

## Determinación de trazas metálicas en aceites vegetales de España y Marruecos mediante espectroscopía de absorción con cámara de grafito después de la digestión en horno de microondas

Por K. Bakkali<sup>a</sup>, E. Ballesteros<sup>b,\*</sup>, B. Souhail<sup>c</sup> y N. Ramos Martos<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Física y Analítica. Facultad de Ciencias Experimentales. 23071, Jaén

<sup>b</sup> Departamento de Química Física y Analítica. Escuela Politécnica Superior de Linares.  
23700 Linares, Jaén

<sup>c</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Abdelmalek Essaadi, Tetuán,  
Marruecos

(\*Autor para la correspondencia: eballes@ujaen.es)

### RESUMEN

**Determinación de trazas metálicas en aceites vegetales de España y Marruecos mediante espectroscopía de absorción con cámara de grafito después de la digestión en horno de microondas.**

En el presente trabajo se propone un método simple y rápido de análisis para la determinación de trazas metálicas (Cd, Cr, Cu, Mn, y Pb) en diferentes tipos de aceites vegetales. El procedimiento consiste en el tratamiento previo de la muestra mediante digestión con horno de microondas y en el análisis mediante espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica. El método ofrece una buena linealidad y sensibilidad para los cinco metales determinados, con límites de detección comprendidos entre 0,06-2,15  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . La precisión del método expresada como desviación estándar relativa oscila entre 2,6 y 4,2 %. Para el estudio de la exactitud se analizó un aceite de referencia (Used Oil HU-1) con las concentraciones de metales certificadas, obteniéndose unos resultados satisfactorios. La metodología desarrollada se aplicó a la determinación de metales en diferentes tipos de aceite vegetales (oliva virgen, oliva, girasol, maíz y de orujo) de distinta procedencia (España y Marruecos). Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que el contenido de metales depende del aceite analizado, y en el caso del aceite de oliva varía dependiendo del país de procedencia, obteniéndose unos valores elevados para el plomo en las muestras producidas en Marruecos.

**PALABRAS CLAVE:** Aceites vegetales - Digestión microondas - Espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica - Metales.

### SUMMARY

**Determination of metal traces in vegetable oils from Spain and Morocco by graphite chamber atomic absorption spectroscopy following microwave digestion.**

A simple, rapid analytical method for determining traces of Cd, Cr, Cu, Mn and Pb in various types of vegetable oils is proposed. Samples are digested in a microwave oven and then analyzed by atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization. The proposed method exhibits good linearity and sensitivity to the five metals, which it can determine with detection limits over the range 0.06-2.15  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Its precision, as relative standard deviation, ranges

from 2.6 to 4.2%. Its accuracy was assessed by using it to analyze a reference material consisting of Used Oil HU-1, which contains certified metal concentrations, and was found to be quite acceptable. The proposed method was applied to the determination of the five metals in virgin olive, olive, sunflower, maize and pomace olive oils from Spain and Morocco. Based on the results, the metal contents varied among oil types and, for olive oil, also with the country of origin; the oil samples from Morocco contained especially high levels of lead.

**KEY-WORDS:** Atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization - Metals - Microwave digestion - Vegetable oils.

### 1. INTRODUCCIÓN

De todos los elementos químicos conocidos en la actualidad, 84 de ellos son metales, por lo que no es extraño que las posibilidades de contaminación metálica en el ambiente sean numerosas. Ahora bien, aunque no todos son tóxicos, la peligrosidad de estos compuestos químicos aumenta al no degradarse muchos de ellos. Además, la concentración de metales en los seres vivos aumenta a lo largo de la cadena trófica. Estudios recientes (Dolan *et al.*, 2003; Martí-Cid *et al.*, 2008; Arain *et al.*, 2009) sobre la presencia de metales en la dieta han puesto de manifiesto la repercusión negativa de un gran número de ellos en la situación del ecosistema y en la salud del ser humano (retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón e incluso la muerte).

Los aceites vegetales y en especial el aceite de oliva como ingrediente principal más representativo de la dieta mediterránea, y dada la importancia económica que presenta para su comercio a nivel mundial, no están exentos de la presencia de metales. La determinación de estos contaminantes inorgánicos en los aceites es de suma importancia por la repercusión ya comentada que presentan para la salud humana. Por otro lado, no hay que olvidar el valor nutricional que como oligoelementos (Roca *et al.*, 2000) suponen en mayor o menor me-

didada algunos elementos minerales presentes en los aceites vegetales. Sin embargo, es necesario un control de los mismos para garantizar unos niveles de concentración que no alcancen valores de toxicidad, consecuencia no solo de la influencia del medio ambiente a través del aire, agua y suelo, sino también de los procesos industriales para la comercialización de los aceites. En la legislación actual del Consejo Oleícola Internacional, solo los niveles de hierro y cobre están regulados como criterio de calidad en los aceites de oliva por ser precursores de reacciones de oxidación, y son considerados como verdaderos contaminantes el plomo y arsénico (COI, 2003). También la presencia de otros metales pesados en estos tipos de alimentos comienza a ser preocupante en los últimos años (Roca *et al.*, 2000; Zeiner *et al.*, 2005; Pehlivan *et al.*, 2008).

Por todo esto, es de gran interés la puesta a punto de métodos de análisis para la caracterización e identificación de metales a nivel de traza en los aceites comestibles. En la bibliografía se han aplicado para este fin distintas técnicas analíticas tales como son, la espectroscopía de absorción molecular UV-Vis (Yun y Choi, 2000; Tounsi *et al.*, 2005; Cornard *et al.*, 2006), la electroforesis capilar con detección electroquímica (Chailapakul *et al.*, 2008) y la potenciometría (Cypriano *et al.*, 2008). No obstante, las técnicas que actualmente ofrecen una mayor sensibilidad para la determinación de metales son las técnicas atómicas, y entre ellas se encuentran la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica (EAA-AE) (Allen *et al.*, 1998; De Leonardis *et al.*, 2000; Lendinez *et al.*, 2001; Zeiner *et al.*, 2005; Matos Reyes y Campos, 2006), la espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), (Zeiner *et al.*, 2005; Juranovic Cindric *et al.*, 2007; Pehlivan *et al.*, 2008), sin olvidar la determinaciones multielementales mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas (ICP-MS) en aceites de mesa (Sahan *et al.*, 2007), aceites de oliva (Benincasa *et al.*, 2007) y vegetales (Chang y Jiang, 2008). En el caso de la determinación por EAA-AE se han propuesto algunas metodologías en las cuales las muestras de aceites se disuelven previamente en metil isobutil cetona (Martín-Polvillo *et al.*, 1994), lecitina-ciclohexano (Chen *et al.*, 1999) o en una disolución de ácido N,N-hexametilenoditiocarbámico-sal de hexametilenoamonio (Karadjova *et al.*, 1998). No obstante, la determinación directa de algunos metales puede presentar algunos problemas que se pueden solucionar con el uso de plataformas de L'Vov (Martín-Polvillo *et al.*, 1994). En muchas metodologías que aparecen en la bibliografía se incluye una etapa de tratamiento de la muestra con vistas a disolución de la muestra y destrucción de la materia orgánica que puede interferir la determinación a niveles de traza de los metales en los distintos tipos de aceites vegetales. Para ello, se han propuesto métodos clásicos como son la digestión húmeda, fusión alcalina y extrac-

ción con ácidos (De Leonardis *et al.*, 2000; Pehlivan *et al.*, 2008). En la actualidad, se están utilizando otras metodologías que tienen una serie de ventajas sobre las clásicas como son la rapidez y la minimización del uso de disolventes o reactivos. Entre estas metodologías están el tratamiento con ultrasonidos (Anwar *et al.*, 2004; Cypriano *et al.*, 2008) y la digestión con horno de microondas (Allen *et al.*, 1998; Zeiner *et al.*, 2005; Bennicasa *et al.*, 2007; Juranovic Cindric *et al.*, 2007; Sahan *et al.*, 2007).

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un método analítico rápido, simple, sensible y exacto, para la determinación de metales (cobre, cromo, cadmio, manganeso y plomo) en aceites vegetales. La metodología que se propone se basa en el tratamiento de la muestra mediante digestión con horno de microondas y en la determinación de los compuestos metálicos mediante espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica. Para ello, se van a optimizar todas las variables que afectan tanto a la digestión con microondas (ácido, potencia y tiempo) como a la determinación por EAA-AE (temperatura, volumen de muestra y modificadores). El método desarrollado será aplicado para la determinación de metales en diferentes tipos de aceites vegetales y de distinta procedencia.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Reactivos

Se han usado como reactivos: ácido nítrico (65 %), peróxido de hidrógeno (30 v/v %, Merck, Darmstadt, Alemania) y una disolución estándar multipatrón-2A (10 mg/mL, Agilent, Palo Alto, CA). Las disoluciones de trabajo de 10 mg/L han sido preparadas por dilución de la disolución multipatrón en agua purificada con un Sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) y conservadas en frigorífico (5 °C).

Con el fin de evitar contaminaciones, el material de vidrio utilizado para la preparación de disoluciones de patrones o de las muestras fue descontaminado con ácido nítrico al 2 % durante al menos 12 h, lavado con agua purificada y secado.

### 2.2. Instrumentación

Para la cuantificación de trazas metálicas se ha utilizado un espectrómetro de absorción atómica (Perkin-Elmer modelo Analyst AS-800), que consta de un sistema para el cambio automático entre atomizador de llama y cámara de grafito. Además, posee un sistema doble de corrección, deuterio y Zeeman longitudinal, así como torre automática para ocho lámparas, automuestreador y sistema de refrigeración. Como fuentes de radiación se emplearon lámparas de cátodo hueco (Perkin-Elmer).

Para la digestión de las muestras se ha utilizado un horno de microondas O-I-Analytical model

7295. Las muestras han sido pesadas en una microbalanza analítica Mettler AJ100 (0,1  $\mu$ g sensibilidad).

### 2.3. Preparación de las muestras y material de referencia certificado

El tratamiento de las muestras de los diferentes tipos de aceites vegetales de distinta procedencia (España y Marruecos), aceite de oliva virgen, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de maíz y aceite de orujo, ha consistido en tomar una cantidad de 0.5 g aproximadamente de cada uno previamente homogeneizado, pesado con exactitud de  $\pm 0.1$  mg, en balanza microanalítica. A continuación, se le han añadido una mezcla de 6 mL de ácido nítrico y 2 mL de peróxido de hidrógeno y se ha realizado la digestión de la muestra en un horno de microondas. La digestión de todos los aceites se ha llevado a cabo siguiendo el siguiente programa: etapa 1 (tiempo: 1 min, potencia: 250 W), etapa 2 (tiempo: 1 min, potencia: 0 W), etapa 3 (tiempo: 5 min, potencia: 250 W), etapa 4 (tiempo: 5 min, potencia: 400 W), y etapa 5 (tiempo: 5 min, potencia: 600 W). Los extractos resultantes se han disuelto en 10 mL de agua purificada para su posterior análisis por EAA-AE.

El método ha sido validado empleando el aceite certificado Used Oil HU-1 (SCP SCIENCE, Canadá) tratado de la misma forma que las muestras reales de aceite. Todas las muestras, previas a su tratamiento, han sido conservadas a 5 °C, para asegurar su estabilidad.

### 2.4. Procedimiento Analítico

Un volumen pequeño (15-30  $\mu$ L) de las disoluciones resultantes del tratamiento de las muestras vegetales o las disoluciones de estándares utilizadas para la construcción de las curvas de calibrado preparadas en medio acuoso (0.5 % (v/v) HNO<sub>3</sub>), a las que previamente se le ha añadido 1 mL de una disolución de 10 g/L de nitrato de magnesio (modificador), se introduce en el tubo de grafito del espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica siguiendo las condiciones de temperatura y longitudes de onda de lectura establecidas en la Tabla 1.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Optimización de las variables experimentales

En este Apartado se incluyen los estudios llevados a cabo para la optimización de variables que afectan tanto al tratamiento de muestras (digestión con horno de microondas) como a la determinación de metales mediante EAA-AE (temperaturas de pirólisis y atomización, y volumen de muestra).

Para estos estudios se pesó una cantidad de 0.5 g de las muestras de aceites vegetales (oliva, orujo, girasol y maíz) y se trató en un digestor de microondas. En un principio se probaron diferentes programas en la digestión de aceites con microondas, variando la potencia y el tiempo para cada una de las etapas. Los mejores resultados se obtuvieron con el programa que se indica en el Apartado 2.3. A continuación se probaron diferentes ácidos inorgánicos (HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tomándose en un principio 6 mL de cada uno de los ácidos y 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los mejores resultados para todos los tipos de muestras de aceites analizados se obtuvieron cuando se utilizaba ácido nítrico. A continuación, se optimizó el volumen de éste ácido en el rango entre 2 y 10 mL. Como se puede observar en la Fig. 1 A, el rendimiento de la extracción es máximo a partir de la adición de 6 mL de ácido nítrico para el aceite de oliva. También se optimizó el volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 0.5 y 3 mL. Los valores óptimos se obtuvieron para volúmenes de peróxido de hidrógeno a partir de 2 mL (Fig. 1.B). En el caso de los demás aceites vegetales estudiados, el comportamiento de la influencia de los volúmenes añadidos de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno es similar. Por ello, se seleccionó la mezcla de 6 mL de ácido nítrico concentrado con 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la digestión con microondas de todas las muestras de aceites vegetales.

A continuación, se optimizaron las temperaturas para las etapas de atomización y pirólisis para los diferentes metales en el EEA-AE, seleccionando las condiciones que se muestran en la Tabla 1.

Por otro lado, se realizó la optimización del volumen de la muestra introducido en el tubo de grafito del EAA-AE. Para ello, se preparó una disolución multipatrón de concentración de 10  $\mu$ g/L y se ensayaron los volúmenes de 5, 10, 20, 30 y 40  $\mu$ L.

Tabla 1  
Longitudes de onda, temperaturas de pirólisis y atomización

Analito	Longitud de onda (nm)	Pirólisis (°C)	Atomización (°C)
Cd	228.8	500	1600
Cr	357.9	1500	2300
Cu	324.8	1200	2000
Mn	279.5	1300	1900
Pb	283.3	400	1600

Como resultado de la experiencia se comprobó que el volumen óptimo para la determinación del Mn era 15  $\mu$ L, para el Cr, Cu y Pb era 20  $\mu$ L, y de 30  $\mu$ L para el Cd.

### 3.2. Características Analíticas del Método

La etapa de volatilización de la matriz de la muestra en el tubo de grafito se puede ver favorecida por la presencia de modificadores. El propósito del empleo del modificador o una mezcla de modificadores es estabilizar los elementos volátiles cuando se utilizan temperaturas altas de pirólisis y reducir las posibles interferencias en la etapa de atomización del analito (Acar, 2001). En este sentido se ha realizado un estudio de la influencia del empleo de distintos modificadores (nitrato de magnesio, nitrato de amonio, ácido nítrico y dihidrógeno fosfato de amonio) sobre muestras de aceites vegetales y el material de referencia certificado, a las cuales se les había añadido previamente 10  $\mu$ g/kg de cada metal determinado. Para cada uno de los modificadores, se realizó un estudio exhaustivo variando la concentración (entre 1 y 50 g/L) y volumen de éste (entre 0.5 y 3  $\mu$ L). Como se puede observar en la Tabla 2, el modificador que ofrece un mejor rendimiento en la disminución del efecto de matriz de todas las muestras de aceite es el

nitrato de magnesio, seleccionando 1  $\mu$ L y una concentración de 10 g/L de nitrato de magnesio como reactivo modificador.

Además, se ha abordado el estudio de tolerancia de diferentes especies que pueden acompañar a los analitos en las muestras de aceites. Para ello, se añadieron concentraciones de 5  $\mu$ g/kg (Cd, Mn) y 10  $\mu$ g/kg (Cr, Cu and Pb) a cada uno de los aceites vegetales, a las cuales también se le adicionaron cantidades conocidas de las especies consideradas como interferentes. El nivel de tolerancia de la especie extraña queda definido como la concentración que produce un error máximo del  $\pm 5\%$  en la determinación de cada analito. Como se puede observar en la Tabla 3, la mayoría de las especies estudiadas como posibles interferentes son toleradas. Los niveles más bajos de tolerancia se encuentran para el sulfocianuro y amonio en la determinación de Cd, Cu y Mn, el carbonato en la determinación de Cu y Mn, y el potasio en la determinación del Mn. En el caso de la determinación de Pb y Cr se permite la presencia de todas las interferencias para concentraciones superiores a 200 veces la de estos analitos.

Teniendo en cuenta las condiciones optimizadas, se han estudiado los parámetros analíticos del método que se muestran en la Tabla 4. La calibración se ha realizado con siete disoluciones de los

Tabla 2  
Estudio de modificadores de matriz para la determinación de metales en aceites vegetales por espectroscopía de absorción atómica con atomización atómica

Muestra	Máxima señal/Máxima señal con MgNO <sub>3</sub>			
	MgNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
Aceite oliva virgen	1	0.64	0.71	0.80
Aceite de maíz	1	0.59	0.84	0.81
Aceite de girasol	1	0.62	0.78	0.75
Aceite de orujo	1	0.65	0.75	0.82
Muestra certificada de aceite	1	0.64	0.84	0.79

Tabla 3  
Estudio de interferencias

Especie	Tolerancia [ $\mu$ g/kg (interferente) / $\mu$ g/kg (analito)]				
	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb
Cl <sup>-</sup>	4000	4000	1000	1000	2000
F <sup>-</sup>	2000	1000	2000	2000	2000
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	2000	5	5	2000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2000	2000	2000	10	1000
PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10	2000	100	10	2000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	2000	10	10	2000
SCN <sup>-</sup>	5	2000	5	5	1000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5	2000	5	5	1000
Ca	1000	2000	500	500	2000
K	2000	2000	2000	5	1000
Mg	500	2000	10	100	2000
Na	10	1000	1000	500	1000
Fe	2000	200	500	200	2000



patrones en medio ácido, incluido el blanco. El valor del coeficiente de regresión está comprendido entre 0,991 y 0,999. El estudio de la precisión del método expresada como desviación estándar relativa (DER, %) se ha llevado mediante el análisis de diez muestras de aceites de oliva que contenían 2,0 µg/kg para Cd y Mn y 10 µg/kg para Cu, Cr, y Pb, previamente tratadas como se indica en el Apartado 2. Como se puede observar en la Tabla 4, la DER varía entre 2,6 y 4,2 %. Los límites de detección (LD) han sido calculados como la señal del blanco más tres veces la desviación estándar (Currie, 1999). El método propuesto tiene unos rangos dinámicos de linealidad entre 0,2 y 90 mg/kg.

Por otro lado, se ha realizado un estudio de la exactitud del método mediante el análisis de una muestra certificada de aceite Used Oil HU-1. Para ello el aceite certificado ha sido tratado como se ha indicado en el Apartado 2.3 y se han determinado los cinco metales cuyos valores certificados aparecen en la Tabla 5. Las concentraciones encontradas mediante el método propuesto son coherentes con los valores certificados.

Como no existen materiales de referencia certificados para todos los tipos de aceites vegetales analizados por el método, se ha comprobado la robustez del método mediante un estudio de recuperación para los diferentes tipos de aceite (oliva, orujo, girasol y maíz). Para este fin, se han analizado por triplicado dichas muestras de aceite mediante el procedimiento propuesto a las que se les había añadido diferentes concentraciones de cada analito: Mn y Cd (3 y 7 µg/kg), Cr y Pb (7 y 10 µg/kg), y

Cu (10 y 15 µg/kg). Los resultados obtenidos oscilaron entre 95 y 104 %, quedando probada la aplicabilidad del método propuesto a las muestras de aceites.

### 3.3 Análisis de aceites vegetales

El método propuesto ha sido aplicado para la determinación de metales en diferentes tipos de aceites vegetales tales como aceite de oliva virgen, aceite de oliva refinado, aceite de girasol, aceite de maíz y aceite de orujo. Además, se analizaron muestras de aceites de diferente origen (España y Marruecos). Las muestras de cada tipo de aceite vegetal se analizaron por triplicado, y si la concentración encontrada para algún metal superaba el rango lineal dinámico (Tabla 4) se llevó a cabo la dilución de la muestra. Como se puede observar en Tabla 6, las concentraciones de los metales encontrados varían dependiendo del tipo de aceite. El metal encontrado a niveles más bajos fue el Cd (1,3-12,3 µg/kg), siendo significativa la presencia de este metal en el aceite de maíz. En cambio otros autores han encontrado en este tipo de aceite niveles inferiores de Cd (0,2-1,3 µg/kg) (Pehlivan *et al.*, 2008). El metal que se encontró a una concentración más elevada en las muestras analizadas fue el plomo, observándose que el nivel hallado de éste en el aceite de oliva virgen procedente de Marruecos supera ligeramente a 100 µg/kg que es el nivel máximo permitido por el Consejo Oleícola Internacional (COI, 2003) y la Unión Europea (Economic European Communities, 2006). Los niveles encon-

Tabla 4  
Parámetros analíticos del método para la determinación de trazas metálicas en aceites vegetales

Analito	r	RDL <sup>a</sup> (µg/kg)	LD <sup>b</sup> (mg/kg)	DER <sup>c</sup> (%)	LMR <sup>d</sup> (µg/kg)
Cd	0,995	0,2 – 20	0,06	2,6	–
Cr	0,996	5,0 – 70	1,30	4,2	–
Cu	0,991	7,5 – 90	2,15	3,7	<sup>e</sup>
Mn	0,999	0,5 – 35	0,14	3,5	–
Pb	0,999	3,0 – 70	0,85	3,4	100

<sup>a</sup> Rango dinámico lineal; <sup>b</sup> Límite de detección; <sup>c</sup> Desviación estándar relativa (n = 10);

<sup>d</sup> Límite máximo permitido; <sup>e</sup> Criterio de calidad: 100 µg/kg (COI, 2003)

Tabla 5  
Análisis de la muestra certificada de aceite Used Oil HU-1

Analito	Encontrado (µg/kg) <sup>a</sup>	Valor exacto (µg/kg)	Intervalo (µg/kg)
Cd	15,6 ± 0,5	15	14 – 16
Cr	15,0 ± 0,6	15	13 – 17
Cu	3210 ± 130	3132	2906 - 3358
Mn	18,3 ± 0,7	18	17 – 19
Pb	19,8 ± 0,7	20	19 – 21

<sup>a</sup> Valor medio ± desviación estándar (n = 3)

Tabla 6  
 Aplicaciones analíticas del método a la determinación de trazas metálicas en aceites vegetales

Analito	Encontrado ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) $\pm$ desviación estándar (n = 3)					
	Aceite de oliva virgen extra <sup>a</sup>	Aceite de oliva virgen extra <sup>b</sup>	Aceite de oliva virgen extra <sup>c</sup>	Aceite de maíz <sup>a</sup>	Aceite de girasol <sup>a</sup>	Aceite de orujo <sup>a</sup>
Cd	3,5 $\pm$ 0,1	4,6 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,1	12,3 $\pm$ 0,4	8,2 $\pm$ 0,2	1,3 $\pm$ 0,1
Cr	7,3 $\pm$ 0,1	30,8 $\pm$ 1,2	24,0 $\pm$ 0,8	44,4 $\pm$ 1,3	125,4 $\pm$ 4,5	2,4 $\pm$ 0,1
Cu	20,3 $\pm$ 0,4	18,7 $\pm$ 0,8	24,9 $\pm$ 0,7	81,6 $\pm$ 2,6	22,0 $\pm$ 0,9	95,7 $\pm$ 3,9
Mn	5,4 $\pm$ 0,2	14,7 $\pm$ 0,6	25,8 $\pm$ 0,9	2,7 $\pm$ 0,1	27,9 $\pm$ 1,0	0,63 $\pm$ 0,03
Pb	74,6 $\pm$ 1,0	103,7 $\pm$ 3,5	94,2 $\pm$ 3,1	86,8 $\pm$ 2,7	34,2 $\pm$ 1,4	98,9 $\pm$ 3,4

<sup>a</sup> Origen España

<sup>b</sup> Origen Marruecos (procesado industrial)

<sup>c</sup> Origen Marruecos (procesado tradicional)

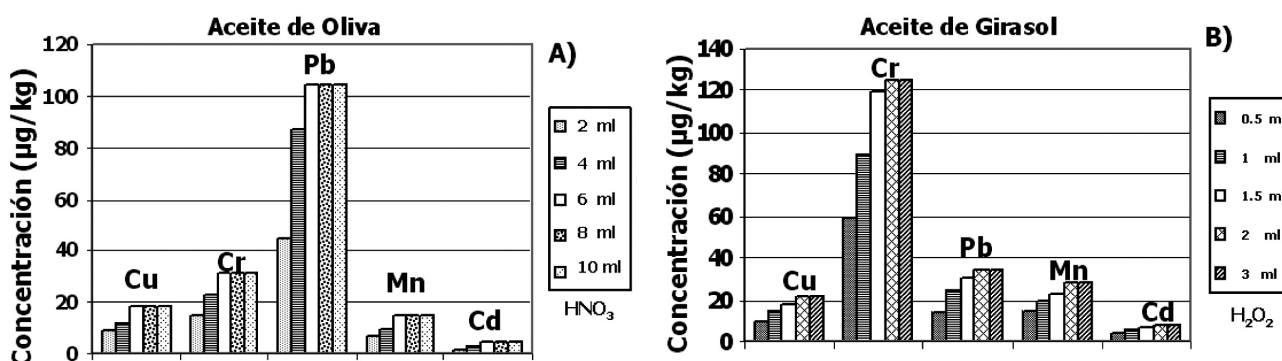


Figura 1

Efecto del volumen de ácido nítrico (A) y peróxido de hidrógeno (B) sobre la digestión con microondas de aceite de oliva y aceite de girasol, respectivamente.

trados de Cu también son elevados para algún tipo de muestra analizada como es el caso del aceite de orujo, hallándose un valor cercano al nivel de criterio de calidad ( $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ ). Los valores encontrados de cobre en los demás aceites se encuentran en el intervalo hallado por otros autores (Garrido *et al.*, 1994; Juranovic Cindric *et al.*, 2007). Para el caso del Cr, los niveles encontrados en los aceites analizados varían entre 7,3 y  $125,4 \mu\text{g}/\text{kg}$ , siendo significativa la concentración de éste en el aceite de girasol, superior a la que han determinado otros autores en este tipo de aceite (Calapaj *et al.*, 1988; Pehlivan *et al.*, 2008). En el caso del manganeso, la concentración ( $0,63$  y  $27,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) se halla en los intervalos encontrados por otros autores en diferentes tipos de aceites vegetales (Roca *et al.*, 2000; Benincasa *et al.*, 2007; Juranovic Cindric *et al.*, 2007; Pehlivan *et al.*, 2008).

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que el método de tratamiento de muestras mediante el uso de un horno de microondas es un procedimiento rápido, simple y se reduce notablemente la cantidad de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno necesarias para el ataque de la muestra. Por otro lado y con el empleo de la técnica de espectroscopia de absorción atómica

con atomización electrotérmica, se han podido determinar los distintos metales a una sensibilidad aceptable con límites de detección que oscilan entre  $0,06$  y  $2,15 \mu\text{g}/\text{kg}$ . El empleo de nitrato de magnesio como modificador favorece la vaporización de la matriz de la muestra, y reduce las posibles interferencias en la etapa de atomización del analito. Esto se ha podido concretar con los estudios de tolerancia que han puesto de manifiesto que el método propuesto es selectivo. Además, la aplicación del método propuesto a la determinación de metales en una muestra certificada de aceite ha podido demostrar que la metodología propuesta es exacta. En definitiva, la metodología dispone de unas características analíticas suficientes y aptas para llevar a cabo la cuantificación de trazas metálicas a niveles de concentración inferiores a la normativa vigente en los laboratorios de control de calidad de aceites vegetales.

Por otro lado, los estudios de aplicación del método propuesto para la determinación de metales en aceites vegetales de diferente procedencia (España y Marruecos) han puesto de manifiesto que la presencia de metales es superior en los aceites de oliva procedentes de Marruecos, sobre todo en el caso del plomo encontrándose unos niveles superiores a los permitidos en la legislación (COI, 2003; Economic European Communities, 2006). También se ha encontrado niveles elevados de este metal

en las muestras de aceite de orujo y maíz procedente de España.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto ha sido soportado por el Proyecto nº C/016168/08 de la Agencia Española de Cooperación Internacional y Desarrollo (AECID) del Ministerio de Asuntos Exteriores. También, Karima Bakkali quiere agradecer a la AECID la concesión de su Beca predoctoral. Por otra parte, los autores quieren expresar su agradecimiento a los Servicios Técnicos de investigación de la Universidad de Jaén por proporcionar el acceso al espectrómetro de absorción atómica, y al Laboratorio de Salud Pública de Jaén y Consejería de Salud y al Laboratorio de Producción Animal y Vegetal de la Junta de Andalucía por la proporción del horno de microondas.

## 6. REFERENCIAS

- Acar O. 2001. Determination of cadmium and lead in biological samples by Zeeman ETAAS using various chemical modifiers. *Talanta* **55**, 613-622.
- Allen LB, Siitonen PH, Thompson HC Jr. 1998. Determination of copper, lead, and nickel in edible oils by plasma and furnace atomic absorption spectroscopies. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 477-481.
- Anwar F, Kazi TG, Saleem R, Bhanger MI. 2004. Rapid determination of some trace metals in several oils and fats. *Grasas y Aceites* **55**, 160-168.
- Arain MB, Kazi TG, Baig JA, Jamali MK, Afridi HI, Shah AQ, Jalbani N, Sarfraz RA. 2009. Determination of arsenic levels in lake water, sediment, and foodstuff from selected area of Sindh, Pakistan: Estimation of daily dietary intake. *Food Chem. Toxicol.* **47**, 242-248.
- Benincasa C, Lewis J, Perri E, Sindona G, Tagarelli A. 2007. Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis. *Anal. Chim. Acta* **585**, 366-370.
- Calapaj R, Chiricosta S, Saija G, Bruno E. 1988. Method for the determination of heavy metals in vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Atom. Spectrosc.* **9**, 107-109.
- COI, Consejo Oleícola Internacional. 2003. Trade standard applying to olive oils and olive-pomace oils. Resolution NO. RES-6/88-IV/03. COI/T. NC no.3, 25 Junio.
- Cornard JP, Caudron A, Merlin JC. 2006. UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopic investigations of the complexation of Al(III) with caffeic acid, in aqueous low acidic medium. *Polyhedron* **25**, 2215-2222.
- Currie LA. 1999. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Anal. Chim. Acta* **391**, 105-126.
- Cypriano JC, Costa Matos MA, Camargo Matos R. 2008. Ultrason-assisted treatment of palm oil samples for the determination of copper and lead by stripping chronopotentiometry. *Microhem. J.* **90**, 26-30.
- Chailapakul O, Korsrisakul S, Siangproh W, Grudpan K. 2008. Fast and simultaneous detection of heavy metals using a simple and reliable microchip-electrochemistry route: An alternative approach to food analysis. *Talanta* **74**, 683-689.
- Chang YT, Jiang SJ. 2008. Determination of As, Cd, and Hg in emulsified vegetable oil by flow injection chemical vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 140-144.
- Chen SS, Chen CM, Cheng CC, Chou SS. 1999. Determination of copper in edible oils by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Food Drug Anal.* **7**, 207-214.
- De Leonardis A, Macciola V, Felice M. 2000. Copper and iron determination in edible vegetable oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction with diluted nitric acid. *Int. J. Food Sci. Technol.* **35**, 371-375.
- Dolan SP, Nortrup DA, Bolger PM, Capar SG. 2003. Analysis of dietary supplements for arsenic, cadmium, mercury and lead using inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 1307-1312.
- Economic European Communities. 2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, Off. J. Eur. Comm. L 364/5-L 364/24, Directive No 1881/2006, Brussels.
- Garrido MD, Frías I, Díaz C, Hardisson A. 1994. Concentrations of metals in vegetable edible oils. *Food Chem.* **50**, 237-243.
- Juranovic Cindric I, Zeiner M, Steffan I. 2007. Trace elemental characterization of edible oils by ICP-MS and GFAAS. *Microchem. J.* **85**, 136-139.
- Karadjova I, Zachariadis G, Boskou G, Stratis J. 1998. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 201-204.
- Lendínez E, Lorenzo ML, Cabrera C, López MC. 2001. Chromium in basic foods of the Spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy products. *Sci. Total Environ.* **278**, 183-189.
- Martí-Cid R, Llobet JM, Castell V, Domingo JL. 2008. Dietary intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by the population of Catalonia, Spain. *Biol. Trace Elem. Res.* **125**, 120-132.
- Martín-Polvillo M., Alvi T, Guinda A. 1994. Determination of trace elements in edible vegetable oils by atomic absorption spectrophotometry. *JOACS* **71**, 347-353.
- Matos Reyes MN, Campos RC. 2006. Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* **70**, 929-932.
- Pehlivan E, Arslan G, Gode F, Altun T, Özcan MM. 2008. Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Grasas y Aceites* **59**, 239-244.
- Roca A, Cabrera C, Lorenzo ML, López MC. 2000. Levels of calcium, magnesium, manganese, zinc, selenium and chromium in olive oils produced in Andalusia. *Grasas y Aceites* **51**, 393-399.
- Sahan Y, Basoglu F, Gücer S. 2007. ICP-MS analysis of a series of metals (namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. *Food Chem.* **105**, 395-399.
- Tounsi N, Dupont L, Mohamadou A, Mohamadou A, Aplincourt M, Plantier-Royon R, Massicot F, Harakat

- D, Portella C. 2005. Thermodynamic and spectroscopic studies of copper (II) complexes with three bis(amide) ligands derived from l-tartaric acid. *J. Inorg. Biochem.* **99**, 2423-2435.
- Yun J, Choi H. 2000. Micellar colorimetric determination of iron, cobalt, nickel and copper using 1-nitroso-2-naphthol. *Talanta* **52**, 893-902.
- Zeiner M, Steffan I, Juranovic Cindric I. 2005. Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization. *Microchem. J.* **81**, 171-176.

Recibido: 12/3/09  
Aceptado: 13/4/09