



Facultad de Veterinaria
Universidad Zaragoza



Trabajo Fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los alimentos

Niveles de plomo en carne de jabalí procedente de la caza.

Levels of lead in wild boar meat from hunt.

Autor/es

Pasqual Almela Monzó

Director/es

Jose Antonio Beltrán Gracia
Jesús Manuel Anzano Lacarte

Facultad de Veterinaria

2018

ÍNDICE

1. Resumen	3
2. Summary	4
3. Introducción	5
4. Justificación y objetivos	10
5. Metodología	
5.1 Búsqueda bibliográfica	11
5.2 Elección de muestras, recogida y almacenamiento	11
5.3 Preparación de la muestra	12
5.4 Análisis de plomo por espectrofotometría de absorción atómica con llama a 217nm	14
5.5 Análisis de plomo por espectrofotometría de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco a 217,8nm	16
5.6 Análisis de cobre por espectrofotometría de absorción atómica con llama	17
6. Resultados y discusión	19
7. Conclusiones	29
8. Conclusions	30
9. Aportaciones en materia de aprendizaje	31
10. Bibliografía	32

1. RESUMEN

La caza es una actividad ocio-deportiva muy extendida en España, de esta actividad se genera carne para su consumo. En los últimos años debido al aumento de la densidad de los animales de caza mayor, provocado mayormente por el abandono del mundo rural, los animales abatidos han ido en aumento, por lo que consecuentemente la ingesta de su carne también. La población que más consume esta carne son los cazadores y su entorno.

Habitualmente los animales son abatidos con munición de plomo, aunque se están estudiando alternativas a esta munición, a día de hoy es la munición mas extendida.

El plomo es un contaminante bioacumulable, es decir que una vez se ha acumulado en el tejido animal es imposible de eliminar, por lo que se si se ingiere un alimento contaminado nos exponemos a una posible intoxicación aguda, o en el caso de ingerir pequeñas dosis frecuentemente a una intoxicación crónica. Los grupos de población más vulnerables son los fetos, bebes y niños.

En este trabajo de fin de grado se analizan los residuos de plomo de 26 muestras de *Sus scrofa* (jabalí) abatidos con munición de plomo, utilizando la técnica de espectrofotometría por absorción atómica con llama. Tras el análisis de las muestras se detecta que efectivamente la munición utilizada deja residuos en la carne, tanto en la zona de impacto del proyectil como en la zona alejada del impacto.

2. SUMMARY

Hunting is a leisure-sport activity widespread in Spain; this activity generates meat for consumption. In recent years due to the increase in the density of large game animals, caused mainly by the abandonment of the rural world, the slaughtered animals have been increasing, so consequently the intake of their meat as well. The population that most consumes this meat are the hunters and their environment.

Usually the animals are killed with lead ammunition, although other alternatives are being studied, today lead ammunition it is the most widespread..

Lead is a bioaccumulative pollutant, meaning that once it has accumulated in the animal tissue it is impossible to eliminate it, so if a contaminated food is ingested we expose ourselves to a possible acute poisoning, or in the case of ingesting small doses frequently to chronic intoxication. The most vulnerable population groups are fetuses, babies and children.

In this end-of-grade project, the lead residues of 26 samples of *Sus scrofa* (wild boar) killed with lead ammunition are analyzed, by flame atomic absorption spectrometry. After the analysis of the samples, it is detected that the ammunition used leaves residues in the meat, both in the area of impact of the projectile and in the area far from the impact.

3. INTRODUCCIÓN

❖ **Carne de caza**

La caza es una actividad ancestral que ha ido evolucionando hasta convertirse en la actualidad en una actividad ocio-deportiva con una gran proyección social, económica, medioambiental, sanitaria y ecológica.

España es un país con gran tradición cinegética, el 80% de la superficie nacional son terrenos cinegéticos (ASICCAZA, 2011).

La actividad cinegética se engloba en dos grandes grupos, caza menor y caza mayor. Según el *Reglamento (CE) nº 853/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, por el que se establecen normas específicas de higiene de los alimentos de origen animal*, se define como caza menor silvestre a la captura de aves de caza silvestres y los lagomorfos que vivan en libertad y la caza mayor comprende la captura de mamíferos terrestres salvajes que viven en libertad y que no entran en la definición de caza menor silvestre, en este grupo es donde se encuentra el jabalí (*Sus scrofa*).

El 56.4% de las capturas de caza mayor en España entre 2001 y 2011 se corresponden a canales de jabalí. Se observa desde el 2001 al 2011 un aumento del número de capturas de jabalí en un 52.68%. (Garrido, 2012), esta tendencia se observa en la Tabla 1.

TEMPORADA	JABALI	VENADO	CORZO	OTROS	TOTAL
2000-2001	117.305	70.873	6.427	13.663	208.268
2001-2002	134.148	71.429	7.942	10.819	224.338
2002-2003	129.887	73.410	10.780	13.178	227.255
2003-2004	141.953	78.214	13.297	13.944	247.408
2004-2005	140.737	69.371	14.436	13.046	237.590
2005-2006	161.525	90.046	17.851	25.666	295.088
2006-2007	187.986	106.157	19.389	20.118	333.650
2007-2008	173.474	101.672	22.011	19.275	316.432
2008-2009	188.552	100.974	23.768	19.495	332.789
2009-2010	207.159	112.252	29.935	24.022	373.368
2010-2011	222.658	130.759	29.975	28.257	411.649
TOTAL	1.805.384	1.005.157	195.811	191.483	3.197.835

Tabla 1. Capturas de caza mayor en España en temporadas 2001-2011. (Garrido, 2012)

La carne de caza es considerada una delicatessen y tiene un elevado valor gastronómico y nutricional. A priori, la carne de caza debe estar libre de residuos (hormonas, medicamentos, etc.), al tratarse de animales de vida libre que se desarrollan en un medio natural, y debe tener una alta calidad sanitaria (Sevillano *et al.*,2018).

En lo que respecta al consumo de carne de caza en España, se destaca que este tipo de carne es consumida frecuentemente por cazadores y sus familias, no estando restringida su ingesta a la temporada de caza dado que las piezas pueden ser congeladas o conservadas como preparados cárnicos secos o embutidos, y consumidas a lo largo de todo el año (Mateo *et al.*, 2011).

En una encuesta realizada a más de 300 consumidores habituales de este tipo de productos se determinó un consumo total medio de carne de caza, per cápita en este grupo de población, de 6,87 kg / persona / año de carne y 8,57 kg / persona / año si se consideran también los productos cárnicos procesados. El consumo de jabalí, individualmente, fue de 1.92 kg / persona / año. (Sevillano *et al.*, 2018)

Actualmente los mercados exteriores son la principal vía de negocio de la carne de caza que se produce en España. (ASICCAZA, 2011)

No obstante, la carne de caza no está exenta de riesgos alimentarios derivados de su propia naturaleza o de la presencia de contaminantes en el medio ambiente.

❖ **Munición**

La munición utilizada más habitual son proyectiles de plomo, ya que presentan una serie de características como son:

- la maleabilidad, ya que ayuda en la fabricación de los proyectiles.
- la densidad, lo que ayuda a estabilizar la bala contra los efectos del viento.

Y lo más importante de todo, es un metal suave, lo que causa que se deforme al impacto con el objetivo, formándose lo que se denomina el champiñón de la bala (Imagen 1). Esto crea una herida más grande y letal con lo que se asegura una muerte rápida del animal capturado.



Imagen 1. Formación del champiñón en la bala

Cuando se caza se pueden depositar pequeños fragmentos de plomo a lo largo de las rutas de entradas de la bala. Estos fragmentos incrustados de plomo metálico son una fuente de exposición dietética de plomo para los consumidores finales de caza silvestre. Esto puede suponer un riesgo importante para la salud (Mateo *et al.*, 2011).

En la práctica el uso de proyectiles de plomo está disminuyendo debido a su toxicidad, de hecho, según el *Real Decreto 581/2001, de 1 de junio, por el que en determinadas zonas húmedas se prohíbe la tenencia y el uso de municiones que contengan plomo para el ejercicio de la caza y el tiro deportivo*, el uso de munición de plomo en humedales está prohibida, ya que los animales acuáticos, así como aves, se contaminan por ingerir los perdigones de plomo. En su lugar se utiliza munición de acero u otras alternativas.

La búsqueda de alternativas está en marcha, como pueden ser proyectiles de cobre, bismuto o tungsteno. En el caso de las balas de cobre, (Imagen 2), aunque se expanden en el animal para facilitar su muerte, no se fragmentan tras el impacto lo que reduce su potencial riesgo de contaminación (Oltrogge, 2009)



Imagen 2. Diferencia interna entre bala de cobre y plomo

❖ **Plomo y efectos sobre la salud**

El plomo es un metal pesado presente en la naturaleza, que es absorbido por el agua y suelo y acumulado por los animales y vegetales. La exposición humana al plomo puede ocurrir a través de los alimentos, el agua, el polvo y el aire. (EFSA, 2010)

Aunque es un contaminante ambiental natural es ubicuo, la ocurrencia es el resultado de actividades antropogénicas como la minería y la fundición, la soldadura, y el uso de municiones de plomo para practicar la caza. (EFSA, 2010)

El plomo es un metal que existe tanto en forma inorgánica como en forma orgánica, en el medio ambiente predomina la forma inorgánica sobre la orgánica, también este primero es el único encontrado en los alimentos. (EFSA, 2012)

El plomo inorgánico está clasificado como probable carcinógeno para el ser humano (IARC-Grupo 2A).

El plomo puede acumularse en el cuerpo, principalmente en el esqueleto. Desde el esqueleto se libera gradualmente de nuevo a la sangre. La vida media del plomo inorgánico en sangre es de 30 días, pero en los huesos permanece entre 10 y 30 años, siendo el sistema nervioso central y el riñón los órganos diana. (EFSA, 2012)

Aunque la toxicidad aguda del plomo es baja, se ha demostrado que la exposición oral crónica al plomo inorgánico afecta a múltiples órganos. Debido a su larga vida media en el cuerpo, la toxicidad crónica del plomo es de gran preocupación. (ELIKA, 2013)

El sistema nervioso central es el principal órgano objetivo de la toxicidad del plomo. En adultos, se ha encontrado que la neurotoxicidad asociada al plomo afecta a la información central de procesamiento y a la memoria verbal a corto plazo, puede causar síntomas psiquiátricos y puede alterar la destreza manual. Hay evidencias que indican que el cerebro en desarrollo es más vulnerable a la neurotoxicidad del plomo que el cerebro maduro y esto es especialmente preocupante, incluso en exposición relativamente baja al plomo. También se ha identificado una asociación entre la sangre y la concentración de plomo, produciendo presión arterial sistólica elevada y enfermedad renal crónica. (EFSA, 2012)

Los grupos de población más vulnerables a los efectos tóxicos del plomo son los fetos, bebés y niños, cuya capacidad de absorción del metal es mucho mayor (50-70%) a la de los adultos, afectándoles principalmente al desarrollo del sistema nervioso central provocando retrasos mentales, alteraciones cognitivas y deficiencias en el aprendizaje. (ELIKA, 2013)

Los límites máximos de contenido de plomo en productos alimenticios están regulados en la Unión Europea por el *Reglamento (CE) nº 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios*, y sus posteriores modificaciones, aunque la carne proveniente de la caza silvestre no se contempla en esta regulación.

❖ **Medidas de control y prevención ante la ingesta de carne contaminada con plomo.**

El plomo es bioacumulable en los animales y los vegetales por lo que no hay ningún tratamiento que elimine el plomo una vez acumulado.

Por ello las medidas preventivas van destinadas a reducir los niveles de plomo en el medio ambiente mediante las reducciones de emisiones de éste al medio ambiente.

En cuanto a la carne proveniente de la caza silvestre, es recomendable buscar una alternativa a la munición de plomo, ya que ésta puede dejar residuos en el animal abatido. Ya que el plomo es un contaminante ambiental e industrial no solo depende de la munición utilizada, sino también del entorno del animal.

Por estos motivos la recomendación como prevención a una intoxicación crónica por plomo es reducir la ingesta de carne proveniente de la caza silvestre, y reducir las emisiones de plomo al medio ambiente provenientes de la industria (Rubio *et al.*, 2004).

4. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

En la actualidad se observa un aumento del consumo de la carne de caza, sobre todo en consumidores finales, debido al aumento de la oferta de ésta por la preocupación del consumidor por adquirir carnes sin medicamentos y lo más natural y sana posible, además del gran valor nutritivo y organoléptico que posee.

La falta de estudios sobre la presencia de plomo en carne de caza mayor debido a la munición utilizada, principalmente de plomo, hace que sea de gran interés incidir en este campo. Por este motivo el **principal objetivo** de este estudio es constatar la posible contaminación de plomo en la carne de jabalí, ya que es una de las más capturadas, y comprobar si hay migración desde las zonas de impacto del proyectil hacia otras zonas más alejadas. Otro de los objetivos de este trabajo es realizar una comparación de los datos obtenidos con la munición de plomo con una de las alternativas que existe en el mercado como son los proyectiles de cobre.

5. METODOLOGÍA

5.1 Búsqueda bibliográfica

Para llevar a cabo este trabajo de fin de grado se realizó una revisión bibliográfica previa de los artículos científicos relacionados con la presencia de plomo en alimentos, la actividad de caza en España, la munición utilizada en la actividad y la presencia de plomo en carnes de caza silvestre.

Para la búsqueda de información se ha utilizado principalmente ScienceDirect, e información obtenida de las diferentes asociaciones de caza de España. También se consultaron otras bases de datos como Dialnet o Alcorze.

El criterio de selección de los artículos ha sido por año de publicación, se han seleccionado principalmente trabajos realizados en los últimos 15 años, procurando que la información utilizada para cada uno de los aspectos del trabajo fuera la más reciente posible.

Las palabras clave y términos, utilizados por separado o conjuntamente, para realizar la búsqueda han sido, tanto en español como en inglés, “caza”, “caza mayor”, “plomo”, “munición”, “análisis”, “consumo”, “metales pesados”, “cobre”, “jabalí”, “*Sus scrofa*”.

5.2 Elección de las muestras, recogida y almacenamiento

Las muestras se obtuvieron a través de una cuadrilla de caza de jabalí de Castellón, la cual cada vez que abatían a un animal se ponían en contacto con el investigador para llevar a cabo la extracción de la muestra.

Este grupo de cazadores usan rifles del calibre 30-06 con munición de plomo, y se les proporcionó munición de cobre del mismo calibre para que abatieran algún animal con esta munición y poder realizar el análisis comparativo.

Para conseguir un muestreo homogéneo, todas las muestras extraídas fueron de animales abatidos con los mismos calibres, ya que dependiendo del calibre varían los pesos y velocidad del proyectil, por tanto, podría aumentar o disminuir la contaminación en la carne.

Una vez el animal abatido fue desollado y con la canal limpia y oreada se procedió a coger una muestra de la zona de impacto del proyectil y otra muestra de una zona más alejada del impacto.

Una vez extraídas las muestras se envasaron en bolsas separadas (zona tiro, zona sin tiro) y se etiquetaron con la especie, el género y la fecha de captura y se almacenaron a -18° C para evitar la degradación de los tejidos previo al análisis

Finalmente, para realizar el estudio se tomaron un total de 26 muestras de carne de 13 animales abatidos con munición de plomo. Y 8 muestras de carne de 4 animales abatidos con munición de cobre.

5.3 Preparación de la muestra

Se procedió inicialmente, a la descongelación de la muestra a temperatura de refrigeración (5°C), tras la descongelación se cortaron las muestras para facilitar su picado. Este picado se realizó con una picadora de cocina.

De cada muestra se pesaron aproximadamente 10g, y se colocaron en crisoles de porcelana. Las pesadas de las muestras A,B,C y D se realizó por duplicado, tanto de la zona con tiro como de la zona sin tiro. Del resto de las muestras solo se realizó una única muestra de la zona de tiro y de la zona sin tiro. (Tabla 2)

ZONA	REFERENCIA MUESTRA	PESO EN CRISOL (g)	
<u>MUESTRAS CON MUNICIÓN DE PLOMO</u>			
ENTRADA PROYECTIL	A1	10,06	10,03
LIMPIO	A2	9,8	10,04
ENTRADA PROYECTIL	B1	10,02	10,29
LIMPIO	B2	10,01	10,82
ENTRADA PROYECTIL	C1	10,14	10,15
LIMPIO	C2	10,1	10,01
ENTRADA PROYECTIL	D1	10,03	10,2
LIMPIO	D2	10,01	10,12

ENTRADA PROYECTIL	E1	10,1
LIMPIO	E2	10,4
ENTRADA PROYECTIL	F1	10,6
LIMPIO	F2	10,8
ENTRADA PROYECTIL	G1	10,4
LIMPIO	G2	10,2
ENTRADA PROYECTIL	H1	10,6
LIMPIO	H2	11,2
ENTRADA PROYECTIL	I1	10,4
LIMPIO	I2	10,6
ENTRADA PROYECTIL	J1	10,3
LIMPIO	J2	9,5
ENTRADA PROYECTIL	K1	10,3
LIMPIO	K2	10,1
ENTRADA PROYECTIL	L1	10,2
LIMPIO	L2	9,9
ENTRADA PROYECTIL	M1	10,5
LIMPIO	M2	10,3
<u>MUESTRAS CON MUNICIÓN DE COBRE</u>		
LIMPIO	CU1	10,77
PROYECTIL	CU2	10,47
LIMPIO	CU3	10,27
PROYECTIL	CU4	10,90
LIMPIO	CU6	9,60
PROYECTIL	CU5	10,4
LIMPIO	CU7	9,8
PROYECTIL	CU8	10,0

Tabla 2. Pesos para calcinar de las muestras.

Tras el pesado, se colocó papel de aluminio encima de los crisoles y se colocaron en una placa calefactora, para a continuación introducirlos en la mufla a 550°C durante una hora para su calcinación.

Al término de la calcinación, se apagó la mufla y se dejaron las muestras en su interior durante dos horas para su estabilización, después se recogieron las cenizas, rascando el crisol con una varilla de cristal en un vaso de precipitados.

A continuación, se procede a realizar la digestión de la muestra añadiendo una mezcla de HCl 6% y HNO₃ 3% al 50/50, hasta enrasar el matraz de 10ml.

Tras el análisis de las muestras A, B, C y D se detectó un problema en la medición debido a la turbidez de la muestra por lo que se optó por realizar un filtrado con papel filtro tras la digestión, previo a la medición.

5.4 Análisis de plomo por espectrofotometría de absorción atómica con llama a 217 nm.

Para la determinación de plomo en las muestras se utilizó la técnica por espectrofotometría de absorción atómica por llama. Para ello se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380.

La longitud de onda a la que se midió la absorbancia de plomo fue de 217,0nm.

El contenido de plomo en las muestras se determinó mediante la metodología de curva de calibrado (Figura 1 y Figura 2).

La medición de las muestras se hicieron en dos tandas, una primera con las muestras A, B, C y D, y una segunda con el resto de las muestras.

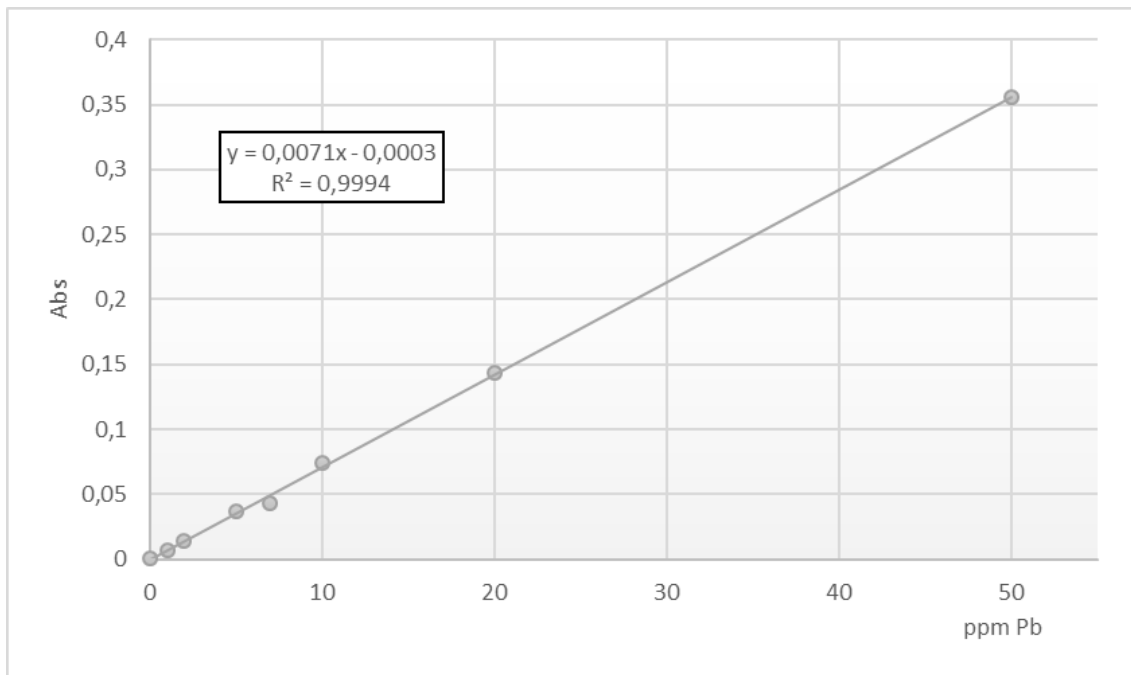


Figura 1. Curva de calibrado de la primera tanda de muestras.

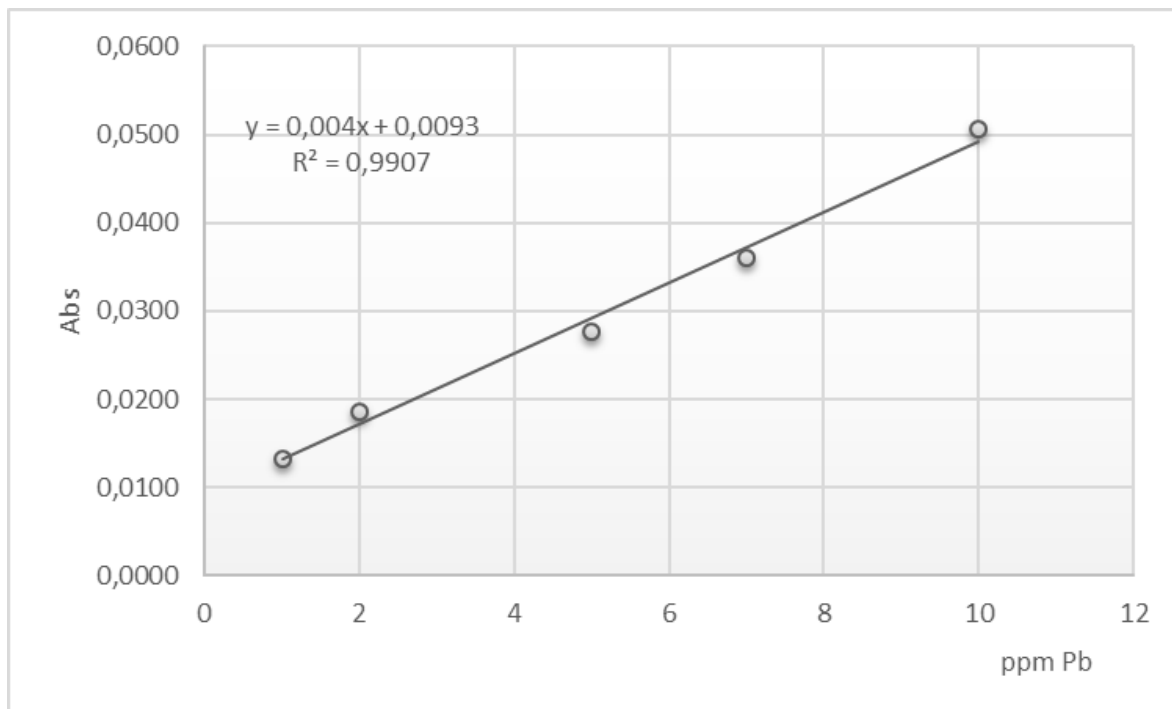


Figura 2. Curva de calibrado de la segunda tanda de muestras.

Tras efectuar la optimización del equipo se midió en primer lugar un blanco, preparado en un matraz de 25ml con 10ml de la mezcla 50/50 de HCl 6% y HNO₃ 3% y enrasado con agua destilada. Tras la medición del blanco se realizaron las medidas de las muestras preparadas. De cada muestra se realizan tres mediciones de ésta y se calculó la media.

Para determinar la concentración de plomo de las muestras analizadas se utilizó la ecuación de la recta de calibración. Conociendo la medida de la absorbancia de la muestra medida se puede calcular la concentración de plomo despejando la ecuación, donde Y es la absorbancia y X la concentración de plomo.

5.5 Análisis de plomo por espectrofotometría de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco a 217,8nm.

Para la determinación de plomo en las muestras se utilizó la técnica por espectrofotometría de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco. Para ello se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380.

La longitud de onda a la que se midió la absorbancia de plomo fue de 217,8nm, con una intensidad de la lámpara de 25 amperios.

El contenido de plomo en las muestras se determinó mediante la metodología de curva de calibrado (Figura 3).

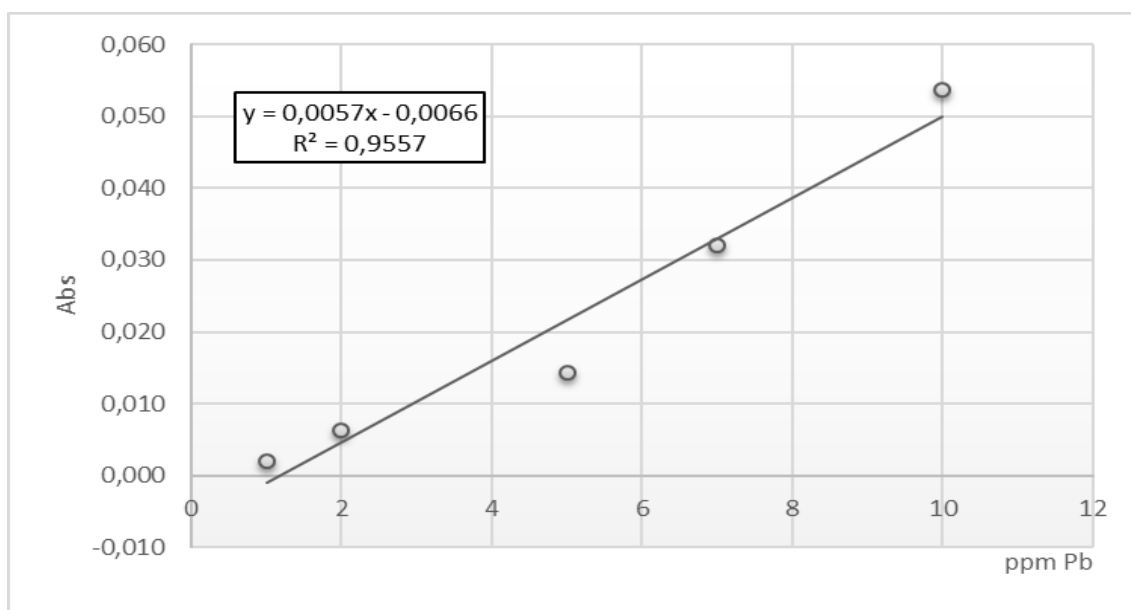


Figura 3. Curva de calibrado con lámpara cátodo hueco a 217,8nm.

Tras efectuar la optimización del equipo se midió en primer lugar un blanco, preparado en un matraz de 25ml con 10ml de la mezcla 50/50 de HCl 6% y HNO₃ 3% y enrasado con agua destilada. Tras la medición del blanco se realizan las medidas de las muestras preparadas. De cada muestra se realizan tres mediciones y se calculó la media.

Para determinar la concentración de plomo de las muestras analizadas se utilizó la ecuación de la recta de calibración. Conociendo la medida de la absorbancia de la muestra medida se puede calcular la concentración de plomo despejando la ecuación, donde Y es la absorbancia y X la concentración de plomo.

5.6 Análisis de cobre por espectrofotometría de absorción atómica con llama

Para la determinación de cobre en las muestras se utilizó la técnica por espectrofotometría de absorción atómica con llama. Para ello se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380.

La longitud de onda a la que se midió la absorbancia de cobre fue de 324,8nm.

El contenido de cobre en las muestras se determinó mediante la metodología de curva de calibrado (Figura 4).

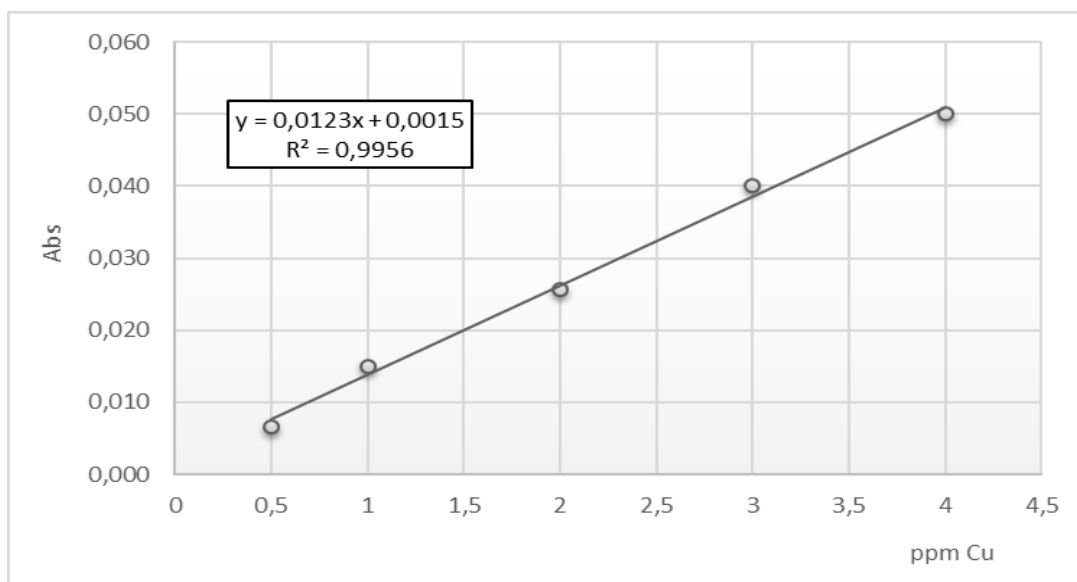


Figura 4. Curva de calibrado de cobre.

Tras efectuar la optimización del equipo se midió en primer lugar un blanco, preparado en un matraz de 25ml con 10ml de la mezcla 50/50 de HCl 6% y HNO₃ 3% y enrasado con agua destilada. Tras la medición del blanco se realizaron las medidas de las muestras preparadas. De cada muestra se realizaron tres mediciones y se calculó la media.

Para determinar la concentración de cobre de las muestras analizadas se utilizó la ecuación de la recta de calibración. Conociendo la medida de la absorbancia de la muestra medida se puede calcular la concentración de cobre despejando la ecuación, donde Y es la absorbancia y X la concentración de cobre.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizaron un total de 26 muestras, recogidas de piezas abatidas en la zona de la Comunidad Valenciana en la temporada de caza 2015. Estas muestras fueron extraídas tanto de machos como de hembras y de distintas zonas anatómicas del animal. Los porcentajes se pueden ver en las figuras 5 y 6.

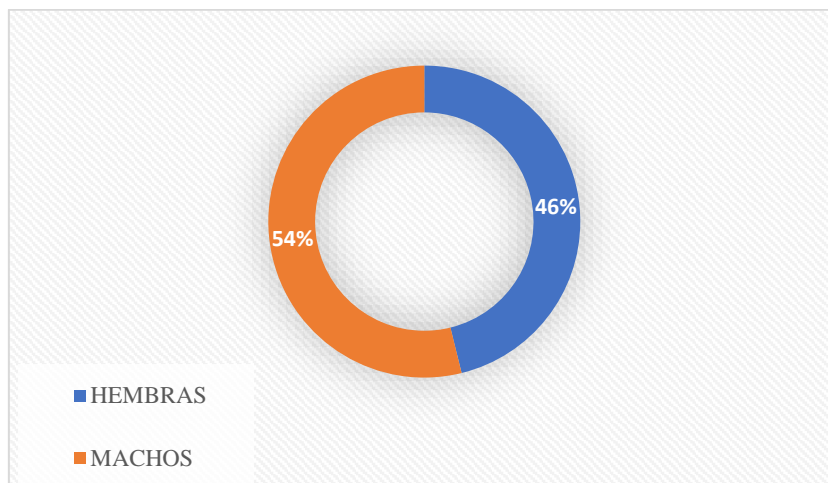


Figura 5. Porcentaje de muestras por sexo.

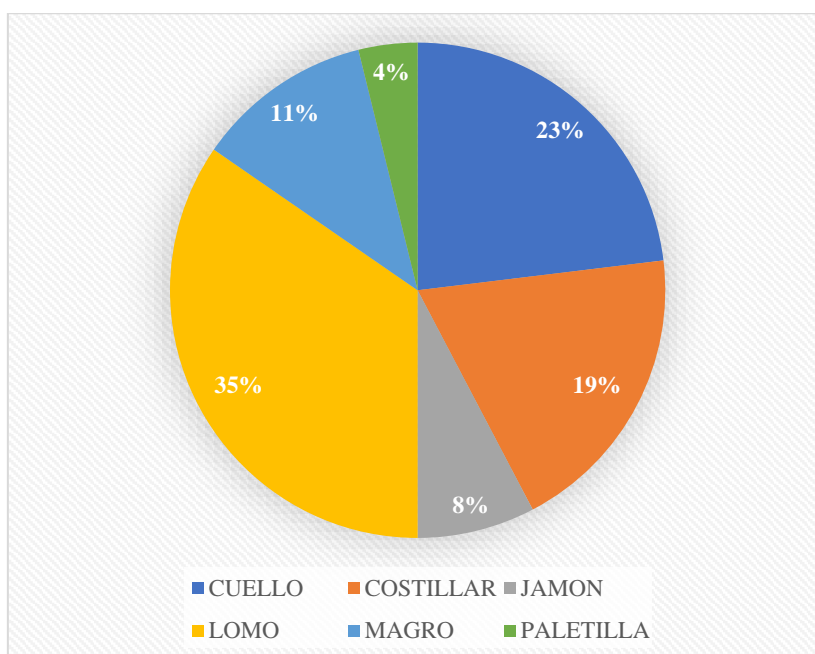


Figura 6. Porcentaje de muestras por localización anatómica.

De estas muestras extraídas se clasificaron según si la muestra era extraída de una zona con tiro o de una zona sin tiro. Del mismo animal se extrajeron dos muestras una de la zona donde impacta el proyectil y otra muestra de una zona alejada del impacto. En la tabla 3 se muestra la referencia que se le asignó a cada una de las muestras según su procedencia.

ZONA	REFERENCIA MUESTRA	SEXO	PIEZA EXTRAIDA
PROYECTIL	A1	MACHO	LOMO DELANTERO
PROYECTIL	A1	MACHO	LOMO DELANTERO
LIMPIO	A2	MACHO	LOMO TRASERO
LIMPIO	A2	MACHO	LOMO TRASERO
PROYECTIL	B1	MACHO	MAGRO
PROYECTIL	B1	MACHO	MAGRO
LIMPIO	B2	MACHO	MAGRO
LIMPIO	B2	MACHO	MAGRO
PROYECTIL	C1	HEMBRA	CARRILLERA
PROYECTIL	C1	HEMBRA	CARRILLERA
LIMPIO	C2	HEMBRA	MAGRO CUELLO
LIMPIO	C2	HEMBRA	MAGRO CUELLO
PROYECTIL	D1	MACHO	LOMO DELANTERO
PROYECTIL	D1	MACHO	LOMO DELANTERO
LIMPIO	D2	MACHO	LOMO TRASERO
LIMPIO	D2	MACHO	LOMO TRASERO
PROYECTIL	E1	MACHO	CUELLO
LIMPIO	E2	MACHO	COSTILLAR
PROYECTIL	F1	MACHO	LOMO
LIMPIO	F2	MACHO	LOMO TRASERO
PROYECTIL	G1	HEMBRA	MAGRO CUELLO
LIMPIO	G2	HEMBRA	COSTILLAR
PROYECTIL	H1	MACHO	COSTILLAR
LIMPIO	H2	MACHO	MAGRO
PROYECTIL	I1	HEMBRA	CUELLO

LIMPIO	I2	HEMBRA	JAMON
PROYECTIL	J1	MACHO	COSTILLAR
LIMPIO	J2	MACHO	LOMO
PROYECTIL	K1	HEMBRA	PALETILLA
LIMPIO	K2	HEMBRA	LOMO
PROYECTIL	L1	HEMBRA	CUELLO
LIMPIO	L2	HEMBRA	JAMON
PROYECTIL	M1	HEMBRA	COSTILLAR
LIMPIO	M2	HEMBRA	LOMO

Tabla 3. Procedencia de las muestras analizadas.

Tras la medición de las muestras por espectrofotometría por absorción con llama a 217nm se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 4).

MUESTRAS	ABSORBANCIA	[PB] (PPM)
A1	0,1190	16,7183
A1	0,1670	23,4789
A2	0,0050	0,6620
A2	0,1230	17,2817
B1	0,1680	23,6197
B1	0,1660	23,3380
B2	0,0050	0,6620
B2	0,0090	1,2254
C1	0,0250	3,4789
C1	0,0250	3,4789
C2	0,0170	2,3521
C2	0,0020	0,2394
D1	0,1780	25,0282
D1	0,1730	24,3239
D2	0,0100	1,3662
D2	0,0150	2,0704
E1	0,0517	10,5917

E2	0,0137	1,0917
F1	0,0140	1,1750
F2	0,0120	0,6750
G1	0,6563	161,7583
G2	0,0100	0,1750
H1	0,0070	-0,5750
H2	0,0070	-0,5750
I1	0,0900	20,1750
I2	0,0153	1,5083
J1	0,0167	1,8417
J2	0,0130	0,9250
K1	0,0140	1,1750
K2	0,0110	0,4250
L1	0,0080	-0,3250
L2	0,0080	-0,3250
M1	0,0100	0,1750
M2	0,0097	0,0917

Tabla 4. Resultados de concentración de plomo por espectrofotometría por absorción atómica con llama a 217nm.

Estos análisis se realizaron en dos tandas, una primera analizando las muestras A, B, C y D por duplicado y sin filtrado previo a la medición y una segunda tanda del resto de las muestras realizando un filtrado y sin duplicado de las muestras.

La realización del filtrado se decidió debido a un problema técnico del equipo a causa de la turbidez de las muestras.

Tras el análisis de los resultados obtenidos, se observó un posible error de medición en las muestras H y L, por lo que se descartan para el estudio final de resultados. Asimismo, se observó una gran concentración de analito en la muestra G1, esto pudo ser debido a la presencia de esquirlas de plomo derivadas de la munición.

Para comparar resultados, se optó por incluir una medición por espectrofotometría por absorción atómica con lámpara de cátodo hueco a 217,8nm. La medición se realizó de las muestras E hasta la M ya que las muestras A, B, C y D quedaron inutilizadas.

Se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 5).

MUESTRA	ABS	[PB] PPM
E1	0,055	10,807
E2	0,016	3,965
F1	0,012	3,263
F2	0,013	3,439
G1	0,058	11,333
G2	0,01	2,912
H1	0,013	3,439
H2	0,01	2,912
I1	0,047	9,404
I2	0,011	3,088
J1	0,012	3,263
J2	0,01	2,912
K1	0,011	3,088
K2	0,009	2,737
L1	0,01	2,912
L2	0,009	2,737
M1	0,012	3,263
M2	0,01	2,912

Tabla 5. Resultados de concentración de plomo por espectrofotometría por absorción atómica con lámpara de cátodo hueco a 217,8nm.

Tras el análisis por ambos métodos, se realizó una comparación de los resultados, mostrando tendencias muy similares. Aunque se observó una mayor sensibilidad en el método con lámpara a 217,8nm. (Tabla 6)

MUESTRAS	[PB] (PPM) CON LLAMA A 217nm	[PB] PPM CON LÁMPARA A 217,8nm
E1	10,5917	10,807
E2	1,0917	3,965
F1	1,1750	3,263
F2	0,6750	3,439
G1	161,7583	11,333
G2	0,1750	2,912
H1	-0,5750	3,439
H2	-0,5750	2,912
I1	20,1750	9,404
I2	1,5083	3,088
J1	1,8417	3,263
J2	0,9250	2,912
K1	1,1750	3,088
K2	0,4250	2,737
L1	-0,3250	2,912
L2	-0,3250	2,737
M1	0,1750	3,263
M2	0,0917	2,912

Tabla 6. Comparativa de resultados entre los dos métodos para la determinación de plomo.

Tras la medición de la concentración de plomo en las muestras abatidas con munición de este material, se procedió a buscar animales abatidos con alguna munición alternativa al plomo. Estas muestras se obtuvieron del mismo grupo de cazadores, al que se les proporcionó balas de cobre. Se consiguieron 8 muestras de 4 animales distintos. La cantidad de muestras es menor ya que no es habitual realizar batidas con munición de cobre, y fueron pocos los cazadores que accedieron a cambiar su munición por la que les proporcionamos.

Las muestras obtenidas fueron todas de ejemplares machos y las zonas extraídas comprendieron el lomo, jamón, paletilla y costillar. Se clasificaron de la siguiente manera (Tabla 7).

PARTE ANATÓMICA	ZONA	REFERENCIA MUESTRA
PALETILLA	LIMPIO	Cu1
LOMO	PROYECTIL	Cu2
JAMON	LIMPIO	Cu3
PALETILLA	PROYECTIL	Cu4
LOMO	PROYECTIL	Cu5
JAMON	LIMPIO	Cu6
JAMON	LIMPIO	Cu7
COSTILLAR	PROYECTIL	Cu8

Tabla 7. Procedencia de las muestras analizadas.

La determinación de cobre en las muestras se analizó mediante absorción atómica con llama y los resultados obtenidos fueron los siguientes (Tabla 8).

MUESTRA	ABS	PPM CU
Cu1	0,0040	0,2033
Cu2	0,0073	0,4743
Cu3	0,0063	0,3930
Cu4	0,0070	0,4472
Cu5	0,0037	0,1762
Cu6	0,0030	0,1220
Cu7	0,0020	0,0407
Cu8	0,0030	0,1220

Tabla 8. Resultados de concentración de cobre por espectrofotometría de absorción atómica con llama.

Tras el análisis de los resultados obtenidos se observan que son resultados coherentes en relación con la zona de impacto de la bala.

Con todos los resultados obtenidos, y tras el análisis de estos, se observa que efectivamente en la zona de impacto se halla más concentración de analito en comparación con la muestra de la zona más alejada del impacto. En las siguientes figuras se muestra de forma visual la diferencia entre las muestras de impacto y las muestras más alejadas del impacto. (Figura 7 y Figura 8)

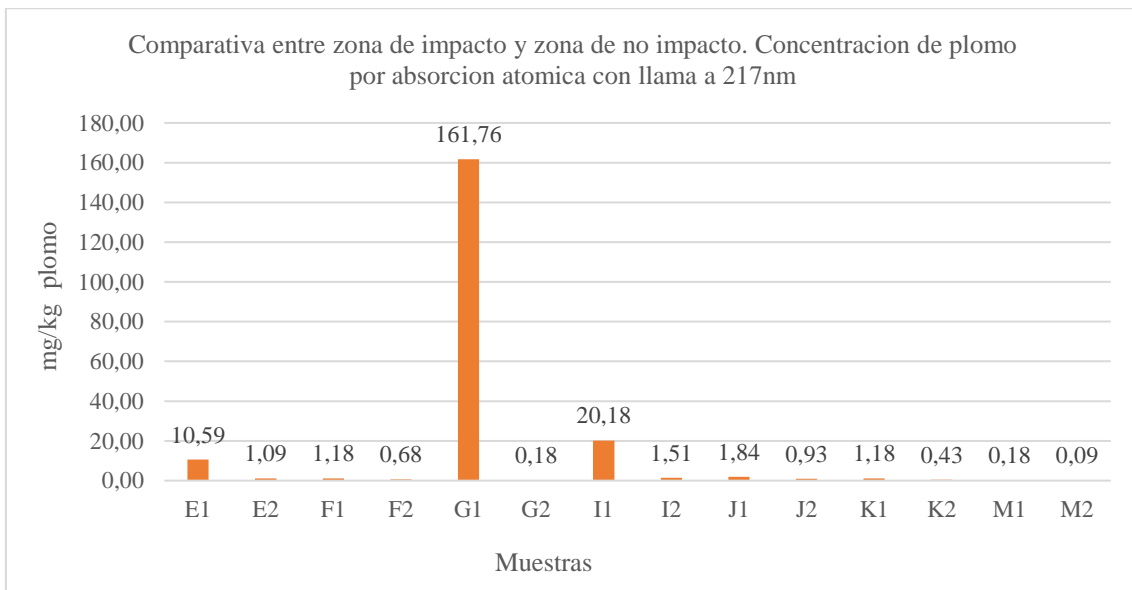


Figura 7. Comparativa entre zona de impacto y zona de no impacto. Concentración de plomo por absorción atómica con llama a 217nm.

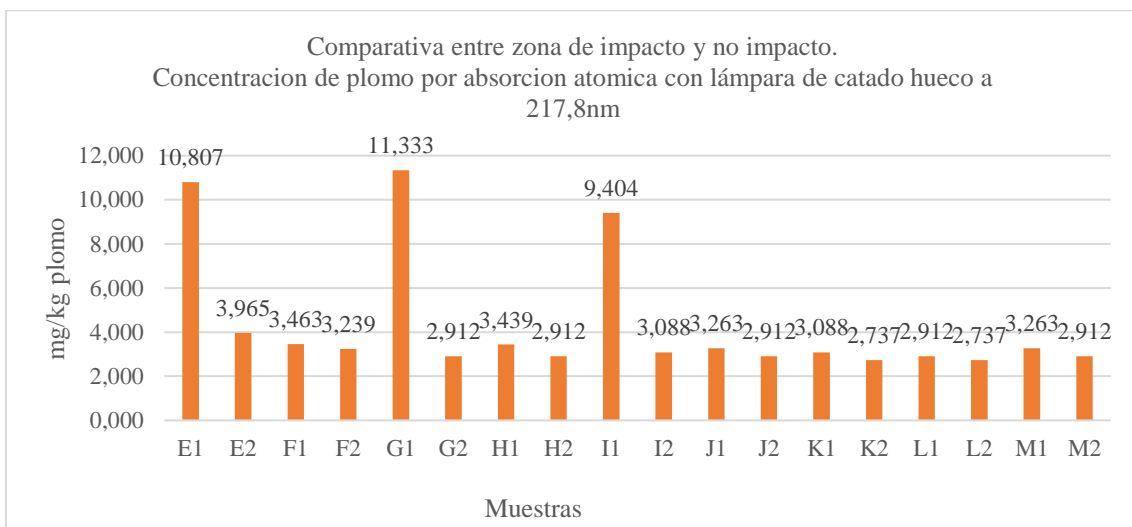


Figura 8. Comparativa entre zona de impacto y zona de no impacto. Concentración de plomo por absorción atómica con lámpara de cátodo hueco a 217,8nm.

En la figura 8 se observa mucho mejor la diferencia entre zona de impacto y zona de no impacto, incluso en los resultados más cercanos.

En cuanto a los resultados obtenidos en cobre, se observa la misma tendencia, aunque la concentración que queda en la muestra es mucho menor. (Figura 9)

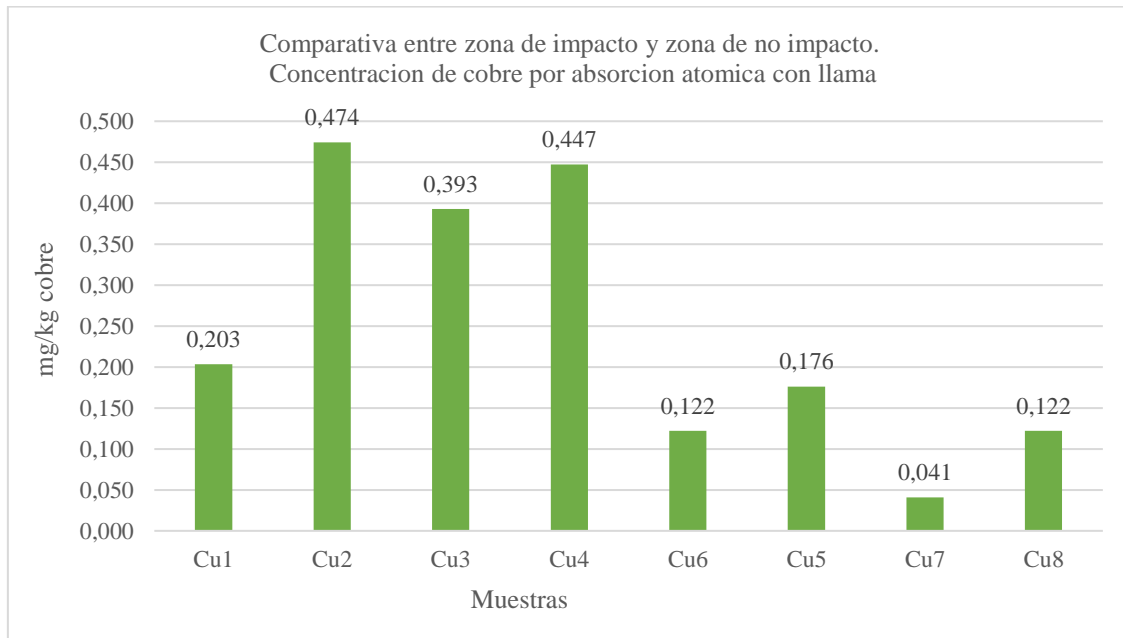


Figura 9. Comparativa entre zona de impacto y zona de no impacto. Concentración de cobre por absorción atómica con llama.

Aunque para la carne de caza no existe límite legal de plomo, y de ningún metal pesado, según el Reglamento (CE) N° 1881/2006 DE LA COMISIÓN de 19 de diciembre de 2006 por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios, el contenido máximo permitido en carne para consumo es de 0.10 mg/kg de peso fresco.

A la vista de los resultados obtenidos todas las piezas muestreadas superan el límite máximo, incluso en las muestras alejadas de la zona del impacto del proyectil.

Estos datos muestran que los animales abatidos con munición de plomo presentan niveles de plomo por encima de lo recomendado, aunque no se puede asegurar que la causa sea exclusivamente por la munición de plomo, ya que el plomo es un contaminante ambiental e industrial y el mismo terreno donde se alimentan los animales puede estar contaminado y ser una vía de transmisión hacia el animal, y acumularse en los tejidos de éste. Hay que

tener en cuenta que el jabalí es un mamífero omnívoro y en la zona donde se realizó el muestreo, hay una gran tradición de caza menor sobre todo de la especie zorzal (*Turdus philomelos*), durante la caza del mismo se quedan en el campo algunos ejemplares muertos o heridos, los cuales no se localizan en zonas de alta vegetación. Estos ejemplares son una fuente de alimento importante para los jabalíes, y al estar estos abatidos con perdigones de plomo pueden producir una acumulación en el jabalí. Por otra parte, hay algunos cazadores con una moral y ética muy baja que no siguen las normas en lo que respecta a la caza mayor y menor, estos cazando a caza menor en muchas ocasiones les sale algún jabalí y les disparan con perdigón de plomo de caza menor. Estos impactos en el jabalí, no le producen heridas letales, pero produce que estos pequeños perdigones de plomo se queden depositados entre el cuero y la piel del animal, por lo que podría ser el causante de una acumulación de plomo y podría provocar una bioacumulación de plomo en la carne.

Todos estos factores pueden explicar que los resultados de los muestreos de las zonas alejadas del impacto del proyectil, que propició la muerte del animal, tengan niveles considerables de plomo y nos puede conducir a error en algunos resultados.

Para tener resultados mucho más fiables, teniendo en cuenta que es caza salvaje con animales no controlados, habría que realizar un estudio mucho más amplio y analizando diversas partes del mismo animal, incluyendo los intestinos, y la alimentación que han consumido. También se podría realizar unas radiografías del animal abatido, antes de desollarlo, para observar si hay presencia de estos pequeños perdigones.

7. CONCLUSIONES

- La revisión bibliográfica realizada para este trabajo ha evidenciado la no existencia de estudios de mercado sobre el consumo de carne de caza en la población española. Los estudios que existen son privados y con baja representatividad.
- Los cazadores y sus familiares son los que más consumen carne proveniente de la caza silvestre.
- La munición más utilizada en la caza silvestre, tanto en caza mayor como en caza menor es munición de plomo, exceptuando la caza en humedales para la caza menor, en la cual la munición de plomo está prohibida y se usa munición de acero.
- La carne más consumida proveniente de la caza silvestre es la carne de jabalí.
- Las piezas abatidas con munición de plomo presentan residuos de plomo en la carne, tanto en la zona de impacto del proyectil, como en la zona alejada del impacto que se ha investigado en este trabajo.
- Todas las muestras analizadas superan el límite máximo de plomo en carne.
- En las piezas abatidas con munición de cobre se ha detectado este metal pero en menor proporción.

8. CONCLUSIONS

- The bibliographic review carried out for this work has shown the lack of market studies on the consumption of game meat in the Spanish population. The studies that exist are private studies with a low representability.
- Those who consume the most meat from wild game are hunters and their relatives.
- The most used ammunition in wild game, both in large game and in small game is lead ammunition, except hunting in wetlands for small game, in which lead ammunition is prohibited and steel ammunition is used.
- The most consumed meat from wild game is boar meat.
- The prey shot with lead ammunition have lead residues in the meat, both in the area of impact of the projectile, and in the area far from the impact was investigated in this project.
- All samples analyzed exceed the maximum limit of lead in meat.
- The prey shot with copper ammunition have copper residues in the meat, but in lower proportion.

9. APORTACIONES EN MATERIA DE APRENDIZAJE

Realizar un trabajo de fin de grado de tipo experimental me ha permitido mejorar mi experiencia en el entorno de un laboratorio, además la realización de revisiones bibliográficas me ha ayudado a mejorar mi búsqueda y comprensión de artículos científicos. Asimismo, tener que plasmar los resultados obtenidos y extraer conclusiones en relación a ellos ha supuesto un enriquecimiento en mi formación.

Este trabajo me ha permitido trabajar de manera multidisciplinar, ya que los resultados se han obtenido en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, adquiriendo los conocimientos de la técnica de espectroscopía de absorción atómica con llama.

Considero que este tipo de trabajo es fundamental para complementar la formación universitaria y ayudan al alumno a desarrollar muchos aspectos de su formación recibida durante los años anteriores.

10. BIBLIOGRAFÍA

ASICCAZA (2013) Asociación interprofesional de la carne de caza. Disponible en: <http://www.asiccaza.org> [Consulta: 20 de julio de 2017]

Bilandz'ic' N, Sedak M y Đokic' M (2010) Wild Boar Tissue Levels of Cadmium, Lead and Mercury in Seven Regions of Continental Croatia.. Bull Environ Contam Toxicol 84: 738-743

Danieli P., Serrani F., Primi F., Ponzetta MP, Ronchi B y Amici A (2012) Cadmium, Lead, and Chromium in Large Game: A Local-Scale Exposure Assessment for Hunters Consuming Meat and Liver of Wild Boar.. Arch Environ Contam Toxicol 63: 612-627.

Dobrowolska A y Melosik M (2008) Bullet-derived lead in tissues of the wild boar (*Sus scrofa*) and red deer (*Cervus elaphus*) Eur J Wildl Res 54: 231-235

EFSA (2010) Scientific Opinion: Lead in food. Disponible en: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1570.pdf>

EFSA (2012) Scientific Opinion: Lead dietary exposure in the European population. Disponible en: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/2831.pdf>

ELIKA (2013) Ficha descripción riesgo Plomo. Fundación Vasca para la Seguridad Agroalimentaria. Disponible en: https://riesgos.elika.eus/wp-content/uploads/2018/01/26.Plomo_.pdf

Garrido JL (2012) LA CAZA. SECTOR ECONÓMICO. Madrid, Valoración por subsectores.FEDENCA-EEC.

Hebe F (2011) Municiones de plomo y contaminación, un viejo problema mundialmente conocido pero localmente desatendido. *Hornero* 26(1): 65-72.

Maria de Lourdes P (2007) Presencia de residuos químicos en carnes. *Nacameh*. 1(1): 18-25.

Mateo R, Vallverdú-Coll N y Ortiz-Santaliestra ME (2013) Intoxicación por munición de plomo en aves silvestres en España y medidas para reducir el riesgo. *Ecosistemas* 22(2): 61-67.

Mateo R, Baos AR, Vidal D, Camarero PR, Martínez-Haro M, y Taggart MA (2011) Bioaccessibility of Pb from Ammunition in Game Meat Is Affected by Cooking Treatment. *PLoS ONE*, 6 (1): 15892-15893

Oltrogge V (2009) Success in developing lead-free, expanding-nose centerfire bullets. En libro: *Ingestion of lead from spent ammunition: implications for wildfire and humans*. The Peregrine Fund, Boise, Idaho.

Ortega JA, Pastor E, Barriuso L, Martín M, Cayuela AM y Ferrís i Tortajada J (2009) Contaminación ambiental y alimentación infantil. Mesa redonda *Gastroenterología y nutrición*. Madrid, España.

Real Decreto 581/2001, de 1 de junio, por el que en determinadas zonas húmedas se prohíbe la tenencia y el uso de municiones que contengan plomo para el ejercicio de la caza y el tiro deportivo

Reglamento (CE) nº 853/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, por el que se establecen normas específicas de higiene de los alimentos de origen animal

Reglamento (CE) nº 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios

Reglero M (2016) Contaminación por metales pesados en ciervo y jabalí de la zona minera de Sierra Madrona y el Valle de Alcudia y sus efectos sobre el estrés oxidativo y calidad seminal del ciervo. Tesis Doctoral. Universidad Castilla la Mancha. Disponible en <http://hdl.handle.net/10578/10211>. [Consulta: 25 de Septiembre de 2017]

Rodríguez-Estival J, Álvarez-Lloret P, Rodríguez-Navarro B y Mateo R (2012) Chronic effects of lead (Pb) on bone properties in red deer and wild boar: Relationship with vitamins A and D3. *Environmental Pollution* 174: 142-149

Rubio C, Gutiérrez AJ, Martín RE, Revert C, Lozano G y Hardisson A (2004) El plomo como contaminante alimentario *Revista de Toxicología*, 21(2-3): 72-80

Sevillano J (2011) Metales pesados en especies cinegéticas de caza mayor, estudio epidemiológico y riesgo alimentario. Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, Facultad de Veterinaria. Disponible en: <https://helvia.uco.es/handle/10396/11411>. [Consulta: 10 de julio de 2017]

Sevillano J, Moreno-Ortega A, Amaro M A, Arenas A, Cámara-Martos F, y Moreno-Rojas R (2018) Game meat consumption by hunters and their relatives: A probabilistic approach. *Food Additives & Contaminants: Part A*.

Srebočan E, Prevendar A, Ekert-Kabalin AM, Lazarus M, Jurasović J, Tomljanović K, Andreić D, Strunjak I y Čož-Rakovac R (2011) Cadmium, lead, and mercury concentrations in tissues of roe deer (*Capreolus capreolus* L.) and wild boar (*Sus scrofa* L.) from Lowland Croatia. *Czech J. Food Sci.*, 29: 624–633.

Villein, JS, Moreno R y Perez-Rodriguez F (2011) Risk assessment of the lead intake by consumption of red deer and wild boar meat in Southern Spain. *Food additives and contaminants part a-chemistry analysis control exposure & risk assessment*. 28(8): 1021-1033