

Análisis comparativo de elementos tóxicos en tabaco mediante técnicas analíticas de fluorescencia de rayos X

Mario Mendoza, Paula Olivera*

Laboratorio de Rayos X, División de Materiales, Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. José Saco km 12.5 - Carabayllo, Lima 6, Perú

Resumen

Se analizaron 6 muestras de distintas marcas comerciales de cigarrillos que son expendidos en el mercado peruano, conjuntamente con dos materiales de referencia certificados por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), mediante la técnica de fluorescencia de rayos X en energía dispersiva. Los resultados obtenidos en el estudio muestran la presencia de elementos tóxicos como Cr, Mn, Fe, Cu y Zn.

Palabras Claves: Tabaco, Caracterización elemental, Fluorescencia de Rayos X

Comparative analysis of toxic elements in snuff by analytical techniques of X-ray fluorescence

Abstract

Six samples of different commercial brands of cigarettes expended in the Peruvian market have been analyzed along with two IAEA certified reference material using the technique of X-ray fluorescence energy dispersive. The results obtained in the study showed the presence of toxic metals such as Cr, Mn, Fe, Cu and Zn.

Keywords: Cigarette, Elemental characterization, X-Ray Fluorescence

1. Introducción

En los últimos años, a nivel mundial se han desarrollado diversos estudios para determinar la presencia de metales pesados e isótopos radioactivos, tanto en el humo como en la matriz del cigarrillo. Debido al incremento de consumo de tabaco en el Perú[1], el presente estudio tiene como objetivo identificar la concentración de elementos traza en muestras de 6 marcas comerciales de cigarrillos que son comercializados en el Perú, para compararlos con los resultados presentados por la University of Kentucky Tobacco and Health Research Institute[2], donde se elaboró un cigarrillo estándar, IRI, que sirve como referencia para los investigadores del mundo.

Es ampliamente conocido que las hojas de tabaco contienen en su composición elemental metales pesados[3] formando sustancias tóxicas potenciales que se aspiran al inhalar el humo[4], de ahí que el tabaco está asociado con el riesgo de cáncer de pulmón y otras enfermedades[5]; sin embargo, las implicancias sobre la salud están fuera del alcance del presente trabajo.

El análisis por fluorescencia de rayos X dispersivo en energía es una técnica bien establecida para la determinación multielemental en diversos tipos de matrices, entre ellos las hojas de vegetales[6] por lo que hemos considerado como la adecuada para nuestro propósito.

2. Parte experimental

2.1 Selección y preparación de muestras

Se analizó una muestra de cada una de las marcas de cigarrillo que fueron incluidas en el estudio. Para efectos de este estudio las muestras serán identificadas por la letra inicial de cada marca de cigarrillo.

Se procedió al vaciado del contenido de dos cigarrillos por muestra sobre una luna de reloj y luego secados a 52 °C por 24 horas. Posteriormente, las muestras fueron pulverizadas utilizando un mortero de ágata. Cada una de las muestras fueron colocadas en una matriz de 25 mm de diámetro, para el pastillado se utilizó una prensa hidráulica a una presión de 10 t, por 2 minutos,

*Correspondencia autor: polivera@ipen.gob.pe

obteniéndose pastillas de aproximadamente 1.2 g.

2.2. Irradiación y medición de rayos X

Las pastillas fueron irradiadas con una fuente anular de Cd-109 y analizadas en un sistema modular de espectrometría de rayos X, constituido por un detector semiconductor de Si(Li) de 167 eV de resolución para 5.89 KeV de energía. Para la toma de datos se utilizó el analizador multicanal PCAII *The Nucleus*.

Asimismo, se utilizó el sistema Fluorescencia de Rayos X EPSILON 5, con blancos secundarios como fuentes de excitación y medido en medio de vacío por un sistema de espectroscopia de rayos X de alta resolución, para visualizar los elementos más livianos y los que se encuentran a niveles de trazas.

Tabla 1. Concentración de los elementos medidos y la concentración certificada para el material de Referencia PTXRFIAEA 06 Grass Mixture.

E L E M	Valores Certificados		Valores experimental		Límite Detec. (mg/kg)	Error Relat. (%)
	Conc. (mg/kg)	Desv. Estd. (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	Desv. Estd. (mg/kg)		
K	37769	631	36485	124.2	442	3.4
Ca	5411	121	5411	10.8	280	0
Mn	81.5	3.4	84	1.6	3.6	3
Fe	497	16	573	3.1	3.6	15
Cu	14.7	0.8	14.7	7.8	0.93	0
Zn	82.1	3.4	83.7	2.4	1.3	1.8
Cr	3.7	0.3	1.26	0.5	1.75	<15
Rb	6.3	0.4	6.3	9.2	0.6	-0.8
Sr	7.9	0.5	7.9	6.8	0.6	0.4

2.3. Evaluación de espectros y determinación cuantitativa

La evaluación de espectros y la cuantificación se realizó mediante el análisis cuantitativo simple y con el método de sensibilidad elemental del Quantitative X-Ray Analysis Software – QXAS, Software promovido por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA).

3. Resultados

La determinación de la concentración de los elementos, como potasio (K), calcio (Ca),

cromo (Cr), hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), rubidio (Rb) y estroncio (Sr) en cada una de las pastillas irradiadas se muestra en la Tabla 3.

La concentración obtenida para cada elemento de los Materiales de Referencia y para el análisis de las muestras se indica en las Tablas 1 y 2. Las concentraciones obtenidas en las muestras analizadas son consistentes con los valores certificados, obteniendo un error relativo (ER) entre 1 % y 15 %.

Tabla 2. Concentración de los elementos medidos y la concentración certificada para el material de Referencia IAEA 392 Alga.

E L E M	Valores certificados		Valores Experimentales		Límite Detec (mg/kg)	Error Relat. (%)
	Conc. (mg/kg)	Desv. Estd. (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	Desv. Estd. (mg/kg)		
K	8383	128.8	8015.5	107.4	20.09	-4.6
Ca	2680	67.4	3161	230	280	15
Mn	67.5	0.8	70.3	4	2.50	4
Fe	497	7	413	24.5	1.71	-20
Cu	23.2	0.9	23.4	0.004	0.83	0.9
Zn	128	2	129	1.3	1.1	0.8
Cr	4.6	0.1	5.2	0.5	1.75	12

En general, se puede observar que el error relativo para la mayoría de elementos es menor al $\pm 5\%$ excepto para el Fe y el Cr que oscilan entre 13 y 15 %.

En la Figura 1 se muestra un típico espectro de Fluorescencia de Rayos X de una de las muestras de tabaco, en donde se aprecia las líneas características del K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr.

La Tabla 3 muestra la concentración para cada uno de los elementos de cada marca, la media aritmética (MA) y el Coeficiente de Variación en porcentaje (CV).

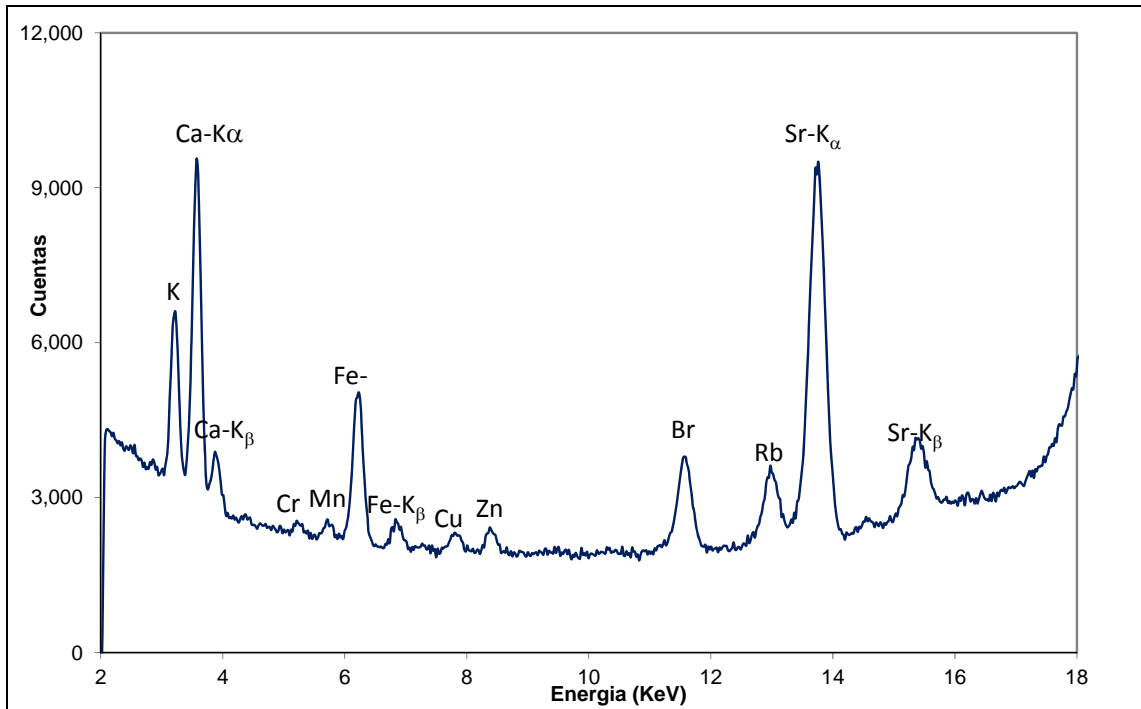


Figura 1. Espectro de una muestra de tabaco con la técnica de fluorescencia de rayos X irradiado con Cd-109.

Tabla 3. Concentración elemental en ($\mu\text{g/g}$) para 6 marcas de cigarrillos en el mercado peruano.

Elemento	A (mg/kg)	B (mg/kg)	C (mg/kg)	D (mg/kg)	E (mg/kg)	F (mg/kg)	A.M ^a (mg/kg)	D.E ^b (mg/kg)	C.V ^c %
K**	2.9±0.26	3.7±0.35	3±0.26	3.5±0.38	3.4±0.3	3.6±0.25	3.4	0.3	0.9
Ca	3 ± 0.2	3 ± 0.2	4 ± 0.2	3 ± 0.2	3 ± 0.2	3 ± 0.2	3	0.4	12.9
Cr	1.6 ± 0.7	1.1±2.8	2.8±0.2	3.1±1.5	3.3±1.9	2.5±0.8	2.4	0.9	3.75
Mn	38±1.9	68±3.7	67±1.0	14±1.4	38±0.6	75±1.0	50	24	0.5
Fe	420±26.8	526±19.9	399±5.1	373±1.1	327±2.0	363±19.4	401	69	0.2
Cu	15 ± 0.7	17 ± 0.7	17 ± 0.3	11 ± 0.5	14 ± 0.9	17 ± 0.5	15	2.4	0.2
Zn	*	*	*	*	*	*	25	2.2	8.8
Rb	25 ± 1.8	29 ± 2.0	17 ± 1.2	22 ± 1.6	14 ± 1.4	27 ± 1.9	22	5.8	0.3
Sr	121.2±8.6	152±11.0	119±8.6	131±9.2	113±8.7	162±11.3	133	19.7	14.8

^a Media Aritmética ^b Desv. Estándar ^c Coeficiente de Variación *Error Relativo mayor al 15%. **% en peso

Tabla 4. Cuadro Comparativo de resultados entre el presente trabajo y los valores referenciales.

Elemento	Presente trabajo (mg/kg)	Referencia [6] (%)	Referencia [7,11] (IRI)(mg/kg)	Referencia [8] (mg/kg)	Referencia [9] (mg/kg)	Referencia [10] (mg/kg)
K**	3.4 ± 0.3	4.06 ± 0.59	3.11	2.07		2.63 ± 0.16
Ca**	3.0 ± 0.4		2.53		3 ± 0.3	2.34 ± 0.15
Cr	2.4 ± 0.9		1.53	0.66		2.67 ± 0.21
Mn	50 ± 24		190	61.2	108 ± 19	87.1 ± 2.6
Fe	401 ± 69		460	175	485 ± 72	670 ± 31
Cu	15 ± 2.4		36		14 ± 3	
Zn	*		33	34.8	41 ± 4	30.9 ± 2.93
Rb	22 ± 5.8		15.5	8.30	20 ± 3	25.4 ± 2.1
Sr	133 ± 19.7		25.6	43.9	130 ± 14	81.1 ± 7.1

IRI: Standard Reference cigarette; **: % en peso; *: no reportado.

4. Discusión

En la Tabla 4 se muestra la comparación entre los valores de las concentraciones obtenidas en muestras de tabaco que se expenden en el mercado peruano y los valores de las concentraciones referenciales internacionales, tal como fueron reportados.

La concentración del potasio analizado tiene un valor promedio 3.4 ± 0.3 %, valor cercano al 3.11 reportado por el IRI [2,11] y está dentro del rango de valores reportados por Martínez *et al.* [7] que va desde 3.74 a 5.03 % para los cigarrillos mexicanos con un valor promedio de 4 ± 0.6 %, un poco mayor en comparación con los cigarrillos chinos (2.07 %)[8] y (2.63 %) de los cigarrillos egipcios [10].

La concentración de calcio fue en promedio 3 ± 0.4 %, valor cercano al 3.03 % reportado por Martínez *et al.* [9], también cercano al 2.53 reportado por IRI [2,11] y un poco mayor al encontrado de 2.34 ± 0.15 % en muestras de tabaco para los cigarrillos egipcios [10]. Coghill *et al.* [4] han reportado una transferencia al humo de un valor menor a 6 $\mu\text{g/g}$.

Los metales potencialmente tóxicos (Cr, Mn, Fe, Cu y Zn) fueron encontrados en las siguientes concentraciones: el promedio de manganeso fue de 50 ± 24 $\mu\text{g/g}$, valor mucho menor a 190 reportado por IRI [2,11] y 108 ± 19 $\mu\text{g/g}$ encontrado por Martínez *et al.* [9], y valores cercanos a los reportados de 61.2 $\mu\text{g/g}$ para los cigarrillos chinos [8] y 87.1 ± 2.6 $\mu\text{g/g}$ para los cigarrillos egipcios [10]. Coghill *et al.* [4] también reportan que la transferencia al humo del manganeso es menor a 6 $\mu\text{g/g}$ para concentraciones similares.

El promedio de hierro fue de 401 ± 69 $\mu\text{g/g}$, valor menor a 460 reportado por IRI [2,11] y a los cigarrillos mexicanos realizados por Martínez *et al.* [9] que es de 485 ± 72 $\mu\text{g/g}$. Los cigarrillos egipcios son los que muestran un valor alto de 670 ± 31 $\mu\text{g/g}$ [10], mientras que los cigarrillos chinos muestran un valor bajo de apenas 175 $\mu\text{g/g}$ [8].

La concentración de cobre fue en promedio 15 ± 2.4 $\mu\text{g/g}$, menor a los 36 reportado por IRI [2,11] y está en el rango de los valores reportado por Martínez *et al.* [9] (17-37 $\mu\text{g/g}$) y cuyo promedio es de 14 ± 3 $\mu\text{g/g}$.

El valor en promedio del zinc fue de 25 ± 2.2 $\mu\text{g/g}$ y no se reporta debido al hecho de que el equipo está dando resultados con errores altos para concentraciones de este elemento.

Todos los metales potencialmente tóxicos identificados tienen valores por debajo del umbral del valor límite para las 8 horas de exposición ocupacional [5]: Mn (5mgm^{-3} en polvo), Fe (5mgm^{-3}), Cu (0.2mgm^{-3}) and Zn (5.0mgm^{-3}).

El promedio del rubidio fue de 22 ± 5.8 $\mu\text{g/g}$ y el del estroncio fue de 133 ± 19.7 $\mu\text{g/g}$. El primero es similar a los valores obtenidos para los cigarrillos mexicanos [9] y egipcios [10], pero mayores que aquellos obtenidos por la técnica INAA para cigarrillos chinos [8] que tienen un valor de 8.3 $\mu\text{g/g}$. La concentración del estroncio fue similar (130 ± 14) a los reportados para los cigarrillos mexicanos [9] y altos comparados con los cigarrillos chinos (43.9 $\mu\text{g/g}$) [8] y (81.1 $\mu\text{g/g}$) de los egipcios [10]. Un estudio hecho desde el punto de vista de polución del medio ambiente sitúa a ambos como “elementos no-críticos”.

De los elementos tóxicos, el cromo en promedio presenta un valor de 2.4 ± 0.9 $\mu\text{g/g}$, valor cercano al de los cigarrillos egipcios [10] cuyo valor es de 2.67 ± 0.21 y ligeramente mayor a los 1.53 $\mu\text{g/g}$ reportados por IRI [2], aunque mucho mayor a los 0.66 $\mu\text{g/g}$ reportados para los cigarrillos chinos [8]. Nadkarni y Ehman [2] reportan una transferencia al humo del 1.74 %.

La variación en la composición elemental de los cigarrillos comerciales se explica teniendo en cuenta los diferentes procesos de sembrío (tipo de suelos, uso de fertilizantes y pesticidas, agua de riego, etc.), cosecha y al proceso de manufactura de cada fabricante.

El riesgo proviene de la inhalación, por lo que se ha considerado importante señalar los niveles de transferencia del tabaco al humo [4], que aumenta en función a la cantidad de cigarrillos que se consume.

5. Conclusiones

Las concentraciones de los elementos presentes en el tabaco de los cigarrillos que se comercializan en el mercado peruano están dentro de los rangos reportados por las referencias. También se ha encontrado que

los valores medidos en el laboratorio mediante la Técnica de Fluorescencia por Rayos X, son consistentes con los valores certificados de las concentraciones en los Materiales de Referencia del OIEA.

6. Bibliografía

- [1] Pinillos L, Quesquén M, Bautista F, Poquioma E. Tabaquismo: un problema de Salud Pública en el Perú. *Rev. Peruana Med. Exp. Salud Pública*. 2005; 22(1):64-66.
- [2] Nadkarni RA, Ehman WD. Further analysis of University of Kentucky reference and alkaloid series cigarettes by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1970; 4:325-335.
- [3] Mench MJ. Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agric. Ecosyst. Environ.* 1998; 67:175-187.
- [4] Coghill EC, Hobbs ME. Transfer of metallic constituents of cigarettes to the main stream smoke. *Tob. Sci.* 1957; 1:68-73.
- [5] Amdur MO, Doull J, Klassen CD. *Casarett and Doull's toxicology: The basic sciences of poisons*. Pergamon Press, New York; 1991. p. 623-680.
- [6] Van Grieken R, Markowicz A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. 2nd Edition; 2002.
- [7] Martínez T, Navarrete M, Cabrera L, Juárez F, Ramos A, Vázquez K. K-40 and potassium concentrations found in tobacco samples from Mexican cigarettes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007; 73:569-572.
- [8] Iskander FY. Multielement determination in Chinese Cigarette brand. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 1992; 159 (1):105-110.
- [9] Martínez T, Lartigue J, Zarazua G, Avila-Perez P, Navarrete M, Tejada S. Application of the total reflection X-ray fluorescence technique to trace elements determination in tobacco. *Spectrochimica Acta Part B*. 2008; 63:1469-1472.
- [10] Iskander FY. Neutron activation analysis of an Egyptian cigarette and its ash. *J. Radioanal. Chem. Articles*. 1985; 89(2):511-518.
- [11] Nadkarni RA. Some considerations of metal contents of tobacco products. *Chem. Ind.* 1974; 7:693-696.