

33
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

DETERMINACION Y CUANTIFICACION DE PLOMO
Y CADMIO EN PESCADO SECO SALADO POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
B I O L O G O
P R E S E N T A
GERMAN SOSA CARDENAS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



México, D. F.

Febrero de 1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO	TEMA	PAGINA
I	INTRODUCCIÓN	1
	1.1. Antecedentes	1
	1.2. Justificación	9
	1.3. Objetivo general	10
	1.3.1. Objetivos particulares	10
II	GENERALIDADES	12
	2.1. Tóxicos en alimentos	12
	2.2. Metales pesados	14
	2.2.1. Plomo	14
	2.2.2. Cadmio	16
	2.3. Plomo y Cadmio en peces	17
III	MÉTODOS	20
	3.1. Espectrofotometría de Absorción Atómica	20
	3.1.1. Principios gene- rales	20
	3.1.2. Flama	25
	3.1.3. Horno de grafito	26
	3.1.3.1. Ventajas	27
	3.1.3.2. Desventajas	27
	3.2. Métodos espectrales	28

CAPITULO	TEMA	PAGINA
	3.2.1. Lavado y homogenización	28
	3.2.2. Digestion de materia orgánica	29
	3.2.3. Recuperacion de la muestra	29
	3.2.4. Digestión de muestras para curvas de recuperación	29
	3.2.5. Lectura de muestras	30
	3.2.6. Método de adiciones	31
IV	RESULTADOS Y DISCUSION	34
	4.1. Número de lavados	34
	4.2. Curvas de recuperación	42
	4.3. Plomo	42
	4.4. Cadmio	45
V	CONCLUSIONES	48
VI	BIBLIOGRAFIA	51

I INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

Desde los tiempos prehistóricos el hombre siempre ha explotado las fases acuosas que se encuentran en la superficie de la tierra. Afortunadamente, él supo que los peces podían colectarse de estanques, ríos y costas del mar, consolidándose después como el principal origen de proteína animal. Algunas evidencias fósiles (40,000 años a.c.) comprueban las suposiciones de que el hombre ya utilizaba algunas técnicas de conservación del pescado como el secado al sol y el secado por humo.

Durante la edad de bronce progresaron grandes civilizaciones como el antiguo Egipto, Mesopotamia y el valle hindú, fundados 4,000 años a.c., basándose en asentamientos humanos próximos a los ríos cuyas inundaciones estacionales hacían posible la agricultura. Aunque su economía se basaba en la producción de cereales, la explotación de pescado desempeñó un papel esencial. Unido al implemento de técnicas de captura, fueron desarrollándose métodos para preservar los productos de la pesca por secado y salado. El pescado salado conocido en Egipto como "SEAS", fue un importante complemento en su dieta, que en su mayoría la conformaba el pan.

La edad de hierro de Grecia (1,500 años a.c.) dió inicio a los tiempos clásicos, en el cual se desarrolló un considerable comercio con el pescado seco, salado y ahumado,

principalmente desde las colonias del este del mediterráneo hasta Sicilia. Después, bajo las reglas romanas (400 años a. c. a 450 años d.c.) la industria del pescado y la producción de sal para procesarlo, se convirtió poco a poco en una empresa altamente productiva. Aunque en la literatura clásica se comenta incidentalmente una gran cantidad de notas sobre pescado, hay poca información detallada de los métodos de preservación empleados (1).

En nuestros días se sabe que el salado es un método de conservación basado en la penetración de sal dentro de los tejidos, y regido por varios factores físicos y químicos tales como difusión, ósmosis y una serie de complicados procesos bioquímicos asociados a varios constituyentes del pescado (principalmente las proteínas).

El salado empieza en el momento en que la superficie del pescado entra en contacto con la sal. La sal puede estar en cristales o en solución. Dentro de las condiciones prácticas, el tratamiento con sal se inicia cuando la tinaja, barril u otro contenedor se llena con pescado y sal. La parte final del proceso del salado es el momento en que el pescado ha alcanzado la salinidad y humedad requeridas, el sabor apropiado, así como una consistencia y color deseables.

Desde hace muchos años, han existido tres métodos básicos para el salado del pescado, en la mayoría de los países estos métodos se distinguen como: salado en seco; salado húmedo y salado mixto.

SALADO EN SECO. Se caracteriza por la formación de una solución salina a partir del agua que libera el tejido del pescado al estar en contacto con sal en forma de cristales anhidros, esto es como consecuencia del poder higroscópico y osmótico que posee la sal. Esta solución ha recibido en la U.R.S.S. el nombre de "TUXLUK" (salmuera).

SALADO HUMEDO. O también conocido como tipo salmuera, - es un proceso en el cual el pescado es salado en una solución de sal previamente preparada. En este método el pescado se coloca inmediatamente dentro de la solución de sal, en tanto que el proceso de difusión se lleva a cabo muy lentamente. La diferencia básica del salado húmedo es que existe una reducción de la concentración original de la salmuera, que pueda así, reducir el efecto deseado. Este método suele utilizarse para aquellos productos que requieren un salado ligero.

SALADO MIXTO. En este proceso el pescado es salado simultáneamente con sal y con salmuera. Inicialmente se le hace rodar en la sal seca para después pasarlo a las tinajas o barriles, en las cuales quedan depositadas ciertas cantidades de sal haciendo más concentradas las soluciones. La sal que queda en la superficie del pescado previene que la salmuera se diluya logrando que permanezca saturada, sucediendo al mismo tiempo un arrastre de la solución formada de la deshidratación del pescado. Con este método se reducen las desventajas de los métodos anteriores.

El salado del pescado se realiza conjuntamente con un enfriado previo que se puede originar de tres maneras: salado templado, salado en frío y salado helado.

SALADO TEMPLADO. El salado del pescado se lleva a cabo sin enfriar, pero con la condición de que solamente puede realizarse durante la estación fría del año.

SALADO EN FRÍO. Este método consiste en salar el pescado después de un enfriamiento entre 0 y 5 °C. Se emplea especialmente en áreas con climas calientes y altas temperaturas del agua.

SALADO HELADO. Este método se inicia con el congelamiento preliminar del pescado, para evitar que los tejidos de la parte interna se degraden. En esta forma, los pescados de gran talla que poseen gran cantidad de grasa, se pueden conservar durante el proceso lento de salado. El pescado salado se le traslada a tinajas y se le sala por el método seco o por el método mixto. En la etapa inicial del salado helado, la salmuera para conservar debe estar fría para que trabaje eficientemente contra la acción bacteriana. A la medida que se inicia el deshielo, la sal va penetrando gradualmente en el tejido.

En todos los métodos de salado, el efecto conservador fundamental se debe al descenso de la disponibilidad del agua. Esta disminución hace que los microorganismos no puedan crecer ni llevar a cabo sus funciones metabólicas, en tal forma que a menor disponibilidad de agua, mayor es la probabilidad de obtener una protección para el producto.

La mejor forma de entender el concepto de la disponibilidad del agua, es basándose en el parámetro "actividad del agua" (A_w). La A_w de un alimento puede reducirse aumentando la concentración de solutos en la fase acuosa en que está suspendido el alimento, lo que obliga a la extracción del agua, que es la finalidad del salado.

La A_w de un alimento o solución se define como la relación entre la presión de vapor del agua del alimento (P) y la presión de vapor del agua pura (P_0) a la misma temperatura.

$$A_w = \frac{P}{P_0}$$

A medida que una solución se concentra, la presión de vapor disminuye, y la A_w va descendiendo a partir de un valor máximo de 1 para el agua pura.

La mayoría de los microorganismos, incluyendo las bacterias patógenas, crecen más rápidamente a niveles de A_w de 0.980 - 0.995; para valores de A_w inferiores, la velocidad de crecimiento disminuye y la fase latente aumenta. Para un valor de A_w suficientemente bajo, el cual es difícil definir con precisión, la fase latente se hace infinita, y el crecimiento cesa (2).

Los pescados salados quedan incluidos en los límites de la A_a , esto es, de 0.850 - 0.600; en este rango, los microorganismos y específicamente las bacterias patógenas no crecen. Cuando ocurre una alteración, que es muy raro, se debe a la presencia de microorganismos Xerófilos (resistentes a la sequedad), Osmófilos (resistentes a altas presiones osmóticas) y Halófilos (resistentes a altas cantidades de cloruro de sodio (op. cit. 1973)).

Para comprobar la eficiencia de los métodos de conservación de alimentos, es indispensable el estudio del producto después del proceso al que se sometió, tanto de sus componentes como de sus propiedades físicas, químicas y biológicas - para determinar su eficacia en la nutrición así como los factores que pueden favorecer o perjudicar el proceso de conservación (3).

Dentro de la gran variedad de alimentos que existen en la naturaleza, están los que proporcionan la cantidad necesaria de proteínas, y que forman una parte fundamental de nuestra dieta. Entre estos alimentos se encuentran los productos de la pesca, que además de aportar proteínas de excelente calidad y fácil asimilación, suministran lípidos de cualidades semejantes.

Desde tiempos inmemorables el hombre se dió cuenta de lo benéfico que resultaba el comer productos del mar, de tal manera que los primeros métodos para la conservación del pescado fueron el humo y la sal, con un secado subsecuente. A -

principios de este siglo, se empezaron a utilizar algunos -- conservadores químicos como el benzoato de sodio, gas fumi-- gante y óxido de etileno, pero actualmente se usa como con-- servadores no está permitido. Por los años setenta, se des-- pertó un gran interés por el uso de leves dosis pasteurizado^s ras de radiación por Cobalto 60, que pareció ser un medio e-- fectivo de prolongar la vida de almacenamiento del pescado - fresco refrigerado dos o tres semanas más allá del período y usual. Aún se están determinando las posibilidades comercia-- les del sistema para establecer datos en apoyo de una solici-- tud dirigida a F.D.A. (Food and Drug Administration) para -- que permita esta aplicación de irradiación. Sin embargo, los métodos actuales de mayor importancia para la conservación - de la calidad de los productos pesqueros siguen siendo la congelación y el enlatado, sin que hasta ahora ningún otro - sistema amenace con sustituirlos (4).

Una de las especies de pescado que comunmente se somete al proceso de salado es el bacalao, encontrándose en la ta-- bla 1 la descripción de su composición ya procesado, donde - se aprecia que la humedad presenta un valor de 53.7 % de la cual, el 29.04 % es captada por la sal. El porcentaje que p^o see la sal pueden tener ciertas variaciones relacionadas -- con la estación del año, estilo de empaque, lugar de embar-- que y otras condiciones que dependen del manipuleo del pro-- ducto (5)

Los cambios en la composición y en el intercambio de constituyentes que se producen durante el salado del pescado en salmuera se tratan ampliamente en un documento descrito por Uglow y Donestaky, siendo los más importantes: a) después de tres semanas de curtido, el pescado contiene 17.2 % de cloruro de sodio más otras sales provenientes de la salmuera; b) el pescado pierde suficiente agua, lo que ocasiona un incremento de nitrógeno, de un 3.1 a un 3.76 %; c) por último, la salmuera a corto plazo adquiere considerables cantidades de Potasio y ácido fosfórico provenientes del pescado, y a un largo plazo, adquiere apreciables cantidades de nitrógeno (6).

1.3. Justificación

En las últimas décadas todos los países desarrollados - altamente industrializados, han mostrado gran preocupación en la detección de residuos de contaminantes químicos en los alimentos que forman parte de la canasta básica alimentaria, con el propósito de evitar daños a la salud, como los ocurridos en la Bahía de Minamata, Japón en 1950 (7), causado por la contaminación con mercurio en el pescado y los mariscos; y en 1956 y 1960 en Irak por consumo de arroz tratado con fungicidas mercuriales; presentándose accidentes semejantes en Pakistán, Guatemala, Estados Unidos y otros países (8).

Estos accidentes fueron causados por la presencia de Hg tales pesados en concentraciones tan elevadas que pudieron ser detectados por los métodos convencionales de colorimetría. Con los avances de la tecnología y tratando de evitar accidentes de este tipo, se han desarrollado sistemas instrumentales más sensibles con el propósito de detectar cantidades más pequeñas de los contaminantes, como es el caso de la espectrofotometría de absorción atómica (9).

Sin embargo, varias citas bibliográficas establecen que pueden presentarse errores debido a la absorción lateral en la línea de la lámpara de cátodo hueco a causa de la dispersión de la luz, en especial con muestras que contienen sales inorgánicas (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Hg^{++} , Cl^- y PO_4^{3-}) en concentraciones que se encuentran en el orden de gramos (10) (11).

Bajo estas circunstancias, se hace necesario establecer un procedimiento de preparación previa de las muestras de pescado seco salado, para eliminar al máximo dichas interferencias, aportandose una técnica confiable para la detección de metales en este tipo de productos.

1.3. Objetivo general

Determinar y cuantificar los metales Plomo y Cadmio por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito en un número de 10 muestras para obtener un resultado global mediante un análisis estadístico y conocer así, el grado de confianza y precisión del método analítico diseñado.

1.3.1. Objetivos particulares

- a) Precisar el número de lavados a que debe someterse la muestra antes de proceder a la determinación de los elementos Plomo y Cadmio en cada una de las muestras, hasta verificar en que puntó ya no existan interferencias producidas por el Sodio, Calcio y otros elementos presentes - en el producto salado.
- b) Realizar curvas de recuperación para obtener el porcentaje real de pérdida de Plomo y Cadmio durante el proceso de digestión de materia orgá--nica de la muestra.

- c) Obtener el resultado real de concentración de Plomo y cadmio, corrigiéndolo con el porcentaje real de pérdida arrojado por las curvas de recuperación.
- d) Aplicar a los datos un análisis de varianza

II GENERALIDADES

2.1. Tóxicos en alimentos

La toxicología relacionada con los alimentos, en los últimos años ha alcanzado un estado preponderante, tanto en el área científica como en la práctica, como puede apreciarse - por la cantidad considerable de publicaciones científicas en diferentes textos y revistas especializadas, donde se describen desde malestares leves hasta casos fatales.

Respecto al origen de los tóxicos en alimentos, se pueden considerar cuatro fuentes principales: naturales, intencionales, accidentales y los generados por procesos (cuadro 1), sin que esta clasificación asigne estrictamente un tóxico a una categoría ya que estos pueden pertenecer a más de una o bien, asociarse a otras áreas (12).

Los tóxicos naturales pueden causar ocasionalmente daño a la salud por consumo continuo o en exceso de un alimento - ya que pueden encontrarse en una concentración mayor a la normal; los tóxicos intencionales son ajenos al alimento agregándose en cantidades conocidas para lograr algún fin particular (13); los tóxicos accidentales representan el mayor riesgo para la salud ya que no se conocen la cantidad ni la fecha en que se ingieren. Se presentan como una consecuencia del tratamiento de los alimentos en el campo con plaguicidas y fertilizantes o por contaminación del agua de riego (14); finalmente, los tóxicos generados por procesos, que se puede predecir su origen y a veces sus mecanismos de formación así

Cuadro 1. Toxícos en alimentos (10)

NATURALES					
LEGUMINOSAS	CEREALES	DES. ESTER.	PROT. PIP. Y AMINOCÁCIDOS	ANTIVITAMÍNICAS	VARIOS
-GLUCOSÍDOS. -CIANOGÉNICOS. -PROMOTORES DE PLAQUECENCIA. -INHIBIDORES ENZIMÁTICOS. -FITOHEMAGLUTI- NINAS. -SAPONINAS -FAVISMO.	-NICOTININAS: <u>Agrostifolia</u> <u>penicillium</u> <u>Fusarium</u> <u>Citricarpa</u> -ACIDO FÍTICO. -INHIBIDORES DE ANILASAS.	-CAFÉ: CAFEINA. -TE: TEOFILINA. -CHOCOLATE: TEOBROMINA. -VINOS Y LICOR- ES: ALCOHOL. -CERVEZA: ALCOHOL.	-TOXINA BOTULÍNICA. -TOXINA ESTAFILOCÓCICA. -FLAVIDINA. -TOXINA <u>St. aureus</u> . -AMATOXINA. -ISLANDIOTOXINA. -LAFITOXINA. -SELENAMINOCÁCIDOS. -RIMOSINA. -HIPÓCISTINA. -CANAVANINA	-RIBIDINA. -TIAMINOSA. -RIBOFLAVINA X (RICHARDOL). -LIPOXIDASA. -RIBOFLAVINA O (CENTRAL). -ISOPROTEOLIXINASA. -ANTONIAZINA -ANTIPRIBOXINA []-AMINO-D-PRO- LINA).	-ALCOHOL (GOSIPOL). -PAPA (SOLANINA, ESCOPOLINA). -CEREZO (IPOMAMARINA). -CHILE (CAPSAICINA). -OROSIFERAS (OSCO). -PECIADOS Y MARISCOS (TETRAOXTOXINA). -QUESOS (AMINAS BIÓGENAS). -SORBO (TAMINOS). -HUEVO (COLESTEROL). -CHAMPIÑONES (MUTAGENOS). -CICABAS (CICACINA).
INTENCIONALES					
A O I T I F O S					
-CONSERVADORES. -COLORANTES. -POTENCIADORES. -ANTIOXIDANTES.	-SABORIZANTES. -AROMATIZANTES. -EMULSIONANTES. -ESTABILIZANTES.	-NITRATOS. -NITRITOS. -EMULSIFICANTES. -CLARIFICANTES.	-MINERALES. -ACIDULANTES. -SECUESTRANTES. -GOMAS.	-BISOLVENTES. -ANTIESPUMANES. -ENZIMAS. -VITAMINAS.	
ACCIDENTALES					
PLAGUICIDAS	METALES	MICROORGANISMOS		VARIOS	
-ORGANOCLORADOS. -ORGANOFOSFORADOS. -CARBAMATOS. -NICOTINÓIDICOS. -PIRETRINAS. -CICLOTRÉNS. -ROTENÓNOS.	-PLUMBIO. -CADMIO. -SELENIO. -MERCURIO. -ARSENICO.	-SALMONELLA. -COLIFORMES. -VIRUS. -SHIGELA. -ESTAFILOCÓCICA.	-RADIACIONES. -ANTIBIÓTICOS. -HORMONAS. -TRICUINÓISIS. -FIATOS.		
GENERADOS POR PROCESAMIENTO DE ALIMENTOS					
-REACCIONES DE MALLARD. -BENZOPIRENOS	-ACERIZACIÓN DE AMINOCÁCIDOS -AMINAS BIÓGENAS	-NITROSAMINAS. -ISOPREPTIDOS.			

como la concentración, frecuencia y tipo de alimento asociado, por lo cual, es posible controlar su presencia para que ésta sea mínima. Como se puede apreciar en el cuadro] algunos metales tóxicos como Plomo y Cadmio quedan incluidos como -- tóxicos accidentales.

2.2. Metales pesados

2.2.1. Plomo

El plomo ha sido uno de los metales que se le ha considerado desde la antigüedad como nocivo, por todos los trastornos que ocasiona en las cadenas tróficas. Sus principales efectos fueron caracterizados desde hace unos 2000 años en la cultura Greco-Romana, llamándosele Saturnismo o Plumbismo a la enfermedad causada por la ingestión de este metal. En la actualidad se sabe que presenta las siguientes características: pigmentación de glóbulos rojos; un retraso en la maduración de glóbulos rojos en médula ósea; e inhibición en la síntesis de hemoglobina, debido a la insuficiencia de ácido alfa-aminolevulínico y de coproporfirina III (los cuales son eliminados en orina). Las enzimas alfa-aminolevulinicodeshidrasa y la sintetasa del grupo hemo, son las responsables de la formación de porfobilinógeno, así como los de la incorporación de hierro en la protoporfirina IX, y son los más afectados, por lo tanto, la determinación de su actividad sirve como índice de la intoxicación con Plomo, antes de que síntomas más graves aparezcan. Estas enzimas son inhibidas cuando

en la sangre hay niveles de 0.2 a 0.4 ppm de Plomo (12).

La contaminación por Plomo se distribuye por lo general, en todos los grupos de alimentos, incluyendo el agua. Algunas vísceras (como riñones e hígado) pueden contener concentraciones muy superiores a los demás alimentos. Los estudios de raciones alimenticias totales en países industrializados, parecen indicar una absorción de Plomo del orden de 300 a 300 microgramos por persona al día. Estas cantidades registradas actualmente son análogas a las encontradas muchas veces a través de los últimos 10 a 40 años y nos hacen pensar en una tendencia ascendente.

Es un hecho, que actualmente las concentraciones de Plomo en las áreas urbanas son muy superiores a las encontradas en las áreas rurales, tanto, que si se redujeran las concentraciones de Plomo en el aire en las áreas donde existe una alta urbanización, no afectaría forzosamente a las cantidades de Plomo en los alimentos (15).

Se calcula que solamente el 10 % de Plomo ingerido con los alimentos se absorbe, por esta razón el COMITE MIXTO -- FAO/OMS, estableció para los adultos una ingestión semanal tolerable provisional de 3 mg de Plomo por persona, equivalente a 0.05 mg/Kg de peso corporal (esta concentración no se aplica a niños). Por lo tanto, cualquier aumento en la cantidad de Plomo procedente del agua potable o aspirado de la atmósfera, obliga a reducir la cantidad que pueda tolerarse en los alimentos (15).

3.3.2. Cadmio

La principal fuente de contaminación ambiental, es la roca fosfórica con alto contenido de este metal, usado para la fabricación de fertilizantes. Se le ha detectado en alimentos tales como: moluscos, crustáceos, granos, té y café. El Cadmio es tóxico para todos los sistemas y funciones humanas y animales. Tiende a ser almacenado en hígado, riñones y pulmones. El Cadmio inhibe a las enzimas con grupo sulfhidrilo en el sitio activo. Entre sus efectos agudos se observan alteraciones generalizadas, con problemas respiratorios, -- bronquitis, neucnía, arteriosclerosis e hipertensión. Una ingesta prolongada de Cadmio altera el metabolismo de Calcio resultando en Osteoporosis (huesos débiles y problemas con el esmalte de los dientes). En forma general, a este problema se le conoce como Itai-Itai, que además es doloroso (12).

Los resultados preliminares de diversos estudios de regímenes alimentarios totales de Cadmio, indican que la ingesta con los alimentos probablemente varía según los países, desde 50 microgramos o menos, hasta 150 microgramos por día.

El Cadmio se halla en los alimentos porque las plantas lo absorben del suelo y por causas de contaminación de varias fuentes (alcantarillado, fertilizantes, galvanoplastia, etc.). También pueden hallarse concentraciones elevadas en el hígado y los riñones de todos los mamíferos (13).

Las concentraciones de Cadmio en la corteza renal de -- adultos, que no están sometidos a exposición profesional a

Este metal, varían entre una media de unos 10 mg/kg de peso húmedo en Suecia, 25-50 mg/kg de peso húmedo en USA, y 50-100 mg/kg de peso húmedo en el Japón. Teniendo en cuenta que la concentración crítica es de 200 mg/kg, el COMITE MIXTO - FAO/OMS, estima que no se debe permitir que las concentraciones actuales de Cadmio en el río aumenten. Si la ingestión total de Cadmio no supera 1 mg/kg de peso corporal al día, - es poco probable que las concentraciones de este metal en la corteza renal pasen de 50 mg/kg, suponiéndose un índice de absorción del 5 % y una excreción diaria de solamente 0.005% del contenido corporal (lo que refleja el largo periodo de semidescomposición del Cadmio en el organismo). Por lo tanto el comité propone una ingestión semanal tolerable provisional de 400-500 microgramos por persona (15).

2.3. Plomo y Cadmio en peces

Existe poca información en lo que concierne a la habilidad del pez y partes externas de éste a acumular Plomo y Cadmio en aguas contaminadas. Algunos resultados de Plomo obtenidos en varias especies del Mar del Norte para tejido muscular fresco están sobre el rango de 0.5-4.1 mg/g de peso húmedo. Se piensa que estos resultados que fueron extremadamente bajos apoya la hipótesis postulada por Chow de que bajas concentraciones de Plomo metabolizado en tejido es probablemente debido a un mecanismo de exclusión bioquímico en la membrana del intestino el cual previene la bioamplificación de

éste elemento por el pescado marino (16).

Wettenberg (1966) reportó concentraciones de 1.4 ppm en músculo de pez proveniente de un lago cerca de una mina de Plomo. Además, precisas evaluaciones de Plomo fueron reportadas por Food and Drugs Administration en 1971 en partes externas de peces (arriba de 10 ppm) en ciertas áreas contaminadas en USA (Op. cit. 1972).

El Cadmio disuelto en agua puede desplazarse a casi todos los alimentos, desde animales acuáticos que tienen contacto directo como peces y crustáceos, hasta los cultivos en tierra que tienen que ser irrigados con ella, como cereales, hortalizas y frutos (Op. cit. 1972).

Muchos pueden ser los orígenes de contaminación por Plomo y Cadmio en los alimentos que son producto de la pesca, desde el vidrio de alfarería hasta los utensilios galvanizados para almacenamiento, pero por Cadmio es mucho menor que por Plomo ya que la concentración de éste en agua, que es por donde se incorpora a las cadenas tróficas, es muy baja.

Algunos países han declarado límites máximos permitidos de Plomo y Cadmio en pescado fresco proveniente del mar, aclarando que no se tienen datos para pescado seco salado. Estos límites se enlistan a continuación:

PAIS	Pb (ppm)	Cd (ppm)
Australia	1.5	0.2
Canadá	0.5	---

continuación

PAIS	Pb (ppm)	Cd (ppm)
R.D.A.	1.0	0.1
R.F.A.	0.5	0.05
Hungría	2.0	0.3
Kenya	0.5	---
Países Bajos	0.5	0.05
Polonia	2.0	0.5
España	3.0	1.0
C.H.E.A.	1.0	0.05

(obtenida de 15)

Cabe resaltar que México no ha declarado algún dato para ambos metales y, en general, muchos países se abstienen de emitir algún dato tanto para pescado fresco como para pescado seco salado, esto es en su mayoría por falta de resultados científicos confiables.

III METODOS

3.1. Espectrofotometría de Absorción Atómica

3.1.1. Principios generales

La utilidad potencial de la absorción atómica (A.A.) para el análisis de elementos metálicos fue sugerida en 1955 por Walsh, Alkemade y Melatz, desde ese tiempo a la fecha se han elaborado métodos para la determinación cuantitativa de 45 elementos, y se han diseñado diversos instrumentos comerciales (17).

La espectrofotometría de A.A. comprende el estudio de la absorción de energía radiante de una longitud de onda específica para cada elemento por átomos libres y neutros en estado gaseoso. Los principios de la A.A. son básicamente -- los mismos que para la absorción de radiación para soluciones en el ultravioleta y el visible, sin embargo la manipulación de la muestra, el equipo y la aparición del espectro difieren lo suficiente como para justificar el estudio de la A.A. como un tema diferente (Op. cit. 1988).

El espectro de absorción de un elemento en su forma atómica gaseosa consta de una serie de líneas finas bien definidas por su longitud de onda, las cuales surgen de las diversas transiciones electrónicas. El átomo está formado por un núcleo rodeado de electrones, los cuales se encuentran en un número determinado para cada elemento y asociados al núcleo de una estructura orbital predecible, la energía más baja corresponde a la configuración electrónica más estable: el

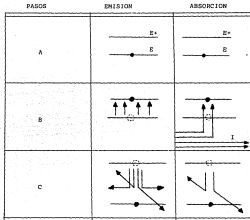
"Estado basal". Cuando el átomo absorbe energía, un electrón de la capa externa puede ser promovido a un nivel superior que se conoce como "Estado excitado", como este estado es inestable, el átomo inmediatamente y de manera espontánea retorna al "Estado basal". Se hace notar que la energía absorbida involucra la espectrofotometría de absorción y el paso de decaimiento la de emisión (Op. cit. 1988).

En A.A., cuando a un vapor atómico se le hace incidir una radiación apropiada, un átomo absorbe un fotón de luz y la energía del fotón produce un cambio en la distribución electrónica del átomo, que lo lleva al "Estado excitado". La energía neta de este estado es igual a la energía del fotón absorbido. Como cada especie de átomos puede existir solo en ciertos estados excitados con energías definidas, solo fotones de energía definida pueden ser absorbidos (la energía se define por una frecuencia a la que está asociada una longitud de onda determinada) (figura 1). Concluyéndose que solo los fotones de esas longitudes de onda corresponden a las líneas del espectro de absorción atómica (18).

Dentro del análisis por espectrofotometría de A.A. existen varios métodos de llegar a la atomización, de los cuales dos son los más importantes: por medio de una flama en el sistema nebulizador-quemador y, por medio de energía electro-térmica en el sistema de un tubo de grafito con un flujo de gas inerte (19).

Cuando se utiliza la espectrofotometría de A.A. para a-

Figura 1. Comparación de procesos involucrados en la emisión y absorción atómicas.



nálisis cuantitativo, se debe obtener una curva de calibración, en donde se relacione absorbancia contra concentración para comprobar en que parte de ésta existe una relación lineal, ya que la absorción atómica obedece a la "Ley de Beer", detectándose así, dos puntos importantes: el punto límite de

detección (LD) y el punto sensibilidad de la pendiente (SP), como se ve en la figura 2 (10). Estos puntos varían conforme al tipo de lámpara de cátodo hueco que se está utilizando, - tiempo de vida de la misma, elemento que se está determinando, respuesta del aparato de A.A. en que se está trabajando, etc.

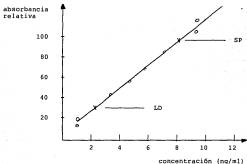


Figura 2. Curva de calibración.

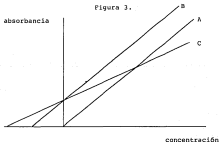
Para obtener resultados más precisos, se puede utilizar un método que descarte algunas interferencias comunes en la absorción atómica. Esta manera de cuantificar se llama

"Método de las Adiciones Patrón" el cual, elimina tanto interferencias de la matriz como variaciones en la respuesta - del aparato (Op. Cit. 1976)

Para realizar este método se requieren de tres determinaciones como mínimo:

- 1) muestra.
- 2) muestra + 1 ng del elemento.
- 3) muestra + 2 ng del elemento.

La calibración estandar se establece también realizando una representación gráfica por el rango de la concentración de interés. Si la curva patrón en solución acuosa y la curva patrón más adiciones son paralelas en la representación gráfica, el método de adiciones no se requiere y las muestras - pueden ser determinadas contra patrones acuosos. Pero si las dos gráficas no son paralelas, el método de adiciones ha de ser usado (figura 3) (Op. cit. 1980).



donde:

- A) gráfica de calibración de patrones en solución acuosa.
- B) gráfica de calibración de adiciones que es paralela a "A".
- C) gráfica de calibración de adiciones que no es paralela a "A".

3.1.3. Flama

La emisión de flama es una técnica analítica la cual, se relaciona directamente con la absorción atómica. Hay varias diferencias básicas entre absorción atómica y espectrofotometría de emisión de flama:

- a) En absorción atómica, una de las funciones de la flama es convertir el aerosol que está entrando en vapor atómico, el cual puede entonces absorber la radiación que proviene de la lámpara de cátodo hueco.
- b) La emisión de flama requiere que la misma flama efectúe dos funciones a la vez, convertir el aerosol en un vapor atómico y entonces, elevar térmicamente al átomo a un estado electrónicamente excitado. Cuando estos átomos regresan al estado fundamental emiten radiación, la cual es detectada por el instrumento. La intensidad de la radiación emitida es proporcional a la concentración del elemento de interés en solución.

Aunque la técnica de emisión de flama tiene mejores límites de detección para algunos elementos, la mayoría de los

analistas prefieren usar la absorción atómica para sus trabajos, ya que por este método además de que es más fácil optimizar la flama, muchos procesos analíticos han sido trabajados de esta forma, esto es debido a que la investigación tecnológica en los últimos años ha creado instrumental científico y técnicas más exactas para ésta.

3.1.3. Horno de grafito

En el horno de grafito la muestra es colocada dentro de un pequeño tubo de grafito, el cuál es calentado eléctricamente. Los átomos llegan a estar libres por un incremento de temperatura controlada, en la cual se llevan a cabo los procesos de secado, descomposición térmica de la matriz y disociación térmica. Durante el secado y los pasos de descomposición térmica, existe una purga de gas inerte que pasa a través del tubo para evitar un desgaste excesivo, así como para remover solventes y vapores de la matriz, efectuándose la atomización en una atmósfera inerte (22).

Durante la atomización, el gas que fluye a través del tubo de grafito es reducido o excluido, de manera que los átomos libres permanecen en el paso de la luz por varios decimos de segundo. Consecuentemente, un considerable número de átomos absorben radiación que proviene de la lámpara de cátodo hueco, permitiendo así el uso de una cantidad muy pequeña de muestra o la detección de una cantidad traza muy pequeña (Op. cit. 1980).

3.1.3.1. Ventajas

- a) El horno de grafito tiene sensibilidades y límites de detección de 100 a 1000 veces mayor que la flama para muchos metales.
- b) El tamaño de muestra puede ser muy pequeño, frecuentemente se usan de 5 a 100 microlitros.
- c) Puede ser usado para muestras líquidas, suspensiones homogéneas, emulsiones, así como muestras sólidas sin algún tratamiento.
- d) Algunos componentes de la matriz son resuoidos antes de la atomización, llevándose ésta a cabo en una atmósfera inerte.
- e) La muestra es depositada con micropipetas dentro del tubo, de tal manera que las propiedades físicas como la viscosidad y tensión superficial, no alteran en lo absoluto (22).

3.1.3.2. Desventajas

- a) Si la muestra está en solución y contiene una alta concentración del elemento en estudio, resultaría inadecuado el uso de esta técnica por la sobresaturación de átomos dentro del tubo, inclinándose mejor por el uso de la técnica convencional de flama.
- b) En muestras sólidas, donde el elemento de interés es el componente principal, tampoco sería probable la aplicación de esta técnica debido a su alta sensibilidad.
- c) Algunos de los elementos más refractarios como el tanta-

lio y el tungsteno, no pueden ser determinados debido a su alta estabilidad térmica que impide la atomización -- (Op. cit. 1980).

3.2. Metodos empleados

3.2.1. Lavado y homogenización

- a) Pesar aproximadamente de 300 a 400g de muestra y colocarla en un vaso de precipitados de 1 lt.
- b) Llenar el vaso al máximo de su capacidad con agua desmineralizada para eliminar la sal (primer lavado).
- c) Después de transcurrida media hora, se desecha el agua y se vuelve a llenar el vaso con agua desmineralizada (segundo lavado).
- d) Lavar la muestra repetidas veces hasta que se considere ya no tenga sal.
- e) Escurrir perfectamente la muestra colocandola en papel absorbente para eliminar al máximo el agua que queda en los tejidos.
- f) Se desmenuza (desechando la piel y espinas) para después licuar la muestra hasta que quede perfectamente homogenizada.

NOTA: Las espas y demás componentes de la licuadora deben de ser de acero inoxidable u otro material que no contamine a la muestra con Plomo y Cadmio. Todo el material debe ser lavado con Extran y posteriormente con ácido nítrico 1:1.

3.2.2. Digestión de materia orgánica

- a) En un matraz de fondo plano pesar 1 g de muestra lavada.
- b) Cada muestra se trabaja por duplicado.
- c) Agregar a cada matraz con muestra 1 ml de agua desmineralizada y 10 ml de ácido nítrico concentrado, dejar a temperatura ambiente de 20 a 30 minutos.
- d) Llevar la mezcla a reflujo (aproximadamente 80° C) hasta que la solución esté completamente clara (aproximadamente 1 hr), esto es con el fin de destruir la materia orgánica y liberar los iones metálicos que quedan en solución sólida.
- e) Dejar enfriar (21).

3.2.3. Recuperación de la muestra.

- a) Enjuagar el condensador del refrigerante y la junta que va unida al matraz con agua desmineralizada, recibiendo el agua en el mismo matraz.
- b) Filtrar, recibiendo el filtrado en un matraz volumétrico de 100 ml, aforar con agua desmineralizada.
- c) Preparar un blanco de reactivos siguiendo el mismo procedimiento utilizado con la muestra (Op. cit. 1988).

3.2.4. Digestión de muestras para curvas de recuperación.

- a) Se pesan de la misma forma 4 repeticiones de una misma muestra previamente homogenizada (por duplicado cada una).

- b) A cada una se le agregan patrones conocidos de Plomo y Cadmio a diferentes concentraciones (de 0.05-0.2 ppm para Plomo y 0.005-0.02 ppm para Cadmio).
- c) Se digieren y recuperan de la misma forma (Op. cit. 1988) (Op. cit. 1988).

1.2.5. Lectura de muestras

- a) Calentar las lámparas de cátodo hueco con el tiempo y energía necesaria, explicitas en la etiqueta de cada una.
- b) Ajustar el aparato en la longitud de onda para cada metal, y en la sensibilidad correcta.
- c) Dar las condiciones de operación tanto para Plomo como para Cadmio, que quedarán registradas dentro del programador.

PROGRAMA PARA PLOMO

Paso	temperatura (°C)	tiempo de rampa (seg.)	permanencia (seg.)	flujo
1	80	10	10	HF
2	120	10	15	HF
3	500	40	30	HF
4	500	1	10	SP
5	2400	0	5	SP, REC REC.
6	2700	1	3	HF

PROGRAMA PARA CADMIO

Paso	temperatura [°C]	tiempo de raspá (seg.)	permanencia (seg.)	flujo
1	80	10	10	MF
2	120	10	15	MF
3	250	40	30	MF
4	350	1	10	SP
5	2100	0	5	SP, REC RED
6	2700	1	3	MF

donde:

MF = Mini-flujo de gas argón.

SP = Paso del flujo del gas argón.

REC = Encendido del registrador de lecturas.

RED = Lectura en el registrador. (Op. cit. 1980).

3.2.6. Método de adiciones

- a) Tomar tres alícuotas de la muestra recién aforada.
- b) Diluir la primera a un volumen conocido con disolvente.
- c) Diluir la segunda y la tercera alícuotas al mismo volumen con cantidades conocidas de los patrones, tanto, que al final las soluciones deben contener diferentes adiciones de el metal a ser determinado.
- d) Para Plomo las soluciones finales deberán ser:

1^a alícuota = muestra + disolvente

2^a alícuota = muestra + 0.1 µg/ml Pb.

3^a alícuota = muestra + 0.2 µg/ml Pb.

Para Cadmio las soluciones finales deberán ser:

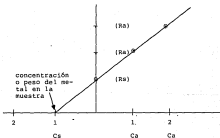
1^a alícuota = muestra + disolvente.

2^a alícuota = muestra + 0.01 µg/ml Cd.

3^a alícuota = muestra + 0.02 µg/ml Cd.

- e) Determinar la absorbancia para cada solución o la altura de pico en centímetros si se cuenta con un graficador.
- f) Graficar las lecturas de absorbancia o las alturas de pico contra la concentración adicionada.
- g) Extrapolar los resultados en línea recta a través de la absorbancia cero o altura de pico cero (ver figura 4).

Figura 4.



donde:

C_s = Concentración del elemento de interés en la solución de la muestra original ($\mu\text{g/ml}$).

C_a = Concentración del elemento de interés en la solución-muestra adicionada con la solución patrón en ($\mu\text{g/ml}$).

R_s = Lectura obtenida por la solución muestra.

R_a = Lectura obtenida por la solución muestra más el patrón adicionado.

- h) La intercepción dentro del eje de concentración dá como resultado la concentración del metal en la solución-muestra diluida.
- i) Para encontrar la concentración en la muestra no diluida multiplicar por la proporción de dilución.
- j) Para una correcta determinación por el método de adiciones, el plan de trabajo debe ser lineal, esto es, estar trabajando sobre la parte lineal de concentración.
- k) Las adiciones deben caer aproximadamente en la misma parte lineal de concentración (Op. cit. 1986).

IV RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Número de lavados

Se tomó una muestra al azar de pescado salado seco de entre un total de 38 provenientes de embarques y tiendas de autoservicio. Esta se dividió en 8 partes de pesos equivalentes, que a su vez fueron subdivididos en 9 partes cada uno, obteniendo al final un total de 72 subdivisiones de 10 a 15 g aproximadamente, que fueron trabajadas por separado. A todas se les aplicó el primer lavado de 10 ml de agua de mineralizada, al finalizar se separaron 8 submuestras a las que se les continuó tratando con los procedimientos de homogenización, digestión de materia orgánica y recuperación de muestras para ser leídas en el espectrofotómetro de absorción atómica; a las restantes 64 submuestras se les aplicó el segundo lavado, descartando nuevamente 8 submuestras con dos lavados para leerlas en el espectrofotómetro; a las 56 submuestras se les aplicó un tercer lavado eliminando otras 8 para ser leídas, de tal manera, que cada que se lavaban las restantes se eliminaban 8. Esto fue con el objeto de tener ocho muestras con un lavado, ocho muestras con dos lavados, ocho muestras con tres lavados y así sucesivamente. Todo lo anterior fue hecho para comprobar como se va redeciendo la interferencia por la sal, hasta llegar a un límite en el que se puede considerar que solo existe Plomo y Cadmio.

Después del pretratamiento (homogenización, digestión y recuperación), las muestras fueron inyectadas en el horno

de grafito, tanto para Plomo como para Cadmio. Se tomaron las alturas de pico registradas en el graficador (en centímetros), de tal forma que se obtuvieron las tablas 1 y 2.

Para saber el comportamiento real del proceso de lavados, fue necesario someter los datos (alturas de pico) a un procedimiento estadístico, el cual relaciona el número de tratamientos (lavados) contra el número de repeticiones. Dicho procedimiento es el análisis de varianzas (ANDEVA) que incluye una prueba "F", la cual establece dos hipótesis: la hipótesis nula y la hipótesis alternativa. Estas hipótesis, matemáticamente quedan como sigue:

$$H_0: M_{abs_1} = M_{abs_2} = M_{abs_3} \dots \dots \dots = M_{abs_g}$$

$$H_A: \text{Al menos una } M_{abs} \text{ sea diferente}$$

donde:

H_0 = Hipótesis nula

H_A = Hipótesis alternativa

M_{abs_x} = Media absoluta de las alturas de pico del tratamiento "x".

Como el número de tratamientos y el número de repeticiones aplicados es igual tanto para Plomo como para Cadmio, y con un 5 % de significancia, se tiene un valor teórico - para ambos metales de $F = 2.41$ que representa el límite superior del área bajo la curva. Este valor, que es obtenido de tablas según $F(0.95, K-1, N-K)$ donde el valor de "K" es

TABLA # 1. ALTURAS DE PICO PARA PLOMO (en cm).

		TRATAMIENTOS O LAVADOS								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
E F E C T I V I D A D	1	3.75	3.25	2.50	1.50	0.85	0.40	0.35	0.35	0.40
	2	3.85	3.15	2.40	1.50	0.95	0.35	0.35	0.35	0.40
	3	3.70	3.30	2.25	1.35	0.90	0.35	0.40	0.35	0.40
	4	3.90	3.20	2.35	1.35	0.85	0.35	0.40	0.35	0.40
	5	3.80	3.10	2.40	1.35	0.90	0.35	0.40	0.35	0.35
	6	3.70	3.35	2.25	1.60	1.10	0.40	0.40	0.35	0.35
	7	3.65	3.35	2.50	1.25	1.00	0.40	0.35	0.35	0.35
	8	3.85	3.10	2.35	1.50	1.10	0.40	0.35	0.35	0.35

TABLA # 2. ALTURAS DE PICO PARA CADMIO (en cm).

		TRATAMIENTOS O LAVADOS								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
E F E C T I V I D A D	1	6.35	5.30	3.60	3.25	2.05	1.25	1.30	1.35	1.35
	2	6.35	5.35	3.65	3.25	1.85	1.30	1.25	1.35	1.35
	3	6.30	5.20	3.85	3.20	1.19	1.30	1.35	1.30	1.20
	4	6.40	5.35	3.80	3.25	1.95	1.35	1.30	1.35	1.35
	5	6.45	5.45	3.80	3.20	2.10	1.40	1.20	1.30	1.20
	6	6.35	5.30	3.85	3.25	2.00	1.35	1.35	1.30	1.35
	7	6.50	5.20	3.65	3.20	2.00	1.30	1.15	1.35	1.20
	8	6.40	5.45	3.60	3.20	2.15	1.35	1.40	1.30	1.20

igual al número de tratamientos o lavados (nueve), y "N" es el número total de datos (setenta y dos).

La F experimental para Plomo fue de 2470.51, este valor está dentro del área sombreada, por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa. Esto es, se acepta que al menos una de las medias absolutas es diferente de las demás, por lo que se puede decir que el método de tratamientos por lavados a las muestras de pescado salado, es efectivo para eliminar las interferencias en la determinación de Plomo por espectrofotometría de absorción atómica ocasionadas por las sales utilizadas para la conservación del pescado (tabla 3).

Por otra parte, la F experimental para Cadmio fue de 125.52, que también cae dentro del área sombreada, aceptando de igual forma la hipótesis alternativa, siendo que, alguna de las medias absolutas es diferente (tabla 4).

Para visualizar mejor este comportamiento, se graficaron las medias absolutas de cada lavado contra el número de lavados, observando un decremento considerable para posteriormente llegar a una asíntota que nos indica que en esta cantidad de lavados ya no existe alguna interferencia, pudiendo tomar como verdaderos los datos de esta región. (gráficas 1 y 2).

TABLA # 3. ANDEVA PARA PLOMO.

FACTOR DE VARIABILIDAD	GRADOS LIBRES (G.L.)	SUMA DE CUADRADOS (S.C.)	CUADRADO MEDIO O S^2 (CM O S^2)
ENTRE LOS TRATAMIENTOS	$K - 1$ $(9 - 1)$	$= \frac{\sum T_{ij}^2}{n_i} - \frac{T_{Tot}^2}{N}$ $= 114.636$	$= \frac{S.C. \text{ entre}}{K - 1}$ $= 14.329$
DENTRO DE TRATAMIENTOS	$N - K$ $(72 - 9)$	$= S.C._{tot} - S.C._{entre}$ $= 0.369$	$= \frac{S.C. \text{ dentro}}{N - K}$ $= 0.0058$
T O T A L E S	$N - 1$	$= \frac{T_{ij}^2}{1} - \frac{T_{Tot}^2}{n}$ $= 115.005$	

F	
TEORICA	EXPERIMENTAL
$F_{(0.95, K-1, N-K)}$	$F = \frac{S^2_{entre}}{S^2_{dentro}}$
$F = 2.41$	$F = 2470.31$

TABLA # 4. ANDEVA PARA CADMIO

FACTOR DE VARIABILIDAD	GRADOS LIBRES (G.L.)	SUMA DE CUADRADOS (S.C.)	CUADRADO MEDIO O S^2 (CM O S^2)
ENTRE LOS TRATAMIENTOS	K - 1 (9 - 1)	$\frac{\sum T_{ij}^2}{n_i} - \frac{T_{tot}^2}{N}$ = 238.611	$\frac{S.C. \text{ entre}}{K - 1}$ = 29.826
DENTRO DE TRATAMIENTOS	N - K (72 - 9)	= S.C. _{tot} - S.C. _{entre} = 14.969	$\frac{S.C. \text{ dentro}}{N - K}$ = 0.2376
T O T A L E S	N - 1	$\frac{\sum x_i^2}{n} = \frac{T_{tot}^2}{N}$ = 253.579	

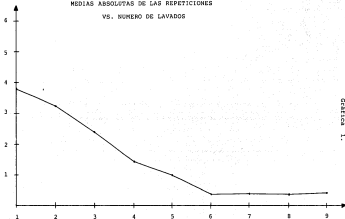
= F =	
TEORICA	EXPERIMENTAL
$F_{(0.95, K-1, N-K)}$	$F = \frac{S^2_{\text{entre}}}{S^2_{\text{dentro}}}$
F = 2.41	F = 125.528

P L O M O

MEDIAS ABSOLUTAS DE LAS REPETICIONES

VS. NUMERO DE LAVADOS

ALTURA
DE PICO
(cm)



-40-

GRÁFICA 1.

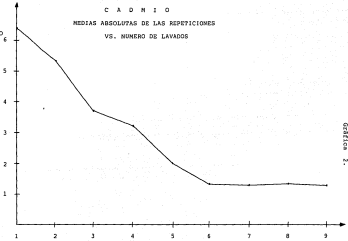
NUMERO DE LAVADOS

C A D M I O

MEDIAS ABSOLUTAS DE LAS REPETICIONES

VS. NUMERO DE LAVADOS

ALTEZA DE PICO
(cm)



NUMERO DE LAVADOS

4.2. Curvas de recuperación

Se seleccionaron 5 muestras al azar del total para realizar adiciones de patrones conocidos de Plomo y Cadmio para someterlos a todo el pretratamiento. Esto se hizo por triplicado, de tal manera que se efectuaron 3 pruebas para cada punto. Los puntos de concentración fueron 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 ppe para Plomo y 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 ppe para Cadmio. Se promediaron los resultados en cada uno de los puntos y se obtuvieron porcentajes de recuperación que quedan en un rango de 91 al 99 % para Plomo y 91 al 98 % para Cadmio.

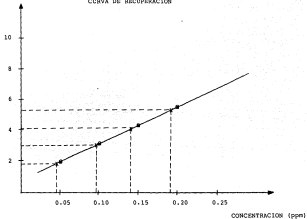
Para esquematizar estos resultados se graficaron las medias de las alturas de pico contra la concentración de los puntos de patrones (Plomo y Cadmio) que no fueron sometidos a algún tratamiento y sobre éstos, fueron interpoladas las medias de los puntos (alturas de pico) de las muestras más patrones que se sometieron a todo el pretratamiento, quedando explicitos en la gráfica 3 y 4.

4.3. Plomo

Los valores de concentraciones netas (sin interferencias) encontrados en 38 muestras de pescado seco salado fueron sometidos a dos medidas de tendencia central (media y desviación estándar), las cuales proporcionaron una media de 1.247 ppe y una desviación estándar de 1.1731, por lo tanto, se obtuvo un rango de 0.0745 a 2.4207.

P L O M O
CURVA DE RECUPERACION

ALTURA
DE PICO
(CM)

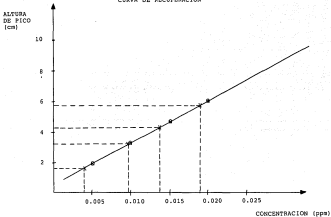


⊙ = PUNTOS OBTENIDOS DE MUESTRA MAS PATRONES DE PLOMO SIN TRATAMIENTO.

X = PUNTOS PROMEDIO OBTENIDOS DE MUESTRAS MAS PATRONES DE PLOMO CON TRATAMIENTO.

C A D M I O

CURVA DE RECUPERACION



- = PUNTOS OBTENIDOS DE MUESTRA HAS PATRONES DE CADMIO SIN TRATAMIENTO.
- x = PUNTOS PROMEDIO OBTENIDOS DE MUESTRAS HAS PATRONES DE CADMIO CON TRATAMIENTO.

4.4. Cadmio

Así mismo, a los valores de las concentraciones netas (sin interferencias) encontrados en 18 muestras de pescado seco salado para Cadmio, fueron sometidos a dos medidas de tendencia central (media y desviación estándar), las cuales proporcionaron una media de 0.4982 ppm y una desviación estándar de 0.3573, por lo tanto se obtuvo un rango el cual va de 0.1409 a 0.8555.

Los datos en ppm para Plomo y Cadmio quedan explícitos en las tablas 5 y 6.

TABLA # 5. Valores en ppm de Plomo en las muestras.

1.- 4.219	11.- 0.302	21.- 0.210	31.- 0.293
2.- 1.329	12.- 0.447	22.- 0.804	32.- 2.433
3.- 1.427	13.- 1.058	23.- 0.968	33.- 4.769
4.- 1.084	14.- 0.873	24.- 0.344	34.- 2.723
5.- 1.383	15.- 0.808	25.- 1.179	35.- 3.572
6.- 1.609	16.- 0.242	26.- 1.550	36.- 2.350
7.- 0.129	17.- 0.310	27.- 0.665	37.- 3.597
8.- 0.000	18.- 0.601	28.- 0.737	38.- 1.347
9.- 1.454	19.- 0.149	29.- 0.648	
10.- 0.824	20.- 0.448	30.- 0.509	

PARAMETRO ESTADISTICO	FORMULA	RESULTADO
\bar{x}	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$	= 1.2476
s	$s = \sqrt{s^2}$	= 1.1731
s^2	$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2$	= 1.3761
CV	$CV = 100 \frac{s}{\bar{x}}$	= 94.02 %

TABLA I 6. Valores en ppm de Cadmio en las muestras.

1.- 1.091	11.- 0.615	21.- 0.157	31.- 0.165
2.- 1.021	12.- 0.568	22.- 0.498	32.- 0.428
3.- 1.108	13.- 0.727	23.- 0.497	33.- 0.283
4.- 0.731	14.- 0.136	24.- 0.189	34.- 0.873
5.- 0.876	15.- 0.152	25.- 0.200	35.- 0.645
6.- 0.876	16.- 0.240	26.- 0.481	36.- 0.504
7.- 0.390	17.- 0.270	27.- 0.207	37.- 0.688
8.- 0.371	18.- 0.123	28.- 0.159	38.- 0.679
9.- 0.692	19.- 0.174	29.- 0.251	
10.- 0.530	20.- 0.223	30.- 0.285	

PARAMETRO ESTADISTICO	FORMULA	RESULTADO
\bar{x}	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$	= 0.4982
S	$S = \sqrt{s^2}$	= 0.3573
s^2	$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2$	= 0.1277
CV	$CV = 100 \frac{S}{\bar{x}}$	= 71.71 %

V CONCLUSIONES

El método de lavados al que fueron sometidas todas las muestras de pescado seco salado fue adecuada para eliminar la sal que contiene, por lo tanto se concluye que sometiendo a este tipo de muestras a una serie de lavados, se pueden eliminar las interferencias debidas a la absorción por otros metales que se encuentran en la muestra y que no son de interes para este estudio (como Na, Ca, Mg y K).

De lo anterior se desprende que el número de lavados - tiene que ser mayor a seis (dependiendo de la cantidad de muestra y el volumen de agua desmineralizada), para llegar a la cantidad real de Plomo y Cadmio que contiene el tejido del pescado.

Cuando se tiene una relación de 300g de muestra para - un litro de agua desmineralizada se puede lavar seis veces como ya se comprobó, pero para hacer más seguro el tratamiento se deberá lavar siete u ocho veces, ya que como se aprecia en las graficas 1 y 2, esta cantidad de lavados no altera en absoluto las concentraciones de Plomo y Cadmio en la muestra.

Al realizar las curvas de recuperación se obtuvieron - porcentajes muy cercanos al 100 %, por lo que se consideró no hacer ninguna corrección a los datos finales, quedando - como fueron reportados inicialmente.

Considerando las medias globales obtenidas de las 18 muestras seleccionadas en el comercio, siendo de 1.2476 ppm para Plomo y 0.4382 ppm para Cadmio, se observa que caen dentro de los límites permitidos por algunos países. Cabe aclarar, que esta comparación es algo arbitraria ya que los límites dados son para pescado fresco, sin embargo nos da cierta idea del grado de contaminación que poseen los pescados secos salados comerciales.

En México, estos niveles de contaminación en el pescado seco salado no afectan considerablemente, ya que este alimento no pertenece a la canasta básica, llegándose a comer solo una o dos veces al año, a pesar de esto, es necesario tomarlo en cuenta para las personas que viven en grandes ciudades donde la contaminación proviene además de otras fuentes como son las fábricas o los vehículos automotores.

Los datos expresados arriba para Plomo y Cadmio y de acuerdo al análisis estadístico, establecen rangos muy amplios (de 0.0745 a 2.4207 ppm para Plomo y de 0.1409 a 0.8535 ppm para Cadmio), esto se debe a que el muestreo fue un tanto defectuoso ya que no se tuvo control sobre la procedencia del pescado. Esto, sumado a que no se sabe si la contaminación es tomada por el pescado en sus recorridos migratorios o simplemente es por el proceso de conservación.

Esta es una conclusión preliminar que puede estar sujeta a modificaciones más profundas y con técnicas más depu-

radas que puedan surgir más adelante con el avance de la --
ciencia y la tecnología.

VI BIBLIOGRAFIA

- (1).- BARRERA C.M.G. (1976). "Determinación comparativa de mercurio en pescado enlatado". TESIS. UNAM. Facultad de Química. México, D.F. pp 128.
- (2).- POTTER H.N. (1973). "La ciencia de los alimentos". EDOTEX, S.A., México, D.F. pp 749.
- (3).- MILLER A.R. (1952). "Meat Hygiene". LEA & FIBIGER. Washington D.C., USA. pp 429.
- (4).- WINTON A.S. (1937). "Structure and composition of -- foods". JOHN WILEY & SONS, INC. Volume III. USA. pp 524.
- (5).- Boletín Mensual del Laboratorio Nacional de Salud Pública (1981). "Enfermedad de Minimata, Japón". Secretaría de Salubridad y Asistencia. (9). México, D.F.
- (6).- SCHULLER F.L. & EGAN H. (1976). "Cadmium, Lead and Methylmercury compounds. A review of methods of trace analysis and sampling with special reference to food". Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma, Italia. pp 45.
- (7).- RAMIREZ C.C.R. (1976). "Análisis de Plomo, Cadmio y Cromo en muestras sólidas de castillos por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito". TESIS. Zacatecas, Zac. pp 65
- (8).- FAO. DOCUMENTOS TECNICOS DE PESCA No. 212 (1981). "Manual de métodos de investigación del medio ambiente acuático. Parte 9. Análisis de presencia de metales y

- organoclorados en los peces. SIDA/FAO. Roma. pp 35.
- (9).- RAMIREZ-MORON J. (1968). "Atomic Absorption Spectroscopy". Elsevier Publishing Company. Amsterdam. pp 493.
- (10).- VALLE V.P. (1986). "Toxicología de alimentos". Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. OPS/OMS. Metepec, México. pp 218.
- (11).- FERNICOLA A. y JAUGE F. (1985). " nociones básicas de Toxicología". Centro Panamericano de Ecología y Salud OPS/OMS. México. pp 198.
- (12).- SHIBAMOTO T. (1980). "Heterocyclic Compounds Found in cooker meats". J Agric. Food Chemical. 28(2):337.
- (13).- Decimosexto informe del Comité Mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios (1972). "Evaluación de diversos aditivos alimentarios y de los contaminantes - Mercurio, Plomo y Cadmio. FAO/OMS. ROMA. pp 19.
- (14).- HARMS V. (1985). "Possibilities of improving the determination of extremely low lead concentrations in marine fish by Graphite furnace Atomic". Absorption Spectrometry. Originalarbeiten. Bundesforschungsanstalt -- für fisheries. Labor für Radioökologie der Gewässer, - Wustland 2, D-2000 Hamburg 55, Federal Rep. of Germany.
- (15).- WORLD HEALTH ORGANIZATION (1972). "Evaluation of mercury, lead, cadmium and octylgallate. who food additives series. Geneva. Italy.
- (16).- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (1985). "Codex Alimentarius Commission". Joint Office, Roma. pp 37.

- (17).- CASTILLO G.L. (1988). "Curso de espectroscopia de absorción atómica". ENEP_ZARAGOZA, UAMM. México. pp 35.
- (18).- SLAVIN W. (1978). "Atomic Absorption Spectroscopy". JOHN WILEY & SONS, INC., USA. 2th Ed. pp 193.
- (19).- PERKIN-ELMER (1976). "Analytical Methods Atomic Absorption Spectrophotometry". Perkin-Elmer Corporation. USA. pp 200.
- (20).- PERKIN-ELMER (1980). "Analytical Methods for Furnace Atomic Absorption Spectroscopy. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH. West Germany. pp 120.
- (21).- DEPARTAMENTO DE EVALUACION DE RIESGOS QUIMICOS (1988). "Métodos para la determinación de metales pesados. Dirección General de Epidemiología". Laboratorio Nacional de Salud Pública. Secretaría de Salud. México, D. F. pp 25.
- (22).- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (1980). "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists". William Bowls Editor. 13th Ed. pp 85.