

ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN CERVEZAS VENEZOLANAS POR ICP-OES

Eunice Marcano, Clara Gómez, Zully Benzo y Jorge Laine*

Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Apartado 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

Recebido em 14/5/09; aceito em 1/10/09; publicado na web em 2/3/10

PRELIMINARY STUDY ON THE DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN VENEZUELAN BEERS BY ICP-OES. The levels of several chemical elements were determined simultaneously in ten different beers of the Venezuelan market by ICP-OES. With the exception of chromium, beer does not provide important amounts of nutritional oligoelements. The average chromium content found (33 µg/L) is higher than one reported for USA's beer (10 µg/L) but smaller than another reported for Brazilian beer (66 µg/L). The average percentage of chromium RDA by beer consumption found for Venezuela (6.3%) is similar to that reported for Belgium (5%). Regarding toxic elements, one of the samples contained an elevated amount of aluminium, probably dissolved from the aluminium can.

Keywords: beer analysis; chromium in beer; ICP-OES.

INTRODUCCIÓN

La importancia de la presencia de metales disueltos en cerveza puede abarcar diferentes aspectos: i) como influyente en la preparación industrial de la misma.¹ Por ejemplo, niveles altos de cobre y cinc pueden interferir negativamente retardando el proceso de producción,² y se ha referido que el hierro acelera el deterioro de la cerveza.³ ii) En el aspecto toxicológico, por la posible presencia de ciertos elementos como el Al, Cd, Pb, Hg, los cuales el organismo humano no puede regular.⁴ iii) En el aspecto nutricional, por la presencia de ciertos elementos referidos como esenciales o oligoelementos tales como Cr, Fe, Mn, Cu, Zn, etc.^{5,6} Estos dos últimos aspectos pueden tener importancia en Venezuela, país que está entre los mayores consumidores de cerveza en el mundo,⁷ siendo el mayor en toda América tal como se refiere en la Tabla 1.

Tabla 1. Mayores consumidores de cerveza (litros *per cápita*, 2005)

1	República Checa	160.5
2	Irlanda	127.4
3	Alemania	109.9
4	Austria	105.8
5	Bélgica	98.6
6	Reino Unido	95.7
7	Dinamarca	92.5
8	Eslovenia	92.4
9	Australia	87.8
10	Venezuela	83.3
11	Estados Unidos	82.8
12	España	82.1
13	Finlandia	81.7
14	Hungría	80.1
15	Nueva Zelanda	77.3

Desde que Schwarz y Merzt probaron que la presencia de cromo es esencial en el cuerpo humano para el metabolismo de la glucosa,⁸ se ha demostrado que la deficiencia de ese elemento puede ser prevenida por una ingesta apropiada del mismo.⁹ El cromo es escaso en

la mayoría de los alimentos, siendo la levadura una de las fuentes más ricas en este elemento.¹⁰ Probablemente el cromo ingresa en la cerveza a través de las materias primas, especialmente de la levadura, y posiblemente también por liberación de cromo de los tanques y tuberías de acero inoxidable durante el proceso de fabricación. La asimilación de cromo por medio de la ingesta moderada de cerveza podría considerarse positiva desde el punto de vista nutricional.¹¹ De hecho, en la revista *Brauwelt*, especializada en cerveza, los beneficios fisiológicos de la misma como bebida luego de la realización de alguna competencia deportiva exhaustiva ha sido reportado.⁶

Se han usado varias técnicas analíticas para determinar cuantitativamente la presencia de elementos importantes en la cerveza, tanto desde los puntos de vista industrial, nutricional y toxicológico.¹²⁻²² La técnica analítica utilizada en el presente trabajo es la espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), la cual permite una precisa determinación de un buen número de elementos con la ventaja de poder realizar análisis simultáneo secuencial, con límites de detección especialmente favorables para elementos refractarios (hasta 1000 veces más bajos que con espectrometría de absorción atómica con llama, FAAS), con interferencias no espectrales pequeñas, y con un rango lineal amplio. Sus principales desventajas son el alto costo de los equipos, el alto ruido de fondo, y las interferencias ocasionadas por las bandas de grupos hidroxilo.

El objetivo de este trabajo es el uso de la técnica ICP-OES para determinar elementos traza nutricionales (Cr, Cu, Fe, Mn, Zn) en cervezas venezolanas, con un énfasis especial en la consideración de este producto como una fuente nutricional de cromo; determinando simultáneamente también otros elementos nutricionales (Ca, K, Mg, Na, P), así como también la posible presencia de elementos potencialmente tóxicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos

Fue usado un espectrómetro simultáneo ICP, marca Perkin-Elmer, modelo OPTIMA 3000, de la Perkin Elmer Corporation, Norwalk, U.S.A.. Para la desgasificación de las cervezas, se utilizó un baño de ultrasonido, marca Cole Palmer modelo 8851 de la compañía Cole Palmer Instrument Company, Chicago, U.S.A..

*e-mail: jlaine@ivic.gov.ve

Reactivos

En este estudio se usó agua ultrapura (18 MΩcm) obtenida de un equipo desionizador marca Millipore modelo Milli-Q de la compañía Millipore Corporation, Billerica, U.S.A.. Los patrones usados para la cuantificación fueron preparados por dilución de las soluciones multielementales: 11355 ICP *multi element standard* IV de la Merck, Darmstadt, Alemania, y de N930-218 *multielement atomic spectroscopy standard*, de la Perkin Elmer Corporation, Norwalk, U.S.A.

La incorporación del lantano como patrón interno a muestras y estándares se realizó mediante dilución de la solución de 1 g/L de lantano de la Aldrich Company Inc., Milwaukee, U.S.A..

Muestras

Se utilizaron un total de 10 cervezas, de las cuales 4 estaban enlatadas y el resto en botellas de vidrio; del total 9 eran cervezas rubias tipo Pilsen y 1 denominada ("Cerveza E") era negra. Ocho cervezas eran producidas en Venezuela y 2 eran importadas procedentes de Holanda ("Cerveza D Lata" y "Cerveza D Botella"). Del total de cervezas, 2 estaban contenidas en botellas retornables ("Cerveza B Botella" y "Cerveza F Botella"). Los envases de las cervezas restantes eran desechables. Todas las muestras fueron adquiridas en establecimientos comerciales. Cervezas de la misma marca y tipo pero con diferentes envases están referidas con la misma letra (A, B, etc).

Preparación de las muestras para el análisis

Las cervezas fueron desgasificadas por ultrasonido, para evitar inestabilidad en el plasma, e introducidas directamente en el espectrómetro de ICP. Se trabajó con 5 réplicas de cada muestra.

Procedimiento del análisis

Una vez desgasificadas las cervezas, las mismas (un total de 10) fueron introducidas en el espectrómetro y los elementos fueron determinados cuantitativamente, en forma simultánea por ICP-OES. Los elementos mayoritarios fueron: potasio, calcio, magnesio, fósforo y sodio y los elementos trazas: aluminio, cromo, cobre, hierro, manganeso y cinc. Estos elementos fueron medidos en las longitudes de onda mostradas en la Tabla 2. Pruebas preliminares con el patrón multielemental permitieron verificar que los elementos tóxicos (Cd, Pb y Hg) estaban debajo de los límites de detección (LD) de la técnica en dichas muestras (LD de Cd, Pb y Hg: 1,8; 39,0 y 3,8 µg/L respectivamente).

Para la cuantificación se aplicó el método de calibración externa con estandarización interna para compensar la influencia del etanol. El estándar interno usado fue el lantano, agregado a igual concentración a patrones acuosos y muestras (1,00 mg/L).

El rango de patrones utilizado para los elementos mayoritarios (Ca, Mg, P, Na, K) fue: 0-200 ppm (mg/L) y para los trazas: 0-300 ppb (µg/L).

Se optimizaron automáticamente las condiciones de trabajo del equipo (potencia, flujo del nebulizador y altura de observación) con una rutina del software del equipo (*Directed Search algorithm*). En la Tabla 2 se resumen las condiciones de trabajo de este análisis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las concentraciones de los elementos analizados en las cervezas son mostrados en la Tabla 3. Los errores en los valores de las 5 medidas de cada muestra fueron siempre menores al 5%. Estos resultados no muestran relación uniforme ni con el tipo de

Tabla 2. Condiciones instrumentales y longitudes de onda (λ) utilizadas

Parámetro	Valor
Potencia	1300 Watts
Flujo del nebulizador	0.5 L/min
Flujo del plasma	15 L/min
Flujo auxiliar	2.0 L/min
Velocidad de bomba	1.0 mL/min
Altura de observación	15 mm
Corrección de fondo	Manual
Tipo de nebulizador	Meinhard
Elemento	λ (nm)
Al	396.152
Ca	396.847
Cr	206.149
Cu	324.754
Fe	238.204
Mn	260.569
Zn	213.856
Mg	279.079
Na	589.592
K	766.491
P	213.618
La	379.478

envase (vidrio retornable, vidrio desechable o lata), ni con el tipo o procedencia de cerveza (Pilsen o negra, nacional o importada). En el caso del cromo, el valor promedio de concentración (33 µg/L, Tabla 3), es más alto que el reportado por Anderson y Bryden,¹¹ para cervezas de EE.UU. (10 µg/L), pero más bajo que el reportado para cervezas brasileñas (66 µg/L) por Matsushige y De Oliveira.¹⁶

Los valores de hierro (rango 10 hasta 36 µg/L) y cobre (10 hasta 36 µg/L), fueron aceptables comparándolos con niveles máximos permisibles de 200 µg/L de cada metal encontrados en la literatura.¹³

Aunque se ha mencionado en la literatura,²³ la posible contaminación de ciertos cationes como el sodio por parte de residuos de los detergentes (hidróxido de sodio) usados en la etapa de limpieza de los envases retornables, se puede observar que, tomando el ejemplo de una cerveza enlatada y una embotellada retornable de la misma marca ("Cerveza B Lata" y "Cerveza B Botella", Tabla 3), la concentración de sodio no difiere en forma importante entre estos dos tipos de muestra, por lo que se puede inferir que en este caso los agentes limpiantes no han dejado huella apreciable en estas muestras.

En cuanto al posible riesgo de consumo de algún elemento tóxico (como podría ser el aluminio), se puede generalizar, observando los resultados de los microelementos (Tabla 3), que el riesgo de absorción de elementos tóxicos ingiriendo cerveza puede ser similar o menor que al consumir agua potable. En efecto, una muestra de agua tomada de un bebedero público fue analizada obteniéndose valores de: Al=152 µg/L, Cu=56 µg/L, Fe=130 µg/L, Mn=101 µg/L, Zn=1526 µg/L, Cr < 10 µg/L. El alto contenido de Zn en esta muestra se debe probablemente a las tuberías galvanizadas que normalmente se usan en las conexiones de las aguas servidas. Por otra parte, una muestra de agua mineral comercial, embotellada en plástico, tenía un contenido de Al= 4 µg/L, Zn=52 µg/L, y trazas menores de 10 µg/L para los demás oligoelementos.

Cabe destacar el relativo alto contenido de Al en solo una de las cervezas analizadas: 225 µg/L (muestra D en lata, importada de Holanda), lo cual puede ser debido a la disolución del aluminio de la lata por parte de la cerveza, debido a defectos en la capa plástica de

Tabla 3. Resultados de los análisis ICP-OES

Muestra	Envase	Al ($\mu\text{g/L}$)	Cr ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)	Zn ($\mu\text{g/L}$)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	P (mg/L)
A	L	14	24	24	11	122	10	23	85	69	382	119
A	B	60	17	36	36	142	49	20	85	49	407	137
B	L	10	10	24	16	85	10	18	67	62	357	105
B	B ^R	80	104	10	10	10	67	18	71	62	341	116
C	L	29	41	27	21	59	87	39	54	12	281	81
C	B	82	91	27	26	93	62	40	55	15	255	80
D	L	225	13	26	24	45	28	17	35	13	274	70
D	B	24	10	26	22	63	27	16	40	23	308	76
E	B	10	11	16	30	37	32	24	29	21	223	56
F	B ^R	10	10	69	39	34	26	15	30	23	302	69
Promedio		55	33	23	24	69	39	23	55	35	313	91

L= envase de lata, B= botella de vidrio, ^R= retornable

Tabla 4. Aporte nutricional de la cerveza en Venezuela

Elemento	Concentración ^a mg/L	Aporte de Cerveza ^b mg/día.persona	RDA ^c mg/día persona	% Aporte ^d (promedio)
Cr	0.033	0.0076	0.12	6.3
Cu	0.023	0.0053	2	0.3
Fe	0.024	0.0055	10	0.0
Mn	0.069	0.0159	2	0.8
Zn	0.039	0.0090	15	0.1
Ca	23	5.3	1600	0.3
K	313	72.0	4000	1.8
Mg	55	12.6	400	3.2
P	91	20.9	1000	2.1

^aConcentraciones promedio obtenidas en este trabajo. ^bCantidad que aporta la cerveza en base al consumo diario per cápita en Venezuela (0.23 L/día.persona, calculado de la Tabla 1). ^cMínima cantidad diaria recomendada por el Instituto Nacional de Nutrición, Venezuela. ^dPorcentaje del RDA (*Recommend Daily Allowance*) aportado por la cerveza en Venezuela (Nota: este valor debe ser mucho mayor si se refiere solo a la población que realmente consume cerveza, la cual debe ser una pequeña fracción de la población total).

recubrimiento interior que llevan las latas de aluminio, o a condiciones extremas (elevada temperatura y agitación) durante el transporte y almacenamiento.

Conociendo el consumo *per cápita* promedio diario de cerveza en Venezuela (Tabla 1), el valor promedio de concentración de cromo en las muestras analizadas (33 $\mu\text{g/L}$), y el requerimiento de cromo mínimo recomendado por día para un adulto, 0.12 mg, puede tenerse una idea del porcentaje de ese requerimiento que aportaría el consumo *per cápita* de cerveza. Este aporte (6.3%, Tabla 4) resulta similar al valor reportado por Robberecht *et al.* para el caso de Bélgica (5%).¹⁰ Cabe resaltar en la Tabla 4 que, con la excepción del cromo, la cerveza no aporta nutricionalmente un porcentaje importante de los demás elementos traza analizados, pero sí puede aportar cantidades importantes de algunos de los otros elementos nutrientes (K, Mg, y P).

Es importante resaltar que el valor real de esos porcentajes calculados deben ser considerablemente mayores, teniendo en cuenta que el valor *per cápita* toma en cuenta a toda la población, y sólo una fracción de ésta es la que realmente consume cerveza.

CONCLUSIONES

La determinación en forma simultánea de los niveles de varios elementos químicos en 10 diferentes cervezas del mercado venezolano

por ICP-OES demuestra que, con excepción del cromo, la cerveza no aporta cantidades importantes de oligoelementos nutrientes. El porcentaje del requerimiento dietético recomendado (RDA en inglés) de cromo por el consumo de cerveza en Venezuela es similar al reportado para Bélgica. En cuanto a elementos tóxicos, los resultados sugieren que la probabilidad de encontrar aluminio disuelto en la cerveza es mayor en envases de aluminio que en envases de vidrio.

REFERENCIAS

- Leubolt, R.; Huber, C.; Urban, A.; Puspok, J.; *Mitt. Ost. Getr. Inst.* **1992**, *46*, 80.
- Martins, S. M.; *Como fabricar cerveza*, Editora Ícone: São Paulo, 1987.
- Kaneda, H.; Kano, Y.; Koshino, S.; Ohya Nishiguchi, H.; *J. Agr. Food Chem.* **1992**, *40*, 2102.
- Carter, D. D.; Ferdinandus, Q. ; *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 490.
- Cerutti, G.; Ciappellano, S.; Casartelli, A.; *Imbottigliamento* **1993**, *16*, 69.
- Piendl, A.; *Brauwelt* **1990**, *130*, 370.
- Carroll, C.; *National Geographic* **2006**, *210*, 24.
- Schwarz, K.; Merzt, W.; *Arch. Biochem. Biophys.* **1959**, *85*, 292.
- Jeejeebhoy, K.; Chu, R.; Marliss, E.; Greenberg, J.; Bruce, A.; *Am. J. Clin. Nutr.* **1977**, *30*, 531.
- Robberecht, H.; van Schoor, O.; Deelstra, H. S.; *J. Food Sci.* **1984**, *49*, 300.
- Anderson, R.; Bryden, N.; *J. Agr. Food Chem.* **1983**, *31*, 308.
- Borriello, R.; Sciaudone, G.; *Atom. Spectrosc.* **1980**, *1*, 131.
- Dubiel, L.; *Prz. Fermentacyjny I Owocowo-Warzywny.* **1992**, *36*, 4.
- Finoli, C.; Vecchio, A.; Volonterio, G.; Gigliotti, C.; *Ind. delle Bevande* **1990**, *19*, 1.
- Kuthanova, E.; Cernohorsky, T.; Matrká, M.; *Cesk. Hygiene* **1993**, *38*, 36.
- Matsushige, I.; Oliveira, E.; *Food Chem.* **1993**, *47*, 205.
- Senften, H.; *Brauerei- und Getraenke-Rundschau* **1993**, *104*, 107.
- Sharpe, F. R.; Williams, D. R.; *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **1995**, *53*, 85.
- Wagner, H. P.; McGarrity, M. J.; *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **1990**, *48*, 1.
- Ward, A.; *Elemental analysis of beer using the inductively coupled plasma*, Jarrel-Ash Division, Fischer Scientific Co., 1977.
- Weiner J. P.; Taylor, L.; *J. Institute of Brewing* **1969**, *75*, 195.
- William, D. R.; *Brewer* **1996**, *82*, 102.
- Roesicke, J.; Renkamp, L.; *Brauwelt* **1990**, *130*, 408.