

Validación de la metodología analítica para cuantificación de Selenio en alimentos de la canasta básica del costarricense

Validation of analytical methodology for quantification of selenium in the food basket of the Costa Rican

Paulina Silva Trejos

Licenciada en Química Analítica y Master en Administración de Empresas con énfasis en Finanzas, Profesora e Investigadora Escuela de Química. Sección de Química Analítica. UCR. stpaulinita@gmail.com

Recibido 30 noviembre 2010 Aprobado 01 marzo 2011

RESUMEN

Objetivo: Validar la metodología analítica para la determinación de selenio en alimentos de la canasta básica costarricense por espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros.

Materiales y Métodos: Los alimentos se procesaron de acuerdo con el patrón de consumo costarricense. Una vez cocidos, se tomaron muestras para la determinación de humedad y para la digestión en horno de microondas. La cuantificación se realizó sobre las muestras digeridas por espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros, utilizando como reductor borohidruro de sodio al 0,6 % en hidróxido de sodio al 0,5 % y ácido clorhídrico 10 mol/L. Las muestras y las disoluciones patrón se acidificaron con ácido clorhídrico concentrado hasta pH 1, y se calentaron a (70-90) °C por 15 minutos para garantizar el estado de oxidación +4. La validación de la metodología se realizó con disoluciones patrón de selenio trazables a la NIST® y con materiales de referencia certificados trazables.

Discusión: Se trabajó en el intervalo de concentración comprendido entre (1,3-50) µg/L, con un coeficiente de correlación de 0,9984, los límites de detección y cuantificación fueron de (1,3±0,2) µg/L y (2,2±0,2) µg/L. La precisión se evaluó en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, los resultados obtenidos fueron 0,7 µg/L y 0,9 µg/L calculados como desviación estándar, respectivamente. La veracidad se determinó utilizando un patrón certificado de la NIST®, SRM 1846 Infant Formula se obtuvo un porcentaje de error de -2,5 %. Los alimentos con contenido de selenio cuantificable fueron: arroz blanco, arroz precocido, avena en hojuelas, chile dulce maduro, garbanzos, hígado de res, huevo de gallina, lentejas, mondongo, pan, pastas, queso crema, queso mozzarella, filete de tilapia, zanahoria pelada.

Palabras clave: Minerales en la dieta, Alimentos, Selenio, Costa Rica. (fuente: DeCS, BIREME).

ABSTRACT

Objective: The purpose of this research is to validate the analytical methodology for the determination of selenium in foods of Costa Rican basic consumption by atomic absorption spectroscopy with hydride generation.

Materials and methods: The foods were processed according to the pattern of consumption in Costa Rica. Once cooked, samples were taken for moisture determination and for microwave digestion. The quantification was performed on digested samples by atomic absorption spectroscopy with hydride generation using sodium borohydride 0,6 % as a reducing agent in sodium hydroxide 0,5 % and hydrochloric acid 10 mol / L. The samples and standard solutions for calibration curve were acidified with concentrated hydrochloric acid to pH 1, heated to (70-90) °C for 15 minutes to ensure the +4 oxidation state. Validation of the methodology was carried out with selenium standard solutions traceable to NIST® and certified reference materials traceable.

Discussion: The quantification was realized in the concentration range between (1.3 to 50) µg / L, with a correlation coefficient of 0.9984, the detection and quantification limits were (1.3 ± 0.2) mg / L and (2.2 ± 0.2) mg / L. The precision was evaluated in terms of repeatability and reproducibility, the results were 0.7 µg / L and 0.9 µg / L calculated as standard deviation, respectively. The veracity was determined using a NIST standard® certificate, SRM 1846 Infant Formula the bias was of -2.5 %. The foods containing selenium detectable and measurable were: white rice, rice earlier maturity, rolled oats, sweet chile mature peas, beef liver, egg yolk, lentils, tripe, bread, pasta, cream cheese, mozzarella cheese, tilapia fillet, peeled carrot.

Key words: Minerals in the diet, food, selenium, Costa Rica (source: MeSH, NLM)

De acuerdo con un estudio sobre incidencia y mortalidad de cáncer realizado por el Ministerio de Salud de Costa Rica para el período de 1990 al 2003, en nuestro país el cáncer es uno de los problemas de salud pública más importantes. En el período estudiado, las neoplasias malignas se mantuvieron como segunda causa de muerte siendo superado únicamente por las enfermedades del sistema circulatorio. Después del 2002, la mortalidad por cáncer en mujeres debida a neoplasias malignas de la glándula mamaria, desplazó al cáncer de estómago como principal causa de muerte. En el caso de los hombres, durante la década de 1990 se presentó un incremento vertiginoso en la incidencia de cáncer prostático, en cuanto a mortalidad, las neoplasias malignas de estómago ocupan el primer lugar, superando a las de próstata por un margen cada vez menor. Estos resultados ubican los tumores como segunda causa de muerte en Costa Rica, representando el 20 % de las defunciones para el período estudiado. Esta causa es superada únicamente por las enfermedades cardiovasculares, por lo que el cáncer se constituye como uno de los problemas de salud pública más importantes. En la actualidad, el cáncer de mama es el de mayor incidencia y causa de muerte entre las mujeres y, en el caso de los hombres el cáncer de próstata ocupa el primer lugar en incidencia y el segundo como causa de muerte, siendo superado por un pequeño margen que se reduce cada vez más por el cáncer gástrico (1).

Es claro que el comportamiento en la incidencia de cáncer de próstata en Costa Rica es preocupante. Entre los factores de riesgo se mencionan: la edad, la raza, la herencia, la alimentación rica en carnes y grasas saturadas pero pobres en frutas y vegetales, el fumado y el sobrepeso. Existen investigaciones abundantes que señalan al selenio como un micronutriente esencial para la prevención en la lucha contra el cáncer de próstata. Actualmente en Europa y Estados Unidos, se ha puesto en marcha el proyecto: Prevention of Cancer with Selenium in Europe and América, encaminado a comprobar el efecto preventivo de los suplementos de selenio. El selenio es un oligoelemento requerido por el organismo en cantidades muy pequeñas por lo que se considera un micronutriente que cumple un papel fundamental en la bioquímica de nuestro cuerpo: como antioxidante protege las células de los radicales libres, es indispensable para la actividad de la vitamina E, refuerza el sistema inmune y neutraliza el efecto de la toxicidad de los metales pesados En la prevención del

cáncer el selenio dietético, puede prevenir y reducir la incidencia de cáncer de próstata (2,3).

A partir de las estadísticas, el Ministerio de Salud resolvió por Decreto N° 30031 del 2002, reglamentar el enriquecimiento mínimo de arroz pilado nacional e importado para consumo humano con 105,0 µg de selenio de forma tal que se asegure la resistencia al lavado en al menos un 80 %. La reforma a este decreto, No 33124 publicada el 2 de junio del 2006 ratifica estas directrices considerando que el arroz es un alimento básico en la dieta del costarricense (4,5). El método oficial de la Association of Analytical Communities (AOAC International) para cuantificar el contenido de selenio en alimentos, utiliza la técnica de espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros. Para lograr una mayor respuesta en esta técnica se requiere garantizar el estado de oxidación +4 (6,7).

En Costa Rica, no se han realizado investigaciones para determinar el contenido de selenio en alimentos de la canasta básica de consumo. En este proyecto se propone validar la metodología analítica para cuantificar el selenio en alimentos por espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros, para posteriormente evaluar el contenido de selenio en alimentos de la canasta básica de consumo del costarricense.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian SpectrAA, modelo 220Fast Sequential provisto de una lámpara de selenio y llama aire acetileno. Se trabajó a una longitud de onda igual a 196 nm y una corriente de 10 mA y corrector de radiación de fondo con lámpara de deuterio.

La digestión de las muestras se realizó en un horno de microondas Millestone, modelo ETHOS PLUS, se utilizaron diferentes cantidades de HNO₃ para una masa dada de muestra y un programa de calentamiento para determinar la cantidad óptima de HNO₃ necesaria para la digestión. Una alícuota apropiada de la muestra digerida, se calentó con HCl concentrado por 15 minutos a (70-90) °C, para garantizar que todo el selenio se encuentre en el estado de oxidación +4 (7,8).

Los patrones de selenio para obtener la curva de calibración se prepararon a partir de una disolución patrón, J.T.Baker trazable a la NIST® con una concentración de (1000 ± 1) mg/L al 5 % en HNO₃. Los patrones para la curva de calibración se prepararon en el ámbito de (5-50) µg/L, y se trataron de igual manera

que las muestras con HCl concentrado para garantizar que cuantitativamente todo el selenio se encuentre en el estado de oxidación +4. Los parámetros analíticos evaluados fueron la linealidad, la precisión (repetitividad y reproducibilidad), la sensibilidad y la veracidad.

Las muestras de alimentos utilizadas en la validación se cocieron a la manera habitual de consumo, pero sin adicionarles ningún aditivo como aceite o sal. Para los alimentos que se consumen sancochados se utilizó agua desionizada y se cocinaron en horno de microondas hasta suavidad en recipientes plásticos, los alimentos que se consumen fritos se cocinaron a la plancha en sartén de teflón. Posteriormente, se homogenizaron, y se liofilizaron para tomar las muestras para la digestión y posterior determinación del selenio.

RESULTADOS

La evaluación de las condiciones analíticamente óptimas para el proceso de digestión en horno de microondas para las diferentes clases de alimentos se realizó por determinación de los porcentajes de recuperación para muestras iguales del alimento, una con adición de una cantidad conocida de una disolución patrón de selenio y la otra sin adición. Los porcentajes de recuperación se evaluaron para diferentes cantidades de ácido nítrico concentrado, en la Tabla 1, se presentan los resultados obtenidos para la cantidad de ácido nítrico con el mejor porcentaje de recuperación.

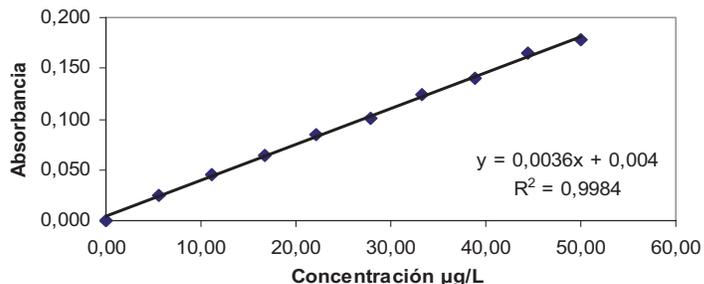
Tabla 1. Porcentajes de recuperación de selenio para diferentes clases de alimentos digeridos en horno de microondas con ácido nítrico.

Alimento	Masa muestra/g	Volumen de HNO ₃ / mL	% recuperación
Carnes	0,5	7,0	94
Cereales/pan	0,5	10,0	93
Huevos	0,5	6,0	99
Lácteos	1 mL	7,0	90
Legumbres	0,5	8,0	93
Pastas	0,5	6,0	93
Verduras	0,5	9,0	93

Fuente: Silva P. 2005

El ámbito de linealidad óptimo, se obtuvo para el ámbito de (1,3-50) µg/L con un coeficiente de correlación igual a 0,9984 obtenido a partir del promedio de los resultados de 20 curvas de calibración. La sensibilidad fue de 0,0128 para este ámbito de concentración

Figura 1. Curva de calibración para determinación de selenio en alimentos por espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros.

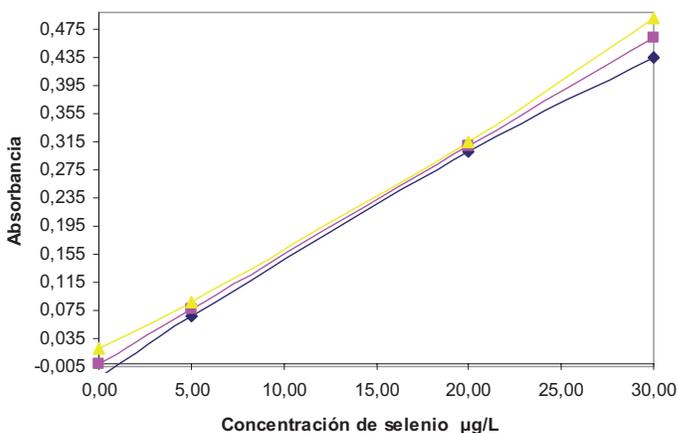


Fuente: Silva P. 2005

Los resultados de repetitividad y reproducibilidad fueron de 0,7 µg/L y 0,9 µg/L para desviación estándar. La evaluación de la exactitud se realizó con material de referencia certificado 1846 Infant Formula de la NIST, que reporta un valor para contenido de hierro de (80±1) µg/kg, se obtuvo un valor de 78 µg/kg para un porcentaje de error de 2,5 %.

En la figura 2 se muestra el corredor de errores por regresión lineal ponderada obtenido a partir de lecturas repetidas aleatoriamente de los patrones utilizados en la preparación de la curva de calibración.

Figura 2: Corredor de errores para cuantificación de selenio por espectroscopia de absorción atómica con generador de hidruros.

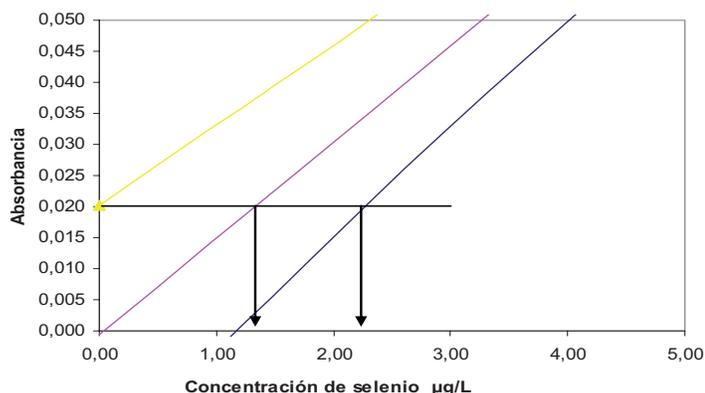


Fuente: Silva P. 2005

Los límites de detección y de cuantificación se determinaron gráficamente como se muestra en la figura 3, a partir de la gráfica del corredor de errores.



Figura 3: Límites de detección y de cuantificación para cuantificación de selenio por espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros.



Fuente: Silva P. 2005

El contenido de selenio para los alimentos en los que se determinaron cantidades cuantificables se presentan en el Tabla 2, se incluyen además los porcentajes de humedad determinados para las muestras de alimentos preparados según el modo de consumo en Costa Rica, sin agregar ningún aditivo, tales como sal o aceite.

Tabla 2. Contenido de humedad y de selenio en alimentos de la canasta básica del costarricense.

Alimento	% Humedad	µg/ 100 g Alimento fresco
Arroz, enriquecido con niacina, zinc, vitamina B1, ácido fólico, vitamina E, selenio y vitamina B12, cocido con agua desionizada en horno de microondas, sin aditivos	64,1	1,8
Arroz, precocido, enriquecido con niacina, zinc, vitamina B1, ácido fólico, vitamina E, selenio y vitamina B12, cocido en agua desionizada en horno de microondas, sin aditivos.	48,0	1,9
Avena, en hojuela, refinada, enriquecida con hierro, calcio, zinc y 6 vitaminas, cocida con agua desionizada en horno de microondas, sin aditivos	68,0	2,3
Pan, harina de trigo enriquecida con vitaminas B ₁ y B ₂ , minerales hierro y calcio, cuadrado, industrial	35,0	0,67
Pan, harina de trigo, de bollito, popular, artesanal	24,3	0,62
Pasta cocida, semolina de trigo, al huevo, caracolitos, enriquecidos con hierro, tiamina, riboflavina y ácido fólico	66,0	13,0
Pasta cocida, semolina de trigo, al huevo, enriquecidos con hierro, tiamina, riboflavina y ácido fólico, coditos	64,9	13,0
Pasta cocida, semolina de trigo al huevo, enriquecidos con hierro, tiamina, riboflavina y ácido fólico, tornillos	58,0	13,0
Chile dulce, maduro, crudo	94,0	3,4
Zanahoria, pelada, cocida con agua desionizada en horno de microondas, escurrida, sin aditivos	90,0	0,15
Tilapia, filete, nacional, cocida a la plancha, sartén de teflón, sin aditivos	63,5	32,0
Hígado, res, cocido a la plancha en sartén de teflón, sin aditivos	67,6	23,0
Mondongo, res, nacional, cocido con agua desionizada en horno de microondas, sin aditivos	78,2	11,0
Queso, crema, industrializado, pasteurizado, tipo americano	65,5	3,3
Queso, mozzarella, industrializado, con cloruro de calcio como ayudante de coagulación	54,7	7,3
Queso, mozzarella, industrializado, con cloruro de calcio como ayudante de coagulación	55,6	12,0
Huevo, gallina, cocido en sartén de teflón	73,4	6,5
Garbanzos, remojado en agua 8 horas, cocidos en agua desionizada en horno de microondas, sin aditivos	70,6	30,2
Lentejas, cocidos en agua desionizada en horno de microondas, sin aditivos	70,5	23,0

Fuente: Silva P. 2005

DISCUSIÓN

En Costa Rica no se cuenta con datos sobre el contenido de selenio en alimentos consumidos por la población, en otros países como en México se cuenta con resultados obtenidos por cuantificación en 100 alimentos utilizando el método fluorométrico. En este estudio, se encontró que los alimentos con mayor contenido de selenio son las carnes, vísceras y derivados seguidos por semillas pescados y mariscos. Los alimentos con menores contenidos de selenio fueron las leguminosas, los tubérculos, los bulbos y raíces (9). En esta investigación, se encontró que los alimentos en mayor contenido de selenio en los alimentos estudiados, fueron los garbanzos y las lentejas, seguidos por la carne de tilapia, el hígado de res, el mondongo, las pastas y el queso.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece el apoyo económico brindado por la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica para la realización de esta investigación, a la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica por el uso del laboratorio 219 Q para el tratamiento de las muestras y del espectrómetro de absorción atómica Varian Fast Sequential utilizado para realizar las mediciones en esta investigación y a la Facultad de Farmacia de la Universidad de Costa Rica por facilitar el uso del liofilizador utilizado en el secado de las muestras.

REFERENCIAS

1. Ministerio de Salud, Incidencia y mortalidad del cáncer en Costa Rica 1990-2003, 2005. Disponible en: <http://www.ministeriodesalud.go.cr/inicio/cancer/introduccion.pdf>. Consultado noviembre 2010.
2. Suárez M, Michelsen J. El papel del selenio y la vitamina E en la prevención y tratamiento del cáncer de próstata. Rev. costarric. salud pública, (2004); 13(24):1-14. Disponible en: http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?pid=S1409-14292004000100001&script=sci_abstract Consultado noviembre 2010.
3. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU., Institutos nacionales de Salud, Instituto Nacional de Cáncer, 2004. Disponible en: <http://salud.nih.gov/noticias/prensa/0602.asp>. Consultado noviembre 2010
4. Ministerio de Salud, Reglamento para el enriquecimiento de arroz, La Gaceta, Decreto N°30031, 2002.
5. Ministerio de Salud, Reforma al Reglamento para el Enriquecimiento de Arroz, La Gaceta, Decreto N°33124, 2006. Disponible en: <http://www.poder-judicial.go.cr/salaconstitucional/REVISTADIGITAL2009/monopolio.html>. Consultado noviembre 2010.

6. Official Methods of Analysis of AOAC International, Official Method 986.15, 18 th Edition , Revision # 1, 2005 Disponible en: http://www.aoac.org/oma_revision/toc.htm. Consultado noviembre 2010.

7. Varian Instruments at Work, An automatic Vapor generation Accessory for Atomic Absorption Analysis, Number AA-38, 1983. Disponible en: <http://www.54pc.com/upload/20091110134400.pdf>. Consultado noviembre 2010.

8. Greenfield Y, Southgate DE. Datos de composición de alimentos. (2 a Ed. en español). Roma:FAO : 2003. Disponible en: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/y4705s/y4705s.pdf>. Consultado noviembre 2010.

9. Ramiro M. Determinación de selenio por un método fluorométrico en 100 alimentos seleccionados, Universidad Nacional Autónoma de México / Instituto Nacional de Ciencias Médicas y Nutrición Salvador Zubirán, 2004. Disponible en http://www.pncta.com.mx/pages/pncta_investigaciones_04h.asp?page=04e4. Consultado noviembre 2010.