



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**DETERMINACION DE CADMIO EN TABACO POR
ABSORCION ATOMICA**

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A N

MARTIN LUNA AGUILAR

EDMUNDO REYES RODRIGUEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

- I - INTRODUCCION.**
- II - GENERALIDADES**
 - a) Historia sobre el Tabaco.**
 - b) Producción**
 - c) Proceso en la Industria Clárrera.**
- III - TOXICIDAD**
- IV. - METODOS DE ANALISIS.**
 - a) Colorimetría.**
 - b) Polarografía.**
 - c) Absorción Atómica.**
- V. - PARTE EXPERIMENTAL**
 - a) Técnica utilizada.**
 - b) Datos obtenidos.**
 - c) Conclusiones.**
- VI. - BIBLIOGRAFIA.**

I N T R O D U C C I O N .

La liberación de un metal dentro del medio ambiente en grandes cantidades, puede ser una amenaza insidiosa para la salud humana.

El cadmio, es un elemento blando, matizado en blanco, plateado y azul, que está químicamente relacionado al mercurio (en la Tabla Periódica de los elementos). Más del doble de cadmio que de mercurio se utiliza en Estados Unidos para varios procesos tecnológicos, y se han acumulado varias evidencias científicas para coincidir que la contaminación por cadmio, contribuye a enfermedades fatales arteriales hipertensivas. Algunos investigadores han encontrado evidencias de que el cadmio liberado en el medio ambiente es una amenaza para la vida, una inspección en Estados Unidos en 28 ciudades, mostraron una gran correlación entre el cadmio en el aire y las muertes causadas por alta presión sanguínea y enfermedades arterioescleróticas del corazón. La proporción de muertes por estas causas fué considerablemente mayor en ciudades con altas concentraciones de cadmio en el aire, tales como: Chicago, Filadelfia y Bethlehem, que en ciudades con bajas concentraciones, como son: Eugene Alburquerque y Nuevo México. Los datos de investigaciones generales indican que el cadmio en sangre y agua en grandes concentraciones, puede ser un factor de envejecimiento en el ser humano.

La existencia humana toma en cantidades significativas compuestos de cadmio en alimentos y bebidas.

Algunos de esos compuestos son de origen natural pero muchos son introducidos por actividades del hombre. El cadmio contenido en fertilizantes y pesticidas es la fuente mayor, estos productos contaminan la tierra y el agua, por lo tanto el metal se encuentra en las cosechas, carne, pescado y tabaco. Las personas que consumen estos alimentos pueden alcanzar niveles altos de cadmio.

Los humanos toman en cierta cantidad cadmio del aire, agua, alimentos, bebidas y cigarrillos; el cadmio se acumula en el cuerpo en concentraciones más altas las cuales han causado cambios bioquímicos, alta mortalidad y acortamiento de la vida en animales experimentales. Los efectos fisiológicos y el envenenamiento crónico son causados por el ión Cd^{++} . Este ión es liberado en solución pero la relación entre toxicidad y solubilidad no es la misma, por ejemplo, grandes dosis de dos sales de cadmio insolubles, óxido de cadmio y sulfuro de cadmio, son inyectados simultáneamente en ratas causando tumores malignos. Las sales pueden llegar a solubilizarse suficientemente en la rata, para permitir una reacción limitada entre los iones de cadmio y la célula, ó la partícula de sal por sí misma puede interaccionar con la superficie de la célula para producir efectos malignos.

El cadmio en tabaco es un caso particularmente serio ya que el cadmio inhalado, al fumar, es sumamente tóxico.

El cadmio representa un gran problema para la salud tanto en la industria como en el ambiente en general, es por esto que se desea establecer normas estrictas que controlen los productos de consumo.

G E N E R A L I D A D E S .

2.1 Historia del tabaco.

Se cree que el nombre "tabaco" fué tomado de la isla de Tobago en donde desembarcaron algunos de los primeros exploradores españoles, pero se supone, que la versión más acertada de la palabra tabaco procede de la voz caribe "tobaco", que se empleaba para designar al tubo ó pipa en que fumaban los indígenas.

En el México Precolombino, los indígenas lo designaban con la voz "yetl" del nahuatl.

Los nativos de América lo fumaban desde la más remota antigüedad, como lo demuestra el hallazgo de pipas y otros receptáculos que se han encontrado en los túmulos prehistóricos descubiertos en México, los Estados Unidos y el Perú.

La primera ilustración de un hombre fumando se encontró en un relieve dentro de un templo maya en Palenque (Chiapas) y se cree que su antigüedad se remonta hacia el siglo III D.C.

El descubrimiento del tabaco ocurrió en noviembre de 1492 a orillas del río Caunzo (Cuba) por Rodrigo de Ierez y Luis de Torres, dos miembros de la primera expedición de Cristóbal Colón.

La semilla de la planta fué llevada a la península Ibérica por Fray Roberto Pane en 1510 y en Francia por Fray Andrés Thauet, sin embargo, fué Jean Nicot quien la difundió en esta nación.

En el siglo XVIII (1753), el naturalista sueco, Carlos Linneo, bautizó a la planta con el nombre científico de "nicotiana" en honor de Jean Nicot.

El tabaco es una planta herbácea de la familia de las solanáceas y puede alcanzar una altura de hasta 2 metros.

Todas las variedades de tabaco que se conocen actualmente proceden de 2 ó 3 especies originarias de América, difieren grandemente en el tamaño, espesor y color de la hoja, de acuerdo con las diversas condiciones del clima y tierra en que se cultiva.

Actualmente es conocido y utilizado en todas partes del mundo.

2.2 Producción.

La producción de esta planta se realiza en gran número de países del mundo, siendo los principales: - Estados Unidos (mayor productor), México, China, Rusia, Indonesia, Japón, Alemania, Turquía, Francia, -- Bélgica, Italia, Grecia, Hungría, Cuba, Puerto Rico, Las Filipinas, Brasil y Canadá.

La industria tabacalera en México constituye actualmente el principal mercado de la producción de tabaco, destinándose además algunos volúmenes al mercado exterior.

La producción de esta planta se realiza en la mayor parte de las entidades federativas, pero las con-

diciones más favorables para su cultivo se localizan en las vegas de los ríos, de las zonas de agricultura tropical de los estados de Yucatán, Veracruz y Oaxaca que son las que producen los mayores volúmenes.

La producción durante los últimos 14 años ha registrado las variaciones siguientes: acusó una tendencia ascendente en los primeros 6 años hasta alcanzar un máximo de 72 000 toneladas en 1960, año a partir del cual comienza a declinar en forma gradual hasta alcanzar un mínimo de 56 000 toneladas en 1966; en 1967 fué de 59 000 toneladas y en 1968 se redujo a 51 000 toneladas. Esta situación se atribuye a un receso en la producción de cigarros en 1961, en que se observa una disminución temporal de la demanda y que se prolonga hasta 1963, en esta última fecha se inicia una recuperación de la demanda que se mantiene constante hasta la fecha.

2.3 Principales Zonas Tabacaleras:

En las entidades productoras, las zonas más importantes son las siguientes:

a) Zona de la Costa: Comprende las partes bajas de los ríos Acafoneta, San Pedro y Santiago, la costa de Chiapas y el Valle de Banderas; en esta zona se cultiva la mayor parte de la producción del tabaco del país, que comprende las variedades de tabacos rubios "Virginia" y "Burley".

b) Veracruz: Zona de la Huasteca Central y los Tuxtlas. Se producen las variedades "huasteco", "Tlapacoyan", "Córdoba" y "San Andrés", los tres primeros son tabacos oscuros y se emplean en la elaboración de cigarrillos y han sustituido en algunos casos, como el Tlapacoyan, a tabacos que antes se importaban de Sumatra. La variedad San Andrés se emplea en la elaboración de puros.

c) Oaxaca: En la Zona del Valle Nacional, se concentra la mayor parte de la producción de tabaco de Oaxaca, la que se emplea principalmente en la elaboración de puros. Una buena parte de la producción de esta zona se exporta; las variedades que se cultivan se denominan "Tlapacoyan", Veracruz" y "valle Nacional".

El tabaco requiere para su establecimiento suelos profundos con buen drenaje, un alto contenido de materia orgánica libre de enfermedades, nemátodos y flor de tierra.

En el estado de Mayarit se acostumbra plantar el tabaco en suelos llamados de zona ó semizona, siendo el primero un suelo de tipo arenigajoso y el segundo un suelo migajón-arenoso (fino ó migajón-limoso).

Este tipo de suelos se encuentra generalmente en las márgenes de ríos y arroyos.

La preparación adecuada del terreno es esencial para obtener un buen tabacal; normalmente se acostumbra empezar a trabajar los suelos en los meses de Sep

tiembre y octubre para eliminar las malezas y residuos de las cosechas.

La selección de la variedad que se plantaría depende del tipo de suelo que se utilice y la resistencia de la variedad a las enfermedades.

La superficie plantada anualmente es de un promedio de 40 000 hectáreas, de las cuales corresponden en promedio, 30 000 hectáreas a Mayarit y 10 000 a la zona del Golfo.

La producción tabacalera de México es de alrededor de 60 millones de kilogramos en números redondos anualmente. El 80% de ellos en Mayarit.

El 70% de esta producción está destinada al abastecimiento del mercado interno (fábricas de puros y cigarrillos) y el 30% restante es para exportación.

De acuerdo con los datos estadísticos aportados por la Organización de la Alimentación y la Agricultura (FAO) de la ONU en 1968, nuestro país ocupa un décimoquinto lugar entre los productores de tabaco del mundo.

2.4 Industria Tabacalera:

La industria tabacalera comprende el beneficio del tabaco para su transformación en el país ó para su exportación.

A su vez la principal industria de transformación es la elaboración de cigarrillos y puros, tabaco para pipa y otros .

La industria de cigarros y puros ha tenido un gran desarrollo dentro de los últimos años. La mayor aportación corresponde a la fabricación de cigarros.

2.5-La Industria Cigarrera:

El tabaco para ser convertido en cigarros, recibe el siguiente tratamiento: primero se corta, se clasifica y se seca, ya sea al sol, a la sombra ó en hornos. Una vez secado se desvena y se clasifica, para ser enviado a las fábricas, donde se transforma en cigarros.

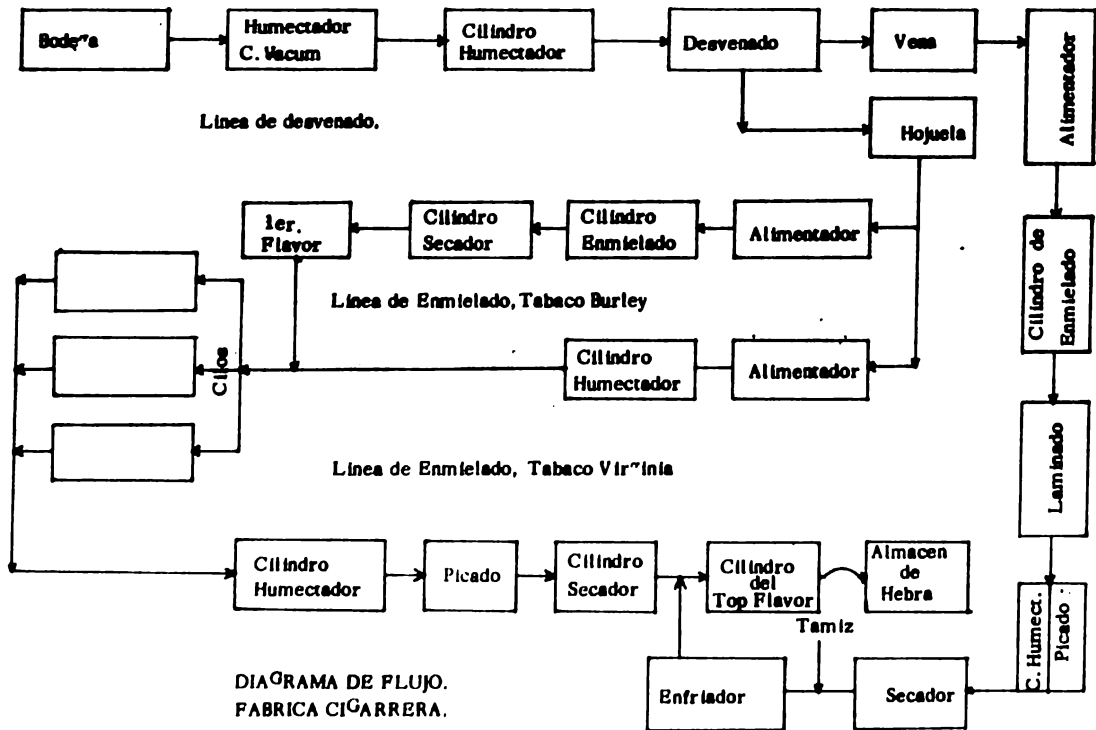
Durante 1973 la producción de la industria cigarrera en México bajó en 3.2% y las ventas unitarias fueron 3.3% inferiores en comparación con 1972, año en el cual tanto la producción como las ventas de cigarros observaron un crecimiento del 4.6% y 5.9% respectivamente.

En la actualidad la industria cigarrera está integrada por 6 principales compañías productoras, 5 de las cuales cuentan con participación extranjera, ellas son: Cigarrera La Moderna S.A., Cigarros El Aguila -- S.A., La Tabacalera Mexicana S.A., Cigarros Mayolan S.A., Cigarrera Nacional S.A., y Cigarros La Libertad.

La producción de cigarros en 1973 fué de 1990 millones de cajetillas, comparados con 2252 millones en 1972. Los cigarros con filtro alcanzaron un 68% de participación en el mercado, incluyendo los cigarros largos "King size" que han registrado notables incre-

mentos.

Durante 1972 el gobierno federal intervino en la industria del tabaco con la creación de la empresa - descentralizada Tabacos Mexicanos S.A. que queda responsable de la compra-venta de todo el tabaco en rama del país.



CADMIO: TOXICIDAD, EFECTOS Y METABOLISMO.

Hace tiempo que se conoce que el cadmio puede - causar envenenamiento en el hombre. El envenenamiento crónico producido por el cadmio fué conocido hace 25 años, cuando se describió el síndrome crónico después de una exposición prolongada al polvo de óxido de cadmio. Friberg hizo un examen detallado de los trabajadores expuestos al cadmio y encontró que el daño de - los pulmones, principalmente enfisema, y disfunción - renal eran las mayores afecciones.

Se han seguido investigaciones similares en va - rios países y se ha reconocido que la exposición a -- compuestos de cadmio representa un serio problema. En Japón, grandes grupos de la población están expuestos a la contaminación por cadmio, por medio de los ali - mentos, especialmente el arroz. En algunas áreas con - taminadas por el cadmio, se ha encontrado una alta pre - valencia de proteinuria, y en las zonas donde el ni - vel de cadmio es alto se han encontrado daños más se - veros, como la enfermedad del itai-itai.

Para evaluar los efectos en la salud del cadmio, ha ayudado mucho la experiencia obtenida en los esta - dios realizados en seres humanos, pero ha sido algo - difícil debido a la lenta acumulación selectiva en -- los riñones y el tiempo medio biológico extremadamen - te largo.

Ha habido muchos reportes sobre envenenamientos por cadmio después de la ingestión de alimentos ó bebidas contaminadas. En Estados Unidos y Suecia se encontró una contaminación en dulces (Love beads) resultando niños envenenados, también se encontró en algunas bebidas de máquinas vendedoras.

3.1 Efectos del Cadmio.

a) Envenenamiento Ocupacional:

En una fábrica sueca productora de baterías alcalinas con electrodos de níquel y cadmio, ocurrieron un gran número de muertes en los años de 1930 y principios de 1940 y los agentes causales no fueron conocidos. Cuidadosos estudios clínicos y experimentales realizados por Friberg revelaron que el polvo de óxido de cadmio fué el responsable. Causó enfisema en los pulmones y daño renal, siendo estos dos los efectos más prominentes. Anemia, daños al hígado, anosmia y color amarillo en la piel, fueron otros efectos significativos. La exposición ha sido alta, probablemente de algunos mg/m^3 de aire por muchos años. (En algunos países los límites son de 0.2 y 0.1 mg/m^3 para polvo de óxido de cadmio y vapores respectivamente, y éstos son reconocidos como altos también.)

Estos resultados fueron confirmados por estudios realizados en Alemania Occidental y en el Reino Unido (1951, 1954). Los reportes de estos países y de años posteriores de Japón, Francia y Bélgica han most-

trado que el daño renal es el efecto más común, mientras que el daño a los pulmones y la anemia son menos reportados. Se han reportado datos de estudios realizados en mujeres trabajadoras. Alrededor de 1942 se mencionó osteomalacia ocurrida en una fábrica de Francia donde fueron expuestos al cadmio. De seis casos, cuatro fueron mujeres. En un estudio en la Unión Soviética, se encontró que los recién nacidos de mujeres expuestas a cadmio, tenían pesos más bajos que los de mujeres no expuestas. El cadmio no atraviesa la placenta en una extensión significativa, este efecto puede también deberse a una deficiencia de zinc en el feto, causada por la retención del zinc en la madre.

b) Envenenamiento crónico causado por alimentos.

Una de las formas más severas de envenenamiento crónico por cadmio es la enfermedad de itai-itai. Esto se vio en mujeres de alrededor de 45 años de edad en Fuchu, Japón. La exposición al cadmio ha ocurrido a través de la ingestión de arroz crecido en campos irrigados por agua de un río que ha sido contaminado por alguna corriente procedente de minas. La concentración de cadmio en el arroz ha sido por muchos años -- alrededor de $1\mu\text{g/g}$ y la dieta ingerida de cadmio debe estar alrededor de $300\mu\text{g}$ ó más; En los Estados Unidos y algunos países europeos fue alrededor de $50\mu\text{g}$. La enfermedad del itai-itai es una osteomalacia y recibió su nombre de los severos dolores causados por las

fracturas de los huesos ablandados. La alteración renal es severa y se ha visto un incremento en la excreción de proteína, glucosa, aminoácidos y fósforo, es decir, se tiene un síndrome llamado de Franconi. Las concentraciones de cadmio en el hígado son altas, de la misma magnitud que las encontradas en los trabajadores expuestos, pero las concentraciones renales de cadmio son a menudo bajas, debido a las pérdidas de cadmio causadas por la alteración renal (1974). Los factores para la predisposición son las bajas ingestiones de calcio y vitamina E, y tanto los embarazos como los períodos de lactancia causan deficiencias de calcio en las mujeres, y es común encontrar proteinuria, y glucosuria, pero la osteomalacia no es común, lo cual puede ser explicado por un mejor balance de calcio. La enfermedad del itai-itai es una manifestación extrema del envenenamiento crónico de cadmio, pero en algunas otras partes del Japón severamente contaminadas se ha encontrado la proteinuria tubular.

c) Efectos en los riñones:

Antes de que Friberg comenzara sus estudios, no se había demostrado en humanos que el cadmio podría causar alteraciones renales crónicas. Las pruebas usadas para la detección de proteinuria en ese tiempo, fueron las pruebas de ebullición, la prueba de Esbach ó la prueba del ácido cítrico, las cuales fueron generalmente negativas en análisis de orina de los trabajadores expuestos.

Friberg encontró sin embargo, por medio del ácido tricloroacético que los trabajadores expuestos tenían una alta prevalencia de proteinuria. Estudios posteriores mostraron que esta proteinuria no fué del tipo clásico visto en la nefritis crónica ó en la nefrosis. Las proteínas tenían un patrón electroforético diferente y tenían un peso molecular más bajo que la albúmina. Otras señas claras de la alteración renal fueron un decrecimiento en la habilidad para concentrar la orina y una reducción en la insulina (1949-1950). En aquel tiempo no fué posible caracterizar e identificar este tipo de proteinuria, pero después Butler y Flynn (1958) han mostrado que algunas enfermedades -- con alteración tubular renal congénita ó adquirida -- tienen un patrón electroforético de proteína en la orina típico, ésto podría demostrar que la proteinuria en envenenamiento crónico por cadmio fué del mismo tipo. Métodos mejorados para la determinación de proteína total en la orina hicieron posible demostrar que la excreción de proteína estaba relacionada al tiempo de exposición como se muestra en la tabla I.

Este bajo peso molecular en la proteinuria se ha visto como el primer signo de un efecto de cadmio sobre la función renal, usando métodos inmunológicos para la determinación de proteínas específicas en combinación con electroforesis, es posible detectar pequeños incrementos en la excreción de tales proteínas, ejemplo, M_2 microglobulina, los otros signo menciona-

dos anteriormente en esta sección (glucosuria y aminoaciduria), generalmente aparecen después de la proteinuria. La alteración renal podría causar un incremento en la excreción urinaria de cadmio (1974). En investigación en grupos de trabajadores ó población expuestos al cadmio por medio del arroz en Japón, se ha demostrado que la proteinuria es del mismo tipo que la vista en los trabajadores expuestos al cadmio y que la excreción de cadmio es considerablemente más alta que en la gente de áreas no contaminadas.

La concentración crítica de cadmio en el córtex renal, es decir, la concentración en la cual los individuos pueden sufrir alteración tubular, ha sido estimada en 200ug/g de peso húmedo. Esta estimación se basó en los datos obtenidos en las autopsias de hombres expuestos al cadmio y están de acuerdo también con los estudios en animales. En la tabla II se presentan niveles significativos en los años 50's en una población "normal". En los Estados Unidos y en Europa hay aún un margen de seguridad, pero en algunas áreas de Japón este margen no es grande.

3.2 Relación entre Cadmio y Zinc.

El riñón es rico en enzimas dependientes de zinc y la alteración renal causada por cadmio se piensa que puede ser debida a las interferencias del cadmio con las enzimas necesarias para la reabsorción y catabolismo de proteínas. Se ha visto en animales expuestos

al cadmio que la administración de zinc alivia los -
síntomas renales causados por el cadmio. En seres hu-
manos normales, el incremento en la concentración de
cadmio en el córtex renal, con la edad es acompañada
por un incremento equimolar en la concentración de Zn
(Piscator, Lind, Jammer 1972), los cuales demostraron
ser válido para concentraciones de cadmio arriba de -
75ug/g de peso húmedo.

Se ha encontrado que podría haber una relativa -
progresión de la deficiencia de zinc en el córtex re-
nal, en concentraciones de cadmio entre 100-200ug/g -
y que con el incremento de la deficiencia de zinc po-
dría aparecer una alteración tubular. La retención de
zinc en el hígado y los riñones causada por el cadmio
puede causar también alteración en otros órganos. Hay
evidencias para la interferencia de cadmio con el me-
tabolismo y la utilización de zinc.

T A B L A I.

**Excreción de proteína urinaria en trabajadores
expuestos al caimio, en relación al tiempo de exposi-
ción.**

Tiempo de expo- sición (años).	N	Excreción de pro- teína urinaria . (mg/24h)	
		Media	Límite.
0 -	15	60	25-100
1 -5	4	100	50-170
6 -10	4	210	70-570
11- 25	4	300	70-770
16 -20	9	575	165-130
21 -25	6	460	160-105
26 -30	6	790	210-260
31	6	955	370-180

T A B L A II

Concentración de cadmio en córtex renal en los años 50's.

País	Sexo	Cd(ug/g peso húmedo)	Referencia
Alemania del Este	M	30	Anke y Scheinelder, 1971
Alemania del Este	F	15	Anke y Scheinelder, 1971.
Suecia (Estocolmo)	M-F	30	Piscator y Lind 1972.
E.E.U.U. (ciudades grandes)	M-F	50	Schroeder y Malassa, 1961.
E.E.U.U. (Carolina del norte)	M	25	Hammer, 1973
E.E.U.U. (Carolina del norte)	F	25	Hammer, 1973
Japón (Kobe)	M-F	60	Kitamura, 1970
Japón (Kanazawa)	M-F	85	Ishisaki, 1970
Japón (Tokio)	M-F	125	Tsuchiya, 1972

3.3 Efecto en los huesos.

Se ha encontrado osteomalacia en Japón, tanto en trabajadores, como en mujeres expuestas al cadmio por medio del arroz. Se ha visto que el cadmio acelera los procesos osteopórticos causados por deficiencia de calcio y también interferencias con la absorción intestinal de calcio y disturbios endocrinos.

Los cambios en los huesos de la enfermedad del *itai-itai* han ocurrido principalmente en mujeres con baja ingestión de calcio y a las pérdidas de éste durante el embarazo. La exposición al cadmio ha causado alteración renal, la cual posteriormente causa pérdidas de minerales. En los trabajadores de una fábrica de Suecia con daños tubulares renales pero con altas ingestiones de calcio no se observaron cambios en los huesos.

Se ha observado también que la forma más activa de la vitamina D es producida en los riñones y es factible también que la acumulación de Cd pueda interferir con la síntesis de esta forma, la cual puede contribuir en disturbios del metabolismo de minerales.

3.4 Otros efectos.

Se ha observado anemia en trabajadores expuestos al cadmio, y experimentos animales indican que esto puede deberse a interferencias con la absorción de hierro y a una hemólisis lenta.

El hígado puede contener grandes cantidades de cadmio, pero en las pruebas clínicas para señalar los daños del hígado salen negativas.; experimentos recientes en animales indican que generalmente en las pruebas clínicas utilizadas para el estudio de las funciones del hígado, como por ejemplo transaminasa glutámico - oxaloacético (GOT) y transaminasa glutámico pirúvico (GPT) pueden ser negativas cuando se manifiestan cambios morfológicos.

Ha habido reportes de que el cadmio afecta las funciones endócrinas. Se han reportado efectos agudos de cadmio en los testículos. Estudios detallados sobre la excreción de hormonas endógenas y otros esteroides en trabajadores expuestos, deberán llevarse a cabo, ya que en animales expuestos, por grandes periodos a cadmio, han indicado reducir la síntesis de testosterona.

3,5 Metabolismo del Cadmio.

Algunos tejidos y órganos son de especial interés con respecto al metabolismo del cadmio y sus efectos adversos. Un resumen de estos sitios aparecen en la tabla III, lo mismo que algunos procesos.

El tracto gastrointestinal proporciona un pasaje para los alimentos y sus residuos a través del cuerpo, durante el tránsito, la digestión libera muchos tipos de ligaduras que enlazan metales, algunas de las cuales pueden enlazar cadmio, que compite con otros ele-

mentos divalentes. Por ejemplo, el cadmio y el zinc se encuentran generalmente juntos en sistemas geológicos y biológicos; de éstos dos, el zinc se enlaza más firmemente a las ligaduras de nitrógeno y oxígeno, mientras que el cadmio se enlaza más firmemente a los grupos mercapto.

Muchos investigadores han encontrado que la concentración de cadmio en el hígado y los riñones está relacionada a la dosis oral de cadmio bajo condiciones dadas. Este y otros datos sugieren un nivel de transporte dentro del cuerpo, sin embargo, la naturaleza exacta de la regulación no se conoce. La extensión a la cual el cadmio de estas células es tomado por las células mucosas inferiores en el tracto gastrointestinal no se conoce; se observó una enteropatía en pacientes con la enfermedad itai-itai y en animales alimentados con cadmio. Esto parece indicar que bajo condiciones dadas, una concentración crítica de cadmio en las células mucosas, produce daños estructurales que probablemente se acompañan por cambios marcados en la absorción de cadmio y otros componentes de las dietas.

La sangre es el medio más obvio del transporte de cadmio. Las concentraciones de cadmio son normalmente muy pequeñas, menores de $\mu\text{g}/100\text{ml}$ de sangre entera en personas no expuestas a altas cantidades de cadmio.

El hígado y los riñones son los sitios principales de largos almacenamientos en el cuerpo. No ha sido posible determinar la vida media biológica de la dieta de cadmio por los órganos o el cuerpo completo. Los órganos críticos en el hombre parecen ser los riñones. En experimentos realizados en 1971, se encontró que cuando la concentración de cadmio alcanza un nivel crítico en el córtex renal (200ug/g de peso húmedo), ocurren daños tubulares renales, el cadmio se elimina de los riñones y pueden seguirse una serie de eventos fisiológicos adversos.

3.6 Metalotioneína y otras proteínas enlazantes de -- Cadmio:

Se aisló una proteína conteniendo grandes cantidades de cadmio, primeramente de un córtex renal equino (1960) y posteriormente de córtex renal humano (1966). Esta proteína fue llamada metalotioneína, y la proteína libre del metal fue designada tioneína. La metalotioneína ha sido caracterizada por varios investigadores. El contenido de metal puede variar con las diferentes preparaciones. Los valores típicos son de 6% de Cd, 2.2% de Zn, pequeñas cantidades de Cu, Fe y Hg, azufre 8%, 20 grupos mercapto, con 3 grupos mercapto por átomo de Zn o Cd y aminoácidos no aromáticos. El peso molecular es de 7000. El mercapto de Cd es un cromóforo con una absorción máxima en 250nm. -- Por enfoque isoeléctrico, resolvieron la metalotioneína

ina en dos picos principales de protefna, los cuales difieren en el contenido de aminoácidos; ambas protef nas contienen cadmio, pero sólo una contiene cantida- des significativas de Zn.

En 1971, se reportó que muy rápido después de la inyección de cadmio en conejos, fué enlazado en protef nas de alto peso molecular en el hígado. Después de 24 hrs de la inyección, el cadmio se encontraba com - pletamente enlazado a protefinas de bajo peso molecu - lar. Esto ha demostrado que con inyecciones repetidas de cadmio, hay un marcado incremento en la cantidad - de protefna enlazadoras de cadmio de bajo peso molecu - lar presentes en el hígado. Se ha aislado una protefna del duodeno de pollo y del duodeno de bovino, lo - mismo que del hígado, de bajo peso molecular similar a la metalotioneína, la cual enlaza cobre. En ambos ca sos se obtuvieron evidencias de que el cadmio y el Zn podrían desplazar al cobre de la protefna.

3.7 Cambios bioquímicos producidos por el Cadmio.

En 1972, se llevó a cabo una revisión de los efec - tos bioquímicos del cadmio. Es difícil este punto pa - ra explicar la toxicidad del cadmio en términos bio - químicos precisos. Un gran número de estudios realiza - dos en vivo, demostraron que el cadmio puede reemplazar al Zn en muchas de estas metaloenzimas, provocando - cambios en su actividad. Como ya se vió, el cadmio se

enlaza a los grupos mercapto, y éstos son frecuente - mente importantes en los sistemas enzimáticos. El cadmio también se enlaza a los fosfolípidos y ácidos nucleicos y pueden provocar un desacoplamiento en la fosforilación oxidativa.

En general, el cadmio puede competir para regular algunos de los elementos divalentes esenciales. - El desplazamiento del elemento esencial puede afectar este transporte, ó la función del sitio activo de una enzima ó provocar un cambio en la conformación de proteínas ó ácidos nucleicos requeridos para un funcionamiento normal.

3.8 Exposición humana al Cadmio.

a) Alimentos y Agua:

La Food and Drug Administration, monitorea las cantidades de pesticidas y ciertos elementos inorgánicos presentes en la dieta de Estados Unidos.

Los alimentos se componen de dos grupos; así se analizan 360 mezclas anualmente. En el reporte más reciente (1974), el cual cubrió alimentos colectados desde junio de 1970 a abril de 1971, se encuentran datos de cadmio detectado en 213 de las 360 mezclas. - Los límites de detección fueron aproximadamente de 0.01ug/g. Los valores más altos en algunas áreas fueron para las papas y vegetales de hojas.

El valor más alto para vegetales de hojas fué de

0.2 ug/g. De los alimentos analizados se obtuvieron -
los siguientes resultados:

Granos y Cereales ----- 14ug Cd/día.

Papas ----- 7ug Cd/día.

Para bebidas, vegetales de hojas, productos lácteos, frutas, carnes, pescado y aves, se obtuvieron -
valores de 4 a 5ug Cd/g.

De todos estos datos, se estimó que en Estados -
Unidos, el promedio de ingestión diaria de cadmio es
aproximadamente de 50ug; y en Canadá aproximadamente
de 67ug, en alimentos analizados de 1970 a 1971.

Las ostras, el hígado y los riñones tienen can-
tidades de cadmio más altas que los demás alimentos.

Se estima que el hígado de res suministra 20ug
de cadmio; los riñones de res 40ug y las ostras 50ug.

En un trabajo conjunto entre FAO y WHO reporta--
ron un valor provisional tolerable para la ingestión
semanal de cadmio, plomo y mercurio en un hombre de -
60kg. Los valores de cadmio fueron de 400 - 500ug y
57 - 71ug respectivamente.

También debe considerarse la ingestión de cadmio
por medio del agua. El límite de cadmio permitido en
la WHO International Standards, para agua potable es -
de 10ug/l.

T A B L A I

Sitios importantes y procesos en el metabolismo del cadmio.

Sitio Anatómico	Procesos fisiológicamente significativos.
Tracto Gastrointestinal.	<ol style="list-style-type: none">(1) Paso del alimento y -- sus residuos a través del cuerpo.(2) Digestión de los alimentos con la liberación de ligandos enlazantes de metales.(3) Enlace del cadmio con otros componentes de la dieta.
Pared del intestino delgado	<ol style="list-style-type: none">(1) Concentración de cadmio en las células de las mucosas.(2) Barreras para transportar dentro del cuerpo.(3) Competencia del cadmio con elementos esenciales con los ligandos requeridos para su almacenamiento y transporte.(4) La enteropatía de altos niveles de cadmio, afecta la absorción de cadmio y nutrientes.
Sangre	Transporte del cadmio dentro de los tejidos
Hígado	Almacenamiento del cadmio por grandes periodos.

Sitio Anatómico

**Procesos Fisiológicamente
significativos.**

Riñones

- (1) Almacenamiento de cadmio por grandes periodos.
- (2) Daño tubular renal de altas concentraciones de cadmio, produciendo cambios fisiológicos adversos.

Placenta

Barrera para transportar el cadmio al feto.

Glándulas mamarias

Barrera para transportar el cadmio a la leche.

T A B L A II.

**Concentraciones mínimas de cadmio en las dietas para -
medir respuestas en experimentos de corto tiempo.**

Respuesta	Cd en la dieta (mg/Kg)
Anormalidades fisiológicas	5.00
Acumulación en los tejidos Cd 109.	0.02
Cd duodenal por espectrofotometría de absorción atómica.	0.05

3.9 Otras Fuentes.

En el aire hay pequeñas cantidades de cadmio, se calcula que el hombre inhala 0.02ug. El humo del cigarro puede contribuir con cantidades significantes de cadmio para la carga total del cuerpo. Menden en 1972 estimó que aproximadamente 0.1ug de cadmio fueron inhalados en el humo de cada cigarro. El humo exterior contiene una alta concentración de cadmio. Se ha demostrado que el hígado y los riñones de los fumadores contienen promedios de cadmio mucho más altos.

3.10 Respuestas de la Dieta de Cadmio de Experimentos en Animales.

a) Respuestas Tóxicas:

Se han probado 2 tipos de parámetros para el estudio del cadmio; efectos fisiológicos adversos y acumulación de cadmio en los tejidos.

Las concentraciones mínimas de la dieta para producir datos significativos se muestran en la tabla II éstos niveles se aplicaron a experimentos de tiempo - corto de 2 a 8 semanas de duración, para producir efectos fisiológicos adversos se requieren 5mg Cd/Kg de dieta. Algunos tipos de efectos adversos, incluyen reducción en la velocidad de crecimiento, anemia, pobre mineralización de los huesos y cambios patológicos en algunos tejidos.

Los alimentos humanos no contienen suficiente Cd para permitir un bioensayo, basado sobre la evaluación de respuestas tóxicas. Los otros son alimentos que contienen altas cantidades de cadmio, sobre un promedio de $50\mu\text{g}/100\text{g}$ consumidos ó $3.3\mu\text{g}/\text{g}$ de peso seco, pero también éste es bajo para un bioensayo basado en parámetros de toxicidad.

Cuando se exponen ostras a agua conteniendo altos niveles de cadmio, la concentración de cadmio en la ostra se incrementa rápidamente.

Los animales jóvenes tienen más respuesta a los efectos tóxicos del cadmio que los animales adultos.

3.11 Acumulación en los Tejidos.

La acumulación total de cadmio en el cuerpo, en el hígado, en los riñones, ó en el duodeno de animales en experimento, puede determinarse de una manera precisa en experimentos de corto tiempo utilizando radioisótopos (Tabla II). El cadmio- 115m es útil para determinar el contenido total de cadmio en el cuerpo, mientras que el cadmio- 109m ó el cadmio 115m es útil para conteo individual en tejidos solubilizados.

La concentración de cadmio en el hígado y riñones de animales experimentales, alimentados con 5mg de Cd/Kg de dieta se puede determinar por espectrofo-

3.12 Efectos de los nutrientes Esenciales sobre el Metabolismo del Cadmio.

a) Nutrientes que alteran los efectos del cadmio:

La multiplicidad de relaciones entre el cadmio y los minerales esenciales fueron recientemente reseñados (1974). Ha sido reconocido por varios años que el cadmio puede alterar marcadamente el metabolismo y funciones de algunos elementos esenciales. Esto incluye al Zn, Fe, Mn, Cu, Se, y Ca. Con deficiencias individuales de Zn, Fe, Cu, Ca, vitamina D ó proteína, la toxicidad del cadmio y la acumulación en los tejidos se ve marcadamente incrementada. Un exceso arriba del requerimiento de Zn, Fe (II), Cu, Se, ácido ascórbico y ó proteína, se ha demostrado que actúa contra los efectos del cadmio. En 1973 se reportó que la toxicidad del cadmio fué decreciendo cuando se suministraba en la dieta de proteína clara de nuevo seca, comparada con cualquier otra proteína aislada de soya ó la combinación de caseína y gelatina. Los efectos adversos producidos por el cadmio fueron menos severos con la dieta de clara de nuevo seca, incluyeron depresión en el crecimiento, anemia y bajas concentraciones de Zn y Fe. Por otro lado Stowe, 1974, reportó que una dieta alta de niveles de piridoxina incrementó la severidad de la anemia producida por la dieta de cadmio. Algunos de los resultados mencionados se obtuvieron con niveles relativamente altos de cadmio en el alimento proporcionado, en estudios de tiempos cortos.

b) Efectos del Zn, Cu y Mn sobre la acumulación de Cd en los tejidos, de dietas con bajos niveles de Cd.

Se ha encontrado que cuando se suministra simultáneamente a la dieta cantidades apreciables de Zn, Cu y Mn, decrece la concentración de cadmio en los riñones de codornices jóvenes japonesas. Este efecto fue observado en dietas con concentraciones de 10, 20 y 40mg de Cd/Kg de dieta.

En 1974 se estudió el efecto de excesos de estos 3 elementos en la dieta, el exceso de cada uno (mg/Kg de dieta) fue 30 de Zn, 12 de Mn y 4 de Cu. Con el Cd 109 se encontró que en el hígado y riñones de codornices jóvenes las concentraciones de cadmio decrecieron significativamente con el suministro de Zn, Mn y Cu.

O B J E T I V O.

Este estudio se realizó debido a que se tienen conocimientos de que el cadmio se encuentra presente en el tabaco.

Aparentemente el cadmio es un elemento metálico no necesario para el organismo humano; se supone que el recién nacido carece de él y en el transcurso de su vida lo va acumulando hasta llegar a un máximo a los 50 años de edad en que se encuentran niveles de 20 a 50mg de cadmio en el cuerpo. De esta cantidad acumulada, la mitad o tres cuartas partes se encuentran en los riñones e hígado.

Cuando el cadmio es ingerido por medio de los alimentos o el agua se absorbe entre el 5 y el 10%, dependiendo esto de la ingestión de proteínas, Ca y vitamina D y de algunos oligoelementos.

El cadmio aspirado de la atmósfera urbana es factor totalmente secundario en la concentración total del cadmio en el organismo. Sin embargo, en los grandes fumadores, la absorción del cadmio sí es significativa; razón por la cual se inició esta investigación.

Se tiene conocimiento de que hay cadmio en cigarrillos, puros y tabacos para pipa.

Del 7 al 10% del cadmio presente en el tabaco, pasa a la corriente de humo fumada y se supone que del resto, parte queda en las cenizas y del 38 al 50% pasa a la corriente de humo no fumada. De tal manera que el cadmio presente afecta tanto a los fumadores -

como a los no fumadores presentes.

En general, cuando el cadmio es aspirado, se absorbe de un 10 a 40%, dependiendo del estado físico - del material aspirado.

El cadmio ingerido se fija principalmente en riñones, y el aspirado en riñones y pulmones.

Refiriéndonos al tabaco, se supone que el cadmio presente en éste se absorbe durante el crecimiento de la planta y puede provenir del suelo, del agua de riego ó de los fertilizantes utilizados.

El cadmio se encuentra en la naturaleza generalmente asociado al Zn en relaciones desde 1:100 hasta 1:12000 en la mayoría de los suelos, ó sea que la cantidad máxima sería de 1% de cadmio en el Zn encontrado.

Por lo que respecta al agua de riego en el campo, generalmente se encuentra libre de cadmio ó conteniendo 1mg Cd/l, aunque en algunos casos se han encontrado cifras mayores.

En los fertilizantes se han encontrado cantidades apreciables que pueden absorber las plantas; se han encontrado valores que oscilan entre 47 y 66 ppm.

M E T O D O S.

4.1 Método Colorimétrico de la Ditizona.

La muestra se digiere con ácido sulfúrico y ácido nítrico, todos los metales son extraídos de la solución (después de ajustar el pH a 9) con ditizona — CH-Cl_3 . El Cu, Mg, si ó Co presentes, se eliminan con CH-Cl_3 en disolución con HCl diluido y se extraen con ditizona- CCl_4 , éstos se alquilan y el Zn, Pb y Bi no son extraídos considerando que el ditizonato de Cd es relativamente estable. El Cd se mide finalmente como ditizonato de cadmio. El Zn constituye una de las principales interferencias.

Reactivos:

- a) Citrato-Sal de amonio ó ácido cítrico.
- b) Cloroformo destilado a baño maría, calentando el - destilado en alcohol absoluto en proporción de 10ml de alcohol por un litro de destilado. Agregandó intermitentemente durante la destilación.
- c) Difeniltiocarbazona (Ditizona), purificar 2 veces -
- d) Tetracloruro de carbono (Purificar).
- e) Ditizona en tetracloruro de carbono (20mg/l de CCl_4
- f) Ditizona en cloroformo (1000mg/l de CHCl_3
- g) Hidróxido de sodio al 28%.

Soluciones Tipo de Cadmio:

- (1) Solución patrón 1mg/ml : Disolver 1g de cadmio puro en $20\text{--}25\text{ml}$ de HNO_3 (1:9), evaporar a sequedad y diluir a 1 litro.
- (2) Solución intermedia: 100ug/ml : Diluir 10ml de solución patrón a 100ml .
- (3) Solución de trabajo: 2ug/ml : Transferir 20ml de la solución intermedia a un matraz aforado de 1 litro, adicionar 5ml de HCl y aforar. La concentración final queda 0.2M .

Preparación de la Curva de Calibración:

Prepara 6 disoluciones tipo por duplicado, que contengan 0, 5, 10, 15, 20 y 25ug de cadmio como sigue: Adicionar los volúmenes apropiados de solución patrón y ajustar el volumen a 40ml con HCl 0.2M , adicionar 10ml de NaOH y 25ml de solución de ditizona, - agitar vigorosamente durante 1 minuto, reposar 3 minutos, filtrar la capa orgánica a través de un algodón absorbente. Descartar los primeros 5ml . Llenar las celdas de absorción y leer a 510nm . Calcular la pendiente de la curva.

Preparación de la muestra:

Tomar $5\text{--}10\text{g}$ de producto en base seca, digerir con 10ml de H_2SO_4 y HNO_3 (1:1) hasta donde sea necesario. Si la muestra tiende más rápidamente a oxidarse que a carbonizarse, adicionar $5\text{--}10\text{ml}$ de H_2SO_4 . Continuar la

digestión adicionando HNO_3 como sea necesario hasta -
digestión completa y el SO_2 se haya eliminado, enfriar
y adicionar 15ml de solución saturada de oxalato de a
monio y calentar hasta que haya vapores.

Determinación:

Diluir y digerir como arriba con 25ml de agua, si
está presente materia insoluble (sulfatos ó sílica),
filtrar y transferir a un separador de 125ml enjuagar
con porciones de 10ml de agua. Adicionar de 1 a 2g de
citrato y 1ml de azul de timol como indicador y ajustar
el pH a 8.8 adicionando NH_4OH lentamente, enfriar
intermitentemente hasta que cambie de color la solu-
ción de verde amarillento a azul verdoso, diluir a --
125ml con agua. Extraer vigorosamente con porciones -
de 5ml de ditizona hasta que las capas remanentes de
cloroformo sean verdes. Extraer con 3ml de cloroformo,
transferir todo el cloroformo extraído a un segundo -
separador. Hacer extracciones combinadas de ditizona
con 40ml de HCl 0.2N, agitar por 1 minuto y separar -
las capas cuidadosamente. La fase orgánica (CHCl_3) --
puede contener Cu, Ni, Co ó mg, desecharla. Transla--
dar las gotas remanentes de ditizona por la extracción
con 1 ó 2ml de CCl_4 cuidadosamente. Ajustar la fase a
cuosa al 5% de alcalinidad por la adición de 10ml de
 NaOH , extraer el cadmio con 25ml de ditizona, agitar
vigorosamente durante 1 minuto y transferir a un ter-
cer separador. Repetir la extracción adicionando por-

ciones de 10ml de ditizona, hasta que las capas de CCl_4 empiecen a quedar incoloras, ya no es necesario hacer más extracciones. Pero si persiste la coloración rosa, indica la presencia de cadmio. Adicionar el contenido de la extracción a un cuarto separador y continuar las extracciones hasta donde sea necesario, convertir el Cd y Zn, de la forma de ditizonato a cloruro, mediante la adición de 40ml de HCl 0.2N y agitar vigorosamente durante 1 minuto. Vaciar cuidadosamente la capa de CCl_4 , la cual puede contener trazas de Co y Ni no removidas en la segunda etapa. Remover las gotas de ditizona de la fase acuosa lavando con 1 ó 2ml de CCl_4 y extraer tanto como sea posible para no permitir el paso de algún ácido a través del separador. Ajustar otra vez la alcalinidad mediante la adición de 10ml de NaOH . Determinar el cadmio presente por la adición exacta de 25ml de ditizona, agitar vigorosamente por 1 minuto y dejar reposar las capas 3 minutos y continuar como en la preparación de la curva de calibración. Calcular la concentración de cadmio en mg mediante la sustitución en la curva de calibración.

nota: La concentración máxima para la solubilidad de Cd en 25ml de CCl_4 es de 30ug Cd, así que cantidades mayores de esta concentración no pueden medirse exactamente.

4.2 Determinación de Metales Pesados en Alimentos por Voltametría Anódica, después de la Descomposición de la muestra con Fusión de Nitrato de Sodio y Potasio.

Con este método se puede hacer una adeterminación simultánea de varios metales pesados en alimentos.

La muestra es predigerida con HNO_3 y descompuesta completamente por calentamiento con una mezcla de nitratos de sodio y potasio. Se agrega posteriormente HNO_3 diluido para disolver, Se ajusta el pH a un valor adecuado y los metales tales como Cd, Cu, Pb y Zn se determinan por voltametría anódica.

El promedio de recuperación de estos metales a - gregados a 5 muestras fué de 98, 98, 96 y 104% respectivamente. Las desviaciones estandar relativas, basadas en datos de análisis de muestras conteniendo niveles medibles de Cu, Pb y Zn fueron de 12.0, 13.0 y 9.7% respectivamente.

Antes de que una muestra vaya a ser analizada para trazas de metales pesados por alguna técnica polarográfica, debe destruirse primeramente toda la materia orgánica, ya sea por medio de una oxidación húmeda con una combinación de H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 y HClO_4 , ó por medio de una oxidación seca a altas temperaturas (ó a una temperatura baja, pero usando oxígeno excitado por radiofrecuencia). El problema con la oxidación es que puede haber una posible contaminación -

de la muestra por medio de los reactivos, pérdida de algunos elementos por volatilidad y el peligro de una explosión con el ácido perclórico.

El método seco de oxidación, por otro lado, requiere de mucho tiempo: de 12 a 24hr y puede haber volatilización y pérdidas por adsorción.

Una alternativa para la descomposición de la materia orgánica es la fusión oxidativa. Esta técnica involucra el calentamiento de la muestra con sales fundidas, tales como nitrato de sodio, potasio ó de magnesio. Brown utilizó una mezcla equimolecular de nitrato de sodio y nitrato de potasio para descomponer muestras orgánicas en un estudio radioquímico de 26 elementos.

Una fusión aproximada debe utilizarse para la digestión de las muestras antes de la determinación por voltametría anódica por varias razones: la oxidación se lleva a cabo rápidamente, el exceso de sal sirve como un soporte electrolítico, y no se pierden los elementos de interés durante la digestión. La técnica no es útil para absorción atómica.

Método:

Aparatos:

- a) Polarógrafo: Equipado con accesorios anódicos.
- b) Homogeneizador.
- c) Vasos de teflón para la descomposición.

Reactivos:

Todos disueltos en agua bidestilada.

- a) Nitrato de sodio- nitato de potasio. Disolución equimolecular. Disolver 54.3g de KNO_3 y 45.7 de NaNO_3 ambos grado analítico, en agua y diluir a 250ml, esta disolución debe estar libre de trazas de metales pesados, pasando la disolución resultante a través de resinas quelantes tales como Chelex- 100.
- b) Acido nítrico redestilado.
- c) Hidróxido de amonio
- d) Acido acético redestilado.
- e) Polvo de Cd, Pb y Zn. 99.99% puros.
- f) Cobre.
- g) Disolución patrón de Cd y Pb: 1mg/ml. Disolver 1.000g de cada uno en 100ml de HNO_3 al 20% por separado, en matraces volumétricos de 1 litro y diluir al volumen con agua.
- h) Disolución patrón de Cu: 1mg/ml. Disolver 1.000g de cobre en 20ml de $\text{HNO}_3(1:1)$ en un matraz volumétrico de 1 litro y diluir a la marca con agua.
- i) Disolución patrón de zinc: 1mg/ml: Disolver 1.000g de polvo de Zn en 200ml de H_2SO_4 al 10% en un matraz volumétrico de 1 litro y diluir a la marca con agua.
- j) Mezcla de disolución patrón: 1mg de Cd más 10mg de Cu más 2ug de Pb más 10ug de Zn por ml. Pipetear de los patrones: 1ml de Cd, 10ml de Cu, 2ml de Pb y 10ml de Zn en un matraz volumétrico de 1 litro y aforar con agua. Prepararlo diariamente.

Preparación y Digestión de la Muestra:

Pesar 2.0g de muestra (base húmeda) en un tubo de vidrio de borosilicato de 25 x 150mm, agregar -- 8ml de agua y homogeneizar con Tissumisar para obtener una suspensión fina; de 3-5 minutos es suficiente para la mayoría de las muestras.

Predigestión en Sistema Abierto: (para muestras bajas en grasa y altas en contenido de agua: jugos, vegetales, etc.). Pesar 2.0g de la suspensión en vasos de vidrio de borosilicato de 50ml, agregar 5.0ml de HNO_3 y ponerlos en planchas calientes en calor bajo por -- 30 minutos.

Predigestión en Sistema Cerrado; (Para muestra altas en grasa y bajas en contenido de agua: mantequilla, carne, etc.). Pesar 2.0g de suspensión de la muestra en vasos de teflón, agregar 5.0ml de HNO_3 , taparlos y ponerlos en un horno a 130°C por 60 minutos. Dejar en friar, transferir la muestra con ayuda de 1 ó 2ml de agua a un vaso de vidrio de borosilicato de 50ml. Añadir 10ml de lagolución a la muestra predigerida y evaporar hasta sequedad en planchas calientes ó en hornos, a baja temperatura. Incrementar el calor al máximo (400°C). Las sales de nitrato se fundirán y digerirán en 10 ó 20 minutos. Colocar los vasos en un horno a 400°C para oxidar cualquier carbón adherido a las paredes del vaso. La digestión está completa cuando se obtiene un fundido claro. Dejar enfriar.

Determinación:

Añadir 10ml de agua al fundido solidificado en el vaso, calentar en una plancha para disolver, acidificar con adición de gotas de HNO_3 y hervir de 1 a 2 minutos.

Hacer la solución básica (pH 9-10) con NH_4OH . Acidificar (pH 5 - 5.5), adicionando gotas de ácido acético. Transferir la disolución a celdas polarográficas con la adición de 1 ó 2ml de agua. Burbujear oxígeno libre de nitrógeno a través de la solución durante 5 minutos y después nitrógeno directo sobre la solución.

Arreglos en el instrumento:

Velocidad: 5mv/seg; dirección \uparrow ; rango: 1.5v; potencial inicial: -1.2v; amplitud de modulación: 50mv; operación de pulso diferencial; rango de corriente: 5 μA (Cd y Pb); 50 μA (Cu y Zn), ó como sea necesario; dirección del display (-); tiempo de goteo 0.5seg.; - paso bajo de filtro; empujar el botón inicial.

Para el cuadrante de goteo de mercurio 4 μm son suficientes. Agitar la disolución con agitador magnético con velocidad de agitación constante. La velocidad de agitación debe ser tal, que la gota de mercurio no sea rota. Switch selector en "celda externa" y un tiempo de 120seg con alto de reloj. Apagar el agitador y dejar reposar por 30seg. Presionar el botón de "scan" para obtener los picos correspondientes al Cd, Cu, Pb y Zn. Estos aparecen aproximadamente en -0.57, +0.02,

-0.43 y -0.98V respectivamente.

cuantificación por Adición de Estándares:

Agregar volúmenes conocidos (0.1ml) de la solución patrón mezclados a la muestra que está en la celda por medio de una pipeta de Eppendorf. Las cantidades del patrón añadido deberán ser 1x, 2x, etc, de la cantidad de metal presente en la muestra, y cada alícuota agregada no deberá cambiar mucho el volumen original. Después de cada adición burbujear nitrógeno a través de la solución, agitar y trazar los picos. Graficar las cantidades de patrón agregado sobre el eje X, contra la altura de los picos sobre el eje Y. Extrapolar la línea al eje X y obtener la cantidad de metal en la muestra, que corresponde al punto donde cruce la línea extrapolada con el eje X, similarmente calcular la cantidad de metal en el blanco de reactivos y restárselo a la muestra. Calcular los μg de metal/g de muestra.

La predigestión con HNO_3 en sistemas abiertos, es suficiente para digerir muestras tales como vegetales. Las muestras difíciles de digerir como la carne deben de predigerirse en sistemas cerrados.

3.4 Método Empleada: Determinación de Cadmio por Ab sorción Atómica.

Se lleva a cabo por medio de una digestión ácida de la muestra.

Reactivos:

- a) Acido nítrico concentrado.
- b) Acido perclórico al 70%.

Solución Patrón:

Disolución de cadmio de 1000ug/ml. Disolver --
1.0000g de Cd (metal) en un volumen mínimo de HCl(1:1
Diluir a 1 litro con HCl al 1% (v/v).

Parámetros de Operación:

Instrumento: Perkin Elmer.- Espectrofotómetro de Ab-
sorción Atómica. Modelo 403.

Longitud de Onda: 229.4nm- uv.

Combustible: Acetileno.

Oxidante: Aire

Ancho de banda: 4

Preparación de la Muestra:

La muestra se seca a 80°C durante 12hrs. Se pesan de 1.4000 a 1.7000g de muestra seca en un vaso de precipitaco. Se agregan 10ml de HNO_3 y 4ml de HClO_4 , se cubre con un vidrio de reloj y se digiere por calentamiento a un volumen aproximado de 5 a 7ml. Se filtra y se lleva a un volumen fi -

nal de 25ml con agua deionizada en un matras aforado. Llevar un blanco de reactivos. Finalmente se lee la absorbancia en el espectrofotómetro de absorción atómica en las condiciones antes mencionadas.

Nota: Como precaución debe agregarse primeramente el NaO_3 y después HClO_4 a la muestra, porque se puede formar una mezcla explosiva al estar la materia orgánica en contacto con el HClO_4 .

Cálculos:

$$\text{ppm Cd} = \frac{V \cdot I \cdot X}{P}$$

en donde:

V= Volumen de dilución en ml.

I= Concentración de Cd en mg/ml.

P= Peso de la muestra en g.

P A R T E E X P E R I M E N T A L.

5.1 Preparación de la Curva de Calibración de Cadmio.

Se disuelve 1.0000g de Cd puro en 20 - 25 ml de HNO_3 (1:9) con agua deionizada, se evapora a sequedad se le adicionan 5ml de HCl (1:1) con agua deionizada, se evapora a sequedad y se afora a 1 litro con agua deionizada. De aquí se hacen las diluciones adecuadas para obtener disoluciones con concentraciones de cadmio de 0.1 a 1.0 ppm.

Se prepara un blanco tratado simultáneamente en las mismas condiciones para la curva y otro para las muestras.

5.2 Curva de Calibración.

Concentración (ppm)	Absorbancia
0.1	0.015
0.2	0.029
0.3	0.042
0.4	0.057
0.5	0.069
0.7	0.096
1.0	0.132

La curva de calibración se hizo 12 veces, obteniéndose los resultados anteriores como un promedio de las determinaciones llevadas a cabo.

5.3 Cálculo del factor de la Curva de Calibración.

Partiendo de la ecuación de la recta $y = mx + b$
(ecuación 1):

$$0.015 = 0.1m + b$$

$$0.029 = 0.2m + b$$

$$0.042 = 0.3m + b$$

$$0.057 = 0.4m + b$$

$$0.069 = 0.5m + b$$

$$0.096 = 0.7m + b$$

$$0.132 = 1.0m + b$$

$$0.440 = 3.2m + 7b$$

Despejando b:

$$b = \frac{0.440 - 3.2m}{7} \quad \text{----- (2)}$$

Multiplicando la ecuación (1) por x:

$$yx = mx^2 + bx \quad \text{----- (3)}$$

Sustituyendo:

$$0.015(0.1) = (0.1)^2m + (0.1)b$$

$$0.029(0.2) = (0.2)^2m + (0.2)b$$

$$0.042(0.3) = (0.3)^2m + (0.3)b$$

$$0.057(0.4) = (0.4)^2m + (0.4)b$$

$$0.069(0.5) = (0.5)^2m + (0.5)b$$

$$0.096(0.7) = (0.7)^2m + (0.7)b$$

$$0.132(1.0) = (1.0)^2m + (1.0)b$$

$$0.2764 = 2.04m + 3.2b \quad \text{----- (3)}$$

Sustituyendo (2) en (3):

$$0.2764 = 2.04m + 3.2 \left(\frac{0.440 - 3.2m}{7} \right)$$

$$1.9348 = 14.28m + 1.408 - 10.24m$$

$$0.5268 = 4.04m$$

$$m = \frac{0.5268}{4.04}$$

$$m = 0.1304$$

Sustituyendo el valor de m en (2):

$$b = \frac{0.440 - 3.2(0.1304)}{7}$$

$$b = \frac{0.0228}{7}$$

$$b = 0.00325$$

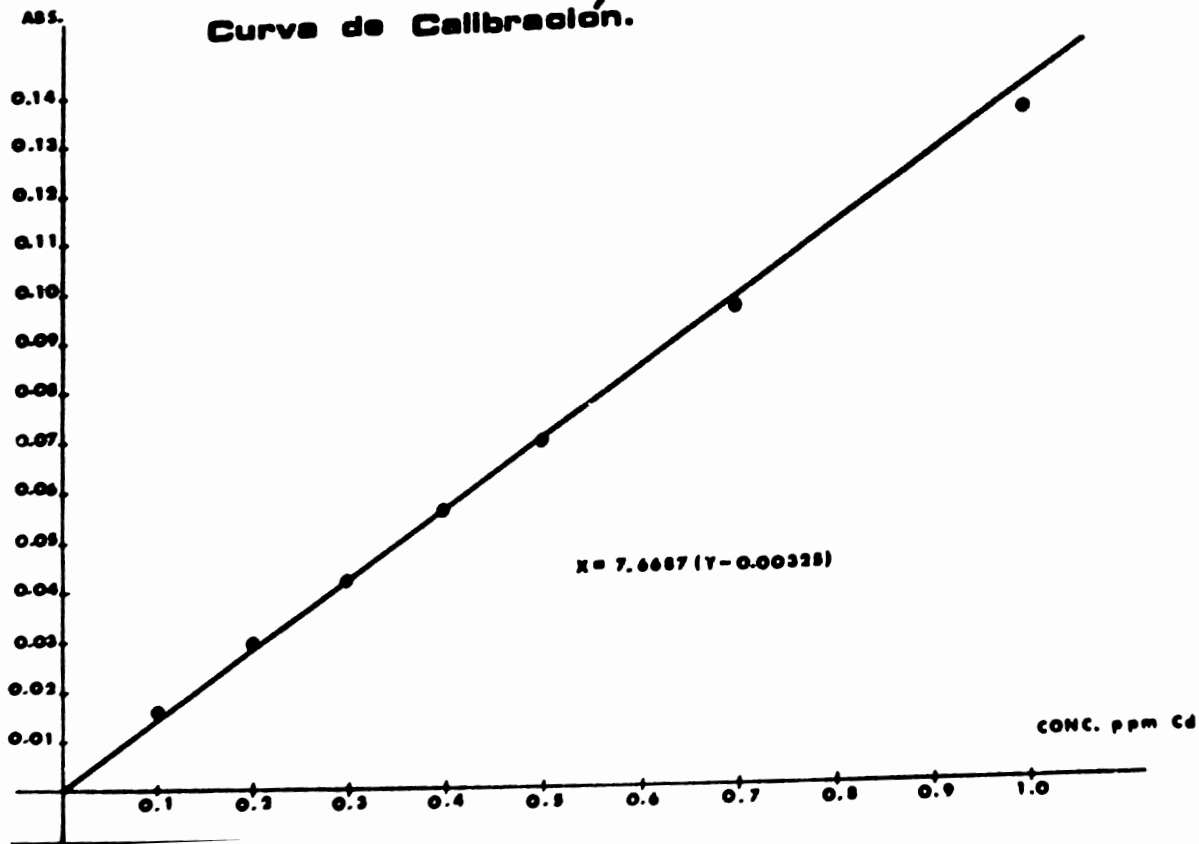
De la ecuación de la recta:

$$y = mx + b$$

$$y = 0.1304m + 0.00325$$

$$x = 7.6687 (y - 0.00325)$$

Curva de Calibración.



5.4 Muestras Analizadas.

Se analizaron muestras de cigarrillos de diferentes marcas y lotes; así como tabaco de las principales regiones productoras del país, incluyendo las 4 - clases que son: Burley, Oscuro, Virginia y Aromático y sus diferentes variedades.

Se llevaron a cabo 55 análisis para cigarrillos. Se incluyeron los cigarrillos que son de mayor consumo según datos estadísticos, con respecto a precios, se analizaron cigarrillos tanto de bajo como de alto precio.

Las muestras de tabaco analizadas fueron tomadas de Hayarit y Veracruz y se realizaron 48 análisis, de las variedades de las clases antes mencionadas.

Todas las muestras fueron tratadas como se explicó anteriormente, chequeando cada análisis con una solución patrón de cadmio de concentración conocida, correspondiente a algún punto de la curva de calibración establecida.

5.5 Resultados en Cigarrillos.

Exp.	Peso (g)	Absorbancia	Conc. Cd (ppm)
1	1.5000	0.038	4.4734
2	1.4749	0.035	4.1595
3	1.3891	0.044	5.6586
4	1.5122	0.037	4.3105
5	1.4943	0.033	3.8489
6	1.5032	0.039	4.5902
7	1.5378	0.035	3.9894
8	1.5000	0.035	4.0899
9	1.5493	0.037	4.2073
10	1.3993	0.037	4.6583
11	1.5029	0.041	4.8474
12	1.4847	0.047	5.6816
13	1.4859	0.040	4.7739
14	1.6221	0.043	4.7276
15	1.5513	0.049	5.6849
16	1.5581	0.030	3.3222
17	1.4857	0.042	5.0326
18	1.5021	0.043	5.1053
19	1.5782	0.047	5.2235
20	1.3512	0.044	5.8173
21	1.5354	0.039	4.4951
22	1.5035	0.036	4.2079
23	1.5038	0.034	3.9521
24	1.5026	0.032	3.7001
25	1.5180	0.038	4.4203
26	1.5012	0.033	3.8312
27	1.5228	0.038	4.4064
28	1.5180	0.042	4.9255
29	1.5076	0.038	4.4508
30	1.5257	0.040	4.6493
31	1.5160	0.040	4.6791

Nºp.	Peso (g)	Absorbancia	Conc. Cd (ppm)
32	1.5038	0.035	4.0796
33	1.5001	0.037	4.3453
34	1.5190	0.041	4.7960
35	1.4697	0.029	3.3916
36	1.4797	0.030	3.4982
37	1.4896	0.035	4.1185
38	1.6366	0.037	3.9828
39	1.4951	0.047	5.64 21
40	1.4940	0.044	5.2613
41	1.4975	0.031	3.5847
42	1.5115	0.051	6.0882
43	1.5026	0.035	4.0828
44	1.5035	0.035	4.0804
45	1.5046	0.036	4.2048
46	1.5007	0.031	3.5770
47	1.5074	0.030	3.4339
48	1.4976	0.029	3.3284
49	1.5133	0.035	4.0540
50	1.6007	0.044	4.9106
51	1.5175	0.035	4.0428
52	1.4979	0.034	3.9677
53	1.5261	0.037	4.2712
54	1.5071	0.034	3.9434
55	1.4995	0.035	4.0913

A N E X O I**Resultados en Cigarrillos**

Exp.	% Humedad	% Cd
1	11.60	0.011
2	11.15	0.010
3	12.20	0.014
4	11.06	0.011
5	12.50	0.010
6	11.70	0.011
7	12.00	0.010
8	11.80	0.010
9	11.61	0.010
10	11.32	0.012
11	11.05	0.012
12	12.12	0.014
13	12.30	0.012
14	12.61	0.012
15	12.43	0.014
16	12.59	0.008
17	12.54	0.012
18	12.01	0.013
19	12.07	0.013
20	12.68	0.014
21	12.03	0.011
22	12.75	0.010
23	11.80	0.010
24	11.60	0.009
25	11.88	0.011
26	11.70	0.009
27	12.01	0.011
28	11.83	0.012
29	11.75	0.011
30	12.15	0.012
31	11.80	0.012
32	11.66	0.010
33	11.50	0.012
34	12.06	0.012
35	11.00	0.008

Exp.	% Humedad	% Cd
36	11.15	0.009
37	11.30	0.010
38	11.50	0.010
39	11.42	0.014
40	11.40	0.013
41	11.60	0.001
42	12.63	0.015
43	12.48	0.010
44	12.51	0.010
45	12.33	0.010
46	12.62	0.009
47	12.54	0.008
48	12.20	0.009
49	11.66	0.010
50	12.23	0.012
51	11.70	0.010
52	11.98	0.010
53	12.30	0.011
54	12.01	0.010
55	12.25	0.010

5.6 Resultados de las determinaciones en Tabaco.

Exp.	Peso (g)	Absorbancia	Conc. de Cd (ppm)
1	1.5144	0.008	0.6329
2	1.5490	0.015	1.4852
3	1.5786	0.018	1.8217
4	1.5615	0.016	1.5961
5	1.5221	0.012	1.1336
6	1.5013	0.008	0.6385
7	1.5047	0.012	1.1467
8	1.6976	0.024	2.3716
9	1.5100	0.015	1.5235
10	1.5019	0.011	1.0211
11	1.5802	0.020	2.0625
12	1.5785	0.020	2.0647
13	1.5988	0.029	3.1177
14	1.5173	0.018	1.8953
15	1.5567	0.026	2.8325
16	1.5321	0.021	2.2524
17	1.5100	0.018	1.9044
18	1.5210	0.020	2.1427
19	1.6037	0.024	2.5104
20	1.5785	0.023	2.4291
21	1.5547	0.023	2.4662
22	1.5120	0.021	2.2823
23	1.6092	0.024	2.5019
24	1.5036	0.020	2.1675
25	1.6547	0.047	5.0979
26	1.6429	0.042	4.5510
27	1.5727	0.037	4.1447
28	1.6014	0.040	4.4295
29	1.5451	0.035	3.9705
30	1.5702	0.037	4.1513
31	1.5720	0.030	3.2928
32	1.6038	0.034	3.7057

Exp.	Peso (g)	Absorbancia	Conc. Cd (ppm)
33	1.5545	0.028	3.0832
34	1.5312	0.026	2.8797
35	1.6170	0.035	3.7940
36	1.5595	0.028	3.0733
37	1.5171	0.020	2.1511
38	1.5002	0.019	2.0447
39	1.5022	0.020	2.1696
40	1.5118	0.021	2.2826
41	1.5303	0.023	2.5056
42	1.5215	0.022	2.3941
43	1.5000	0.020	2.1727
44	1.5224	0.021	2.3926
45	1.5043	0.022	2.2940
46	1.5218	0.022	2.3936
47	1.5312	0.023	2.5041
48	1.5035	0.020	2.1677

En todas las determinaciones se encontró Cd, tanto en cigarrillos como en tabaco en rama. El valor más bajo fué de 0.008 % Cd y el más alto fué de 0.015% de Cd para cigarrillos; para tabaco, el más bajo fué 0.002 % de Cd y el más alto de 0.013% de Cd.

5.7 Cálculo de la Desviación Estándar de los Experimentos Realizados en Cigarrillos.

$$\bar{x} = \frac{\Sigma X}{N} = \frac{242.6967}{55}$$

$$\bar{x} = 4.4126$$

$$(\bar{x} - \bar{x}) = 29.2612$$

$$(\bar{x} - \bar{x})^2 = 24.5020$$

$$\text{Desv. Prom.} = \frac{(\bar{x} - \bar{x})}{N} = \frac{29.2612}{55} = 0.5320$$

$$\text{Varianza } (S^2) = \frac{(\bar{x} - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{24.5020}{54} = 0.4537$$

$$\text{Desv. Estd.} = S = \frac{(\bar{x} - \bar{x})^2}{N-1}$$

$$S = 0.6713$$

La desviación estándar sale alta, debido a que los experimentos fueron realizados en diferentes marcas y lotes de cigarrillos, y se observó una variación en la concentración de Cd de una marca a otra, debido esto posiblemente al proceso de elaboración de cada tipo de cigarrillo y a las mezclas de los diferentes tabacos que se usan para la elaboración de cada tipo.

5.8 Cálculo de la Desviación Estándar de los experimentos realizados en Tabaco.

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{127.3485}{48} = 2.6531$$

$$\sum(x-\bar{x}) = 37.7360$$

$$\sum(x-\bar{x})^2 = 46.5582$$

$$\text{Desv. Prom.} = \frac{\sum(x-\bar{x})}{n} = 0.7861$$

$$\text{varianza } (s^2) = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1} = 0.9901$$

$$\text{Desv. Estd} = s = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$$

$$s = 0.9950$$

La desviación estándar resultó alta, debido a - que la determinación de Cd se hizo en diferentes va - riedades de tabaco, que se cultivan en las diferentes regiones del país y se ha encontrado, que los fertilizantes contienen cantidades apreciables de Cd, que ab - sorben las plantas, los cuales se utilizan para el - cultivo del tabaco; de igual forma, influye en ésto, la calidad del agua que se utiliza para este fin.

R E S U M E N.

- 1.- El Cd puede ser un problema muy serio para la salud en la industria y en el ambiente en general. La contaminación ambiental es particularmente seria, debido a que el metal se va acumulando en el cuerpo durante exposiciones prolongadas.
- 2.- La exposición prolongada al polvo de Cd puede causar enfisemas en los trabajadores de industrias y existen algunas evidencias en la población en general de bronquitis crónica y enfisema en quienes tienen concentraciones mayores de las normales de Cd en el cuerpo, pero una relación entre causa y efecto definida no existe.
- 3.- Inyecciones de grandes dosis de sales de Cd han causado cáncer en animales y algunos estudios en humanos tienden a mostrar una asociación entre la exposición al Cd y el cáncer, pero no se ha establecido una relación causa-efecto.
- 4.- Los órganos internos afectados más críticamente por el Cd son los riñones. Los daños en los túbulos (canales en los riñones) esenciales para la función renal, se manifiestan por una concentración de proteínas en la orina. También causa efectos secundarios incluyendo osteomalacia (ablandamiento de los huesos), que caracteriza a la enfermedad itai-itai en el Japón. La causa principal del itai-itai parece ser la conta-

minación de los alimentos (particularmente el arroz), el agua contaminada de los ríos, y aún altos niveles de Cd en el aire, en ciertas áreas cercanas a las fábricas.

5.- Experimentos y autopsias demostraron que hay serios deterioros en los riñones, si la concentración de Cd en el córtex del riñón, alcanza 200 ppm.

Con una ingestión diaria de 100 a 150 ug de Cd, asumiendo una proporción de absorción de 5%, el metal se acumulará a este nivel en el córtex, en aproximadamente 50 años. Aunque el promedio de ingestión diaria se calcula ser sólo de 50 ug/día, la cantidad sería considerablemente más grande en áreas donde los alimentos, el aire y el agua están contaminados ó si una persona fuma mucho.

6.- Es necesario hacer investigaciones para observar los efectos del Cd en los riñones, ya que el deterioro celular, puede ocurrir en concentraciones que son considerablemente más bajas que éstas, lo cual puede causar un gran daño tubular.

7.- La hipertensión se ha desarrollado en algunos animales experimentales, después de una exposición prolongada al Cd. No existen evidencias de que las enfermedades cardiovasculares en humanos sean causadas por exposición al Cd. Otras enfermedades internas también son causadas por exposiciones excesivas, tales como la anemia y daños al hígado.

C O N C L U S I O N E S .

- 1.- Las muestras analizadas de cigarrillos, fueron de diferentes marcas, lotes y precios.
- 2.- Las muestras analizadas de tabaco en rama, fueron de diferentes regiones, lotes y variedades.
- 3.- El método de absorción atómica empezó a usarse en 1963, para la determinación de elementos metálicos. En 1967 se estimó que aproximadamente se utilizaron 3000 aparatos de absorción atómica en Norte América.
- 4.- El método utilizado para la determinación de los niveles de Cd presentes en las muestras digeridas, fue el de absorción atómica, utilizándose un instrumento Perkin-Elmer, modelo 403, de operación manual y automática. Se empleó este método, por ser uno de los más sencillos en su manejo y por presentar límites de detección para las condiciones ya descritas anteriormente para este metal de 0.25 ug/ml de Cd para 1% de absorción.

Las interferencias analíticas en este método, son menores que con cualquier otra técnica.
- 5.- En todos los cigarrillos se encontró cierta cantidad de Cd. El valor promedio encontrado fue de 4.4126 ppm .

6.- El valor promedio encontrado para tabaco en rama fué de 2.6731 ppm. de Cd.

7.- La desviación estandar para cigarrillos y tabaco fué de 0.6713 y 0.9950 respectivamente. Estos valores se deben a las diferentes calidades de las muestras u tilizadas.

8.- Las concentraciones encontradas tanto para tabaco como para cigarrillos, sobre pasan los límites establecidos por la OMS, la cual supone una ingestión - semanal tolerable provisional de 400-500 ug/persona.

Los límites establecidos para aire son de 0.001 ug/m³ (donde no hay fábricas), lo que origina una - respiración máxima de 0.02 ug/persona y día; en ciuda des de 0.03 ug/m³. En áreas industrializadas es mayor de 0.03ug/m³.

La Norma Internacional establece para agua potable un límite de 10ug/l; en alimentos, varía según el país y los límites de ingestión van de 50 - 150ug/día.

9.-Es urgente y necesario una investigación sobre la toxicidad del Cd y la contaminación ambiental. De mayor importancia es la determinación de las proporciones de absorción y excreción del metal. También son - necesarios estudios detallados sobre la concentración del metal en otros órganos del cuerpo aparte de los - riñones, tales como el hígado, páncreas y glándula ti roides. Deberán hacerse otros estudios sobre el poten

cial genético y queratogénico (causante de nacimien-
tos defectuosos) del cadmio.

Finalmente, es necesario una investigación an --
biental para definir la transferencia del Cd en la na-
turalesa, incluyendo la acumulación del metal en las
cadenas alimenticias.

- 8.- George P. Lewis., Linda L. Caughlin, William J. Stuart Harts. Contribution of Cigarette Smoking to Cadmium Accumulation in Man. The Lancet, Feb. 5, 1972, 291.
- 9.- Julian McCaull. Building and Shorter Life. Environment 13, 7, (1971), 3.
- 10.- Perkin-Elmer Corporation. Analytical method for Atomic Absorption Spectrophotometry, Norwalk, - Conn. (1971).
- 11.- Richard A Baets. Charles F. Kenner. Determination of Low Levels of Cadmium in Food Using a -- Chelating Ion Exchange Resin. Journal of AOAC. 57, 1 (1974), 14.
- 12.- Tabacos Mexicanos S.A. El Cultivo del Tabaco Burley Semi-Sombra en Nayarit. Folleto de Divulgación No. 1.
- 13.- Walter Molak. Determination of Heavy Metals in Foods by Anodic Stripping Voltammetry after Sample Decomposition with Sodium and Potassium Nitrate Fusion. Journal of AOAC, 58, 4, (1975), 777.
- 14.- OMS. Serie de Informes técnicos. No 505, 1972, pag (E, F, I).
- 15.- Herbert L. Kahn. Principles and Practice of Atomic Absorption. Adv. Chem. no. 73, pag 183-229. (1968).
- 16.- M.F. & P.M.F. Reemtsma. Die Cigarette und ihre tabake.