



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**TRANSFERENCIA DE CADMIO, PLOMO Y COBALTO EN
ALIMENTOS ALMACENADOS EN VASIJAS DE BARRO
ELABORADAS EN CUATRO MUNICIPIOS DEL ESTADO
DE HIDALGO**

T E S I S

**Para obtener el título de
QUÍMICO EN ALIMENTOS**

**PRESENTA:
Samuel Quintanar Gómez**

**ASESOR:
Dra. María del Carmen Valadez Vega**

**El presente trabajo se llevó a cabo en el
Laboratorio de Ciencias de los Materiales
de la Unidad Central de Laboratorios,
perteneciente a la
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**



“El valor, la buena conducta y la perseverancia
conquistaran todas las cosas y obstáculos que quieran
destruirlas y se interpongan en su camino.”

Ralph Waldo Emerson

AGRADECIMIENTOS

A las personas que contribuyeron en la realización de esta tesis deseo expresar un profundo y sincero agradecimiento por todas sus aportaciones y su gran apoyo.

Dra. Clara Zúñiga Pérez
Quím. Verónica Hernández García
Quím. Martha López Tolentino
Dr. Roberto Ávila Pozos

A mis sinodales, por sus correcciones y los puntos de vista que ayudaron a mejorar este trabajo.

A mi asesora de tesis por todas sus sugerencias y conocimientos compartidos, por su gran amistad y confianza, además de su disposición, paciencia y dedicación durante el planteamiento, desarrollo y conclusión de este trabajo.

Dra. Maria del Carmen Valadez Vega

A los directivos del L. E. S. P. H. por ajustar mi horario laboral durante la conclusión de mi carrera y la elaboración de esta tesis.

Dra. Armida Zuñiga Estrada
Dra. Miroslava Sánchez Mendoza
Dr. Manuel Pardo López

- **A Dios:**

Por encontrarse guiando mis pasos a cada momento de mi existencia, darme paciencia y fuerzas para cumplir mis ideales.

- **A mis padres:**

Deseo expresarles mi más sincero agradecimiento por su apoyo, orientación, paciencia, cariño y comprensión en cada una de las etapas de mi vida, al igual que por sus grandes consejos y el amor tan grande que me tienen...

Samuel y Amelia

- **A mis hermanos:**

Por compartir grandes momentos y todas aquellas experiencias compartidas.

Karla, Erick y Juan

- **A mis amigos:**

Por compartir y vivir a mi lado aquellos momentos tanto agradables como difíciles a lo largo de la carrera.

Juan Carlos, Ricardo, Joana, Viridiana, Víctor (Hijín), Andrés y Enrique

- **Al amor de mi vida:**

Quiero agradecerle por ser mi más grande inspiración para llevar cada objetivo hasta el límite, además por aquellos ratos compartidos de comprensión, atención y motivación, por ser quien me soporta con la mayor paciencia y por sus palabras de ánimo que levantan en mí la alegría para seguir adelante; sabes que te amo y siempre te amaré... incondicionalmente...

Berenice

SAMUEL

ÍNDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE TABLAS	x
I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCIÓN	2
III. ANTECEDENTES	3
A. Historia de la alfarería	3
1.- La alfarería en el México antiguo	3
2.- Tipos de Alfarería	4
B. Materia prima para la elaboración de recipientes de loza vidriada	5
C. Uso de las ollas y cazuelas de barro	5
D. Lixiviación	6
E. Generalidades sobre los metales pesados	6
F. Toxicidad de los metales pesados	7
G. Espectroscopia de Emisión de Plasma de Argón Acoplado por Inducción (ICP).	12
1. - Principios de la Espectroscopia de Emisión de Plasma de Argón Acoplado por Inducción	12
IV. JUSTIFICACIÓN	14
V. OBJETIVOS	15
A. Objetivo general	15
B. Objetivos específicos	15
VI. MATERIALES Y MÉTODOS	16
A. Materiales	16
B. Equipos analíticos utilizados	16
C. Análisis estadístico	17
D. Métodos	17
1. Preparación de las soluciones	17
2. Selección de los alimentos en función al pH	18
3. Preparación de las muestras	18
4. Medición de los recipientes de loza vidriada	18

5. Preparación de material	18
6. Ensayo 1. Determinación de Pb, Cd y Co en materias primas para la elaboración de recipientes de loza vidriada	19
a) Muestreo	19
b) Digestión de arcillas y esmaltes para la determinación de Pb, Co y Cd	19
7. Ensayo 2. Determinación de Pb, Cd y Co en alimentos almacenados en recipientes de loza vidriada	19
a) Efecto de la lixiviación de Pb, Co y Cd en alimentos (salsa cruda de tomate verde y puré de garbanzo)	19
b) Digestión de alimentos almacenados en recipientes de loza vidriada para la determinación de Pb, Co y Cd	20
8. Ensayo 3. Determinación de Pb, Cd y Co en cinética de referencia en recipientes de loza vidriada	20
a) Efecto de la lixiviación de Pb, Co y Cd en ácido acético al 4%	20
b) Digestión de ácido acético al 4% para la determinación de Pb, Co y Cd	20
9. Preparación de las muestras digeridas para determinación de Pb, Co y Cd por ICP	20
10. Análisis de las muestras digeridas en ICP para Pb, Co y Cd	21
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
A. Selección de los alimentos en función al pH	22
B. Comparación de peso y diámetro entre los recipientes de loza vidriada	22
C. Cuantificación de metales pesados en esmaltes empleados para la elaboración de recipientes de loza vidriada	22
D. Cuantificación de metales pesados en arcillas empleadas para la elaboración de recipientes de loza vidriada	27
E. Lixiviación de metales pesados en salsa cruda de tomate verde a pH de 4.2	35
F. Lixiviación de metales pesados en puré de garbanzo a pH de 6.5	48
G. Lixiviación de metales pesados en cinética con ácido acético al 4% a pH de 2.75	62

VIII. CONCLUSIONES	76
IX. BIBLIOGRAFÍA	78
X. ANEXOS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparación de peso en piezas de loza vidriada	24
Figura 2. Comparación de diámetro en piezas de loza vidriada	25
Figura 3. Cuantificación de Cd, Co y Pb extraídos de arcillas usadas para elaborar recipientes de loza vidriada	28
Figura 4. Concentración de Cd lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada	37
Figura 5. Concentración de Co lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada	38
Figura 6. Concentración de Pb lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada	39
Figura 7. Concentración de Cd lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada	50
Figura 8. Concentración de Co lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada	51
Figura 9. Concentración de Pb lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada	52
Figura 10. Concentración de Cd lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada	63
Figura 11. Concentración de Co lixiviado en cinética con ácido acético al 4%	64

(pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada

Figura 12. Concentración de Pb lixiviado en cinética con ácido acético al 4%

(pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada

65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Toxicidad de metales pesados	7
Tabla 2. Pruebas de pH en alimentos	23
Tabla 3. Concentración de Cd Co y Pb (ppm) en esmaltes usados para elaborar recipientes de loza vidriada.	26
Tabla 4. Análisis de varianza para cuantificación de Cd, Co y Pb en arcilla	29
Tabla 5. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para comparación múltiple de concentración de Cd en arcillas	30
Tabla 6. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para comparación múltiple de concentración de Co en arcillas	32
Tabla 7. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para comparación múltiple de concentración de Pb en arcillas	34
Tabla 8. Análisis estadístico empleando la prueba de Dunnett para comparación múltiple de Cd, Co y Pb en arcillas	36
Tabla 9. Análisis de varianza para concentración de Cd, Co y Pb lixiviados con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada	41
Tabla 10. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Cd lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada	43
Tabla 11. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Co lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada	45

Tabla 12. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Pb lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada	47
Tabla 13. Análisis estadístico empleando la prueba de Dunnett para Cd, Co y Pb lixiviados con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada	49
Tabla 14. Análisis de varianza para concentración de Cd, Co y Pb lixiviados con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada	54
Tabla 15. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Cd lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada	56
Tabla 16. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Co lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada	58
Tabla 17. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Pb lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada	60
Tabla 18. Análisis estadístico empleando la prueba de Dunnett para Cd, Co y Pb lixiviados con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada	61
Tabla 19. Análisis de varianza para concentración de Cd, Co y Pb lixiviados en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada	67
Tabla 20. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Cd lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada	69

Tabla 21. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Co lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada	71
Tabla 22. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Pb lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada	73
Tabla 23. Análisis estadístico empleando la prueba de Dunnett para Cd, Co y Pb lixiviados en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada	75

I. RESUMEN

Los recipientes de alfarería son excelentes materiales para elaborar alimentos, muchas personas los utilizan preferentemente debido a que existen diferencias en cuanto a características de sabor y aroma en los alimentos, comparados con los preparados en recipientes de vidrio o peltre; además de su bajo costo y las costumbres en la región; sin embargo, el material de su elaboración puede contener elementos tóxicos debido al uso de arcilla y esmalte. Los más encontrados son los metales pesados que se combinan con el alimento por medio de lixiviación al momento de prepararlo o almacenarlo, siendo así introducidos al organismo interfiriendo en los procesos metabólicos. La contaminación de alimentos por los metales pesados presentes en los recipientes de barro, puede ser debida a factores como pH del alimento y la concentración de metales pesados presentes en la arcilla utilizada para su elaboración y el mal horneado del producto de alfarería. El objetivo del presente trabajo fue estudiar el proceso de lixiviación como posible mecanismo de contaminación de metales pesados en alimentos almacenados en recipientes de alfarería, elaborados en Huejutla, Ixmiquilpan, Tepetitlán y Tulancingo, mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión de Plasma de Argón Acoplado por Inducción (ICP).

Los recipientes provenientes de Ixmiquilpan presentaron la mayor concentración de Cd, Co y Pb liberados con la salsa de tomate, el puré de garbanzo y el ácido acético al 4%, al igual que en su arcilla; seguido de Tepetitlán y Huejutla, por otra parte, los recipientes provenientes de Tulancingo presentaron la concentración mas baja de metales pesados en la arcilla, los alimentos almacenados y en la cinética con ácido acético; sin embargo, puede existir riesgo toxicológico en el contenido de metales pesados en las arcillas y recipientes de las cuatro zonas de estudio, ya que ninguna cumple con el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM – 231 - SSA1 - 2002) para límites de Cd, Co y Pb en artículos de cerámica vidriados, pero dichas concentraciones tampoco cumplen con los límites establecidos por la FDA. La concentración de metales lixiviados aumenta conforme se reutiliza el recipiente ya que el uso frecuente en la preparación o almacenamiento de alimentos produce el desgaste de la superficie del recipiente, la presencia de dichos metales puede causar daño al organismo que ingiere alimentos contaminados con estos elementos.

II. INTRODUCCIÓN

Los grandes avances tecnológicos y científicos se traducen en una gran cantidad de inventos, los cuales han hecho posible que se mejore la calidad y condiciones de vida del ser humano. Sin embargo, también vienen acompañados de una gran infinidad de contaminantes, provocando con esto, el deterioro del medio ambiente, poniendo por consiguiente en peligro la flora, la fauna y la vida humana. Por ello, existe la preocupación por analizar los posibles factores de riesgo que se han presentado poniendo en riesgo la supervivencia humana (Ingue Thiel y col, 1994).

La incidencia de metales pesados al medio ambiente es variada, asociando las fuentes de contaminación a aceites lubricantes usados con altos contenidos de plomo, pinturas y colorantes con ciertos niveles de plomo, sustancias utilizadas en la industria metalúrgica como refrigerantes y lubricantes con alto contenido en metales, pilas con elevados niveles de níquel, cadmio o mercurio procedentes del ámbito doméstico, la corrosión de tuberías y depósitos metálicos (Salomons y Förstner, 1994).

Estos contaminantes se transfieren a la arcilla utilizada para elaborar recipientes de alfarería, afectando la concentración final de metales pesados en el producto terminado; estos contaminantes pueden ser lixiviados de las paredes del recipiente y ser incorporados al alimento durante su elaboración. La lixiviación es el desprendimiento de elementos metálicos no nutrimentales que son liberados de las paredes de un recipiente, por medio de la interfase formada por el pH del alimento, la fricción del alimento y las paredes del recipiente de loza vidriada (Dorevitch, 2001). Es por ello que la contaminación en alimentos provoca enfermedades en el ser humano, generando problemas a la salud. Esta investigación está enfocada a estudiar, discutir y analizar la posible contaminación de cadmio (Cd), cobalto (Co) y plomo (Pb), existente en la preparación de alimentos en recipientes de barro.

III. ANTECEDENTES

Alfarería es un término antiguo que comprende también lo que aquí se define como cerámica vidriada. Son del término alfarería los ladrillos y los recipientes de barro sin esmalte fabricados industrialmente (Barreira, 1978). Probablemente en muchas partes se ha adoptado la palabra cerámica, sustituyendo a alfarería, a partir del inglés “ceramic”. Se entiende por productos de alfarería aquellos objetos realizados con arcilla y posteriormente cocidos como son ollas, platos, vasos, cazuelas y una lista interminable de piezas tradicionales.

A. Historia de la alfarería

La elaboración de artículos de alfarería es una de las actividades más antiguas; siendo registradas desde el dominio del fuego por el hombre, hace 25000 años. Las primeras creaciones fueron objetos rituales; para el año 7000 a. C. se conoció el uso de materiales de barro en la arquitectura del Medio Oriente, Mesopotamia, China y diversos puntos del continente americano (México, Perú, Ecuador). Hacia el año 6000 se crearon técnicas decorativas como la incisión, capas de barro, modelado y moldeado junto a diversas maneras de elaboración de arcilla y purificación de otras materias primas. Las innovaciones se desarrollaron constantemente, como las referentes a los hornos (primero domésticos y luego ya especializados) construidos con adobe mediante los que se alcanzaban temperaturas hasta de 800°C, lo que supone la aparición del uso del torno, hacia el 3500 a. C. en Uruk (antigua ciudad de Mesopotamia situada cerca de la orilla izquierda del río Eufrates). La edad de los metales supuso una revolución en el mundo cerámico por la utilización del cobre. Por otra parte el descubrimiento del bórax como fundente del cobre, dio lugar al nacimiento de la cerámica vidriada (López, 1999).

1.- La alfarería en el México antiguo

Existen evidencias de que en el México antiguo la alfarería tuvo una importancia de primer orden entre los pueblos mesoamericanos, se destacan los Mayas como los más importantes ceramistas entre los grupos del Golfo. En el sur los más importantes fueron los Mixtecos y los Zapotecos, particularmente en los primeros periodos de su desarrollo y en el Occidente fueron

los Tarascos. Los datos obtenidos de algunas zonas arqueológicas (Tehuacan, Puerto Marqués, Acapulco, Matanchén y Nayarit) han indicado que en estos territorios: a) tenían un conocimiento amplio de los materiales; b) desarrollaron técnicas para modelar a mano objetos utilitarios (como vasijas) y objetos ceremoniales como figurillas humanas; c) usaban el “desgrasante”, es decir, el elemento que le daba cuerpo y consistencia a las arcillas; d) tenían como técnicas de elaboración el horneado y, finalmente, e) crearon formas útiles decoradas con una simbología propia de su cultura (Rubín de la Borbolla, 1974).

Algunos autores (López, 1999; Díaz de Cossío, 1982; Paredes Rojas, 1993; Rada Pravoslav, 1990; Rubín de la Borbolla, 1974) afirman que la alfarería del México antiguo fue inventada, técnica y artísticamente, por las mujeres si acaso con una pequeña participación del hombre en el acarreo del barro y en las labores del horneado.

2.- Tipos de Alfarería

Los productos más característicos de barro se pueden dividir en varios grupos:

- a) Doméstica: Comal, olla, tinaja, jarro, jarra, tecomate, cajete, plato hondo, plato plano, cántaro, cuchara, malacate, juguetes.

- b) Ceremonial: Estatuas de dioses, perfumadores, vasijas para ofrendas.

- c) Funeraria: Urnas, vasijas para ofrendas de alimentos, estatuas de animales, objetos suntuarios de barro, réplicas de ciertos objetos de uso personal (en miniatura), figurillas humanas o representaciones de deidades; máscaras, braseros, cajas.

- d) Para construcciones: Adobes, ladrillos, mascarones y elementos decorativos para fachadas de edificios, tubería.

B. Materia prima en la elaboración de recipientes de loza vidriada

El material básico para elaborar recipientes de loza vidriada es la arcilla, que es una tierra plástica, grasa, blanda e impermeable, capaz de conservar indefinidamente la forma que se le dio una vez cocida. En la composición de las arcillas se pueden encontrar (aproximadamente) los siguientes materiales:

- Sílice (SiO_2): 31 – 41%.
- Aluminio: 40 - 48%.
- Hierro: 0.11 – 0.77%.
- Titanio: 0.13 – 0.47%.
- Calcio: 0.05 – 0.13%.
- Sodio y potasio: 0.25 – 0.85%.
- Magnesio: 0.05%.

En la actualidad, además de los silicatos se emplean muchos otros materiales, como grafito, óxidos de circonio, berilio y torio, carburos, boruros, siliciuros, nitruros, según las propiedades que se busquen en el producto (López, 1999).

C. Uso de las ollas y cazuelas de barro

Estos recipientes son los más utilizados ya que muchas personas afirman que los alimentos cocinados en recipientes de barro son más sabrosos; algunos consideran, por razones en parte gastronómicas y en parte subjetivas, que el barro es el mejor material para numerosas cocciones, en cualquier caso es el material más natural y antiguo utilizado por el hombre en la cocina (Barreira, 1978). Todos estos argumentos son poco convincentes para los científicos, pero no se plantean investigaciones de este tipo por considerarse menores, una desventaja que tienen los recipientes es que son un poco pesados y frágiles, además que el uso continuo de los mismos puede representar riesgos a la salud, ya que los distintos tipos de barro con que están comúnmente fabricados, contienen metales pesados que al momento de preparar o almacenar alimentos son arrastrados, generando posibles riesgos a la salud del consumidor (Paredes, 1993).

D. Lixiviación

Se llama lixiviación al fenómeno de desplazamiento de sustancias solubles o dispersables (arcilla, sales, elementos inorgánicos) causado por el movimiento de agua en el suelo o una superficie porosa (Muro, 2006). La velocidad de extracción es afectada por los siguientes factores: temperatura, concentración del solvente, tamaño de las partículas, porosidad y agitación. Al incrementar la temperatura se aumenta la velocidad de extracción, el aumento de temperatura es muy usado en procesos de reacción química (Rufus Chaney, 2005). La temperatura máxima para cada sistema está limitada por: el punto de ebullición del solvente, el punto de degradación del producto o del solvente y la solubilidad de impurezas. La concentración del solvente es importante para soluciones acuosas, debido a la saturación y a la existencia de reacciones químicas. La reducción de partículas tiene gran importancia, porque aumenta el área de contacto y disminuye el tiempo necesario para la extracción, sobre todo para sólidos de baja porosidad. La porosidad permite que el líquido penetre a través de los canales formados por los poros dentro del sólido, aumentando así el área activa para la extracción. La agitación da una mayor eficiencia en la extracción debido a que disminuye la película de fluido que cubre la superficie del sólido en reposo y que actúa como una resistencia a la difusión.

E. Generalidades sobre los metales pesados

Los metales pesados son aquellos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua. Los más importantes son: cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), y zinc (Zn). Algunos metales son indispensables en bajas concentraciones para el organismo, ya que forman parte de sistemas enzimáticos, como el cobalto, zinc, molibdeno y el hierro que forma parte importante de la hemoglobina. La ausencia de algunos metales causa enfermedades mientras que su exceso intoxica. En el desarrollo tecnológico, la producción de desechos principalmente urbanos, ha provocado la presencia de muchos metales en cantidades importantes en el ambiente, produciendo diferentes efectos sobre la salud. Se incorporan con los alimentos o como partículas que se respiran y se van acumulando en el organismo, hasta llegar a límites de toxicidad. Si la incorporación es lenta se producen intoxicaciones crónicas, que dañan los tejidos u órganos en los que se acumulan.

F. Toxicidad de los metales pesados

Tabla 1. Toxicidad de los metales pesados

Metal pesado	Efectos tóxicos mas comunes	Referencia
Cobre (Cu)	<p>Anemia en niños.</p> <p>Daño del hígado y riñón.</p> <p>Irritación del estómago e intestino.</p> <p>Cáncer en hígado.</p> <p>Acumulación en plasma sanguíneo.</p> <p>Disminuye la absorción de hierro en la sangre.</p>	<p>Turgut y col, 2007</p> <p>Groenenberg y col, 2007</p> <p>Singh y col, 2006</p> <p>Gurusamy y col, 2007</p> <p>Feng, y col, 2007</p> <p>Karakus y col, 2007</p>
Zinc (Zn)	<p>Fatiga, e irritabilidad.</p> <p>Acumulación en el tejido vivo, alto contenido en pescados y otros organismos marinos.</p> <p>Pérdida del pelo y de la uña en ratas, daño al tejido fino del riñón y del hígado.</p> <p>Daño al sistema nervioso y disminución de los niveles del colesterol.</p> <p>Acumulación en cartílago y huesos.</p> <p>Disminución de hematocrito en sangre de ratas.</p> <p>Daño en células de huesos.</p>	<p>Orisakwe y col, 2006</p> <p>Obi y col, 2006</p> <p>Lofts y col, 2007</p> <p>Ubaque y col, 2006</p> <p>Kalisińska y col, 2007</p> <p>Dani y col, 2007</p> <p>Vega y col, 2007</p>
Níquel (Ni)	<p>Causa perdida del peso corporal, daño del hígado, y la irritación de piel.</p> <p>Aumento del tamaño del corazón.</p>	<p>Afonne y col,2006</p> <p>Nduka y col, 2006</p>

Tabla 1. Toxicidad de los metales pesados (Continuación)

<p>Mercurio (Hg)</p>	<p>Temblores, gingivitis. Aborto espontáneo y malformación congénita. Acumulación rápida en tejidos de peces. Daño cerebral y el sistema nervioso central, mientras que la exposición fetal y postnatal ha dado lugar al aborto, a la malformación congénita en conejos jóvenes. Acorta la vida celular. Acelera la absorción de selenio.</p>	<p>de Vries y col, 2007 Sapag y col, 2007 Kaneko y col, 2007 Gutierrez y col, 2007 Tipping y col, 2007 Falnoga y col, 2007</p>
<p>Cromo (Cr)</p>	<p>La exposición puede irritar la piel y causar la ulceración. Daño del riñón y en el hígado, y el daño demasiado prolongado problemas en el sistema circulatorio y el tejido fino nervioso. El cromo se acumula a menudo en la vida acuática, agregando el peligro de comer los pescados que pudieron haber sido expuestos a los altos niveles del cromo.</p>	<p>García y col, 2006 Orhan Y. y col, 2007 Gutiérrez y col, 2007</p>

Cobalto (Co): El cobalto es un elemento natural que se encuentra en las rocas, el suelo, el agua, plantas y animales. Los compuestos de cobalto se usan también para colorear vidrio, cerámicas y pinturas y como secador de esmaltes y pinturas para porcelana. Se encuentra en el ambiente debido a fuentes naturales así como al quemar carbón o petróleo o durante la producción de aleaciones de cobalto que al ser liberado al agua o al suelo se adherirá a partículas, algunos compuestos de cobalto se pueden disolver en el agua. Este metal tiene efectos tanto beneficiosos como perjudiciales para la salud de seres humanos, es beneficioso porque forma parte de la vitamina B₁₂. La exposición a niveles altos puede producir efectos en el hígado y el corazón así como puede producir dermatitis, en animales expuestos a niveles altos de cobalto (Sikalidis y col, 2005).

En un estudio se encontraron efectos de hipoxia inducida por el cloruro de cobalto (CoCl₂) sobre la actividad de una matriz de metaloproteínas en células hepáticas de rata, estas fueron incubadas durante seis horas, cada suero contenía concentraciones de cloruro de cobalto de (0, 50, 100, 200 mmol/L), posteriormente el sobrenadante fue separado mediante un análisis de Western Blot, se determinó que cuando la concentración de CoCl₂ incremento de 0 mmol/L a 200 mmol/L, la actividad de las metaloproteínas decrecía, esto sugirió que la hipoxia química regulaba la actividad de las metaloproteínas (Fan R. y col, 2007).

Otro análisis demostró que cantidades traza de metales son acumulados en órganos de animales marinos, uno de los metales de importancia fue el cobalto el cual se acumuló en los músculos de varios peces, este almacenamiento en organismos acuáticos probablemente se debe al contacto con desechos industriales, sin embargo, si esta contaminación continua en el futuro, la sobrevivencia de la fauna marina puede dificultarse, y la toxicidad en alimentos provenientes del mar, podría causar problemas severos con respecto a la bioacumulación de cobalto en el organismo del hombre (Shekhar y col, 2006).

Cadmio (Cd): Ingerir alimentos o tomar agua con niveles de cadmio muy elevados produce seria irritación al estómago e induce vómitos y diarrea. Puede acumularse en los riñones a raíz de exposición por alimentos o el agua; esta acumulación puede producir enfermedades renales, lesiones en los pulmones y fragilidad de los huesos son otros efectos posibles también

se observa aumento de la presión sanguínea, déficit de hierro en la sangre, enfermedades al hígado y lesiones en los nervios y el cerebro (Maduabuchi y col, 2006).

Un método de lixiviado caliente publicado por la Organización Mundial de la Salud para determinar Cd en cerámica y esmalte de recipientes de cocina fue establecido por un estudio de 14 laboratorios en donde todos los artículos cerámicos comerciales, domésticos e importados, estaban debajo del estándar de la FDA de 0.5 mg/mL de cadmio en el extracto (Gould y col, 1990).

Las lozas decoradas con diseños glaseados pueden liberar cadmio y plomo en alimentos en cantidades suficientemente altas para constituir los riesgos de salud. Los platos fueron llenados con ácido acético al 4% por 24 horas, las concentraciones de plomo fueron medidas por arriba de 610 $\mu\text{g/mL}$ y las concentraciones de cadmio por arriba de 15 $\mu\text{g/m}$; los lixiviados con ácido acético de más de la mitad del recipiente evaluado para plomo y cadmio contenían niveles que excedían la concentración aceptable de 7.0 mg/mL según la FDA, la cuarta parte de los platos evaluados para cadmio excedió los límites de 0.5 $\mu\text{g/mL}$ de la FDA (Sheets y col, 1997).

En un estudio realizado para evaluar los cambios estructurales en riñones de ratas se encontró que el daño y el tiempo de exposición ante cloruro de cadmio (CdCl_2), causando apoptosis en células del epitelio después de siete días, los tubos capilares fueron dilatados y se observó daño en células de endotelio. Se determinó que el CdCl_2 fue tóxico en riñones, sobre todo en la corteza ya que causó un daño estructural severo (Kukner A. y col, 2007)

Otras evidencias experimentales muestran que el cadmio podría inducir estrés oxidativo, el cual causa daño al DNA animal, mientras algunos de estos efectos existen en algunas plantas (Zhang X. y col, 2007) En un experimento plantas de haba fueron expuestas a una solución de cadmio con una concentración de 5 a 10 mg/L durante cuatro días en donde se observó que el cadmio inhibe la actividad de las enzimas antioxidantes dañando al DNA de la planta, además un nivel considerable de oxidación en las hojas y la concentración de peróxido en el tallo y en las ramas sugieren que el cadmio causa estrés oxidativo en vegetales (Lin y col, 2007)

Además el uso industrial de las sales de cadmio junto con otros metales como el cobre, plomo y zinc fueron productoras de actividad carcinogénica en animales y posteriormente en humanos, por lo que los componentes de cadmio han sido actualmente clasificados como carcinogénicos por la Agencia Internacional de Investigación de Cáncer basándose en estudios epidemiológicos los cuales muestran una asociación con tumores en múltiples tejidos, cáncer de hígado, riñón y páncreas (Huff y col, 2007)

Plomo (Pb): El plomo es un sólido metálico de color gris, blando, pesado y dúctil. Tiene numerosas aplicaciones, pero en la actualidad su uso está sufriendo un retroceso debido a que está siendo reemplazado en algunos de sus mercados tradicionales, por materiales plásticos de menor costo, mayor vida útil. Entre sus usos más extendidos, se puede mencionar las bases de pinturas y aleaciones. Este elemento es altamente tóxico se absorbe en forma acumulativa por vía respiratoria, digestiva y por contacto directo con la piel, afectando principalmente los sistemas nervioso y renal; la enfermedad a la que conduce la acumulación de plomo en el organismo se conoce como saturnismo. (Moreno - Piraján y col, 2007). Su eliminación resulta compleja, lenta y sólo es posible cuando los niveles de absorción son bajos debido a lo cual, el mejor tratamiento es el preventivo (Belgaied, 2003).

Numerosos estudios han abordado los riesgos de la ingestión de metales pesados, existiendo unanimidad entre la comunidad científica respecto al carácter tóxico para los seres vivos. Afectan a las cadenas alimenticias, provocando un efecto de bioacumulación entre los organismos de la cadena trófica. (Maduabuchi y col, 2006). Las fuentes de procedencia son diversas y las vías o rutas seguidas por los distintos contaminantes, frecuentemente, escapan al control necesario para evitar efectos indeseados sobre el entorno natural y urbano (Gould y col, 1990). El uso de platos cerámicos vidriados puede ser un riesgo para la toxicidad por plomo, la comida no debe guardarse en los cerámicos glaseados y las mujeres embarazadas deben evitar uso diario de jarros cerámicos para ingerir las bebidas calientes (Dorevitch y col, 2001).

En un estudio, se analizaron dos comunidades rurales aisladas de México para evaluar la posible relación entre el uso de cerámicas glaseadas y la exposición al plomo, las mujeres de estas comunidades fueron interrogadas para evaluar la contribución individual de la exposición de plomo en cerámicas, las muestras de sangres fueron retiradas para medir plomo

en sangre, y los niveles de zinc eritrocítico protoporfirina. La asociación significativa entre el plomo en sangre y los niveles de zinc eritrocítico protoporfirina fueron identificados con las variables siguientes: el almacenamiento de alimentos en las cerámicas glaseadas, cocinado en las cerámicas glaseadas, y el consumo de carne y queso. Existía relación al observar el plomo en sangre y el plomo en comida preparada en las cerámicas glaseadas (Rojas - López y col, 1994).

Gould y col (1990) estudiaron la lixiviación de plomo en recipientes de loza de barro a causa de múltiples lavados en máquinas automáticas observando concentraciones iniciales de 0.1 a 470 $\mu\text{g}/\text{mL}$; se lixiviaron lozas periódicamente con solución de ácido acético 4% a temperatura ambiente por 24 horas, y se determinaron las concentraciones lixiviadas de plomo. Los resultados indicaron que ninguna de las lixiviaciones, ni el lavado múltiples de trastes pueden liberar plomo característico de recipientes glaseados y decoraciones.

Algunas muestras de loza de barro hechas en EU en 1950, fueron llenadas con ácido acético al 4% o ácido cítrico al 0.5% y calentadas en un horno de microondas entre 2 a 5 minutos encontrando que el plomo fue lixiviado en cantidades de 5 mg por plato. Esta evidencia sugirió que al calentar alimentos en platos comunes en el horno de microondas se podría producir la ingestión de cantidades grandes de plomo (Sheets y col, 1996).

G. Espectroscopia de Emisión de Plasma de Argón Acoplado por Inducción (ICP).

Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, sus bajos límites de detección y el análisis de la mayoría de los elementos e isótopos de la tabla periódica de manera simultánea en un par de minutos. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas y soluciones de rocas y minerales. Además, desde los últimos tres años la utilización del láser acoplado a ICP, permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, metales, semiconductores, etc., en un intervalo comprendido entre 40 y 50 μm .

1.- Principios de la Espectroscopia de Emisión de Plasma de Argón Acoplado por Inducción

Un plasma es cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados; esta técnica analítica está basada en la formación de un plasma de Argón en spray por radiofrecuencia que se propaga al final de una antorcha. La antorcha consiste en tres tubos

concéntricos de sílice, a los dos tubos más externos le llega Argón (Ar) de forma tangencial, mientras que al más interno le llega un flujo laminar (Longerich, 1997).

El flujo de gas en estos tres tubos es variable, el más interno o nebulizador, es el que lleva la muestra, el intermedio posee el gas argón en forma de plasma, mientras que el más externo tiene la misión de estabilizar el flujo del plasma, la antorcha está rodeada por una espiral de Cu de 2 a 4 vueltas, la cual genera una radiofrecuencia y en su interior circula agua con el objeto de refrigerarla. La espiral genera un campo electromagnético (región inducida) al final de la antorcha y en el interior de la espiral; una chispa de alto voltaje provoca iones de Ar y e^- en las paredes del tubo más externo de la antorcha creando el plasma, el cual llega a la zona de inducción y favorecen el acoplamiento al campo oscilante, la radiofrecuencia origina colisiones no elásticas entre Ar y e^- , dando lugar a más iones de Ar (Gray, 1975).

El nebulizador perfora el plasma y la muestra es calentada por conducción y radiación, el plasma de Ar excita los iones positivos de los átomos de la muestra así que la mayoría de los elementos se ionizarán, por lo que los iones deben pasar desde condiciones atmosféricas al alto vacío en el espectrómetro de masas, esto se hace gracias a la interfase de extracción de iones. La interfase posee dos conos de metal (Níquel o Platino) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales son extraídos el plasma y los iones a través de cámaras de vacío creciente. Al primer cono se le denomina sampler y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es el skimmer y a través de él se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generado por una turbo bomba. Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones (+) y bombeado hacia fuera. Los iones son extraídos y enfocados a través de las lentes iónicas, las cuales tienen como misión enfocar el haz de iones que entrará en el detector (Totland, 1995) (Anexo 1).

IV. JUSTIFICACIÓN

Los materiales de fabricación de las vasijas, ollas, cazuelas y algunos otros artículos artesanales de alfarería así como el barro y esmalte pueden contener elementos tóxicos, siendo más frecuentes los metales pesados. La preparación de alimentos lleva implícito un desgaste superficial de las paredes del recipiente de barro y es ahí en donde los metales pesados presentes en las vasijas se combinan con el alimento por lixiviación de las paredes del recipiente, ya sea durante su preparación, cocción o almacenamiento. En este mecanismo de contaminación pueden estar involucrados distintos factores como son la acidez del alimento, la fricción contra las paredes del recipiente, la calidad del esmaltado y la porosidad de las paredes del producto terminado. En varios municipios del estado de Hidalgo, se elaboran recipientes de barro, estos productos se encuentran a la venta en el mercado y por ello la inquietud de estudiarlos, debido a que no cuentan con un control de calidad o datos al respecto. En este estudio se analizaron las arcillas y los esmaltes que se utilizan para elaborar los recipientes de cada zona, así como se estudia una cinética de lixiviación por arrastre de Cd, Co y Pb durante el almacenamiento de alimentos con distintos intervalos de acidez, para lo cual se utilizan salsa cruda de tomate verde y puré de garbanzo, ya que con frecuencia son consumidos por la población y presentan aporte nutricional, además, los intervalos de pH en estos alimentos se encuentran desde el ácido hasta el más cercano a alcalino.

V. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Evaluar si el proceso de lixiviación es un posible mecanismo de contaminación de Cd, Co y Pb en alimentos almacenados en recipientes de barro.

B. Objetivos específicos

- Seleccionar dos alimentos con intervalos de pH ácido y alcalino para ser empleados en los estudios de lixiviación.
- Determinar el peso y diámetro promedio de los recipientes de cada zona de estudio y compararlos entre municipios.
- Cuantificar la concentración de Cd, Co y Pb en la arcilla y el esmalte utilizado para elaborar recipientes de alfarería.
- Determinar la liberación de Cd, Co y Pb de vasijas de barro hacia los alimentos producido por el almacenamiento repetitivo de salsa cruda de tomate verde y puré de garbanzo con pH de 4.2 y 6.5 respectivamente.
- Inducir la lixiviación de Cd, Co y Pb provocado por el desgaste de las paredes del recipiente de barro, mediante una cinética de lixiviación con ácido acético.
- Determinar estadísticamente la zona que presenta la mayor concentración de Cd, Co y Pb en sus materias primas empleadas para elaborar recipientes de barro así como la zona que presenta la mayor lixiviación en alimentos almacenados en estos recipientes.

VI. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales

Se recolectaron muestras de productos de cerámica vidriada, en cuatro municipios del estado de Hidalgo; Huejutla, Ixmiquilpan, Tepetitlán y Tulancingo, siendo un total de 36 muestras, correspondiendo a 12 cazuelas y a 24 tazones. Cabe aclarar que las muestras fueron recolectadas estando en el lugar de elaboración, previamente a ser destinadas al mercado.

B. Equipos analíticos utilizados

Horno de secado con control digital y circulación de aire forzado, marca Scorpion Scientific, modelo D1754, equipado con un control de temperatura electrónico, además tiene un control auxiliar de seguridad que toma el mando en caso de falla del control principal, el intervalo de operación es de 5°C a 200°C con una resolución de 0.1°C, cuenta con un motor de turbina que distribuye el aire por toda la cámara logrando una uniformidad de temperatura.

Horno de Microondas, marca Perkin – Elmer, modelo Multiwave con un carrusel de 6 vasos “H” de teflón y un sensor para detección de presión y temperatura dentro de cada muestra en el carrusel.

Espectrómetro de Plasma Acoplado por Inducción, marca Perkin – Elmer, modelo Óptima 3000XL usando el método de flama de argón.

Balanza analítica, marca Ohaus, modelo Adventurer.

Potenciómetro, marca Corning, modelo pH meter 220.

C. Análisis estadístico

Se utilizó el programa estadístico S.P.S.S. (Statistical Product and Service Solutions) versión 12.0 para Windows, en el cual se emplearon las pruebas de Anova para el análisis de varianza, Tukey para evaluar la diferencia de medias entre las concentraciones de Cd, Co y Pb obtenidas en cada zona de estudio y Dunnett para comparar la diferencia de medias de las concentraciones de los metales con el municipio de mayor lixiviación usándolo como referencia; todas las pruebas fueron realizadas a un nivel de significancia $P = 0.05$.

D. Métodos

1. Preparación de las soluciones

Los reactivos que se utilizaron para este estudio fueron J. T. Baker con una pureza de 99.9% y estándares de referencia marca Solutions de una pureza de 99.98%; y se describen a continuación.

- Soluciones Buffer marca Solutions con pH de 4.0 y 10.0
- Solución estándar multiiónico de Cd, Pb y Co (100 ppm): Disolver 5ml de estándar de cadmio, 5 mL del estándar de plomo y 5 mL del estándar de cobalto con un volumen de 1 mL de peróxido de hidrogeno y 2.5 mL de ácido nítrico concentrado, en 50 mL de agua desionizada. (El ácido nítrico es un compuesto tóxico, debe ser manejado con extremo cuidado y en campana de extracción).
- Solución estándar multiiónico de Cd, Pb y Co (7, 5, 3, 1.5 y 0.5 ppm): Disolver 700, 500, 300, 150 y 50 μl respectivamente de estándar multiiónico de 100 ppm en 10mL de agua desionizada.
- Preparación del Blanco: Disolver 1 mL de peroxido de hidrogeno y 2.5 mL de ácido nítrico concentrado en 10 mL de agua desionizada.
- Preparación de la mezcla para digestión: Disolver 1 mL de peroxido de hidrogeno y 2.5 mL de ácido nítrico concentrado antes de ser adicionado a la muestra.
- Preparación de ácido acético al 4% v/v: Diluir 42 mL de ácido acético de naturaleza reactivo en 1 L de agua desionizada.

2. Selección de los alimentos en función al pH

Se realizaron mediciones de acidez triplicado a diferentes tipos de alimentos, abarcando intervalos de pH del ácido al alcalino, preparándolos como son consumidos habitualmente; para el caso de los alimentos sólidos se molieron junto con el caldo y se efectuó la lectura. Se seleccionaron las dos muestras de alimentos (salsa cruda de tomate verde y puré de garbanzo) tomando en cuenta su acidez y su basicidad, la facilidad de preparación, el valor nutrimental y su consumo.

3. Preparación de las muestras

- Preparación del lote de salsa cruda de tomate verde: Pesar 2500 g de tomate crudo, 20 g de ajo, 80 g de cebolla, 200 g de chile y 80 g de cilantro y 700 mL de agua desionizada, moler la mezcla en licuadora y en caso de ser necesario se ajustó el pH con ácido acético a 4.2 empleando un potenciómetro previamente calibrado y se colectaron fracciones de 300 mL, guardándolas para su uso posterior.

- Preparación del lote de puré de garbanzo: Remojar en agua desionizada 3000 g de garbanzo durante medio día para reblandecerlo. Hervir la masa drenada en olla express durante 25 a 30 minutos con 1500 mL de agua desionizada y posteriormente molerlo en licuadora manteniendo el volumen constante. En caso de ser necesario se ajustó el pH con ácido acético a 6.5 empleando un potenciómetro previamente calibrado y se alicuotaron fracciones de 300 mL, guardándolas para su uso posterior.

4. Medición de los recipientes de loza vidriada

Se realizó una medición de peso y diámetro interno de los recipientes de loza vidriada empleando un escalímetro.

5. Preparación de material

Todos los recipientes fueron lavados con detergente comercial y una fibra para trastes (Scotch Brite), simulando el uso cotidiano, enjuagados con agua desionizada y sometidos a secado en un horno convencional de laboratorio a una temperatura de 25°C durante 24 horas (González de Mejía y col, 1996).

6. Ensayo 1. Determinación de Pb, Cd y Co en materias primas para la elaboración de recipientes de loza vidriada

a) Muestreo

Se tomaron 50 g por triplicado de arcilla o esmalte de cada zona de estudio, y se homogenizaron separadamente agitando con movimiento constante por 3 minutos cada muestra, posteriormente se tomó una alícuota de 10 g.

b) Digestión de arcillas y esmaltes para la determinación de Pb, Co y Cd

Se tomó una alícuota de 1 g de la arcilla o esmalte en un vaso "H" para digestión de muestras orgánicas previamente enjuagado con agua desionizada y se adicionó 1 mL de peróxido de hidrógeno y 2.5 mL de ácido nítrico en cada caso. Se montó el carrusel de muestras y se introdujo en el digestor de microondas por un lapso de 35 minutos a una presión de 75 Bars, una potencia de 500 watts y una temperatura de 280°C. Posteriormente se filtró la muestra con papel Whatman de 0.4 micras de porosidad y se almacenó a refrigeración en un recipiente de plástico enjuagado con agua desionizada y ácido nítrico hasta su análisis en ICP.

7. Ensayo 2. Determinación de Pb, Cd y Co en alimentos almacenados en recipientes de loza vidriada

a) Efecto de la lixiviación de Pb, Co y Cd en alimentos (salsa cruda de tomate verde y puré de garbanzo)

Se colocaron 300 ml de los lotes de salsa cruda de tomate verde o puré de garbanzo en los recipientes de estudio lavados como se describió en la parte 3, los alimentos fueron almacenados durante 24 horas en refrigeración y después se retiraron de los recipientes. Se repitió el tratamiento de lavado para cada recipiente y una vez secos después de 24 horas, se volvió a almacenar una nueva muestra de 300 mL de cada lote de salsa cruda de tomate verde y puré de garbanzo, así hasta obtener una serie de 10 repeticiones por triplicado para cada zona de estudio y por cada alimento, dando un total de 240 muestras, las cuales fueron conservadas en refrigeración para su digestión posterior, la cual se describe a continuación.

b) Digestión de alimentos almacenados en recipientes de loza vidriada para la determinación de Pb, Co y Cd Para cada alimento almacenado en los recipientes de loza vidriada del ensayo anterior, se tomó una alícuota de 1g y se sigue el mismo procedimiento de la parte b del ensayo 1 (Pág. 19) guardando el filtrado en refrigeración dentro de un recipiente de plástico enjuagado con agua desionizada y ácido nítrico hasta su análisis posterior en el espectrómetro de ICP.

NOTA: Para determinar metales pesados en alimentos, se debe tener mucho cuidado cuando sea destruida la materia orgánica durante la digestión de la muestra, para no tener pérdida de los materiales por evaporación, puesto que existen cantidades traza de plomo, cadmio y cobalto.

8. Ensayo 3. Determinación de Pb, Cd y Co en cinética de referencia en recipientes de loza vidriada

a) Efecto de la lixiviación de Pb, Co y Cd en ácido acético al 4%

A un nuevo lote de recipientes de estudio lavados, se le adicionaron 300 mL de ácido acético y se calentó a 35°C durante 45 horas continuas (se agregó ácido acético para mantener el volumen constante), esto con el fin de simular el desgaste del esmalte de recubrimiento y la lixiviación de los metales de estudio en las vasijas por el reuso continuo. Cada 3 horas se tomó una alícuota de 10 mL del ácido acético, hasta completar una serie de 15 muestreos por triplicado para cada zona de estudio, obteniendo un total de 180 muestras, las cuales fueron conservadas en refrigeración para su digestión posterior, que se describe a continuación.

b) Digestión de ácido acético al 4% para la determinación de Pb, Co y Cd

Se tomó una alícuota de 1 mL del ácido acético de cada muestra obtenida en la sección anterior y se sigue el mismo procedimiento de la parte b del ensayo 1 guardando el filtrado en refrigeración dentro de un recipiente de plástico enjuagado con agua desionizada y ácido nítrico hasta su análisis posterior en el espectrómetro de ICP.

9. Preparación de las muestras digeridas para determinación de Pb, Co y Cd por ICP

Se tomaron las muestras previamente almacenadas y digeridas de salsa cruda de tomate verde, puré de garbanzo y de ácido acético de la cinética, se aforaron a 10 ml con agua desionizada, para ser llevadas al ICP y determinar la concentración de los metales de estudio en ellas.

10. Análisis de las muestras digeridas en ICP para Pb, Co y Cd

Se preparó el equipo de espectrometría con una curva de valoración con los estándares multiionicos de cadmio, cobalto y plomo, 0, 0.5, 1.5, 3, 5 y 7 ppm; usando el método de flama de argón; las condiciones que se utilizaron en el equipo para la determinación de Pb, Co y Cd fueron:

Parámetros	Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Plomo (Pb)
Potencia (w)	1200
Gas Combustible	Argón
Gas soporte	Acetileno

Una vez obtenido el valor óptimo de la correlación de la curva de calibración, se tomaron los frascos con las muestras diluidas y se colocaron en orden ascendente al número de extracciones en el equipo para su lectura de espectrometría de ICP con el fin de obtener un aumento en la concentración de cada metal en proporción al número de extracción. Los resultados de la lectura en el equipo fueron expresados en ppm.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Selección de los alimentos en función al pH

Se realizó una serie de mediciones de acidez por triplicado en algunos alimentos con el fin de seleccionar uno con pH ácido y otro con alcalino para ser empleados en los estudios de lixiviación de los recipientes de barro (Tabla 2). Una vez determinada la acidez en los alimentos se seleccionaron el puré de garbanzo por tener pH cercano al alcalino y la salsa cruda de tomate verde con pH ácido ya que presentan características nutrimentales además de su fácil preparación y por su consumo.

B. Comparación de peso y diámetro entre los recipientes de loza vidriada

Los resultados de la comparación entre los recipientes de loza vidriada de cada zona de estudio, mostró similitud en las medidas de peso y diámetro interno (Figuras 1 y 2), lo que indica que los fabricantes de alfarería se basan en estándares de manufactura propuestos por la Norma Oficial Mexicana (NOM – 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2). La manufactura de recipientes de barro es semejante en relación al peso y diámetro dentro de cada zona de estudio, por lo que no existe diferencia estadística significativa en cuanto a las condiciones de fabricación en los recipientes de cada municipio (Figuras 1 y 2).

C. Cuantificación de Cd Co y Pb en esmaltes empleados para la elaboración de recipientes de loza vidriada

Los resultados en las concentraciones de metales pesados obtenidos mediante la extracción en el esmalte, indican un contenido similar de Pb, Co y Cd, ya que cada fabricante de alfarería de los cuatro municipios tiene en común el mismo proveedor de esmalte en polvo (“Greta”). En la Tabla 3 se observa una mínima diferencia entre los contenidos de metales en los esmaltes, debido a que el fabricante de esmalte no obedece la Norma Oficial Mexicana (NOM – 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) en relación al contenido de metales pesados.

Tabla 2. Pruebas de pH en alimentos

Alimento	pH (promedio)
Caldo de pollo	4.9
Frijol	5.8
Puré de garbanzo	6.4
Lenteja	5.6
Coca Cola	2.1
Jugo de naranja natural	2.4
Jugo de naranja (Bonafina)	2.5
Jugo de naranja (Jumex)	2.3
Jugo de naranja (Boing)	2.4
Jugo de naranja (Del Valle)	2.5
Jugo de guayaba (Jumex)	2.3
Jugo de guayaba (Boing)	2.3
Jugo de guayaba (Del Valle)	2.6
Jugo de mango (Jumex)	2.6
Jugo de mango (Boing)	2.6
Jugo de mango (Del Valle)	2.4
Salsa de tomate verde (cruda)	4.2
Salsa de tomate verde (cocida)	4.8
Salsa de jitomate (cruda)	4.6
Salsa de jitomate (cocida)	4.9
Yogurt de fresa (alpura)	2.7
Yogurt de fresa (Lala)	3.2

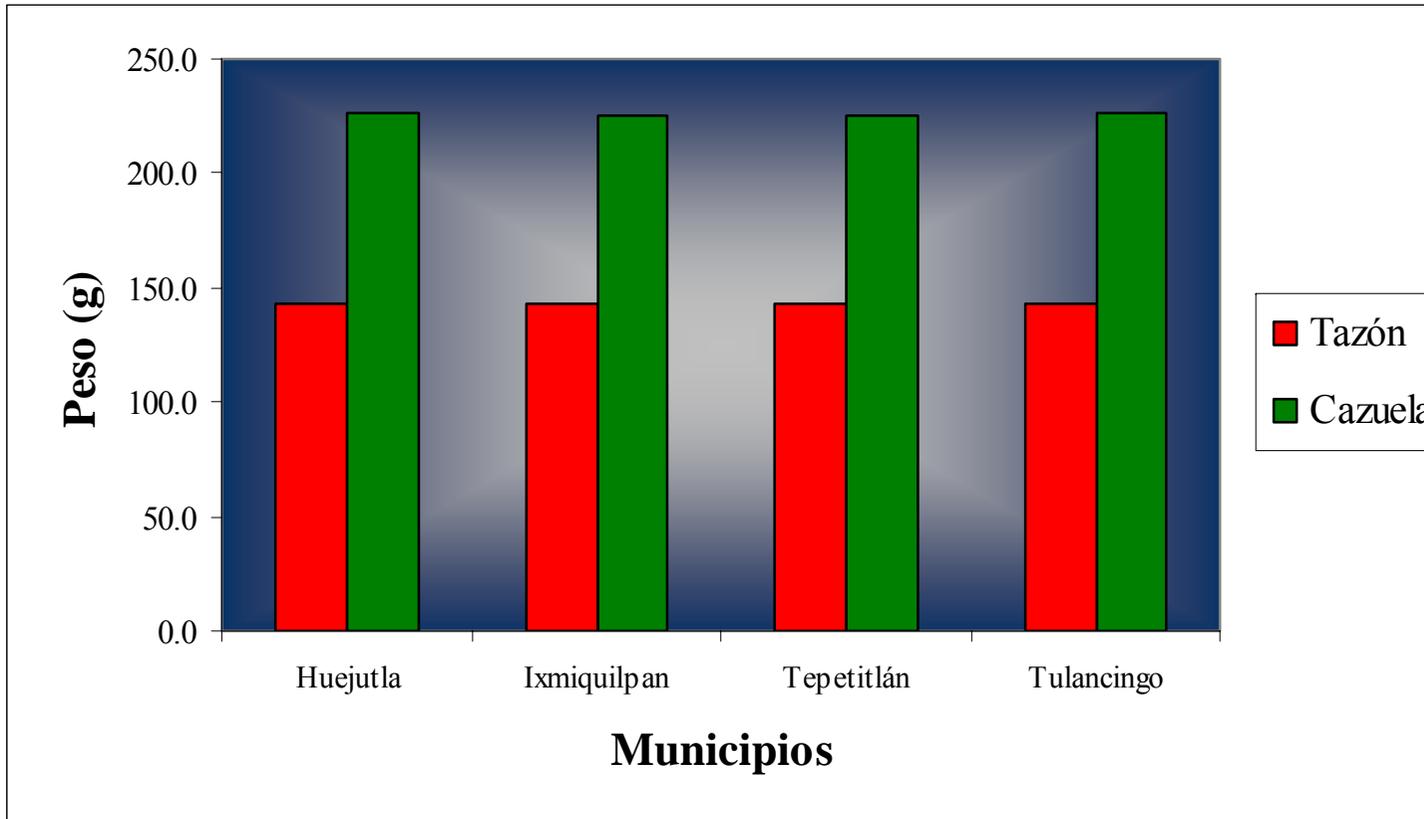


Figura 1. Comparación de peso en piezas de loza vidriada
No existe diferencia estadísticamente significativa al nivel $P = 0.05$

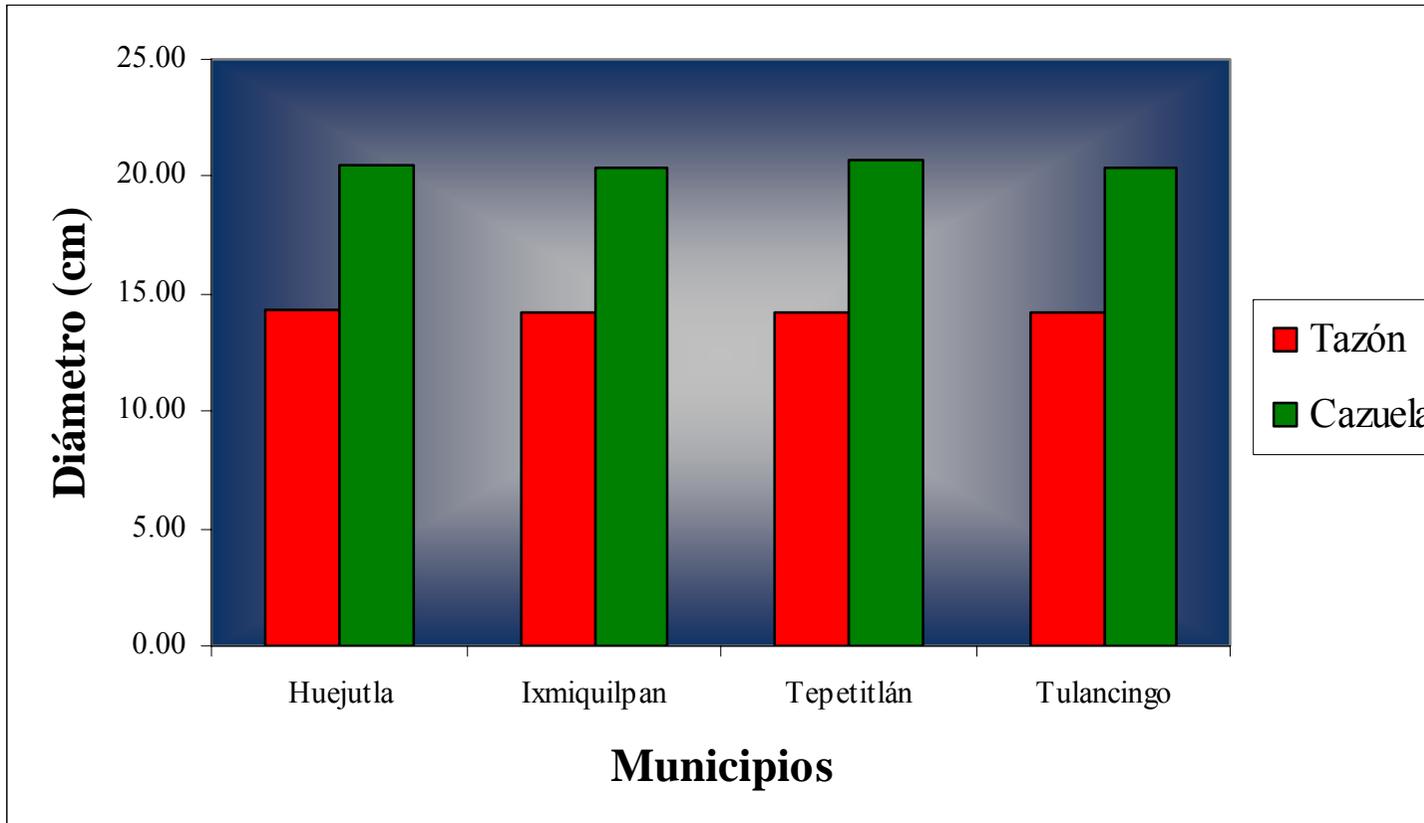


Figura 2. Comparación de diámetro en piezas de loza vidriada
No existe diferencia estadísticamente significativa al nivel $P = 0.05$

Tabla 3. Contenido de Cd Co y Pb en esmaltes usados para elaborar recipientes de loza vidriada.

Metal	Huejutla	Ixmiquilpan	Tepetitlán	Tulancingo
	Concentración (ppm)			
Cd	65.95	63.32	64.77	64.46
Co	43.20	43.24	43.20	44.00
Pb	64.75	63.01	62.60	63.44

D. Cuantificación de Cd Co y Pb en arcillas empleadas para la elaboración de recipientes de loza vidriada

En la Figura 3 se muestran las concentraciones de Cd, Co y Pb en arcillas usadas para fabricar recipientes de loza vidriada, se puede observar que la concentración de los iones metálicos difiere entre cada zona estudiada. Ixmiquilpan presentó la máxima concentración de metales, con 757.99 ppm para Cd, 571.39 ppm para Co y 833.73 ppm para Pb; mientras que Tulancingo presentó la menor concentración con 557.99 ppm para Cd, 468.24 ppm para Co y 607.59 ppm para Pb, además, el análisis de varianza mostrado en la Tabla 4, indica que existe diferencia estadísticamente significativa entre los municipios mencionados para las concentraciones de Cd, Pb y Co. La FDA reporta que el valor máximo permitido de cadmio es de 0.25 ppm, para Co de 0.5 ppm y para Pb 2.5 ppm, pero la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Cd y Pb en artículos de cerámica vidriados, reporta un máximo permisible de 0.5 ppm para Cd y 2 ppm para Pb; diversos estudios ambientales sugieren para Co un valor máximo de 1.5 ppm, por lo que puede existir riesgo toxicológico al utilizar las arcillas de las cuatro zonas de estudio para elaborar recipientes de alfarería, ya que ninguna cumple con el valor permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) y tampoco se encuentran dentro de los límites establecidos por la FDA (Anexo 3).

Se realizó un análisis estadístico de comparación múltiple de las concentraciones de Cd, Co y Pb en las arcillas de las zonas de estudio, para determinar cual es la zona que presenta mayor concentración de estos metales en su materia prima, para lo cual se empleó la prueba de Tukey, que compara estadísticamente las concentraciones de cada ion metálico entre municipios, haciendo combinaciones múltiples con el fin de analizar diferencias entre todos los casos posibles; donde se asignó un valor numérico a cada zona de estudio, Zona 1: Huejutla, Zona 2: Ixmiquilpan, Zona 3: Tepetitlán y Zona 4: Tulancingo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 5, al comparar la zona 1 con 2 y 3 estas presentan diferencia estadística significativa con un valor de medias negativo, lo que determina que las zonas 2 y 3 presenta mayor concentración de Cd en su arcilla que la zona 1, pero no así al compararla con la zona 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4

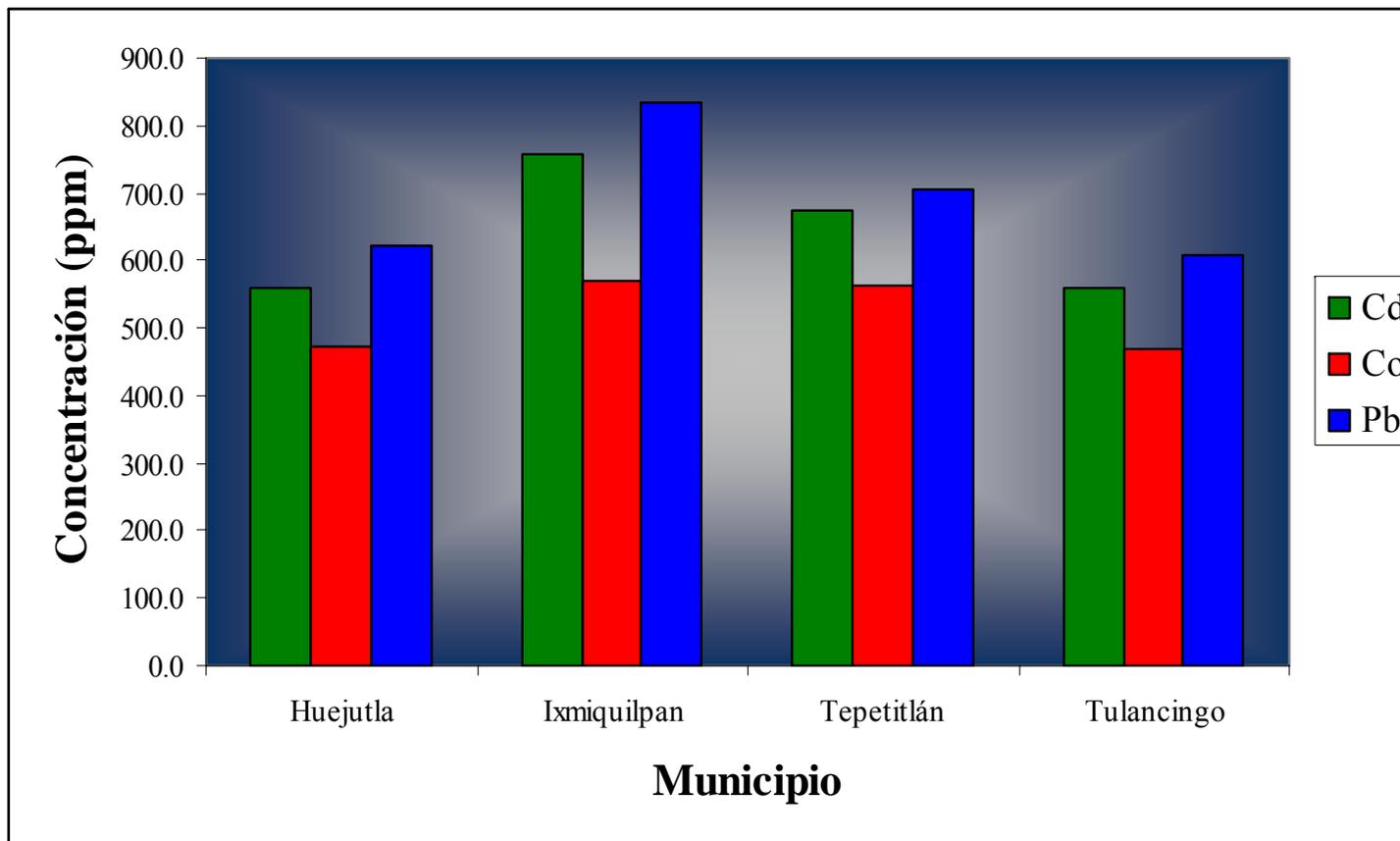


Figura 3. Cuantificación de Cd, Co y Pb extraídos de arcillas usadas para elaborar recipientes de loza vidriada.

Tabla 4. Análisis de varianza para cuantificación de Cd, Co y Pb en arcilla.

		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F	Significancia
Cd	Entre municipios	84535.876	3	28178.625	145.3224	0.0000
	Dentro de municipios	1551.233	8	193.904		
	Total	86087.109	11			
Co	Entre municipios	28227.487	3	9409.162	504.7157	0.0000
	Dentro de municipios	149.140	8	18.642		
	Total	28376.627	11			
Pb	Entre municipios	102474.003	3	34158.001	52.9304	0.0000
	Dentro de municipios	5162.707	8	645.338		
	Total	107636.709	11			

Nivel de significancia P = 0.05

Tabla 5. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para comparación múltiple de concentración de Cd en arcillas.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Cd en arcilla	1	2	-198.43 *	11.370	0.000	-234.8430	-162.0236
		3	-113.50 *	11.370	0.000	-149.9097	-77.0903
		4	1.57	11.370	0.999	-34.8430	37.9764
	2	1	198.43 *	11.370	0.000	162.0236	234.8430
		3	84.93 *	11.370	0.000	48.5236	121.3430
		4	200.00 *	11.370	0.000	163.5903	236.4097
	3	1	113.50 *	11.370	0.000	77.0903	149.9097
		2	-84.93 *	11.370	0.000	-121.3430	-48.5236
		4	115.07 *	11.370	0.000	78.6570	151.4764
	4	1	-1.57	11.370	0.999	-37.9764	34.8430
		2	-200.00 *	11.370	0.000	-236.4097	-163.5903
		3	-115.07 *	11.370	0.000	-151.4764	-78.6570

La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

muestra diferencia estadística significativa con un valor de medias positivo en todos los casos, por lo que la concentración de este metal en la zona 2 es mayor que para las otras tres. La comparación entre las zonas 3 y 2 presenta diferencia estadística significativa con un valor de medias negativo, por lo que la concentración de Cd de la zona 2 es mayor que en 3. Por otro lado la comparación entre la zona 3 con 1 y 4 muestra diferencia estadística significativa con valor de medias positivo, por lo que la concentración del metal en la zona 3 es mayor que en 1 y 4. La comparación de la zona 4 con 2 y 3 presenta diferencia estadística significativa con valor de medias negativo, por lo que la concentración de Cd en la zona 4 es mucho menor que en 2 y 3, igualmente con 1 pero en esta última no existe diferencia estadística significativa. Este análisis determina estadísticamente que Ixmiquilpan es la zona que tiene mayor concentración de Cd en su arcilla, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en contraste con las otras zonas, pero existe riesgo toxicológico en las arcillas de las cuatro zonas de estudio, ya que ninguna cumple con el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM – 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Cd en artículos de cerámica vidriados con un máximo permisible de 0.5 ppm, pero la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de cadmio en artículos de cerámica vidriados es de 0.25 ppm por lo que tampoco cumple con este límite establecido.

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para Co, donde la comparación entre las arcillas de la zona 1 con 2 y 3 muestra diferencia estadística significativa con valor de medias negativo, por lo que las zonas 2 y 3 presenta mayor concentración de Co en su arcilla que 1, pero no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 muestra un valor de medias positivo en todos los casos, pero solamente hay diferencia estadística significativa en 1 y 4, ya que la concentración de este metal en 2 es mucho mayor que en 1 y 4. Al comparar la zona 3 con 1 y 4 presenta diferencia estadística significativa con valor de medias positivo, lo que determina que 1 y 4 tienen menor concentración de Co que 3, pero no es así al compararla con 2. La comparación entre la zona 4 con 2 y 3 muestra diferencia estadística significativa con valor de medias negativo, por lo que la concentración de Co en 4 es mucho menor que en 2 y 3, igualmente con 1

Tabla 6. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para comparación múltiple de concentración de Co en arcillas.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Co en arcilla	1	2	-98.97 *	3.525	0.000	-110.2562	-87.6771
		3	-90.40 *	3.525	0.000	-101.6895	-79.1105
		4	4.17	3.525	0.654	-7.1229	15.4562
	2	1	98.97 *	3.525	0.000	87.6771	110.2562
		3	8.57	3.525	0.148	-2.7229	19.8562
		4	103.13 *	3.525	0.000	91.8438	114.4229
	3	1	90.40 *	3.525	0.000	79.1105	101.6895
		2	-8.57	3.525	0.148	-19.8562	2.7229
		4	94.57 *	3.525	0.000	83.2771	105.8562
	4	1	-4.17	3.525	0.654	-15.4562	7.1229
		2	-103.13 *	3.525	0.000	-114.4229	-91.8438
		3	-94.57 *	3.525	0.000	-105.8562	-83.2771

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

pero en esta última no existe diferencia estadística significativa. Este análisis estadístico reafirma que Ixmiquilpan es la zona que estadísticamente tiene mayor concentración de Co en su arcilla, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en contraste con las otras zonas, pero existe riesgo toxicológico en las arcillas de las cuatro zonas de estudio, ya que ninguna cumple con el rango permitido de 2.5 ppm para Co en otros estudios, pero la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de cobalto en artículos de cerámica vidriados es de 0.5 ppm por lo que tampoco cumple con este límite establecido.

Los resultados obtenidos para Pb que se muestran en la Tabla 7, donde la comparación entre las zona 1 con 2 y 3 presenta diferencia estadística significativa con valor de medias negativo, por lo que la concentración de Pb en 1 es mucho menor que en 2 y 3, igualmente con 4 pero en esta última no existe diferencia estadística significativa. La comparación entre la zona 2 con 1, 3 y 4 muestra un valor de medias positivo en todos los casos, pero solamente hay diferencia estadística significativa en 1 y 4, ya que la concentración de este metal en 2 es mucho mayor que en 1 y 4. Al comparar la zona 3 con 1 y 4 presenta diferencia estadística significativa con un valor de medias positivo, lo que determina que las zonas 1 y 4 presentan menor concentración de Pb que 3, pero no es así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con 2 y 3 muestra diferencia estadística significativa con valor de medias negativo, por lo que la concentración de Cd en 4 es mucho menor que en 2 y 3, igualmente con 1, pero en esta última no existe diferencia estadística significativa.

Este análisis estadístico reafirma nuevamente que Ixmiquilpan es la zona que tiene mayor concentración de Pb en su arcilla, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo la cual muestra menor concentración de este metal en contraste con las otras zonas, pero existe riesgo toxicológico en las arcillas de las cuatro zonas de estudio, ya que ninguna cumple con el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Pb en artículos de cerámica vidriados con un máximo permisible de 2 ppm, pero la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de plomo en artículos de cerámica vidriados es de 2.5 ppm por lo que tampoco cumple con este límite establecido. Con el objetivo de comprobar estadísticamente los resultados de la prueba de

Tabla 7. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para comparación múltiple de concentración de Pb en arcillas.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia.	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Pb en arcilla	1	2	-232.83 *	20.742	0.000	-299.2561	-166.4105
		3	-102.50 *	20.742	0.005	-168.9228	-36.0772
		4	-15.70	20.742	0.871	-82.1228	50.7228
	2	1	232.83 *	20.742	0.000	166.4105	299.2561
		3	130.33	20.742	0.001	63.9105	196.7561
		4	217.13 *	20.742	0.000	150.7105	283.5561
	3	1	102.50 *	20.742	0.005	36.0772	168.9228
		2	-130.33	20.742	0.001	-196.7561	-63.9105
		4	86.80 *	20.742	0.013	20.3772	153.2228
	4	1	-15.70	20.742	0.871	-50.7228	82.1228
		2	-217.13 *	20.742	0.000	-283.5561	-150.7105
		3	-86.80 *	20.742	0.013	-153.2228	-20.3772

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

Tukey y que el municipio de Ixmiquilpan es el que presenta mayor contaminación de Cd, Co y Pb en arcillas, se utilizó la prueba de Dunnett, que trata una zona como control y la compara contra todas las demás zonas, donde se asignó un valor numérico a cada una, utilizando al municipio con mayor concentración de metales pesados como referencia y ajustando los datos para facilitar su manejo; Zona 1: Ixmiquilpan, 2: Tepetitlán, 3: Huejutla y 4: Tulancingo. De acuerdo con los resultados de la prueba de Dunnett presentados en la Tabla 8, las comparaciones entre la zona 1 con las zonas 2, 3 y 4 para cada metal muestran diferencia estadística significativa con valor de medias negativo, lo que determina estadísticamente que Ixmiquilpan presenta la mayor concentración de Cd, Co y Pb en su arcilla; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo. Estas concentraciones podrían causar riesgo de contaminación para la población, ya que se sabe que el Cd y el Pb son tóxicos, lo que puede representar un peligro el seguir elaborando recipientes de alfarería con esta misma arcilla, sin tener una medida de prevención o un monitoreo ambiental previo a la utilización del barro, al igual que un buen acabado de esmalte en los productos de loza vidriada. La zona que presenta menor concentración de contaminación por Cd, Co y Pb en su arcilla es Tulancingo, pero existe riesgo toxicológico para las arcillas de las cuatro zonas de estudio, ya que ninguna es inocua y no cumplen con los límites permitidos por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) ni con los límites establecidos por la FDA (Anexo 3).

E. Lixiviación de metales pesados en salsa cruda de tomate verde a pH de 4.2

Las Figuras 4, 5 y 6 muestran las concentraciones para Cd, Co y Pb respectivamente, obtenidas mediante la serie de 10 extracciones con salsa cruda de tomate, en los recipientes de loza vidriada de los cuatro municipios, se puede observar que la concentración de los iones metálicos difiere en cada municipio de estudio. Las mayores concentraciones liberadas para Cd fueron alcanzadas siempre por los recipientes de Ixmiquilpan durante las 10 extracciones, con nivel inicial de 1.33 ppm y final de 54.12 ppm, por lo que se encuentran fuera de la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2), lo que podría hacer al recipiente peligroso a largo plazo. Además, las piezas de cerámica vidriada de Tulancingo presentaron la menor concentración liberada de este metal durante

Tabla 8. Análisis estadístico empleando la prueba de Dunnett para comparación múltiple de Cd, Co y Pb en arcillas.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I - J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%
						Límite inferior
Cd en arcilla	2	1	-84.93 *	11.370	0.000	-57.4590
	3	1	-198.43 *	11.370	0.000	-170.9590
	4	1	-200.00 *	11.370	0.000	-172.5257
Co en arcilla	2	1	-8.57 *	3.525	0.000	-0.0477
	3	1	-98.97 *	3.525	0.000	-90.4477
	4	1	-103.13 *	3.525	0.000	-94.6144
Pb en arcilla	2	1	-130.33 *	20.742	0.000	-80.2115
	3	1	-232.83 *	20.742	0.000	-182.7115
	4	1	-217.13 *	20.742	0.000	-167.0115

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

a. Las pruebas t de Dunnett tratan un grupo como control y lo comparan con todos los demás grupos.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

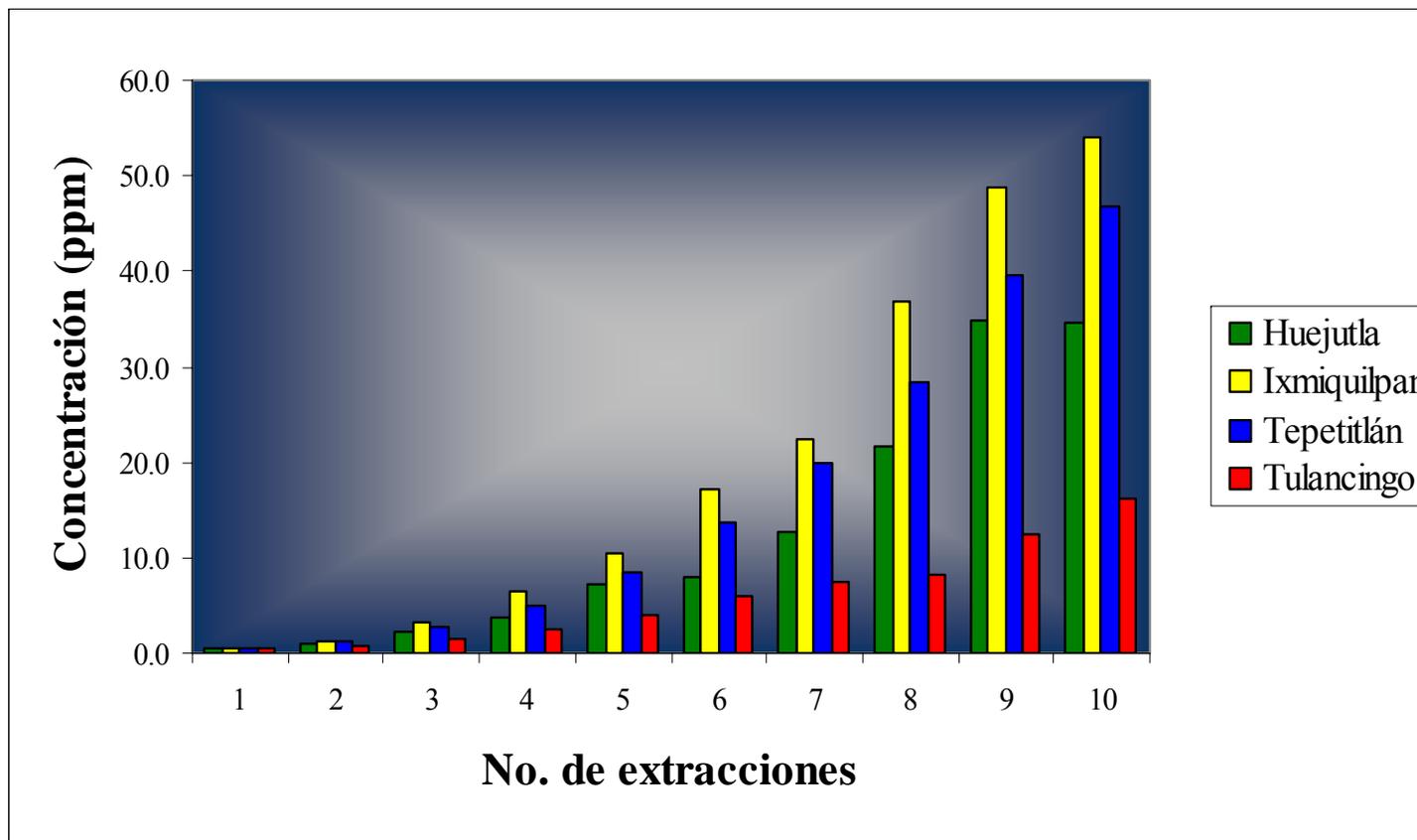


Figura 4. Concentración de Cd lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada.

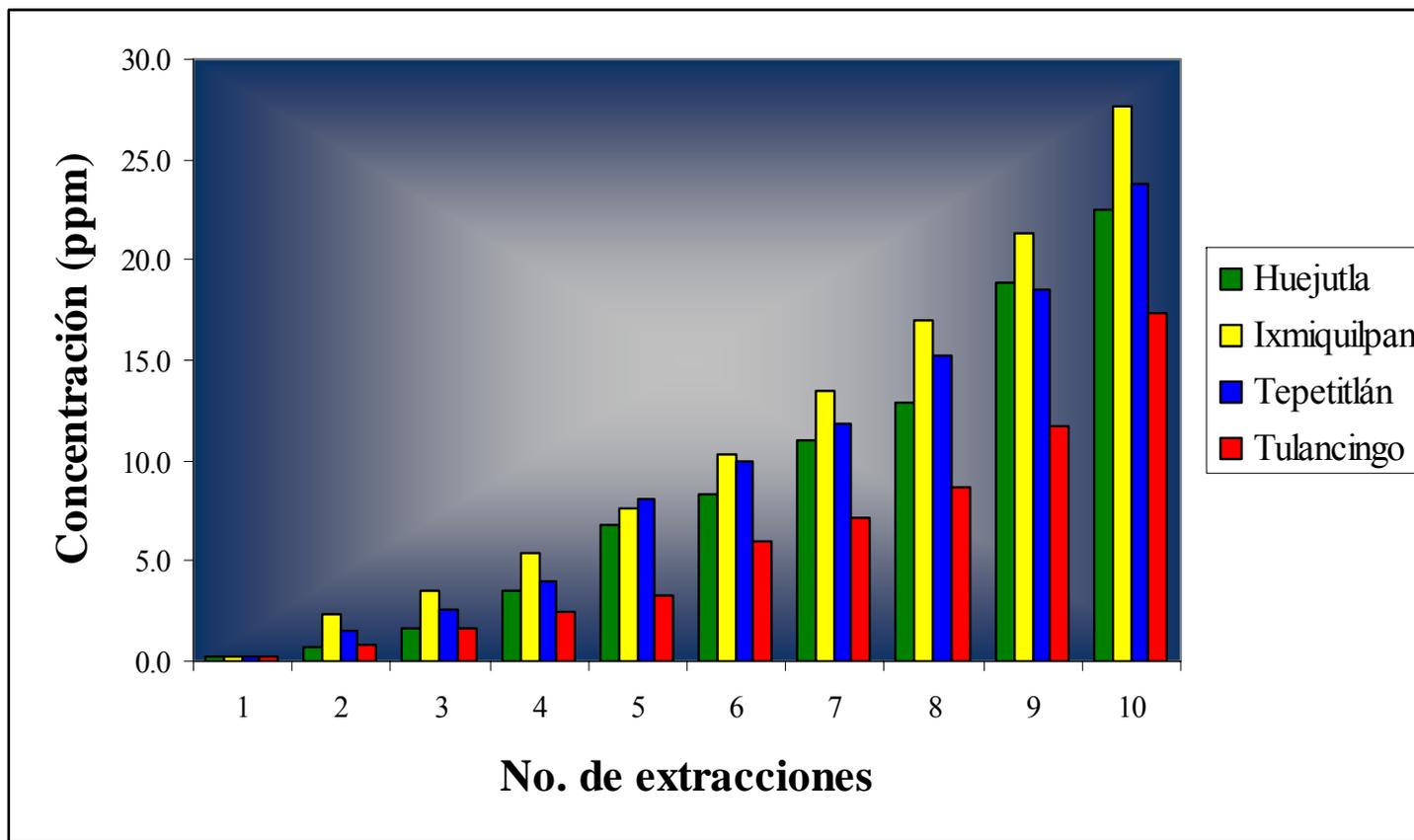


Figura 5. Concentración de Co lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada.

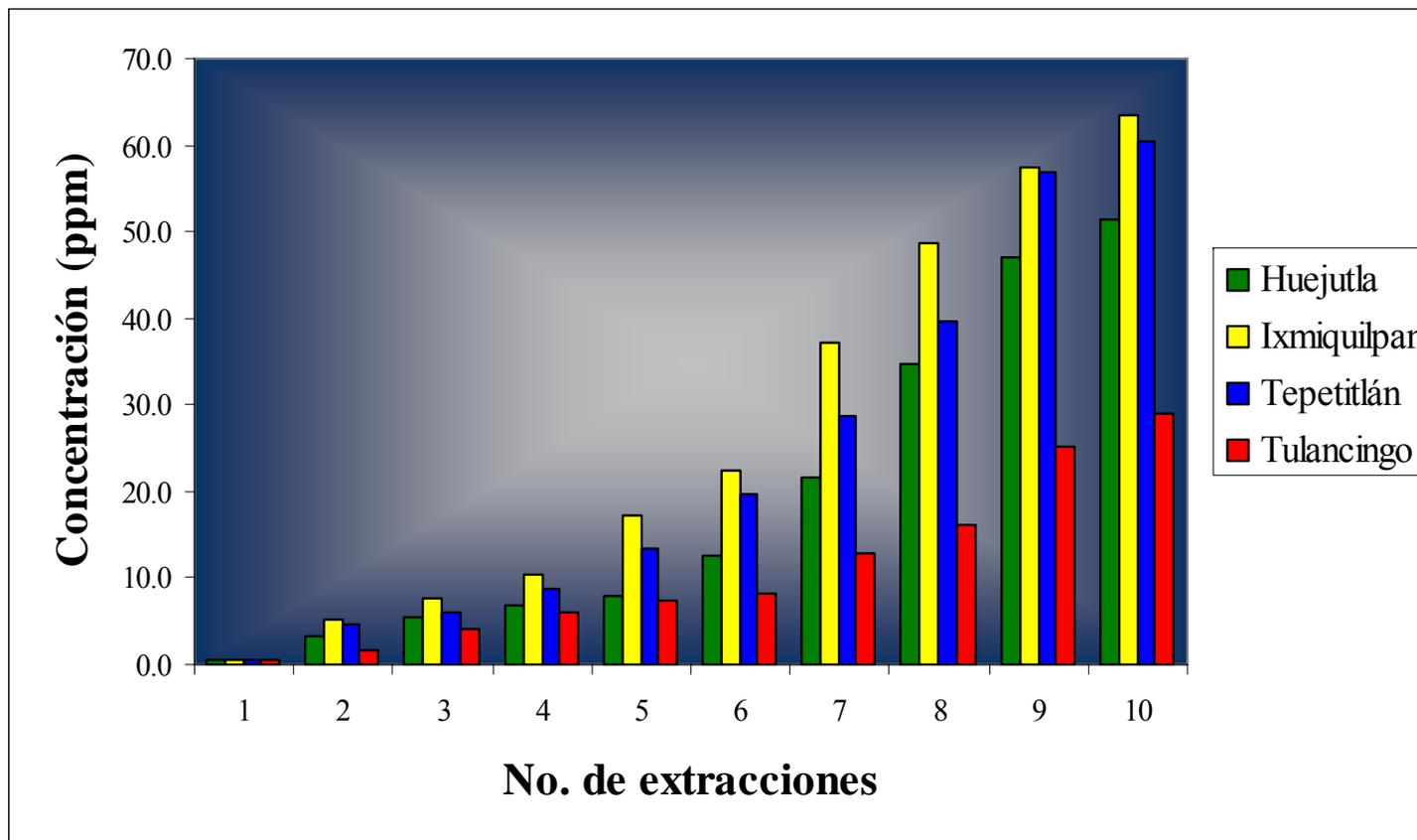


Figura 6. Concentración de Pb lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada.

las 10 extracciones, con un nivel inicial de 0.74 ppm y final de 16.15 ppm. Con respecto a las concentraciones de Co liberado, las concentraciones mas altas también fueron alcanzadas por Ixmiquilpan durante las 10 extracciones, con nivel inicial de 2.40 ppm y final de 27.67 ppm, por lo que también se encuentran fuera de la NOM. Además, las piezas de cerámica vidriada de Tulancingo presentaron la menor concentración liberada de Co durante las 10 extracciones, con un nivel inicial de 0.78 ppm y final de 17.34 ppm. Para Pb liberado nuevamente las concentraciones mas altas también fueron alcanzadas por Ixmiquilpan durante las 10 extracciones, con nivel inicial de 5.30 ppm y final de 63.33 ppm, también se encuentran fuera de la NOM (Anexo 2). Tulancingo obtuvo siempre las concentraciones mínimas después de 10 extracciones, pero a pesar de ser la zona con menor contaminación en salsa, la concentración de Cd, Co y Pb incrementa proporcionalmente al aumentar el número de extracción. Los tres metales se encuentran fuera de los límites establecidos por la FDA (Anexo 3). El análisis de varianza mostrado en la Tabla 9 indica que existe diferencia estadísticamente significativa para cada metal entre los municipios de estudio para la extracción en salsa de tomate durante las etapas de almacenamiento.

Las concentraciones de Cd lixiviado con salsa de tomate en cada etapa de extracción, están por arriba de los niveles reportados por Gould y col (1983); 0.35 ppm, donde se mide la lixiviación del metal en 24 horas con un estándar lixivante de ácido acético al 4%; por lo que la diferencia de condiciones experimentales representa variación con los resultados obtenidos en este trabajo, ya que el material empleado para liberar el Cd del recipiente tiene una concentración de este metal de manera natural (0.45 ppm). Las concentraciones de Pb lixiviado con salsa de tomate en cada etapa de extracción, están por arriba de los niveles reportados por González de Mejía y col (1996); 20.9 ppm y por Gould y col (1983); 3.85 ppm, donde también se mide la lixiviación del metal en 24 horas con un estándar de ácido acético al 4%; por lo que nuevamente la diferencia de condiciones experimentales representa variación con los resultados obtenidos en este trabajo, ya que el material empleado para liberar el Pb del recipiente tiene una concentración de este metal de manera natural (1.29 ppm), además el ácido acético presenta diferente rango de pH que la salsa de tomate; la fricción del alimento contra el recipiente también representa diversas variables

Tabla 9. Análisis de varianza para concentración de Cd, Co y Pb lixiviados con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada.

		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F	Significancia
Cd	Entre municipios	3326.703	3	1108.901	5.3346	0.0018
	Dentro de municipios	24112.817	116	207.869		
	Total	27439.520	119			
Co	Entre municipios	405.170	3	135.057	2.4881	0.0639
	Dentro de municipios	6296.486	116	54.280		
	Total	6701.656	119			
Pb	Entre municipios	4343.510	3	1447.837	4.2624	0.0068
	Dentro de municipios	39402.483	116	339.677		
	Total	43745.993	119			

Nivel de significancia P = 0.05

que influyen en la concentración obtenida de metales lixiviados. Diversos autores presentan mayor importancia a metales como Pb y Cd, por ser mayormente encontrados en recipientes de loza vidriada (González de Mejía y col, 1996; Azcona - Cruz y col, 2000; Gould y col, 1990; Sheets y col, 1997), por lo que no hay muchos estudios que puedan servir de referencia para comparar las concentraciones de Co obtenidos en este estudio.

Se realizó un análisis estadístico de comparación múltiple de las concentraciones de Cd, Co y Pb liberados en salsa de tomate de cada uno de los recipientes de cerámica vidriada de las zonas de estudio, para determinar cual es la zona que presenta mayor concentración liberada de cada metal en el alimento, para lo cual se empleó la prueba de Tukey, la cual compara estadísticamente las concentraciones de cada ion metálico entre municipios, haciendo combinaciones múltiples con el fin de analizar diferencias entre todos los casos posibles; donde se asignó un valor numérico a cada zona de estudio, Zona 1: Huejutla, 2: Ixmiquilpan, 3: Tepetitlán y 4: Tulancingo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 10, al comparar entre la zona 1 con 2 y 3 muestra diferencia de medias con valor negativo, lo que determina que las zonas 2 y 3 presentan mayor concentración de Cd liberado que 1, no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con las zonas 1, 3 y 4 presenta diferencia de medias con valor positivo en todos los casos, lo que determina que la concentración de este metal en la zona 2 es mayor que en 1, 3 y 4 pero en esta última existe diferencia estadística significativa. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 presenta diferencia de medias con valor positivo pero en esta última hay diferencia estadística significativa, por lo que la concentración de Cd de la zona 3 es mayor que en 1 y 4, no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con 2 y 3 muestra diferencia estadística significativa con valor de medias negativo, por lo que la concentración de Cd en la zona 4 es mucho menor que en 2 y 3, igualmente con 1 pero en esta última no existe diferencia estadística significativa. Este análisis estadístico indica que Ixmiquilpan es el municipio que estadísticamente tiene mayor concentración de Cd liberado en salsa de tomate, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el alimento, comparado con los otros municipios, pero existe riesgo toxicológico al dar una reutilización

Tabla 10. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Cd lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Cd en salsa	1	2	-7.45	3.723	0.193	-17.1536	2.2536
		3	-3.94	3.723	0.715	-13.6436	5.7636
		4	6.73	3.723	0.275	-2.9736	16.4336
	2	1	7.45	3.723	0.193	-2.2536	17.1536
		3	3.51	3.723	0.782	-6.1936	13.2136
		4	14.18 *	3.723	0.001	4.4764	23.8836
	3	1	3.94	3.723	0.715	-5.7636	13.6436
		2	-3.51	3.723	0.782	-13.2136	6.1936
		4	10.67 *	3.723	0.025	0.9664	20.3736
	4	1	-6.73	3.723	0.275	-16.4336	2.9736
		2	-14.18 *	3.723	0.001	-23.8836	-4.4764
		3	-10.67 *	3.723	0.025	-20.3736	-0.9664

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

continúa a los recipientes, ya que al aumentar el uso, se desgasta el esmalte que recubre la vasija a causa del pH y la fricción del alimento con las paredes del recipiente, por consiguiente se libera mayor concentración de metales pesados. Ningún recipiente durante las extracciones cumple con el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Cd en artículos de cerámica vidriados con un máximo permisible de 0.5 ppm, pero la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de cadmio en artículos de cerámica vidriados es de 0.25 ppm por lo que los resultados de este trabajo tampoco cumplen con este límite establecido.

En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos para Co, donde la comparación entre las zona 1 con 2 y 3 muestra diferencia de medias con valor negativo, por lo que las zonas 2 y 3 presentan mayor concentración de Co liberado que 1, pero no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 presenta un valor de medias positivo en todos los casos, pero solamente hay diferencia estadística significativa en 4, ya que la concentración del metal en la zona 2 es mucho mayor que 4. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 muestra diferencia de medias con valor positivo, lo que determina que las zonas 1 y 4 presentan menor concentración de Co liberado que 3, pero no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con las otras tres muestra diferencia de medias con valor negativo en todos los casos, lo que determina que la concentración de este metal en la zona 4 es menor que en 1, 2 y 3 pero con esta última existe diferencia estadística significativa. Este análisis estadístico reafirma que Ixmiquilpan es el municipio que estadísticamente tiene mayor concentración de Co liberado en salsa cruda de tomate, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el alimento, comparado con los otros municipios, sin embargo existe riesgo toxicológico al dar uso prolongado a los recipientes de alfarería fabricados en las cuatro zonas de estudio, ya que ninguno cumple con el rango permitido de 2.5 ppm para Co en otros estudios, además la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de cobalto en artículos de cerámica vidriados es de 0.5 ppm por lo que los resultados de este trabajo tampoco cumplen con este límite establecido.

Tabla 11. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Co lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Co en salsa	1	2	-2.33	1.902	0.612	-7.2886	2.6286
		3	-1.00	1.902	0.953	-5.9586	3.9586
		4	2.68	1.902	0.496	-2.2786	7.6386
	2	1	2.33	1.902	0.612	-2.6286	7.2886
		3	1.33	1.902	0.897	-3.6286	6.2886
		4	5.01 *	1.902	0.047	0.0514	9.9686
	3	1	1.00	1.902	0.953	-3.9586	5.9586
		2	-1.33	1.902	0.897	-6.2886	3.6286
		4	3.68	1.902	0.219	-1.2786	8.6386
	4	1	-2.68	1.902	0.496	-7.6386	2.2786
		2	-5.01 *	1.902	0.047	-9.9686	-0.0514
		3	-3.68	1.902	0.219	-8.6386	1.2786

* La diferencia de medias es significativa al nivel P = 0.05

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

Los resultados obtenidos para Pb que se muestran en la Tabla 12, donde la comparación entre las zona 1 con 2 y 3 presenta diferencia de medias con valor negativo, no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 presenta un valor de medias positivo en todos los casos, pero solamente existe diferencia estadística significativa contra 4, ya que la concentración de este metal en la zona 2 es mucho mayor. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 muestra diferencia de medias con valor positivo pero en esta última existe diferencia estadística significativa, por lo que la concentración de Pb de la zona 3 es mayor que en 1 y 4, no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con 2 y 3 presenta diferencia estadística significativa con valor de medias negativo, por lo que la concentración de Pb en 4 es mucho menor que en 2 y 3, igualmente con 1, pero en esta última no existe diferencia estadística significativa.

Este análisis determina estadísticamente que Ixmiquilpan es el municipio que tiene mayor concentración de Pb liberado en salsa de tomate, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo la cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el alimento, pero existe riesgo toxicológico al dar un uso continuo a los recipientes, ya que al aumentar el uso, se desgasta el esmalte de recubrimiento en la vasija a causa del pH y la fricción del alimento con las paredes del recipiente, por consiguiente se libera mayor concentración de metales pesados. Ningún recipiente cumple con el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Pb en artículos de cerámica vidriados con un máximo permisible de 2 ppm, además la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de plomo en artículos de cerámica vidriados es de 2.5 ppm por lo que los resultados de este trabajo tampoco cumplen con este límite establecido.

Se realizó un segundo análisis estadístico con el objetivo de comprobar los resultados de la prueba de Tukey y que el municipio de Ixmiquilpan es el que presenta mayor contaminación de Cd, Co y Pb en alimentos por lixiviación del recipiente, para lo cual se utilizó la prueba de Dunnett, que trata a Ixmiquilpan como control por ser el municipio que presenta mayor liberación de Cd, Co y Pb en la salsa de tomate, y lo compara contra todos los demás municipios del análisis, ajustando los datos para facilitar su manejo, donde se

Tabla 12. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Pb lixiviado con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Pb en salsa	1	2	-7.93	4.759	0.346	-20.3376	4.4710
		3	-4.78	4.759	0.747	-17.1843	7.6243
		4	8.03	4.759	0.335	-4.3743	20.4343
	2	1	7.93	4.759	0.346	-4.4710	20.3376
		3	3.15	4.759	0.911	-9.2510	15.5576
		4	15.96 *	4.759	0.006	3.5590	28.3676
	3	1	4.78	4.759	0.747	-7.6243	17.1843
		2	-3.15	4.759	0.911	-15.5576	9.2510
		4	12.81 *	4.759	0.040	0.4057	25.2143
	4	1	-8.03	4.759	0.335	-20.4343	4.3743
		2	-15.96 *	4.759	0.006	-28.3676	-3.5590
		3	-12.81 *	4.759	0.040	-25.2143	-0.4057

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

asigno una codificación de 1 para Ixmiquilpan, 2 para Tepetitlán, 3 para Huejutla y 4 para Tulancingo. De acuerdo con los resultados de la prueba de Dunnett presentados en la Tabla 13, las comparaciones entre la zona 1 con 2, 3 y 4 para cada ion metálico muestran diferencia de medias con valor negativo, lo que determina estadísticamente que Ixmiquilpan presenta la mayor concentración de Cd, Co y Pb liberados con la salsa; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, en este último, existe diferencia estadística significativa, ya que presenta una diferencia notable en las concentraciones liberadas de cada metal de estudio. El efecto de la lixiviación podría causar riesgo de contaminación para la población de este municipio, ya que se sabe que el Cd y el Pb son tóxicos, lo que puede representar un peligro el seguir elaborando y almacenando alimentos en estos recipientes de alfarería, sin tener una medida de prevención o un monitoreo ambiental previo a la utilización del barro para elaborar vasijas, al igual que un buen acabado de esmalte en los productos de loza vidriada. La zona que presenta menor concentración de contaminación por Cd, Co y Pb en el alimento es Tulancingo, pero a pesar de esto existe riesgo toxicológico para los recipientes de las cuatro zonas de estudio, ya que ninguno es inocuo y no cumplen con los límites permitidos tanto por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2), ni con los límites establecidos por la FDA (Anexo 3).

F. Lixiviación de metales pesados en puré de garbanzo a pH de 6.5

Las Figuras 7, 8 y 9 muestran las concentraciones para Cd, Co y Pb respectivamente, obtenidas mediante la serie de 10 extracciones con puré de garbanzo, en los recipientes de loza vidriada de los cuatro municipios, donde se puede observar que la concentración de los iones metálicos difiere en cada municipio de estudio.

Las mayores concentraciones liberadas para Cd fueron alcanzadas siempre por las vasijas de Ixmiquilpan durante las 10 extracciones, con nivel inicial de 1.65 ppm y final de 11.57 ppm, por lo que se encuentran fuera de la NOM, lo que podría hacer al recipiente peligroso a largo plazo. Además, las piezas de cerámica vidriada de Tulancingo presentaron la menor concentración liberada de este metal durante las 10 extracciones, con un nivel inicial de 0.70 ppm y final de 5.73 ppm. Con respecto a las concentraciones de Co liberado, las

Tabla 13. Análisis estadístico empleando la prueba de Dunnett para Cd, Co y Pb lixiviados con salsa de tomate (pH = 4.2) almacenada en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I - J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%
						Límite inferior
Cd en salsa	2	1	-3.51	3.723	0.347	4.2463
	3	1	-7.45	3.723	0.060	0.3063
	4	1	-14.18 *	3.723	0.000	-6.4237
Co en salsa	2	1	-1.33	1.902	0.452	2.6335
	3	1	-2.33	1.902	0.239	1.6335
	4	1	-5.01 *	1.902	0.013	-1.0465
Pb en salsa	2	1	-3.15	4.759	0.469	6.7616
	3	1	-7.93	4.759	0.116	1.9816
	4	1	-15.96 *	4.759	0.002	-6.0484

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

a. Las pruebas t de Dunnett tratan un grupo como control y lo comparan con todos los demás grupos

Zona 1. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 2. Municipio de Tepetitlán; Zona 3. Municipio de Huejutla; Zona 4. Municipio de Tulancingo

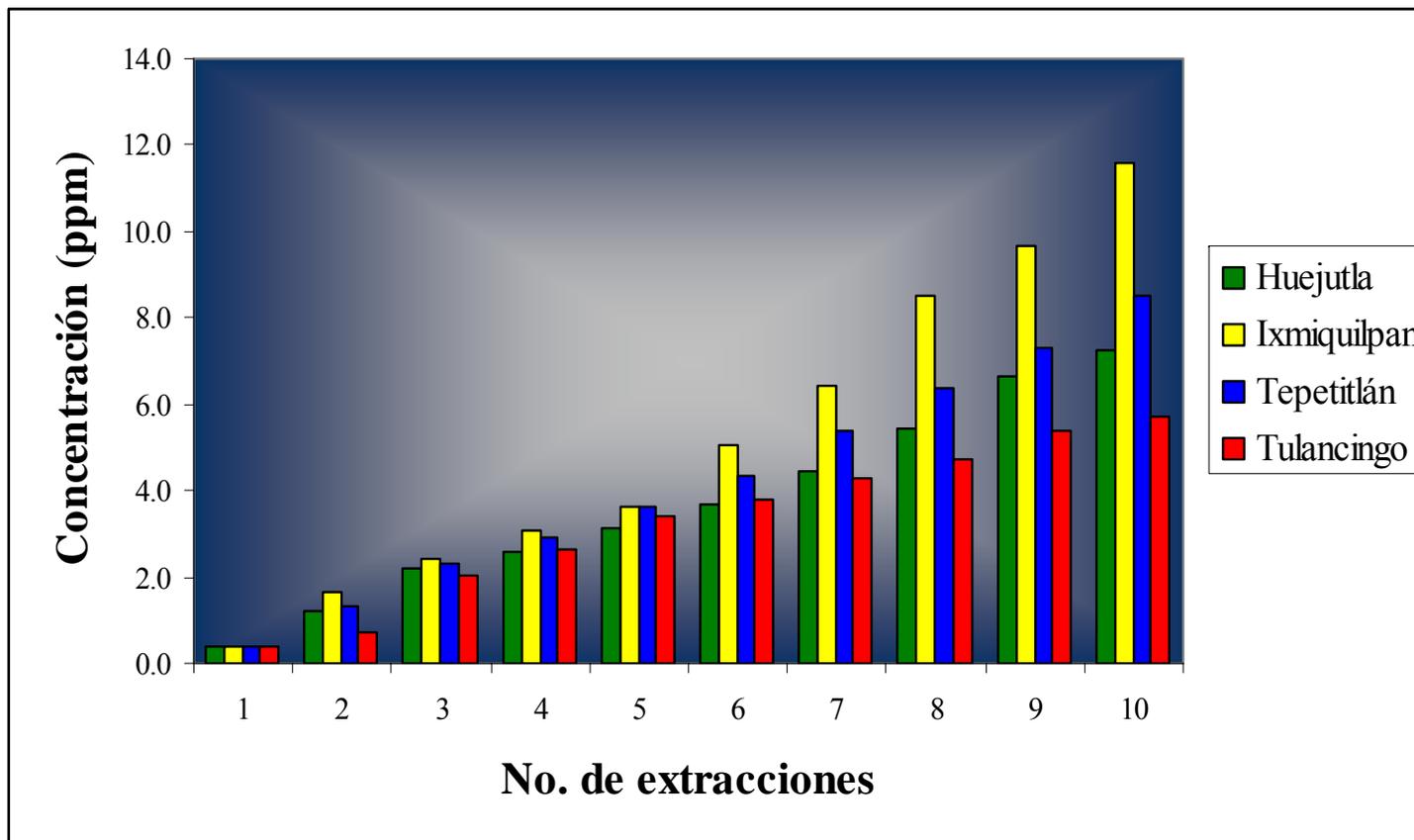


Figura 7. Concentración de Cd lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada.

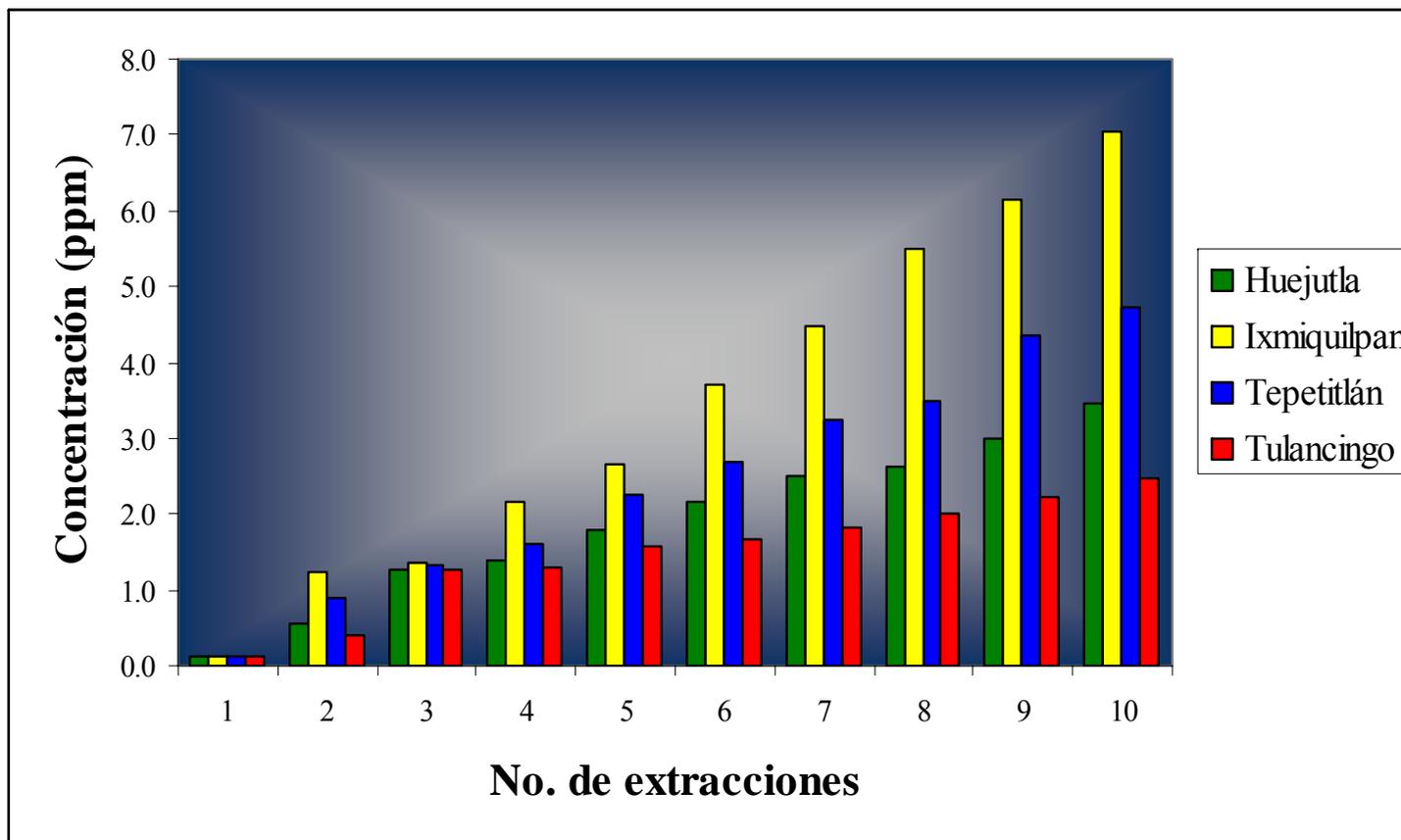


Figura 8. Concentración de Co lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada.

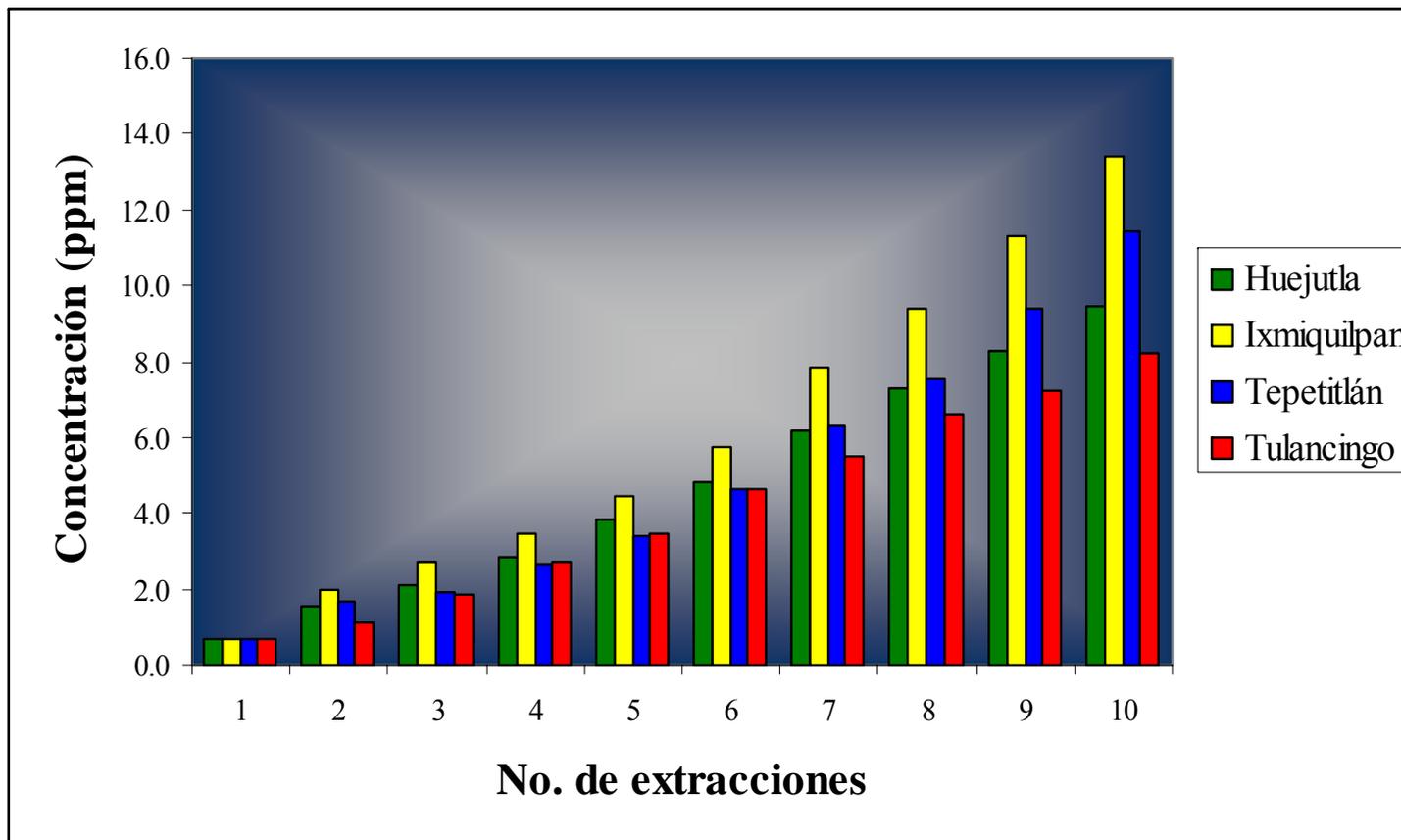


Figura 9. Concentración de Pb lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada.

concentraciones mas altas también fueron alcanzadas por Ixmiquilpan durante las 10 extracciones, con nivel inicial de 1.23 ppm y final de 7.03 ppm, por lo que también se encuentran fuera de la NOM (Anexo 2). Además, las piezas de cerámica vidriada de Tulancingo presentaron la menor concentración liberada de Co durante las 10 extracciones, con un nivel inicial de 0.39 ppm y final de 2.48 ppm. Para Pb liberado, nuevamente las concentraciones mas altas también fueron alcanzadas por Ixmiquilpan durante las 10 extracciones, con nivel inicial de 1.97 ppm y final de 13.40 ppm, también se encuentran fuera de la NOM. Tulancingo obtuvo siempre las concentraciones mínimas después de 10 extracciones, pero a pesar de ser la zona con menor contaminación en puré de garbanzo, la concentración de Cd, Co y Pb incrementa proporcionalmente al aumentar el número de extracción. Además los tres metales se encuentran fuera de los límites establecidos por la FDA (Anexo 3). El análisis de varianza mostrado en la Tabla 14 indica que existe diferencia estadística significativa para cada metal entre los municipios de estudio para la extracción en el puré de garbanzo durante las etapas de almacenamiento.

Las concentraciones de Cd lixiviado con puré de garbanzo en cada etapa de extracción, están por arriba de los niveles reportados por Gould y col (1983) (0.35 ppm), quienes miden la lixiviación del metal durante 24 horas con un estándar lixivante de ácido acético al 4%; por lo que la diferencia de condiciones experimentales representa variación con los resultados obtenidos en este trabajo, ya que el material empleado para liberar el Cd del recipiente tiene una concentración de este metal de manera natural (0.38 ppm). Las concentraciones de Pb lixiviado con puré de garbanzo en cada etapa de extracción, están por arriba de los niveles reportados por González de Mejía y col (1996) y por Gould y col (1983), quienes reportaron una concentración de Pb de 9.2 ppm y 3.85 ppm respectivamente y a la vez midieron la lixiviación del metal durante 24 horas con un estándar de ácido acético al 4%; por lo que nuevamente la diferencia de condiciones experimentales representa variación con los resultados obtenidos en este trabajo, ya que el material empleado para liberar el Pb del recipiente tiene una concentración de este metal de manera natural (0.70 ppm), además el ácido acético presenta diferente rango de pH que el puré de garbanzo, la fricción del alimento contra el recipiente también representa diversas variables que influyen en la concentración obtenida de metales lixiviados.

Tabla 14. Análisis de varianza para concentración de Cd, Co y Pb lixiviados con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada.

		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F	Significancia
Cd	Entre municipios	63.449	3	21.150	3.0804	0.0302
	Dentro de municipios	796.443	116	6.866		
	Total	859.892	119			
Co	Entre municipios	65.164	3	21.721	9.8197	0.0000
	Dentro de municipios	256.595	116	2.212		
	Total	321.759	119			
Pb	Entre municipios	57.467	3	19.156	1.7413	0.1624
	Dentro de municipios	1276.062	116	11.001		
	Total	1333.529	119			

Nivel de significancia P = 0.05

Diversos autores presentan mayor importancia a metales como Pb y Cd, por ser mayormente encontrados en recipientes de loza vidriada (González de Mejía y col, 1996; Azcona - Cruz y col, 2000; Gould y col, 1990; Sheets y col, 1997), no hay suficientes estudios de referencia para comparar las concentraciones de Co obtenidos en este estudio. Se realizó un análisis estadístico de comparación múltiple de las concentraciones de Cd, Co y Pb liberados en puré de garbanzo de cada una de las repeticiones del ensayo de lixiviación, para determinar cual es la zona que presenta mayor concentración liberada de cada metal en el alimento, para lo cual se empleó la prueba de Tukey, la cual compara estadísticamente las concentraciones de cada ion metálico entre municipios, haciendo combinaciones múltiples con el fin de analizar diferencias entre todos los casos posibles; donde se asignó un valor numérico a cada zona de estudio, Zona 1: Huejutla, 2: Ixmiquilpan, 3: Tepetitlán y 4: Tulancingo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 15, al comparar entre la zona 1 con 2 y 3 muestra diferencia de medias con valor negativo, lo que determina que las zonas 2 y 3 presentan mayor concentración de Cd liberado que 1, no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 presenta diferencia de medias con valor positivo en todos los casos, lo que determina que la concentración de este metal en la zona 2 es mayor que en 1, 3 y 4 pero en esta última existe diferencia estadística significativa. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 presenta diferencia de medias con valor positivo, por lo que la concentración de Cd de la zona 3 es mayor que en 1 y 4, no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con 1 y 3 presenta un valor de medias negativo, por lo que la concentración de Cd en 4 es mucho menor que en 1 y 3, igualmente con 2 pero en esta última existe diferencia estadística significativa.

Este análisis determina estadísticamente que Ixmiquilpan es el municipio que tiene mayor concentración de Cd liberado en puré de garbanzo, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el alimento, pero puede existir riesgo toxicológico al dar una reutilización continua a los recipientes, ya que al aumentar el uso, se desgasta el esmalte de recubrimiento en la vasija a causa del pH y la fricción del alimento con las paredes del

Tabla 15. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Cd lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Cd en garbanzo	1	2	-1.54	0.677	0.108	-3.3069	0.2202
		3	-0.54	0.677	0.853	-2.3069	1.2202
		4	0.39	0.677	0.938	-1.3702	2.1569
	2	1	1.54	0.677	0.108	-0.2202	3.3069
		3	1.00	0.677	0.454	-0.7636	2.7636
		4	1.94 *	0.677	0.025	0.1731	3.7002
	3	1	0.54	0.677	0.853	-1.2202	2.3069
		2	-1.00	0.677	0.454	-2.7636	0.7636
		4	0.94	0.677	0.512	-0.8269	2.7002
	4	1	-0.39	0.677	0.938	-2.1569	1.3702
		2	-1.94 *	0.677	0.025	-3.7002	-0.1731
		3	-0.94	0.677	0.512	-2.7002	0.8269

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

recipiente, por consiguiente se libera mayor concentración de metales pesados. Ningún recipiente cumple con el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Cd en artículos de cerámica vidriados con un máximo permisible de 0.5 ppm, además la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de cadmio en artículos de cerámica vidriados es de 0.025 ppm por lo que los resultados de este trabajo tampoco cumplen con este límite establecido.

En la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos para Co, donde la comparación entre las zona 1 con 2 y 3 presenta diferencia de medias con valor negativo, lo que determina que la concentración de Co en la zona 1 es menor que en 2 y 3 pero con 2 existe diferencia estadística significativa, no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 presenta un valor de medias positivo en todos los casos, pero solamente hay diferencia estadística significativa en 1 y 4, ya que la concentración del metal en la zona 2 es mucho mayor que en estas dos. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 muestra diferencia de medias con valor negativo, lo que determina que las zonas 1 y 4 presentan mayor concentración de Co liberado que 3, pero no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con las otras tres, muestra diferencia de medias con valor negativo en todos los casos, lo que determina que la concentración de este metal en la zona 4 es menor que en 1, 2 y 3 pero con 2 existe diferencia estadística significativa.

Este análisis estadístico reafirma que Ixmiquilpan es el municipio que estadísticamente tiene mayor concentración de Co liberado en puré de garbanzo, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el alimento, comparado con los otros municipios, pero puede existir riesgo toxicológico al aumentar continuamente el uso del recipiente ya que se desgasta el esmalte de recubrimiento en la vasija liberando mayor concentración de metales pesados al alimento. Ningún recipiente cumple con el rango permitido de 2.5 ppm para Co en otras normas, además la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de cobalto en artículos de cerámica vidriados es de 0.5 ppm por lo que los resultados de este trabajo tampoco cumplen con este límite establecido.

Tabla 16. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Co lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Co en garbanzo	1	2	-1.56 *	0.384	0.001	-2.5610	-0.5590
		3	-0.58	0.384	0.440	-1.5777	0.4243
		4	0.40	0.384	0.725	-0.6010	1.4010
	2	1	1.56 *	0.384	0.001	0.5590	2.5610
		3	0.98	0.384	0.056	-0.0177	1.9843
		4	1.96 *	0.384	0.000	0.9590	2.9610
	3	1	0.58	0.384	0.440	-0.4243	1.5777
		2	-0.98	0.384	0.056	-1.9843	0.0177
		4	0.98	0.384	0.059	-0.0243	1.9777
	4	1	-0.40	0.384	0.725	-1.4010	0.6010
		2	-1.96 *	0.384	0.000	-2.9610	-0.9590
		3	-0.98	0.384	0.059	-1.9777	0.0243

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

Los resultados obtenidos para Pb que se muestran en la Tabla 17, donde la comparación entre las zona 1 con 2 y 3 presenta diferencia de medias con valor negativo, no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 presenta un valor de medias positivo en todos los casos, lo que indica que la concentración de este metal en la zona 2 es mayor. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 muestra diferencia de medias con valor positivo, por lo que la concentración de Pb de la zona 3 es mayor que en 1 y 4, no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con las otras tres, presenta diferencia de medias con valor negativo en cada caso, lo que la concentración de Pb en 4 es mucho menor que en las otras zonas. Este análisis determina estadísticamente que Ixmiquilpan es el municipio que tiene mayor concentración de Pb liberado en puré de garbanzo, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el alimento comparado con los otros municipios, pero puede existir riesgo toxicológico al reutilizar continuamente los recipientes, ya que va desgastándose el esmalte de recubrimiento en la vasija a causa del pH y la fricción del alimento contra las paredes del recipiente, esto libera mayor concentración de metales pesados. Ningún recipiente cumple con el rango permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Pb en artículos de cerámica vidriados con un máximo permisible de 2 ppm, pero la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de plomo en artículos de cerámica vidriados es de 2.5 ppm por lo que los resultados de este trabajo tampoco cumplen con este límite establecido.

Con el objetivo de comprobar estadísticamente los resultados de la prueba de Tukey y que el municipio de Ixmiquilpan es el que presenta mayor contaminación de Cd, Co y Pb en alimentos por lixiviación del recipiente, se utilizó la prueba de Dunnett, que trata a Ixmiquilpan como control por ser el municipio que presenta mayor liberación de Cd, Co y Pb en el puré de garbanzo, y lo compara contra todos los demás municipios, ajustando los datos para facilitar su manejo, donde se asignó una codificación de 1 para Ixmiquilpan, 2 para Tepetitlán, 3 para Huejutla y 4 para Tulancingo. De acuerdo con los resultados de la prueba de Dunnett presentados en la Tabla 18, la comparación entre la zona 1 con 2, 3 y 4 para Cd muestra diferencia de medias con valor negativo, lo que determina estadísticamente que Ixmiquilpan presenta la mayor concentración de Cd liberado con puré

Tabla 17. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Pb lixiviado con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Pb en garbanzo	1	2	-1.40	0.856	0.363	-3.6323	0.8323
		3	-0.25	0.856	0.991	-2.4856	1.9789
		4	0.48	0.856	0.942	-1.7489	2.7156
	2	1	1.40	0.856	0.363	-0.8323	3.6323
		3	1.15	0.856	0.540	-1.0856	3.3789
		4	1.88	0.856	0.130	-0.3489	4.1156
	3	1	0.25	0.856	0.991	-1.9789	2.4856
		2	-1.15	0.856	0.540	-3.3789	1.0856
		4	0.74	0.856	0.825	-1.4956	2.9689
	4	1	-0.48	0.856	0.942	-2.7156	1.7489
		2	-1.88	0.856	0.130	-4.1156	0.3489
		3	-0.74	0.856	0.825	-2.9689	1.4956

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

Tabla 18. Análisis estadístico empleando la prueba de Dunnett para Cd, Co y Pb lixiviados con puré de garbanzo (pH = 6.5) almacenado en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I - J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%
						Límite inferior
Cd en garbanzo	2	1	-1.00	0.677	0.162	0.4096
	3	1	-1.54 *	0.677	0.032	-0.1337
	4	1	-1.94 *	0.677	0.007	-0.5270
Co en garbanzo	2	1	-0.98 *	0.384	0.016	-0.1832
	3	1	-1.56 *	0.384	0.000	-0.7599
	4	1	-1.96 *	0.384	0.000	-1.1599
Pb en garbanzo	2	1	-1.15	0.856	0.202	0.6376
	3	1	-1.40	0.856	0.123	0.3843
	4	1	-1.88 *	0.856	0.039	-0.0990

* La diferencia de medias es significativa al nivel P = 0.05

a. Las pruebas t de Dunnett tratan un grupo como control y lo comparan con todos los demás grupos

Zona 1. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 2. Municipio de Tepetitlán; Zona 3. Municipio de Huejutla; Zona 4. Municipio de Tulancingo

de garbanzo; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, en estas últimas dos zonas, muestran diferencia estadística significativa.

Con respecto al Co, la comparación entre la zona 1 con 2, 3 y 4 muestra diferencia estadística significativa con un valor de medias negativo, lo que determina estadísticamente que Ixmiquilpan presenta la mayor concentración de Co liberado con puré de garbanzo; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, encontrando diferencia estadística significativa en la comparación con estas dos últimas zonas, ya que presentan una diferencia notable en las concentraciones liberadas del metal de estudio. Finalmente la comparación entre la zona 1 con 2, 3 y 4 para Pb muestra diferencia de medias con valor negativo, lo que determina estadísticamente que Ixmiquilpan presenta la mayor concentración de Pb liberado con puré de garbanzo; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, en esta última, muestra diferencia estadística significativa, ya que presentan una diferencia notable en las concentraciones liberadas del metal de estudio.

El efecto de la lixiviación podría causar riesgo de contaminación para cualquier persona que utilice recipientes fabricados en este municipio, ya que se sabe que el Cd, Co y el Pb son tóxicos, lo que puede representar un peligro el seguir elaborando y almacenando alimentos en estos recipientes de alfarería, sin tener una medida de prevención o un monitoreo ambiental previo a la utilización del barro para elaborar vasijas, al igual que un buen acabado de esmalte en los productos de loza vidriada. La zona que presenta menor concentración de contaminación por Cd, Co y Pb en el alimento es Tulancingo, pero a pesar de esto existe riesgo toxicológico para los recipientes de las cuatro zonas de estudio, ya que ninguno es inocuo y no cumplen con los límites permitidos por la Norma Oficial Mexicana (NOM – 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2), ni con los límites establecidos por la FDA (Anexo 3).

G. Lixiviación de metales pesados en cinética con ácido acético al 4% a pH de 2.75

Las Figuras 10, 11 y 12 muestran las concentraciones para Cd, Co y Pb obtenidas mediante la serie de 15 extracciones, en los recipientes de loza vidriada de los cuatro municipios, se

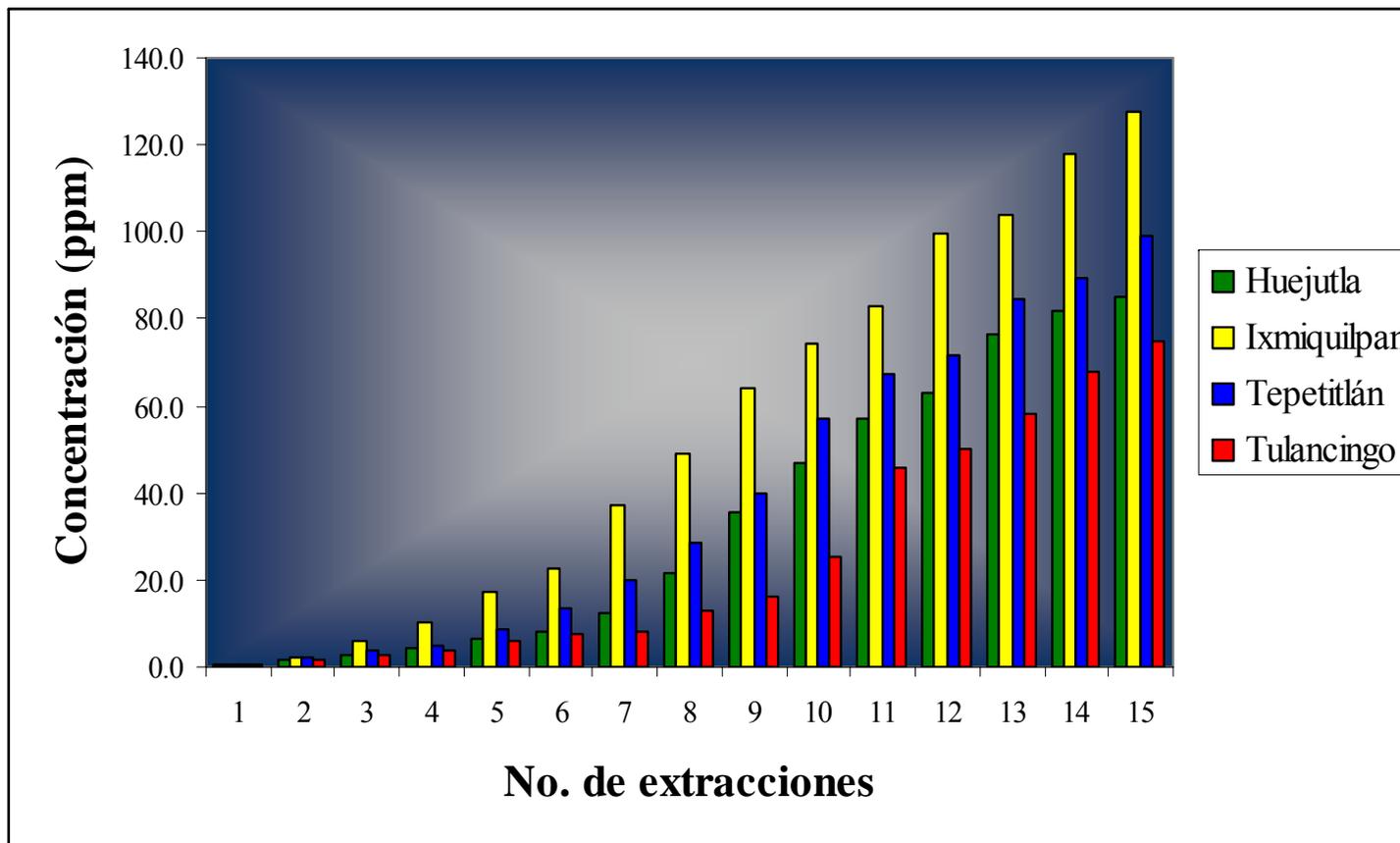


Figura 10. Concentración de Cd lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada.

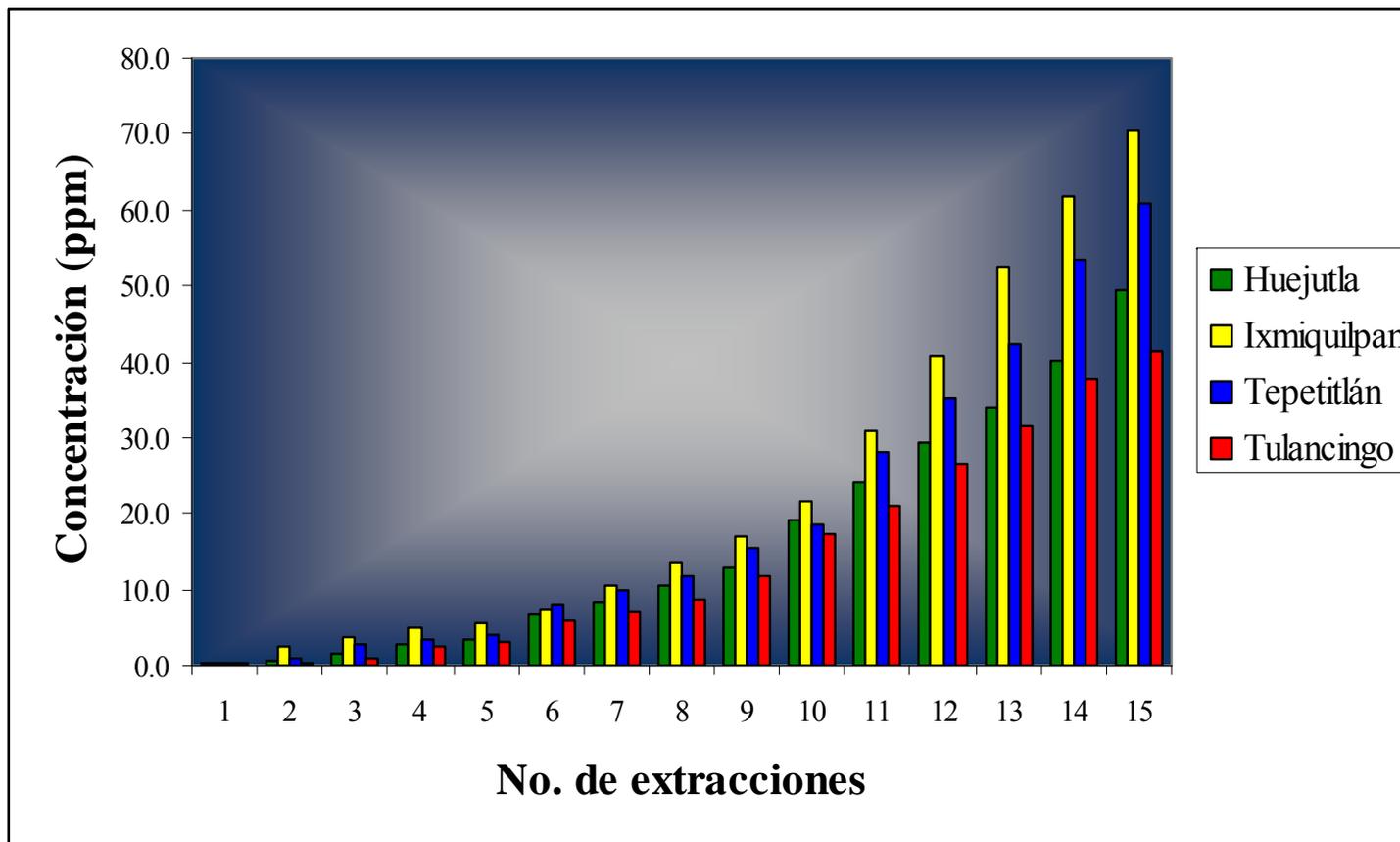


Figura 11. Concentración de Co lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada.

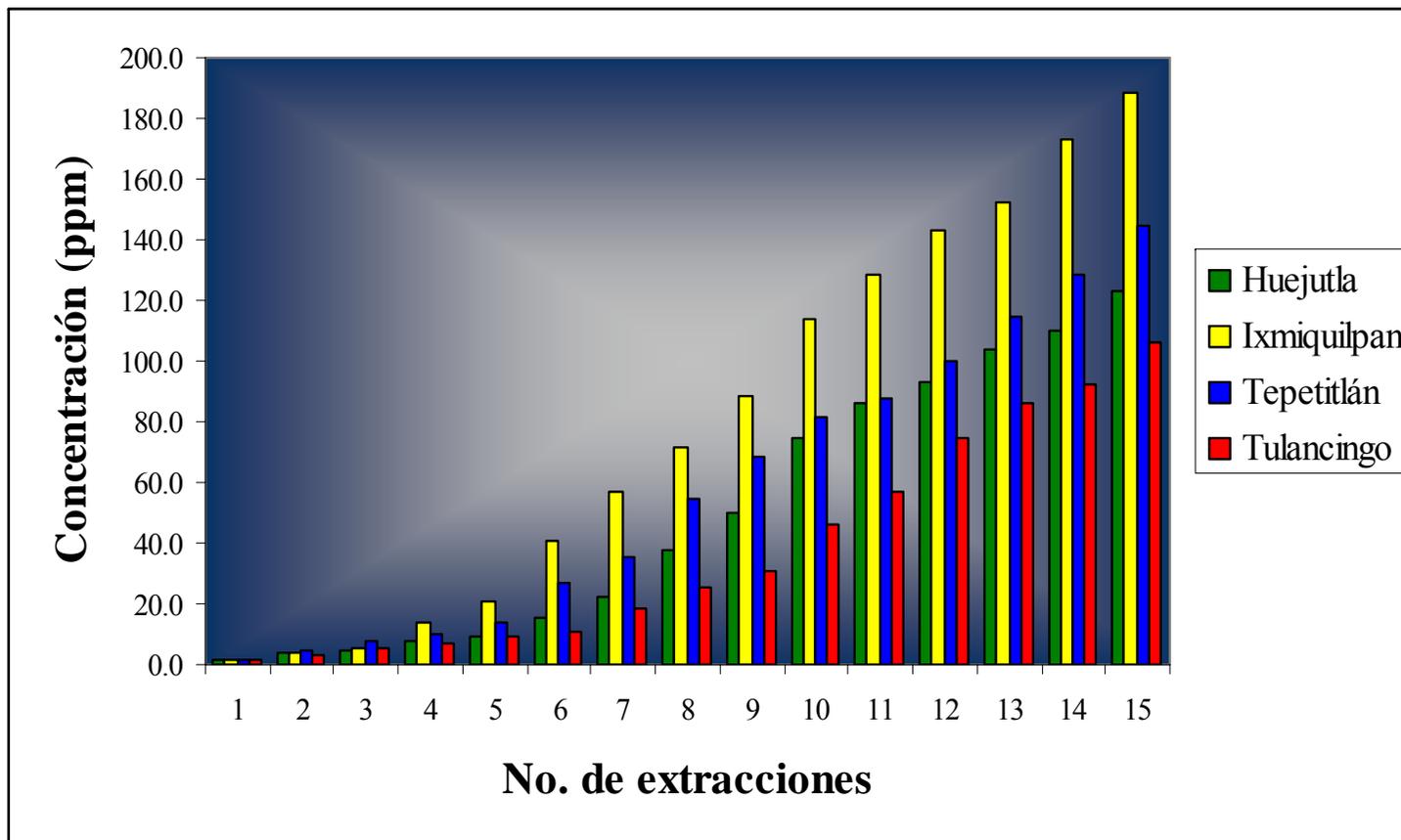


Figura 12. Concentración de Pb lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada.

puede observar que la concentración de los iones metálicos difiere en cada municipio de estudio.

Las mayores concentraciones liberadas para Cd fueron alcanzadas siempre por las vasijas de Ixmiquilpan durante las 15 extracciones, con nivel inicial de 2.24 ppm y final de 127.52 ppm, por lo que se encuentran fuera de la NOM (Anexo 2), lo que podría hacer al recipiente peligroso a largo plazo. Además, las piezas de cerámica vidriada de Tulancingo presentaron la menor concentración liberada de este metal durante las 15 extracciones, con un nivel inicial de 1.43 ppm y final de 74.59 ppm. Con respecto a las concentraciones de Co liberado, las concentraciones mas altas también fueron alcanzadas por Ixmiquilpan durante las 15 extracciones, con nivel inicial de 2.40 ppm y final de 70.38 ppm, por lo que también se encuentran fuera de la NOM (Anexo 2). Además, las piezas de cerámica vidriada de Tulancingo presentaron la menor concentración liberada de Co durante las 15 extracciones, con un nivel inicial de 0.39 ppm y final de 41.46 ppm. Para Pb liberado nuevamente las concentraciones mas altas también fueron alcanzadas por Ixmiquilpan durante las 15 extracciones, con nivel inicial de 4 ppm y final de 138.08 ppm, también se encuentran fuera de la NOM (Anexo 2). Tulancingo obtuvo siempre las concentraciones mínimas después de 15 extracciones, pero a pesar de ser la zona con menor contaminación en el ácido acético, la concentración de Cd, Co y Pb incrementa proporcionalmente al aumentar el número de extracción. Los tres metales se encuentran fuera de los límites establecidos por la FDA (Anexo 3).

El análisis de varianza mostrado en la Tabla 19 indica que existe diferencia estadística significativa para cada metal entre los municipios de estudio para la extracción en el ácido acético durante las etapas de almacenamiento.

Las concentraciones de Cd lixiviado con ácido acético al 4% en cada etapa de extracción, están por arriba de los niveles reportados por Gould y col (1983); 0.35 ppm, donde se mide la lixiviación del metal en 24 horas con un estándar de ácido acético al 4%. Por otro lado las concentraciones de Pb lixiviado con ácido en cada etapa de la cinética, están por debajo de los niveles reportados por González de Mejía y col (1996); 330 ppm a

Tabla 19. Análisis de varianza para concentración de Cd, Co y Pb lixiviados en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada.

		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F	Significancia
Cd	Entre municipios	20229.664	3	6743.221	5.6715	0.0010
	Dentro de municipios	209256.916	176	1188.960		
	Total	229486.580	179			
Co	Entre municipios	1908.114	3	636.038	1.9286	0.1267
	Dentro de municipios	58042.772	176	329.788		
	Total	59950.886	179			
Pb	Entre municipios	51616.209	3	17205.403	6.4798	0.0003
	Dentro de municipios	467318.459	176	2655.219		
	Total	518934.668	179			

Nivel de significancia P = 0.05

pesar de que en este estudio utilizaron una temperatura de extracción menor (25°C); sin embargo las concentraciones obtenidas para este trabajo son superiores a las reportadas por Gould y col (1983); 3.85 ppm, donde también se mide la lixiviación del metal en 24 horas con un estándar de ácido acético al 4% a temperatura ambiente. Diversos autores presentan mayor importancia a metales como Pb y Cd, por ser mayormente encontrados en recipientes de loza vidriada (González de Mejía y col, 1996; Azcona - Cruz y col, 2000; Gould y col, 1990; Sheets y col, 1997), así que no hay muchas referencias para comparar las concentraciones de Co obtenidos con otros estudios.

Se realizó un análisis estadístico de comparación múltiple de las concentraciones de Cd, Co y Pb liberados en ácido acético al 4% de cada uno de los recipientes de cerámica vidriada de las zonas de estudio, para determinar cual es la zona que presenta mayor concentración liberada de cada metal en el ácido acético, para lo cual se empleó la prueba de Tukey, la cual compara estadísticamente las concentraciones de cada ion metálico entre municipios, haciendo combinaciones múltiples con el fin de analizar diferencias entre todos los casos posibles; donde se asignó un valor numérico a cada zona de estudio, Zona 1: Huejutla, 2: Ixmiquilpan, 3: Tepetitlán y 4: Tulancingo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 20, al comparar entre la zona 1 con 2 y 3 muestra diferencia de medias con valor negativo, existe diferencia estadística significativa al comparar 1 con 2, se determina que las zonas 2 y 3 presentan mayor concentración de Cd liberado que 1, no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 presenta diferencia de medias con valor positivo en todos los casos, lo que determina que la concentración de este metal en la zona 2 es mayor que en las otras tres, existe diferencia estadística significativa al comparar 2 con 1 y 4. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 presenta diferencia de medias con valor positivo, por lo que la concentración de Cd de la zona 3 es mayor que en 1 y 4, no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con 1 y 3 presenta un valor de medias negativo, por lo que la concentración de Cd en 4 es mucho menor que en 1 y 3, igualmente con 2 pero en esta última existe diferencia estadística significativa. Este análisis determina estadísticamente que Ixmiquilpan es el municipio que estadísticamente tiene mayor concentración de Cd liberado en el ácido

Tabla 20. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Cd lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Cd en cinética	1	2	-20.87 *	7.269	0.024	-39.7214	-2.0120
		3	-5.86	7.269	0.851	-24.7191	12.9903
		4	8.14	7.269	0.678	-10.7191	26.9903
	2	1	20.87 *	7.269	0.024	2.0120	39.7214
		3	15.00	7.269	0.169	-3.8525	33.8569
		4	29.00 *	7.269	0.001	10.1475	47.8569
	3	1	5.86	7.269	0.851	-12.9903	24.7191
		2	-15.00	7.269	0.169	-33.8569	3.8525
		4	14.00	7.269	0.221	-4.8547	32.8547
	4	1	-8.14	7.269	0.678	-26.9903	10.7191
		2	-29.00 *	7.269	0.001	-47.8569	-10.1475
		3	-14.00	7.269	0.221	-32.8547	4.8547

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

acético, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el ácido acético lixivante, comparado con los otros municipios, pero puede existir riesgo toxicológico al aumentar continuamente el uso del recipiente ya que se desgasta el esmalte de recubrimiento en la vasija liberando mayor concentración de metales pesados al alimento.

Ningún recipiente cumple con el rango permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Cd en artículos de cerámica vidriados con un máximo permisible de 0.5 ppm, pero la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de cadmio en artículos de cerámica vidriados es de 0.25 ppm por lo que los resultados de este trabajo cumplen con este límite establecido.

En la Tabla 21 se muestran los resultados obtenidos para Co, donde la comparación entre las zona 1 con 2 y 3 presenta diferencia de medias con valor negativo, lo que determina que la concentración de Co en la zona 1 es menor que en 2 y 3, no así al compararla con 4. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 presenta un valor de medias positivo en todos los casos, ya que la concentración del metal en la zona 2 es mucho mayor que en las otras tres. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 muestra diferencia de medias con valor negativo, lo que determina que las zonas 1 y 4 presentan mayor concentración de Co liberado que 3, pero no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con las otras tres, muestra diferencia de medias con valor negativo en todos los casos, lo que determina que la concentración de este metal en la zona 4 es menor que en 1, 2 y 3. Este análisis estadístico reafirma que Ixmiquilpan es el municipio que estadísticamente tiene mayor concentración de Co liberado en el ácido acético, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el ácido acético lixivante, comparado con los otros municipios. Ningún recipiente cumple con el rango permitido de 2.5 ppm para Co en otras normas, además la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de cobalto en artículos de cerámica vidriados es de 0.5 ppm por lo que los resultados de este trabajo tampoco cumplen con este límite establecido.

Tabla 21. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Co lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Co en cinética	1	2	-6.67	3.828	0.305	-16.6034	3.2568
		3	-3.50	3.828	0.798	-13.4279	6.4323
		4	1.79	3.828	0.966	-8.1412	11.7190
	2	1	6.67	3.828	0.305	-3.2568	16.6034
		3	3.18	3.828	0.840	-6.7545	13.1057
		4	8.46	3.828	0.124	-1.4679	18.3923
	3	1	3.50	3.828	0.798	-6.4323	13.4279
		2	-3.18	3.828	0.840	-13.1057	6.7545
		4	5.29	3.828	0.513	-4.6434	15.2168
	4	1	-1.79	3.828	0.966	-11.7190	8.1412
		2	-8.46	3.828	0.124	-18.3923	1.4679
		3	-5.29	3.828	0.513	-15.2168	4.6434

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

Los resultados obtenidos para Pb que se muestran en la Tabla 22, donde la comparación entre las zona 1 con 2 y 3 presenta diferencia de medias con valor negativo, lo que determina que la concentración de este metal en la zona 1 es menor que en 2 y 3, no así al compararla con 4; existe diferencia estadística significativa al comparar 1 con 2. La comparación de la zona 2 con 1, 3 y 4 presenta diferencia de medias con valor positivo en todos los casos, lo que determina que la concentración de este metal en la zona 2 es mayor que en las otras tres, existe diferencia estadística significativa al comparar 2 con 1 y 4. La comparación entre la zona 3 con 1 y 4 muestra diferencia de medias con valor positivo, por lo que la concentración de Pb de la zona 3 es mayor que en 1 y 4, no así al compararla con 2. La comparación de la zona 4 con las otras tres, presenta diferencia de medias con valor negativo en cada caso, lo que la concentración de Pb en 4 es mucho menor que en las otras zonas, además existe diferencia estadística significativa al comparar 4 con 2.

Este análisis reafirma estadísticamente que Ixmiquilpan es el municipio que tiene mayor concentración de Pb liberado en el ácido acético, seguido por Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, siendo este último el cual muestra estadísticamente menor concentración de este metal en el ácido acético lixivante, pero puede existir riesgo toxicológico al reutilizar continuamente los recipientes, ya que se desgasta el esmalte de recubrimiento en la vasija liberando mayor concentración de metales pesados. Ningún recipiente cumple con el rango permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2) para límites de Pb en artículos de cerámica vidriados con un máximo permisible de 2 ppm, además la FDA (Anexo 3) reporta que el valor máximo permitido de plomo en artículos de cerámica vidriados es de 2.5 ppm por lo que los resultados de este trabajo tampoco cumplen con este límite establecido.

Se realizó un segundo análisis estadístico con el objetivo de comprobar los resultados de la prueba de Tukey y que el municipio de Ixmiquilpan es el que presenta mayor contaminación de Cd, Co y Pb en el ácido acético al 4% por lixiviación del recipiente, para lo cual se utilizó la prueba de Dunnett, que trata a Ixmiquilpan como control por ser el municipio que presenta mayor liberación de Cd, Co y Pb en el ácido acético al 4%, y lo compara contra todos los demás municipios del análisis, ajustando los datos para facilitar su

Tabla 22. Análisis estadístico empleando la prueba de Tukey para Pb lixiviado en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%	
						Límite inferior	Límite superior
Pb en cinética	1	2	-34.62 *	10.863	0.009	-62.7942	-6.4413
		3	-9.18	10.863	0.833	-37.3609	18.9920
		4	11.32	10.863	0.725	-16.8587	39.4942
	2	1	34.62 *	10.863	0.009	6.4413	62.7942
		3	25.43	10.863	0.093	-2.7431	53.6098
		4	45.94 *	10.863	0.000	17.7591	74.1120
	3	1	9.18	10.863	0.833	-18.9920	37.3609
		2	-25.43	10.863	0.093	-53.6098	2.7431
		4	20.50	10.863	0.237	-7.6742	48.6787
	4	1	-11.32	10.863	0.725	-39.4942	16.8587
		2	-45.94 *	10.863	0.000	-74.1120	-17.7591
		3	-20.50	10.863	0.237	-48.6787	7.6742

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

Las pruebas t de Tukey comparan conjuntamente a todos los grupos y a la vez realizan una comparación múltiple entre todos los valores de cada grupo.

Zona 1. Municipio de Huejutla; Zona 2. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 3. Municipio de Tepetitlán; Zona 4. Municipio de Tulancingo

manejo, donde se asigno una codificación de 1 para Ixmiquilpan, 2 para Tepetitlán, 3 para Huejutla y 4 para Tulancingo.

De acuerdo con los resultados de la prueba de Dunnett presentados en la Tabla 23, la comparación entre la zona 1 con 2, 3 y 4 para Cd muestra diferencia de medias con valor negativo, lo que determina estadísticamente que Ixmiquilpan presenta la mayor concentración de Cd liberado en la cinética con ácido acético; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, en estas últimas dos zonas, existe diferencia estadística significativa al compararlas con Ixmiquilpan, ya que presentan una diferencia notable en las concentraciones liberadas del metal de estudio.

Con respecto al Co, la comparación entre la zona 1 con 2, 3 y 4 muestra diferencia estadística significativa con un valor de medias negativo, lo que determina estadísticamente que Ixmiquilpan presenta la mayor concentración de Co liberado en la cinética con ácido acético al 4%; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, en esta última zona, existe diferencia estadística significativa al compararla con Ixmiquilpan. Finalmente la comparación entre la zona 1 con 2, 3 y 4 para Pb muestra diferencia de medias con valor negativo, lo que determina estadísticamente que Ixmiquilpan presenta la mayor concentración de Pb liberado en la cinética con ácido acético al 4%; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo, encontrando diferencia estadística significativa.

El efecto de la lixiviación podría causar riesgo de contaminación para la población de este municipio, ya que se sabe que el Cd, Co y el Pb son tóxicos, lo que puede representar un peligro el seguir elaborando y almacenando alimentos en estos recipientes de alfarería, sin tener una medida de prevención o un monitoreo ambiental previo a la utilización del barro para elaborar vasijas, al igual que un buen acabado de esmalte en los productos de loza vidriada. La zona que presenta menor concentración de contaminación por Cd, Co y Pb en el ácido acético es Tulancingo, pero a pesar de esto existe riesgo toxicológico para los recipientes de las cuatro zonas de estudio, ya que ninguno es inocuo y no cumplen con los límites permitidos por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2), ni por la FDA (Anexo 3).

Tabla 23. Análisis estadístico empleando la prueba de Dunnett para Cd, Co y Pb lixiviados en cinética con ácido acético al 4% (pH = 2.75) almacenado en recipientes de loza vidriada.

Variable Dependiente	(I) Zonas	(J) Zonas	Diferencia de medias (I - J)	Error típico	Significancia	Intervalo de confianza al 95%
						Límite inferior
Cd en cinética	2	1	-15.00	7.269	0.051	0.0902
	3	1	-20.87 *	7.269	0.006	-5.7742
	4	1	-29.00 *	7.269	0.000	-13.9098
Co en cinética	2	1	-3.18	3.828	0.395	4.7731
	3	1	-6.67	3.828	0.100	1.2753
	4	1	-8.46 *	3.828	0.037	-0.5136
Pb en cinética	2	1	-25.43 *	10.863	0.027	-2.8792
	3	1	-34.62 *	10.863	0.002	-12.0636
	4	1	-45.94 *	10.863	0.000	-23.3814

* La diferencia de medias es significativa al nivel $P = 0.05$

a. Las pruebas t de Dunnett tratan un grupo como control y lo comparan con todos los demás grupos

Zona 1. Municipio de Ixmiquilpan; Zona 2. Municipio de Tepetitlán; Zona 3. Municipio de Huejutla; Zona 4. Municipio de Tulancingo

VIII. CONCLUSIONES

- El uso de recipientes de loza vidriada y la cantidad de materias primas que se utilizan durante su fabricación, son factores que podrían contribuir a la exposición de plomo, cadmio, cobalto en personas que cocinan o almacenan alimentos en recipientes de barro.
- Los resultados de la comparación entre los recipientes de loza vidriada de cada zona de estudio, mostraron que la fabricación de recipientes de barro es similar dentro de cada zona de estudio ya que el peso y el tamaño de las cazuelas y los tazones analizados son similares, lo que indica que los fabricantes de alfarería se basan en estándares de manufactura propuestos por la Norma Oficial Mexicana (NOM - 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2).
- El material utilizado para el recubrimiento de los recipientes, contiene una cantidad alta de plomo, cadmio y cobalto, comparado con el estándar permitido por la FDA (Anexo 3) y la (NOM-231-SSA1 - 2002) (Anexo 2).
- Las arcillas provenientes del municipio de Ixmiquilpan presentaron la mayor concentración de Cd, Co y Pb liberados; seguido de Tepetilán, Huejutla y Tulancingo obteniendo este último la menor concentración de los metales de estudio, sin embargo ninguna es inocua y no cumplen con el intervalo permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM – 231 - SSA1 - 2002) para límites de Cd, Co y Pb en artículos de cerámica vidriados ni por los límites establecidos por la FDA.
- Los alimentos con pH ácidos como son las salsas, extraen cantidades considerables de metales pesados, debido a la lixiviación de la superficie del recipiente, sin embargo la concentración de metales pesados obtenida por el puré de garbanzo fue menor, debido al valor ligeramente alcalino del alimento.
- La concentración de Cd Co y Pb en cada una de las etapas experimentales de este trabajo para la salsa de tomate y el puré de garbanzo, se encuentran fuera del estándar permitido por

la FDA (Anexo 3) y por la NOM (Anexo 2), por lo que podría causar riesgo a la salud dentro del organismo de los usuarios de estos recipientes de alfarería.

- Los recipientes de Ixmiquilpan presentaron la mayor concentración de Cd, Co y Pb liberados durante las extracciones con la salsa de tomate verde, el puré de garbanzo y el ácido acético al 4%; seguido de Tepetitlán, Huejutla y Tulancingo obteniendo este último la menor concentración de los metales de estudio; para cada caso, puede existir riesgo toxicológico en el contenido de metales pesados liberados por los recipientes de estas zonas de estudio, ya que ninguno cumple con el límite permitido por la Norma Oficial Mexicana (NOM – 231 - SSA1 - 2002) (Anexo 2), además las concentraciones observadas de estos metales tampoco cumplen con los límites establecidos por la FDA (Anexo 3).

- La concentración de metales lixiviados aumenta conforme se reutiliza el recipiente, se produce el desgaste de la superficie del cerámico a causa de la acción del pH; esto puede causar riesgo de contaminación para la población de los cuatro municipios, ya que se sabe que el Cd y el Pb son tóxicos, lo que representa un peligro el seguir elaborando y almacenando alimentos en estos recipientes de alfarería, sin tener una medida de prevención o un monitoreo previo a la utilización del barro para elaborar vasijas, al igual que un buen acabado de esmalte en los productos de loza vidriada.

IX. BIBLIOGRAFÍA

Ajmal M., Khan A., Nomani A.A., Ahmed S.; Heavy metals: leaching from glazed surfaces of tea mugs. *Sci Total Environ.* 1997; 207(1): 49 - 54.

AOAC - ASTM official method for cadmium and lead in earthenware. *JAOAC* 56, 869(1973); 59, 158(1976); 62, 380(1979); 64, 396(1981); 71, 92(1988). ASTM C 738 - 72 CAS - 7440 - 43 - 9 (cadmium), CAS - 7439 - 92 - 1 (lead)

Azcona - Cruz M.I., Rothenberg S J., Schnaas L., Zamora - Munoz J.S., Romero - Placeres M.; *Arch Environ Health.* 2000; 55(3): 217 - 222.

Baczynskij W.M, Yess N.J.; U. S. Food and Drug Administration monitoring of lead in domestic and imported ceramic dinnerware. *J AOAC Int.* 1995; 78(3): 610 - 614.

Bea F., Montero P., Stroh A., Baasner, J.; Microanalysis of minerals by an Excimer UV - LA - ICP - MS system. *Chemical Geology.* 1996; 133(1 - 4): 145 - 156.

Belgaied J.E.; Release of heavy metals from Tunisian traditional earthenware. *Food Chem Toxicol.* 2003; 41(1): 95 - 98.

Dani V., Malhotra A., Dhawan D.; Induced Hematological Alterations in Rat Blood: Protection by Zinc.; *Biol Trace Elem Res.* 2007; 120(1 - 3): 219 - 226.

De Vries W., Lofts S., Tipping E., Meili M., Groenenberg J.E., Schütze G.; Impact of soil properties on critical concentrations of cadmium, lead, copper, zinc, and mercury in soil and soil solution in view of ecotoxicological effects.; *Rev Environ Contam Toxicol.* 2007; 191: 47 - 89.

De Vries W., Römken P. F., Schütze G.; Critical soil concentrations of cadmium, lead, and mercury in view of health effects on humans and animals.; *Rev Environ Contam Toxicol.* 2007; 191: 91 - 130.

Díaz de Cossío, Alberto y Francisco Javier Álvarez. *La Cerámica Colonial y Contemporánea*, FONART - FONAPAS, México, 1982: 153 - 164.

Dolan S.P., Capar S.G., Jacobs R.M., Plunkett R.J., Hawkins G.S.; Sensitivity of the quick color test for indicating lead release from ceramicware., *J AOAC Int.* 1994; 77(2): 454 - 457.

Dorevitch S, Babin À.; Health hazards of ceramic artists., *Occup Med.* 2001; 16(4): 563 - 575.

E. González de Mejía, A.L. Craigmill; Transfer of Lead from Lead – Glazed Ceramics to Food, 1996 *Arch Environ Contam Toxicol.* 1996; 31(4): 581 - 584.

Elder J.F., *Metal Biogeochemistry on systems surface Water Geological.* 1988, circular 1013

Falnoga I., Tusek - Znidaric M.; Selenium-mercury interactions in man and animals.; *Biol Trace Elem Res.* 2007; 119(3): 212 - 220.

Fan R.H., Chen P.S., Zhao D., Zhang W.D.; Hypoxia induced by CoCl₂ influencing the expression and the activity of matrix metalloproteinase - 2 in rat hepatic stellate cells.; *Zhonghua Gan Zang Bing Za Zhi.* 2007; 15(9): 654-657.

Feng J., Ma. W.Q., Gu Z.L., Wang Y.Z., Liu J.X.; Effects of Dietary Copper (II) Sulfate and Copper Proteinatate on Performance and Blood Indexes of Copper Status in Growing Pigs.; *Biol Trace Elem Res.* 2007; 120(1 - 3): 171 - 178.

Fergusson, J.F., The heavy Elements. Chemistry, Enviromental Impact and Health Effects. Pergamon Press. 1990: 51 - 64

Food and Drug Administration. Compliance policy guides, guide 7111.87 chapter 17 - food related.

García - Ubaque C.A., Moreno - Piraján J.C., Giraldo - Gutierrez L., Sapag K.; Stabilization/solidification of ashes in clays used in the manufacturing of ceramic bricks.; Waste Manag Res. 2007; 25(4): 352 - 362.

Gould J.H., Butler S.W., Boyer K.W., Steele E.A.; Hot leaching of ceramic and enameled cookware: collaborative study. J Assoc Off Anal Chem. 1983; 66(3): 610 - 619.

Gould J.H., Hight S.C., Alvarez G.H., Nelson C.E., Capar S.G.; Influence of automatic dishwashings and scrubblings on release of lead from glazed ceramicware. J Assoc Off Anal Chem. 1990; 73(3): 401 - 404.

Gray A.L., Mass spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source. 1975 Analyst 100: 289 - 299.

Gurusamy K.; Trace element concentration in primary liver cancers a systematic review; Biol Trace Elem Res. 2007; 118(3): 191 - 206.

Harte, J., C. Holden, R. Scheneider, C. Shirey. Toxics A to Z. A guide to everyday pollution hazards. Univ. of California Press. 1991: 4 - 7

Henderson R.W., Andrews D., Lightsey G.R.; Leaching of lead from ceramics. Bull Environ Contam Toxicol. 1979; 21(1 - 2):102 - 104.

Hernández - Avila M., Romieu I., Ríos C.; Lead Glazed Ceramics Major Determinants of Blood Lead Levels in Mexican Women. *Environmental Health Perspectives* 1991; 94: 117 - 120.

Hight S.C.; Determination of lead and cadmium in ceramicware leach solutions by graphite furnace atomic absorption spectroscopy: method development and interlaboratory trial. *J AOAC Int.* 2001; 84(3): 861 - 872.

Hight S.C.; Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of lead and cadmium extracted from ceramic foodware: Collaborative Study. *J AOAC Int.* 2000; 83(5): 1174 - 1188.

Huff J., Lunn R.M., Waalkes M.P., Tomatis .L, Infante P.F.; Cadmium induced cancers in animals and in humans.; *Int J Occup Environ Health.* 2007; 13(2): 202 - 212.

ISO - 6486/2 - 1981. Ceramic ware in contact with food release of lead and cadmium - part: 2 permissible limits.

ISO - 7086/2 - 1981. Glassware and glass ceramic ware in contact with food release or lead an cadmium - part: 2 permissible limits.

Jarvis K.E.; Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J AOAC Int.* 1992: 17 - 45

Jou C.J.; An efficient technology to treat heavy metal lead - contaminated soil by microwave radiation. *J Environ Manage.* 2006; 78(1): 1-4.

Kaneko J.J., Ralston N.V.; Selenium and mercury in pelagic fish in the central north pacific near hawaii.; *Biol Trace Elem Res.* 2007; 119(3): 242 - 254.

Kiran B.R., Shekhar T.R., Puttaiah E.T., Shivaraj Y.; Trace metal levels in the organs of finfish *Oreochromis mossambicus* and relevant water of Jannapura lake, India.; *J Environ Sci Eng.* 2006; 48(1): 15-20.

Krinitz B., Holak W., Collaborative study of effect of light on cadmium and lead leaching from ceramic glazes. *J Assoc Off Anal Chem.* 1976; 59(1): 158 - 161.

Kukner A., Colakoglu N., Kara H., Oner H., Ozogul C., Ozan E.; Ultrastructural changes in the kidney of rats with acute exposure to cadmium and effects of exogenous metallothionein.; *Biol Trace Elem Res.* 2007; 119(2): 137 - 146.

Landa E.R., Councell T.B.; Leaching of uranium from glass and ceramic foodware and decorative items. *Health Phys.* 1992; 63(3): 343 - 348.

Lin A.J., Zhang X.H., Chen M.M., Cao Q.; Oxidative stress and DNA damages induced by cadmium accumulation.; *J Environ Sci* 2007; 19(5): 596 - 602.

Longerich H.P., Jackson S.E., Günther D.; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sample Introduction Methodology and Mixed Gas Plasmas Ablation Techniques. Chapter 8 Ablation Techniques. *J AOAC Int.* 1999: 164 – 183

Maduabuchi J.M., Nzegwu C.N., Adigba E.O., Alope R.U., Ezomike C.N., Okocha C.E., Obi E., Orisakwe O.E.; Lead and cadmium exposures from canned and non-canned beverages in Nigeria: a public health concern.; *Sci Total Environ.* 2006; 366 (2 - 3): 621 - 626.

Muñoz H., Romieu I., Hernández - Avila M., Blood Lead and Neurobehavioral Development among Children Living in Mexico City. *Archives of Environmental Health.* 1993; 48(3): 132 - 138.

Orhan Y., Kocaoba S.; Adsorption of toxic metals by natural and modified clinoptilolite.; *Ann Chim.* 2007; 97(8): 781 - 790.

Orisakwe O.E., Igwilo I.O., Afonne O.J., Maduabuchi J.M., Obi E., Nduka J.C.; Heavy metal hazards of sachet water in Nigeria.; Arch Environ Occup Health. 2006; 61(5): 209 – 213

Paredes Rojas Rafael. El Regreso de una Cerámica Necesaria, Universidad de la Serena, Santiago de Chile, 1993, 98 – 113.

Rada Pravoslav. Las Técnicas de la Cerámica, Editorial LIBSA, Madrid, España, 1990: 78 – 84.

Rojas - Lopez M., Santos - Burgoa C., Rios C., Hernandez - Avila M., Romieu I.; Use of Lead - Glazed Ceramics is the Main Factor Associated to High Lead in Blood Levels in Two Mexican Rural Communities. Journal of Toxicology and Environmental Health. 1994; 42: 45 - 62.

Romieu I., Palazuelos R. E., Meneses E., Hernández - Avila M.; Vehicular Traffic of Blood-lead Levels in Children: A Pilot Study in Mexico City. Archives of Environmental Health. 1992; 47(4): 246 - 249.

Romieu I., Palazuelos R., Hernández-Avila M. Sources of Lead Exposure in Mexico City. Environmental Health Perspectives 1994; 102.

Rubín de la Borbolla Daniel F.; Arte Popular Mexicano, Fondo de Cultura Económica, Col. Archivo del Fondo 19 - 20, México, 1974: 97 – 106

Sheets R.W.; Acid extraction of lead and cadmium from newly - purchased ceramic and melamine dinnerware. Sci Total Environ. 1999; 234(1 - 3): 233 - 237.

Sheets R.W.; Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances. Sci Total Environ. 1997, 197(1 - 3): 167 - 175.

Sheets R.W. Use of home test kits for detection of lead and cadmium in ceramic dinnerware. *Sci Total Environ.* 1998; 219(1): 13 - 19.

Sheets R.W., Thompson C.C.; Accidental contamination from uranium compounds through contact with ceramic dinnerware. *Sci Total Environ.* 1995; 175(1):81 - 84.

Sheets R.W., Turpen S.L., Hill P.; Effect of microwave heating on leaching of lead from old ceramic dinnerware. *Sci Total Environ.* 1996; 182(1-3): 187 - 191.

Sikalidis C., Mitrakas M.; The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. *Environ Int.* 2005; 31(4): 513 - 521.

Singer, F., *Industrial Ceramics*. Ed. Chapman & Hall, Londres 1988, 124 - 137

Singh S.P., Ma. L.Q., Harris W.G.; Heavy metal interactions with phosphatic clay: sorption and desorption behavior. *J Environ Qual.* 2001; 30(6): 1961 - 1968.

Singh V, Singh Chandel C.P.; Analytical study of heavy metals of industrial effluents at Jaipur, Rajasthan (India).; *J Environ Sci Eng.* 2006; 48(2): 103 - 108.

Terms and Definitions relating to the Protection and pollution of the soil. Draft International Standard ISO/DIS 11074/1

Totland, M.M., Jarvis, I., Jarvis, K.E.; Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP - MS *Chemical Geology.* 1995; 124(1-2).

Turgut S., Polat A., Inan M., Turgut G., Emmungil G., Bican M., Karakus T.Y., Genc O.; Interaction between anemia and blood levels of iron, zinc, copper, cadmium and lead in children.; *Indian J Pediatr.* 2007; 74(9):827 - 830.

United States Environmental Protection Agency Methods for chemical analysis of water and wastes EPA/600/4 – 79/020, 1987

United States Environmental Protection Agency, Federal Register, Heavy metals in water and food, 1988; 53(96): 17764-17766.

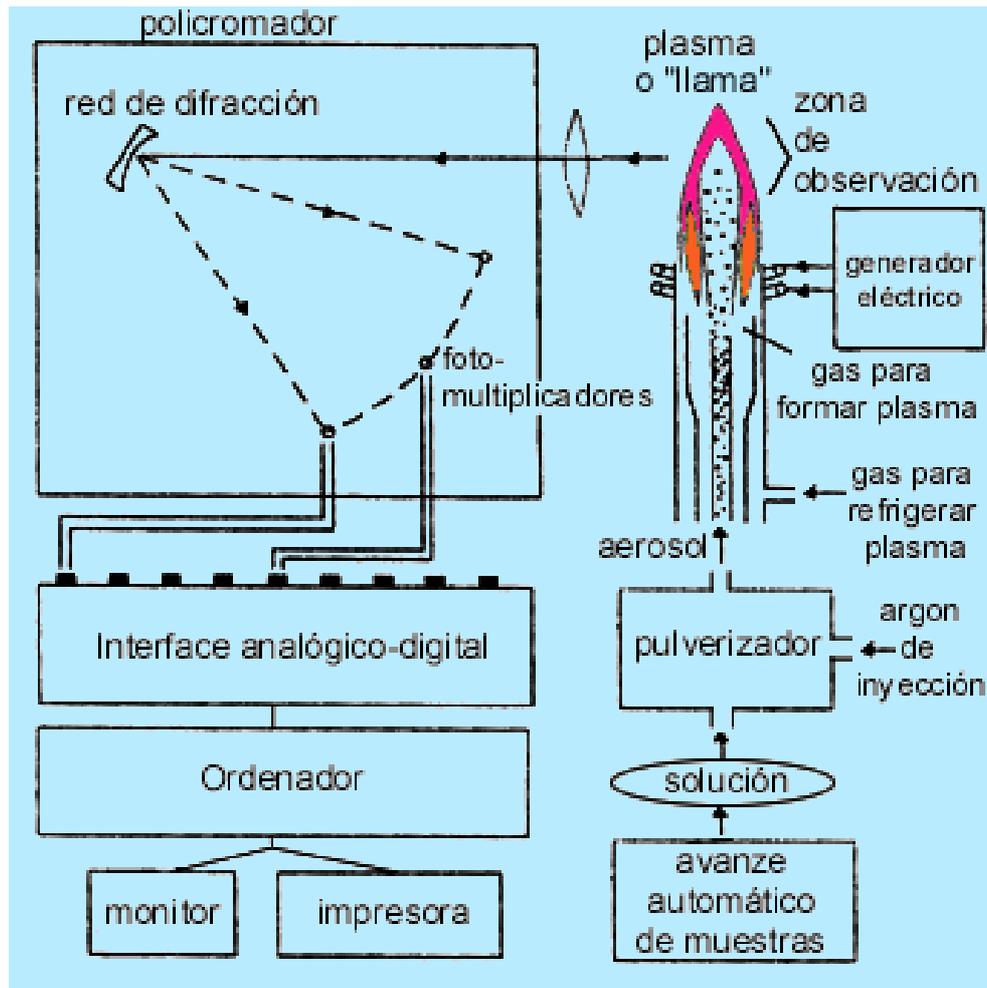
United States Environmental Protection Agency Methods for the determination of metals in environmental samples EPA/600/4 – 91/010, 1991

Wallace D.M., Kalman D.A., Bird T.D.; Hazardous lead release from glazed dinnerware: a cautionary note. *Sci Total Environ.* 1985; 44(3): 289 - 292.

Vega - Robledo G.B., Polo - Jiménez A., Morales - Martínez M.E., Rojas - Dotor S., Rico - Rosillo G.; Effect of zinc upon human and murine cell viability and differentiation.; *Biol Trace Elem Res.* 2007; 120(1-3): 133 - 140.

WHO/Food ADD/77.44. Ceramic Food Ware Safety Sampling, Analysis and Limits for Lead and Cadmium Release. Geneva, 1976: 21 - 25

X. ANEXOS



Anexo 1. Componentes del muestra en el Espectrómetro de Emisión de Plasma de Argón Acoplado por Inducción (ICP) (Longerich, 1997).

Anexo 2. Norma Oficial Mexicana para Artículos de alfarería vidriada, cerámica vidriada y porcelana. Límites de plomo y cadmio solubles

Viernes 2 de marzo de 2007 DIARIO OFICIAL (Primera Sección) 31

SECRETARIA DE SALUD

NORMA Oficial Mexicana NOM-231-SSA1-2002, Artículos de alfarería vidriada, cerámica vidriada y porcelana. Límites de plomo y cadmio solubles. Método de ensayo.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-231-SSA1-2002, ARTICULOS DE ALFARERIA VIDRIADA, CERAMICA VIDRIADA Y PORCELANA. LIMITES DE PLOMO Y CADMIO SOLUBLES. METODO DE ENSAYO.

JUAN ANTONIO GARCIA VILLA, Comisionado Federal y Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, con fundamento en los artículos 39 de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 4o. de la Ley Federal de Procedimiento Administrativo; 3o. fracción XXIV, 13 apartado A) fracción I y II, 17 bis, 194 fracción I, 197, 199, 201, 210, 214 y demás aplicables de la Ley General de Salud; 38 fracción II, 40 fracciones I, II, XI y XII, 41, 43, y 47 fracción IV de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 28, 31 y 34 del Reglamento de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 12, 13 y demás aplicables del Reglamento de Control Sanitario en Materia de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios; 2, literal C, fracción X del Reglamento Interior de la Secretaría de Salud; 3o. y 10 fracción VIII del Reglamento de la Comisión Federal para la Protección Contra Riesgos Sanitarios; me permito ordenar la publicación en el Diario Oficial de la Federación de la Norma Oficial Mexicana NOM-231-SSA1-2002. Artículos de alfarería vidriada, cerámica vidriada y porcelana. Límites de plomo y cadmio solubles. Método de ensayo.

CONSIDERANDO

Que en cumplimiento de lo previsto en el artículo 46 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, la Dirección General de Salud Ambiental presentó al Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, el anteproyecto de la presente Norma Oficial Mexicana. Que con fecha 1 de agosto de 2003, en cumplimiento del Acuerdo del Comité y lo previsto en el artículo 47 fracción I de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, se publicó en el Diario Oficial de la Federación el proyecto de la Norma Oficial Mexicana, a efecto de que dentro de los siguientes sesenta días naturales posteriores a dicha publicación, los interesados presentarán sus comentarios al Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario.

Que con fecha previa, fueron publicadas en el Diario Oficial de la Federación las respuestas a los comentarios recibidos por el mencionado Comité, en términos del artículo 47 fracción III de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización.

Que en atención a las anteriores consideraciones, contando con la aprobación del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, se expide la siguiente: NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-231- SSA1-2002, ARTICULOS DE ALFARERIA VIDRIADA, CERAMICA VIDRIADA Y PORCELANA. LIMITES DE PLOMO Y CADMIO SOLUBLES. METODO DE ENSAYO.

5. Especificaciones

5.1 El plomo y cadmio liberados por cualquier artículo de alfarería o cerámica vidriada de producción nacional o importación, destinado a contener o procesar alimentos y/o bebidas debe cumplir con los límites máximos establecidos en la Tabla 1, de acuerdo con el método de ensayo señalado en el numeral 6.

Tabla 1. Límites de solubilidad de plomo y cadmio que deben cumplir las piezas de alfarería, cerámica y porcelana

Tipo de pieza	N ^{a,b}	Límite permisible	Unidad de medida	Límite de solubilidad	
				Plomo	Cadmio
Piezas planas	4	Promedio	mg/L	2	0.5
Piezas huecas pequeñas	4	Todas las piezas	mg/L	2	0.5
Piezas huecas grandes	4	Todas las piezas	mg/L	1	0.25
Piezas huecas para almacenar	4	Todas las piezas	mg/L	0.5	0.25
Tazas y tarros	4	Todas las piezas	mg/L	0.5	0.25
Utensilios para procesar alimentos o bebidas	4	Todas las piezas	mg/L	0.5	0.05

a) Es el número de piezas a las que se les aplicará la prueba.

b) En caso de que la muestra (4 piezas) exceda el 25% de la producción anual de esa pieza suelta específica, se analizará 1 sola pieza.

5.2 Criterio de aceptación.

5.2.1 La concentración de plomo obtenida debe apegarse a los límites establecidos en la tabla 1 del punto 5 de la presente Norma. Los tipos de piezas deben ajustarse a los mencionados en la tabla 1.

5.2.2 En el caso de no cumplir con esta Norma debe agregarse la leyenda señalada en el punto 5.3.1 o 5.3.2 en forma permanente y visible, con pigmento cerámico horneado, o incapacitar su uso para alimentos o bebidas con una perforación como mínimo de 2 mm de diámetro en un costado de la base.

5.2.3 Las piezas de vajilla con fines decorativos, conmemorativos o coleccionables que no cumplan con esta Norma, deben llevar la leyenda señalada en el punto 5.3.1 o 5.3.2.

5.3 Mercado.

5.3.1 En caso de que las muestras no cumplan con los criterios de aceptación señalados en el punto 4 de la presente Norma, se debe incluir la leyenda "no usar con alimentos o bebidas, contiene plomo", de acuerdo al punto

5.3.2 Los artículos destinados a la exportación deben ostentar la leyenda en el idioma inglés "Not for food or drink use, this product contains lead", conforme al acuerdo de la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 19 de junio de 1987, de acuerdo al punto 5.2.3.

Anexo 3. Límites de la FDA para plomo y cadmio en artículos de cerámica vidriada

Food and Drug Administration. (Administración de alimentos y fármacos)

Ceramic Food Ware Safety Sampling, Limits for Lead and Cadmium Release.

(Límites para plomo y cadmio en recipientes de cerámica vidriada)

TABLA 1 Límites de solubilidad

Tipo de pieza	365 días		731 días		1097 días	
	Plomo	Cadmio	Plomo	Cadmio	Plomo	Cadmio
Piezas planas	210	0.5	105	0.5	7	0.5
Piezas huecas chicas	150	0.5	100	0.5	5	0.5
Piezas huecas grandes	75	0.25	50	0.25	2.5	0.25
Artículos para uso recreativo	7.5	0.25	5	0.25	2.5	0.25