

# Metales Pesados en Cerveza Artesanal

## Heavy Metals in Artisanal Beer

López Balladares O<sup>1\*</sup>; Espinoza Montero P.<sup>2\*</sup>, Fernández L.<sup>3</sup>, Montero Jimenez M.<sup>4</sup>, Bonilla Valladares P.<sup>5</sup>

<sup>1,5</sup>Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ciencias Químicas.

email:olopez@uce.edu.ec\*

email:pmbobilla@uce.edu.ec

<sup>2,3,4</sup>Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Escuela de Ciencias Químicas

email:pespinoza646@puce.edu.ec

email:lmfernandez@puce.edu.ec

email:marjorie\_cpp@hotmail.com

**Artículo de Revisión**

**Recibido: enero 2021**

**Publicado: abril 2021**

DOI: <https://doi.org/10.29166/quimica.v7i1.2800>

### CONTENIDO

1. Introducción
2. Métodos de detección de metales pesados
  - 2.1 Detección de metales pesados en cerveza
3. Concentraciones de metales pesados en cervezas artesanales
4. Efectos de metales pesados en la cerveza.
5. Ingesta tolerable y efectos en la salud
  - 5.1. Plomo
  - 5.2. Cobre
  - 5.3. Cadmio
  - 5.4. Hierro
  - 5.5. Zinc
  - 5.6. Cromo
  - 5.7. Aluminio
  - 5.8. Manganeso
  - 5.9. Níquel
  - 5.10. Arsénico
  - 5.11. Cobalto

Sinopsis, /Perspectivas/ Punto de vista

Referencias

### 1. Introducción

La cerveza es una bebida que se obtiene por fermentación de malta. Civilizaciones como los sumerios y mesopotámicos, 10000 ac, fueron los pioneros en nombrar y referirse a este producto en sus escritos.<sup>1</sup>

La cerveza es una de las bebidas más consumidas en el mercado a nivel global, alcanzando un 75%. El principal productor de cerveza es China con 448 millones de hectolitros. A nivel mundial, Europa es el continente con mayor consumo per cápita anual. Los países que lideran la lista de consumo son República Checa con 144 L, Alemania 107 L, Austria 106 L y Polonia 96 L.<sup>2</sup>

La cerveza artesanal tiene su origen a pequeña escala en Reino Unido en la década de los 70, razón por la cual se les conoce como micro cervecería.<sup>2</sup> Esta bebida se fabrica a partir de cebada, lúpulo, levadura y agua; la concentración de alcohol varía

y generalmente es más alta comparada con la cerveza industrial (> 4° gl). Sus componentes

finales son alcoholes, hidratos de carbono no fermentados en forma de dextrinas, vitaminas, minerales, ácidos, fenoles, dióxido de carbono y agua alrededor del 90 %.<sup>3</sup>

La cerveza artesanal ha ido ganando espacio en el mercado nacional e internacional. La mayor parte de la producción de esta cerveza se ha centrado en las micro cervecías, lo cual ha provocado estragos económicos en las grandes industrias tradicionales de cerveza. Un ejemplo es el caso de Budweiser que en el pasado basaba su publicidad en las raíces de la compañía, siendo originarias de una microcervecía, lo cual causó efectos en los productores más grandes.<sup>4</sup> En Ecuador existen cincuenta y cinco (55) micro cervecías registradas en Quito, Guayaquil, Cuenca, Manta, Loja e Ibarra principalmente.<sup>5</sup> El 79,2 % de los ecuatorianos que consume bebidas alcohólicas prefiere la cerveza con respecto al 20,8 % que decide ingerir bebidas destiladas como el ron, vodka, whisky y también vino. Según cifras reveladas en la Encuesta Nacional de Ingresos y Gastos en Hogares Urbanos y Rurales del Instituto Nacional de Estadística y Censos (INEC),<sup>6</sup> desde el 2010 se ha abordado con impulso el emprendimiento de las cervezas artesanales; como ejemplo la "República de la Cerveza" en Guayaquil es un emprendimiento privado que tiene como propósito distinguir e impulsar la degustación de algunas variedades de cerveza.<sup>6</sup>

Uno de los factores que juega en contra de la calidad de una cerveza artesanal es la presencia de metales pesados. Este contaminante pueden provenir de varias fuentes como: la materia prima, el empleo de aditivos que contengan trazas metálicas durante el proceso de fermentación y maduración, y la contaminación proveniente de la

corrosión del equipamiento para la elaboración de la cerveza.<sup>7</sup> Estos metales inducen alteración de las propiedades de envejecimiento prematuro de la cerveza, además de causar posibles daños a la salud de los consumidores.

Los Metales Pesados son elementos químicos que poseen alta densidad (mayor a  $4 \text{ g cm}^{-3}$ ), masa y peso atómico por encima de 20, y son tóxicos en concentraciones bajas. Entre los de gran importancia se pueden citar: Plomo (Pb), cobalto (Co), Estaño (Sn), Cadmio (Cd), Manganeseo (Mn), Zinc (Zn), Hierro (Fe), Mercurio (Hg), Cobre (Cu), Molibdeno (Mo), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Aluminio (Al), Selenio (Se), Vanadio (V), Talio (Tl), Arsénico (As), entre otros.<sup>8,9</sup> El objetivo de la presente revisión es abordar la temática actualizada de la presencia y determinación de metales pesados en cerveza artesanal, puntualizando al final del manuscrito sobre los problemas que pueden acarrear en la salud de los consumidores la presencia de los principales metales que se han reportado como contaminantes en esta bebida.

## 2. Métodos de detección de metales pesados

Entre los métodos más empleados para detectar metales en cerveza, se encuentran: espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS, por sus siglas en inglés),<sup>10</sup> espectroscopia de absorción atómica con llama (FAAS, por sus siglas en inglés),<sup>11</sup> redisolución anódica por polarografía, voltamperometría de redisolución anódica con pulso diferencial (DPASV, por sus siglas en inglés),<sup>11</sup> espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés),<sup>12</sup> espectrometría de emisión óptica de

plasma inducida por microondas,<sup>13</sup> polarografía diferencial de pulsos (DPP, por sus siglas en inglés),<sup>14</sup> espectrofotometría de absorción atómica electro térmica (ETAAS, por sus siglas en inglés),<sup>15</sup> espectrofotometría de absorción atómica con atomización en horno de grafito y corrección Zeeman<sup>16</sup> y métodos espectrométricos de absorción molecular UV-Vis.<sup>17</sup>

## **2.1. Detección de metales pesados en cerveza**

Para cada metal se puede elegir un método de determinación específico que dependerá de la naturaleza y las propiedades del elemento, y de la matriz donde se encuentre dicho metal. Para determinar metales pesados en muestras de cerveza se debe considerar la eficiencia de los procedimientos de digestión como tratamientos de ceniza seca, digestión con ácido nítrico y la desgasificación de la muestra.

En el caso del Fe, la espectrofotometría de absorción molecular UV-Vis con 1,10 fenantrolina, se ha encontrado como método más apropiado para la determinación en la cerveza en comparación con la FAAS. Mientras que esta misma técnica utilizando tiocianato de potasio (KSCN) y ácido sulfosalicílico comparado con FAAS poseen el mismo grado de precisión.<sup>17</sup>

Para la determinación de Cu, Al y Cd en cerveza, se han desarrollado procedimientos mediante espectrometría de absorción atómica electro térmica. Las muestras de cerveza se tratan con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y fosfato diácido de amonio (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) y se inyectan en el horno donde son mineralizadas, con la finalidad de atomizar los metales.<sup>15</sup>

Mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente, durante la producción de cervezas artesanales se ha monitoreado la existencia de metales pesados como Fe, Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr y As. Los resultados mostraron que la materia prima como: agua, malta, lúpulo y levadura, son fuentes de contaminación muy baja ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en Cr, Zn y Cu. Mientras que, la fase de filtración puede generarse el aumento de la concentración de Cd, Zn, Fe y As en la bebida. Cervezas artesanales elaboradas sin la filtración final no presentaron incremento en la concentración de estos metales en el producto.<sup>12</sup>

Mediante espectrometría de emisión óptica de plasma inducida por microondas, se ha determinado Zn, Fe, Cr, Cu, Mn, Co, Ni, Al junto con otros elementos en muestras de cerveza industriales y artesanales, se lograron parámetros analíticos como límite de detección (LOD, por sus siglas en inglés), precisión y exactitud adecuados para el propósito del trabajo.<sup>13</sup>

En Cuenca-Ecuador se ha reportado el contenido de Zn, Cd, Pb y Cu en las cervezas artesanales más consumidas, mediante la técnica de redisolución anódica por polarografía. Las muestras fueron pretratadas mediante desecación, a 100 °C en estufa, se añadió gotas de aceite de oliva para evitar la espuma y se calentó a fuego hasta que se detuvo la hinchazón de la muestra; se calcinó en la mufla a 525 °C hasta obtener cenizas blancas. Para el caso del Pb, 2 de cada 8 clúster estaban fuera de la norma, con un contenido de más de 0,1 mg L<sup>-1</sup>; para el del Zn, 1 de cada 8 clúster analizados sobrepasó la concentración de Zn permitido, según la norma el límite permitido es hasta 1 mg L<sup>-1</sup>; para el caso del Cu, 2 de cada 8 clúster analizados sobrepasaron la concentración de Cu, según la

norma acepta hasta  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . La norma vigente para cerveza no regula el contenido de Cd, razón por la cual para el análisis de los resultados obtenidos de este metal se tomó como referencia la norma brasileña para cervezas; todos los clúster estaban dentro de la norma ya que los contenidos no sobrepasaron los  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>18</sup>

El método de voltamperometría de redisolución anódica (ASV) ha sido utilizado para determinar metales pesados como Cu, Pb y Cd en bebidas de malta sin alcohol. En una investigación de bebidas en Irán se detectaron concentraciones de Cu, Pb y Cd de 0,51, 0,04 y 0,05 mg/100 mL, respectivamente. De acuerdo a la ingesta diaria aceptable (IDA) establecida por los EEUU, los niveles de estos metales se encuentran por debajo del IDA.<sup>19</sup>

La voltamperometría de redisolución anódica asistida por ultrasonido (sono - ASV), ha permitido la detección del contenido total de Cu en cerveza, utilizando electrodos de película fina de mercurio y de carbono vítreo. Para ello, se introduce una sonda de inmersión en una celda de tres electrodos con temperatura controlada, opuesta a un electrodo de trabajo de Nafion cubierto con mercurio, una película de mercurio formada ex situ o un electrodo de carbono vítreo desnudo. Por este método, se requiere un pretratamiento mínimo de la muestra, que consiste en la acidificación de la cerveza con  $\text{HNO}_3$  diluido y la desgasificación con argón. Después de la deposición de Cu sobre el electrodo en presencia de ultrasonido, se emplea una exploración de onda cuadrada para obtener la señal

analítica. En ausencia de ultrasonido, la pasivación de los electrodos por especies orgánicas y las tasas más bajas de transporte de masa impiden la obtención de cualquier señal medible. La limpieza cavitacional *in situ* del electrodo por insonación mantiene la actividad del electrodo. Los niveles de contenido total de Cu en cerveza “Pedigree Bitter”, se encontraron en el rango de 100 a 300  $\mu\text{g}$  de  $\text{Cu}\cdot\text{L}^{-1}$ . Este reporte destaca la validez del método sono-ASV como una técnica electroanalítica útil en medios complicados de medir.<sup>20</sup>

Se ha utilizado voltamperometría de separación por adsorción de pulso diferencial (DPAdSV) para determinar Fe en cervezas. Un método altamente sensible, selectivo, rápido, confiable y económico para el análisis directo de Fe libre en muestras de cerveza “Lager” pálidas, oscuras y sin alcohol. Para ello se utilizó el electrodo colgante de gota de mercurio. El Fe libre en las cervezas oscuras fue más alto que en las cervezas pálidas, que aún es más alto que el contenido de Fe libre en las cervezas sin alcohol. Las Cervezas oscuras presentaron un promedio de  $121 \mu\text{g L}^{-1}$  de Fe, las cervezas pálidas  $92 \mu\text{g L}^{-1}$  y las cervezas sin alcohol  $63 \mu\text{g L}^{-1}$ . El Fe libre en cervezas puede estar relacionado con las mayores cantidades de ingredientes en las cervezas oscuras, como son lúpulo y malta, los cuales poseen cantidades significativas de Fe. La malta oscura se obtiene por extracción con agua caliente lo que causaría probablemente la solubilidad parcial del Fe, aumentando así la concentración en las cervezas oscuras.<sup>21</sup>

**3. Concentraciones de metales pesados en cervezas artesanales**

Resultados en la determinación de metales pesados en cervezas artesanales en algunas investigaciones se muestran en la tabla:

**Tabla1.** Metales pesados de cervezas artesanales. Primera parte.

Método	Información de la cerveza**	Metales						Referencia
		Cr	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	
		µg L <sup>-1</sup>						
Espectrometría de emisión óptica de plasma inducida por microondas	Ciudad Cruz das Almas, Bahía-Brasil	1,0-118,15	< 7-1130	550-2580			16,64-3670,3	13
Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	Cerveza lager / Italia	n.d.*-24,51	n.d.	n.d.-1081,60	n.d.-35,29	n.d.	n.d.	12
Espectroscopia de absorción atómica con llama (FAAS)	Bialystok-Polonia						13,3-85,8	22
Espectrometría de absorción atómica electrotermica (ETAAS)	España				0-1,3		31 – 84	15
Espectrometría de absorción atómica con atomización en horno de grafito y corrección Zeeman	Rural/ Brasil				1,4	32		16
Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS)	Guayaquil-Ecuador				0,32-0,76			10
Espectroscopia de absorción atómica con llama (FAAS)	Quito-Ecuador			8,6 – 44,3		55,2 – 78,5		11
Espectrofotómetro de absorción atómica	Zambia			30-22700		0-500	0-3000	23

\*\* Tipo de cerveza y/u origen. \* no detectado

**Tabla 1.** Metales pesados de cervezas artesanales. Segunda parte.

Método	Información de la cerveza**	Metales				Referencia
		Zn (II)	Cd (II)	Pb (II)	Cu (II)	
		µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	
Redisolución anódica en el polarógrafo	Rubia Compañía /Cuenca-Ecuador	117-1277	21-51	7-28	148-750	18
	Negra Compañía/ Cuenca-Ecuador	382-478	10-19	3-34	95-382	18
	Roja Compañía/ Cuenca-Ecuador	93-347	13-57	9-100	94-297	18
	Rubia Factory/ Cuenca-Ecuador	106-999	29-133	18-34	171-308	18
	Roja Factory/ Cuenca-Ecuador	60-538	14-50	15-64	111-451	18
	Negra Factory/ Cuenca-Ecuador	99-666	0-95	22-58	239-17659	18
Voltamperometría de Redisolución Anódica con Pulso Diferencial (DPASV)	Quito-Ecuador	373,2 – 705,6		44,8 – 274,0		11
Polarografía diferencial de pulsos (DPP) y voltamperometría de separación anódica (ASV)	San Luis Potosí-México			13,2 – 66,4		14
Voltamperometría de separación anódica (ASV)	Cerveza sin alcohol/ Irán	1,34	0,05	0,04	0,51	19

\*\* Tipo de cerveza y/u origen.

\* no detectado

**Tabla1.** Metales pesados de cervezas artesanales. Tercera parte.

Método	Información de la cerveza**	Metales					Referencia
		Al	Fe	As	Mn	Co	
		$\mu\text{g L}^{-1}$					
Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS)	Guayaquil-Ecuador			n.d*- 3,9			10
Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	Cerveza lager - Italia		4,22 - 40,03	n.d.-4.81			12
Espectroscopia de absorción atómica con llama (FAAS)	Bialystok-Polonia		62,4-1199		65,4-277		22
Espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS)	España	90 - 960					15
Espectrometría de emisión óptica de plasma inducida por microondas (ICP-OES)	Ciudad Cruz das Almas, Bahía-Brasil		2,11-73,29			0.08-0.57	13
Espectrofotómetro de absorción atómica (AAS)	Zambia		n.d.-245000				23

\*\* Tipo de cerveza y/u origen.

\* no detectado

En la Tabla 1 primera parte, se pudo identificar seis metales en sus formas totales. El Cr detectado en cervezas artesanales de Brasil por Pires et al.,<sup>13</sup> mediante ICP-OES fue de 118,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ , siendo más alto que el reportado por Passaghe et al.<sup>12</sup> para cervezas de Italia mediante ICP-MS, 24,51  $\mu\text{g L}^{-1}$ .<sup>12,13</sup> En cuanto al Ni se encontró 1130  $\mu\text{g L}^{-1}$  en cervezas artesanales de Brasil por el método de ICP-OES empleado por Pires et al.,<sup>13</sup> mientras que en cervezas de Italia registradas por Passaghe et

al.<sup>12</sup> por el método ICP-MS no se pudo detectar dicho metal.<sup>12,13</sup> El Zn detectado en cervezas artesanales en Quito-Ecuador y Zambia, muestra ser mayor en Zambia hasta una concentración 22700  $\mu\text{g L}^{-1}$  y menor en Ecuador hasta 44,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ .<sup>10,23</sup> El Cd total que se determinó en cervezas artesanales de Italia, España, Brasil y Ecuador, muestra ser mayor en Italia por el método ICP-MS, 35,29  $\mu\text{g L}^{-1}$  y significativamente menor en Ecuador según el registro de Rodríguez<sup>10</sup> mediante el método de GF-AAS, 0,76  $\mu\text{g L}^{-1}$ .<sup>10,12</sup> El Pb total

cuantificado en cervezas artesanales de Italia, Brasil, Ecuador y Zambia muestra ser mayor en Zambia con  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , mediante el método FAAS, y no detectable en Italia por el método de ICP-MS.<sup>12,23</sup> El Cu total que se determinó en cervezas artesanales de Brasil, Italia, Polonia, España, Brasil y Zambia, muestra ser mayor en Brasil por el

En la Tabla 1 segunda parte, se muestra la detección de cuatro iones metálicos. El Zn(II) detectado en cervezas artesanales de Cuenca-Ecuador, Quito – Ecuador, México e Irán, señala una mayor concentración en las cervezas “Rubia Compañía”, registradas por Becerra,<sup>18</sup> en Cuenca-Ecuador por el método de redisolución anódica por polarografía, y menor concentración en cervezas sin alcohol registradas por Sadeghi et al.,<sup>19</sup> en Irán por el método de ASV,  $1277$  y  $1,34 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.<sup>18,19</sup> El Cd(II) detectado en cervezas artesanales de Cuenca-Ecuador, México e Irán, señala una mayor concentración en las cervezas “Rubia Factory” registradas por Becerra<sup>18</sup> en Cuenca-Ecuador, que las cervezas sin alcohol registradas por Sadeghi et al.,<sup>19</sup> en Irán,  $133$  y  $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente por los métodos descritos anteriormente.<sup>18,19</sup> El Pb(II) detectado en cervezas artesanales de Cuenca-Ecuador, Quito-Ecuador, México e Irán, señala mayor concentración en las cervezas registradas por Borja<sup>11</sup> en Quito-Ecuador, por el método de DPASV, y menor concentración en cervezas sin alcohol registradas por Sadeghi et al.,<sup>19</sup> en Irán por el método de ASV,  $274$  y  $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.<sup>11,19</sup> El Cu(II) detectado en cervezas artesanales de Cuenca-Ecuador e Irán, señala una mayor concentración en las cervezas “Negra Factory” registradas por Becerra<sup>18</sup> en respectivamente.<sup>12,23</sup> El As detectado en cervezas artesanales de Guayaquil-Ecuador e Italia, señala

método ICP-OES con  $3670,3 \mu\text{g L}^{-1}$  y no detectable en Italia por el método de ICP-MS.<sup>12,13</sup> Se puede observar una mayor cantidad de estos cinco metales en cervezas artesanales de Brasil y Zambia. Lo cual evidencia que, la fuente de estos metales puede ser diversa y que depende mucho de la localidad de estudio.

Cuenca-Ecuador, que las cervezas sin alcohol registradas por Sadeghi et al.,<sup>19</sup> en Irán,  $17659$  y  $0,51 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente, por los métodos descritos anteriormente.<sup>18,19</sup> Como se puede observar las cervezas sin alcohol analizadas en esta tabla contienen menor concentración de iones metálicos, lo cual induce a corroborar lo descrito por Concon,<sup>24</sup> Robards,<sup>25</sup> Reilly y otros,<sup>26</sup> que el alcohol podría contribuir en la solubilidad de los metales en el proceso extractivo durante la maceración.<sup>24-26</sup>

En la Tabla 1, tercera parte, se muestra la detección de cinco metales. El Al y Mn total detectado en cervezas artesanales de España por Viñas et al.,<sup>15</sup> y de Polonia por Zambrzycka et al.,<sup>22</sup> señalan valores significativos de concentración por los métodos ETAA y FAAS,  $960$  y  $277 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente, mientras que el Co total registrado por Pires et al.<sup>13</sup> en cervezas de Brasil mediante ICP-OES es mínima su presencia,  $0,57 \mu\text{g L}^{-1}$ .<sup>13,15,22</sup> El Fe total detectado en cervezas artesanales de Italia, Polonia, Brasil y Zambia, señala una mayor concentración en las cervezas registradas por Reilly<sup>23</sup> en Zambia por el método de AAS, y menor concentración en cervezas registradas por Passaghe et al.,<sup>12</sup> en Italia por el método de ICP-MS,  $245000$  y  $40,03 \mu\text{g L}^{-1}$ ,

una concentración similar en las cervezas registradas por Rodríguez<sup>10</sup> en Guayaquil-Ecuador

por el método de GF-AAS, respecto a las cervezas registradas por Passaghe et al.,<sup>12</sup> en Italia por el método de ICP-MS, 3,9 y 4,81  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.<sup>10,12</sup>

#### 4. Efectos de metales pesados en la cerveza

La presencia de metales pesados en cerveza, en concentraciones altas desfavorecen el proceso de fermentación porque pueden generar efectos tóxicos para las levaduras.<sup>27</sup>

Se conoce que los cambios de sabor ocurren inevitablemente en la cerveza durante el envejecimiento y depende del tipo de cerveza, de su naturaleza y condiciones de almacenamiento. Un tipo importante de cambio durante el envejecimiento de la cerveza es causado por compuestos carbonílicos aromáticos activos, que pueden formarse por reacciones de radicales.<sup>28</sup>

Según Bamforth y Parsons (1985),<sup>29</sup> los radicales hidroxilos son los intermediarios más importantes en la formación de compuestos aromatizantes envejecidos en la cerveza; ya que, pueden dar paso a la degradación de los componentes orgánicos. Por otro lado, los metales pesados catalizan estas reacciones e intervienen en la formación de radicales de ácidos grasos.<sup>30</sup> Por lo tanto, los iones de metales pesados son de importancia decisiva para el envejecimiento de la cerveza. En este sentido, se conoce, que iones de Fe y Cu tienen una influencia negativa en la estabilidad del sabor de la cerveza. Se reporta que las concentraciones de Cu por debajo de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  causan daños en el producto final. Los orígenes de estos dos metales en la cerveza se dan a partir de materias primas, equipos de elaboración, tierra de diatomeas, entre otros, que ha sido bien investigado como pérdida

durante el proceso de elaboración de granos pelados, producción de levadura y elaboración de cerveza.<sup>31</sup>

Los niveles de Cd en la cerveza pueden ser debido a los residuos de productos agroquímicos utilizados como insecticidas y fungicidas, que contienen Cd; también puede atribuirse, entre otras razones, a la contaminación ambiental en aquellos lugares donde existen complejos industriales cerca de las gramíneas.<sup>32</sup>

Una maceración prolongada a temperaturas muy altas probablemente cause una extracción completa de Cd del mosto; características tecnológicas como el prensado y factores químicos como el contenido de alcohol, acidez del mosto, también podrían causar la extracción de Cd.<sup>24-26</sup> Este efecto se puede atribuir a la gran mayoría de los metales pesados como Fe, Pb, Al, Cr, Mn, Ni, Zn, Co, Cu, entre otros.

#### 5. Ingesta tolerable y efectos en la salud

Existen algunos elementos que son necesarios en la alimentación del hombre denominados como esenciales, sin embargo, se debe analizar cuando estos metales pesados intervienen en dosis elevadas o en la ingesta diaria de los alimentos.

##### 5.1. Plomo

El Pb encontrado en las cervezas puede tener su origen desde el medio ambiente como resultado de actividades humanas tales como liberación industrial, productos químicos desechados incorrectamente o aplicación inapropiada de pesticidas y humos del tráfico<sup>33</sup>.

Este metal no cumple una función esencial. Una persona adulta sin exposición al Pb, puede ingerir a través de la alimentación entre 0,3 y 0,5 mg de Pb por día; este metal es eliminado hasta el 80 % mediante el funcionamiento de los riñones. Si la ingesta diaria supera los 0,6 mg, entonces es capaz de acumularse y causar intoxicación<sup>34</sup>. El Comité Mixto FAO/OMS ha establecido para el Pb una ingesta semanal tolerable provisional (PTWI, por sus siglas en inglés) de 25 µg por kilogramo de peso corporal por semana.<sup>34</sup>

Durante la absorción del Pb en el torrente sanguíneo, éste es transportado por los glóbulos rojos unidos a las proteínas del plasma en un 95% de la fracción circulante del metal, posteriormente el Pb se distribuye al sistema óseo y hacia los tejidos blandos como médula ósea, sistema nervioso central, riñón e hígado.<sup>35</sup> Un procedimiento muy similar ocurre con el resto de los metales pesados.

La presencia de Pb en el organismo interrumpe el metabolismo de la vitamina D y del Ca, además, ocasiona competencia con el Fe y el Ca causando problemas a la salud, éstas son anemia e hipocalcemia respectivamente. Una vez que el Pb ingresa al organismo, el grupo de enzimas que metabolizan los aminoácidos azufrados (metionina y cisteína), lo convierten en PbS.<sup>35</sup> El Pb inorgánico se absorbe, se distribuye, se acumula y se excreta de forma directa, es decir, no se metaboliza. En cambio, el Pb orgánico es transformado a  $Pb_3(PO_4)_2$  y posteriormente a  $Pb_3(PO_4)_4$  el cual posee una solubilidad menor, y por consiguiente no se excreta de igual manera que el Pb inorgánico inicial, aumentando así la concentración y generando la acumulación del metal en el organismo.<sup>35,36</sup>

El envenenamiento agudo por Pb puede causar síntomas como: calambres en el estómago, pérdida de apetito, fatiga, náuseas, vómito, mal humor, dificultad para dormir, dolor de cabeza, dolores articulares, dolores musculares, disminución del deseo sexual, estreñimiento y anemia. El envenenamiento crónico, es decir, a largo plazo, causa efecto perjudicial en varios sistemas, de los cuales los de mayor impacto son el renal, hematopoyético, reproductor y nervioso.<sup>37</sup>

## 5.2. Cobre

El Cu presente en las cervezas puede tener su origen desde la contaminación del equipamiento durante el proceso de elaboración, en la que se genera la deposición del metal a causa de la corrosión del material.<sup>38</sup>

El Cu es un micronutriente esencial que se encuentra presente entre 50-120 mg en la persona adulta. De este total de Cu, el 60 % forma parte del esqueleto, los músculos y la piel, aunque también está presente en algunos órganos como el cerebro y el hígado en los cuales existe mayor concentración.<sup>39</sup> El Cu funciona como componente de varias metaloenzimas que actúan como oxidasas para lograr la reducción del oxígeno molecular.

Nuestra ingesta requerida es de 1000 µg de Cu diariamente. El Cu en cantidades prominentes es capaz de ocasionar daños permanentes a la salud; en niños menores de un año que perciban una ingestión elevada de dicho metal durante catorce días o más puede causar enfermedad al hígado y riñón. En cuanto a la persona adulta el consumo excesivo de Cu puede ocasionar trastornos digestivos entre ellos: calambres estomacales, diarrea, náuseas y vómito.<sup>40</sup>

### 5.3. Cadmio

El Cd al igual que el Pb puede aparecer en la cerveza, por origen de la contaminación ambiental depositado en las semillas de las gramíneas utilizadas para la fabricación de la bebida.<sup>32</sup>

El Cd, no se considera esencial para la vida humana. Lo relevante del Cd son los niveles de exposición, es decir, las vías por las que el Cd ingresa al alimento. Se puede medir Cd en la sangre, la orina, el cabello y las uñas, partes del cuerpo donde se acumula este metal.<sup>41</sup>

En cuanto a la ingestión semanal tolerable en los alimentos, La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria estableció el valor de 2,5 µg de Cd por kg de peso corporal.<sup>42</sup> Los consumos en grandes cantidades desenlazan efectos secundarios, incluyen disfunción renal proteinuria y necrosis de este órgano, hipertensión, daño hepático, toxicidad reproductiva, daño pulmonar si la exposición es por inhalación, y efectos óseos como osteomalacia.<sup>32</sup>

### 5.4. Hierro

La presencia del Fe en la cerveza se le atribuye especialmente a la corrosión del equipamiento utilizado para la producción de la bebida, pero, además, es el resultado de la solubilidad del mineral durante la extracción de la malta oscura al aplicar agua caliente a la materia prima rica en Fe.<sup>21</sup>

El Fe es un mineral esencial que cumple funciones diversas en el organismo tales como la intervención en procesos metabólicos, forma parte de complejos moleculares, es componente de enzimas, participa en la síntesis de ADN al

constituir la enzima ribonucleotido reductasa, cumple funciones de transporte de electrones al tener la capacidad de aceptarlos y donarlos, y también, en el transporte oxígeno por medio de la hemoglobina. El Fe absorbido se utiliza para formar hemoproteínas o a su vez se almacena en forma de ferritina.<sup>43</sup>

La recomendación de ingesta diaria es de 10 a 22 mg día<sup>-1</sup>.<sup>44</sup> El exceso de Fe produce hemocromatosis la cual es una enfermedad causada por la acumulación de Fe, que genera cambios patológicos; los síntomas son astenia, letargia, artralgia, y en etapa avanzada de la enfermedad causa cirrosis hepática, diabetes e hiperpigmentación cutánea.<sup>43</sup>

### 5.5. Zinc

El Zn presente en las cervezas tiene origen similar al del Fe, por lo que maceraciones prolongadas a temperaturas altas puede favorecer al aumento de su concentración.<sup>38</sup>

Es un componente funcional de varias proteínas que contribuyen a la expresión génica y la regulación de la actividad genética. También tiene un papel en la función inmunológica y las citosinas.<sup>45</sup> La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria<sup>46</sup> establece una ingesta diaria tolerable de entre 16,3 y 9,4 mg día<sup>-1</sup> para los hombres y de 12,7 y 7,5 mg·día<sup>-1</sup> para las mujeres.

La intoxicación aguda incluye síntomas como náuseas, vómitos, dolor epigástrico, calambres abdominales y diarrea. La toxicidad crónica dada por ingestas de entre 50 mg día<sup>-1</sup> y 300 mg día<sup>-1</sup> durante largos períodos causan trastornos similares a los de una deficiencia de cobre y se manifiestan

por cambios fisiológicos y bioquímicos como hipocupremia, leucopenia, neutropenia, anemia sideroblástica, disminución de la función de enzimas que contienen cobre, alteraciones del metabolismo del colesterol.<sup>47</sup>

### 5.6. Cromo

El contenido de Cr en la cerveza resulta de la composición de los ingredientes utilizados en el proceso de elaboración de la cerveza y también de fuentes exógenas, desde la contaminación del equipo de la cervecería utilizado para el manejo de la cerveza, incluida la fermentación, acondicionamiento, filtración, carbonatación y material de embalaje.<sup>48</sup>

Mientras que el Cr(III) es considerado esencial, ya que participa en la eficacia de la insulina para la regulación del metabolismo de carbohidratos, lípidos y proteínas, el Cr(VI) puede provocar toxicidad sistémica que se produce por ingestión. Los efectos tóxicos por parte de este Cr(VI) son daño glomerular y tubular, sensibilización cutánea, inflamación de neumocitos, citotoxicidad, acción cáustica directa, e interacción con biomoléculas. Según la International Agency for Research on Cancer (IARC), el ion Cr(VI) es considerado carcinógeno del grupo I, alertando su peligrosidad ya que está asociada por las aberraciones cromosómicas, alteraciones de cromátidas hermanas y reacciones cruzadas en la cadena de ADN.<sup>49</sup>

La EFSA ha establecido una ingesta diaria de Cr(III) tolerable de 300  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de peso corporal.<sup>50</sup> El Cr(VI) al ser carcinógeno por vía oral y, aunque la mayor parte se convierte en la forma trivalente en el estómago, no se puede descartar que una parte

pequeña pase a los intestinos y se absorba. La EFSA ha establecido una dosis de referencia (BMDL10) de 1  $\text{mg kg}^{-1}$  de peso corporal por día por los efectos carcinógenos sobre el intestino.<sup>47</sup>

### 5.7. Aluminio

El Al resultante en la cerveza es causado por la corrosión de los materiales utilizados durante la elaboración de la bebida. Es más crítica su presencia en cervezas envasadas en lata de aluminio durante el tiempo en el que se encuentra almacenada antes de su consumo.<sup>51</sup>

No se conoce que el Al realice una función fisiológica en el organismo humano. La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) establece la ingesta semanal tolerable para un adulto de 60 kg el valor de 1 mg de Al / kg de peso corporal.<sup>52</sup>

Se han descrito efectos neurotóxicos clínicamente relevantes en pacientes en diálisis los cuales mostraban desorientación, deterioro de la memoria y, en etapas avanzadas, demencia.<sup>53</sup>

### 5.8. Manganeso

El Mn presente en cervezas tiene su origen durante el proceso de elaboración de la bebida por la corrosión del material de los tanques de almacenamiento, y otra fuente es originaria en la molienda de las materias primas, pero está presente en niveles aún más altos en el lúpulo que puede ser lixiviado durante la maceración.<sup>54</sup>

El manganeso es un elemento esencial. un cofactor para una serie de reacciones enzimáticas, particularmente aquellos involucrados en la fosforilación, colesterol y síntesis de ácidos grasos

El Instituto Norteamericano de Medicina (IOM) estableció en 2001 una ingesta adecuada de 2,3 mg día<sup>-1</sup> para un hombre adulto, 1,8 mg día<sup>-1</sup> para una mujer adulta.<sup>47</sup>

La toxicidad del manganeso se denomina "manganismo". Es un trastorno neuropsiquiático caracterizado por irritabilidad, dificultad para caminar, alteraciones del habla, y comportamiento compulsivo que puede incluir correr, pelear y cantar.<sup>55</sup>

### 5.9. Níquel

El Ni aunque se encuentra en las materias primas en cantidades traza, es posible aumentar la concentración en la cerveza por la contaminación durante el almacenamiento y transporte a través del contacto de la bebida con el equipo, los tanques y el empaque.<sup>38</sup>

Es esencial en pequeñas cantidades. La EFSA (2015) estableció la ingesta diaria tolerable de 2,8 mg de Ni / Kg de peso corporal, aunque ese valor podría no ser lo suficientemente protector para los individuos sensibilizados al Ni.<sup>56</sup>

El Ni es un conocido hematotóxico, inmunotóxico, neurotóxico, genotóxico, tóxico para la reproducción, tóxico pulmonar, nefrotóxico, hepatotóxico y cancerígeno. Puede causar la formación de radicales libres en varios tejidos, lo que conduce a diversas modificaciones en las bases del ADN, aumenta la peroxidación de lípidos y alteración del homeostasis del calcio y sulfhidrilo.<sup>57</sup>

### 5.10. Arsénico

La presencia de As en la cerveza se debe principalmente a la contaminación por aplicación de pesticidas durante la agricultura de la gramínea utilizada para la fabricación de la bebida. Otra fuente de contaminación es la tierra de diatomeas, la cual es utilizada para eliminar levadura, lúpulo y otras partículas durante el proceso de filtración.<sup>10,12</sup>

El Grupo Científico de Contaminantes de la Cadena Alimentaria (CONTAM) de la EFSA (2009) establece la ingesta semanal tolerable provisional (ISTP) de 15 mg kg<sup>-1</sup> de peso corporal. El As provoca síntomas gastrointestinales, graves alteraciones del sistema cardiovascular y sistema nervioso central, y eventualmente muerte. En los individuos supervivientes, puede observarse melanosis, hemólisis, encefalopatía, hepatomegalia, polineuropatía y depresión de la médula ósea.<sup>58</sup>

### 5.11. Cobalto

El Co al igual que varios metales descritos con anterioridad puede migrar por corrosión desde el material de los equipos hasta la cerveza.<sup>38</sup>

El Co es esencial para la formación de la vitamina B-12. La ingesta media de Co de los adultos es de 5-8 µg día<sup>-1</sup>. Aún no se ha establecido una cantidad diaria recomendada (RDA) segura para el Co.<sup>59</sup>

Concentraciones elevadas puede provocar efectos adversos como cardiomiopatía y problemas de visión o audición.<sup>60</sup>

### **Sinopsis/perspectiva/punto de vista**

De los métodos aplicados para la cuantificación de metales pesados en cerveza artesanal, existe un predominio de los espectroscópicos. Sin embargo, las técnicas electroquímicas aparecen como una alternativa versátil y económica con alta sensibilidad, para la determinación de Zn (II), Cd (II), Pb (II) y Cu (II), con posibilidad de aplicar su cobertura. ICP-MS es la más utilizada debido a que puede discriminar isótopos, además de sus límites de detección muy bajos (menores a  $10^{-6}$  mg L<sup>-1</sup>). Este método requiere de equipamiento muy caro y sofisticado, y su ventaja es que permite cuantificar un amplio número de metales como: Cr, Ni, Zn, Pb, Al, Fe, Cd, Cu, As y Mn.

En esta revisión se han abordado algunos métodos, sin embargo quedan muchos estudios por hacer en matriz de cerveza artesanal, algunos de ellos ya se han aplicado en alimentos, como el reportado por Guoning & Tieqiu, (1991)<sup>61</sup>, quien cuantificó simultáneas de Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Co, Ni y Mn en alimentos electroquímicamente.<sup>61</sup>

De acuerdo con esta revisión, es evidente que los metales pesados podrían aparecer en cualquier etapa de su elaboración, según la tabla 1, principalmente se han encontrado al Zn, Pb, Fe, Cu, y Cd, de los cuales, el Zn, Fe, y Cu están en mayores concentraciones, los cuales podrían considerarse potencialmente peligrosos para la salud, si su ingesta sobrepasa los niveles tolerables.

Igual que a nivel mundial, la cerveza artesanal representa una bebida en crecimiento en Ecuador, y a diferencia de la cerveza industrial puede atraer mayores riesgos de exposición en metales pesados, debido al poco control sanitario durante su

producción. Finalmente, los autores queremos remarcar que es una necesidad urgente estudiar a profundidad la calidad de la cerveza artesanal, para evitar futuras complicaciones en los consumidores, para ellos invocamos a utilizar tecnologías analíticas baratas y versátiles como son los diferentes métodos electroquímicos, en los casos que sean posible.

### **Conflicto de intereses**

Los autores declaran no tener conflictos de intereses que pudieren haber sesgado los resultados incluidos en el manuscrito.

### **Referencias**

- (1) Ibáñez, P. Guía de la Cerveza en Chile 2013. Deloitte [http://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2014/0108\\_01.html](http://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2014/0108_01.html) (accessed Apr 15, 2020).
- (2) Calvillo, E. La Cerveza Artesanal, una experiencia multisensorial <https://www.mdpi.com/2218-1989/9/11/272/htm> (accessed Mar 20, 2020).
- (3) Cárdenas, H. A. R. Determinación de Parámetros Físicoquímicos para la Caracterización de Cerveza Tipo Lager Elaborada por Compañía Cervecera Kunstmann S.A., Universidad Austral de Chile, Valdivia Chile, 2003.
- (4) Murray, D. W.; O'Neill, M. A. Craft Beer: Penetrating a Niche Market. *Br. Food J.* 2012, 114 (7), 899–909. <https://doi.org/10.1108/00070701211241518>.
- (5) Jimenez, M. En Ecuador existe 70 cervecerías artesanales. El telégrafo <https://www.eltelegrafo.com.ec/noticias/econo>

- mia/8/en-ecuador-existen-70-cervecerias-  
artesanales (accessed Sep 19, 2020).
- (6) Jimenez, M. Salud y feliz Día de la Cerveza. El Telégrafo. <https://www.eltelegrafo.com.ec/noticias/sociedad/6/cerveza-diainternacional-consumo-ecuador> (accessed Feb 4, 2020).
- (7) Pohl, P. Metals in Beer. In *Beer in Health and Disease Prevention*. Div. Anal. Chem. Fac. Chem. Wroclaw Univ. Technol. 2009, 349–358. <https://doi.org/doi.org/10.1016/B978-0-12-373891-2.00033-X>.
- (8) Concon, J. M. Heavy Metals in Food. In: *Food Toxicology, Part B: Contaminents and Additives*. N. Y. Dekker 2009, 3 (4), 1043–1045.
- (9) Londoño Franco, L. F.; Londoño Muñoz, P. T.; Muñoz Garcia, F. G. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana. *Bioteología En El Sect. Agropecu. Agroindustrial* 2016, 14 (2), 145. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153).
- (10) Rodríguez Uzho, X. A. Contaminación por arsénico y cadmio en cervezas artesanales que se expiden en la ciudad de Guayaquil, Ecuador., Universidad de Guayaquil, Guayaquil, 2020.
- (11) Borja Vera, R. A. Determinación de Pb(II), Zn(II) en cervezas artesanales de Quito, mediante Voltametría de Redisolución Anódica, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, 2019.
- (12) Passaghe, P.; Bertoli, S.; Tubaro, F.; Buiatti, S. Monitoring of Some Selected Heavy Metals throughout the Brewing Process of Craft Beers by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Eur Food Res Technol* 2015, 17. <https://doi.org/10.1007/s00217-015-2445-7>.
- (13) Pires, L. N.; de S. Dias, F.; Teixeira, L. S. G. Assessing the Internal Standardization of the Direct Multi-Element Determination in Beer Samples through Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 2019, 1090, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.033>.
- (14) Zapata-Flores, E. D. J.; Gazcón-Orta, N. E.; Flores-Vélez, L. M. A Direct Method for the Determination of Lead in Beers by Differential Pulse Polarography-Anodic Stripping Voltammetry. *J Mater Env. Sci* 2016, 7 (12), 4.
- (15) Viñas, P.; Aguinaga, N.; López-García, I.; Hernández-Córdoba, M. Determination of Cadmium, Aluminium, and Copper in Beer and Products Used in Its Manufacture by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J. AOAC Int.* 2002, 85 (3), 736–743. <https://doi.org/10.1093/jaoac/85.3.736>.
- (16) Soares, L. M. V.; Moraes, A. M. M. de. Lead and Cadmium Content of Brazilian Beers. *Ciênc. E Tecnol. Aliment.* 2003, 23 (2), 285–289. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612003000200031>.
- (17) Dobrinas, S.; Soceanu, A.; Gheorghiu, C. B.; Tanase, M. Comparative Methods Applied for the Determination of Total Iron from Beer Samples. *Ovidius Univ. Ann. Chem.* 2010, 6.
- (18) Becerra Delgado, J. M. Determinación de metales en cervezas, Universidad del Azuay, Quito, 2014.
- (19) Sadeghi, N.; Jodakhanlou, M.; Oveisi, M. R.; Jannat, B.; Behzad, M.; Hajimahmoodi, M. Determination of Zinc and Copper Micronutrients and Lead and Cadmium Contaminants in Non-Alcoholic Malt Beverages by Anodic Stripping Voltammetry. *J Food Safe Hyg* 2017, 3 (3), 6.
- (20) Agra-Gutiérrez, C.; Harcastle, J. L.; Ball, J. C.; Compton, R. G. Anodic Stripping Voltammetry of Copper at Insonated Glassy Carbon-Based Electrodes: Application to the Determination of Copper in Beer. *The Analyst*

- 1999, 124 (7), 1053–1057.  
<https://doi.org/10.1039/a902974e>.
- (21) Sancho, D.; Blanco, C. A.; Caballero, I.; Pascual, A. Free Iron in Pale, Dark and Alcohol-Free Commercial Lager Beers: Free Iron in Commercial Lager Beers. *J. Sci. Food Agric.* 2011, 91 (6), 1142–1147. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4298>.
- (22) Zambrzycka-Szelewa, E.; Nalewajko-Sieliwoniuk, E.; Zaremba, M.; Bajguz, A.; Godlewska-Żyłkiewicz, B. The Mineral Profile of Polish Beers by Fast Sequential Multielement HR CS FAAS Analysis and Its Correlation with Total Phenolic Content and Antioxidant Activity by Chemometric Methods. *Molecules* 2020, 25 (15), 3402. <https://doi.org/10.3390/molecules25153402>.
- (23) Reilly, C. Heavy Metal Contamination in Home-produced Beers and Spirits. *Ecol. Food Nutr.* 1973, 2 (1), 43–47. <https://doi.org/10.1080/03670244.1973.9990315>.
- (24) Concon, J. M. *Food Toxicology. Part A: Principles and Concepts; Part B: Contaminants and Additives.* Marcel Dekker Inc N. Y. Basel 1988, 1013. <https://doi.org/10.1002/food.19880321032>.
- (25) Robards, K.; Worsfold, P. Cadmium: Toxicology and Analysis. A Review. *The Analyst* 1991, 116 (6), 549. <https://doi.org/10.1039/an9911600549>.
- (26) Reilly, C. *Metal Contamination of Food; Applied Science Publishers: Cornell University, 1980.*
- (27) Gigliarelli, P. Noventa por ciento agua. *Revista MASH-Ciencia Cervecera* <https://www.revistamash.com/2017/detalle.php?id=406> (accessed May 14, 2020).
- (28) Hashimoto, N.; Kuroiwa, Y. Proposed Pathways for the Formation of Volatile Aldehydes during Storage of Bottled Beer. *Proc. Annu. Meet. - Am. Soc. Brew. Chem.* 1975, 33 (3), 104–111. <https://doi.org/10.1080/00960845.1975.12007147>.
- (29) Bamforth, C. W.; Parsons, R. New Procedures to Improve the Flavor Stability of Beer. *Res. Dep. Bass PLC 137 High Str. Burton--Trent Engl. DE14 1JZ* 1985, 43 (4), 197–202. <https://doi.org/10.1094/ASBCJ-43-0197>.
- (30) Schaich, K. M. Metals and Lipid Oxidation. *Contemporary Issues. Lipids* 1992, 27 (3), 209–218. <https://doi.org/10.1007/BF02536181>.
- (31) Zufall, C.; Tyrell, Th. The Influence of Heavy Metal Ions on Beer Flavour Stability. *J. Inst. Brew.* 2008, 114 (2), 134–142. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2008.tb00318.x>.
- (32) Mena, C.; Cabrera, C.; Lorenzo, M. L.; López, M. C. Cadmium Levels in Wine, Beer and Other Alcoholic Beverages: Possible Sources of Contamination. *Sci. Total Environ.* 1996, 181 (3), 201–208. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)05010-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)05010-8).
- (33) Hotz, C.; Lowe, N. M.; Araya, M.; Brown, K. H. Assessment of the Trace Element Status of Individuals and Populations: The Example of Zinc and Copper. *J. Nutr.* 2003, 133 (5), 1563S–1568S. <https://doi.org/10.1093/jn/133.5.1563S>.
- (34) Rubio, C.; Gutiérrez, A. J.; Martín Izquierdo, R. E.; Lozano, G.; Hardisson, A. El Plomo Como Contaminante Alimentario. *Rev. Toxicol. Asoc. Esp. Toxicol. Pamplona Esp.* 2004, 21 (2–3), 72–80.
- (35) Rodríguez Rey, A. R.; Cuellar Luna, L.; Maldonado Cantillo, G.; Suardiaz Espinosa, M. E. Efectos nocivos del plomo para la salud del

- hombre. *Rev. Cuba. Investig. Bioméd.* 2016, 35 (3), 251–271.
- (36) Ramírez, A. V. El cuadro clínico de la intoxicación ocupacional por plomo. *An. Fac. Med.* 2013, 66 (1), 57. <https://doi.org/10.15381/anales.v66i1.1352>.
- (37) García-Lestón, J.; Méndez, J.; Pásaro, E.; Laffon, B. Genotoxic Effects of Lead: An Updated Review. *Environ. Int.* 2010, 36 (6), 623–636. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.04.011>.
- (38) Pohl, P. Determination and Fractionation of Metals in Beer: A Review. *Food Addit. Contam. Part A* 2008, 25 (6), 693–703. <https://doi.org/10.1080/02652030701772323>.
- (39) Taboda Lugo, N. El zinc y el cobre: micronutrientes esenciales para la salud humana. *Acta Médica Cent. Cent. Prov. Genética Médica St. Clara Villa Clara Cuba* 2017, 11 (2), 11.
- (40) Dozier, M. C.; McFarland, M. L.; Lesikar, B. J. Problemas Del Agua Potable: El Cobre. *Coop. Tex. Extensión El Sist. Univ. Tex. M* 2006, 1–3.
- (41) Tirado Amador, L. R.; González Martínez, F. D.; Martínez Hernández, L. J.; Wilches Vergara, L. A.; Celedón Suárez, J. N. Niveles de metales pesados en muestras biológicas y su importancia en salud. *Rev. Nac. Odontol.* 2015, 11 (21). <https://doi.org/10.16925/od.v11i21.895>.
- (42) International Cadmium Association. Cadmium Exposure and Human Health. *Cadmium Intake From Foods. Int. Cadmium Assoc.* 2016.
- (43) Toxqui, L.; De Piero, A.; Courtois, V.; Bastida, S.; Sánchez-Muniz, F. J.; Vaquero, M. P. Deficiencia y sobrecarga de hierro. Implicaciones en el estado oxidativo y la salud cardiovascular. *Nutr. Hosp.* 2010, No. 3. <https://doi.org/10.3305/nh.2010.25.3.4583>.
- (44) Cervecera, P.; Clapé, J.; Rigolfas, R. *Alimentación y Dietoterapia*, cuarta edición.; Interamericana Mc Graw-Hill: Madrid, 2004; Vol. 2.
- (45) Mansour, S. A. Heavy Metals of Special Concern to Human Health and Environment. In *Practical Food Safety*; Bhat, R., Gómez-López, V. M., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2014; pp 213–233. <https://doi.org/10.1002/9781118474563.ch12>.
- (46) EFSA. European Food Safety Authority. Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for Chromium. *EFSA J.* 2014, 25.
- (47) Castells-Garralda, V.; Tascón, E. V.; Bosch-Collet, J.; Gómez-Catalán, J.; Llobet-Mallafre, J.; Perelló-Berenguer, G.; Nadal Lomas, M. Elementos Traza En Los Alimentos. Estudio de Dieta Total En Cataluña. *Esp. General. Cataluña Dep. Salud* 2015.
- (48) Farri, R.; Gimino, M. J.; Lagarda, M. J. THE OCCURRENCE OF CHROMIUM IN RAW MATERIALS AND ITS FATE IN THE BREWING PROCESS. *J. Inst. Brew.* 1987, 93 (5), 394–395. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.1987.tb04524.x>.
- (49) Cuberos, E.; Rodríguez, A. I.; Prieto, E. Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia. *Rev. Salud Pública* 2009, 11 (2), 278–289. <https://doi.org/10.1590/S0124-00642009000200012>.
- (50) EFSA. European Food Safety Authority. Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for Manganese. *EFSA J.* 2013, 44.
- (51) Vela, M. M.; Toma, R. B.; Reiboldt, W.; Pierri, A. Detection of Aluminum Residue in Fresh and Stored Canned Beer. *Food Chem.* 1998, 63

- (2), 235–239. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00236-7](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00236-7).
- (52) EFSA. European Food Safety Authority. Safety of Aluminium from Dietary Intake, Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). *EFSA J.* 2008, 1–34.
- (53) Parkinson, I. S.; Ward, M. K.; Kerr, D. N. Dialysis Encephalopathy, Bone Disease and Anaemia: The Aluminum Intoxication Syndrome during Regular Haemodialysis. *J. Clin. Pathol.* 1981, 34 (11), 1285–1294. <https://doi.org/10.1136/jcp.34.11.1285>.
- (54) Porter, J. R.; Bamforth, C. W. Manganese in Brewing Raw Materials, Disposition During the Brewing Process, and Impact on the Flavor Instability of Beer. 4.
- (55) Yoon, S.; Han, S. S.; Rana, S. V. S. Molecular Markers of Heavy Metal Toxicity – A New Paradigm for Health Risk Assessment. 2008, 14.
- (56) Subdirección General de Promoción de la Seguridad Alimentaria. Níquel. Ministerio de Sanidad Servicios Sociales e Igualdad. AECOSAN 2018, 1–3.
- (57) Das, K. K.; Das, S. N.; Dhundasi, S. A. Nickel, Its Adverse Health Effects & Oxidative Stress. *OXIDATIVE STRESS* 15.
- (58) Järup, L. Hazards of Heavy Metal Contamination. *Br. Med. Bull.* 2003, 68 (1), 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>.
- (59) University of Rochester Medical Center Rochester. Cobalt. Health Enciclopedia. Univ. Rochester Med. Cent. Rochester 2020.
- (60) Paustenbach, D. J.; Tvermoes, B. E.; Unice, K. M.; Finley, B. L.; Kerger, B. D. A Review of the Health Hazards Posed by Cobalt. *Crit. Rev. Toxicol.* 2013, 43 (4), 316–362. <https://doi.org/10.3109/10408444.2013.779633>.
- (61) Guoning, F.; Tieqiu, C. H. Simultaneous Determination of Copper, Lead, Zinc Cadmium, Iron, Cobalt, Nickel and Manganese in Food by Square Wave Voltammetry. *Chin. J. Anal. Chem.* 1991, 7 (20).