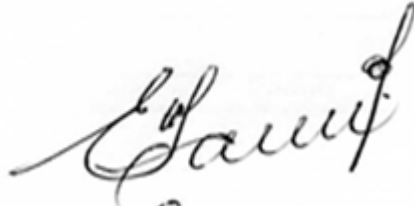
DR. JUAN MANUEL ZALDÍVAR CRUZ.

ASESOR



DR. ÁNGEL SOL SÁNCHEZ.

ASESOR



DR. ENRIQUE SAURI DUCH.

H. Cárdenas, Tabasco, México a 29 enero del 2021

DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN MIELES PRODUCIDAS EN EL ESTADO DE TABASCO.

Jesús Iran Almeida Córdova, M en C.

Colegio de Postgraduados, 2020

RESUMEN

Los metales pesados en la miel son de interés principalmente para el control de calidad y el aspecto nutricional junto con la determinación de la contaminación ambiental. El objetivo de este trabajo fue determinar y cuantificar los niveles de metales pesados seleccionados como arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb) en muestras de miel por espectrómetro de absorción atómica (AAS) por horno de grafito y vapor frío. Se recogieron un total de 60 muestras de diferentes municipios del Estado de Tabasco, México, de las cuales 30 fueron mieles de apiario y 30 de mieles envasadas. El análisis reveló que las mieles envasadas tuvieron presencia de arsénico (0.94 $\mu\text{g/kg}$), cadmio (0.88 $\mu\text{g/kg}$), mercurio (0.36 $\mu\text{g/kg}$) y Plomo (0.306 $\mu\text{g/kg}$) en las muestras recolectadas. Se encontró que la contaminación por los cuatro analitos tanto en las mieles envasadas y de apiario están por debajo de los límites permisibles de acuerdo NOM-127-SSA1-1994. La presencia de estos metales tóxicos en la miel de abeja es una evidencia de agentes de micro polución en el medio ambiente. Estos hallazgos nos ayudaron a concluir que el nivel aceptable de metales pesados presentes en la miel del área de estudio no tiene un impacto negativo en los organismos vivos. La miel producida en diferentes municipios del Estado de Tabasco no carece por completo de metales pesados, pero está en un nivel satisfactorio y de buena calidad para el consumo humano.

Palabras claves: Metales pesados, absorción atómica, miel.

DETERMINATION AND QUANTIFICATION OF HEAVY METALS IN HONEY

PRODUCED IN THE STATE OF TABASCO.

Jesús Iran Almeida Córdoba, M en C.

Colegio de Postgraduados, 2020

ABSTRACT

The heavy metals in honey are of interest primarily for quality control and nutritional aspects along with determination of environmental contamination. The objective of this work was to determine and quantify the levels of selected heavy metals such as arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg) and lead (Pb) in honey samples by atomic absorption spectrometer (AAS) by furnace of graphite and cold steam. A total of 60 samples were collected from different municipalities in the State of Tabasco, México, of which 30 were apiary honeys and 30 were packaged honeys. The analysis revealed that the packaged honeys had the presence of arsenic ($0.94 \mu\text{g} / \text{kg}$), cadmium ($0.88 \mu\text{g} / \text{kg}$), mercury ($0.36 \mu\text{g} / \text{kg}$) and Lead ($0.306 \mu\text{g} / \text{kg}$) in the collected samples. Contamination by the four analytes in both packaged and apiary honeys was found to be below the allowable limits according to NOM-127-SSA1-1994. The presence of these toxic metals in honey is evidence of micro-pollution agents in the environment. These findings helped us to conclude that the acceptable level of heavy metals present in honey in the study area does not have a negative impact on living organisms. The honey produced in different municipalities of the State of Tabasco is not completely lacking in heavy metals, but it is at a satisfactory level and of good quality for human consumption.

Key words: Heavy metals, atomic absorption, honey.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional.

A mi madre, por ser el pilar más importante y por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional sin importar nuestras diferencias de opiniones. A mis hermanas y sobrinos por estar en todo momento.

De manera especial a mi consejero de tesis al Dr. Juan Manuel Zaldívar Cruz, por haberme guiado, no solo en la elaboración de este trabajo de investigación, sino a lo largo de estos dos años y por haberme brindado el apoyo para desarrollarme profesionalmente y seguir cultivando mis valores.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado para realizar mis estudios de nivel Maestría.

Al personal académico y administrativo del Colegio de Postgraduados Campus Tabasco, por el apoyo brindado durante mi formación académica y la realización de esta tesis.

A la empresa Federal Química por las facilidades prestadas para realizar la fase experimental en especial al Ingeniero Jose Luis Reyes Rosas dueño de la empresa por apoyarnos con su material, equipo y personal técnico.

A los doctores Ángel Sol Sánchez y Enrique Sauri Duch, por su apoyo, consejos, disposición de tiempo y facilidades otorgadas para realizar este proyecto de investigación.

A los apicultores por las facilidades para la toma de muestras en los apiarios.

A todos mis amigos y futuros colegas que me ayudaron de una manera desinteresada, gracias infinitas por toda su ayuda y buena voluntad.

CONTENIDO

RESUMEN.....	iv
ABSTRACT	v
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
LITERATURA CITADA.....	3
REVISIÓN DE LITERATURA.....	5
Determinación de metales pesados en las mieles producidas por <i>Apis mellifera</i> L.....	5
La miel y sus características fisicoquímicas.....	6
Calidad e inocuidad en el procesamiento de la miel	6
Metales pesados.....	7
Arsénico (As).....	9
Cadmio (Cd)	10
Mercurio (Hg).....	11
Plomo (Pb).....	12
Determinación de metales pesados en mieles de diferentes países	12
Espectrofotometría de absorción atómica.....	14
Aplicaciones de espectroscopia de absorción atómica.....	15
Horno de grafito.....	15
Vapor frio	16
Bibliografía.....	16
CAPÍTULO I. CONFIRMACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE As, Cd, Hg Y Pb EN MUESTRAS DE MIELES PRODUCIDAS EN EL ESTADO DE TABASCO.	26
Resumen	27
Abstract.....	28
1.1 Introducción.....	29
1.2 Materiales y métodos.....	31
1.2.1 Determinación de metales pesados.....	31
1.2.2 Parámetros de calidad.....	31
1.2.2.1 Linealidad.....	31
1.2.2.2 Límite de detección y cuantificación.....	32
1.2.2.3 Recuperación y sesgo	33
1.2.2.4 Repetibilidad y reproducibilidad	33

1.3 Resultados.....	34
1.3.1 Linealidad.....	34
1.3.2 Límite de detección y cuantificación.....	35
1.3.3 Recuperación y sesgo	35
1.3.4 Repetibilidad y reproducibilidad	35
1.4 Discusión	36
1.5 Agradecimientos	37
1.6 Bibliografía.....	37
CAPITULO II. DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN MIELES PRODUCIDAS EN EL ESTADO DE TABASCO.....	44
Resumen	45
Abstrac.....	47
2.1 Introducción.....	49
2.2 Materiales y métodos.....	50
2.2.1 Recolección de muestras	50
2.2.2 Preparación de estándares	50
2.2.3 Instrumentación.....	51
2.2.4 Preparación de las muestras.....	52
2.2.5 Determinación de metales pesados.....	52
2.3 Resultados.....	53
2.4 Discusión	55
2.5 Agradecimientos	58
2.6 Bibliografía.....	58
CONCLUSIONES GENERALES	70

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. Curva de calibración para arsénico (As).....	42
Figura 2. Curva de calibración para cadmio (Cd)	42
Figura 3. Curva de calibración para mercurio (Hg).....	42
Figura 4. Curva de calibración para plomo (Pb)	42

CAPÍTULO II

Figura 1. Área de muestreo en los apiarios del estado de Tabasco.....	65
--	----

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Determinación de metales pesados en mieles de diferentes países	24
Cuadro 2. Etapas en el programa de temperaturas en EAA Horno de Grafito	25

CAPÍTULO I

Cuadro 1. Parámetros de linealidad, límite de detección y cuantificación ($\mu\text{g/L}$).....	43
Cuadro 2. Parámetros de porcentaje de recuperación y sesgo	43
Cuadro 3. Parámetros de repetibilidad y reproducibilidad	43

CAPÍTULO II

Cuadro 1. Condiciones instrumentales	66
Cuadro 2. Muestra los promedios y desviaciones estándar de mieles muestreadas en los apiarios ($\mu\text{g/kg}$).	67
Cuadro 3. Muestra los promedios y desviaciones estándar de mieles envasadas ($\mu\text{g/kg}$)..	68
Cuadro 4. Comparación de concentraciones en mieles de apiarios y mieles envasadas para los analitos As, Cd y Hg	69

INTRODUCCIÓN GENERAL

La miel es el principal producto de la colmena, y como cualquier producto alimenticio debe cumplir con normas de calidad, según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización Mundial para la Salud (OMS), a través del CODEX STAN 12-1981 Rev. 2001 definen a la miel como *“Una sustancia dulce natural producida por abejas Apis mellifera a partir del néctar de las plantas o de secreciones de partes vivas de éstas o de excreciones de insectos succionadores de plantas que quedan sobre partes vivas de las mismas y que las abejas recogen, transforman y combinan con sustancias específicas propias, y depositan, deshidratan, almacenan y dejan en el panal para que madure y añeje”*. La composición química de la miel es compleja y contiene aproximadamente 181 sustancias que incluyen azúcares, proteínas, vitaminas, minerales, enzimas, flavonoides, ácidos fenólicos y compuestos volátiles, (Khalil et al., 2012). En la actualidad, la miel y sus derivados, son de los alimentos que han adquirido auge a nivel mundial, debido a que poseen diversas propiedades útiles, entre las más importantes se encuentran acción energizante sobre el organismo, acción sedante, propiedades emolientes, propiedades antisépticas a nivel digestivo, renal y urinario, propiedades digestivas y laxantes, propiedades béquicas, propiedades antianémicas y diuréticas (Novelo et al., 2013). Debido al crecimiento del mercado internacional en la comercialización de la miel sus estándares de calidad se presentan cada vez con mayores exigencias en cuanto a certificaciones de calidad e inocuidad, por lo que es necesario promover todas las acciones posibles para producir mieles libres de residuos tóxicos, (Montenegro y Fredes et al., 2008). La presencia de metales en el ambiente se da por vía natural y antropogénica, se movilizan en matrices de agua, suelo y aire, también son persistentes, es decir, no pueden ser creados o degradados, ni mediante procesos biológicos ni antropogénicamente, (Reyes et al., 2016).

Los metales pesados presentes en la atmósfera pueden depositarse en los cuerpos peludos de las abejas y pueden ser llevados a la colmena con polen, o absorbidos junto con el néctar de las flores, o con agua y melaza, (Singh et al., 2014). Diversos autores han señalado que las abejas y sus productos pueden servir como indicadores de la contaminación ambiental presente en su área de vuelo, (Bilandžić et al., 2011; Díaz et al., 2018; Mahmoudi et al., 2018). La escasa información en México sobre la utilidad de la miel como indicadora de contaminación por metales pesados, así como la falta de información en relación al contenido de éstos en mieles producidas en el estado de Tabasco y de métodos oficiales para la determinación de elementos trazas, hacen necesaria la investigación sobre este tema en específico. La dificultad de realizar este tipo de análisis depende de conocer las especies químicas presentes en las mieles y así poder comprender las reacciones químicas y bioquímicas en las que intervienen y, por tanto obtener información relativa al carácter esencial y tóxico de estos elementos químicos. Los cuales servirán como una herramienta esencial para la evaluación de riesgos en el medioambiente, permitiendo que se realicen diagnósticos y controles de los elementos trazas más efectivos. El objetivo de esta investigación fue determinar el contenido de metales pesados (As, Cd, Hg y Pb), en las mieles producidas en el estado de Tabasco, obtenidas de muestras en apiarios de los municipios de Centla, Comalcalco, Huimanguillo, H. Cárdenas, Paraíso y Tenosique, mediante dos técnicas analíticas de absorción atómica.

LITERATURA CITADA

- Bilandžić, N., Đokić, M., Sedak, M., Kolanović, B. S., Varenina, I., Končurat, A., & Rudan, N. (2011). Determination of trace elements in Croatian floral honey originating from different regions. *Food Chemistry*, 128(4), 1160-1164.
- Codex Alimentarius Commission. CODEX STAN 12- 1981. Revised Codex Standard for Honey; 2001. Fecha de consulta: 26/Octubre/2020.
- Cauch Kumul, R., Ruiz Ruiz, J. C., Ortíz Vázquez, E., & Segura Campos, M. R. (2015). Potencial antioxidante de la miel de *Melipona beecheii* y su relación con la salud: una revisión. *Nutrición Hospitalaria*, 32(4), 1432-1442.
- Díaz, S., Paz, S., Rubio, C., Gutiérrez, Á. J., González-Weller, D., Revert, C., & Hardisson, A. (2018). Contenido de macroelementos, elementos traza y metales tóxicos en mieles comerciales. *Journal of Negative and No Positive Results*, 3(10), 753-767.
- Jesús, F., Pequeño, F., Gérez-García, N., Niell, S., Cesio, M. V., & Heinzen, H. (2019). Implementación de un método para el análisis de glifosato en miel por LC-MS/MS, utilizando QuPPE para la preparación de muestra. *Innotec*, (17), 66-77.
- Khalil, M., Moniruzzaman, M., Boukraâ, L., Benhanifia, M., Islam, M., Sulaiman, S. A., & Gan, S. H. (2012). Physicochemical and antioxidant properties of Algerian honey. *Molecules*, 17(9), 11199-11215.

Mahmoudi R, Mardani K, Rahimi B. (2015). Analysis of heavy metals in honey from north-western regions of Iran. *J Chem Health Risk*,5,251-6.

Montenegro, G., & Fredes, C. (2008). Relación entre el origen floral y el perfil de elementos minerales en mieles chilenas. *Gayana. Botánica*, 65(1), 122-125.

Nava-Ruíz, C., & Méndez-Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién (Mex)*, 16(3), 140-147.

Singh, C., Shubharani, R., & Sivaram, V. (2014). Assessment of heavy metals in honey by atomic absorption spectrometer. *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, 3(8), 509-515.

REVISIÓN DE LITERATURA.

Determinación de metales pesados en las mieles producidas por *Apis mellifera* L.

Determination of heavy metals in honeys produced by *Apis mellifera* L.

¹Almeida-Córdova JI,²Reyes-Rosas JL,³Sauri-Duch E,¹Sol-Sánchez Á,¹Zaldívar-Cruz JM.

¹Colegio de Postgraduados. Campus Tabasco. H. Cárdenas, Tabasco, México.

²Federal Química S.A DE C.V. Ciudad de México, México.

³Instituto Tecnológico de Mérida. Mérida, Yucatán, México.

La miel y sus características fisicoquímicas

La miel es un edulcorante natural de composición compleja, sus características varían dependiendo de los orígenes botánicos y geográficos, así como de las condiciones climáticas, procesado y almacenamiento. Se compone principalmente de fructosa y glucosa con un 65%, así como de agua 18% (Solayman et al., 2016). Las características químicas de la miel como azúcares, proteínas, aminoácidos, enzimas, ácidos orgánicos, vitaminas, minerales, compuestos fenólicos y volátiles se encuentran presentes en la miel (da Silva et al., 2016). Una buena calidad de miel y el etiquetado adecuado, de acuerdo con el origen botánico y geográfico del producto son la principal demanda de los consumidores de la miel, quienes solicitan la etiqueta de seguridad y garantía de los alimentos de su dieta diaria. Algunos parámetros de calidad como el contenido de agua, pH, conductividad eléctrica, contenido de hidroximetilfurfural, actividad de diastasa o azúcares reductores, informan sobre el origen nectarario del producto y confirman las condiciones de higiene para la manipulación y almacenamiento de la miel (Escuredo et al., 2019). La miel se considera un alimento potencialmente completo, teniendo en cuenta los estándares nutricionales, siendo un producto natural, rico en azúcares simples y fáciles de asimilar (Marghitas et al., 2010). La miel de abeja es un producto natural susceptible a la presencia de contaminantes entre los más usuales se encuentran los de origen ambiental como: pesticidas, metales pesados, isotopos radioactivos, contaminantes orgánicos como los bifenilos policlorados (PCB's), bacterias patógenas y organismos genéticamente modificados (Velásquez et al., 2019).

Calidad e inocuidad en el procesamiento de la miel

La apicultura mexicana es una actividad tradicional reconocida a nivel internacional. México está entre los principales productores y exportadores de miel de alta calidad. Además, el nivel de competitividad de la apicultura mexicana en el mercado internacional es alto, sólo superado por China y Argentina en indicadores de trazabilidad y especialización internacional (Martínez-

González et al., 2017). El comportamiento que ha seguido la producción y exportación de miel ha tenido un efecto sobre los beneficios al subsector pecuario nacional, como su influencia sobre el nivel de ingresos que obtienen aproximadamente 44 mil productores, y en la generación de empleos directos e indirectos (Magaña-Magaña et al., 2017). La miel es conocida por su valor nutricional y sus propiedades medicinales, las cuales han sido ampliamente estudiadas creando una línea de investigación. De esta manera se ha observado que, a pesar de su origen natural, puede ser susceptible a contaminaciones externas, y por lo tanto llevar a la recolección de un producto con baja inocuidad y calidad (Olaya-Sarmiento et al., 2014). Sin embargo, pese al dinamismo de la apicultura, también se han identificado factores de riesgo como el cambio climático (sequías y huracanes), deforestación, plagas y enfermedades como el ácaro *Varroa destructor* y el pequeño escarabajo de la colmena (*Aethina tumida Murray*), así como el uso intensivo de agroquímicos en la agricultura (González et al., 2017). Los parámetros más importantes para evaluar la calidad de la miel son la ausencia de contaminantes (antibióticos, pesticidas y metales pesados) y la frescura de la miel. Los índices más utilizados para medir la frescura de dicho alimento son el 5-hidroximetil furfural (HMF) y la actividad diastásica, (Ulloa et al., 2010). La incorporación de un sistema (HACCP) a una empresa del sector agroalimentario, eleva el prestigio de cualquier producto alimenticio ante sus consumidores, además de incrementar su consumo en mercados más competitivos, de forma que, evaluando e identificando los peligros potenciales para estos productos se determinan las operaciones sobre las cuales serán efectivas las acciones de control, considera y orienta cómo vigilar las mismas, así como la toma inmediata de medidas para garantizar la inocuidad de los alimentos (Navarro et al., 2019).

Metales pesados

Se estima que las abejas melíferas se alimentan de plantas que crecen en un área relativamente grande (más de 7 km²) y, al pasar de una flor a otra, también están en contacto con el aire, el agua,

el suelo, las ramas y las hojas. Por lo tanto, la miel es el resultado de un proceso bio acumulativo que es útil para recopilar información sobre el medio ambiente y tal vez considerado como un bioindicador de la contaminación del medio ambiente (Bratu et al., 2005). Varios de los atributos hacen que las abejas melíferas sean un buen bioindicador (Porrini et al., 2014). La miel se define como un indicador biológico de calidad ambiental y biodiversidad floral. está conectado intrínsecamente al territorio en el que se produce y está estrechamente relacionado con la flora visitada de las abejas para su producción (Dhahir et al., 2015). La composición de la miel está influenciada por las especies de plantas, recursos del suelo en crecimiento, condiciones ambientales y por los apicultores a través de la extracción y procesamiento (Purcarea et al., 2017). Los más abundantes metales catiónicos en la miel son K, Na, Ca, Si y Mg y trazas de elementos como Al, Mn, Fe, Cu, Zn y Se, y algunos metales pesados tóxicos como Pb, Cd, Hg y As, también pueden presentarse naturalmente o por fuente de contaminación ambiental (Salama et al., 2019). Los metales pesados presentes en la miel pueden ser de origen ambiental (suelo, agua y aire) o ser el resultado de diversas actividades antropogénicas, como prácticas agrícolas, industrias cercanas y basureros (Vinceviča-Gaile et al., 2010). Los metales pesados son un grupo de elementos químicos mal definidos. Algunos de ellos son necesarios para el ser humano, como el hierro (Fe), el cobalto (Co), el cobre (Cu), el manganeso (Mn), el molibdeno (Mb), y el zinc (Zn). De otro grupo de metales, como el plomo (Pb), el cadmio (Cd) y el arsénico (As), se desconocen si tienen alguna función en el organismo (Sabath et al., 2012). En relación con la toxicidad, los metales pesados pueden ser absorbidos por las raíces de los cultivos o lixiviados hasta los acuíferos, causar así la contaminación de las aguas subterráneas y de esta forma ser tóxicos para las plantas, los animales y los humanos a través de la cadena alimentaria (Saa et al., 2011). Los cuales pueden generar riesgos de salud pública en la medida que se transfieran a los productos agroalimentarios, especialmente en países en vías de desarrollo donde las medidas de trazabilidad de los productos

no son estrictas (Pulido et al., 2015). Pueden resultar muy tóxicos, no son biodegradables y algunos se acumulan en los organismos vivos (Rizzo et al., 2010). Los micronutrientes esenciales, cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), selenio (Se), vanadio (V) y zinc (Zn), se requieren en solo unos miligramos o microgramos por día y cuando pasan cierto umbral de concentración se vuelven tóxicos, tal es el caso del Se y Zn, que tienen límites muy próximos entre las dosis requeridas y las tóxicas. Por otro lado, los macronutrientes tales como calcio (Ca), cloro (Cl), magnesio (Mg), fósforo (P), potasio (K), sodio (Na) y azufre (S), son necesarios a 100 mg o más por día. Los metales pesados no esenciales o sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos lleva disfunciones en los organismos, son: antimonio (Sb), arsénico (As), berilio (Be), cadmio (Cd), estroncio (Sr), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), titanio (Ti) (Rodríguez Heredia et al., 2017).

Arsénico (As)

El arsénico (As) posee un número atómico de 33, es un elemento de color gris plateado brillante, quebradizo, amorfo. Sus compuestos tienen conductividad baja por eso se comportan como metal o como no metal y de ahí de su determinación de metaloide, (Ramírez et al., 2013). Las especies químicas más importantes son: el arseniato y otras formas inorgánicas de As(V), arsenito y otras formas inorgánicas de As(III), formas metiladas de As(III) como el ácido dimetilarsínico (DMA(V)), el monometilarsonato (MMA(V)) y otras formas orgánicas de As(V), formas metiladas de As(III) como el ácido dimetilarsenioso (DMA(III)) y otras formas orgánicas de As(III), óxido de trimetilarsina (TMAO(V)), arsenobetaina (AB), arsenocolina (AC), catión tetrametilarsonio (TMA^+), arsenoazúcares, arsenolipidos y otras especies arsenicales (Litter et al., 2010). Todos los compuestos solubles son altamente tóxicos, las formas orgánicas de este elemento son usualmente menos tóxicas que las inorgánicas (Herrera et al., 2015). El arsénico es conocido como un agente carcinógeno al que están expuestos numerosos grupos humanos en todas partes del mundo y cuya

actividad genotóxica ha sido demostrada en grupos de individuos expuestos, la bioconcentración del As depende de la velocidad de absorción y eliminación en un organismo, (Baez et al., 2004). Este elemento ataca sin distinción a casi todos los órganos del cuerpo humano, bloqueando las reacciones enzimáticas de amplia distribución, el arsénico puede provocar cáncer en la piel y pulmón que son causados por la inhalación del mineral y una exposición crónica, (Becar et al., 2012). En Bolivia, Brasil, Chile, Ecuador, El Salvador, Honduras, México, Nicaragua y Perú se han detectado niveles elevados no solo en pescados, sino también en leche de vaca, granos, hortalizas, incluidas las papas, cebollas, remolacha, calabaza, rábano, col y frijoles. La cerveza y el vino también contribuyen a la ingesta de arsénico en la dieta (Medina-Pizzali et al., 2018).

Cadmio (Cd)

El cadmio (Cd) es un elemento que no se halla en el ambiente como un metal puro, es más abundante en la naturaleza en forma de óxidos complejos, sulfuros y carbonatos en el zinc (Zn), plomo (Pb) y cobre (Cu) (García et al., 2012). Se acumula en el ambiente como resultado de las actividades industriales, que involucran la fabricación de baterías níquel-cadmio, la quema de combustibles fósiles, la generación de polvos por el proceso de fabricación de cemento y fertilizantes fosfatados (Martínez Flores et al., 2013) también presenta una gran afinidad por el azufre (S), de allí que sea un compuesto natural más común es el CdS de igual manera hay otros compuestos comunes como son el CdO, CdCl₂, Cd (OH)₂ (Marcano et al., 2011).

La exposición al cadmio se produce por la ingesta de alimentos contaminados (p. Ej., Crustáceos, vísceras, vegetales de hoja, arroz de ciertas áreas de Japón y China) o agua (ya sea de tuberías de agua selladas con Zn / Cd viejas o contaminación industrial) y puede producir a largo plazo efectos en la salud. La contaminación de medicamentos y suplementos dietéticos también puede ser una fuente de contaminación (Bernhoft et al., 2013). La ingesta directa o indirecta (cereales, chocolates, gomas de mascar y confites) de Cd produce daños al riñón, hígado, pulmón, páncreas, testículos y

hueso ocasionando deficiencias renales, osteoporosis, hipertensión arterial, diabetes, enfisema pulmonar y algunos cánceres de próstata, pulmón, vejiga y páncreas (Llatance et al., 2018).

Mercurio (Hg)

El mercurio (Hg) se encuentra de manera natural en el medio ambiente y existe en una gran variedad de formas. Es un elemento constitutivo de la tierra, es un metal pesado, ligeramente volátil a temperatura ambiente, siendo el único elemento químico metálico que permanece líquido a esa temperatura. Es un elemento químico de número atómico 80, ubicándose en la familia de los metales de transición (familia del zinc), de la tabla periódica de clasificación química (Faro et al., 2010). El mercurio (Hg), es un elemento tóxico que carece de función biológica, caracterizado por su tendencia a acumularse en el organismo de los seres vivos. Las propiedades bioquímicas del mercurio, se deben a su afinidad por los grupos sulfuro (-S) y sulfhidrilo (-SH) (Paz et al., 2017). Desde el punto de vista toxicológico, existen tres formas de mercurio: elemental, inorgánico (sales de mercurio y óxido de mercurio) y orgánico. Cada una de estas especies químicas de mercurio posee espectros diferentes de toxicidad, aunque todas ellas tienen en común su capacidad de inducir cambios en los sistemas neuronales de los humanos (Cano et al., 2012). El más conocido de todos es el metilmercurio, formado en el ambiente por metabolismo microbiano y por procesos abióticos este puede acumularse y biomagnificarse en la cadena alimenticia y en peces de agua dulce y salada, en concentraciones miles de veces mayores que las encontradas en las aguas donde habitan tales especies (Gracia et al., 2010). La mayoría de los compuestos orgánicos de mercurio son absorbidos por ingestión, inhalación y a través de la piel. En general estos compuestos orgánicos son liposolubles y más de 90% son absorbidos desde el tubo digestivo. Aparecen en la fracción lipídica de la sangre y en el tejido cerebral y son desechados a través de la bilis y las heces; un porcentaje menor se excreta en el pelo y la orina (Raimann et al., 2014).

Plomo (Pb)

El plomo (del latín plumbum) se denomina con el símbolo Pb, es un metal gris, blando y maleable, presente de forma natural en la corteza terrestre. Es un catión divalente que se une fuertemente a los grupos sulfhidrilo de las proteínas (Azcona-Cruz et al., 2015) la Agencia de Protección Ambiental (EPA) lo ha clasificado entre las 20 sustancias químicas más peligrosas para la salud humana; asimismo, estableció el límite máximo permisible de plomo en agua potable de 0.001 (mg/L) (Lavado Meza et al., 2010). Asimismo, se halla tanto en forma orgánica como inorgánica. El plomo inorgánico se encuentra en pintura vieja, en el suelo y en los gases de combustión producidos por la gasolina con plomo, que también contribuyen a la contaminación ambiental con plomo inorgánico (Molina Montoya et al., 2010). La exposición ocurre por vía respiratoria, gastrointestinal y, durante el embarazo, mediante la movilización del Pb en hueso materno (Téllez-Rojo et al., 2017). El Pb no suele producir intoxicaciones agudas; su exposición generalmente ocurre a bajas dosis y sus efectos se deben a acumulación a largo plazo (saturnismo), (Lede et al., 2011). Los alimentos pueden contaminarse con plomo por medio el agua y el suelo. Se ha reportado que el agua de riego es uno de los principales causantes de la contaminación en hortalizas de consumo en fresco debido a que se contamina por desechos industriales, mineros o residuos de fertilizantes, además, se ha registrado que las tierras de cultivo presentan mayor concentración de plomo cuando se encuentran cerca de alguna vía donde dé lugar a congestionamientos de vehículos (Salas-Marcial et al., 2019).

Determinación de metales pesados en mieles de diferentes países

Diferentes estudios sobre metales pesados en mieles se han realizado en distintos países, entre uno de ellos destaca el hecho en China en la provincia de Zhejiang, donde analizaron la presencia de cobre (Cu), zinc (Zn), cadmio (Cd), plomo (Pb), arsénico (As) y mercurio (Hg) en un total de 48 muestras en siete tipos de mieles monoflorales (acacia, tilo, cítricos, lichi, níspero, azufaifa y caja

amarilla) y en mieles multiflorales de acuerdo a lo reportado por Ru et al., (2013). Los resultados de las concentraciones se muestran en el Cuadro 1. Del mismo modo, en Karnataka estado de la India, Singh et al., (2014) investigaron en 15 muestras de mieles multiflorales y cinco monoflorales, la presencia de plomo (Pb), cromo (Cr) y cadmio (Cd) (Cuadro 1). (Asimismo, Mahmoudi et al., (2018) estudiaron, las concentraciones de tres metales pesados, incluido el plomo (Pb), zinc (Zn) y arsénico (As) en 72 muestras de diferentes mieles recolectadas de las regiones del Noroeste de Irán (Cuadro 1) utilizando el método de espectroscopía de absorción atómica. Por otro lado, Lazor et al., (2020) recolectaron muestras de mieles en diferentes lugares de Eslovaquia, y hallaron concentraciones de arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg) y plomo (Pb) (Cuadro 1) y a su vez Naccari et al., (2014) trabajaron con mieles de Sicilia, Italia, y encontraron bajas concentraciones de los analitos plomo (Pb) y cadmio (Cd) (Cuadro 1). Al Naggar et al., (2013) evaluaron la efectividad de las abejas y sus productos asociados como indicadores biológicos de la presencia de plomo, cadmio, cobre, hierro y zinc en el medio ambiente en varias regiones de Egipto, obtuvieron diferencias en concentraciones de estos analitos y no reportaron la presencia de cadmio (Cd) (Cuadro 1); en cambio Ahmida et al., (2013) analizaron la presencia de cadmio (Cd), cobre (Cu) y plomo (Pb) en mieles de Libia, hallando que las concentraciones de cada Otro estudio realizado por Batista et al., (2012) en varias regiones de Brasil, utilizando Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) analizaron 42 elementos químicos en muestras de mieles entre ellos arsénico (As), cadmio (Cd) y plomo (Pb) (Cuadro 1). En otro estudio realizado en Arabia Saudita por Arida et al., (2012) determinaron la presencia de los elementos plomo (Pb) y cadmio (Cd) usando digestión por microondas y espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP- AES) las concentraciones que reportan en dicho estudio son de buena calidad (Cuadro 1); por otro lado, Diaz et al., (2018) determinaron el contenido de 20 metales (Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V y Zn) en

diferentes muestras de miel artesanales las Islas Canarias, España además de evaluar la ingesta alimentaria derivada del consumo de estas mieles en un total de 161 muestras de diferentes tipos de miel, las cuales se analizaron mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Por su parte, Krakowska et al., (2015) estudiaron muestras de mieles de Grecia, Turquía, España, Polonia, México, Argentina e Italia que fueron de buena calidad en términos de concentración de metales, entre los que se analizaron cadmio (Cd) y plomo (Pb) utilizando espectroscopia de absorción atómica electrotrémica (ETAAS).

Espectrofotometría de absorción atómica

La técnica de absorción atómica es aquella capaz de cuantificar elementos metálicos de manera efectiva. “La base de la espectroscopía de absorción atómica (EAA) la entregó Kirchhoff al formular su ley general: ‘cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda’. El significado práctico de esto fue desarrollado en 1955 por el australiano Walsh, apareciendo los primeros instrumentos comerciales a principios de 1960”. La técnica de absorción atómica es capaz de determinar y demostrar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico. El método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular, lo cual permite su identificación por medio de un detector especializado (Pérez-López et al., 2014). La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente elementos químicos, particularmente elementos metálicos. En esta técnica la muestra es aspirada y los compuestos disueltos en ella son llevados a su forma atómica elemental mediante calentamiento por una llama generada por una mezcla de gases combustibles (las mezclas más empleadas son: aire-acetileno y óxido nitroso-acetileno (Skoog et al., 2001). Los átomos en forma de nube gaseosa son irradiados por un haz de luz de una longitud de onda específica para cada elemento; esto se logra mediante el uso de lámparas de cátodo hueco. Los átomos absorben una fracción de la radiación proveniente

de la lámpara y la fracción restante es captada por un detector y un dispositivo transductor, que la convierten en una señal eléctrica, que posteriormente es registrada (Gomis Yagües et al., 2008).

Aplicaciones de espectroscopia de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica se ha usado para analizar trazas de muestras geológicas, biológicas, metalúrgicas, vítreas, cementos, aceites para maquinaria, sedimentos marinos, farmacéuticas y atmosféricas. Las muestras líquidas generalmente presentan pocos problemas de pretratamiento; entonces todas las muestras sólidas son primero disueltas. Las muestras gaseosas son casi siempre pretratadas extrayendo el analito por burbujeo del gas en una solución y analizando entonces esa solución, o absorbiendo los analitos en una superficie sólida y poniéndolo entonces en solución por lixiviación con los reactivos apropiados. El muestreo directo de sólidos puede efectuarse con un horno electrotérmico (Martínez Guijarro et al., 2020).

Horno de grafito

En este sistema, la atomización tiene lugar en un tubo cilíndrico de grafito abierto en ambos extremos y que tiene un orificio central para la introducción de la muestra mediante un inyector automático. Este tubo intercambiable se ajusta perfectamente a un par de contactos eléctricos que se ubican en los dos extremos del mismo. Estos contactos se mantienen dentro de un módulo refrigerado por agua. Dos corrientes de gas inerte circulan por este módulo: una corriente externa que evita la entrada de aire exterior y permite que dentro del tubo se alcance la atomización de la muestra y una corriente interna que fluye por entre los dos extremos del tubo y sale por el orificio central del compartimiento de muestra. Existen dos tipos de hornos de grafito: con plataforma incorporada y sin plataforma. En el análisis en Horno de Grafito, la muestra dispensada en el interior del tubo de grafito, es sometida a un programa de incremento de temperatura, hasta conseguir la atomización de la muestra (Litter et al., 2009). Normalmente el ciclo de temperaturas se realiza en cinco etapas, las cuales se muestran en el Cuadro 2.

Vapor frío

Entre los métodos más utilizados se encuentra la generación de vapor frío y detección por espectroscopia de absorción atómica, ya que, permite la determinación de mercurio sin necesidad de emplear la llama u otro sistema de atomización, con una sensibilidad superior a la obtenida por el método convencional en solución acuosa sin separación del vapor (Murillo et al., 2013). Esta técnica permite la determinación directa con la única condición de que el mercurio contenido en las muestras líquidas, normalmente en forma iónica como Hg^{2+} , sea reducido al estado metálico Hg^0 . Posteriormente, el vapor formado se arrastra por un gas inerte hacia una celda de cuarzo en la que se produce el proceso de la absorción atómica. Las muestras sólidas se digieren antes para transformar todas las especies de Hg (inorgánicas y orgánicas) a Hg^{2+} , ya que esta es la única especie capaz de generar el vapor de mercurio atómico (Chaves et al., 2016).

Bibliografía

- Ahmida MH, Elwerfali S, Agha A, Elagori M, Ahmida NH. (2013) Physicochemical, heavy metals and phenolic compounds analysis of Libyan honey samples collected from Benghazi during 2009-2010. *Food Nutr Sci.* 4: 33–40.
- Al Naggar, Y. A., Naiem, E. S. A., Seif, A. I., & Mona, M. H. (2013). Honey bees and their products as a bio-indicator of environmental pollution with heavy metals. *Mellifera*, 13, 1-20.
- Arida, H., Hassan, R., & El-Naggar, A. (2012). Quality assessment of honey using modern analytical tools. *Analytical letters*, 45(11), 1526-1536.
- Azcona-Cruz, M. I., Ramírez, R., & Vicente-Flores, G. (2015). Efectos tóxicos del plomo. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 20(1), 72-77.

- Baez Ramírez, O. A., Pietro García, F., & Galán, C. (2004). Bioacumulación y daños genotóxicos en Pez Cebra (*Danio rerio*) por arsénico en aguas de Zimapán, Hidalgo (México). Ensayos en cortos plazos. *Revista AquaTIC*, 21: 62-70.
- Batista, B. L., Da Silva, L. R. S., Rocha, B. A., Rodrigues, J. L., Berretta-Silva, A. A., Bonates, T. O. & Barbosa, F. (2012). Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques. *Food Research International*, 49(1), 209-215.
- Becar, H. C. & Venegas, G. (2012). Impacto y consecuencias del Arsénico en la salud y el medio ambiente en el Norte de Chile. *Revista Interamericana de Ambiente y Turismo-RIAT*, 6(1), 53-60.
- Bernhoft, R.A., 2013. Cadmium toxicity and treatment. *Sci. World J.* 2013, 1–7. Bratu, I. & GEORGESCU, C. (2005). Chemical contamination of bee honey—identifying sensor of the environment pollution. *Journal of central European agriculture*, 6(1), 95-98.
- Cano, S. E. (2012). Contaminación con mercurio por la actividad minera. *Biomédica*, 32(3).
- Chaves, I. R. (2016). Metodologías analíticas utilizadas actualmente para la determinación de mercurio en músculo de pescado. *Pensamiento actual*, 16(26), 113-122.
- Christian G. 2009. Química Analítica. Sexta Edición. Editorial McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A de C.V. México, D.F. p: 525-526.
- da Silva PM, Gauche C, Gonzaga LV, Costa AC, Fett R. (2016) Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chem.* 196:309-323.
- Díaz, S., Paz, S., Rubio, C., Gutiérrez, Á. J., González-Weller, D., Revert, C., & Hardisson, A. (2019). Toxic metals and trace elements in artisanal honeys from the Canary Islands. *Biological trace element research*, 190(1), 242-250.

- Dhahir, S. A., & Hemed, A. H. (2015). Determination of heavy metals and trace element levels in honey samples from different regions of Iraq and compared with other kind. *American Journal of Applied Chemistry*, 3(3), 83-92.
- Escuredo, O., & Seijo, M. C. (2019). Honey: Chemical Composition, Stability and Authenticity. *Foods*, 8: 577-579.
- Faro, L. R. F., Barbosa, R. D., & Pallares, M. A. (Eds.). (2010). *El mercurio como contaminante ambiental y agente neurotóxico*. Universidade de Vigo, Servizo de publicaciones. Monografías da Universidade de Vigo. Tecnoloxía e ciencias experimentais, 18. España. 264 p.
- García, P. E. P., & Cruz, M. I. A. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 17(3), 199-205.
- Gomis Yagües, V. (2008). Tema 7. Espectroscopia de emisión y absorción atómica. *Técnicas Instrumentales en el Análisis Industrial*. 7, 7.0-7.19.
- González, E. M., Ávila, J. A., Gallegos, N. A., Sánchez, E. G., Martínez, J. O., & Cortés, H. S. (2017). Adopción de buenas prácticas de producción de miel en Yucatán, México. *Livestock Research for Rural Development*, 29(108): 6.
- Gracia, L., Marrugo, J. L., & Alvis, E. M. (2010). Contaminación por mercurio en humanos y peces en el municipio de Ayapel, Córdoba, Colombia, 2009. *Revista Facultad Nacional de Salud Pública*, 28(2), 118-124.
- Herrera, M. T. A., Montenegro, I. F., Navar, P. R., Domínguez, I. R. M., & Vázquez, R. T. (2015). Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana, México. *Tecnología y ciencias del agua*, 16(4), 63-70.

- Krakowska, A., Muszyńska, B., Reczyński, W., Opoka, W., & Turski, W. (2015). Trace metal analyses in honey samples from selected countries. A potential use in bio-monitoring. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(9), 855-866.
- Lavado Meza, C., Kou, S., del Rosario, M., & Bendezu, S. (2010). Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H₃PO₄. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(2), 165-178.
- Lazor, P., Tomáš, J., Tóth, T., Tóth, J., & Čéryová, S. (2020). Monitoring of air pollution and atmospheric deposition of heavy metals by analysis of honey. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 9(5), 522-533.
- Lede, R., Capurro, H.; Rosanova, MT., Copertari, P. & Petrunaro, V. (2011). Consecuencias para la salud de una elevada concentración de plomo en sangre en niños menores de 6 años. *Rev Argent Salud Pública*, 2(7): 33-39.
- Litter, M. (2010). La problemática del arsénico en la Argentina: el HACRE. *Rev. SAEGRE*, 17(5), e10.
- Litter, M. I., Armienta, M. A., & Farías, S. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. *IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires, Argentina*. (5): 79-92.
- Llatance, W. O., Saavedra, C. J. G., Castillo, W. G., & Mondragón, E. P. (2018). Bioacumulación de cadmio en el cacao (*Theobroma cacao*) en la Comunidad Nativa de Pakun, Perú. *Revista Forestal Del Perú*, 33(1), 63-75.
- Magaña Magaña, M. Á., Sanginés García, J. R., Lara y Lara, P. E., Barrientos, S., de Lourdes, L., & Leyva Morales, C. E. (2017). Competitividad y participación de la miel mexicana en el mercado mundial. *Revista mexicana de ciencias pecuarias*, 8(1), 43-52.

- Mahmoudi, R., Mardani, K., Rahimi, B. (2018). Analysis of Heavy Metals in Honey from North-Western Regions of Iran. *Journal of Chemical Health Risks*, 5(4), -. doi: 10.22034/jchr.2018.544114.
- Marcano, T. H. (2011). La contaminación con cadmio en suelos agrícolas. *Venesuelos*, 8(1 y 2), 42-47.
- Marghitas, LA., Dezmiorean DS., Pocol, CB., Ilea, M., Bobis, O., Gergen, I. (2010) The development of a biochemical profile of acacia honey by identifying biochemical determinants of its quality. *Not Bot Hort Agrobot Cluj*. 38 (2): 84-90.
- Martínez Flores, K., Souza Arroyo, V., Bucio Ortiz, L., Gómez Quiroz, L. E., & Gutiérrez Ruiz, M. C. (2013). Cadmio: efectos sobre la salud. Respuesta celular y molecular. *Acta toxicológica argentina*, 21(1), 33-49.
- Martínez-González, E., Arroyo-Pozos, H., Aguilar-Gallegos, N., Álvarez-Coque, J.M., Santoyo-Cortés, V.H., Aguilar-Ávila, J. (2017). Dinámica de adopción de buenas prácticas de producción de miel en la península de Yucatán, México. *Revista Mexicana de Ciencias Pecuarias*. 9(1):48–67.
- Martínez Guijarro, M. (2020). Análisis Instrumental. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), 7, 7.0-7.19.
- Medina-Pizzali, M., Robles, P., Mendoza, M., & Torres, C. (2018). Ingesta de arsénico: el impacto en la alimentación y la salud humana. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública*, 35, 93-102.
- Molina Montoya, N. P., Aguilar Casas, P., & Cordovez Wandurraga, C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia y Tecnología para la salud visual y ocular*, 8(1), 77-88.

- Murillo, L. C., Dominguez, J. R., Fernández, L., & Alvarado, J. (2013). Diseño y optimización de una celda para generar vapor frío de mercurio y su determinación por Espectroscopia de Absorción Atómica. *Avances en Química*, 8(3), 153-156.
- Naccari, C., Macaluso, A., Giangrosso, G., Naccari, F., & Ferrantelli, V. (2014). Risk assessment of heavy metals and pesticides in honey from Sicily (Italy). *J Food res*, 3(2), 107.
- Navarro, Y. G., & Zúñiga, L. P. (2019). Desarrollo de una herramienta para evaluar los programas prerrequisitos del Sistema (HACCP), instaurado en la planta de beneficio de miel de abejas de la UEB Apícola de Sancti Spíritus. *InfoCiencia*, 19(2), 57-67.
- Olaya-Sarmiento, P., Gutierrez-Córtez, C. y Hernández, C. (2014) Comparación entre la calidad microbiológica de miel de *Tetragonisca angustula* y *Apis mellifera*. *Revista Facultad Nacional de Agronomía*, 67(2): 234-238.
- Paz, S., Burgos, A., Gutiérrez, Á., Hernández, C., Lozano, G., Rubio, C., & Hardisson, A. (2017). El mercurio: contaminante marino y alimentario. *Ars Clínica Académica*, 3(3):5-11.
- Pérez-López, E. (2014). Idoneidad del método de análisis de magnesio en agua potable por absorción atómica con curva de calibración cuadrática. *Revista Tecnología en Marcha*, 27(4):22-29.
- Porrini, C., Caprio, E., Tesoriero, D., & Di Prisco, G. (2014). Using honey bee as bioindicator of chemicals in Campanian agroecosystems (South Italy). *Bulletin of Insectology*, 67(1), 137-146.
- Pulido, J. D. M., González, J. M. T., & Mora, M. A. T. (2015). Contenido de metales pesados en suelos agrícolas de la región del Ariari, Departamento del Meta. *Orinoquia*, 19(1), 118-122.
- Purcarea, C., Dzugan, M., Wesolowska, M., Chis, A. M., Zagula, G., Teusdea, A. C., & Puchalski, C. (2017). A comparative study of metal content in selected polish and romanian honey samples. *Revista de Chimie -Bucharest*, 68(6): 1163-1169.

- Raimann, X., Rodríguez, L., Chávez, P., & Torrejón, C. (2014). Mercurio en pescados y su importancia en la salud. *Revista médica de Chile*, 142(9), 1174-1180. Ramírez, A. V. (2013). Exposición ocupacional y ambiental al arsénico: actualización bibliográfica para investigación científica. In *Anales de la Facultad de Medicina* 74 (3): 237-248).
- Rizzo, A., Daga, R., Arcagni, M., Perez, S., Bubach, D., Sánchez, R., ... & Arribére, M. A. (2010). Concentraciones de metales pesados en distintos compartimentos de lagos andinos de Patagonia Norte. *Ecología austral*, 20(2), 155-171.
- Rodríguez Heredia, D. (2017). Intoxicación ocupacional por metales pesados. *MediSan*, 21(12), 3372-3385.
- Ru, Q. M., Feng, Q., & He, J. Z. (2013). Risk assessment of heavy metals in honey consumed in Zhejiang province, southeastern China. *Food and chemical toxicology*, 53, 256-262.
- Saa, G. R., Victoria, J. A. R., & Molina, R. M. (2011). Metodologías para establecer valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas: Perspectivas para Colombia. *Acta Agronómica*, 60(3), 203-218.
- Sabath, E., & Robles-Osorio, M. L. (2012). Medio ambiente y riñón: nefrotoxicidad por metales pesados. *Nefrología (Madrid)*, 32(3), 279-286.
- Salama, A. S., Etoriki, A. M., & Awad, M. H. (2019). Determination of Physicochemical Properties and Toxic Heavy Metals Levels in Honey Samples from West of Libya. *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 5(1): 618-620.
- Salas-Marcial, C., Garduño-Ayala, M. A., Mendiola-Ortiz, P., Vences-García, J. H., Zetina-Román, V. C., Martínez-Ramírez, O. C., & Ramos-García, M. D. (2019). Fuentes de contaminación por plomo en alimentos, efectos en la salud y estrategias de prevención. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 20(1): 2-9.

- Singh, C., Shubharani, R., & Sivaram, V. (2014). Assessment of heavy metals in honey by atomic absorption spectrometer. *World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences*, 3(8), 509-515.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España.
- Solayman, M., Islam, M. A., Paul, S., Ali, Y., Khalil, M. I., Alam, N., & Gan, S. H. (2016). Physicochemical properties, minerals, trace elements, and heavy metals in honey of different origins: a comprehensive review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 219-233.
- Téllez-Rojo, M. M., Bautista-Arredondo, L. F., Richardson, V., Estrada-Sánchez, D., Ávila-Jiménez, L., Ríos, C., ... & Romero-Ramírez, A. (2017). Intoxicación por plomo y nivel de marginación en recién nacidos de Morelos, México. *Salud Pública de México*, 59, 218-226.
- Ulloa, J. A., Mondragón Cortez, P., Rodríguez Rodríguez, R., Reséndiz Vázquez, J. A., & Rosas Ulloa, P. (2010). La miel de abeja y su importancia. *Revista Fuente*. 2(4): 11-18.
- Velásquez, D., & Goetschel, L. (2019). Determinación de la calidad físico-química de la miel de abeja comercializada en Quito y comparación con la miel artificial. *Enfoque UTE*, 10(2), 52-62.
- Vinceviča-Gaile, Z. (2010). Macro-and trace elements in honey. *Latvijas Lauksaimniecības Universitātes Raksti*, 25 (320), 54-66.

Cuadro 1. Contenido de metales pesados en mieles de diferentes países.

País	As	Cd	Hg	Pb	Método de análisis	Referencia
China	13.44 ± 1.33 µg/kg	1.34 ± 0.11 µg/kg	1.65 ± 0.14 µg/kg	33.98 ± 2.88 µg/kg	Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito (GFAAS) y espectrometría de fluorescencia atómica de doble canal.	Ru et al., 2013
India	ND	0.32 ± 0.80 mg/kg	ND	3.7 ± 0.019 mg/kg	Espectrometría de absorción atómica (AAS).	Singh et al., 2014
Iran	0.11 ± 0.04 mg/kg	ND	ND	0.08 ± 0.04 mg/kg	Espectrometría de absorción atómica (AAS).	Mahmoudi et al., 2018
Eslovaquia	0.0948 mg/kg	0.0747 mg/kg	0.1252 mg/kg	0.0862 mg/kg	Espectrometría de absorción atómica (AAS).	Lazor et al., 2020
Italia	ND	0.0153 ± 0.004 mg/kg	ND	0.1709 ± 0.078 mg/kg	Espectrometría de absorción atómica de horno de grafito (GFAAS).	Naccari et al., 2014
Egipto	ND	0.14 ± 0.04 mg/kg	ND	0.35 ± 0.05 mg/kg	Espectrometría de absorción atómica por llama (FAAS).	Al Naggar et al., 2013
Libia	ND	0.005 mg/kg	ND	0.06 mg/kg	Espectrometría de absorción atómica (AAS).	Ahmida et al., 2012
Brasil	1.70 ± 0.01 µg/kg	0.13 ± 0.06 µg/kg	ND	ND	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).	Batista et al., 2012
Arabia Saudita	ND	0.03 mg/kg	ND	0.37 mg/kg	Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).	Arida et al., 2012
España	ND	0.003 ± 0.004 mg/kg	ND	0.04 ± 0.03 mg/kg	Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).	Díaz et al., 2018

ND= No detectado

Cuadro 2. Etapas en el programa de temperaturas en EAA Horno de Grafito.

Etapas	Observaciones
Secado	Muestra dispensada en tubo de grafito se seca a baja temperatura (100-120 °C) para evitar salpicaduras.
Pirolisis	En esta etapa se volatilizan los componentes orgánicos e inorgánicos de la muestra, dejando el elemento de interés en una matriz menos compleja. La temperatura no debe superar el valor en la cual se producen pérdidas del analito
Atomización	El propósito de esta etapa es producir vapor atómico del analito y permitir la absorción de energía. La temperatura de esta etapa está en función del elemento que se esté analizando.
Limpieza	En esta etapa el tubo de grafito se calienta a temperaturas muy elevadas para eliminar residuos de muestra.
Enfriamiento	En esta etapa se deja el tubo de grafito a temperatura ambiente y preparado para la siguiente muestra.

**CAPÍTULO I. CONFIRMACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA
DETERMINACIÓN DE As, Cd, Hg Y Pb EN MUESTRAS DE MIELES PRODUCIDAS
EN EL ESTADO DE TABASCO.**

**CONFIRMATION OF AN ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF
As, Cd, Hg AND Pb IN SAMPLES OF HONEY PRODUCED IN THE STATE OF
TABASCO.**

¹Almeida-Córdova JI, ²Reyes-Rosas JL, ³Sauri-Duch E, ¹Sol-Sánchez Á, ¹Zaldívar-Cruz JM.

¹Colegio de Postgraduados, Campus Tabasco. H. Cárdenas, Tabasco, México.

²Federal Química S.A DE C.V. Ciudad de México, México.

³Instituto Tecnológico de Mérida. Mérida, Yucatán, México.

Resumen

Objetivo: Realizar una confirmación analítica para la determinación de Arsénico (As), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg) y Plomo (Pb) en muestras de mieles producidas en el Estado de Tabasco por medio de la técnica de espectrometría de absorción atómica por horno de grafito y vapor frío.

Materiales y métodos: Para la determinación de As, Cd, Hg y Pb, se emplearon estándares para cada analito de la firma (Karal, México) con una concentración de 1000 mg/L, ácido nítrico (HNO_3) al 2% grado suprapuro, agua desionizada para realizar las curvas de calibración de cada analito, a su vez modificadores de matriz $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, para las lecturas de Hg se emplearon reactivos como el KMnO_4 al 5%, de igual manera un agente reductor que fue SnCl_2 y un oxidante HCl al 3% todos de la firma (Perkin Elmer, USA), en materiales se utilizaron matraces aforados 100 mL, vasos precipitados de 100 mL todo el material utilizado fue de clase A, micropipetas de 50 μL , 100 μL y de 1000 μL , para la pesada de los reactivos se empleó una balanza micro analítica, las lecturas de las curvas de calibración se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica (AAAnalyst 200 Perkin Elmer, USA) acoplado a una cámara de horno de grafito (HGA 900 Perkin Elmer, USA) para los elementos As, Cd y Pb, por su parte las lecturas de las curvas de calibración de Hg se hicieron en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío (FIMS 400 Perkin Elmer, USA).

Resultados y discusión: La confirmación de los parámetros obtenidos indican que el método propuesto presenta una linealidad, precisión y exactitud satisfactoria. Los resultados de los controles de calidad demostraron que el procedimiento descrito es confiable para el análisis de rutinas de mieles del Estado de Tabasco.

Palabras claves: miel, absorción atómica, confirmación.

Abstract

Objective: To carry out an analytical confirmation for the determination of Arsenic (As), Cadmium (Cd), Mercury (Hg) and Lead (Pb) in honey samples produced in the State of Tabasco by means of the atomic absorption spectrometry technique by graphite oven and cold steam.

Materials and methods: For the determination of As, Cd, Hg and Pb, the parameters were used for each analysis of the firm (Karal, Mexico) with a concentration of 1000 mg / L, nitric acid (HNO₃) at 2% grade suprapuro, deionized water to perform the calibration curves of each analyte, in turn matrix modifiers Pd (NO₃)₂ and Mg (NO₃)₂, for the Hg readings, reagents such as 5% KMnO₄ were used, in the same way a reducing agent that was SnCl₂ and a 3% oxidizing agent HCl all from the firm (Perkin Elmer, USA), materials used 100 mL graduated flasks, 100 mL beakers all the material used was class A, 50 μL, 100 μL and 1000 μL micropipettes, a micro analytical balance was used to weigh the reagents, the readings of the calibration curves are made on an atomic absorption spectrometer (AAAnalyst 200 Perkin Elmer, USA.) Attached to a graphite furnace chamber (HGA 900 Perkin Elmer, USA) for items As, Cd and Pb, for their part, the readings of the Hg calibration curves were made in a cold vapor atomic absorption spectrophotometer (FIMS 400 Perkin Elmer, USA).

Results and discussion: The confirmation of the parameters obtained indicates that the proposed method has satisfactory linearity, precision and accuracy. The results of the quality controls showed that the described procedure is reliable for the analysis of honey routines in the State of Tabasco.

Key words: honey, atomic absorption, confirmation.

1.1 Introducción

La miel es el producto natural producido por las abejas *Apis mellifera* principalmente a través del néctar de las flores. Las abejas absorben este néctar y lo transforman, combinándolo con otras sustancias, acumulándolo en los panales. La miel está compuesta principalmente por una mezcla compleja de carbohidratos, entre los cuales la fructosa y la glucosa representan el 85-95% del total de azúcares (Solayman et al., 2015), pero también se compone de minerales, el elemento químico más abundante en la miel es K, seguido de otros minerales como P, Mg, Na, Fe y oligoelementos como Mn, Cr, Se, Co, Zn, Cu, Ni, etc. La mayoría de los oligoelementos se consideran esenciales para diversas formas de vida que tienen una serie de funciones importantes en los procesos bioquímicos, como componentes de compuestos bioactivos, mientras que en concentraciones más altas pueden volverse tóxicos (Mračević et al., 2020) como puede ser los metales pesados As, Pb, Cd y Hg no son parte de la familia de oligoelementos que en pequeñas cantidades son esencial para la salud humana, (Lazor et al., 2020). Comprender cómo la contaminación ambiental con metales pesados afecta a una especie de polinizador, la abeja melífera europea (*A. mellifera* L.), es motivo de especial preocupación, ya que son importantes para la polinización de aproximadamente el 70% de los cultivos alimentarios (Burden et al., 2019), la acumulación de metales en el suelo y las plantas, debido a la contaminación ambiental u otras fuentes antropogénicas de metales, tiene una gran influencia en la composición mineral de la miel (Tutun et al., 2019). La ingesta de alimentos que contienen metales pesados, son de las causas más sobresalientes de contaminación, los efectos tóxicos dependen del tipo de metal, de la concentración y en algunos casos de la edad de la población expuesta, tienen la característica que son persistentes, es decir, no pueden ser creados o degradados, ni mediante procesos biológicos ni antropogénicamente (Reyes et al., 2016). Para la detección y el análisis cuantitativo de estos metales se cuenta con diversas técnicas analíticas entre las cuales destaca la espectrometría de absorción atómica, la cual es una técnica extremadamente

sensible, y específica debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0,002 a 0,005 nm) y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento (Gallegos et al., 2012), debido a que el As, Cd y Pb se encuentran en bajas concentraciones, la técnica analítica recomendada para cuantificarlos es la de absorción atómica con horno de grafito, técnica que posee ventajas como: gran especificidad, amplio campo de aplicación, excelente sensibilidad a pequeñas concentraciones, rapidez en la determinación y gran selectividad (Acosta et al., 2013), mientras que para Hg el método más utilizado es el de vapor frío, esta técnica permite la determinación directa con la única condición de que el mercurio contenido en las muestras líquidas, normalmente en forma iónica como Hg^{2+} , sea reducido al estado metálico Hg^0 (Chaves et al., 2016). La confirmación de un método analítico es hoy en día un parámetro importante para los laboratorios para emitir resultados confiables por eso la confirmación de los métodos analíticos es uno de los elementos básicos en los sistemas de calidad, la cual trata de disminuir o controlar los factores que llevan a la imprecisión o inexactitud de un dato obtenido, a través de la realización de un trabajo analítico dentro de unos parámetros definidos generando una mayor fiabilidad y aceptación de los datos, al estar en proporción con la calidad del proceso de obtención de los mismos (Cáñez et al., 2015), los parámetros de confirmación utilizados son los recomendados por la Entidad Mexicana de Acreditación como son: la precisión, exactitud, linealidad, límite de detección y de cuantificación (Aragón et al., 2011). El objetivo de esta investigación es emplear una metodología analítica confiable para la determinación de As, Cd, Hg y Pb en muestras de miel producidas en el Estado de Tabasco por medio de la técnica de espectrometría de absorción atómica.

1.2 Materiales y métodos

1.2.1 Determinación de metales pesados

Para la determinación de As, Cd, Hg y Pb mediante espectrometría de absorción atómica por horno de grafito y vapor frío en el caso de Hg, se emplearon estándares para cada analito de la firma (Karal, México) con una concentración de 1000 mg/L, de los cuales se tomaron alícuotas de 100 μ L con el uso de una micropipeta de la firma (TOPSCIEN, Canadá), para cada elemento se utilizaron puntas estériles para evitar contaminación de las muestras, se vertieron cada una de las alícuotas tomadas en matraces aforados de 100 mL clase A, se mezclaron con agua desionizada y 2 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 2% grado suprapuro, siendo estas las soluciones intermedias de 1.0 mg/L. En tanto para As, Cd y Pb se preparó un modificador de matriz para evitar interferencias a la hora de realizar el análisis, el cual consistió en agregar una alícuota de 100 μ L de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ el cual se mezcló con 150 μ L de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en un matraz aforado de 100 mL, los cuales se diluyeron con agua desionizada por su parte para Hg se prepararon reactivos como el KMnO_4 al 5%, de igual manera un agente reductor que fue SnCl_2 y un oxidante HCl al 3% todos de la firma (Perkin Elmer, USA), para su posterior análisis en un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío modelo FIMS 400 de la firma (Perkin Elmer, USA). Para la confirmación de la metodología analítica se procedió a la evaluación de los siguientes parámetros: exactitud, sesgo, precisión, linealidad, límite de detección y límite de cuantificación, de acuerdo a lo que establece el Centro Nacional de Metrología y la Entidad Mexicana de Acreditación (Cáñez et al., 2015).

1.2.2 Parámetros de calidad

1.2.2.1 Linealidad

Se prepararon tres curvas de calibración para As, Cd y Pb de las siguientes concentraciones: 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 y 10.0 μ g/L, mientras para Hg fue en un intervalo de: 0.0, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 5.0

y 10.0 µg/L. Las soluciones para la lectura de la curva se prepararon con el estándar correspondiente del metal As, Cd, Hg y Pb estándares de 1000 mg/L (Kara, México) aforándose a 100 mL con agua destilada. Después se realizó un promedio de los datos analizados en el equipo de absorción atómica y así se determinó también su coeficiente de correlación. Se evaluaron tres curvas de calibración en tres días diferentes para cada metal.

1.2.2.2 Límite de detección y cuantificación

La determinación del límite de detección (LD) y de cuantificación (LC) se llevó de acuerdo bajo los criterios de validación interna y confirmación de métodos fisicoquímicos (CCAYAC-CR-03/1), a los cuales se les realizaron 10 réplicas del blanco de cada analito en este caso para As, Cd, Hg y Pb, para su posterior análisis en el equipo de absorción atómica modelo AAnalyst200 (PerkinElmer, USA) acoplado a un horno de grafito modelo HG900 (PerkinElmer, USA) y vapor frío modelo FIMS400 (PerkinElmer, USA) para así aplicar la ecuación uno y dos para la obtención de los resultados.

$$LD = y_B + 3s_B \quad (\text{Ec.1})$$

Donde:

y_B = concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco.

$3s_B$ = tres veces la desviación estándar del blanco.

$$LC = y_B + 10s_B \quad (\text{Ec.2})$$

Donde:

y_B = concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco.

$10s_B$ = diez veces la desviación estándar del blanco.

1.2.2.3 Recuperación y sesgo

Se utilizaron estándares de trabajo preparados a partir de una disolución intermedia de 10.0 µg/L para los analitos As, Cd, Hg y Pb, el cálculo del porcentaje de recuperación se obtiene con la ecuación número tres.

$$\% \text{Recuperación} = (X_m) / (\mu) \times 100 \quad (\text{Ec.3})$$

X_m = Es el valor medio hallado.

μ = Valor aceptado como verdadero.

En la confirmación del método empleado el porcentaje de recuperación aceptable está entre 60 y 120% de acuerdo a los criterios de validación interna y confirmación de métodos fisicoquímicos (CCAYAC-CR-03/1).

El sesgo mide el error sistemático o determinado de un método analítico, en contraste con el error aleatorio. Puede existir uno o más componentes del error sistemático que contribuyen al sesgo. Una diferencia sistemática mayor con respecto al valor de referencia aceptado se refleja por un valor de sesgo más grande. El sesgo se define mediante la ecuación número cuatro.

$$\text{Sesgo} = \bar{x} - \mu \quad (\text{Ec.4})$$

Donde:

\bar{x} = es el promedio de la concentración experimental.

μ = es la concentración teórica o verdadera.

1.2.2.4 Repetibilidad y reproducibilidad

Para medir la repetibilidad para cada elemento se utilizó el punto medio de la curva de calibración de As, Cd y Pb el cual fue de 6.0 µg/L, mientras que para Hg fue de 2.0 µg/L. Se prepararon diez soluciones el punto intermedio de cada analito en matraces aforados de 100 mL clase A,

enrazándose con agua desionizada y 2 mL de ácido nítrico (HNO₃) al 2% grado suprapuro, para su posterior análisis (CCAYAC-CR-03/1). Todo esto fue realizado el mismo día por un analista, en el caso que nada más sea un analista, el criterio de aceptación para una buena repetibilidad es un coeficiente de variación menor al 5%, que se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\% CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{Ec.5})$$

Donde:

σ = desviación estándar.

\bar{x} = media calculada del grupo muestral.

En el caso de la reproducibilidad se siguió el mismo procedimiento que la repetibilidad, pero a diferencia de ésta, se hicieron dos análisis en días distintos con las mismas condiciones (CCAYAC-CR-03/1), su criterio de aceptación se hizo mediante la prueba de análisis de varianza de un solo factor, para ver que no hubiera diferencias significativas.

1.3 Resultados

1.3.1 Linealidad

Las regresiones de las curvas de calibración obtenidas muestran que los resultados experimentales se ajustan a un modelo lineal y describe la relación estadísticamente significativa que existe entre absorbancia y concentración en el rango que va de 2.0 a 10.0 µg/L para los elementos As, Cd y Pb (Fig.1 ,2 y 4); de igual forma para el Hg en valores de 0.5 a 10.0 µg/L (Fig.3) para un nivel de confianza del 95%. Los coeficientes de correlación se muestran en el Cuadro 1.

1.3.2 Límite de detección y cuantificación

Los resultados obtenidos para los límites de detección y cuantificación de acuerdo al procedimiento recomendado, los criterios de validación interna y confirmación de métodos fisicoquímicos (CCAYAC-CR-03/1), los cuales se calcularon de acuerdo a las ecuaciones uno y dos, los resultados se muestran en el Cuadro 1, incluyendo las medias y desviaciones estándar.

1.3.3 Recuperación y sesgo

Los resultados obtenidos para el porcentaje de recuperación y sesgo se aprecian en el Cuadro 2, los cuales se calcularon a partir de la ecuación tres y cuatro. Para establecer el criterio de aceptabilidad de recuperación y sesgo (CCAYAC-CR-03/1), los porcentajes de recuperación se encontraron entre los parámetros 60-120 % de cada analito, de acuerdo al criterio de aceptación cumple para los elementos As, Cd, Hg y Pb, mientras para el sesgo se utilizó el estadístico t de student como criterio de aceptación con nueve grados de libertad y una t de student experimental de 2.26 con un nivel de confiabilidad del 95% , en este caso los datos obtenidos no mostraron error sistemático de los cuatro elementos, los resultados se presentan en el cuadro 2.

1.3.4 Repetibilidad y reproducibilidad

Los resultados obtenidos para la repetibilidad y reproducibilidad (Cuadro 3) se calcularon obteniendo el coeficiente de variación (CV) de cada metal, mediante la ecuación número cinco. Los valores obtenidos cumplen con el nivel de aceptación, ya que están por debajo del 5%. Para el caso de la reproducibilidad, se aplicó un análisis de varianza de un solo factor para cada elemento, los cuales no presentaron diferencias significativas $p > 0.05$, esto quiere decir que el análisis cumple con estos dos parámetros.

1.4 Discusión

En México de acuerdo a la Cofepris en su procedimiento para validación interna y confirmación de métodos fisicoquímicos (CCAYAC-CR-03/1), considera la prueba de cuantificación de analitos a nivel trazas para metales pesados, en la categoría dos en los que se deben aplicar a los parámetros de confirmación, con respecto a la miel es la única matriz que se encuentra en los dos grupos en los de origen vegetal y origen animal considerándola una matriz compleja, pero no existe en México alguna norma que regule los valores de límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, rango de trabajo, precisión y exactitud para metales pesados (As, Cd, Hg y Pb) en mieles por técnicas analíticas como la espectrometría de absorción atómica de allí la importancia de este estudio.

Los límites de detección y cuantificación son comparables a los del Diario oficial de la Comunidad Europea (CE) en su reglamento número 333/2007, donde establece los métodos de muestreo y de análisis para el control oficial de los niveles de determinados contaminantes en los productos alimenticios, en el caso del límite de detección para los analitos As, Cd, Hg y Pb tienen que ser tres decimos del límite de cuantificación, para el límite de cuantificación se establecen valores para As inorgánico, Cd y Hg que deben ser < 0.100 mg/kg, en el caso del Pb su nivel máximo es de ≤ 0.01 mg/kg. En relación a otras investigaciones en un estudio reciente sobre calidad en mieles en el Noreste de Brasil (Silveira-Júnior et al., 2020) obtuvo límites de detección con valores para As, Hg de (0.660 mg/kg, 0.660 mg/kg) utilizando la técnica generador de hidruros la cuales mostraron menores concentraciones que por las técnicas de vapor frío en el caso de Hg y horno de grafito para As realizadas en la presente investigación, con respecto al límite de detección para Cd (0.1000 $\mu\text{g/L}$) fue superior al reportado por Sireli et al., (2015) en marcas de miel de Turquía donde obtuvo un límite de detección para Cd (0.03 $\mu\text{g/kg}$). De igual forma de Oliveira et al., (2017) reportaron

límites de detección inferiores para Cd con un valor de (0.033 µg/L), al contrario, para Pb fueron menores que los reportados por Oroian et al., (2016), donde reportó límites de detección para Pb (1.598 µg/L) mientras que Adugna et al., (2020) reportó valores de 0.03 mg/L. En relación con los porcentajes de recuperación, éstos estuvieron dentro de los criterios de aceptación del procedimiento de COFEPRIS (CCAYAC-CR-03/1). En el caso de As, se obtuvo un porcentaje de recuperación de 102.46%, mayor al obtenido por Oroian et al., (2015) que fue del 98% para As en mieles colectadas del Noreste de Rumania. Asimismo, para Cd, se halló un valor de 99.67%, menor con respecto al que obtuvieron Nawrocka et al., (2016) que fue de 117.4%. Mientras tanto, para Hg se consiguió un valor de 101.60% de recuperación, mayor al reportado por Bilandžić et al., (2012) que fue de 99.2%, para diferentes tipos de mieles croatas. Por lo que se refiere a Pb, se determinó un porcentaje de recuperación del 102.21% superior al obtenido por Naccari et al., (2014) para mieles de Sicilia, Italia, que fue de 98.7%.

1.5 Agradecimientos

Jesús Iran Almeida Córdova, alumno de la Maestría en Ciencias en el PROPAT, becario de CONACYT (935975), agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto de investigación, al Instituto Tecnológico de Mérida, Yucatán (ITM), al igual que la empresa Federal Química S.A DE C.V en la Ciudad de México por las facilidades prestadas para poder realizar la fase experimental del proyecto, y a los apicultores por la donación de las muestras de miel.

1.6 Bibliografía

Acosta, S., & Pozo, P. (2013). Determinación de cadmio en la almendra de cacao (*Theobroma cacao*) de cinco fincas ubicadas en la vía santo domingo-esmeraldas, mediante espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. *infoANALÍTICA*, 1(1).

A dugna, E., Hymete, A., Birhanu, G., & Ashenef, A. (2020). Determination of some heavy metals in honey from different regions of Ethiopia. *Cogent Food & Agriculture*, 6(1), 1764182.

Aragón-Briceño, C., Ponce-Caballero, C., Peraza, V. C., & Giácoman-Vallejos, G. (2011). Evaluación de un método analítico para la determinación de níquel y plomo en sedimento de mar por espectroscopia de absorción atómica. *Ingeniería*, 15(1), 1-8.

Bilandžić, N., Sedak, M., Đokić, M., Končurat, A., & Brstilo, M. (2012). Content of cadmium, lead and mercury in different honey types from continental Croatia counties. *Veterinarska Stanica*, 43(1), 7-16.

Burden, CM, Morgan, MO, Hladun, KR, Amdam, GV, Trumble, JJ y Smith, BH (2019). La exposición subletal aguda a metales pesados tóxicos altera el comportamiento de alimentación de la abeja melífera (*Apis mellifera*). *Informes científicos*, 9 (1), 4253. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40396-x>. Fecha de consulta: 19/Marzo/2020.

Cáñez-Carrasco, M. G., & García-Alegría, A. M. (2015). Validación de un método analítico para la determinación de fósforo por espectrofotometría ultravioleta-visible/Validation of an analytical method for uv-visible spectrophotometric phosphorus determination. *Biotecnia*, 17(1), 32-39.

CCAYAC-CR-03/1.2017. Criterios de validación interna y confirmación de métodos fisicoquímicos. Fecha de consulta: 22/Octubre/2019.

CODEX. 2001. Revised Codex Standard for Honey. CODEX STAN 12-1981. Codex Alimentarius

Comisión. FAO/OMS. Rome, Italy 7 pp. Chaves, I. R. (2016). Metodologías analíticas utilizadas actualmente para la determinación de mercurio en músculo de pescado. *Pensamiento actual*, 16(26), 113-122.

de Oliveira, F. A., de Abreu, A. T., de Oliveira Nascimento, N., Froes-Silva, R. E. S., Antonini, Y., Nalini Jr, H. A., & de Lena, J. C. (2017). Evaluation of matrix effect on the determination of rare earth elements and As, Bi, Cd, Pb, Se and in honey and pollen of native Brazilian bees (*Tetragonisca angustula*–Jataí) by Q-ICP-MS. *Talanta*, 162, 488-494.

Diario oficial de la Comunidad Europea. (2007). *REGLAMENTO (CE) N.º 333/2007 DE LA COMISIÓN de 28 de marzo de 2007 por el que se establecen los métodos de muestreo y análisis para el control oficial de los niveles de plomo, cadmio, mercurio, estaño inorgánico, 3-MCPD y benzo(a)pireno en los productos alimenticios*. Fecha de consulta: 22/Marzo/2020.

Gallegos, W., Vega, M. y Noriega, P. (2012). Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos la Granja. *Revista de Ciencias de la Vida*, 15(1), 18-25.

Lazor, P., Tomáš, J., Tóth, T., Tóth, J., & Čéryová, S. (2020). Monitoring of air pollution and atmospheric deposition of heavy metals by analysis of honey. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 9(5), 522-533.

- Mračević, S. Đ., Krstić, M., Lolić, A., & Ražić, S. (2020). Comparative study of the chemical composition and biological potential of honey from different regions of Serbia. *Microchemical Journal*, 152, 1-9.
- Naccari, C., Macaluso, A., Giangrosso, G., Naccari, F., & Ferrantelli, V. (2014). Risk assessment of heavy metals and pesticides in honey from Sicily (Italy). *J Food Res*, 3(2), 107.
- Nawrocka, A., Durkalec, M., Szkoda, J., & Kmiecik, M. (2016). Determination of trace and essential elements in honey by quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Euroreference*, 1, 52–57.
- Oroian, M., Amariei, S., Leahu, A., & Gutt, G. (2015). Multi-element composition of honey as a suitable tool for its authenticity analysis. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 65(2), 93-100.
- Oroian, M., Prisacaru, A., Hretcanu, E. C., Stroe, S. G., Leahu, A., & Buculei, A. (2016). Heavy metals profile in honey as a potential indicator of botanical and geographical origin. *International journal of food properties*, 19(8), 1825-1836.
- Reyes, Yulieth, Ines Vergara, Omar Torres, Mercedes Díaz-Lagos y Edgar González-Jimenez. 2016. “Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria.” *Ingeniería Investigación y Desarrollo* 16(2):66–77.
- RStudio (2020). RStudio: Integrated development environment for R (Version 3.6.3) [Computer software]. Boston, MA. URL www.rstudio.org.

Silveira-Júnior, C. E. A., Regina da Silva, G., Pereira Gomes, A. N., Silva, T. M. S. D., Arruda, R., & de Assis Ribeiro dos Santos, F. (2020). Evaluation of honey quality of Northeast of Brazil: botanical origin and heavy metals content. *Journal of Apicultural Research*, 1-16.

Şireli, UT.; Iplikcioglu Çil, G.; Yurdakok Dikmen, B.; Filazi, A. & Ülker, H. (2015) Detection of metals in different honey brands. *Kafkas Univ Vet Fak.* 21(6): 915-918.

Solayman, M., Islam, M. A., Paul, S., Ali, Y., Khalil, M. I., Alam, N., & Gan, S. H. (2016). Physicochemical properties, minerals, trace elements, and heavy metals in honey of different origins: a comprehensive review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 219-233.

Tutun, H., Kahraman, HA., Aluc, Y., Avci, T. & Ekici, H. (2019). Investigation of some metals in honey samples from West Mediterranean region of Turkey. *Veterinary Research Forum*. 10 (3) 181 – 186.

Cuadros y figuras

Figura 1. Curva de calibración para As

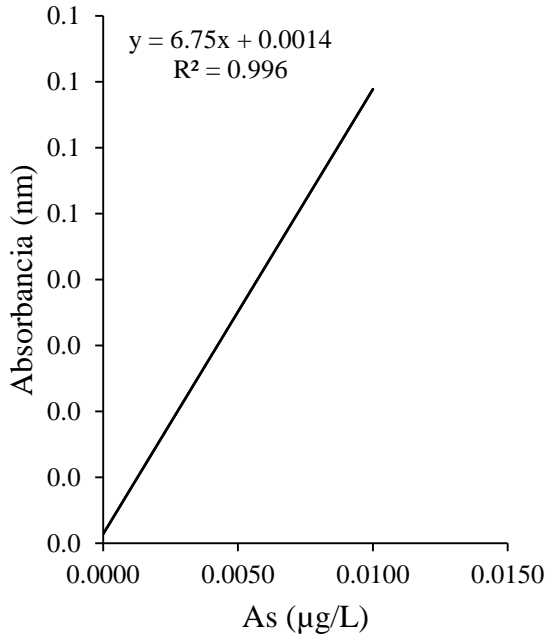


Figura 2. Curva de calibración para Cd

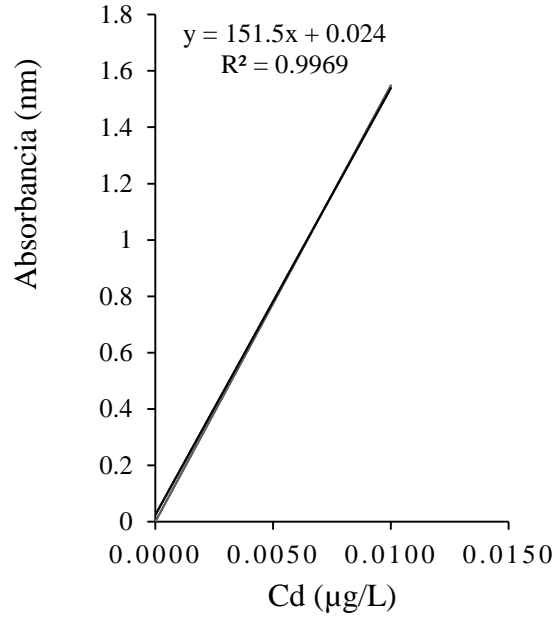


Figura 3. Curva de calibración para Hg

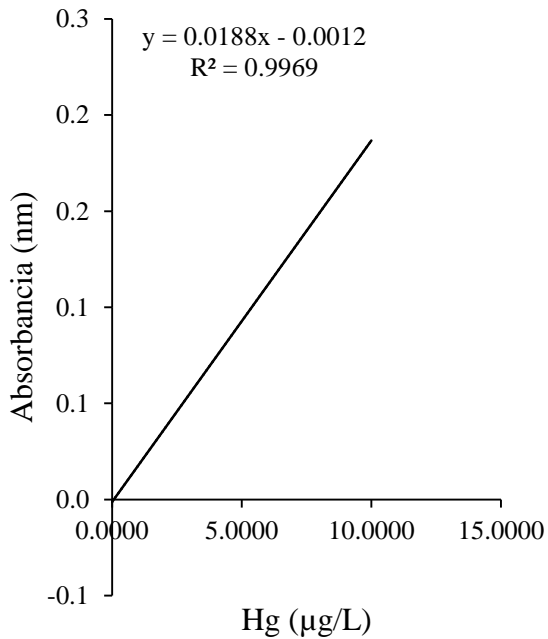
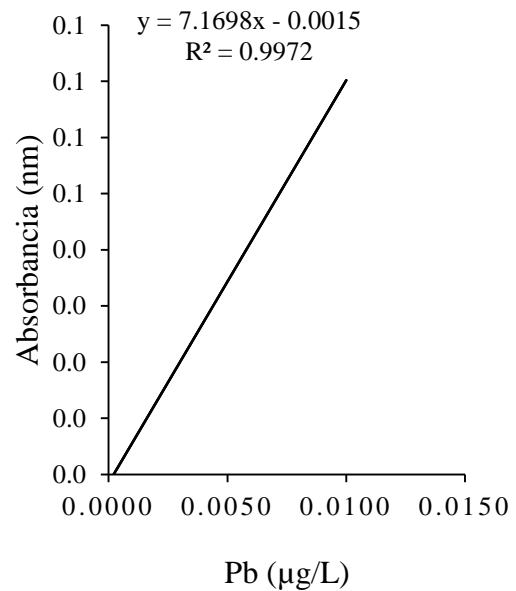


Figura 4. Curva de calibración para Pb



Cuadro 1. Parámetros de linealidad, límite de detección y cuantificación ($\mu\text{g/L}$).

Parámetros	As	Cd	Hg	Pb
Rango lineal	2.0-10.0 ($\mu\text{g/L}$)	2.0-10.0 ($\mu\text{g/L}$)	0.5-10.0 ($\mu\text{g/L}$)	2.0-10.0 ($\mu\text{g/L}$)
Coefficiente de correlación (R^2)	0.9960	0.9969	0.9969	0.9972
LD ($\mu\text{g/L}$)	0.0402	0.1000	0.4292	0.8835
LC ($\mu\text{g/L}$)	0.8105	0.8000	0.4892	1.0517

LD = límite de detección, LC= límite de cuantificación.

Cuadro 2. Parámetros de porcentaje de recuperación y sesgo.

Parámetros	As	Cd	Hg	Pb
% Recuperación	102.46	99.67	101.60	102.21
% Sesgo	2.50	-1.50	1.24	1.16
t de student	1.83 < 2.26 (ns)	0.85 < 2.26 (ns)	0.90 < 2.26 (ns)	0.85 < 2.26 (ns)

ns = no significativo.

Cuadro 3. Parámetros de repetibilidad y reproducibilidad.

Parámetros	As		Cd		Hg		Pb	
	Dia 1	Dia 2	Dia 1	Dia 2	Dia 1	Dia 2	Dia 1	Dia 2
\bar{x}	5.8500	5.9700	6.0500	6.0800	2.0905	1.9750	5.9300	5.8300
σ	0.2593	0.2263	0.2838	0.1751	0.0686	0.0872	0.2669	0.2497
CV	4.4320	3.7910	4.6913	2.8802	3.2835	4.4159	4.5004	4.2824

\bar{x} = media, σ = desviación estándar, CV = coeficiente de variación.

**CAPITULO II. DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS EN
MIELES PRODUCIDAS EN EL ESTADO DE TABASCO**

**DETERMINATION AND QUANTIFICATION OF HEAVY METALS IN HONEY
PRODUCED IN THE STATE OF TABASCO**

¹Almeida-Córdova JI, ²Reyes-Rosas JL, ³Sauri-Duch E, ¹Sol-Sánchez Á, ¹Zaldívar-Cruz JM.

¹Colegio de Postgraduados. Campus Tabasco. H. Cárdenas, Tabasco, México.

²Federal Química S.A DE C.V. Ciudad de México, México.

³Instituto Tecnológico de Mérida. Mérida, Yucatán, México.

Resumen

Objetivo: Determinar y cuantificar los niveles de metales pesados arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb) en muestras de miel por espectrómetro de absorción atómica (AAS) por horno de grafito y vapor frío.

Materiales y métodos: Se recogieron un total de 60 muestras de diferentes municipios del Estado de Tabasco, México, de las cuales 30 fueron mieles de apiario y 30 de mieles envasadas. Los reactivos utilizados fueron ácido nítrico (HNO_3) al 70%, ácido clorhídrico (HCl) al 38%, cloruro de estaño II (SnCl_2), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, permanganato de potasio (KMnO_4), fueron de grado suprapuro (J.T. Baker, España). Las soluciones intermedias que se utilizaron en la preparación de las curvas de calibración se obtuvieron a partir de los estándares de As, Cd, Hg y Pb de 1000 mg/L grado absorción atómica (Karal, México): La preparación de los modificadores de matriz $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Perkin Elmer, USA) fue la siguiente: en un matraz aforado de 100 mL se diluyeron 150 μL de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 100 μL de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, a esta mezcla se le agregó 2 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 0.2% grado suprapuro y se aforó con agua desionizada. Para la determinación de estos metales trazas (As, Cd y Pb) se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (AAAnalyst 200 Perkin Elmer, USA) acoplado a una cámara de horno de grafito (HGA 900 Perkin Elmer, USA), para las lecturas de Hg se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío (FIMS 400 Perkin Elmer, USA).

Resultados y discusión: El análisis reveló que las mieles envasadas tuvieron presencia de arsénico (0.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$), cadmio (0.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$), mercurio (0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$) y Plomo (0.306 $\mu\text{g}/\text{kg}$) en las muestras recolectadas. Se encontró que la contaminación por los cuatro analitos tanto en las mieles envasadas y de apiario están por debajo de los límites permisibles de acuerdo NOM-127-SSA1-1994. La presencia de estos metales tóxicos en la miel de abeja es una evidencia de agentes de

micro polución en el medio ambiente. Estos hallazgos nos ayudaron a concluir que el nivel aceptable de metales pesados presentes en la miel del área de estudio no tiene un impacto negativo en los organismos vivos. La miel producida en diferentes municipios del Estado de Tabasco no carece por completo de metales pesados, pero está en un nivel satisfactorio y de buena calidad para el consumo humano.

Palabras claves: Metales pesados, absorción atómica, miel.

Abstract

Objective: To determine and quantify the levels of selected heavy metals such as arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg) and lead (Pb) in honey samples by atomic absorption spectrometer (AAS) by graphite furnace and cold steam.

Materials and methods: A total of 60 samples were collected from different municipalities in the State of Tabasco, Mexico, of which 30 were apiary honeys and 30 were packaged honeys. The reagents used were 70% nitric acid (HNO₃), 38% hydrochloric acid (HCl), tin II chloride (SnCl₂), 30% hydrogen peroxide (H₂O₂), potassium permanganate (KMnO₄), were of grade suprapuro (JT Baker, Spain). The intermediate solutions that were used in the preparation of the calibration curves were obtained from the As, Cd, Hg and Pb standards of 1000 mg / L atomic absorption degree (Karal, México): The preparation of the matrix modifiers Pd (NO₃)₂ and Mg (NO₃)₂ (Perkin Elmer, USA) was as follows: 150 µL of Mg (NO₃)₂ and 100 µL of Pd (NO₃)₂ were diluted in a 100 mL volumetric flask, at this 2 ml of 0.2% nitric acid suprapure grade (HNO₃) was added to the mixture and it was diluted with deionized water. For the determination of these trace metals (As, Cd and Pb) an atomic absorption spectrophotometer (AAAnalyst 200 Perkin Elmer, USA) coupled to a graphite furnace chamber (HGA 900 Perkin Elmer, USA) was used for the readings of Hg, a cold vapor atomic absorption spectrophotometer (FIMS 400 Perkin Elmer, USA) was used.

Results and discussion: The analysis revealed that the packaged honeys had the presence of arsenic (0.94 µg / kg), cadmium (0.88 µg / kg), mercury (0.36 µg / kg) and Lead (0.306 µg / kg) in the collected samples. Contamination by the four analytes in both packaged and apiary honeys was found to be below the permissible limits according to NOM-127-SSA1-1994. The presence of these toxic metals in honey is evidence of micro-pollution agents in the environment. These findings helped us to conclude that the acceptable level of heavy metals present in honey in the study area

does not have a negative impact on living organisms. The honey produced in different municipalities of the State of Tabasco is not completely lacking in heavy metals, but it is at a satisfactory level and of good quality for human consumption.

Key words: Heavy metals, atomic absorption, honey.

2.1 Introducción

La miel es la sustancia natural dulce producida por la abeja *Apis mellifera* o por diferentes subespecies, a partir del néctar de las flores y de otras secreciones extra florales que las abejas liberan, transportan, transforman, combinan con otras sustancias, deshidratan, concentran y almacenan en panales, (Ulloa et al.,2010). La miel es consumida por su dulzor, convirtiéndola en un edulcorante natural, además ésta ha sido utilizada desde la antigüedad con fines medicinales debido a su actividad antimicrobiana, (Pohl et al., 2009). Hoy en día nos exponemos a diversas sustancias químicas originado de diversas actividades agrícolas, la combustión de hidrocarburos o la disposición inadecuada de residuos domésticos (Amador et al., 2015). Originado de estas actividades, se produce un tema de contaminación ambiental que son los metales pesados los cuales en México existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos, donde se ha detectado la acumulación de metales tóxicos en tejidos de peces y moluscos de consumo humano, (Covarrubias et al.,2017). Estos se definen de acuerdo a la tabla periódica, como elementos químicos con alta densidad (mayor a 4 g/cm³), masa y peso atómico por encima de 20, y son tóxicos en concentraciones bajas (Londoño et al., 2016). Los metales pesados presentes en la atmósfera pueden depositarse en los cuerpos peludos de las abejas y pueden ser devueltos a la colmena con polen, o absorbidos junto con el néctar de las flores, o con el agua (Singh et al., 2014). Estos metales producen acciones negativas en los seres humanos que son ocasionadas al menos por dos vías, la primera que se encuentran en el medio ambiente en el aire, suelos y aguas, la segunda por alterar la forma bioquímica de los elementos. (Nava et al., 2011). Diversos autores han señalado que las abejas y sus productos pueden servir como indicadores de la contaminación ambiental presente en su área de vuelo (Bilandžić et al., 2011; Díaz et al., 2018; Mahmoudi et al., 2015).El objetivo de esta

investigación fue determinar el contenido de metales pesados □Arsénico (As), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg) y Plomo (Pb) presentes en las mieles obtenidas directamente de los apiarios y en mieles envasadas, de los municipios de Centla, Comalcalco, Huimanguillo, H. Cárdenas, Paraíso y Tenosique, en el estado de Tabasco, mediante espectrometría de absorción atómica por horno de grafito para arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb) y mercurio (Hg) por la técnica de vapor frío.

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Recolección de muestras

La siguiente investigación se realizó con muestras de miel tomadas en los municipios de Centla, Comalcalco, H. Cárdenas, Huimanguillo, Paraíso y Tenosique pertenecientes al estado de Tabasco, durante los meses de Abril-Julio del 2019. Se visitaron 30 apiarios registrados en el padrón del SINIIGA, se obtuvieron un total de 60 muestras, divididas como sigue: 30 tomadas directamente de los bastidores de las colmenas en los apiarios y 30 muestras de miel envasada por los productores apícolas. Se colectaron 500 mg de miel por cada muestra y éstas fueron almacenadas en envases de vidrio limpios, etiquetados y mantenidos a temperatura ambiente (25°C), en el Laboratorio de Alimentos, del Campus Tabasco del Colegio de Postgraduados, hasta su análisis.

2.2.2 Preparación de estándares

Los reactivos utilizados fueron ácido nítrico (HNO₃) al 70%, ácido clorhídrico (HCl) al 38%, cloruro de estaño II (SnCl₂), peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30%, permanganato de potasio (KMnO₄), fueron de grado suprapuro (J.T. Baker, España). Las soluciones intermedias que se utilizaron en la preparación de las curvas de calibración se obtuvieron a partir de los estándares de As, Cd, Hg y Pb de 1000 mg/L grado absorción atómica (Karal, México): La preparación de los modificadores de matriz Pd(NO₃)₂ y Mg(NO₃)₂ (Perkin Elmer, USA) se realizó en un matraz aforado de 100 mL, se diluyeron 150 µL de Mg(NO₃)₂ y 100 µL de Pd(NO₃)₂, a esta mezcla se le

agregó 2 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 0.2% grado suprapuro y se aforó con agua desionizada. En todos los casos se enrasó con agua desionizada (AguaLab Científica, México, conductividad eléctrica de $0.056 \mu\text{S}/\text{cm}$). Todo el material utilizado fue de clase A, se sometió a un proceso de limpieza, utilizando un detergente líquido biodegradable neutro concentrado con pH 7.0 (Hycel, México); se enjuagó perfectamente con agua corriente, se sumergió el material en un recipiente de plástico, el cual contenía una solución de HNO_3 grado suprapuro al 30 % durante 24 horas. Posteriormente se lavó cuidadosamente con agua destilada y por último con agua desionizada de acuerdo con el procedimiento de la NOM-117-SSA1-1994.

2.2.3 Instrumentación

Para la determinación de estos metales trazas (As, Cd y Pb) se utilizó un espectrómetro de absorción atómica (AAAnalyst 200 Perkin Elmer, USA) acoplado a una cámara de horno de grafito (HGA 900 Perkin Elmer, USA), que además posee un sistema doble de corrección, Deuterio y Zeeman longitudinal, como fuentes de radiación se emplearon lámparas de descarga sin electrodo (Perkin Elmer, USA) para cada analito, como también auto muestreador y sistema de refrigeración. Para las lecturas de Hg se empleó un Espectroscopio de absorción atómica de vapor frío (FIMS 400 Perkin Elmer, USA) el cual consta de una celda de cuarzo para la lectura de Hg, en este equipo el gas de arrastre es el Argón grado absorción atómica (INFRA, México) consta de un auto muestreador y de dos bombas peristálticas para la inyección del agente oxidante y reductor.

La digestión de las muestras se realizó en horno de microondas, modelo (Perkin Elmer Titán MPS, USA). El pesado de muestras se efectuó con la balanza micro analítica (Sartorius, México) con precisión de $\pm 0.0001 \text{ g}$. Las condiciones instrumentales se describen en el Cuadro 1.

2.2.4 Preparación de las muestras

Se empleó el método EPA 3015A para digestión ácida de muestras y soluciones acuosas, por horno de microondas, el cual consistió en pesar 0.5 g de miel por cada muestra, en una balanza microanalítica. Posteriormente, se le añadió una mezcla de 2 mL de HNO_3 (ac) al 3 % y 2 mL de H_2O_2 al 30%, cada muestra se virtió en diferentes vasos de digestión previamente lavados. La digestión de todas las mieles se llevó a cabo siguiendo el programa: etapa 1 (tiempo: 5 min, potencia: 70 W), etapa 2 (tiempo: 5 min, potencia: 80 W), etapa 3 (tiempo: 15 min, potencia: 90 W), y etapa 4 (tiempo: 10 min, potencia: 0 W) . Los extractos resultantes se disolvieron con agua desionizada y se llevaron a un aforo de 100 mL para su posterior análisis por absorción atómica por horno de grafito y absorción atómica de vapor frío.

2.2.5 Determinación de metales pesados

Para las curvas de calibración de As, Cd y Pb se tomaron las concentraciones: 0, 2, 4, 6, 8 y 10 $\mu\text{g/L}$ de cada estándar (NOM-127-SSA1-1994). Se preparó una solución madre de 1000 mg/L para cada estándar, y se tomaron alícuotas de 100 μL , se llevaron a un aforo de 100 mL con agua desionizada y ácido nítrico al 2% grado suprapuro siendo estas las soluciones intermedias con una concentración de 1.0 mg/L. De estas soluciones intermedias se tomaron 1000 μL para preparar una solución stock que es el punto más alto de cada curva de calibración, posteriormente las lecturas se realizaron en un Espectrofotómetro de absorción atómica (AAAnalyst 200 Perkin Elmer) acoplado a una cámara de horno de grafito (HGA 900 Perkin Elmer, USA). Se emplearon tubos de grafito con recubrimiento pirolítico con una plataforma. Para la curva de calibración de Hg, se emplearon las concentraciones de 0.5 $\mu\text{g/L}$, 0.75 $\mu\text{g/L}$, 1 $\mu\text{g/L}$, 2 $\mu\text{g/L}$, 5 $\mu\text{g/L}$ y 10 $\mu\text{g/L}$ (NOM-127-SSA1-1994). Se preparó una solución madre de 1000 mg/L, se tomó una alícuota de 100 μL para hacer

una solución intermedia con concentración de 1 mg/L, se aforó a 100 mL, con agua desionizada agregándole 2 mL de ácido nítrico (HNO_3 (ac)) al 3 %. Partiendo de esta solución intermedia se hicieron diluciones en la escala de, los cuales se llevaron a un aforo de 100 mL con agua desionizada y 2 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 3 % de grado suprapuro. A cada punto de la curva se le agregó dos gotas de KMnO_4 al 5%, se prepararon un agente reductor (SnCl_2) y un oxidante (HCl al 3%) y se analizaron en un Espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío (FIMS 400 Perkin Elmer, USA).

2.3 Resultados

Los resultados obtenidos muestran que en las mieles del estado de Tabasco hay presencia de algunos metales pesados los metales pesados que se estudiaron como Arsénico, Cadmio, Mercurio y Plomo, tanto en las mieles colectadas directamente de los bastidores de las colmenas, como en las mieles envasadas por los apicultores (Cuadros 2 y 3, respectivamente). Para el caso de mieles colectadas directamente en los apiarios (Cuadro 2), el As, se encontró en una muestra (M1) del municipio de Centla, en las 5 muestras de Cárdenas, en dos muestras (M3 y M5) del municipio de Paraíso y en Tenosique en las muestras M2 y M3. La muestra M1 de Centla fue la que presentó el mayor valor ($1.300 \pm 0.031 \mu\text{g/kg}$), mientras que la M3 de Cárdenas presentó el menor valor ($0.300 \pm 0.050 \mu\text{g/kg}$). Para el caso del Cd, solamente dos muestras pertenecientes al municipio de Comalcalco (M4 y M5) presentaron concentraciones de este metal (M4: $0.300 \pm 0.100 \mu\text{g/kg}$ y M5: $0.500 \pm 0.120 \mu\text{g/kg}$). El Hg se encontró en 5 de los 6 municipios: Centla (M1); Comalcalco (M1, M2, M3, M4, M5); Huimanguillo (M1 y M2); Paraíso (M3 y M4) y en Tenosique (M1, M2, M3, M4, M5). La mayor concentración de Hg se encontró en Tenosique (M2: $0.527 \pm 0.016 \mu\text{g/kg}$) y el menor valor en Centla (M1: $0.001 \pm 0.012 \mu\text{g/kg}$). Por último, el Pb no se encontró en los 6 municipios muestreados. Para el caso de las mieles envasadas (Cuadro 3), se encontró presencia de

As en dos muestras del municipio de Centla (M3 y M4), en las cinco muestras de Cárdenas, igual en las cinco muestras de Huimanguillo; en dos muestras de Paraíso (M2 y M3) y en las cinco muestras de Tenosique. La mayor concentración de este metal se obtuvo en la M3 de Centla ($1.400 \pm 0.600 \mu\text{g/kg}$), mientras que el menor valor se obtuvo en la M5 ($0.200 \pm 0.173 \mu\text{g/kg}$) de Tenosique (Cuadro 3). Solamente se halló presencia de Cd en las cinco muestras del municipio de Comalcalco (Cuadro 3); siendo el mayor valor para la M4 ($1.200 \pm 0.050 \mu\text{g/kg}$) y la menor concentración ($0.500 \pm 0.020 \mu\text{g/kg}$) en la M1. El Hg se encontró las muestras de Centla, Comalcalco, Huimanguillo, Paraíso y Tenosique (Cuadro 3). No se encontró en las muestras de Cárdenas. La mayor concentración de este metal se obtuvo en la M2 ($0.637 \pm 0.009 \mu\text{g/kg}$) del municipio de Tenosique, mientras que la menor concentración se encontró en las muestras M2, M3, M4 y M5 del municipio de Centla ($0.070 \pm 0.001 \mu\text{g/kg}$). Por último, en el caso de Pb (Cuadro 3), se halló en todas las muestras de Centla, en la M3 de Comalcalco, en las muestras M1, M2 y M3 de Huimanguillo; en las muestras M1 y M6 de Paraíso y en la M1 de Tenosique. La más alta concentración de este metal se obtuvo en la M1 ($1.100 \pm 0.120 \mu\text{g/kg}$) de Huimanguillo, mientras que la menor concentración se encontró en la M1 de Centla ($0.133 \pm 0.058 \mu\text{g/kg}$).

De acuerdo a los resultados obtenidos en los cuadros 2 y 3 en el caso de arsénico (As) tanto en las mieles de apiario y como en las mieles envasadas no se encontraron diferencias significativas al realizar el análisis de varianza (ANOVA) con un ($p > 0.05$), y al comparar las concentraciones de mieles de apiarios y mieles envasadas con un diseño de bloques al azar generalizado (DEBAG), en el caso del arsénico (As) los resultados presentaron que no hubo diferencias significativas entre tratamientos, bloques y no existió interacción entre estos con un ($p > 0.05$), mientras tanto para mercurio (Hg) de acuerdo al (cuadro 4) hubo diferencias significativas en tratamientos, bloques y existió interacción entre estos en los municipios de Centla, Comalcalco, Huimanguillo y Paraíso ($p < 0.05$), el único municipio que no existió interacción entre tratamientos y bloque fue para

Tenosique, siendo las mieles envasadas que presentaron mayor concentración para este analito de acuerdo al análisis estadístico. En tanto para plomo en las mieles envasadas sus concentraciones no presentaron diferencias significativas con un ($p > 0.05$)

2.4 Discusión

La presencia de As se determinó en mieles colectadas directamente de los bastidores en los apiarios de cuatro de los cinco municipios y en el 33% del total de las muestras de mieles. El valor promedio de este elemento fue de $0.8 \mu\text{g/kg}$, más bajo que el reportado por otros estudios, como el de mieles muestreadas en China, que estuvo alrededor de $13.44 \mu\text{g/kg}$ (Ru et al., 2013); en la región Este de Croacia donde obtuvieron una concentración promedio de $9.64 \mu\text{g/kg}$ en mieles multiflorales (Bilandžić et al., 2011); mieles de la región de Suceava al Noreste de Rumania con una concentración de As alrededor de $5.10 \mu\text{g/kg}$ (Oroian et al., 2016), así mismo en mieles multiflorales de Serbia con una concentración promedio de $3.0 \mu\text{g/kg}$ (Spiric et al., 2019). Por el contrario, las mieles que reportaron mayor contenido de trazas de As fueron las mieles envasadas del Estado de Tabasco con un promedio de $0.9 \mu\text{g/kg}$ mayor que las observadas en la región de Doddaballapur en India que no reportaron presencia de este metal (Singh et al., 2014), como también las mieles de *Litchi chinensis* en Tailandia con una concentración de $0.54 \mu\text{g/kg}$ (Wetwitayaklung et al., 2018), en el caso de Nairobi en Kenia encontraron concentraciones de $0.03 \mu\text{g/kg}$ (Mbiri et al., 2011), pero menores a los valores reportados por Ru et al. (2013) para mieles chinas ($13.44 \mu\text{g/kg}$); a los de Bilandžić et al. (2011) para mieles multiflorales de la región Este de Croacia ($9.64 \mu\text{g/kg}$); a los de Oroian et al. (2016) en mieles de la región de Suceava al Noreste de Rumania ($5.10 \mu\text{g/kg}$) y a los de Spiric et al. (2019) en mieles multiflorales de Serbia ($3.0 \mu\text{g/kg}$). Con respecto al cadmio (Cd), un elemento indeseable, cuyas propiedades tóxicas pueden causar trastornos de salud, fue encontrado en el 7% de las muestras de mieles colectadas directamente de

los apiarios, que correspondían a un solo municipio, con una concentración promedio de 0.4 µg/kg; y en el 17% de las mieles envasadas por los apicultores, localizadas en un solo municipio, con una concentración promedio de 0.88 µg/kg. Los valores de las concentraciones encontrados de este metal, en las mieles de este estudio fueron menores a los encontrados por Bartha et al. (2020) en mieles de la región de Copsa Mică, Rumania (2200.0 µg/kg); a los de Džugan et al. (2017) en mieles multiflorales de Podkarpacie, una región en el Sureste de Polonia (10 µg/kg) y a las concentraciones encontradas por Sobhanardakani et al. (2016) en muestras de mieles provenientes del Oeste de Iran (63.18 ug/kg).

Por otro lado, los valores encontrados en mieles tabasqueñas fueron mayores a los hallados en mieles turcas por Altunatmaz et al. (2018) con trazas de 0.038 µg/kg, y por Pehlivan et al. (2015) en mieles de diferentes regiones de Turquía (0.2 µg/kg).

En cuanto al Hg, fue encontrado en 5 de los municipios muestreados, en el 50% del total de las mieles provenientes de los apiarios (0.121 µg/kg) y en 40% de las mieles (0.209 µg/kg); valores menores a los hallados en las investigaciones de Bilandžić et al., (2011) para mieles de la región Suroeste de Croacia (1.82 µg/kg); a los de Ernest et al. (2018) en mieles de la región de Nsukka, Nigeria (46.0 µg/kg).

En tanto para el plomo (Pb), no se hallaron trazas de este analito en las mieles colectadas directamente de los apiarios, mientras que, en las mieles envasadas, se hallaron concentraciones de Pb en 5 municipios y en el 40% de las muestras, con un promedio de 0.4 µg/kg (Cuadro 3). Estos valores son menores a los reportados por Borg et al. (2020), para mieles de la región de Mgarr, Malta (69940.0 µg/kg); a los publicados por Malhat et al., (2018) para mieles egipcias (123.0 µg/kg); a los de Mwalea et al. (2017) para mieles de Lusaka, Zambia (10.0 µg/kg). Los resultados para mieles colectadas directamente de los apiarios tabasqueños, son similares a los resultados de

de Aljedani et al., (2017) para mieles de la región de Asir, Arabia Saudita y a los de Nkansah et al., (2017) quienes no encontraron trazas de este mismo elemento en mieles comercializadas en los mercados de la metrópoli de Kumasi, Ghana.

Los resultados obtenidos en las muestras de miel de apiario y miel envasada, se verificaron que no los límites máximos permisibles de acuerdo con normas internacionales, empezando por el arsénico (As) que reportó concentraciones por debajo de los límites máximos permisibles establecidos por la USDA en su informe VM3070 el cual su máximo contenido recomendable de arsénico (As) en mieles debe ser de 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ así mismo para Cd donde las muestras de miel envasada (cuadro 2) está por debajo de este límite permisible que es de 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, de igual manera para el plomo (Pb) donde sus concentraciones estuvieron por debajo de la norma Colombiana “DE ABEJAS” (NTC 1273) que son de 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ como límite permisible de igual forma la Comisión Europea en su Reglamento (CE) N° 1881/2006 tiene como límite permisible para plomo (Pb) 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, en el caso de mercurio (Hg) la norma del Salvador (NOS 67.19.01:08); “Miel de abejas, especificaciones (segunda actualización)”, establece límites máximos permisibles de 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para este analito, por su parte el (CODEX-STAN 12-1981) señala que la miel estará exenta de metales pesados en cantidades que puedan constituir un peligro para la salud humana, lo cual no indica un límite máximo permisible para estos cuatro elementos. Los resultados del (cuadro 2) con presencia de As, Cd y Hg en las mieles de apiarios se podría deber a la composición de los suelos, los tipos de flora y su origen botánico que se dan en cada municipio, a la actividad industrial alrededor de estos, el agua disponible que hay para las abejas, también a los materiales con los que se cosecha la miel. Derivado de estas comparaciones se puede observar que sería interesante ampliar el estudio con los factores que hay en un apiario como son el agua, el suelo, el aire y la miel para futuras investigaciones y ver la relación si es que existiera para determinar las concentraciones en estas distintas matrices y ver de origen donde surge esta problemática ambiental.

2.5 Agradecimientos

Jesús Iran Almeida Córdova, alumno de la maestría en ciencias en el PROPAT, becario de CONACYT (935975), agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto de investigación, al Instituto Tecnológico de Mérida, Yucatán (ITM), al igual que la empresa Federal Química S.A DE C.V en la Ciudad de México por las facilidades prestadas para poder realizar la fase experimental del proyecto, y a los apicultores por la donación de las muestras de miel.

2.6 Bibliografía

- Ali, M.D.; Martin, K.E. & Patrick, N.A. (2014). The contamination and exposure of mercury in honey from Singida, Central Tanzania. *American Journal of Research Communication*, 10, 127-139.
- Aljedani, D. M. (2017). Determination of Some Heavy Metals and Elements in Honeybee and Honey Samples from Saudi Arabia. *Entomol Appl Sci Lett*, 4(3), 1-11.
- Altunatmaz, S. S., Tarhan, D., Aksu, F., Ozsobaci, N. P., Or, M. E., & Barutcu, U. B. (2018). Levels of chromium, copper, iron, magnesium, manganese, selenium, zinc, cadmium, lead and aluminium of honey varieties produced in Turkey. *Food Sci. Technol.* 39, 392–397.
- Amador, L. R. T., Martínez, F. D. G., Hernández, L. J. M., Vergara, L. A. W., & Suárez, J. N. C. (2015). Niveles de metales pesados en muestras biológicas y su importancia en salud. *Rev Nac Odontol.* 11(21):83-99.

Armando Ulloa, J., Mondragon Cortez, P. M., Rodríguez Rodríguez, R., Resendiz Vazquez, J. A., & Rosas Ulloa, P. (2010). La miel de abeja y su importancia. *Revista Fuente*, 2(4), 11-18.

Bartha, S., Taut, I., Goji, G., Vlad, IA y Dinulică, F. (2020). Contenido de metales pesados en PolyfloralHoney y riesgo potencial para la salud. Un estudio de caso de Copșa Mică, Rumania. *Revista Internacional de Investigación Ambiental y Salud Pública*, 17 (5), 1507.

Bilandžić N., Dokic M., Sedak M., Kolanovic B.S., Varenina I., Končurat A. and Rudan N. (2011), Determination of trace elements in Croatian floral honey originating from different regions, *Food Chemistry*, 128(4), 1160-1164.

Borg, D., & Attard, E. (2020). Honeybees and their products as bioindicators for heavy metal pollution in Malta. *Acta Brasilienses*, 4(1), 60-69.

Cioabanu, O. & Radulescu, H. (2016). Monitoring of heavy metals residues in honey. *Research Journal of Agricultural Science*, 48 (3): 9-13.

COMISIÓN DEL CODEX ALIMENTARIUS. 1981. "Revised Codex Standard for Honey". Codex Stan 12-1981; 2 pp. Fecha de consulta: 23/Octubre/2019.

Covarrubias, S. A., & Cabriales, J. J. P. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21

Dellivers, J.; Doré, J.C.; Marengo, M.; Poirier-Duchéne, F.; Galnd, N. & Viel, C. (2002). Chemometrical analysis of 18 metallic and nonmetallic elements found in honeys sold in France. *J. of Agricultural and Food Chemistry*. 50: 5998-6007.

Dżugan, M., Zaguła, G., Wesołowska, M., Sowa, P. & Puchalski, C. (2017). Levels of toxic and essential metals in varietal honeys from Podkarpacie. *J Elementol*, 22(3), 1039-1048.

Ernest, E., Onyeka, O., Ozuah, A. C. & Benard, N. (2018). Comparative assessment of the heavy and trace metal levels in honey produced within Nsukka and Enugu Metropolis. *Food Public Health*, 8(2), 42-46.

European Commission. (2006). Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off J Eur Union*, 364(365–324).

Idoko, J. O., Jege, K. O., Haruna, B. S., Tifwa, P. A., & Musa, W. O. (2018). Evaluation of Heavy Metals in Honey from Brinin-Gwari (Nigeria). *Journal of Chemical Society of Nigeria*, 43(1).

Kebebe, D. (2019). Study on Pesticide Residues and Heavy Metals Levels in Honey Samples Collected from Walmara District of Oromia Special Zone, Ethiopia. *Sci J Food Sc Nutr*, 5(1): 001-005. Londoño-Franco, L. F., Londoño-Muñoz, P. T., & Muñoz-García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153.

- Mahmoudi, R., Mardani, K y Rahimi, B. (2015). Analysis of Heavy Metals in Honey from NorthWestern Regions of Iran. *Journal of Chemical Health Risks*, 5(4), 251–256.
- Malhat, F., Kasiotis, KM, Hassanin, AS y Shokr, SA (2019). An MIP-AES study of heavy metals in Egyptian honey: toxicity assessment and potential health hazards to consumers. *Journal of Elementology*, 24 (2):473-488.
- Mohamed, A.E. (1999) Environmental variations of trace element concentrations in Egyptian cane sugar and soil samples (Edfu factories). *Journal of Food Chemistry*, 65, 503-507.
- Montenegro, G., & Fredes, C. (2008). Relación entre el origen floral y el perfil de elementos minerales en mieles chilenas. *Gayana. Botánica*, 65(1), 122-125.
- Mwalea, N., & Mbwea, G. (2017). Analysis of Heavy Metals and Physicochemical Properties in Honey Along the Ndola-Lusaka Road, Zambia. *The International Journal of Multi-Disciplinary Research* ISSN: 3471-7102.
- Nava-Ruíz, C., & Méndez-Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién (Mex)*, 16(3), 140-147.
- Nkansah, M. A., Shamsu–Deen, M., & Opoku, F. (2018). Phytochemicals, Heavy Metal and Mineral Contents in honey Samples from Selected Markets in the Kumasi Metropolis. *Emerging Science Journal*, 2(5), 287-294.

Norma Técnica Colombiana 2007. Miel de Abejas. NTC 1273. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, Bogotá, [http://www.sinab.unal.edu.co/ntc/NTC 1273. pdf](http://www.sinab.unal.edu.co/ntc/NTC_1273.pdf), fecha de consulta 15 mayo 2020.

Norma Salvadoreña. 2008. Miel de abejas, especificaciones (Segunda actualización). El Salvador. 12 p. (ICS 67.180) (NSO 67.19.01:08). Fecha de consulta: 15/Mayo/2020.

Novelo, G., Cortez, T., Jorge, A., López, T., Víctor, M., Canul, T., Elsy, N., Vargas, V y María de L. (2013). Productos con alto contenido de miel, como opción para incrementar su uso en Yucatán. *Revista Mexicana de Agronegocios*, 33, 576-586.

Oroian, M., Prisacaru, A., Hretcanu, E. C., Stroe, S. G., Leahu, A., & Buculei, A. (2016). Heavy metals profile in honey as a potential indicator of botanical and geographical origin. *International Journal of Food Properties*, 19(8), 1825-1836.

Pehlivan, T., & Gl, A. (2015). Determination of heavy metals contents of some monofloral honey produced in Turkey. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 5(8), 42–45.

Pohl, P. (2009). Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(1), 117–128.

RStudio (2020). RStudio: Integrated development environment for R (Version 3.6.3) [Computer software]. Boston, MA. URL www.rstudio.org.

Ru, Q.-M., Feng, Q., He, J.-Z., 2013, Risk assessment of heavy metals in honey consumed in Zhejiang province, southeastern China, *Food and Chemical Toxicology*, 53, 256-262

SAGARPA (2015). Procedimiento para la Operación del Programa Nacional de Monitoreo y Control de Residuos Tóxicos en Miel, 16-17.

Secretaría de Salud. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". (*Modificación del año 2000*). México: Diario Oficial de la Federación 2000. Fecha de consulta: 02/Febrero/2020.

Secretaría de Salud. Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994, Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Mexico. Diario Oficial de la Federación. Fecha de consulta: 22/Enero/2020

Singh, C., Shubharani, R y Sivaram, V. (2014). Assessment of heavy metals in honey by atomic absorption spectrometer. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3(8), 509-515.

Sobhanardakani, S., & Kianpour, M. (2016). Heavy Metal Levels and Potential Health Risk Assessment in Honey Consumed in the West of Iran. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 3(2):e7795.

Spiric, D., Ciric, J., Teodorovic, V., Nikolic, D., Nikolic, A., Radicevic, T. y Jankovic, S. (2019, septiembre). Oligoelementos y metales pesados en mieles multiflorales de Serbia. En IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 333, No. 1, p. 012104). IOP Publishing.333(1).

USEPA (1997). Mercury Study Report to Congress. EPA-452/R-97-005.

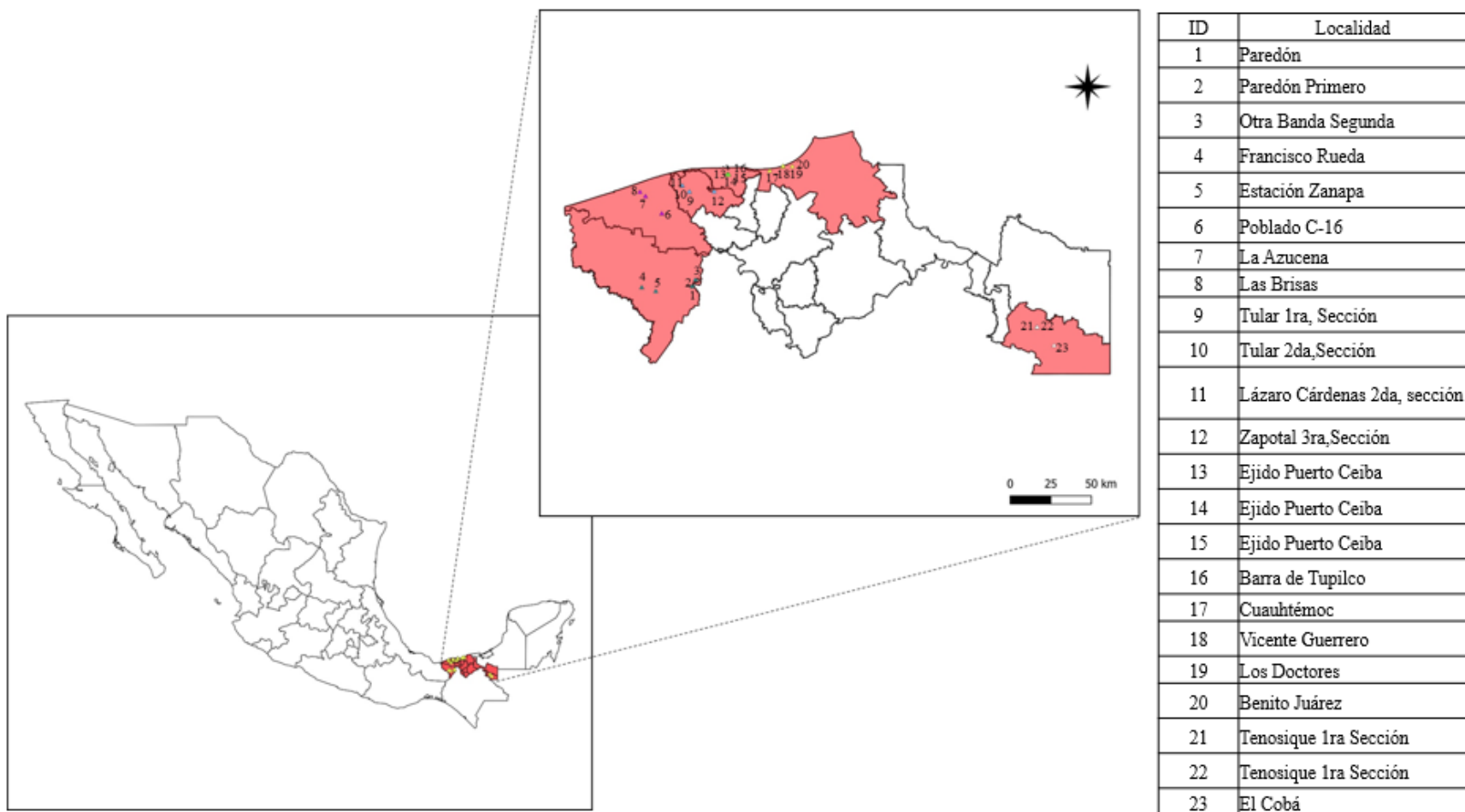
US EPA (2007). Method 3015A: Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/ Chemical Methods, Office of Solid Waste and Emergency Response, SW-846. Fecha de consulta: 28/Mayo/2020.

USDA. 2013. Technical Regulations on Mycotoxin and Heavy Metals MRLs in Foods; GAIN Report Number VM3070; USDA Foreign Agricultural Service. www.fas.usda.gov. Fecha de consulta: 02/Junio/2020.

Wetwitayaklung, P., Wangwattana, B., & Narakornwit, W. (2018). Determination of trace elements and toxic heavy minerals in Thai longan, litchi and Siam weed honeys using ICP-MS. *International Food Research Journal*, 25(4), 1464-1473.

Figuras

Figura 1. Área de muestreo en los apiarios del estado de Tabasco.



Cuadros

Cuadro 1. Condiciones instrumentales

Parámetros	As	Cd	Hg	Pb
Longitud de onda (nm)	228.8	193.7	253.7	217
Intensidad de corriente (mA)	5.0	8.0	6.0	8.0
Ancho de rendija (nm)	0.5	1	0.5	0.5
Altura de Observación (mm)	12	8	10	10

Cuadro 2. Muestra los promedios y desviaciones estándar de mieles muestreadas en los apiarios ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Elemento	N° de muestra	Centla	Comalcalco	H. Cárdenas	Huimanguillo	Paraíso	Tenosique
As	1	ND	ND	$0.800 \pm 0.070a$	ND	ND	ND
	2	$1.300 \pm 0.031a$	ND	$0.700 \pm 0.040a$	ND	ND	$1.000 \pm 0.050a$
	3	ND	ND	$0.300 \pm 0.050a$	ND	$0.700 \pm 0.020a$	$0.600 \pm 0.030a$
	4	ND	ND	$1.000 \pm 0.050a$	ND	ND	ND
	5	ND	ND	$1.000 \pm 0.010a$	ND	$0.700 \pm 0.010a$	ND
Cd	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4	ND	0.300 ± 0.100	ND	ND	ND	ND
	5	ND	0.500 ± 0.120	ND	ND	ND	ND
Hg*	1	0.001 ± 0.012	0.065 ± 0.022	ND	0.006 ± 0.031	ND	0.216 ± 0.019
	2	ND	0.168 ± 0.004	ND	0.002 ± 0.005	ND	0.527 ± 0.016
	3	ND	0.211 ± 0.004	ND	ND	0.006 ± 0.008	0.091 ± 0.002
	4	ND	0.103 ± 0.006	ND	ND	0.003 ± 0.016	0.085 ± 0.001
	5	ND	0.235 ± 0.007	ND	ND	0.000 ± 0.000	0.091 ± 0.001
Pb	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND

La letra “a” representa que no existe diferencias significativas, prueba de medias LSD de Fisher ($p \leq 0.05$).

*indica diferencias significativas entre medianas para Hg (ANOVA) kruskal-Wallis.

ND. No detectado.

Cuadro 3. Muestra los promedios y desviaciones estándar de mieles envasadas ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Elemento	N° de muestra	Centla	Comalcalco	H. Cárdenas	Huimanguillo	Paraíso	Tenosique
As	1	ND	ND	$0.500 \pm 0.017a$	$0.800 \pm 0.013a$	ND	$0.900 \pm 0.300a$
	2	ND	ND	$0.800 \pm 0.051a$	$1.300 \pm 0.017a$	$1.000 \pm 0.045a$	$1.600 \pm 0.600a$
	3	$1.400 \pm 0.600a$	ND	$0.800 \pm 0.031a$	$0.700 \pm 0.031a$	0.600 ± 0.025	$1.233 \pm 0.060a$
	4	$1.000 \pm 0.300a$	ND	$1.200 \pm 0.052a$	$0.900 \pm 0.011a$	ND	$0.533 \pm 0.120a$
	5	ND	ND	$1.100 \pm 0.031a$	$1.000 \pm 0.042a$	ND	$0.200 \pm 0.173a$
Cd	1	ND	0.500 ± 0.020	ND	ND	ND	ND
	2	ND	0.800 ± 0.050	ND	ND	ND	ND
	3	ND	0.800 ± 0.030	ND	ND	ND	ND
	4	ND	1.200 ± 0.050	ND	ND	ND	ND
	5	ND	1.100 ± 0.030	ND	ND	ND	ND
Hg*	1	0.109 ± 0.069	0.233 ± 0.231	ND	0.089 ± 0.005	0.093 ± 0.006	0.277 ± 0.003
	2	0.070 ± 0.001	0.187 ± 0.012	ND	0.197 ± 0.014	0.082 ± 0.001	0.637 ± 0.009
	3	0.070 ± 0.001	0.250 ± 0.027	ND	0.315 ± 0.003	0.081 ± 0.002	0.092 ± 0.002
	4	0.070 ± 0.001	0.533 ± 0.058	ND	0.391 ± 0.026	0.097 ± 0.001	0.085 ± 0.001
	5	0.070 ± 0.001	0.600 ± 0.087	ND	0.425 ± 0.007	0.093 ± 0.001	0.091 ± 0.001
Pb	1	$0.133 \pm 0.058a$	ND	ND	$1.100 \pm 0.120a$	$0.200 \pm 0.120a$	$0.500 \pm 0.300a$
	2	$0.300 \pm 0.173a$	ND	ND	$0.400 \pm 0.100a$	ND	ND
	3	$0.367 \pm 0.058a$	$0.300 \pm 0.200a$	ND	$0.200 \pm 0.120a$	ND	ND
	4	$0.400 \pm 0.100a$	ND	ND	ND	ND	ND
	5	$0.330 \pm 0.030a$	ND	ND	ND	$0.600 \pm 0.100a$	ND

Las letras “a” representa que no existe diferencias significativas, prueba de medias LSD de Fisher ($p \leq 0.05$).

*indica diferencia significativa entre medianas para Hg (ANOVA) kruskal-Wallis.

ND. No detectado.

Cuadro 4. Comparación de concentraciones en mieles de apiarios y mieles envasadas para los analitos As y Hg.

Municipios	As		Hg	
	Miel de apiario	Miel envasada	Miel de apiario	Miel envasada
Centla	1.30a	1.20a	1×10^{-7} b	0.0030a
Comalcalco	ND	ND	0.0110 b	0.1000a
H. Cárdenas	0.76a	0.88a	ND	ND
Huimanguillo	ND	ND	2×10^{-6} b	0.0400a
Paraíso	0.70a	0.80a	3×10^{-6} b	0.0040a
Tenosique	0.80a	0.88a	0.0100 a	0.0200a

Las letras a, b muestran diferencias significativas en la interacción tratamiento por bloque, aplicando un diseño de bloques al azar generalizado (DEBAG), utilizando la prueba de medias de Tukey ($p < 0.05$), ND= no detectado.

CONCLUSIONES GENERALES

La presente investigación describe un método de análisis cuantitativo analítico por medio de la técnica de absorción atómica por horno de grafito y vapor frío para la determinación de metales pesados (As, Cd, Hg y Pb), en mieles recolectadas en el Estado de Tabasco. La confirmación de los parámetros obtenidos en el proceso indica que el método propuesto presenta una linealidad, precisión y exactitud satisfactoria. Los resultados de los controles de calidad demostraron que el procedimiento descrito es confiable para el análisis rutinario de mieles del Estado de Tabasco. Se corroboró que están sobre los límites máximos permisibles que marca la NOM-127-SSA1-1994 para los elementos As, Cd, Hg y Pb en las 60 muestras de mieles analizadas. Al comparar las concentraciones de las mieles provenientes de los apiarios y las mieles envasadas, para el arsénico no presentaron diferencias significativas, en cambio, el Hg presentó mayor concentración en las mieles envasadas. Para el caso del Pb, las mieles envasadas presentaron trazas de este analito, esto se podría deber al tipo de material y equipo con el que los apicultores manipulan la miel a su almacenamiento en los cuartos de extracción, ya que la mayoría de dichos equipos no se encuentran en un estado óptimo, aunado que los productores desconocen el uso de las buenas prácticas de manufactura de la miel, y sus procesos no están estandarizados a normas nacionales como internacionales como podría ser la implementación del Análisis de Riesgos y Puntos Críticos de Control (HACCP), esto ayudaría a una mejora continua de sus procesos para tener un producto de calidad e inocuo. Pero de acuerdo a los resultados obtenidos se demostró que las mieles producidas en el Estado de Tabasco en apiarios y envasadas no superan los límites permisibles marcados por la NOM-127-SAA1-1994, esto indica que las áreas donde se cosecha la miel están libres de estos químicos.