

Toxicidad de la plastilina en función de su contenido de Cd, Cr, Pb, Ti, V, Fe y Mn. Posibles riesgos de su uso en Educación Preescolar

Modelling Clay's Toxicity as a function of its Cd, Cr, Pb, Ti, V, Fe and Mn content. Possible risk of its use in Pre-school education

José Ramón Domínguez V
jrdomin@usb.ve

Ana María Varela E
anamariavarela@gmail.com

José Alvarado Durán
jalvar@usb.ve

Universidad Simón Bolívar

RESUMEN

La plastilina es un material sintético que utilizan niños en educación pre-escolar. Su coloración se debe fundamentalmente a la utilización en su fabricación de óxidos metálicos como óxidos de cromo, de aluminio, de hierro, de titanio. Entre sus componentes podrían encontrarse los siguientes metales tóxicos Cd, Cr, Fe, Mg, Pb, Ti y V. Se determinó, por espectroscopia de absorción atómica con llama y con horno de grafito, la presencia o ausencia de los metales antes mencionados. Se analizaron dos marcas comerciales identificadas como A y B. Las muestras fueron digeridas según metodología propuesta en el manual del horno de microondas marca CEM modelo MDS-81D, para muestras de naturaleza similar. Las concentraciones obtenidas están dentro de los rangos permitidos, según las normas que rigen estos valores.

Palabras clave: Toxicidad; Educación preescolar; plastilina; análisis; metales

ABSTRACT

Clay is a synthetic material used by children in pre-school education. Clay colors are primarily due to the use of metallic oxides during its manufacturing process. Therefore, some toxic metals such as Cd, Cr, Fe, Mg, Pb, Ti and V could be found as components of clay. In this work, we describe the analysis of two clay samples, A and B, by means of atomic absorption spectrometry using flame or graphite furnace as atomizers, in order to determine their content of the metals mentioned above. Samples A and B were digested following the methodology proposed in the CEM model MDS-81D microwave oven manual for digestion of samples of similar structure to clay. Results showed that metal concentrations in the two clay samples analyzed are within the limits allowed according to the corresponding regulations.

Key words: *Toxicity; preschool education; clay; Analysis; Metals*

INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que los niños, en sus primeras etapas del conocimiento utilizan la plastilina como objeto para jugar, desarrollar destrezas e imaginar. Debido a la tendencia que existe entre ellos de llevar todo a su boca, hay la posibilidad de que esta sustancia sea ingerida. De allí, la justificación y motivo de preocupación para los padres y maestros para de Dado que ellos no poseen información exacta y precisa acerca de la toxicidad de este material. Es por ello que en este trabajo se trata de establecer la posible toxicidad debido a la presencia de algunos ingredientes que se utilizan durante la fabricación de productos similares. Los metales pesados como Plomo, Cadmio, Cromo, entre otros, constituyen un grave problema por su peligrosidad y perjuicio para la salud, aún en pequeñas cantidades, en especial para los niños en edad preescolar. Los niños tienen su sistema nervioso en pleno desarrollo y pueden ser afectados más fácilmente que los adultos por la presencia de estos metales (Kumar y Pastore, 2007).

Ciertas sales de Cd, Cr, Fe, Mg, Pb, Ti y V se utilizan como pigmentos para dar coloración a las pinturas, mastique, silicón etc, y es posible que

a las plastilinas se les añadan estas sales para dar coloraciones brillantes que la hagan atractiva como material de juego y como material didáctico, especialmente para los niños. Los metales existentes en este tipo de materiales podrían desprenderse fácilmente si el material se somete a procesos de lamer, masticar e ingerir (Orkun y Koklu, 1998). En caso que las plastilinas contengan metales, la concentración de los mismos puede ser determinada, entre otras técnicas, mediante absorción atómica ya sea con horno de grafito o con atomización a la llama dependiendo del metal y de su concentración en la plastilina. Para esta determinación es necesario llevar la muestra de plastilina a solución, lo cual puede lograrse mediante métodos convencionales o mediante métodos que impliquen calentamiento con microondas. Esta última alternativa posee grandes ventajas en cuanto a rapidez, eficiencia, menor uso de reactivos y menor posibilidad de pérdida de analitos volátiles tales como el Pb y el Cd. En este trabajo se trata de establecer los niveles de concentración de los elementos mencionados y así poder inferir sobre el potencial daño a la salud que podría ocasionarse en los niños que manipulan este tipo de material. De acuerdo a Atomic Absorption Spectrometry In Occupational and Environmental Practice (Salev, 1995), los niveles promedio de concentración en material biológico (suero, plasma, orina y otros tejidos) en personas no expuestas son los siguientes (ver Cuadro 1)

Cuadro 1. Niveles promedio reportados para fluidos y tejidos biológicos humanos, tomado de Salev (1995)

Elemento	Concentración $\mu\text{g L}^{-1}$	Matriz
Cr	< 1,0	Plasma/Suero, Orina
Pb	< 1,0	Plasma/Suero, leche
Ti	2,11 – 7,92	Suero
V	< 1,0	Sangre/Suero, Orina
Cd	< 1,0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Tejidos biológicos sólidos
Fe	Niveles Altos	Pulmones/Sangre
Mg	No Disponible	Sangre

MÉTODO

Los reactivos empleados fueron de calidad analítica y las muestras analizadas adquiridas en forma aleatoria, en los establecimientos que expenden material escolar. Los patrones fueron preparados a partir de la solución madre correspondiente de 1000 mg. L⁻¹ y se realizaron diluciones sucesivas hasta llegar al rango de trabajo deseado.

La digestión de la muestra se realizó vía microondas utilizando un equipo CEM modelo MDS-18 D y se procedió a realizar las lecturas correspondientes usando los equipos que se mencionan a continuación: Para las determinaciones de Cd, Cr, Pb, Ti y V se utilizó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo 5100 PC provisto de un sistema de atomización con horno de grafito de calentamiento transversal y corrector de fondo mediante efecto Zeeman. El contenido de Fe y Mg, cuya concentración se encuentra en el orden de (mg . L⁻¹), fue determinado con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo 460 provisto de un sistema de atomización a la llama. En ambos casos se siguieron las especificaciones indicadas en el manual del equipo Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry (Perkin–Elmer, 1982).

Para la digestión se utilizaron reactivos pro-análisis HNO₃ al 65% Riedel de Häen, HCl al 37% Carlo Erba y Oxido de Lantano pro-análisis marca Merck.

Treinta y seis muestras fueron digeridas mediante la utilización de un horno de microondas marca CEM modelo MDS-81D. Se utilizó la metodología propuesta por el manual para muestras de naturaleza similar, con algunas modificaciones para optimizar la proporción de la mezcla de ácidos a utilizar así como también el tiempo de digestión y la presión de trabajo. Utilizando una de las muestras para estos ensayos, se determinó que 10 mL de la mezcla de HNO₃ (65%) y HCl (37%) en una proporción de 3:1, según lo recomendado por el manual del equipo es lo más conveniente. Un tiempo de digestión de 10 minutos a 60% de la potencia total del horno de microondas de 620 watts produjo soluciones cristalinas

de esa muestra de ensayo aunque con una pequeña capa de grasa que se hizo visible al enfriarse la muestra. Optimizados estos parámetros se procedió a la digestión del resto de las muestras. Transcurrido el tiempo de digestión, se obtuvo una solución transparente, observándose en su superficie la capa de grasa ya mencionada. Se procedió a filtrar para separar la capa de grasa y se recogió el filtrado en un balón de 50 mL, luego se llevó a volumen con agua destilada desionizada.

RESULTADOS

Para la determinación mediante atomización con horno de grafito, GFAAS, se estableció el programa de calentamiento adecuado para cada elemento y se utilizó como modificador de matriz fosfato ácido de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Los volúmenes inyectados de muestra y modificador, así como los programas de calentamiento se muestran en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Condiciones instrumentales para la determinación de Cr, Cd, Pb, Ti y V mediante GFAAS en muestras de plastilina

Elementos	Secado °C/t.s	Secado °C/t.s	Calcinado °C/t.s	Atomizado °C/t.s	Limpieza °C/t.s	µL de muestra	µL de modificador de matriz	µL de diluyente
Cr	110/20	130/30	1500/20	2300/5	2400/2	10	10	0
Cd	110/20	130/30	800/20	1900/5	2400/2	10	10	0
Pb	110/20	130/30	850/20	1700/5	2400/2	10	10	0
Ti	110/20	130/30	1500/20	2500/5	2400/2	5	0	35
V	110/20	130/30	1200/20	2400/5	2400/2	20	0	0

El tiempo efectivo de cada etapa se expresa en segundos usando las siglas (t.s).

Es de hacer notar que para cada análisis se hizo un estudio del porcentaje de recuperación (P.R) para estimar la exactitud de los resultados y se reporta también el límite de detección (L.D) para cada elemento. Obviamente, el análisis de material certificado de referencia habría sido lo más indicado, sin embargo no fue posible obtener el material certificado apropiado, es decir, con matriz similar a la plastilina. Los resultados obtenidos se reportan en el Cuadro 3.

En el mismo, se muestran los resultados de la determinación de Cd, Cr, Fe, Mg, Pb, Ti y V en muestras A y B de plastilina. La concentración de Cd y Cr en las muestras analizadas fue no detectable (ND). Las concentraciones de Fe y Mg están expresadas en mg.g⁻¹. Las concentraciones de Pb, Ti y V están expresadas en µg.g⁻¹. Cada resultado está acompañado con su respectiva desviación estándar relativa.

Cuadro 3. Resultados obtenidos con su correspondiente desviación estándar

Muestras		Fe*	Mg*	Pb**	Ti**	V**
Blanca	A	2,0 ± 0,1	96,0 ± 3,0	N.D	158,0 ± 4,0	4,4 ± 0,4
	B	2,2 ± 0,2	73,0 ± 7,0	1,8 ± 0,7	317,0 ± 27,0	3,5 ± 0,2
Azul	A	2,1 ± 0,1	82,0 ± 6,0	1,1 ± 0,1	102,0 ± 10,0	3,2 ± 0,4
	B	2,2 ± 0,1	90,0 ± 7,0	1,2 ± 0,2	73,0 ± 10,0	3,4 ± 0,3
Amarilla	A	2,1 ± 0,1	50,0 ± 13,0	0,8 ± 0,3	87,0 ± 9,0	3,7 ± 0,2
	B	2,3 ± 0,1	100,0 ± 8,0	0,9 ± 0,4	170,0 ± 3,0	2,9 ± 0,1
Verde	A	2,2 ± 0,1	87,0 ± 7,0	N.D	59,0 ± 3,0	3,1 ± 0,1
	B	2,3 ± 0,1	109,8 ± 0,4	N.D	71,0 ± 8,0	1,8 ± 0,6
Roja	A	2,2 ± 0,1	80,0 ± 2,0	1,6 ± 0,5	44,0 ± 4,0	3,1 ± 0,4
	B	2,3 ± 0,1	103,0 ± 6,0	N.D	46,0 ± 5,0	N.D
Marrón	A	2,2 ± 0,3	61,0 ± 7,0	N.D	78,0 ± 5,0	2,8 ± 0,5
	B	4,4 ± 0,1	65,0 ± 2,0	2,0 ± 0,3	45,0 ± 8,0	N.D
P.R (%)		96,0 ± 4,0	99,0 ± 9,0	89,0 ± 0,5	89,0 ± 14,0	87,0 ± 8,0
L.D (mg.L ⁻¹)		0,30	0,01	0,00095	0,50	0,001

Determinación de Cadmio y Cromo

En cuanto a la determinación de Cd y Cr no se obtuvo señal para estos elementos. El límite de detección de la técnica utilizada es 0,09 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Cd y 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Cr. El hecho que estos elementos no hayan sido detectados, aún a estos bajos niveles, es un hallazgo positivo dado que ambos están considerados entre los elementos más tóxicos del grupo estudiado.

Determinación de Plomo

Según se observa en el Cuadro 3, sólo tres de las submuestras de la muestra A indicaron presencia de Pb, mientras que en las submuestras de la muestra B, cuatro de ellas indican presencia de este elemento. Cabe destacar que al comparar estos valores con los reportados en el Cuadro 1, la concentración de Pb es igual o mayor en algunos casos a los permitidos en fluidos biológicos (plasma/suero y leche) (Salev, 1995).

Sin embargo, la concentración encontrada está muy por debajo de las concentraciones máximas permitidas para material escolar y juguetes en la legislación mexicana que es de 600 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (NOM-015/-SCFI/SSA-1994), Adicional a lo anterior se debe considerar lo siguiente: si los niños ingieren plastilina, este tipo de material, la acumulación del plomo contenido en este producto puede ser importante dado que, como ya se dijo, su organismo está en etapa de crecimiento y su capacidad excretora no es suficientemente eficiente. En todo caso, si se sospecha de intoxicación con plomo, es conveniente realizar un examen de sangre para determinar los niveles del metal en plasma/suero con la finalidad de determinar si su concentración está dentro de los niveles permisibles de acuerdo al Cuadro 1.

Determinación de Titanio

Según el Cuadro 3, la concentración de Ti en la mayoría de los casos para ambas marcas es más alta que la de los otros elementos determinados. Es de hacer notar que la concentración de Ti en las muestras

de color blanco es superior a la de los demás colores. Es notable también que la concentración de este elemento tiene tendencia a ir disminuyendo a medida que se va oscureciendo el color de la plastilina, lo que nos lleva a pensar que el Ti o sus óxidos sean utilizados para dar el color blanco a las plastilinas. El hecho que el Ti se encuentre en mayor proporción en todas las muestras puede obedecer a dos posibles razones: la primera es que el titanio, así como el magnesio forme parte como un componente esencial de la plastilina; y segundo que en todas ellas, se utilice aunque sea un poco de tinte blanco para hacer los colores más brillantes y llamativos a los ojos del niño que sería en todo caso el consumidor final. Si se comparan estos resultados con los reportados en el Cuadro 1, en el cual se reporta un rango de concentración de Ti en el suero entre 11 – 7,92 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para personas no expuestas, podemos observar que las concentraciones de Ti obtenidas para las muestras analizadas son muy altas al compararlas con las del suero sanguíneo. Al igual que en el caso del Pb, es necesario realizar determinaciones de este elemento en el suero sanguíneo si se sospecha que el niño ha ingerido este tipo de material.

Determinación de Vanadio

Las concentraciones de V para las muestras A y B son muy similares exceptuando, los colores rojo y marrón de la muestra B que no contienen dicho elemento. Una comparación de las barras de colores rojo y marrón de ambas muestras evidencia menor brillo e intensidad de estos colores en la muestra B. Posiblemente por la ausencia del metal.

Considerando los valores mostrados en el Cuadro 3, se puede notar que las concentraciones de V para aquellas muestras que contienen el metal, están entre 1,8 y 4,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, valores que están por encima de los reportados para el suero sanguíneo y el plasma, según en el Cuadro 1. Según la Food and Nutrition Board (2005), la máxima ingestión diaria de V, sin que ello represente riesgo para la salud es 1,8 mg. Se concluye entonces que para encontrar un efecto toxicológico importante, un niño debe ingerir por lo menos media barra de plastilina por día, lo cual consideramos que es poco probable.

Determinación de Hierro

Para la determinación de Fe, debido a que su concentración se encuentra en el orden de los mg.L^{-1} se utilizó atomización a la llama (FAAS). Las concentraciones de Fe obtenidas para todas las muestras son muy similares a excepción de las barras de color marrón de la muestra B, cuya concentración de Fe es casi el doble de las demás. Es importante destacar que la muestra B de color marrón es la más oscura de todas las muestras tratadas. Es posible que esta alta concentración de Fe esté relacionada con el intenso color marrón de la muestra. Si comparamos estos resultados con lo indicado en el Cuadro 1, podemos observar que son relativamente bajos ya que en la sangre los valores de Fe son generalmente altos (Salev, 1995). Sin embargo, es importante destacar que el Fe cuando es suministrado en una forma inadecuada puede causar efectos colaterales indeseables (Rodale, 1977).

La forma de suministrar el Fe para el control de algunas enfermedades, como la anemia, debe ser bajo estricta vigilancia médica. Según la Food and Nutrition Board (2005), la ingesta diaria de Fe no debe exceder de los 45 mg por día. Para superar este nivel, un niño debería consumir alrededor de 10 gramos de plastilina por día, esto es aproximadamente una barra, lo cual es también muy poco probable.

Determinación de Magnesio

El Aluminio, Silicio, Titanio y Fósforo, deprimen la señal de Magnesio, este efecto puede ser controlado mediante la adición de Lantano (0,1% como cloruro). Esta adición se hizo a patrones y muestras con la finalidad de controlar esta interferencia (Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin-Elmer, 1982).

Analizando los resultados reportados en el Cuadro 3, se puede observar que las concentraciones de Mg se encuentran entre 50,0 y 110,0 mg.g^{-1} . El Mg es un metal que se encuentra presente en el organismo, pero hay una gran incertidumbre en cuanto a la cantidad que debe suministrarse

en la nutrición. Se conoce que esta presente en los músculos y los huesos y es necesario que sea parte fundamental de la dieta. Se piensa que el 0,05 por ciento del cuerpo esta formado probablemente por magnesio.

Food and Nutrition Board (2005), establece un máximo de ingestión de 350 mg por día, valor que está muy por encima de los encontrados en esta investigación y además por ser el Mg un elemento considerado de baja toxicidad, se considera que este producto no representa ningún riesgo para la salud de los niños.

CONCLUSIONES

Las muestras de plastilina analizadas no contienen Cd ni Cr en concentraciones detectables mediante las técnicas utilizadas. Contienen Fe, Mg, Ti y V. Algunas muestras contienen Pb. Las concentraciones de estos metales en dichas muestras no son lo suficientemente altas como para considerar las plastilinas como un producto tóxico si éste se ingiere en pequeñas cantidades.

Los niveles de concentración de los elementos analizados se encuentran por debajo del valor máximo permitido por los organismos oficiales correspondientes.

En ambas marcas de plastilina, A y B, el color blanco presenta las concentraciones más altas de Ti y V.

Las muestras de plastilina analizadas presentan niveles similares de Pb. La plastilina de color marrón de la muestra B presenta la mayor concentración de hierro.

Obviamente, a pesar de los resultados obtenidos, no se recomienda la ingesta de este producto.

REFERENCIAS

- Institute of Medicine. National Academy Press, Dietary Reference Intakes for energy. Carbohydrate, Fibre, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein and Amino Acids Washington, 1322, 2002.
- Kumar, A. and Pastore, P. (2007). Lead and Cadmium in soft plastic toys, *Current Science*, pp. 93, 818.
- Manual, Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut, United States, Standard Conditions for Cd, Cr, Fe, Mg, Pb, Ti and V. 1982
- NOM-015/-SCFI/SSA-1994, Norma Oficial Mexicana, Seguridad e Información Comercial en Juguetes. Seguridad de juguetes y Artículos Escolares. Límites de biodisponibilidad de metales en artículos recubiertos con pinturas y tintas. Especificaciones químicas y métodos de prueba. 1994.
- Orkun T. and Koklu U. Heavy metal contents of children's colored magazines, painting dyes and colored chalks *Chimica Acta Turcica* 16, 83, 1998.
- Rodale J. I. The Complete Book of Minerals for Health, Chapter V, Rodale Books inc, Emmaus, Penna, United States, 144-149, 1972.
- Tsalev D.L., Atomic Absorption Spectrometry In Occupational and Environmental Health Practice, Chapters IIX, X, XVIII, XX, XXXIX and XL, Vol III, CRC Press, United States of America, 51, 67, 111, 123, 239, and 243, 1995.
- USA. Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fibre, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein and Amino Acids. Institute of Medicine. National Academy Press. Washington, D. C. 2002-2005