

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

CONTAMINANTES METALICOS EN
ORGANISMOS MARINOS

417

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A

Ma. EUGENIA SENTIES PANIAGUA

México, D. F.

4-03-78

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

LAB TESIS 1976

AÑO M.C.

FECHA _____

FOLIO ~~376~~ 395



12

PRÉSIDENTE Ninfa Guerrero de Callejas

VOCAL Enrique García Salgado

**Jurado asignado
originalmente
según el tema**

Secretario Enrique Calderón García

1 er. Suplente Angela Setelo López

2 do. Suplente Rubén Berre García-Coss

Sitio donde se desarrolló el tema : Centro de Ciencias del Mar y
Limnología U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante : María Eugenia Sentías Paniagua.

Nombre completo y firma del asesor del tema : Enrique Calderón García.

Nombre completo y firma del supervisor técnico: Rafael Zendejas Gutzar.

PARA MIS PADRES:

CARLOS & ANGELITA

ISIDRO & LUPITA

"COMO ATRIBUTO A SU AMOR Y SUS SACRIFICIOS"

PARA MIS HERMANOS:

GELA, KAREN, MA. LUISA, CARLOS, HUGO Y ALEX

"CON CARINO"

A MI QUERIDO ESPOSO "PINGUIS"

"CON CARINO"

A MI INOLVIDABLE AMIGO:

PEDRO.

AL DR. ALFREDO LAGUARDA F.
Y A TODOS LOS INVESTIGADORES DEL LABORATORIO
DE QUIMICA MARINA Y CONTAMINACION DEL CENTRO
DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGIA U.N.A.M.

MI MAS PROFUNDO Y ETERNO AGRADECIMIENTO

AL PROF. RAFAEL ZENDEJAS

POR TODO SU APOYO Y COLABORACION

I N D I C E

| | Pág. |
|---|------|
| Objetivos | 2 |
| Generalidades | 4 |
| Consideraciones Generales: | |
| a). Efectos tóxicos de los metales traza en Organismos marinos | 15 |
| b). Efectos tóxicos de los metales traza en el hombre | 29 |
| - Tratamiento y síntomas | 37 |
| Métodos | 43a |
| a). Introducción | 43a |
| b). Selección de métodos empleados en diversos países. | 45 |
| c). Descripción de los métodos más usuales..... | 62 |
| Conclusiones | 87 |
| Bibliografía | 92 |

O B J E T I V O

Actualmente ha aumentado en forma notable, la preocupación de las autoridades sanitarias de muchos países acerca de la presencia de determinados contaminantes metálicos en organismos marinos; lo cual es reflejo de los problemas actuales en cuanto a contaminación de áreas costeras se refiere. Por ello, han surgido organizaciones tales como: el Consejo de la Exploración del Mar (ICES), que estableció grupos de trabajo, cada uno de los cuales se constituyó por un experto en el campo de la contaminación marina proveniente de cada país; asistida por dos expertos-nominados por el Comité de Consejos Hidrográficas .

Entre los países interesados que colaboran de manera conjunta se encuentran: Noruega, Francia, y el Reino Unido respectivamente, de donde han surgido grupos de trabajo como el denominado "Expertos sobre aspectos científicos de la contaminación marina" (GESAMP), y de coordinación como La Comisión Intergubernamental Oceanográfica (IOC), de donde se han llegado a importantes acuerdos para el establecimiento de una investigación global de la contaminación en el medio ambiente marino. Estas líneas de estudio básico y la estandarización de técnicas y métodos deberán ser, los pasos principales y vitales enfocados a la vigilancia de la contaminación marina.

Los metales traza son constituyentes normales de los organismos marinos y algunos de ellos tales como el zinc, cobre y cobalto son absolutamente necesarios para su crecimiento y desarrollo; éstos metales son normalmente abastecidos al mar por aguas de ríos, o vientos pero actualmente su cantidad se ha incrementado en estuarios y regiones costeras por afluentes industriales.

Así, a concentraciones lo suficientemente altas, los metales pesados son tóxicos para los organismos vivientes, siendo por lo tanto indispensable el saber en que forma, su concentración se verá incrementada arriba de lo normal en el medio, antes de que sean detectados los efectos en poblaciones marinas y de que las especies comerciales sean inapropiadas fuentes alimenticias, lo cual, actualmente es vital para la supervivencia tomando en cuenta el enorme crecimiento de la población mundial en demanda de los mismos.

Debido a lo anteriormente mencionado, se pensó en llevar a cabo una recopilación de trabajos recientemente realizados respecto a éste tema en diferentes puntos del globo terrestre, para tener referencias que nos guíen dentro de éste campo relativamen

te nuevo para nosotros; ya que mientras estudios extensos son -- llevados a cabo en países como Suecia, Japón, Canadá y los Estados Unidos de Norteamérica, la magnitud y efecto de tales oligo-elementos son completamente desconocidos en otros. Es por ello - que se considera de importancia el despertar el interés de los - investigadores y de las autoridades respectivas, para llevar a - cabo evaluaciones preliminares en zonas pesqueras importantes de las costas del Golfo y Pacífico de México, con lo cual se podría establecer entonces el grado de contaminación prevaleciente en - cada localidad y de las medidas a tomar, si el caso en su efecto lo amerita.

GENERALIDADES

El medio ambiente incluye todos los factores que afectan al hombre y su existencia sobre la tierra. El equilibrio, el cual se ha venido alterando debido a toda la serie de experimentos llevados a cabo por el hombre. Incluyéndose problemas de -- habitat, de control de la contaminación, uso de energéticos, de desarrollo de nuevas fuentes industriales, condiciones sociales y atmosféricas.

Se ha considerado actualmente la probabilidad del surgimiento de grandes crisis internacionales que darían un promedio mínimo de un 50% de probabilidad de supervivencia para el año de 1980; esto tiene como objeto, el puntualizar las facetas de éste problema y proponer consideraciones para el logro de un -- nuevo sistema de orden mundial, en el que se involucre la paz -- y la armonía con la naturaleza en consideración al futuro de la tierra y de las nuevas generaciones.

Algunos de éstos estudios involucran aspectos físicos -- mientras otros evalúan los naturales y sociales. Debido a la -- complejidad del medio ambiente terrestre, se sugirió un diagrama del ecosistema de la tierra en una forma simplificada. -- -- (Stanley M. Pier No. 45).

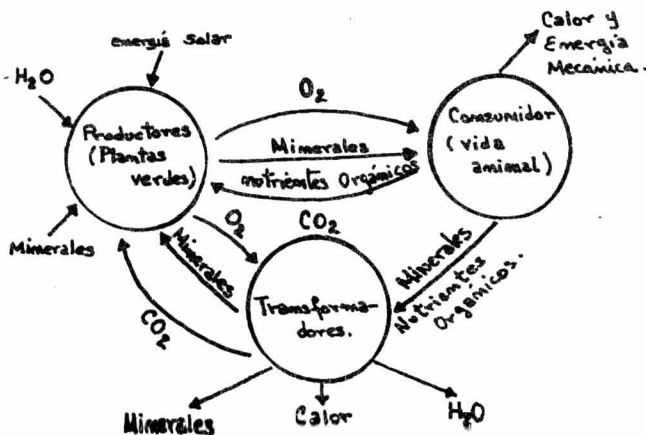


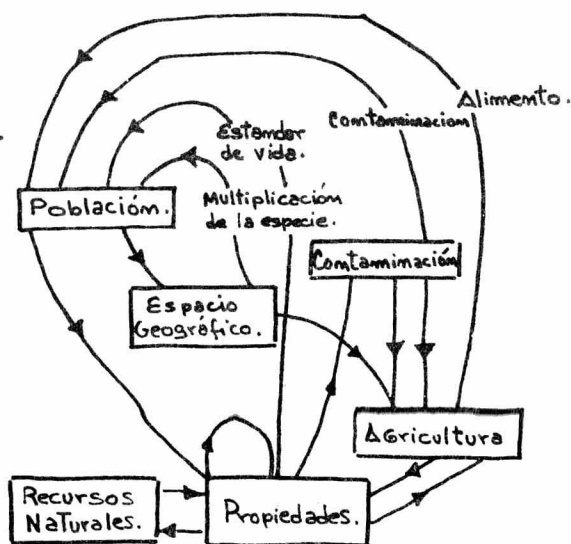
Fig: Aquí, el sol es la fuente de energía para las plantas.

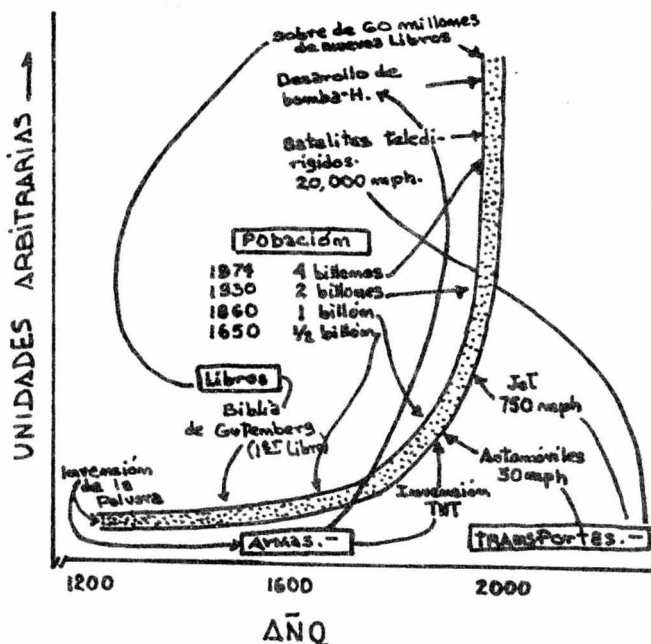
verdes, que conjuntamente con el agua, minerales y bioxido de carbono, favorecen su crecimiento para poder obtener de ellas a su vez, oxígeno, nutrientes orgánicos y minerales que serán aprovechados por los animales y el hombre.

Con un ecosistema balanceado, es posible para el hombre sobrevivir en armonía con la naturaleza, pero en los años recientes el número de habitantes sobre la faz de la tierra ha aumentado junto con su progreso dentro del ramo industrial, lo que provocado la ruptura de la armonía anteriormente establecida, siendo éste el inicio de las dificultades ambientales tendientes a agravarse; al menos que el mundo tome conciencia --- real del problema actual, antes de llegar a ser en el mañana --- una crisis de matices desastrosos para la humanidad.

La magnitud de expansión de la especie humana respecto al tiempo fué relativamente constante; más no después de la revolución industrial. El consumo de energía y el crecimiento industrial a una velocidad superior al incremento de la población y la -- creación de nuevas armas bélicas con capacidad suficiente para destruir la tierra, han cambiado mucho el modo de vida sobre el planeta y obviamente no se puede continuar creciendo aceleradamente de manera exponencial. Y debido a que es imposible el -- predecir el tiempo exacto en el cual la tierra se verá seriamente comprometida, se ha intentado lograr un modelo que involucre los problemas ambientales mundiales, reconociéndose como una estructura constituida de varias correlaciones.

Fig; Modelo mundial de retroalimentación.





De forma concisa, todo está en relación de la manera -- mas intrincada, involucrando todas las facetas del medio ambiente que rodea al hombre, porción de lo cual se mostrará mas adelante mediante un diagrama de flujo. El cual si es observado con cuidado, se ve claramente la relación tan complicada que guardan las cosas, unas con otras, y es obvio que se debe empezar a pensar en términos de un sistema total para poder aproximarnos a la solución.

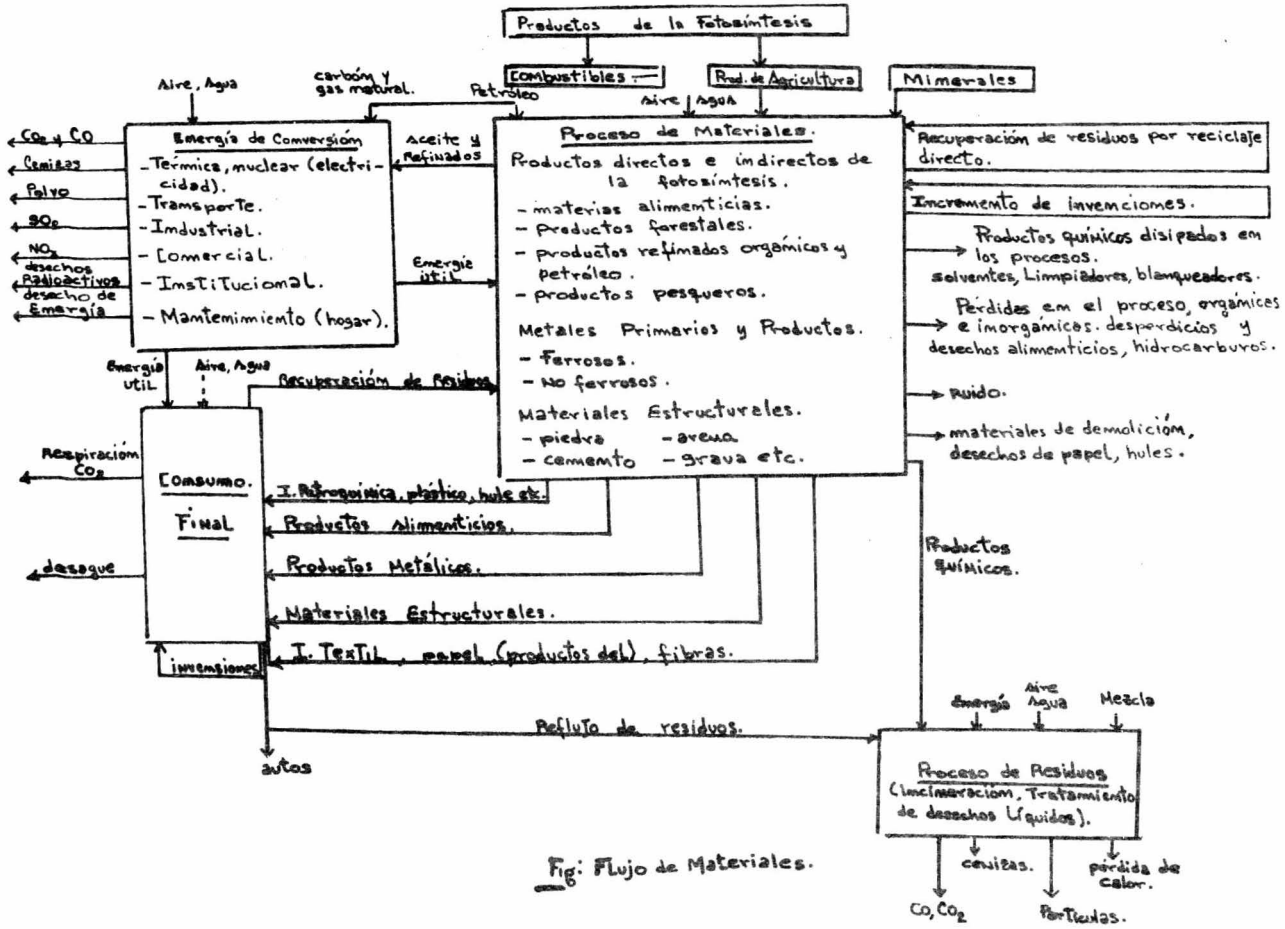


Fig: Flujo de Materiales.

TIPOS DE CONTAMINANTES DEL AGUA:

Los contaminantes que llegan a los diferentes cuerpos de agua se clasifican por su tipo y por su fuente. De esta forma, se tiene:

- | | | |
|------------------------------------|---|---|
| 1) Físicos | <ul style="list-style-type: none"> a) Materia sólida b) Temperatura c) pH | |
| 2) Químicos | <ul style="list-style-type: none"> a) Orgánicos b) Inorgánicos | |
| 3) Biológicos o Bacteriológicos | <ul style="list-style-type: none"> a) Bacterias totales b) Bacterias fecales c) Bacterias patógenas d) Protozoarios e) Virus | |
| 4) Tóxicos | <ul style="list-style-type: none"> a) Plaguicidas b) Metales pesados c) Radioactividad | <ul style="list-style-type: none"> - Insecticidas - Herbicidas - Rodenticidas - Fungicidas, etc. - Cadmio - Cobre - Cromo - Mercurio - Plomo - Zinc - Radio - Estroncio - Uranio |

Los contaminantes físicos comprenden diferentes formas -- de materia sólida que provocan turbiedad en el agua. La materia-sólida puede ser soluble e insoluble; ésta última puede ser sedimentable o suspendida. Los principales efectos producidos por este tipo de contaminantes son antiestéticos; La turbiedad causa da por esta materia evita que los procesos fotosintéticos se desarrollan adecuadamente; disminuyendo la reoxigenación de las capas inferiores del agua.

Al aumentar la temperatura del agua, disminuye la solubilidad del oxígeno y por consiguiente se dispone de una menor can

tividad de ese elemento disuelto en agua. Al mismo tiempo, todo - incremento en la temperatura implica aumento de la tasa metabólica de los organismos, de tal manera que requieren mayores cantidades de oxígeno en un tiempo más corto. Esto perjudica en especial a los organismos superiores como los peces, que requieren altos niveles de oxígeno disuelto y no se encuentra en cantidades suficientes por haber sido utilizado más rápidamente -- por los microorganismos acuáticos.

El rango de pH aceptable en los organismos receptores, - varía de 6.5 a 8.5. Cuando el pH aumenta, disminuye la producción; las aguas con valores relativamente altos o bajos de - pH son tóxicos para los peces y otros organismos.

Los contaminantes químicos se dividen en dos grupos: orgánicos e inorgánicos.

Las sustancias orgánicas, al entrar en descomposición - biológica requieren el oxígeno disuelto en agua. La cantidad de oxígeno requerida por los microorganismos para estabilizar la - materia orgánica en medio aerobio, se denomina demanda bioquímica de oxígeno. Con frecuencia se requiere cierta cantidad de - oxígeno para oxidar totalmente la materia orgánica, y para ello se utiliza un oxidante químico; a esto se denomina demanda química de oxígeno.

Las sustancias tóxicas presentan dos tipos de toxicidad: inmediata y a largo plazo.

Los efectos tóxicos inmediatos pueden llegar a manifestarse en proporciones muy grandes, como por ejemplo la muerte - de varios peces provocada por el derrame de una gran cantidad de DDT. Sin embargo, pequeñas cantidades de DDT, que se derraman - son suficientes para causar una toxicidad inmediata; éstas se - incorporan en los organismos a través de la cadena alimenticia - y por esa vía llegan al hombre.

- Ciertas sustancias como algunos plaguicidas y compues-- tos orgánicos tienen afinidad por los lípidos, y se acumulan fá - cilmente en los tejidos grasos de los animales y humanos hasta - llegar a concentraciones tóxicas.

Las sustancias radioactivas, contaminantes potenciales, son dañinas a la salud y producen alteraciones genéticas. Es-- tas sustancias no son destructibles por ningún método químico o físico conocido. Suelen ser depositadas en disolución con agua o mezcladas con isótopos estables.

FUENTES DE CONTAMINACION

Los contaminantes del agua se originan en diferentes -- fuentes; sin embargo, las actividades propias del hombre para -- asegurar su subsistencia en la tierra constituyen la fuente -- principal .

Podemos señalar como principales fuentes de contamina-- ción del agua, en México, a la industria del petróleo y sus -- derivados, aguas negras, aguas de desechos de las industrias - cervecera, azucarera, de cemento, alimenticia, minera, de ce-- lulosa, fibras artificiales, productos farmacéuticos y, por -- último, a las que se desprenden de las actividades agrícolas y ganadera.

En general, podemos clasificar las fuentes de contami-- antes en tres grandes grupos, tal como se presentan en la ta-- bla siguiente:

- | | |
|---------------------------|---|
| 1) Actividades del hombre | { a) Domésticas b) Industriales c) Municipales d) Agrícolas e) Ganaderas f) Navegación |
| 2) Naturales* | { a) Erosión b) Desequilibrios ecológicos c) Descomposición de materia vegetal. |
| 3) Accidentales | { a) Industrial b) Marítima |

* Algunos autores no toman en cuenta la contaminación natural.

Directa o indirectamente, las actividades del hombre -- producen alguna forma de contaminación. Los desechos residua-- les del aprovechamiento de los recursos naturales requieren ser desalojados de una manera rápida y eficiente; hasta la fecha, esto-- se ha practicado utilizando agua como vehículo de conducción.

En el hogar se origina considerable cantidad de dese-- chos . Estos son ocasionados por las actividades que requieren el empleo del agua; por ejemplo, el uso de los sanitarios o la limpieza en general.

Por lo que respecta a las aguas negras, podemos señalar

que además del transtorno que ocasionan estos desechos en zonas del altiplano mexicano, en las ciudades costeras se agrava el problema debido a la antigua práctica de arrojar los desechos al mar sin el más mínimo análisis del sitio de descarga, confiando en la enorme capacidad de dilución, y difusión de los desechos que presenta el mar.

Las actividades industriales producen una gran cantidad de desechos líquidos y sólidos. Estos desechos, que componen substancias orgánicas e inorgánicas, disueltas y en suspensión, son desalojados en la mayoría de los casos en forma líquida y constituyen una de las principales fuentes de contaminación en el mundo entero.

Por lo que concierne a las actividades agrícolas y ganaderas, los drenajes de aguas de retorno de los campos agrícolas pueden llegar a constituir la principal fuente de substancias objetables, tales como fertilizantes y plaguicidas.

Generalmente la navegación no produce contaminación apreciable; sin embargo, las operaciones de transporte del petróleo crudo y sus derivados dan origen a que se contaminen las zonas portuarias y costeras, durante la carga y descarga de material y limpieza de tanques.

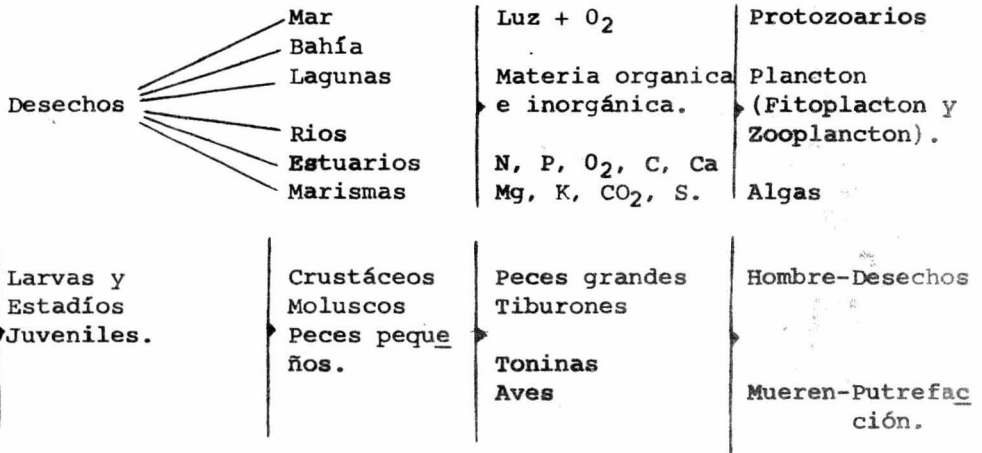
Las fuentes naturales de contaminación comprenden los tres principales tipos anotados anteriormente, de los cuales la erosión natural representa la mayor parte. Y ésta podría reducirse mediante la práctica de cultivos adecuados.

Los desequilibrios ecológicos, como por ejemplo el ocasionado por la marea roja, son fenómenos naturales que se presentan con cierta periodicidad por la acumulación o agotamiento de algunas substancias o elementos que controlan el desarrollo de un organismo en particular, de tal manera que se provoca el crecimiento explosivo de dicho organismo y con ello problemas de contaminación, bien por la presencia de gran número de estos organismos que desplazan a otros habitantes del ecosistema, o simplemente porque llegan a agotar los recursos naturales de la región.

La descomposición de la materia vegetal como hojas, ramas y raíces produce contaminación durante cierta época del año. Principalmente, llega a producirse cierta coloración del agua por el desprendimiento de taninos y otras substancias orgánicas.

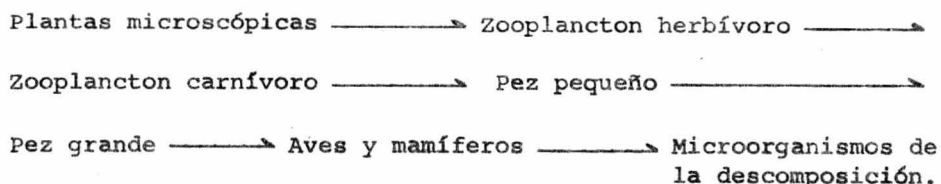
Los accidentes constituyen un riesgo de las diversas-

actividades industriales. Muchos de los accidentes podrían --- evitarse procurando que los trabajadores tuvieran mayor cuidado en el desempeño de sus labores, ya que dentro de las fábricas y plantas industriales ocurren derrames de sustancias -- que allí se manejan, por último señalaremos los accidentes -- que sufren los barcos-tanque, etc.



* Marea roja: Se le denomina así al fenómeno ecológico que se presenta en los mares subtropicales y tropicales; debido a excesivas concentraciones de algas rojas (rodophytas); al haber un incremento de los nutrientes en las aguas acelerando el proceso de crecimiento de éstos organismos, provocando un antagonismo con respecto a las especies mayores, marinas provocando la muerte de peces, moluscos, etc. al entrar en competencia por sobrevivir.

En la cadena alimenticia de una corriente contaminada, las aguas negras y otras materias orgánicas putrescibles que entran al flujo de una corriente se transforman en elementos nutritivos por la acción del oxígeno y de la luz; éstos son asimilados por el plancton (fitoplancton y zooplancton), el cual sirve de alimento a los protozoarios, moluscos y larvas de crustáceos adultos y peces pequeños, los cuales son digeridos por peces mayores, tiburones, toninas y aves; algunos de los peces son consumidos por el hombre, otros mueren, se descomponen y el ciclo se forma. Si hay descargas de residuos de plaguicidas, éstas se acumulan hasta llegar al hombre en el que provocan efectos deletéreos (Boletín informativo No. 45).



CONTAMINACION POR METALES TRAZA.

Se ha venido observando un aumento gradual en las concentraciones de los metales pesados (traza) en aguas costeras en los últimos años en diferentes puntos del globo debido esto en parte a flujos naturales a partir de zonas mineralizadas, pero es evidente por su distribución de los mismos, que la descarga de contaminantes en lagos, rios, y zonas costeras son una forma de contribución substancial para el aumento de la concentración de los mismos.

Así, en el medio ambiente marino nos encontramos con dos tipos de sustancias; aquellas que por naturaleza son compuestos tóxicos y los que son sintetizados industrialmente. Dependiendo el grado de toxicidad de los mismos, de su distribución en el medio, que en condiciones normales se mantiene relativamente constante y en equilibrio gracias a procesos biológicos naturales como lo son la síntesis y degradación, y cuando el equilibrio se rompe provoca una gran serie de trastornos que pueden llegar a agravarse ya que el papel metabólico de un ecosistema es mucho muy complejo.

Entre los oligoelementos más importantes encontramos al mercurio, arsénico, plomo y cadmio los cuales son responsables de trastornos notorios dentro de algunas sociedades humanas al ser causantes directos de enfermedades tales como la de "Minamata", (aún no definida), "Saturnismo", y "Pica-pica" respectivamente. Ahora bien, tratándolo de una manera mas aislada se mencionará que el envenenamiento sintomático por plomo es el resultado de una elevada concentración del mismo en los tejidos, lo cual es evidente ya que desechos de plomo se han venido acumulando durante el pasado centenario particularmente en aquellas zonas urbanamente congestionadas (Bryan No. 13-14 & Cannon No. 16).

Esto se ha venido comprobando, desgraciadamente mediante exámenes post-mortem que muestran el elevado contenido de plomo en organos de individuos pertenecientes a sociedades altamente industrializadas; siendo claro que al continuar en aumento la contaminación en el medio ambiente, de forma eventual se tendrán

a la postre efectos adversos a la salud del hombre.

Muchos de los oligoelementos entran a formar parte de la dieta diaria de los individuos en cantidades traza, algunos de ellos con un papel específico en el desarrollo de cierto tipo de reacciones, sobre todo aquellas de tipo enzimático (metaloenzimas), pero otros como el plomo, pasan a través del tracto intestinal ya que en condiciones normales no es absorbido, no existiendo una retención neta del mismo en el cuerpo; pero cuando se va aumentando el nivel de ingestión de plomo, la velocidad de absorción excederá la velocidad a la cual el plomo es excretado, y los niveles de plomo se incrementan en los tejidos blandos; siendo éste uno de los efectos adversos más conocidos "la inhibición de la actividad enzimática" que depende de la presencia de grupos sulfhidrilo libres (S-H), produciéndose disturbios en la biosíntesis, y observándose una relación causa-efecto respecto a los disturbios metabólicos y funcionales. El efecto tóxico que provoca en el Sistema Nervioso Central, aún no se encuentra bien delucidado, pero se sabe que provoca encefalopatías.

Respecto a otro de los oligoelementos de gran interés, el mercurio, se hará mención de la misteriosa enfermedad neurológica que sacudió en los cincuentas a una gran cantidad de familias a lo largo de la Bahía de Minamata, en Japón, que envenenaron por ingestión de pescados y mariscos contaminados a niveles altos por compuestos orgánicos de mercurio, causando en muchos casos retraso mental congénito, siendo la base química de tales efectos, el de presentar una fuerte afinidad por los grupos sulfhidrilo al mercurio; teniendo un periodo aproximado de acción que va de semanas a meses. En tales envenenamientos por ingestión de alimentos contaminados, los síntomas son: debilidad progresiva, parálisis eventual, y en algunos casos estado de coma y muerte.

Otro incidente alarmante ocurrió en 1956 y 1960 en Iraq, al producirse un envenenamiento masivo, por la ingestión de granos tratados con un fungicida que contenía mercurio en su composición. Casos similares ocurrieron en Pakistán, Guatemala y Suecia, en donde se prohibió la venta de peces capturados en lagos y rios, después de haber encontrado en ellos una alta concentración de metil-mercurio.

Para el año de 1970, la alarma llega hasta América del Norte, al descubrirse altas concentraciones de mercurio en peces capturados en el lago de Sta. Clara en el Canadá, lo cual provocó la restricción de pesca y venta en determinadas localidades de los Estados Unidos de Norteamérica y el Canada. (Lea-

therland T.M. & Burton J.P. No. 30).

Agí mismo, se ha venido observando que la mejor forma de encarar el problema, es la posible aplicación de técnicas epidemiológicas, así como de medicina preventiva, y los conocimientos de salud pública e higiene industrial.

1) EFFECTOS TOXICOS DE LOS METALES TRAZA EN ORGANISMOS MARINOS.
(Craig, No. 20)

El fitoplancton y el zooplancton son considerados de vital importancia, por ser el eslabón primario dentro de la productividad marítima en la cadena alimenticia, ahora que también son de gran importancia en ciclos biogeoquímicos, no sólo porque son capaces de concentrar gran cantidad de elementos a partir del agua de mar, sino porque también ellos pueden transportarles en una gran variedad de formas; como lo son la migración del plancton, sedimentación de las estructuras esqueléticas y diversos desperdicios orgánicos entre los que se incluyen los desechos fecales, y la muda de los exoesqueletos de crustáceos (Jhon Martin & Geroge Knaver No. 33; Segar No. 43; Shaw D.H. & Martin H. No. 44)

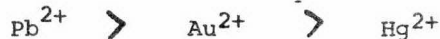
Acerca de la composición del plancton, no se tiene un conocimiento adecuado hasta la fecha; debido a las microproporciones a las que encontramos tales organismos; ésto hace difícil la recolección de material suficiente para llevar a cabo los análisis elementales. Ya que cuando existen grandes concentraciones de ellos, usualmente se encuentran en la superficie de aguas muy cercanas a la costa, donde existe la influencia de mareas de desague y una resuspensión de sedimentos del fondo; lo cual dá el aporte suficiente de nutrientes para un buen desarrollo y productividad del mismo. Mas desde el punto de vista de la muestra, ésta se encontrará contaminada, dando como resultado datos muy poco confiables, en cuanto a la cantidad de elementos contenidos tanto en el fitoplancton como en el zooplancton; además de la existencia de otras variables que pueden interactuar, como lo son: la composición de la muestra, en cuanto a especie se refiere, la profundidades a la que se muestrea y la época.

Así, la toxicidad de los metales pesados se determina usualmente por medio de una serie de pruebas que nos muestran un amplio panorama de los efectos letales que provocan situaciones anormales, llegando a ser perjudiciales por afectar de forma directa la velocidad de crecimiento, y producir la muerte de organismos marinos. Por ello, han sido llevados a cabo estu-

dios acerca de la toxicidad de los metales pesados en agua de mar (Corner & Sparrow, 1956; Boner & Corner, 1959; Portman, 1968, 1970: en el informe No. 33), pero comparativamente pocos han realizado estudios respecto a los efectos subletales de los metales, sobre factores tales como la velocidad de crecimiento y metabolismo en organismos marinos (Boney, Corner & Sparrow, 1959; Steeman, Nielsen & Wium-Anderson, 1970; Gray & Ventilla, 1971: No. 33; Blackburn, 1975: No. 8; Bleiler E.L., 1973 No. 9). De algunos de éstos estudios se desprende el conocimiento de los efectos de la contaminación sobre la microfauna de la arena, y se concluye acerca de la importancia de la velocidad de crecimiento como técnica significativa del envenenamiento crónico por metales pesados. Recientemente (Leatherland No. 30) Akesson, 1970 sugirió a Ophotrocha --- labronica como el animal más conveniente, en el estudio de contaminantes al demostrar su potencialidad en una serie de experimentos en los cuales se midió la velocidad de crecimiento al ponerle frente a diferentes sales minerales en disolución acuosa, tasándose con ello el grado de toxicidad en diferentes efluentes (Tarzwell 1968; Thorp V. J. 1974: No. 48).

Al aparecer niveles elevados de elementos traza, antes que nada se pensará en una posible contaminación por la cercanía de alguna zona de desague, tomando en cuenta su localización, temperatura y profundidad a la que se toma la muestra. Aquí, interactúan dos factores ya sea de forma individual o conjunta como lo son: la absorción y/o la formación de complejos debido a los niveles elevados de un determinado elemento en el agua de mar. Los niveles de metales encontrados en el zooplancton han sido complejos por su localización geográfica; sus ciclos biológicos, y su composición de acuerdo a la especie perteneciente; pareciendo ser ésta responsable en algunos casos de la concentración de plomo, mercurio, cobre, fierro, y zinc como sucede en el caso de Pteropodos - calcareos.

Respecto a la toxicidad de los iones de los metales pesados se sabe está asociada con la pérdida de potasio en las células, (Joyes, 1954; Bryan, 1971: No. 13), muestran que los iones de los metales pesados causan pérdida neta de potasio en los eritrocitos en el siguiente orden decreciente:



De forma similar Akefors, (1970: No. 2), encuentra que el mercurio provoca una pérdida total de potasio celular. Mas tarde, (Holderness J.: No. 26 & Overnell. J. 1975: No. 39) encuentran que la fotosíntesis en algas marinas se veía inhibida al inducirse la salida de potasio por el Cu^{2+} y Hg^{2+} , fuera de la célula provocando con ello un gran número de alteraciones, sobre todo la afección del sistema enzimático. *

Por ello, al hablar tanto de la pérdida de potasio, como de la inhibición de la fotosíntesis en las células vegetales (algas marinas) se estará haciendo mención de un posible envenenamiento por metales pesados, (Craig S., 1970: No. 20).

En el mar se llevan a cabo ciclos alimenticios, dando un nivel de productividad relacionado con la riqueza de las aguas, que se verá afectada en aquellas áreas cuya contaminación industrial provoca problemas crónicos en las aguas costeras. Por ello, han surgido valoraciones acerca del control estricto que se debe seguir en un futuro respecto a los desechos que se van arrojando al medio ambiente marino, en especial aquellas industrias consumidoras de mercurio como lo son:

- Fábricas de pulpa de papel.
- Plantas productoras de pinturas en especial, las que fabrican anticorrosivos.
- Industria farmacéutica.
- Plantas productoras de fungicidas y pesticidas, usadas en agricultura.

Que han llevado a consecuencias desastrosas como la ocurrida en la Bahía de Minamata. Por ello, se han estado realizando trabajos a cerca del efecto de compuestos de mercurio, en plantas jóvenes (algas marinas), empleando concentraciones adecuadas de $HgCl_2$ y $n-C_3H_7HgCl$. La tabla de los resultados obtenidos de tal investigación se muestra a continuación:

| Organismo | (ppm) | |
|--------------------------|----------|----------------|
| | $HgCl_2$ | $n-C_3H_7HgCl$ |
| Antithamnion plumula | 5.0 | 0.045 |
| Ceramium flabelligerum | 3.2 | 0.080 |
| Ceramium pedicellatum | 4.2 | 0.150 |
| Polysiphonia brodiaei | 3.2 | 0.090 |
| Polysiphonia fruticulosa | 1.75 | 0.090 |
| Polysiphonia lanosa | 8.0 | 0.030 |
| Plumaria elegans | 6.7 | 0.021 |
| Spermothamnion repens | 3.0 | 0.012 |

En el resumen anterior se muestran variaciones para ambos compuestos en diferentes especies, en un periodo corto de mediciones con respecto a la actividad tóxica de tales compuestos.

En todos los experimentos en los que se emplearon algas de

de corta edad, (en las que se midieron los valores de mercurio - en ppm.), se observó que muy cerca de la concentración a la cual la mitad de la población tratada, era aniquilada, y la otra mitad sobreviviente presentaba una total inhibición de crecimiento.

Compuestos como el cloruro n-alquil-mercúrico, mostraron incrementar su toxicidad, al aumentarse el número de átomos de carbono en la cadena lineal. Barney, Corner & Sparrow, 1959 encontraron que el compuesto $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{HgCl}$, era aproximadamente cuatro veces más tóxico que el $n\text{-CH}_3\text{HgCl}$; cuando se probó en esporas de Plumaria elegans. Experimentos utilizando a éste organismo se realizaron para estudiar los efectos que produciría una inmersión de corta duración, en concentraciones de 0.05-0.25 ppm de mercurio en forma de $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{HgCl}$ y $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{HgCl}$, empleando periodos de inmersión de 2.5-90 min. Observándose una marcada inhibición del crecimiento veintiún días después de realizada dicha inmersión - en las soluciones de los compuestos organomercuriales, ("Sublethal effects of mercury in marine algae"; Marine Pollution Bull. vol. 2, No. 5; May 1971).

Las plantas más jóvenes, mostraron después de una inmersión de 2.5 min. de duración, en una concentración de 0.5 ppm. de Hg en forma de $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgCl}$, una inhibición del 50% en su crecimiento, y después de cinco minutos transcurridos su crecimiento fué sólo de el 30% respecto al desarrollo de los controles. Al emplear el $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{HgCl}$ se observó que ocurría una inhibición más marcada del crecimiento, después de realizada una inmersión de 2.5-5 min. de duración. Esto se puede observar de una manera más objetiva en el resumen de datos a continuación; donde se muestran los efectos que se suceden a diferentes periodos de inmersión en HgCl_2 , en el subsecuente crecimiento de Plumaria elegans.

| (ppm) | Porciento de inhibición en el crecimiento, después de una inmersión por espacio de: -- (expresado en horas). | | | | | |
|-----------------|--|------|------|-------|-------|-------|
| | 1 h. | 3 h. | 6 h. | 12 h. | 18 h. | 24 h. |
| HgCl_2 | | | | | | |
| 1 | 40% | 45% | 50% | 65% | 75% | 100% |
| 0.5 | 35% | 40% | 45% | 52% | 60% | 70% |
| 0.25 | 30% | 33% | 36% | 40% | 40% | 48% |
| 0.12 | 20% | 25% | 33% | 35% | 38% | 40% |

La absorción de los metales pesados, puede llevarse a cabo a partir de soluciones, al efectuarse la ingestión normal de alimentos; acumulándose más tarde en órganos específicos, o bien

en tejidos generalmente blandos. Se han realizado varios intentos para relacionar los factores de concentración para diferentes metales en tejidos de organismos marinos; (Ball, I. R., 1967: No. 3; Baker A. N. 1972: No. 4; Bertine K. & Goldberg E. 1972: No. 6; -- Betzer B. S. 1975: No. 7; Brooks R. & Rumsby 1967: No. 10; Calabrese A., Collier & Nelson 1973: No. 15; Mackay N. J. 1975: No. - 32; Segar 1971: No. 43; Thorp V. J. 1974: No. 48), a la estabilidad de los complejos formados entre los metales y los ligandos orgánicos; como ejemplo se puede citar, el caso de las algas cafées- (Phaeohyts), específicamente Laminaria digitata, que contiene -- alginatos en sus paredes celulares que actúan como un ión de intercambio, al tener una gran afinidad por los metales divalentes -- en el siguiente orden decreciente:

Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Ce > Ni, Zn, Mn > Mg

Acerca de los efectos letales de los metales pesados, se mencionará que la mayor parte de la información -- obtenida fué respecto al cadmio, cobre, plomo, y mercurio.

[Aquella concentración a la cual un metal pesado es mortal para un organismo marino es muy dependiente, tanto del metal, como del organismo mismo. Generalmente hablando, el mercurio, plomo, y cobre son los metales más tóxicos a los que le siguen el cadmio, zinc, fierro, cromo, níquel y cobalto. Este orden de toxicidad establecido no es rígido y varía según la especie que se trate; ya que sucede que en algunas ocasiones, un metal puede -- ser más tóxico que otro a bajas concentraciones y menos tóxico -- a concentraciones más elevadas. También hay que tomar en cuenta la susceptibilidad de las diferentes especies a los metales pesados, ya que suele variar el valor del umbral de toxicidad; siendo éste valor una simple función de un metal en particular respecto a la especie del organismo involucrado; que además se puede ver afectado por diferentes factores.]

| | <u>Factores</u> | <u>Referencias</u> | <u>Metales</u> | <u>Organismos</u> |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Metales en solución | <u>Soluble</u> | Clarke, 1947 | Cu | crustáceos |
| | - ión | Doudoroff, 1956 | Cu, Zn, Cd | pescados |
| | -Complejo | Grande, 1964 | Cu, Zn | " |
| | -quelato | Corner, 1956 | Hg, Cu | crustáceos |
| | -compuesto. | | | |
| | <u>insoluble</u> | | | |
| | - precipitado | Herbert, 1964 | Zn | pescados. |
| | - adsorbido | | | |
| Presencia de otros metales o venenos | <u>Efectos</u> | | <u>Ca, sobre</u> | |
| | -antagonista | Lloyd, 1962 | Zn, Cu, Pb | pescado |
| | -aditivo | Brown, 1968 | Zn, Cu, Fe- | " |
| | -sinérgico | | nol Cu, Hg | crustáceos. |
| Factor ambiental | - salinidad | Herbert, 1965 | Zn | pescados |
| | - Temperatura | Herbert, 1964 | Zn | " |
| | - oxígeno disuelto | Lloyd, 1961 | Zn, Cn, Pb | " |
| | - pH | Srage, 1963 | Zn | " |

Tales factores pueden variar la toxicidad de los metales - traza en los organismos marinos.

Esta información, proviene de experimentos realizados con peces de aguas dulces. La forma en la que se encuentra el metal en solución es de particular importancia ya que formando complejos o quelatos parece ser menos tóxico que en su forma iónica, lo que depende de la estabilidad y facilidad de disociación, para dar un metal de tal forma combinado que puede ser absorbido por el organismo.

La mayoría de los factores que afectan la toxicidad de su influencia a las diferencias velocidades a las cuales los metales son absorbidos, ya que como se sabe, al existir una acción sinérgica de un metal sobre otro, se incrementa la velocidad de absorción de uno, con respecto a el otro. Por ejemplo, el potasio por medio del cual se puede incrementar la permeabilidad de membrana, se ha supuesto como posible explicación del comportamiento sinérgico del Cu y Hg en pequeños crustáceos (Bryan: No. 14).

La exposición a concentraciones moderadas de un metal en particular, puede producir una gran variedad de efectos sin llegar

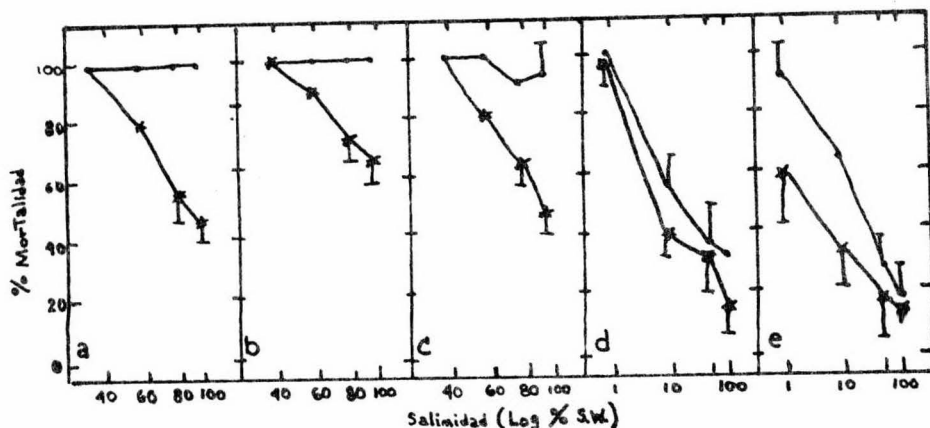
a provocar la muerte, entre los cuales se pueden citar:

- a) Los cambios morfológicos - ya sea en la coloración normal y propia de la especie, cambios en la apariencia de las agallas, larvas anormales y aparición de neoplasias visibles.
- b) Cambios histológicos - entre los que se incluyen las -- necrosis.
- c) Cambios fisiológicos - inhibición de sistemas enzimáticos.

EFFECTOS SINERGICOS DE LA SALINIDAD, TEMPERATURA Y METALES PESADOS EN ISOPODOS MARINOS

El efecto de los metales pesados sobre organismos acuáticos ha sido extensamente informado para especies que viven en condiciones estables de salinidad y temperatura, pero trabajos recientemente presentados, muestran que tanto el cobre como el mercurio presentaban una acción sinérgica con la salinidad y temperatura, dando consecuentemente un incremento de la toxicidad de tales metales. Experimentos relacionados al incremento de la toxicidad de cadmio por incremento de la salinidad y temperatura, se llevaron a efecto y se realizaron gráficas, para diferentes especies marinas.

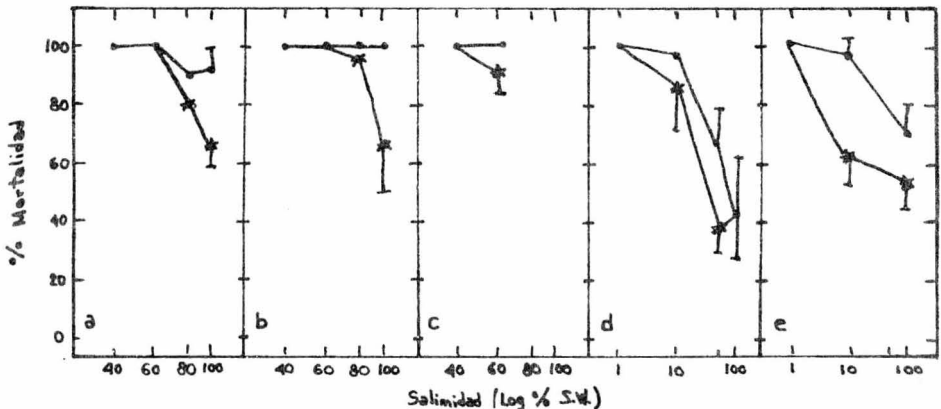
- Con el cadmio, las especies a una temperatura de 5°C, -- sobreviven poco; al utilizarlo en una solución cuya concentración fué de 10-20 ppm. aún y cuando se mantuvo la salinidad óptima de 100% SW (100% SW = 34% S).



- a) *Idotea emarginata*, b) *I. neglecta*, c) *I. báltica*, d) *J. albifrons* e) *J. Nordonni*.

Toxicidad del cadmio a 5°C, produciendo los porcentajes de mortalidad referidos (después de 12 h.) de exposición.

asterisco = 10 pp. C. circulo cerrado = 20 ppm. C.



- a) *Eurydice pulchra*, b) *Idotea neglecta*, c) *I. báltica*, -
d) *J. albifrons*, e) *J. Nordonni*.

Toxicidad del cadmio a 10°C

Los resultados, muestran claramente que un decremento en la salinidad provoca un incremento en la mortalidad y un incremento en la temperatura aumenta la toxicidad del cadmio.

Al realizar el experimento empleando altas temperaturas, - y disminuyendo la salinidad, se observó que traía como consecuencia un aumento de la toxicidad del metal, (Jones M.B.: No. 30).

OBSERVACIÓN

FACTORES QUE AFECTAN LA ACUMULACION Y DEGRADACION DEL MERCURIO EN TEJIDOS DE OSTRA AMERICANA, *Crassostrea virginica*.

El incremento en la toxicidad del mercurio en organismos marinos, se ha venido observando y gran variedad de moluscos que habitan los estuarios, debido a su incapacidad de migración, alcanzan concentraciones más altas de metales traza que cualquier otra especie; ya que deben ajustarse al incremento existente en-

las aguas. Varios autores han presentado documentos, que hablan acerca de la acumulación del mercurio y su degradación en divalvos como: Venus japónica, Mercenaria mercenaria, Tapes descussa - tus, y Crassostrea gigas. (Calabrese A., Collier & Nelson, 1971: - No. 15, Craig S. 1970: No. 20; Mackay N. J. 1975: No. 32).

Estudios realizados tomando en cuenta, tanto la salinidad, como la temperatura; así como las dosis y duración de exposición a un metal específico, junto con las condiciones fisiológicas del organismo, han sugerido la forma en que algunos parámetros afectan la absorción de los metales pesados en moluscos.

Estos estudios, han sido primeramente limitados a la determinación de los residuos de mercurio, después de la contaminación ocurrida en la Bahía de Minamata. Más tarde, en 1975 Cumingham y tripp (No. 21-22) demuestran experimentalmente que ostras como Crassostrea virginica acumulaban el mercurio a partir del agua de mar, cuya concentración de mercurio fuese de 10-100 ppm. (como acetato de mercurio), después de una exposición de 45 días.

La localización de mercurio inorgánico ($HgCl_2$), o del compuesto orgánico (CH_3HgCl), fueron medidos en diferentes tejidos, dando una valiosa información acerca del concepto del papel de éste consumidor y la distribución de tal contaminante. Tal experimentación mostró que después de tres días de acumulación de mercurio a partir del agua de mar, por gramo de tejido seguía este patrón de comportamiento:

Agallas o branquias > Sist. digestivo > Manto > gónadas >
 músculos.
 —————> disminución de la cantidad de mercurio.

Un patrón similar de acumulación, ha sido demostrado para otras especies de divalvos expuestos a niveles previamente clasificados de los metales traza. En la tabla a continuación, se muestra la vida media biológica ($B1/2$) para Crassostres virginica y M. edulis respecto al plomo y mercurio.

| Especie/Fuente | Metal | Concentración H ₂ O (ppm) | Residuos org. (ppm) | Temp. H ₂ O | Bl/2 días |
|---|---------|---|------------------------|---------------------------|--------------|
| Crassostrea v. (Pringle, 1968) | Pb | 25 | 24 | 20 °C | 13.2 |
| | | 50 | 32 | | 33.3 |
| | | 100 | 79 | | 52.0 |
| | | 200 | 203 | | 143.0 |
| Mytilus edulis (Schulz, 1974) | Pb | 5 | 33.7 | 12 °C | 43.2 |
| | | 10 | 65.7 | | 68.5 |
| | | 50 | 395.4 | | 62.4 |
| | | 100 | 558.8 | | 48.1 |
| | | 200 | 1343.8 | | 66.5 |
| | | 500 | 2479.8 | | 102.0 |
| | | 1000 | 4971.6 | | 70.3 |
| 5000 | 17625.2 | 66.8 | | | |
| G. virginica (Cunningham & Tripp, 1975) | Hg | 10 | 12.1 | 25-5° C | 35.4 |
| | | 100 | 91.6 | | 19.9 |

Tales referencias citadas en la pasada tabla, indican que a mayor concentración de mercurio en solución, mayor es la acumulación del mismo en los tejidos, la cual puede ser facilitada por la naturaleza química de los mismos.

Un segundo método de acumulación de los iones metálicos, es el consumo de algas contaminadas; acumulándose el mercurio en las branquias, esto fué observado empleando para ello micrografías -- electrónicas, a nivel mitocondrial, lo cual puede representarse -- como una posible respuesta patológica de éste organelo a la toxicidad del metil-mercurio con el tiempo.

En 1973, se sugiere que la mayoría de los metales en tejidos densos, tales como el músculo de Mytilus edulis, alcanzan sitios primarios de difusión iónica; presumiéndose por estudios --- realizados, que el mercurio era transferido de otro tejido al músculo por un transporte, probablemente la vía circulatoria.

El destino del mercurio orgánico e inorgánico son muy diferentes ya que mientras la concentración del mercurio inorgánico permanece relativamente constante, los residuos de mercurio orgánico se incrementan rápidamente.

Resultados similares se han obtenido con pescados, lo que sugiere la existencia de un mecanismo común de distribución y almacenamiento de mercurio. El pez adquiere el metil-mercurio y el mercurio inorgánico a través de las agallas, y una vez que han --

alcanzado el nivel de hígado y riñones; el mercurio inorgánico es excretado de tal manera que su acumulación en el músculo es mínima, en tanto que el metil-mercurio, es eventualmente almacenado, tanto en músculos, como en tejidos blandos.

Poco después se sugiere, que dada la gran afinidad de los compuestos de mercurio por los grupos sulfhidrilo, y a la común existencia de material protéico en las aguas, la mayor parte del mercurio se podría acumular en el fondo, en el plancton y en el agua (donde sólo se encontrarían pequeñas fracciones libres en solución), tomando también en cuenta las variaciones estacionales que traen consigo fluctuaciones en la productividad; lo que es muy importante en la bioacumulación de los metales. Un análisis llevado a cabo durante los periodos de floración de las algas (en el inicio de la Primavera y Verano), se encontró que las algas tenían bajas concentraciones de metales traza en comparación con muestras recolectadas durante el Otoño e Invierno, que son periodos de productividad planctónica relativamente baja, por ello, el contenido más alto de los residuos estacionales para el Co, Cu, Ni, Pb, Hg, y Zn en peces y moluscos ocurre en periodos de menor productividad. Esto se apoya en el documento presentado por (Cunningham y Tripp: No. 22-23), que sugiere, que el desove puede ser un mecanismo por medio del cual, el mercurio acumulado podría ser rápidamente eliminado del tejido; hipótesis basada en los resultados experimentales que mostraron, que los residuos de Hg disminuían cuando coincidía tal decremento con el periodo de desove. Mas desgraciadamente, éste experimento reportado, no provee evidencias definitivas para sostener tal hipótesis (Cunningham y Tripp).

Otro efecto de importancia que se observó, fué la disminución del tono muscular en muchos de los individuos, (divalvados), presentando contracciones débiles y ofreciendo una pequeña resistencia a la apertura de sus conchas.

MERCURIO EN PECES DEL ESTUARIO DE DERWENT, TASMANIA Y SU RELACION CON LA POSICION DEL MISMO DENTRO DE LA CADENA ALIMENTICIA

Varias investigaciones se han encausado con respecto a la contaminación por el mercurio, una de las cuales surge en Tasmania, por las autoridades del estuario de Derwent; teniendo como objetivo principal, el estudio de las concentraciones de los metales pesados en especies comerciales, pedido como requisito por el Consejo industrial de Pesca Australiano.)

Esto surge en 1972, cuando se descubren concentraciones extraordinariamente altas de Zn, Cd, y Cu en ostras procedentes de la Bahía de Ralph; concerniente al mercurio, se aceptan nive-

les en relación al tamaño del organismo marino, ya que especies - relativamente grandes, tales como el pez espada, el atún y lucio- usualmente tienen niveles altos de metales traza en sus tejidos, - mayores en comparación con los de especies más pequeñas.

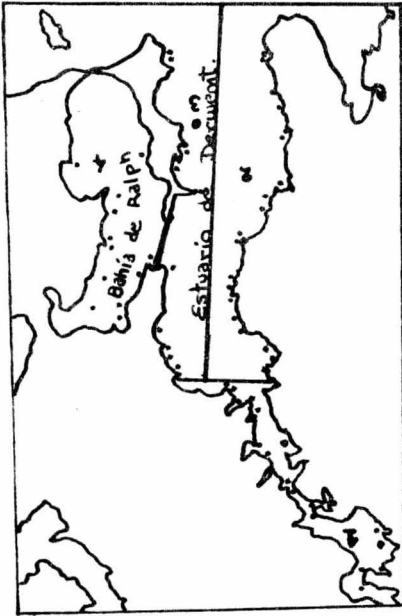
Pocas investigaciones abarcan un número más amplio de es- pecies para la observación de la posible existencia de alguna re- lación sistemática entre la concentración del metal en la especie en estudio y su posición que ocupa dentro de la cadena alimentica. Y al estudiar el estuario de Derwent se nos provee de la oportuni- dad de realizar un resumen de datos acerca de organismos marinos- de la región, y al mismo tiempo tener la variación de los niveles de mercurio en diferentes áreas del mismo.

Los peces fueron capturados por pescadores profesionales - entre los meses de Noviembre de 1972 y Enero de 1973, hacien- - do un total de muestras individuales de cien, también se recopiló información acerca de los hábitos alimenticios de cada especie, - haciendo posible el establecimiento de un patrón alimenticio; tam- bién se probó la existencia de algunas diferencias en la concen- tración de mercurio procedente de diferentes especies capturadas.

Se encontró una diferencia altamente significativa entre - las áreas y el porcentaje de peces que presentaron concentracio- nes de mercurio en exceso, o sean superiores al valor permisible, y éstos fueron los procedentes de la Bahía de Ralph (área 4), y - sus alrededores. Análisis estadísticos posteriores se llevaron a- cabo en peces de diferentes especies (de peces espada), que fue- ron considerados como residentes de Derwent durante todo el año.- Siendo las especies migratorias, el escualo, el salmón, el tiburón y la perca. Estos análisis estadísticos, fueron llevados a cabo - para averiguar el porque ciertas especies eran más susceptibles -- que otras a presentar concentraciones de mercurio] superiores, -- los resultados obtenidos de tales experimentos, se mencionan más- adelante empleando para ello tablas.

La división de especies se efectuó de la siguiente manera:

- Vertebrados: especies cuya dieta se considera consisten- te, en su mayoría de otros peces.
- Invertebrados: especies cuya dieta puede incluir, cangre- jos, langostas y otros crustáceos.
- Herbivoros: especies cuya dieta consiste predominantemen- te, de algas y algunos invertebrados, (Ratko- wsky D. A. & Wilson No. 40).



Mapa del estuario de Derwent,
mostrando las localidades de
muestreo o estaciones.

TABLA 1: Concentración de mercurio (Hg) v. dieta alimenticia.

| (mg/Kg) | Vertebrados | Invertebrados | Herbivoro | Total |
|-------------------|-------------|---------------|-----------|-------|
| Concentración Hg. | | | | |
| > 0.5 | 37 | 97 | 52 | 186 |
| < 0.5 | 38 | 30 | 4 | 72 |
| Total | 75 | 127 | 56 | 258 |
| porcentaje 0.5 | 50.7 | 23.6 | 7.1 | 27.9 |

TABLA 2: Concentración de mercurio v. área de captura (todas las especies).

| (mg/Kg) | (áreas) | | | | Total |
|-------------------|---------|------|------|------|-------|
| Concentración Hg. | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| > 0.5 | 55 | 77 | 30 | 24 | 186 |
| < 0.5 | 14 | 17 | 16 | 25 | 72 |
| Total | 69 | 94 | 46 | 49 | 258 |
| porcentaje 0.5 | 20.9 | 18.1 | 34.8 | 51.0 | 27.9 |

TABLA 3: Concentración de mercurio v. área de captura. (especies migratorias)

| (mg/Kg) | | | | | Total |
|-------------------|------|----|------|------|-------|
| Concentración Hg. | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| > 0.5 | 21 | 21 | 11 | 6 | 59 |
| < 0.5 | 11 | 4 | 10 | 13 | 38 |
| Total | 32 | 25 | 21 | 19 | 97 |
| Porcentaje 0.5 | 34.4 | 16 | 47.6 | 68.4 | 39.2 |

La tabla 1, nos muestra la concentración de mercurio en función de la dieta alimenticia, los resultados indican que los vertebrados acuáticos, tienen una proporción significativamente alta de individuos con una dosis alta de mercurio, inaceptable con respecto a aquellas especies menores dentro de la cadena alimenticia, siendo las concentraciones más altas encontradas de 0.6 mg/Kg de peso, para especímenes como el barbo de mar. Lo que nos muestra que las especies mayores en la cadena alimenticia son los más susceptibles a la acumulación del mercurio.

2) EFFECTOS TOXICOS DE LOS METALES TRAZA EN EL HOMBRE.

a) Participación de los metales pesados en la salud humana:

Los metales constituyen la fracción más abundante de la biósfera, como ya se sabe, y su composición se encuentra resumida en la tabla a continuación:

| Elemento | Contenido (ppm) |
|----------------|--------------------|
| Fierro (Fe) | 50,000 |
| Sodio (Na) | 28,300 |
| Magnesio (Mg) | 25,900 |
| Bario (Ba) | 250 |
| Cromo (Cr) | 200 |
| Manganeso (Mn) | 1,000 |
| Vanadio (V) | 150 |
| Zinc (Zn) | 132 |
| Niquel (Ni) | 80 |
| Cobre (Cu) | 70 |
| Cobalto (Co) | 23 |
| Plomo (Pb) | 16 |
| Mercurio (Hg) | 0.5 |
| Cadmio (Cd) | 0.15 |

Esta composición prevaleció durante todo el proceso evolutivo.

El hombre por ser una criatura heterótrofa, requiere de -- los nutrientes orgánicos e inorgánicos para llevar a cabo su proceso biológico de una manera normal. Por ello, no es sorprendente, que los metales figuren de forma importante en la composición de la materia viviente, como se muestra a continuación: (Cummings I. M. :No. 23).

| Elemento | Peso (%) |
|---------------------------|----------|
| Oxígeno (O ₂) | 76 |
| Carbón (C) | 10.5 |
| Hidrógeno (H) | 10.0 |
| Nitrógeno (N) | 2.5 |
| Fósforo (P) | 0.3 |
| Potasio (K) | 0.3 |
| Cloro (CL) | 0.1 |

| Elemento | Peso (%) |
|---------------|----------|
| Sodio (Na) | 0.04 |
| Calcio (Ca) | 0.02 |
| Magnesio (Mg) | 0.02 |
| Azufre (S) | 0.02 |
| Hierro (Fe) | 0.01 |

Para su proceso vital, el hombre requiere de ciertos nutrientes tales como: el carbón, nitrógeno, y fósforo en cantidades relativamente grandes, y otros en menor proporción a los que se les denomina como "trazas". Y de ellos se pueden distinguir los siguientes:

- Metales requeridos en cantidades substanciales, y para los cuales el cuerpo tiene una basta tolerancia. Típicos de ésta clase son los elementos como: Sodio, Potasio y Hierro.
- Metales requeridos en cantidades mucho más pequeñas, y para los cuales el cuerpo tiene una limitada tolerancia, dentro de ésta categoría se incluyen: Cobre, Manganeso y Cobalto.

Esta categoría incluye elementos que son claramente esenciales para las funciones bioquímicas normales, pero los cuales --- pueden causar un fenómeno totalmente adversos al organismo: como los efectos tóxicos debido a niveles muy elevados de los mismos.

Los nutrientes que el cuerpo requiere en pequeñas cantidades o en cantidades traza son frecuentemente referidos como "micronutrientes", y su papel tal y como se comprende en la actualidad se refiere en la tabla a continuación:

| Elemento | Función de los nutrientes en el hombre. |
|----------|--|
| Calcio | Material estructural del esqueleto, esencial en la coagulación de la -- sangre y en las funciones nerviosas y musculares, regula el balance de -- cationes, cofactor enzimático. |
| Magnesio | Importante en el balance iónico, <u>co factor enzimático.</u> |
| Potasio | Cación intracelular, importante en el proceso de retención de agua, -- |

promotor nuclear de la toma amino--
 acidos y balance osmótico, involu--
 crado en la electroquímica celular--
de síntesis protéica.

| | |
|-----------|---|
| Hierro | Componente de los citocromos, cata-- lasa, hemoglobina, esencial para -- <u>la síntesis de vit. B.</u> |
| Magnaneso | Cofactor enzimático, promueve la -- <u>síntesis de vitaminas.</u> |
| Cobre | Requerido para la síntesis de hemo-- globina y enzimas que contengan en-- su estructura Fe, componente enzi-- <u>mático.</u> |
| Zinc | Cofactor enzimático, acelerador mi-- tótico; requerido pra la síntesis -- <u>de carboxilasa.</u> |
| Cobalto | Constituyente de la vit. B ₁₂ , promo-- tor de la síntesis de pirroles con-- <u>tenido Fe, activador enzimática.</u> |
| Molibdeno | Cofactor enzimático, esencial en el <u>ciclo del N₂</u> |
| Niquel | Requerido en la síntesis de insuli-- na, activador enzimático, factor an-- <u>tianémico.</u> |

- Metales para los cuales no ha sido determinado su papel escen--
cial dentro de procesos vitales, y los cuales son tóxicos a ni--
veles bajos, en ésta categoría se incluyen: al Mercurio, Cad--
mio, Plomo, Zinc y otros.

Por supuesto se debe reconocer que la falla al definir un--
 papel esencial, es resultado de los conocimientos aún imperfec--
 tos que se tienen acerca de los procesos vitales.

Las manifestaciones de su toxicidad son generalmente una--
 función de su configuración molecular, así como de sus caracterís--
 ticas fisicoquímicas, tales como la solubilidad, tamaño de partí--
 culas, y otros factores que determinan el grado a que un material
 puede introducirse a un proceso bioquímico. El hombre adquiere --
 los metales por medio de tres contactos ambientales : aire, agua--
 y alimentos.

La inspiración diaria de aire es de cerca de 10-20 m³, dependiendo claro está del tamaño y nivel de actividad del individuo. La ingestión de agua es de 2 lts. por día y de 2Kg. de alimento, con amplias variaciones, obvias en cada caso. A continuación se muestran valores que pueden ser variables, con respecto a la concentración de los metales:

| Metal | Contenido, en miligramos/70 kg. peso (hombre) |
|-----------|---|
| Hierro | 4000 - 4200 |
| Zinc | 2300 |
| Cobre | 72 - 100 |
| Manganeso | 12 - 20 |
| Plomo | 18 - 120 |
| Cadmio | 20 - 50 |
| Mercurio | 13 |
| Cobalto | 1.5-3 |

Cierto grupo de individuos, tienen un contacto mas consistente debido a una exposición ocupacional a cierto tipo de contaminantes, lo que se debe considerar para proveer de información a tales trabajadores, acerca de las manifestaciones tóxicas y su prevención adecuada para cada caso.

En algunos casos, éstos metales atacan al tejido nervioso en forma de venenos protoplasmáticos bloqueando la acción enzimática de reacciones químicas, críticas en diferentes etapas. Los metales pueden ser también medianamente específicos, siendo histotóxicos ejecutando su acción secundaria a través de la destrucción de tejidos, como el renal, cuyo papel principal es el de desintoxicación del organismo; entre tales metales se pueden citar al Plomo, Mercurio y Manganeso, (Cummings l.:No. 23; Giodwater L.J. & Clakson, No. 25).

b) Tratamiento general de la intoxicación por metales pesados.

Para el tratamiento de la intoxicación general por metales pesados se dispone de tres productos químicos de gran eficacia, - el Bal, el Verseno y La Penicilamina. Todos ellos forman compuestos cíclicos estables y atóxicos con iones metálicos polivalentes, por lo que facilitan la rápida eliminación de las substancias por la orina, (Benett I.J. & Poskanzer: No. 5 y Loncope W.T. No, 32)

El Bal, (British anti-lewisite, 2,3 dimercatopropanol, digmercaprol), que originalmente se empleo como antídoto contra el gas de guerra (arsenical Lewisita), fué el compuesto primeramen-

te empleado. Su tendencia a combinarse con ciertos iones metálicos como el arsénico, mercurio, níquel, antimonio, y oro es grande, -- siendo capaz de eliminarlos de los compuestos que han formado con las enzimas cuya actividad está interfiriendo en el organismo. El Bal es útil en el tratamiento de intoxicaciones por plomo. La eficacia del Bal depende en gran parte de la rapidez con que se inicie su administración; debe evitarse cualquier demora al respecto. -- En caso de intoxicación general, el Bal se administra en dosis de 4 mg/kg de peso, vía intramuscular, en solución oleosa al 10% conbenzoato de bencilo. La dosis única no debe de pasar de 300 mg. -- Esta dosis se repite cada cuatro horas el primer día y tres veces al día, en un periodo subsiguiente de varios días; La dosificación se disminuye poco a poco y se suspende unos diez días --- después de la intoxicación aguda.

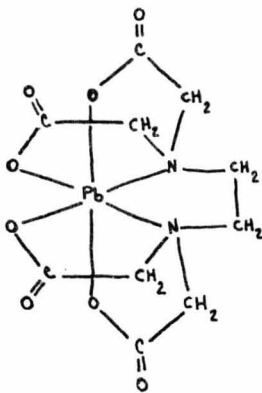
Cuando la cantidad de tóxico ha sido relativamente pequeña, la dosis del Bal se reducirá a un tercio. Hay que tomar en cuenta que el Bal se excreta en parte por los riñones y que puede retenerse en concentraciones tóxicas cuando el paciente se encuentra en anuria. Las dosis excesivas causan nerviosismo, hiperactividad y contracciones musculares. Las dosis elevadas producen convulsiones. Por lo tanto, en pacientes con anuria es necesario ser cauto al administrar Bal, empleando dosis menores.

El agente quelante Verseno, (Etilendiaminoteracetato, EDTA) es el segundo antídoto empleado para las intoxicaciones por metales pesados; forma compuestos cíclicos, estables, solubles y atóxicos con la mayoría de los metales. Como el Versenato reacciona con el calcio en igual forma que con otros metales, es necesario administrar sales de calcio (Versenato cálcico disódico) a fin de evitar la hipocalcemia. El empleo de éste compuesto en el tratamiento de la intoxicación por plomo, ha dado muy buenos resultados. Se administra una dosis de 500 mg. en 250 ml. de glucosa al 5% por vía endovenosa, cada 12 h. , por cinco días. Después de una pausa para permitir que se almacene mayor cantidad de solución del metal en el cuerpo, entonces se dá una segunda y aún una tercera serie.

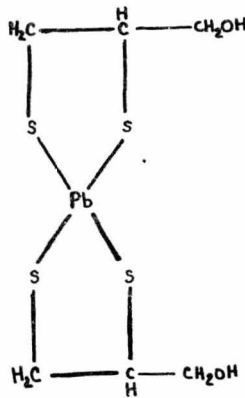
La Penicilamina (Cuprimina, beta, beta-dimetilcisteína) es un agente excelente como quelante para el cobre, mercurio y plomo. Promueve su excreción en la orina y tiene la ventaja adicional de ser absorbida por el tubo gastrointestinal. Se puede dar por vía oral, aunque, el Bal y el Verseno requieren la inyección sistémica. La n-acetil-dL-penicilamina es más efectiva que la penicilamina para proteger contra los efectos del mercurio, tal vez porque es más resistente a la degradación metabólica y es menos tóxica. -- La penicilamina se administra por vía oral a dosis de 1 - 4 g. día

rios antes de los alimentos, para evitar la quelación de los metales de la dieta. Tiene menor toxicidad comparada con el Bal, -- siendo efectivo en el tratamiento de la enfermedad de Wilson (degeneración hepatolenticular) en la cual las cantidades tóxicas de cobre se depositan en varios tejidos; tiene la desventaja de provocar reacciones agudas de susceptibilidad. Ha demostrado ser útil en el envenenamiento por plomo, pero la excreción de éste por la orina no es tan alta después de la penicilina por vía oral, como después del Versenato cálcico disódico por vía endovenosa.

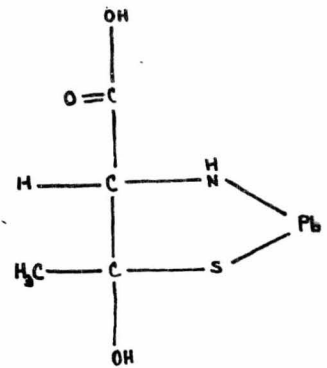
(La penicilamina, aunque todavía es una droga en investigación, ha demostrado su eficiencia en el envenenamiento por mercurio, y tiene la ventaja de permitir dosis mucho más elevadas, con menos efectos tóxicos. Tiene menor acción sobre los niveles de cobre que la penicilamina y se emplea en el tratamiento de envenenamiento por mercurio cuando se desea mantener determinado nivel de cobre en el organismo. Series de diez diez días, a dosis de 1-2 g diarios se han empleado con buenos resultados.



EDTA



DMS



d-Penicilamina

Agentes quelantes empleados en el tratamiento de intoxicación por plomo y en general, de los metales pesados.

Ciclo del mercurio en la naturaleza

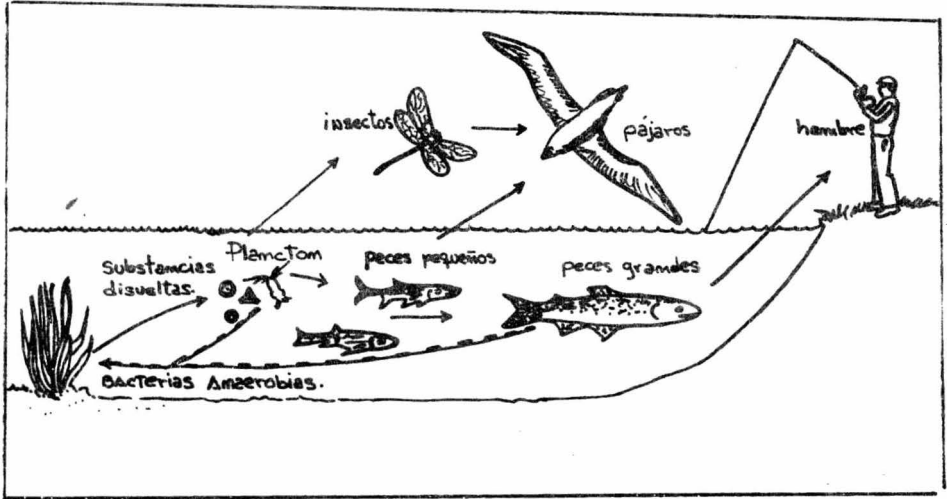


Fig: Cadena alimenticia acuática. Es el mecanismo primario por medio del cual el mercurio es concentrado. A cada nivel trófico menor cantidad de mercurio es excretado y tenderá a la acumulación del mismo dentro del organismo en cuestión, continuando la cadena hasta llegar al hombre.

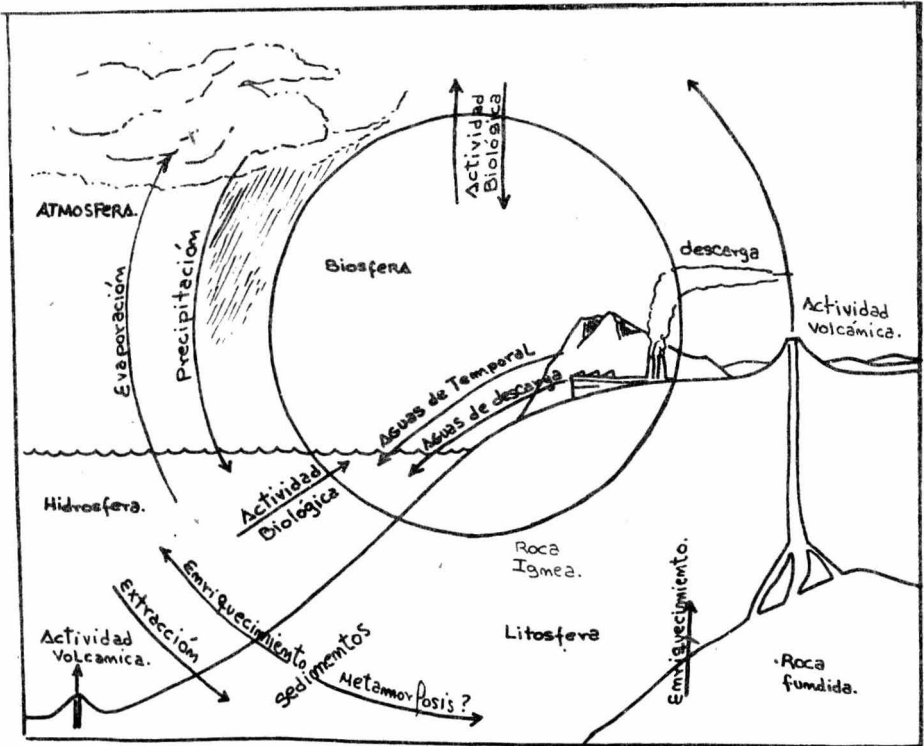


Fig: Ciclo del mercurio.

El metal se dispersa por la litósfera, hidrósfera, atmósfera y biosfera. En cantidades traza tiende a ser concentrado mediante procesos biológicos. Las actividades del hombre, - en particular, los procesos industriales provocan una redistribución significativa del metal.
(Goldwater L.J.: No. 25).

- Síntomas y tratamiento:

- "Cadmio":

Su papel aún no ha sido definido dentro de las funciones fisiológicas o bioquímicas del organismo humano, en consecuencia, la base del interés será concerniente en base a sus propiedades tóxicas.

El cadmio, se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente, encontrándose a bajos niveles en todos los alimentos y -- bebidas consumidas por el hombre. Tiene muchas e importantes aplicaciones industriales, un número de las cuales puede dar lugar a una contaminación ambiental. Estas incluyen, plantas productoras de pigmentos, substancias químicas de varios tipos y aditivos para plásticos, especialmente para el cloruro de polivinilo.

Los niveles de cadmio en el aire ambiental han sido medidos dando de 0.0004 - - 37 μ g/m³, (μ = micro)

El cadmio es un componente del tabaco; y algo de éste es -- arrastrado por el fumador, y el impacto que provoque en él, dependerá de lo profundo de la inhalación. Como resultado de investigación se fijó, que la toma diaria de cadmio no debería exceder los 26 μ g, siendo los alimentos una de las principales fuentes de ingestión; considerando que el agua tiene como máximo admisible una 10 ppb.

Síntomas:

Las intoxicaciones agudas provocadas por el cadmio provocan una serie de síntomas, en su mayoría de naturaleza respiratoria (por inhalación directa). Estos síntomas incluyen disnea, -- fiebre seguida de inchazón, tos e hiperplasia en la membrana de las células branquiales, conduciendo a la neumonía crónica. Tanto el envenenamiento crónico como el agudo se ha encontrado es debido a alimentos preparados o almacenados en recipientes recubiertos de cadmio.

Sus propiedades carcinogénicas se están estudiando actualmente, y desde un punto de vista se asevera que el cadmio y el -- cáncer en el hombre no se encuentran asociados; más otro punto de vista sostiene que no obstante; el cadmio tiene propiedades carcinogénicas cuando se encuentra en su estado elemental, como óxidos solubles y sulfitos. Un gran número de investigaciones, muestran la relación existente entre el cadmio y las enfermedades cardiovasculares, especialmente la hipertensión (Neuroanatomía correlativa y neurología funcional; Joseph G. Chusid, 3 ra. edi---

ción, 1974).

El cadmio parece también estar implicado, como el agente causal de la enfermedad denominada como "itai - itai" (japonés -- para el Ouch-ouch), estando caracterizada su sintomatología por diversos dolores que se presentan en los huesos y articulaciones; Provocando anormalización metabólica y múltiples fracturas esqueléticas. Tal enfermedad, fué atribuida a la contaminación ambiental-- producida por las industrias; y después de pasados 10min. de ocurrida la exposición se presentan síntomas de náuseas, vómitos, diarrea y pos tración.

Tratamiento:

El tratamiento es sintomático y en general, los síntomas -- desaparecen en un plazo de 24 hr.; la breve evolución de los signos típicos sugiere el diagnóstico. No se recomienda el uso de -- Bal para éste tipo de intoxicación, ya que el complejo Bal-cad-- mio se disocia en los riñones y el cadmio es nefrotóxico. El em-- pleo adecuado es el de EDTA o d-penicilamina.

- "Arsénico":

El uso de varios arsenicales puede ir asociado a polineuri tis, encefalitis hemorrágica aguda o neuritos óptica. El trata-- miento con demercaprol, Bal puede ser útil (Jenkins, R.B.: No. 28)

- "Manganeso":

Se ha dicho que se presenta parkinsonismo después de expo-- sición excesiva a los polvos que contienen manganeso, los cuales-- entran al organismo por vías respiratorias.

- "Mercurio":

El mercurio y sus componentes pueden ser absorbidos por el organismo a través de las siguientes rutas: inhalación, ingestión o absorción por la piel, pero la acción tóxica es debida a la ten-- dencia del mercurio a formar ligaduras fuertemente unidas a los -- grupos sulfhidrilos, presentes en todas las proteínas. Sin embar-- go se puede también encontrar unido a grupos amino, fosforilo o -- carboxilo presentes en todas las células (vivas), con los cuales el mercurio puede formar uniones muy fuertes. Las manifestaciones -- tóxicas del mercurio pueden ser agudas o crónicas y en general, -- el envenenamiento industrial tiende a ser crónico, mientras que -- el envenenamiento no industrial es agudo.

Los compuestos de mercurio son generalmente agrupados toxi

cológicamente en dos grandes clasificaciones:

1- Inorgánicos, en los cuales el mercurio está presente - en su forma iónica como sales mercúricas o mercuriosas.

El mercurio elemental es liposoluble y neutral con una -- presión de vapor muy significativa, la eliminación en nuestro organismo es principalmente a través de rutas fecal y urinaria, sin embargo también ocurre la excreción a través del sudor y salivación. Los síntomas de envenenamiento pueden ser: gingivitis, esomatitis, y salivación excesiva, también tremor involuntario de las extremidades y disturbios psicológicos.

2- Orgánicos, en los cuales el mercurio está unido covalentemente al menos a un átomo de carbono. Los compuestos orgánicos de mercurio se distribuyen más uniformemente en el cuerpo -- que los inorgánicos, concentrándose en órganos tales como: hígado, y en diferentes partes del organismo como el cerebro, pelo y epidermis; y también en sangre. La eliminación de estos compuestos en nuestro organismo es lenta y es echa principalmente a través de las heces fecales o vía urinaria.

Síntomas:

Los síntomas de envenenamiento por mercurio en general, se manifiestan como alteraciones en el sistema nervioso central; que conduce frecuentemente a un daño permanente, y serio. Las principales manifestaciones de un envenenamiento agudo por mercurio son: trastornos digestivos, y extensas molestias renales. Y el envenenamiento crónico involucra una anemia progresiva, desórdenes gástricos, salivación, sabor metálico en boca, inflamación y ablandamiento de las encías; con pérdidas frecuentes de las piezas dentales.

El mercurio conocido desde tiempos ancestrales, por su -- extenso empleo en medicamentos durante la edad media; prevaleciendo actualmente su empleo dentro de la medicina. También es -- empleado en industrias de instrumentos electrónicos, químicas que lo emplean como catalizador, y en fábricas que elaboran pinturas de aplicación marina y pesticidas.

Tanto las sales de mercurio metálico, formando compuestos orgánicos e inorgánicos, pueden pasar a formar compuestos orgánicos por la acción de ciertos microorganismos presentes en los sedimentos acuáticos, que provocan la metilación del mismo:

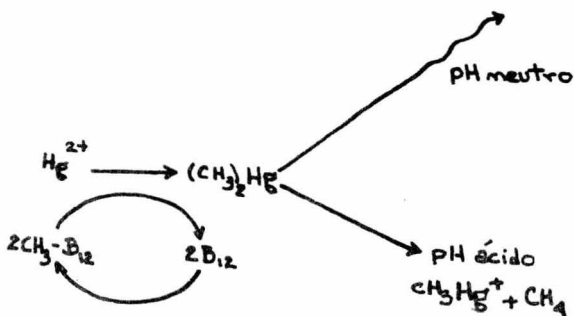


Fig: Metilación del mercurio.

Los compuestos orgánicos son muchos más tóxicos que los inorgánicos, ya que se encuentran en posibilidad de entrar más fácilmente al cerebro y atacar el sistema nervioso central.

El envenenamiento con mercuriales orgánicos, fué culpado de las manifestaciones neurológicas de la enfermedad de "Minamata" en Japón. Este padecimiento fue observado entre los habitantes de la Bahía de Minamata en Japón, quienes consumían pescado y mariscos contaminados. Otro caso similar ocurre en la boca del río Agano en Niigata, donde se vieron afectadas cerca de 30 personas, cinco de las cuales mueren, y el resto con afecciones neurológicas. Y en Suecia, a mitades de 1950 se observó, un decremento muy marcado de la vida silvestre, sobre todo de pájaros; sospechándose de una contaminación alimenticia, pero no es sino hasta el año de 1960 cuando se descubre que la contaminación se encontraba ampliamente distribuida en los peces, rebasando los niveles de seguridad establecidos, (Bryan, 1971: No. 13).

Todos los individuos afectados presentaban; campos visuales restringidos, ataxia, disartria, temblores, cambios mentales, salivación, sudación y variós signos extrapiramidales.

El envenenamiento por mercurio sobreviene principalmente como resultado de la ingestión aguda de sal soluble de mercurio, generalmente cloruro mercúrico. Los síntomas tóxicos pueden presentarse por la ingestión de 0.1-0.5 g. y casi siempre son mortales, si no se instituye el tratamiento de forma inmediata. El ión mer-

cúrico es corrosivo y produce inflamación grave. Los dolores de la boca, laringe y faringe son intensos; presentándose en un plazo de 15 min. dolores abdominales con náuseas y vómitos. Como el mercurio es absorbido, se concentra en los riñones, donde intoxica a las células tubulares, produciendo una tendencia a la diuresis dentro de las primeras 2-3 h. Sin embargo, la producción simultánea de vómitos, deshidratación, choque y lesión tubular progresiva, rápidamente conduce a la anuria y la uremia. El veneno también llega al colon y producen enteritis aguda con diarrea -- sanguinolenta (la muerte comunmente se debe a uremia).

Tratamiento:

Los principales objetivos del tratamiento consisten en prevenir el choque por deshidratación, y facilitar la eliminación del mercurio del organismo. Antes que nada, deberán administrarse cantidades adecuadas de líquidos por vía endovenosa para prevenir la deshidratación y para reducir la concentración del ión mercurio en los túbulos renales. El hecho de que el paciente sufra anuria en las primeras horas, a menudo resulta de la deshidratación y el choque. En tales casos es conveniente forzar un poco la administración de líquidos. Sin embargo, el desarrollo gradual de oligonuria y anuria en un paciente hidratado, indica lesiones renales y en éste caso debe instituirse un régimen para suprimir el estado renal agudo.

Una cierta cantidad de veneno puede ser extraída del organismo por lavado gástrico, pero lo más importante del tratamiento es lograr la unión del ión mercuríco para formar un compuesto menos nocivo. Ello se obtiene administrando Bal. En la intoxicación crónica por mercurio la n-axetil penicilamina puede ser la droga a elección. Se administra por vía oral y parece que produce quelación selectiva del mercurio con mucho menor efecto sobre el cobre, que es necesario para muchos procesos metabólicos, --- (Cummins I.M. : No. 24).

- "Plomo" :

Desde el punto de vista de utilización por el hombre, el plomo es uno de los metales más antiguamente conocidos; debido quizá a la facilidad de obtención y manejo; estando ambos en --- contacto por milenios.

El plomo tiene muchas aplicaciones industriales, en su mayoría en la manufactura de baterías, pigmentos y compuestos alcalinos.

El envenenamiento por plomo, ha sido virtualmente eliminado como peligro ocupacional, pero se presentan muchos casos de envenenamiento entre infantes, especialmente áquellos que provienen de la clase humilde, de medio ambiente urbano. A éste fenómeno - se le denomina "Pica", y se define como la ingestión de substancias extrañas en las que se pueden incluir la raspadura de pintura, en forma especial las viejas, que comunmente contenian pigmentos de plomo, (Chilsom J. Jr. : No. 17-18: Ouw K.H. & Bisby: No. 38).

El plomo ejerce su efecto tóxico más significativo sobre el sistema nervioso central, hematopoyético y rifones. Los efectos sobre el sistema nervioso incluyen disturbios motores, sensores y complicaciones neurológicas que pueden tomar dos formas:

- En los adultos hay, por lo común, una polineuritis crónica con dolor, parestecia, debilidad y anestecia "media".
- La encefalopatía plumbica, caracterizada por convulsiones generalizadas o focales con parálisis subsiguientes ocurre en los lactantes.

Síntomas:

El envenenamiento por plomo, se debe a la ingestión de -- substancias que contienen plomo, como pueden ser la pintura, --- agua de mar contaminada por desechos industriales, agua que ha permanecido en pipas de plomo, inhalación de humos, ingestión de alimentos contaminados etc.

El plomo es un veneno aculativo de lenta excreción.

El envenenamiento agudo insólito se ha observado cuando se emplea a éste metal en el tratamiento de cuadros malignos. Los síntomas se presentan en forma brusca después de la exposición crónica. Puede haber hemiplejía, papiledema, letargo y coma. La mayor parte del plomo absorbido se deposita en huesos, sangre, orina y materias fecales.

Las manifestaciones del envenenamiento son: cólico, encefalopatía, neuritis periférica y anemia. El cólico saturnino o retortijones de los pintores, se caracterizan por un dolor abdominal - agudo, vago, mal localizado; a menudo con espasmo y rigidez de la musculatura de la pred abdominal.

La encefalopatía se presenta principalmente en niños, y se manifiesta por convulsiones, somnolencia, delirio y coma. El trastorno mental es una secuela frecuente. Las neurosis periféricas - con parálisis que afectan de manera específica las muñecas. La --

palidez no está en proporción al grado de anemia en los pacientes con saturnismo crónico, y se atribuye al espasmo de los pequeños-vasos de la piel.

Tratamiento:

El tratamiento de la encefalopatía por plomo, se comienza una vez establecido el flujo urinario; empleando una combinación de Bal y Versenato cálcico de sodio, de manera continua durante 5-7 días. Si el segundo compuesto se administra sólo, en presencia de concentraciones tisulares de plomo, algunos de los efectos tóxicos se intensificarán.

Los síntomas agudos por lo general desaparecen en 48-72 h. después de administrado el Verseno. Al cabo de dos semanas, la excreción urinaria de coproporfirina cesa, y en ocasiones hay una mejoría espectacular en la neuritis.

Los síntomas de aumento de la presión intracraneal se trata mejor con dosis de manitol repetidas, por vía endovenosa. Las pruebas para el empleo de esteroides potentes para aliviar el edema cerebral en pacientes con encefalopatía por plomo, están contra indicadas. No está indicado el tratamiento de hipertensión intracraneal por medio de la descompresión quirúrgica.

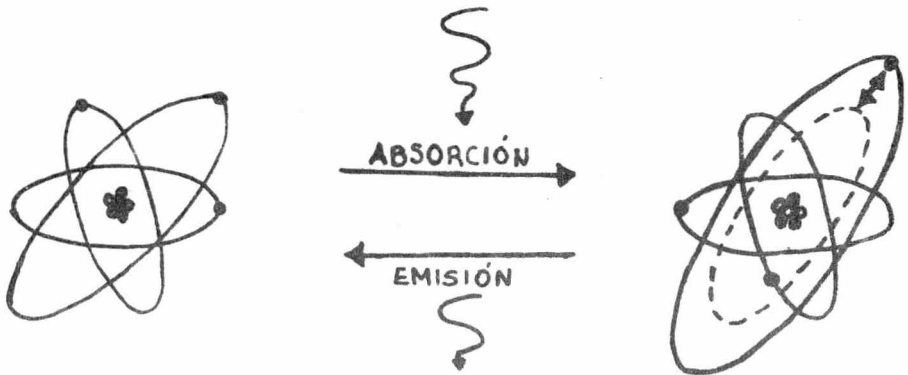
En los adultos, el tratamiento combinado de Bal y Versenato cálcico disódico, seguido de penicilamina, está indicado cuando los niveles de plomo en sangre exceden de 100 µg de Pb/100 g de sangre, aún en ausencia de síntomas. Las pruebas de toxicidad por plomo comúnmente están presentes a éste nivel y el riesgo de episodios sintomáticos es considerable. Se ha sugerido el empleo de penicilamina oral sólo a dosis de 1-1.5 g diarios, durante 3-5 días, en los casos cuyos síntomas sean moderados; teniendo la ventaja de una fácil administración.

DESCRIPCION DE METODOS

INTRODUCCION:

La espectroscopia por absorción atómica cumple con todos los requisitos para ser empleada como método rápido y sensible en la determinación de elementos traza.

Esta puede ser definida como la absorción de energía radiante por los átomos. Los métodos de absorción dependen, de la absorción radiante por los átomos, ya que todos los átomos pueden absorber energía radiante pero sólo a cierta longitud de onda, correspondiente a los requerimientos de energía del átomo en particular. Los átomos excitados por la absorción de energía radiante regresan eventualmente a sus niveles bajos de energía emitiendo radiaciones.

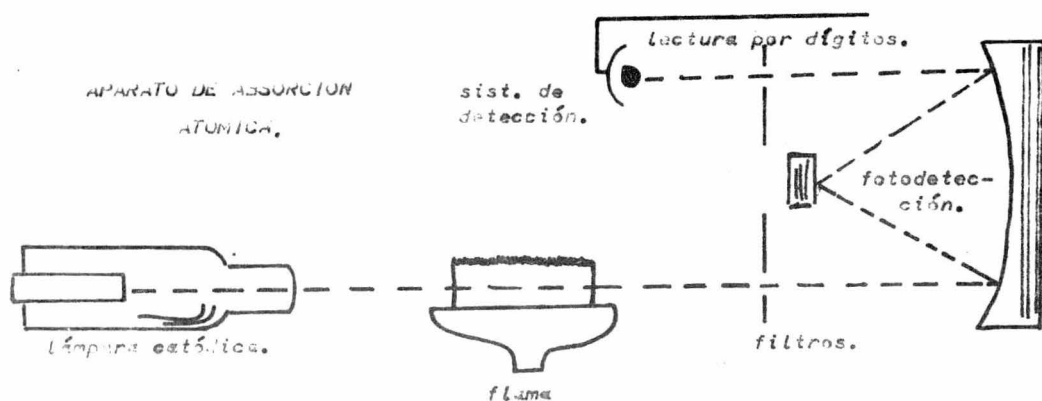


El principio básico de absorción atómica puede describirse como el inverso de los métodos de emisión para la determinación de los elementos metálicos. En todos las técnicas de emisión, la muestra se excita de algún modo para hacer que ésta emita radiación; en la absorción atómica, se lleva a cabo el proceso inverso, el elemento de interés en la muestra no se excita sino simplemente se disocia de sus enlaces químicos y se coloca en un estado excitado, no ionizado (estado basal de energía), en estas condiciones es capaz de absorber radiación emitida en líneas discretas, cuyo ancho de banda es angosta, (mismas que serían emitidas por el elemento al excitarse).

Mediante éste método es factible, la determinación de hasta 67 (metales); empleando para ello lámparas de catodo hueco revestido por el elemento a analizar, (Martínez de Castro, 1976: No.

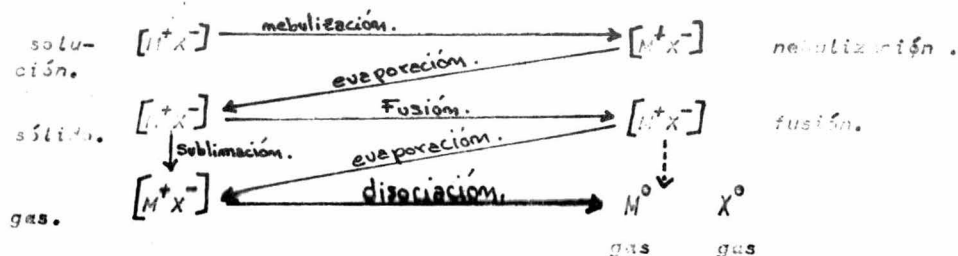
35; Manual Varian Techtron).

- El aparato de absorción atómica, básicamente consiste en:
- Un sistema emisor (lamparas de cátodo hueco)
 - un sistema productor de vapor atómico (flama) de aire-acetileno o de óxido nitroso), o bien una bomba (aeradora.)
 - un sistema de selección espectral (filtros y monocromadores).
 - un sistema de (fotodetección)
 - un sistema medidor (digital o gráfico)



Proceso de Atomización:

La muestra que generalmente se encuentra en forma iónica en solución, es tomada por medio de un sistema de succión integrado al aparato, pasando a nebulizarse, transformándose en pequeñas gotitas de aproximadamente 20 micrometros de diametro, así, a medida que las gotas se acercan al quemador se van evaporizando, completándose el proceso en la base de la flama, donde la muestra se encuentra en forma de pequeñas partículas; las cuales ya en la flama se descomponen originando átomos metálicos en estado gaseoso.



Proceso de atomizado.

Selección de métodos empleados en
algunos países.

PLOMO ANALIZADO EN AGUA DE MAR Y ALIMENTOS
MARINOS

INTRODUCCION:

Las aguas oceánicas, y especialmente las costeras, han increm^{en}tado su contenido de contaminantes; influenciando por ello, de forma notable en el ecosistema marino.

Como se ha venido observando, la acumulación de plomo que ocurre en algunos organismos marinos provocan una transformación del mismo a través de la cadena alimenticia; lo cual constituye un grave riesgo para la salud humana.

Los mejillones, son los organismos más susceptibles a tal-acumulación, no tan sólo de plomo, sino de todos los metales pesados.

A continuación, se tratará de analizar el proceso y eva--luar la contribución relativa de los mejillones como fuente ali-menticia, (Schultz Baldes: No. 42)

- Procedimiento analítico: Mojillones comunes; Mytilus edulis -- (cuya long. de concha es de 19-20 mm., y su peso seco de 30 mg.), fueron mantenidos por espacio de seis semanas en agua de mar con tenida en frascos dotados de diferentes concentraciones de plomo que iban de (0.005.-5 mg/L).

Las concentraciones de plomo en las partes blandas de los mejillones fueron analizados a diferentes lapsos de tiempo, du--rante un período de experimentación. Conservándose un valor cons-tante de plomo, linealmente independiente de la concetración de-plomo en el medio. Así pues, después de transferidos los mejillo-nes a un recipiente con agua de mar natural, se observó mediante mediciones, una pérdida de plomo; viéndose con ello que la pérdi-da de plomo era linealmente dependiente de la concentración ori-ginal de las partes blandas. Encontrándose que la velocidad de-incorporación y pérdida eran inversamente proporcionales a su -- tamaño; los análisis se efectúan en dos series de pruebas.

- a) Serie Medio" - en la cual, los mejillones son mantenidos en-frascos con agua de mar adicionada de una de-terminada concentración de plomo.
- b) Serie "Alimento" - en la cual los mejillones son mantenidos-en frascos con agua de mar normal, y alimentados con alga verde, Dunaliella marina, con un con-tenido de plomo aproximado de; 600 mg/g peso-seco.

Tanto en la serie "Medio", como en la serie g, "Alimento", la cantidad de plomo presentada por día fué de $24(1/2)$. Incorporando, la serie "Alimento" un 23% de la cantidad de plomo proporcionado en un espacio de 45 días, y la serie "Medio" cerca de un -- 25%.

Se vió que existía un incremento de plomo en los órganos, en particular en el hígado, donde se encontró el valor más alto.

También se concluyó al finalizar el experimento que los mejillones M. edulis eran los organismos ideales para medir el factor de contaminación marina producida por el plomo.

- Material. -

Para éste experimento se emplean mejillones comunes, recolectados en el lugar de interés, puntos específicos de zonas -- oceánicas, costeras o algunas internas que se dominan estaciones de muestreo, para mantener un orden y simplificar el trabajo. Tales muestreos deben realizarse de forma periódica, cuando se desea saber la variación estacional de cada proceso.

Específicamente, se hará mención de los mejillones recolectados en el estuario del río Weser a 60 km. noreste de Bremer haven, siendo los períodos de su recolección los siguientes: 14 de Enero de 1971 y 28 de Septiembre de 1972; seleccionando para ambas series de pruebas individuos cuya longitud de concha fuese de 19-20 mm.

- Condiciones Experimentales. - Plomo en partes blandas

| | | |
|--------------------|---|---------------------|
| Serie A, 21 Enero | - | 25 Abril, 1972. |
| Serie B, 4 Octubre | - | 18 Diciembre, 1972. |

Los mejillones fueron mantenidos en recipientes de vidrio aireados, a una temperatura constante de 12°C. El agua de mar se obtenía de una estación cercana; ésta ya en el laboratorio era diluida hasta obtener una salinidad de 25 ‰ S, lo cual corresponde a la salinidad del habitat normal de los mejillones en experimentación.

En la serie de pruebas "A", se tenían individuos (cien mejillones), c/u de los cuales era contenido en un medio de 4 litros, cada uno con concentraciones variadas de plomo, fluctuando éstas de 0.5-5 mg/l.

En un período de intervalos definidos de 1-39 días, se tomaron muestras constituidas de tres mejillones cada una y se ana

lizaron por separado para obtener la concentración de plomo total en las partes blandas.

Después de transcurridos los 39 días, los mejillones fueron transferidos a un medio libre de plomo.

La serie de pruebas "B", se inició con 60 individuos, en una concentración fluctuante entre (0.005-0.2 mg Pb/L); siendo los individuos muestreados ocho veces durante el periodo de incorporación de plomo, hasta el 40vo. día, y cuatro veces durante el período siguiente de liberación de plomo al medio hasta completar los 75 días. Siendo el plomo administrado por adición de una solución stock, cuyo contenido es de 1.6 g de plomo en forma de $Pb(NO_3)_2$ en HCL 0.1%. El medio era intercambiado tres veces por semana; teniéndose controles.

- Plomo en diferentes órganos. - (7 Mayo - 11 Julio; 1973)

En ésta etapa de la investigación, los mejillones se mantuvieron en recipientes de polietileno aireados a una temperatura constante de 3°C, en agua cuya salinidad era de 32 ‰ S, la cual era cambiada a diario. La ostra se fijó a una base de plástico por lo cual era fácil su factible transferencia del cultivo completo de mejillones a un medio fresco según se iba requiriendo sin tener que distribuirlos cada vez de forma individual. Este experimento fué iniciado con 60 individuos, distribuidos en medios de 10 litros y se mantienen así por espacio de 35 días, que es cuando se efectúa el muestreo, tomando diez muestras constituidas de 4 mejillones c/u. Los mejillones restantes se transfieren a un medio libre de plomo y son alimentados con algas cuya concentración de plomo estaba dentro de los niveles normales.

Se condujeron tres series de pruebas, en la primera serie "Medio" los mejillones se mantienen en un medio conteniendo 0.01 mg PB/l. recibiendo cada mejillón diariamente 3 ml. de la suspensión alimenticia que contenía; 20×10^6 células/ml. de Dunaliella marina, correspondientes a 3.3 g. peso seco. En la segunda serie "Alimento", el mejillón se mantiene en un medio libre de plomo - alimentado con la misma cantidad de alga, adicionada de plomo; - siendo la concentración del plomo en las algas de 60 μ g PB/g peso seco.

Por lo que por individuo (mejillón) se tenía una concentración de 2.0 mg PB. Se empleó una tercera serie sin edición de plomo al medio y productos alimenticios libres de PB; sirviendo éstos como control.

- Cultivo del alga. - Laboratorio

Dunaliella marina, fué cultivada como lo describe winter- en 1969. Siendo la concentración de plomo (natural), de $8.4 \mu\text{g/g}$. Se añadió 1 mg de PB/l. al medio (de crecimiento), alcanzando -- después de 5 días la concentración de plomo en el alga de unas - 400-800 $\mu\text{g/g}$ a una densidad celular de 3×10^6 cel./ml.

La concentración de PB se mantiene a un nivel constante, - por edición de plomo al medio de cultivo, después de muestreadas las algas. En el experimento "D" (plomo en diferentes aguas) se obtuvieron los siguientes resultados, en el cual se media diaria- mente la concentración de plomo en las algas muestreadas.

| | | | |
|----------------|-------------------------|---------------|-------------------------|
| Primera semana | - 581 $\mu\text{g/g}$. | Cuarta semana | - 659 $\mu\text{g/g}$. |
| Segunda " | - 585 $\mu\text{g/g}$. | Quinta " | - 602 $\mu\text{g/g}$. |
| Tercera " | - 579 $\mu\text{g/g}$. | Total | - 601 $\mu\text{g/g}$. |

Nota: Antes de ser alimentados los mejillones con el alga, ésta- es primero centrifugada del medio de cultivo, lavada una - vez, y resuspendida con agua de mar. Las mediciones de la - concentración, de plomo en el alga, se digieren y se efec- túan las lecturas en el espectrofotómetro de absorción ató- mica, de la manera que se indicará en los medios analíti- - cos, que también es utilizado para determinar la concentra- ción de PB, en los mejillones.

- Métodos Analíticos:

El análisis del plomo, es llevado a cabo empleando el mé- todo sin flama de el espectrofotómetro de Absorción Atómica - -- (Perkin Elmer cuyo modelo puede ser el 300 SG) al cual se encuen- tra adaptado el horno de grafito. Las siguientes modificaciones- se emplean para los análisis de contenido de pb en Dunaliella ma- rina: El alga se contrifuga del medio de cultivo, se lava y re-- suspende en 1 ml. de solución isotónica de manitol (115 g/l.), - debido a la alta salinidad de el medio de cultivo, hace que la - determinación directa sea imposible.

La densidad celular de la suspensión fué determinada y con- vertida en base a paso seco por la relación $20 \times 10^6 \text{ col} = 1.11 \text{ mg}$. (Winter, 1969). La suspensión de alga es introducida directamente dentro del tubo de grafito. El manitol, (cuyo punto de ebulli- - ción es de 295°C) se volatiliza a una temperatura de 490°C duran- te el calcinado; siendo éste prolongado.

- Definiciones:

- Concentración de plomo: Gramo átomo de Pb (usualmente μg o mg) por gramo base peso seco de organismo o por litro de solución.
- Contenido de plomo: Cantidad absoluta de Pb por organismo en **microgramos**.
- Velocidad de incorporación: gramo- átomo de Pb por gramo de peso seco por tiempo (unidades, $\mu\text{g} \times \text{g}^{-1} \cdot \text{día}$).
- factor de concentración: La relación de la concentración de Pb en organismo respecto al medio, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l}$.

Tabla: Diferentes concentraciones presentes en partes blandas de mejillones, a diferentes intervalos de tiempo.

| Organo | % Peso | Concentración de Plomo ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | | | |
|--------------------------------------|--------|--|--------|------------------|--------|
| | | Serie "Medio" | | Serie "Alimento" | |
| | | Día 35 | Día 63 | Día 35 | Día 63 |
| Riñones <i>Nepotopancras</i> | 8.3 | 193.7 | 135.8 | 173.0 | 124.8 |
| Branquias | 5.4 | 30.6 | 25.1 | 23.9 | 23.0 |
| Músculos | 10.7 | 20.8 | 13.1 | 16.1 | 12.8 |
| Glándulas digestivas o intestinales. | 24.2 | 12.4 | 7.6 | 18.5 | 5.1 |
| Pie | 2.9 | 6.1 | 4.8 | 6.9 | 3.7 |
| Manto y gonadas. | 48.5 | 4.9 | 4.8 | 5.0 | 3.3 |
| Total de partes blandas. | 1000 b | 25.6 c | 18.3 c | 24.5 c | 15.9 c |

Nota: b) calculado por suma.

c) calculado por división de el contenido correspondiente de plomo.

Metales pesados en cultivo de ostras "Crassostrea commercialis,"

"Saccostrea cuculata" en los estuarios del sur de Gales.

Resumen:

Concentración de Cu, Zn, Cd, Pb, y As en ostras muestreadas en 19 áreas de mayor importancia productiva, fueron analiza--

das en el sur de Gales para verificar el nivel de contaminación-prevaliente en cada localidad. (Mackey N.J.: NO. 32).

Introducción:

Se encuentra bien establecido que los moluscos estuarinos tienden a la acumulación de metales; Crassostrea commercialis, es el único molusco estuarino cultivado comercialmente, de gran importancia en el sur de Gales. El estudio llevado a cabo cubre -- los siguientes aspectos:

a) Métodos: Procedimiento de muestreo

Se seleccionaron los estuarios de mayor importancia, y para evitar posibles efectos estacionales todas las muestras fueron recolectados en Agosto, de 1973; Tomando veinte ostras de -- edad conocida en cada estación, siendo transportadas vivas al la boratorio.

Se preparan homogenizados, desconchando a veinte ostras -- de una misma estación y son colocadas dentro de un recipiente -- limpio, se pesa y luego se homogeniza en una mezcladora. La mezcla resultante no se drena y el líquido es empleado en la preparación del homogenizado. Lo cual se realiza en caso de existir -- una posible pérdida de metal en las ostras hacia el líquido durante el transporte. Estos homogenizados se decantan pasándose -- luego a recipientes limpios y se congelan hasta el momento del -- análisis.

Para investigar la acululación de metales con respecto a la edad, veinte ostras de edad conocida de 1.5, 2.5 y 3.5 años, -- fueron desconchadas, pesadas, homogenizadas y congeladas antes -- de su análisis. Cada ostra es analizada de manera individual para los metales: Cu, Zn, y Cd. Pudiendo luego con ésto, establecer una relación entre los análisis en conjunto y en forma individual.

- Análisis Químicos:

Para la determinación de Cd, Cu, Pb y Zn se pesan 5g. de homogenizado (muestra individual o conjunto de muestras) según -- el tipo de resultados a obtener. Se digieren con HCL y ac, perclórico en un recipiente de sílico y se deja evaporar a sequedad (teniendo la preceución de controlar el calor para evitar que se quemee la muestra). El residuo blanco es disuelto en un volumen -- determinado de (HNO₃) diluido (ác. nítrico); siendo los metales de terminados empleando el espectrofotómetro de Absorción Atómica, -- en la longitud correspondiente a cada metal; siendo sus límites-

de detección los siguientes:

Cd 0.05 ppm.; Cu 0.1 ppm.; Pb 0.2 ppm.; Zn 0.02 ppm.

Para determinar el arsénico, se digieren 5 g. de homogenizado en ác. nítrico y ac. paralórico 3;2, teniéndose el cuidado de que siempre exista un exceso de HNO_3 , para evitar la reducción



Después de obtenido el residuo blanco, al final de la digestión se procede a evaporar para concentrar la solución y evaporar los ácidos. Procediéndose entonces, a la medición colorimétrica, después de desarrollar una reacción colorida entre el arsénico, y el dietiloarbamato de plata. Mediante éste método se obtiene un límite de detección de 0.2 ppm. Teniéndose una recuperación del 90-95%. El método analítico para la detección del arsénico tiene una previa digestión de: 5g. de muestra que es llevada a digerir en frío por una noche con (HNO_3) concentrado (ac. nítrico), siendo luego ésta completada por calentamiento, y finalizada con una evaporación hasta tener un volumen de 15ml.; y a partir de aquí, a una velocidad moderada se lleva a sequedad, -- procediéndose luego a su determinación.

- Resultados: Concentración de metales y la Salud Pública.

- Cu (cobre): 10 de las 49 muestras homogenizadas, mostraron una concentración de Cu en exceso, mayor a la recomendada por "The National Health & Medical Research Council" (N.H.M.R.C.) que es de 30 -- ppm. Cuatro fueron recolectadas en estaciones de el rio Georges, cinco de Hawkesbury y una del lago Wallis. La concentración más alta que se obtuvo fué de 48 ppm. en una estación próxima a la boca del rio Hawkesbury.
- Zn (zinc): La recomendación de la M.H.M.R.C. en cuanto a la concentración de Zn se refiere es de 1000 ppm. y ningún homogenizado mostró valores en exceso al estandar establecido; los valores más altos obtenidos fueron: en Salt Pancreek 665 ppm. y en la bahía de Kilnlima de 640 ppm., regiones situadas rio arriba del rio Georges.
- Cd. (cadmio): Los valores para el cadmio, son generalmente bajos casi de aproximadamente 0.2 ppm.
- Pb (plomo): El valor aproximado normal encontrado fué de -

0.8 ppm.

- **As (arsénico):** El valor recomendado o límite establecido es de 1.5 ppm. calculado como As_2O_3 . Lo que es equivalente a 1.14 ppm. de As como metal, siendo el valor promedio encontrado de 1.2 ppm.
- Según el Concilio Médico de Salud: Se recomiendan los siguientes niveles.

| Metal traza | Concentración (ppm.) |
|---------------|--------------------------|
| As (arsénico) | 1.5 |
| Cd (cadmio) | 2.0 |
| Cu (cobre) | 30.0 |
| Pb (plomo) | 2.0 |
| Zn (zinc) | 1000.0 |

Tabla: Localización, Distribución y concentración de los metales traza.

Localización: Muestra: Distribución aprox. } elementos
 No. (Km.) del estuario a la base del río. { Cu, Zn, Cd, Pb, Ar.

| Localización | No. muestra | Distribución (km) del estuario a la boca. | Concentración (ppm) | | | | | % Peso seco. |
|------------------------------|-------------|---|---------------------|------|-----|-----|------|--------------------|
| | | | Cu | Zn | Cd | Pb | As | |
| Río Tweed | 1 | 3.5 | 3 | 80 | 0.1 | 0.3 | 1.4 | 18.6 |
| | 2 | 4.5 | 11 | 370 | 0.1 | 0.8 | 1.5 | 10.0 |
| | 3 | 8.0 | 9 | 190 | 0.2 | 0.9 | 1.6 | 18.1 |
| Río Richmond | 1 | 2.0 | 16 | 340 | 0.2 | 1.1 | 1.1 | 13.6 |
| | 2 | 6.0 | 24 | 250 | 0.2 | 1.0 | 0.9 | 11.8 |
| Río Clarence | 1 | 2.0 | 28 | 610 | 0.1 | 0.7 | 0.3 | 12.6 |
| Lago Walis | 1 | 3.5 | 15 | 265 | 0.2 | 0.7 | 1.8 | 18.7 |
| | 2 | 8.0 | 10 | 110 | 0.2 | 0.8 | 1.3 | 15.9 |
| | 3 | 9.5 | 28 | 205 | 0.3 | 0.8 | 1.6 | 15.4 |
| | 4 | 11.0 | 37 | 245 | 0.2 | 1.1 | - | - |
| | 5 | 14.5 | 25 | 180 | 0.2 | 1.0 | 0.9 | 14.2 |
| Río Geroges | 1 | 8.0 | 31 | 385 | 0.6 | 1.1 | 0.8 | 18.8 |
| | 2 | 10.0 | 44 | 470 | 0.4 | 1.3 | 0.3 | 18.8 |
| | 3 | 15.0 | 45 | 640 | 1.0 | 1.0 | 0.8 | 15.5 |
| | 4 | 18.0 | 46 | 665 | 1.0 | 1.0 | 0.8 | 14.1 |
| Media | | | 20 | 277 | 0.2 | 0.8 | 1.2 | |
| Rango mínimo | | | 3 | 80 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | |
| Rango máximo | | | 46 | 665 | 1.0 | 1.3 | 1.8 | |
| Recomendaciones (N.H.M.R.C.) | | | 30 | 1000 | 2.0 | 2.0 | 1.14 | |

Mercurio total en algunos peces y mariscos a lo largo de las costas de México.

Estudio realizado por: Amada A. Reimer & Roger D. Reimer, 1975- (No: 41).

Este estudio preliminar se realizó en especies de importancia comercial; en localidades pesqueras de el Golfo y Pacífico de México.

- Material y métodos:

Las muestras de peces y mariscos se obtuvieron de mercados locales, empacadoras o de forma directa con los pescadores. Las fuentes de procedencia se encuentran en las tablas de la 1 a la 4 para cada caso. El contenido total de mercurio en tejidos musculares o hígado fué medido empleando el método de Hatch & Ott (1968), con un analizador de mercurio Perkin Elmer MAS-50; el proceso de las muestras es el siguiente:

recolección → mercado y etiquetado → congelado (preventivo) → descongelado → homogenizado de la muestra → digestión en frío digestión en caliente. (HNO_3 y ac. perclórico) → (HCl concentrado).
→ reducción de volumen por evaporación → evaporación hasta sequedad → suspensión de residuos en HNO_3 dil. → Lectura en espectrofotómetro de Absorción Atómica.

Las especies seleccionadas fueron aquellas de consumo popular por su precio y abundancia. Los especímenes eran frescos (usualmente mantenidos en una cama de hielo durante la noche), y aquellos analizados fueron usualmente los de tamaño más pequeño. En ciertas localidades como, Mazatlán y Guaymas, el camarón a analizar había sido congelado por un período indeterminado de tiempo y en Coatzacoalcos se obtuvieron tan sólo filetes de pescado.

El músculo del pescado se obtuvo haciendo un corte bajo la epidermis de 1.5 cm de profundidad. Las muestras de músculos de camarón se obtuvieron seccionando una parte de cerca de 1 g. de la sección de la cola sin exoesqueleto. Las muestras de moluscos se obtuvieron seccionando la parte que constituye el pie de ostras y mejillones, empleando también su mayor parte blanda.

- Resultados:

Los niveles más altos de mercurio se encontraron en peces

procedentes de Coatzacoalcos (tabla 1) y de la Villa de Cardel, - una pequeña aldea de pescadores al norte de la ciudad de Veracruz

Coatzacoalcos es una zona industrial con contaminaciones de aceite procedente de refinerías y fábricas de productos químicos y fertilizantes. Habitantes de ésta región saben de el peligro que éste involucra (comunicado del personal de L.G. León) - y no consumen peces o mariscos procedentes de ésta localidad. Pero, como es de esperar, filetes son vendidos a uno de los mercados más grandes de la ciudad, y se suponen traídos de otra localidad, y están contaminados a un grado aproximado al nivel permisible de 0.5 ppm. Peces procedentes de dos localidades en Veracruz fueron analizados, y el contenido de Hg (mercurio) en peces procedentes de Villa Cardel fué bastante más alto que el de aquellos procedentes de la ciudad de Veracruz.

Tabla 1: Contenido de mercurio en peces de Veracruz y -- Coatzacoalcos.

| Localidad, fuente y espacio. | Tamaño de la muestra. | Contenido de Hg (Mg/g) | |
|--|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| | | media + S.D. | detección |
| Veracruz Laguna Pabellón pescado de mercado <u>Mugil curema</u> . | 15 especímenes | 0.04 + 0.02 | 0.01-0.10 |
| Villa Cardel pescado de mercado <u>Sphyraena quachancho</u> <u>Polynemus virginiaus</u> . | 11 especímenes " " | 0.11 + 0.09 0.07 | 0.02-0.21 0.05-7.11 |
| Coatzacoalcos Supermercado <u>Centropomis</u> | 15 muestras de tres filetes c/u. | 0.27 + 0.24 | 0.02-0.61 |

En la tabla No.2 se resume el contenido de mercurio encontrando músculo e hígado de tres especies de peces de varias localidades de México. El barbado gris, Mugil cophalus, examinado en Tampico, Guaymas, Topolobampo y Mazatlán; muestran concentraciones de mercurio cercanas a 0.05 ppm. considerando un nivel no dañino por la Administración de Alimentos y Drogas para una especie comercial Anisotermus interruptus en la localidad, denominada mojarra prieta, tiene concentraciones bastante altas, por lo que se recomienda por parte de las autoridades no consumirla; --

los valores que mostraron fueron de 0.05-0.23 ppm.

Los valores de mercurio para el camarón (tabla No. 3), son bajos excepto aquellas muestras procedentes de Mazatlán y Guaymas.

Los contenidos de mercurio en moluscos (tabla No.4), fueron muy bajos, excepto en la especie Codakia orbicularis que en una de las tres mediciones dió un valor arriba de 0.10 ppm.

Tabla No. 2: Mercurio presente en músculo e hígado de peces

| Localidad y Fuente | Tamaño muestra. | Contenido de Hg (Mg/g) | | |
|------------------------------------|---|-------------------------|-----------|------------------------|
| | | músculo media ± S.D. | detección | hígado media ± S.D. |
| Tampico, Industria Pesquera-S.A. | 15 especímenes barbo gris 30 submuestras | 0.07 ± 0.12 | 0.01-0.64 | 0.09 ± 0.04 |
| Guaymas mercado | 15 especímenes barbo gris 15 submuestras músculo y 14 de hígado | 0.03 ± 0.01 | 0.02-0.05 | 0.06 ± 0.04 |
| Tepolobampo mercado de los Mochis. | 15 especímenes 15 submuestras músculo y 13 de hígado | 0.03 ± 0.01 | 0.01-0.07 | 0.01 ± 0.06 |
| Mazatlán mercado | 15 especímenes barbo gris 15 submuestras músculo 15 de hígado | 0.06 ± 0.03 | 0.03-0.13 | 0.08 ± 0.04 |
| Mazatlán de pescadores | 15 especímenes mojarra. 15 submuestras músculo 13 de hígado | 0.12 ± 0.05 | 0.05-0.23 | 0.26 ± 0.11 |
| C. del Carmen mercado | 15 especímenes mojarra blanca 15 submuestras músculo 14 de hígado | 0.06 ± 0.09 | 0.01-0.38 | 0.07 ± 0.05 |

Nota: media ± S.D. = Media Standard.

Tabla 3: Mercurio presente en músculo de camarones

| Localidad, fuente y clase. | No. muestra y tamaño. | Contenido de Hg (µg/g) | |
|--|-----------------------|------------------------|-------------|
| | | media + S.D | Detección |
| Tampico, empacadora. <u>P. aztecus.</u> | 30 chicos | 0.06 ± 0.12 | 0.01 - 0.67 |
| Veracruz, Centro de Marina. <u>F. setiferus.</u> | 14 " | 0.04 ± 0.02 | 0.02 - 0.06 |
| C. del Carmen. empacadora. <u>P. californiensis.</u> | 15 grandes | 0.03 ± 0.04 | 0.01 - 0.16 |
| Mazatlán, mercado <u>P. californiensis.</u> | 15 chicos | 0.12 ± 0.10 | 0.02 - 0.46 |
| Topolobampo, pescadores. <u>P. stylirestri.</u> | 14 medianos. | 0.05 ± 0.05 | 0.01 - 0.15 |

Nota: Las categorías de tamaño son estandar - Los camarones clasificados como chicos tienen un promedio de peso de 9.8 g. por espécimen, los medios de 35.4 g. y los grandes cerca de 45.4 g. (P.= Penaeus),

Tabla 4: Mercurio presente en algunos moluscos.

| Localidades, fuente y clase de molusco. | No. de muestras. | Contenido de Hg (µg/g) | |
|---|------------------|------------------------|-------------|
| | | media + S.D. | |
| Tampico, Laguna de Tamiahua. <u>Crassostrea virginica.</u> | 15 | 0.02 ± 0.01 | 0.01 - 0.06 |
| C. del Carmen Boca de Atasta <u>C. virginica</u> | 14 | 0.03 ± 0.02 | 0.01 - 0.06 |
| Veracruz, mercado <u>Codakia orbicularis</u> | 14 | 0.09 ± 0.06 | 0.03 - 0.22 |
| Mazatlán, mercado. <u>Andara tuberculosa</u> | 14 | 0.05 ± 0.02 | 0.02 - 0.10 |

Este estudio se condujo en la Estación de Biología Pesquera de Tampico, centro Nacional de Ciencias y Tecnología Marina - de Veracruz, Estación de Investigaciones Marinas del Carmen, Estación de Investigaciones Marinas de Mazatlán y la Escuela de -- Ciencias y Tecnológicas de Alimentos, Guaymas. Los fondos para el desarrollo del programa fueron facilitados por la Oficina de Programas Cooperativos entre los Estados Unidos de Norteamérica y Latino América, (NSF). El equipo y reactivos para efectuar los análisis de mercurio fueron provistos por la Universidad Estatal de Pennsylvania.

- Mención de diversos procedimientos empleados en el tratamiento de muestras orgánicas; para el análisis de los metales -- traza mediante la Espectroscopía de Absorción Atómica.

A.- Alemania: Instituto Oficial Noruego de Calidad y Control - para Productos Pesqueros Enlatados.

| Peso muestra | digestión | Otro tratamiento | vol. empleado. | tipo de Abs. Ató. |
|------------------------|---|---|----------------------------------|-------------------------------|
| 2 g. (peso húmedo) | húmeda (H_2SO_4 , HNO_3 y $KMNO_4$). | Diluir a 100ml, y reducir a 50 ml. con $SnCl_2$. | 50 ml. | Sin flama (Hg) |
| 2 g. peso húmedo. | húmeda (H_2SO_4 , HNO_3 y $KMNO_4$). | Diluir a 100ml. y reducir a 50 ml. con $SnCl_2$. | 50 ml. | con flama aire/ C_2H_2 (Zn) |
| 10 g. peso -- seco. | seca, calcinado a 450°- 500°C. | Disolver en HCl, diluido. | varia de -- acuerdo a la muestra | Con flama aire/ C_2H_2 (Co) |

B.- Hamburgo: Budesforschungsanaltat fur Fisherei

| Peso muestra | digestión | Otro tratamiento | Vol. empleado | tipo de absorción -- Atómica. |
|---|----------------------------|--|------------------------------|---|
| 100 g peso húmedo. (peces 50g. peso húmedo. (mariscos). | seca, calcinado, 450°C. | Añadir 10ml. de HCl 5 N. secar en baño de arena, repetir el proceso con 5ml. de HCl 5 N.; disolver en 20ml. de HNO_3 ; 2 N. y filtrar. | se diluye el vol. apropiado. | Con flama aire/ H_2 (todos los metales) |

C.- Bélgica: Instituto de Aplicaciones Químicas, Tervuren

| Peso muestra | digestión | Otro tratamiento | Vol. empleado | Tipo de Absorción Atómica. |
|-------------------|--|--|---------------|---|
| 3 g. peso húmedo. | húmeda, (H ₂ SO ₄ y H ₂ O ₂). | Diluir a 100ml. - con agua, añadir 10ml. de KMNO ₄ y 2ml. de NaBH ₄ . | todo | sin flama (Hg) |
| 3 g. peso húmedo. | húmedo (H ₂ SO ₄ y H ₂ O ₂). | 5 ml. de solución de mercurio. | 10-20ml. | horno de grafito. (Cu) |
| 3 g. peso húmedo. | seca 450°C 5 h. | Añadir 5ml. HNO ₃ , 2,5ml. H ₂ O ₂ llevar a un vol. -- de 100 ml. | 20-50ml. | horno de grafito. (Pb) |
| 3 g. peso húmedo. | seca, 450°C. 5 h. | Añadir 5ml. HNO ₃ , 2,5ml. H ₂ O ₂ ; llevar a un vol. de 100 ml. | 20-50ml. | Con flama aire/C ₂ H ₂ (Zn) |

D.- Nantes: Instituto de Técnicas Pesqueras y Marítimas.

| Peso muestra | digestión | Otro tratamiento | Vol empleado | Tipo de Absorción Atómica. |
|--------------|---|---|--------------|----------------------------|
| 0.4 g. | húmeda (HNO ₃ , H ₂ SO ₄) 2 horas a 50-60°C | KMNO ₄ , 3h.; añadir 50 ml. H ₂ SO ₄ Hidroxilamina HCl y SnCl ₂ . | - | sin flama (Hg) |

E.- Inglaterra: Ministerio de Agricultura, Instituto de Pesca y Alimentos, Laboratorio de pesca, Bruham-Crouch.

| Peso muestra | digestión | Otro tratamiento | Vol empleado | Tipo de Absorción Atómica. |
|------------------------|---|---|--------------|---|
| 0.4-0.6 g peso húmedo. | húmeda, (HNO ₃ , H ₂ SO ₄) con 12 horas a 60°C. | KMNO ₄ , SnCl ₂ al 40% en HCl 5N. | todo | Sin flama (Hg) |
| 5 g. peso húmedo. | húmeda, HNO ₃ -- por 12 h. a 60°C. | Diluir a 50 ml. con HNO ₃ dil. | - | con flama aire/C ₂ M ₂ (Zn) |
| 5 g. peso húmedo. | húmedo, - HNO ₃ 12h. a 60°C. | Diluir a 50ml. 25 ml. extraídos con APDC. | - | Con flama aire/C ₂ H ₂ |

F.- Escocia: Departamento de Agricultura y Pesos, Pitimehry.

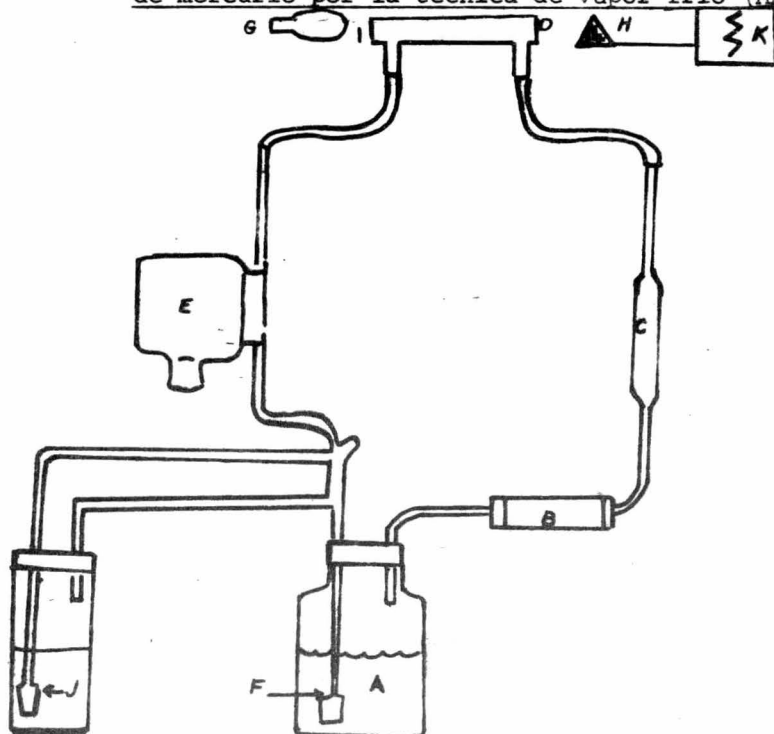
| Peso muestra | digestión | Otro tratamiento | Vol. empleado | Absorción - Atómica. |
|-------------------|---|----------------------------|---------------|----------------------|
| 0.5 g. peso seco. | húmeda, (HNO ₃ y H ₂ SO ₄). | SnCl ₂ reductor | 5ml. | Sin flama (Hg) |

Descripción de métodos usuales, en la determinación de los metales traza.

(Manuel Varian Techtron; y métodos descritos de la Espectroscopía de Absorción Atómica).

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| - Akefors H. No.2 | - Martin L.M. No.34 |
| - Bertine K. No.6 | - Martínez de Castro No.35 |
| - Brooks R. No.10 | - Olafson I.W. No.37 |
| - Brooks & Presley No.11 | |

Disposición esquemática del equipo para la medición de mercurio por la técnica de vapor frío (AA).



- A) Recipiente muestra de 300ml. (BOD).
 B) Tubo de secado (150-200 ml) con, $MgClO_4$.
 C) Rotámetro = 1 l. aire/min.
 D) Celda de cuarzo.
 E) Bomba de aire = 1 l. aire/min.
 F) Tubo de vidrio.
 G) Lámpara de cátodo hueco.
 H) Detector.
 J) Gas de lavado con 0.2% de yoduro en sol. de KCL al 3%.
 K) Registro.

Nota: (AA) = Absorción Atómica.

A.- Procedimiento analítico para el mercurio (Hg) :

Variación 1

Descripción: Este método es aplicable tanto para aguas superficiales, como para aguas salinas, de desperdicio y afluentes. Y con una digestión apropiada también, para otros materiales ta-

les como lo son el tejido de organismos marinos, lodo y sedimentos.

Además de las formas inorgánicas del mercurio, los organomercuriales se pueden presentar también en efluentes o aguas superficiales. Estos compuestos organo-mercúricos no responderán a la técnica de Absorción Atómica sin flama, a menos de que primero sean transformados a iones, por ello se hace uso del permanganato de potasio ($KMNO_4$), que oxida a muchos de éstos compuestos. Pero recientes estudios han demostrado que algunos organo mercuriales como lo son el acetatofenilmercúrico y el cloruro mercúrico son parcialmente oxidados por éste método.

Así, por ello, se hace uso del persulfato de potasio como oxidante y luego en seguida la adición de permanganato de potasio para asegurar que los compuestos organo-mercúricos, si se encuentran presentes, se oxiden a iones antes de efectuar su análisis.

El alcance de éste método, presentará variaciones según el instrumental empleado; siendo el límite de detección en una muestra de 100 ml. de 0.2 μ g Hg/l.; concentraciones abajo de éste nivel se deberán reportar como <0.2 .

El procedimiento de la Absorción Atómica, es un método físico basado en la absorción de radiaciones a 253.7 mm (empleando vapor de mercurio). El mercurio es reducido a su estado elemental empleando para ello un sistema cerrado con lo cual se evita volatilización. El vapor de mercurio, pasa por la celda colocada en la trayectoria de luz de el Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Siendo la absorción medida en función de la concentración de mercurio registrada.

Las muestras deberán ser preservadas con HNO_3 (ac. nítrico), a un pH de 2 ó menos. Ahora, si tan sólo se va a determinar el mercurio disuelto, la muestra deberá ser filtrada antes de ser añadido el ácido; en cambio para determinar el mercurio total, se omite el filtrado.

- Reactivos:

- Ac. sulfúrico; 1.0 N. : Diluir 28 ml. de H_2SO_4 conc. a un litro con agua destilada.
- Ac. sulfúrico; 0.5 N. : Diluir 14 ml. de H_2SO_4 conc. a un litro con agua destilada.
- Ac. nítrico; concentrado: Grado reactivo de bajo contenido de mercurio, (nota: si se obtiene un blanco de reactivo alto, es necesario el destilar el HNO_3).

- Sulfato estanoso: Añadir 25 g. de sulfato estanoso a 250 ml. de H_2SO_4 0.5 N. Esta mezcla es una suspensión por lo que deberá ser agitada continuamente durante su empleo. (nota: el cloruro estanoso y el hidrocioruro de hidroxilamina también pueden ser empleados.
- Sol. de cloruro de hidroxilamina de sulfato de sodio: Disolver 12 g. de cloruro de sodio y 12 g. de sulfato de hidroxilamina en agua destilada y diluir hasta completar los 100 ml.
- Permanganato de potasio; al 5%, (W/V): Disolver 5 g. de permanganato de potasio en 100 ml. de agua destilada.
- Persulfato de potasio; al 5%, (W/V): Disolver 5 g. de persulfato de potasio en 100 ml. de agua destilada.
- Sol. stock de mercurio: Disolver 0.1354 g. de cloruro de mercurio en 75 ml. de agua destilada. Añadir 10 ml. de HNO_3 conc. y ajustar el volumen a 100 ml. (1ml. = 1 mg Hg.).
- Sol. trabajo de mercurio: Hacer diluciones sucesivas de la solución stock para obtener estandars (éstas deberán ser preparadas diariamente para correr la curva). La acidéz del estandar deberá ser mantenida a un 0.15% con HNO_3 que debera ser añadido al frasco antes que la alícuota.
- Calibración:

Se transfieren las diluciones de 0, 1.0, 2.0, y 5.0 ml.; (conteniendo cada una de ellas respectivamente de 0 a 0.54 g de Hg.) a botellas de BOD con capacidad de 300 ml. Se añade agua destilada suficiente a cada botella para acompletar un volumen de 100 ml., se mezclan y añaden 5 ml. de H_2SO_4 conc. y 2.5 ml. de HNO_3 a cada botella. (nota: la pérdida de Hg puede ocurrir a elevadas temperaturas), mas con las cantidades establecidas de ácido el aumento de la temperatura es de tan sólo 13°C y no se observa pérdida de mercurio,

Se añaden 25 ml. de solución de $KMnO_4$ a cada botella y se deja en reposo por espacio de 15 min. Añadir 8 ml. de persulfato de potasio a cada botella y dejar en reposo por 30 min.-- Seguidamente se añaden 25 ml. de la solución de cloruro de hi-

droxilamina de sulfato de sodio para reducir el exceso de permanganato. Las botellas se tratan de forma individual, y se añaden 5 ml. de sol. de sulfato estanoso e inmediatamente se coloca la botella al sistema de aireación cerrada. Ya en éste punto, la muestra puede permanecer ya sin agitación manual, -- (la bomba que produce una velocidad de ajuste a razón de 1 litro por min., está colocada de manera que tenga un flujo constante).

La absorción se incrementará y alcanzará el máximo en un espacio de 30 seg. teniendo el total del registro de la muestra en aproximadamente 1 min. que es cuando la plumilla re gresa a la línea base.

Los blancos se corren al principio, y los estandars al final y con ellos se traza una curva. (nota: debido a la naturaleza tóxica de los vapores de mercurio, se deberán tomar las medidas necesarias para evitar su inhalación; por lo cual se ha incluido una válvula (bypass) dentro del sistema para el control de tales.

Resumen: Transferidos 100 ml. o una alícuota conocida, se diluye a 100 ml. con agua destilada, conteniendo no más de 0.5 μ g de Hg. a una botella de BOD. Añadir 5 ml. de H_2SO_4 y 2.5 ml. de HNO_3 , agitando después de la adición. Añadir 1 ml. de sol. de permanganato de potasio a cada botella, agitar y añadir porciones adicionales de sol. de permanganato, hasta que el color morado o púrpura persista por lo menos 30 min. Añadir cloruro de hidroxilamina de sulfato de sodio 2 ml. que incrementará la reducción del exceso de permanganato. Se añaden entonces 5 ml. de sulfato estanoso e inmediatamente se embona la botella al sistema de aireación.

Cálculos:

Se determina el pico más alto correspondiente a las muestras y se lee el valor en la curva estandar que se corrió de manera semejante a las muestras (o sea en las mismas condiciones experimentales), ésto se lleva a cabo con todos los datos obtenidos en el registro. Y la concentración de Hg. se obtiene por la aplicación de la fórmula:

$$g. \text{ de Hg/l.} = \mu \text{ g Hg. en alícuota} \times 1000/\text{vol. de la alícuota.}$$

Reportando la concentración de mercurio como sigue: menos de 0.2 g/l. (< 0.2), entre 1 y 10 μ g/l.; un decimal; arriba de 10 μ g/l., cifras completas.

Variación 2 (Hg)

Reactivos:

nota: Todos los reactivos y el agua destilada empleada para las diluciones deberá estar libre de Hg.

- Sol. de permanganato de potasio al 5%.
- Ac. nítrico 5.6 N.
- Ac. sulfúrico 18 N.
- Sol. de hidrocioruro de hidroxilamina.
- Sol. de cloruro estanoso al 10%.

Operación:

De ser posible, todas las muestras deberán correrse por duplicado; para asegurar la precisión de las mediciones, debiéndose evitar posibles contaminaciones con los recipientes, reactivos, estandars y medio ambiente del laboratorio. Corriéndose un blanco reactivo para verificar la pureza de los reactivos.- Y si es necesario la preparación de una muestra compleja, se deberá tomar la precaución de realizar un estandar que sea manejado de la misma forma, siguiendo los mismos pasos del proceso que se llevaron a cabo con la muestra.

nota: Antes del análisis, se deberá tener una completa preparación de los requerimientos de las muestras. La sol. deberá contener entre 0 y 9 μ g de Hg. y deberá existir un -- exceso de $KMnO_4$.

Pasos:

- Encendido del aparato, asegurándose que el piloto de la luz ha encendido.
- Colocar 100 ml. de la sol. muestra ya con el debido tratamiento, conteniendo $KMnO_4$ en una botella de BOD.
- Los reactivos en éste paso y el $KMnO_4$, son agentes oxidantes:
 - a) añadir 5 ml. de HNO_3 5.6 N, agitar y esperar 15 seg.
 - b) añadir 5 ml. de H_2SO_4 18 N, agitar y esperar 45 seg.
- Los reactivos en éste paso, son agentes reductores:
 - a) añadir 5 ml. de sol. de hidrocioruro de hidroxilamina. -- Después de ésta adición, la muestra deberá tornarse clara (por espacio de 15 seg). Si no es así, añadir cristales de hidrocioruro de hidroxilamina hasta que se obtenga una solución clara (incolora).

b) añadir 5 ml. de cloruro estanoico, e inmediatamente insertar el aireador a la botella de BOD que contiene la muestra.

nota: Si, después de éste paso, se observa persistencia de materia insoluble, esto indicará que el proceso de digestión no fué completo y deberá prepararse una nueva muestra.

- Leer o registrar mediante graficador, o digital los valores obtenidos.

Preparación de Estandars y Blancos:

Las soluciones estandar son preparadas mediante la dilución de una solución stock de 1 μ g/ml. (ver el libro de métodos analíticos).

Las soluciones estandar, al igual que los blancos reactivos deberán de realizarse por duplicado; de la siguiente manera:

- Añadir 2 gotas de sol. de $KMnO_4$ a cada botella de BOD cuya capacidad sea de 300 ml.
- Hacer varias diluciones, añadiendo las cantidades de la sol.-estandar de mercurio que muestra la tabla a continuación:

nota: no añadir a las botellas de blancos y tener la precaución de marcar cada botella con marcador indeble; y finalmente llevar a un vol. final de 100 ml.

Tabla de Estandars y Blancos.

| Sol. estandar de Hg. (mercurio). | Contenido de Hg (mercurio). |
|----------------------------------|-----------------------------|
| 0.0 ml | 0.0 μ g (blanco) |
| 0.5 ml | 0.5 μ g (estandar) |
| 1.0 ml | 1.0 μ g (") |

- Se sigue el procedimiento de operación anteriormente mencionado.

Tratamiento de lavado de botellas y material de vidrio en general:

Todos los procedimientos de limpieza del material, son muy necesarios para prevenir posibles contaminaciones, y deberán de realizarse cuidadosamente.

- Efectuar un buen lavado, empleando para ello sol. jabonosa caliente.

- Enjuagar dos veces con agua caliente.
- Lavar dos veces con un vol. de 50 ml. de HNO_3 conc.
- Enjuagar nuevamente con agua caliente.
- Enjuagar dos veces con agua destilada, con un intervalo de tiempo entre ambas, para permitir que se escurran.
- Emplear material libre de mercurio, en cada paso del proceso.
- Si así se desea, se puede meter a secar el material a la estufa, a una temperatura de 110°C .

Nota: todo material de vidrio, deberá taparse previo almacenamiento.

Checado de la atmósfera del laboratorio:

Muchos laboratorios han presentado fugas de Hg. (mercurio), creando una concentración de vapores apreciables en el medio ambiente, así al efectuar análisis del mismo, nunca se podrá alcanzar el cero en el aparato de Absorción Atómica, por ello la única manera de obtener el cero de una forma correcta es remover cualquier traza de mercurio existente en el aire antes de que penetre en la celda; para lo cual se puede edicionar un filtro especial.

Factores de utilidad:

La siguiente información se incluye, para puntualizar algunos factores que tienen importancia al influenciar en los resultados analíticos:

- Los materiales orgánicos necesitan de una previa y adecuada digestión.
- Evitar el calentamiento excesivo, ya que éste puede provocar la volatilización del mercurio. Cortos tiempos de digestión y cuartos a baja temperatura son recomendados.
- El mercurio se pierde fácilmente por volatilización, también se adsorbe en vidrio, plástico y superficies metálicas.
- El mercurio es un contaminante común en el aire ambiente del laboratorio, polvo, arena, fibra de papel y reactivos.
- Mantener el material de vidrio cubierto y sellado.
- El algodón y las toallas de papel pueden contener mercurio.
- Checar la digestión por adición de cantidades conocidas de mercurio, y llevarlas a través de los procedimientos del proceso.

Muestras de pescados y mariscos: Equipo adicional y reactivos.

- Frascos erlenmeyer de 125 ml.
- Tapones de polietileno No. 4.
- Cristales de permanganato de potasio.

- Ac. sulfúrico concentrado.
- Cristales de hidrocloreuro de hidroxilamina.
- Baño de agua a 50°- 60°C.

a) Preparación de la muestra.

Se toma una muestra de tejido de pescado o marisco que sea representativa (1.0 g) pesada y homogenizada; pasado dentro de un frasco erlenmeyer de 125 ml. El peso exacto (± 1) de la muestra es determinado pesando el frasco antes y después de la adición de la muestra. La muestra es transferida al fondo del frasco usando una espátula curva e insertando cuidadosamente el tejido dentro.

nota: El procedimiento siguiente no digiere aceite. Si la muestra es pescado enlatado con aceite vegetal, el contenido total deberá ser muestreado de acuerdo con la F.D.A.; entonces el procedimiento de digestión de la F.D.A. se empleará, usando un vol. de muestra final de 100 ml. y un exceso de $KMnO_4$.

- Añadir cuidadosamente 30 ml. de H_2SO_4 conc. al erlenmeyer. - Cubrir con un tapón de polietileno y dejar que el frasco alcance la temperatura ambiente por espacio de 15 min.
- Girar el frasco ayudando así a dispersar la muestra, colocando entonces el frasco en un baño de agua a 50-60°C por dos horas mínimo.
- Remover la muestra del baño de agua y observar la solución, - la muestra digerida será altamente colorida, pero no deberá contener material insoluble. Si hay partículas insolubles visibles, la digestión no se ha completado y se deberá continuar la adición de 5 ml. de H_2SO_4 conc., calentando por una hora.
- Enfriar la muestra a temperatura ambiente y transferirla cuidadosamente a una botella de BOD con capacidad de 300 ml. con teniendo 50 ml de agua destilada libre de mercurio, (precaución: las botellas de BOD no son "Pyrex"; por lo cual no deberán ser expuestas a rápidos cambios de temperatura).
- Enjuagar el frasco (erlenmeyer) con 20 ml de agua destilada libre de mercurio y añadirlos a la botella de BOD.
- Anadir cuidadosamente $KMnO_4$ en forma de cristales a la botella. Calentar en baño de agua 50-60°C. La muestra se volverá-

café y habrá formación de espuma. Cuando la espuma baja, se añade KMnO_4 hasta que el color morado persista, agitar la muestra durante éste periodo.

- Analizar.

Cálculos:

$\mu\text{g Hg/g muestra} = \text{ppm. de Hg en la muestra.}$

B.- Determinación de cadmio, arsénico, cobre, plomo y zinc:

Reactivos:

- Pirrolidín dicarbamato de amonio (APDC): Disolver 2 g de APDC en 100 ml de agua destilada (su preparación debe ser diaria).
- Sol. indicadora de azul de bromofenol: Disolver 0.1 g de azul de bromofenol en 100 ml de etanol al 50%.
- Ac. clorhídrico, 0.3 N.
- Hidróxido de sodio, 2.5 N.
- Metil isobutil cetona (MIBK).

Método 1 : Extracción con APDC

Transferir 500 ml de muestra (1 g diluido con agua destilada y con previa digestión) en un embudo de separación. Correr un estándar y un blanco con cada conjunto de muestras. Añadir seis gotas de indicador azul de bromofenol, (es azul en medio básico y amarillo en medio ácido), ocurriendo el vire a un pH = 4; siendo el color transitorio, azul-violeta. Ajustar el pH de la muestra por adición de gotas de NaOH 2.5 N. hasta que el color azul persista. Entonces, añadir 10 ml de sol. buffer a un pH de 4 (acetato de sodio). Si el color azul estaba presente inicialmente no se añade sol. de NaOH, sino más bien unas gotitas de HCL 0.3 N. hasta alcanzar el cambio transitorio de color. Entonces añadir 10 ml de sol. buffer a un pH de 4.0.

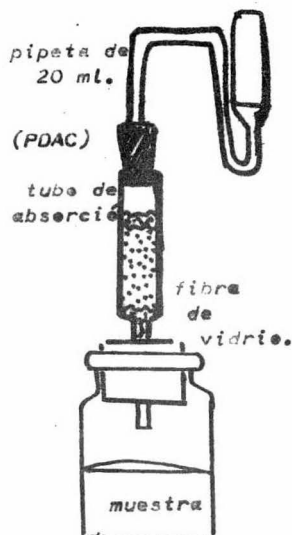
- Añadir 5 ml de sol. fresca de Pirrolidín dicarbamato de amonio (APDC).
- En seguida, añadir 25 ml de metil isobutil cetona (MIBK).
- Agitar vigorosamente por espacio de 1 min.
- Se determinan los extractos (muestra, blancos y estándares) por medio del empleo de la espectroscopía de Absorción Atómica.

Método 2 : As (determinación de arsénico)

Método de arsina vía húmeda "colorimétrico"

Reactivos:

- Ac. clorhídrico conc.
- Sol. de ioduro de potasio: Disolver 15 g de KI en 100 ml de agua destilada y guardar en botella ámbar.
- Reactivo de cloruro estanoso: Disolver 40 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ libre de arsénico en 100 ml. de HCl conc.
- Sol. de acetato de plomo: Disolver 10 g de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml. de agua destilada.
- Reactivo de dietilditiocarbamato de plata: Disolver 1g de $\text{AgSCSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en 200 ml. de piridina, guardar en botella ámbar.
- Zinc: libre de arsénico.
- Sol. stock de arsénico: Disolver -- 1.320 g de trióxido de arsénico, -- As_2O_3 en 10 ml de agua destilada, -- centeniendo 4 g de NaOH, diluir a -- 100 ml con agua destilada. (1 ml=1 mg As).
- Sol. intermediaria de arsénico, diluir 5 ml de la sol. stock en 500ml de H_2O destilada; (1 ml = 10 μ g As).
- Sol. estándar de arsénico: Diluir -- 10 ml de la sol. stock en 500 ml en 100 ml de H_2O destilada; (1 ml = 1 μ g As).



Generador de Arseniato.

Procedimiento:

- Tratamiento de la muestra: Pipetear 35 ml de muestra y colocarla dentro de la existente en el generador. Añadir sucesivamente, mezclando después de cada adición, 5 ml de HCl conc., 2 ml de sol. de KI, y 8 gotas de reactivo -- (≈ 0.4 ml) de SnCl_2 . Dejar en reposo por 15 min. para permitir la reducción total de arsénico a su edo. triva lente.
- Preparación de los tubos; (APDC): Impregnar la lana de vidrio con una sol. de acetato de plomo en el tubo. Tratando de no humedecer demasiado, pipetear 4 ml del reactivo de dietilditiocarbomato dentro del tubo de absorción.

- Generación de arseniato y su medición: Añadir 3 g de zinc al generador y conectar el tubo de absorción casi inmediatamente, fijándose de que todas las conexiones estén debidamente selladas.

Se mantienen así, por espacio de 30 min. para que se produzca una completa evolución del arseniato. Calentar cuidadosamente el generador para asegurarse de que todo el arseniato ha sido liberado. Colocar la sol. directamente en una celda de cuarzo de 1 cm. y medir su absorción en el espectrofotómetro a una long. de onda de 535 nm. usando el blanco de reactivo como referencia.

- Preparación de la curva estandar: Tratar soluciones alícuotas de el estandar conteniendo de 0, 1.0, 2.0, 5.0, y 10 μ g de As, como se describe en párrafos, anteriores, para las muestras.
- Gráfica: Realizar una gráfica de la absorción (Absorbancia - vs. concentración de As de los estandars y blancos).
- Extrapolar los datos obtenidos de las muestras, en la curva - y obtener las concentraciones correspondientes.

Método 3: Cd, Pb, Zn y Cu.

En éste método cuya determinación se hace por medio del empleo de la espectroscopía de absorción atómica, presenta modalidades de gran importancia:

- i) La primera, cuyo procedimiento es el calcinar la muestra térmicamente.
- ii) La segunda, cuyo procedimiento emplea ácidos y que se le ha optado por lo tanto en llamar vía húmeda.

Principio: (i)

Una muestra homogénea, se calcina térmicamente con ayuda de H_2SO_4 . Siendo las cenizas disueltas en ac. nítrico dil. y luego llevada a un vol. conocido. El cobre, se determina directamente de la sol. por espectroscopía de absorción atómica. El cadmio a concentraciones mayores de 1 μ g Pb/ml. (dependiendo directamente de la clase de aparato empleado), pueden ser también determinadas de ésta sol. Una alícuota de la sol. es tomada para efectuar una dilución antes de realizar el análisis de zinc, por la absorción atómica, para concentraciones bajas de cadmio y plomo, usando una alícuota para formar complejos de metales - con el pirrolidín tricarbamato por extracción con butilacetato y la subsiguiente determinación con la espectroscopía de absorción atómica.

nota: El método es designado para analizar 10 g (peso húmedo) - de muestra homogenizada de mariscos o peces.

Calcinado de la muestra:

Transferir cuantitativamente la muestra, a una cápsula - previamente tratada con ácido (nota: asegurarse que los vasos - estén debidamente rotulados con un compuesto térmicamente resis-
tente). Después de vaciar 2.0g de muestra, añadir 10 ml de H_2SO_4 al 15% (v/v), al vial que contiene la muestra y agitar para --- arrastrar lo que pudiese quedar en las paredes. Vaciar el conte-
nido dentro de la cápsula que contiene la muestra. Repita el la-
vado del vial con otros 10 ml de solución ácida, enjuague el vial
con agua destilada transfiriéndole a la cápsula de porcelana, -
mezcle la muestra con un agitador, enjuague el mismo con agua -
destilada. Cubrir las muestras con vidrios de reloj y secar las-
muestras en un horno a 105°C sobre un baño de vapor, o bajo una
lámpara de rayos infrarrojos. Colocar las muestras en una mufla
fría y ponerle a una temperatura de 200°C; incrementando la mis-
ma 50°C cada hora, hasta alcanzar los 300°C; temperatura que se
mantiene por espacio de dos horas. Nuevamente incrementar la --
temperatura del horno hasta los 475°C manteniéndose así por es-
pacio de 16 horas.

Enfriar los residuos de las muestras a temperatura am---
biente.

El carbón no combustible, como lo indica su color gris/-
negro, debe ser remevido por un tratamiento con HNO_3 conc. Se-
car sobre una parrilla, incrementando gradualmente la temperatu-
ra, para dar lugar a cenizas de color blanco. Enfriar el resi-
duo y repetir el tratamiento ácido si es necesario. Estas mues-
tras podrán requerir de 3-4 tratamiento.

Disolver los residuos fríos y secos por adición de 1 ml.
de HNO_3 conc. y aproximadamente 10 ml de H_2O destilada a la ---
cápsula. Se ayuda a una buena disolución mediante un leve calen-
tamiento sobre la parrilla. Se transfiere entonces, cuantitati-
vamente la solución y residuo a un matríz volumétrico; enjuagan-
do cuidadosamente la cápsula repetidas veces con agua destilada.

Aparato y material empleado:

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, con quemador de aire--
acetileno; con lámparas catódicas de plomo, cadmio, cobre y --
zinc. Modelo 303 Perkin Elmer.
- Crisoles de porcelana, platos de evaporación (100 ml) de capa-
cidad o vasos de precipitados (150-250 ml), con tapones. nota:
si se emplean cubiertas Pyrex en la mufla, estos podrán romper-

se al contacto con metales fríos.

- Horno con termostato regulable a 150°C.
- Mufla, a temperatura controlable de 200-600°C con variación máx. de 10°C.
- Parrilla, temperatura máx. de 370°C.
- Pipetas volumétricas de: 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml, 10 ml, 15 ml, y 50 ml.
- Frascos volmétricos: 100 ml, 200 ml, 250 ml, 500 ml, y 1000ml.
- Embudos de separación: 250 ml, y 1000 ml.

Reactivos:

- Agua destilada.
- Ac. nítrico concentrado.
- Ac. sulfúrico al 5% (v/v): Añadir 75 ml de H₂SO₄ conc. a aproximadamente 200-300 ml de agua destilada, en un frasco volumétrico, enfriar y diluir hasta completar el volumen a 500 ml.
- Hidróxido de amonio concentrado.
- n-Butilacetato.
- Pirrolidínditiocarbamato de amonio (APDC); al 1% en agua destilada: Disolver, 2 g APDC en 100 ml de agua destilada en un frasco de 200 ml y completar el vol. con agua destilada. Transferir la solución a un embudo de separación de 250 ml. Extraer con butil acetato para remover contaminantes metálicos. Retornar la sol. de APDC (aq) a un frasco volumétrico limpio y manténgase en refrigeración.
- Dietiltiocarbamato de dietilamonio (DDDC); 1% (W/V): Disolver 1 g de DDDC en butil acetato y diluya a 100 ml, con butilacetato.
- Buffer de citrato; una solución que es 1.2 M. de citrato de sodio y 0.7 M. de ác. cítrico. Preparado empleando los pesos siguientes para una sol.de 500 ml.
 - 80.9 g de ác. cítrico / 500 ml.
 - 176.4 g de citrato de sodio / 500 ml.
- Sol. indicadora de verde de bromocresol; (azul a pH 5.4).
- Ac. clorhídrico concentrado.
- Sol. de HCl, 1% (v/v) que será empleada en la preparación de la stock, se necesitan aproximadamente 2l. ml.
- Sol. de HCl (1+1); una parte (v) de HCl por una parte (v) de agua destilada. Que será empleada en la preparación de la sol. estandar y stock necesitando de aproximadamente 3.4 litros.
- Sol. de ác. nítrico (1+1). Una parte (v) de HNO₃ conc. a una parte (v) de agua destilada. Que se empleará en la preparación de la solución stock.
- Sol. de ác, nítrico, 2% (V/V): Transferir 20 ml de HNO₃ conc.

a 500 ml de agua destilada en un frasco volumétrico de 1000 ml. Diluir hasta completar el volumen con agua destilada.

Preparación de estandars:

- Cadmio: (1000 μ g Cd/ml)
 Disolver 1.000 g de Cadmio metálico en un volumen -
 mínimo de HCl (1+1). Diluir a un litro con HCl al
 1 % (v/v).
 (100 μ g Cd/ml)
 Pipetear 10 ml de la sol. stock de 1000 μ g Cd/ml.
 y colocar en un matríz volumétrico de 100 ml. Diluir
 a 100 ml con una solución de HNO₃ al 1%.
 (10 μ g Cd/ml)
 Pipetear 10 ml de la sol. estandar de 100 μ g Cd/ml y
 colocar en un matríz volumétrico de 100 ml y diluir-
 hasta completar el volumen con una sol. de HNO₃ al-
 1 % (v/v).
 (1 μ g Cd/ml)
 Pipetear 10 ml de la sol. estandar de 10 μ g Cd/ml-
 y colocar dentro de un matríz volumétrico de 100 ml-
 y diluir hasta completar el vol. con una sol. de --
 HNO₃ al 1% (v/v).
 (0.1 μ g Cd/ml)
 Pipetear 10 ml de la sol. estandar de 1 μ g Cd/ml y -
 colocar dentro de un matríz volúmetrico de 100 ml. -
 Diluir y completar el volumen con una sol. de HNO₃-
 al 1 % (v/v).
- Cobre: (1000 μ g Cu/ml)
 Disolver 1.000 g de cobre metálico en un vol. mínimo
 de HCl (1+1). Diluir a un litro con sol. de HNO₃-
 al 1 % (v/v).
 (100 μ g Cu/ml)
 Pipetear 10 ml de la sol. stock de 1000 μ g Cu/ml y -
 colocar en un matríz volumétrico de 100 ml y acomple
 tar el vol. con una sol. de ác. nítrico al 1% (v/v).
 (10 μ g Cu/ml)
 Pipetear 10 ml de sol. estandar de 100 μ g Cu/ml y -
 colocar dentro de un matríz volumétrico de 100 ml,-
 diluyendo hasta completar el vol. con sol. de HNO₃
 al 1% (v/v).
- Plomo: (1000 μ g Pb/ml)
 Disolver 1.598 g de nitrato de plomo, Pb(NO₃)₂, en-
 un litro de HNO₃ al 1% (v/v).
 (100 μ g Pb/ml)
 Pipetear 10 ml de la solución stock de 1000 μ g Pb/ml
 y colocar dentro de un matríz de 100 ml, diluyendo -

hasta completar un vol. de 100 ml. con HNO_3 al 1% (v/v).

(10 μ g Pb/ml)

Pipetear 10 ml de la solución estandar de 100 μ g Pb/ml y colocar dentro de un matríz volumétrico de 100 ml diluyendo y completando el vol. con HNO_3 al 1% (v/v).

(1 μ g Pb/ml)

Pipetear 10 ml del estandar de 10 μ g Pb/ml y colocar en un matríz aferado de 100 ml, diluya y complete el vol. con HNO_3 al 1% (v/v).

(0.1 μ g Pb/ml)

Pipetear 10 ml del estandar de 1 μ g Pb/ml y colocar en un matríz aferado de 100 ml diluya y complete el vol. con HNO_3 al 1% (v/v).

- Zinc: (1000 μ g Zn/ml)

Disolver 1.000 g de zinc metálico en un vol. mínimo de HCl (1+1) y diluir a un litro con sol. de HCl al 1% (v/v).

(100 μ g Zn/ml)

Pipetear 10 ml de la solución stock de 1000 μ g Zn/ml y colocar en un matríz volumétrico de 100 ml, diluir y completar el vol. con HNO_3 al 1% (v/v).

(10 μ g Zn/ml)

Pipetear 10 ml de la solución estandar de 100 μ g Zn/ml y colocar en un matríz aferado de 100 ml. diluir y completar el vol. con HNO_3 al 1% (v/v).

(1 μ g Zn/ml)

Pipetear 10 ml de la solución estandar de 10 μ g Zn/ml y colocar en un matríz aferado de 100 ml diluir y completar el vol. con HNO_3 al 1% (v/v).

Principio: (ii)

- Plomo y Cadmio: Se emplea la línea analítica de 217 nm. para el plomo y de 288.8 para el cadmio. (nota: según los niveles de Cd. esperados en las muestras, el cadmio se analiza por aspiración directa y por extracción por la formación de complejos).

a) Aspiración directa de cadmio:

A la sol. muestra, se le analiza directamente el Cd. Los estandars, se preparan haciendo diluciones cuya concentración va en disminución en matraces de 100 ml; añadiendo 2 ml de HNO_3 concentrado a cada frasco y diluir el vol. con agua destilada.

| Frasco No. | Estandar (μ g/ml) | ml. de Estandar | concentraci ón Cd. blanco -- reactivo. |
|------------|------------------------|-----------------|---|
| 1 | - | - | 0.05 |
| 2 | 1 | 5 | 0.10 |
| 3 | 1 | 10 | 0.15 |
| 4 | 1 | 15 | 0.20 |
| 5 | 10 | 2 | 0.30 |
| 6 | 10 | 3 | 0.40 |
| 7 | 10 | 4 | |

b) Formación del complejo y extracción de Pb y Cd.

Pipetear 50 ml de la sol. muestra de un matríz volumétrico de 100 ml. Añadir 2-3 gotas de la solución indicadora. Ajustar el pH con hidróxido de amonio concentrado, hasta un color azul-verde persistente del indicador (pH 5.4).

Inmediatamente después de el cambio de color añadir 5 ml de la sol. buffer de citrato, y agitar. Añadir 5 ml de APDC (aq) al 1% (w/v); agitar, en seguida añadir 5 ml de n-Butilacetato, tapar el frasco y agitar cuidadosamente por espacio de 60 seg.- Permitir la separación de fases; añadir agua destilada por las paredes del frasco para llevar la fase orgánica hasta el cuello del embudo. Ajustar la flama (azul) mientras se está dejando pasar el butil acetato. (El ajuste de la flama se refiere al quemador del espectrofotómetro de absorción atómica).

El plomo y el cadmio son extraídos al mismo tiempo de la sol. Existiendo una cantidad limitada de capa orgánica (5 ml), - que deberá ser empleada para los análisis de Pb y Cd.

Con anterioridad se han preparado los estandars en matra ces volumétricos de 100 ml que contienen 50 ml de HNO₃ al 2% -- (v/v).

| Frasco No. | Estandar (μ g/ml) | ml. Estandar | Conc. de Cd (μ g/ml) blanco reactivo |
|------------|------------------------|--------------|--|
| 1 | - | - | 0.06 |
| 2 | 0.1 | 3 | 0.20 |
| 3 | 1 | 1 | 0.40 |
| 4 | 1 | 2 | 1.0 |
| 5 | 1 | 5 | 2.0 |
| 6 | 10 | 1 | 4.0 |
| 7 | 10 | 2 | |

| Frasco No. | Estandar (μ g/ml) | ml. Estandar | Conc. de Pb (μ g/ml) |
|------------|------------------------|--------------|---------------------------|
| 1 | - | - | blanco reactivo |
| 2 | 0.1 | 3 | 0.06 |
| 3 | 0.1 | 6 | 0.12 |
| 4 | 1 | 2 | 0.40 |
| 5 | 1 | 5 | 1.0 |
| 6 | 10 | 1 | 2.0 |
| 7 | 10 | 2 | 4.0 |

Los estandares son extraídos por el mismo procedimiento que las muestras y además el plomo y cadmio como estandars pueden ser combinados y extraídos al mismo tiempo.

- Zinc : Para su determinación, se emplea la línea analítica - de 213.9 nm. la sol. muestra debe ser diluida antes de - efectuarse los análisis de forma directa. Se diluye pipeteando 2 ml de la sol. muestra, los cuales se colocan en un matríz volumétrico de 200 ml y se acompleta el volumen con agua destilada. Preparar los estandars en matraces volumétricos de 100 ml por separado. Añadir 1 ml de HNO_3 conc. a cada muestra y diluir el volumen con agua - destilada.

| Frasco No. | Estandar (μ g/ml) | ml. Estandar | Conc. de Zn (μ g/ml) |
|------------|------------------------|--------------|---------------------------|
| 1 | - | - | blanco reactivo |
| 2 | 1 | 5 | 0.05 |
| 3 | 10 | 2 | 0.20 |
| 4 | 10 | 4 | 0.40 |
| 5 | 10 | 6 | 0.60 |
| 6 | 10 | 8 | 0.80 |
| 7 | 10 | 10 | 1.00 |

- Cobre : Para el cobre, la línea analítica empleada es de -- 324.7 nm. y se determina directamente de la sol. muestra Las soluciones estandar se preparan por diluciones consecutivas en matraces volumétricos de 100 ml. Se añaden 2 ml de HNO_3 conc. a cada frasco y se diluye el vol. con agua destilada.

| Frasco No. | Estandar (μ g/ml) | ml. Estandar | Conc. de Cu (μ g/ml) |
|------------|------------------------|--------------|---------------------------|
| 1 | - | - | blanco reactivo |
| 2 | 10 | 5 | 0.5 |
| 3 | 10 | 10 | 1.0 |
| 4 | 100 | 2 | 2.0 |
| 5 | 100 | 4 | 4.0 |
| 6 | 100 | 6 | 6.0 |
| 7 | 100 | 8 | 8.0 |



QUÍMICA

Para cada muestra (metal), los estandars son graficados tomando la absorbancia vs. la concentración ($\mu\text{g/ml}$).

Siendo la absorbancia de la muestra extrapolada a la curva estandar, para encontrar la concentración de el metal en la solución muestra.

El valor expresado en (ppm) de la concentración del metal, puede ser calculado mediante el empleo de la fórmula mencionada pág. 62.

Condiciones
Estandar:

Cadmio

- Preparación de
soluciones estandar:

Material estandar recomendado

- Cadmio en forma de barra metálica
99.99%
- Sulfato de cadmio A.R. ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Solución

- Disolver 1.000 g de Cd, en un vol. -
mínimo de ác. nítrico 1:1 y diluir a
un litro, dando 1000 μ g/ml de Cd.

Parámetros Instrumentales

Absorción Atómica.

Condiciones de trabajo (fijas)

- Corriente de lámpara 3mA (nota 1)
- Combustible acetileno (nota 2)
- Soporte aire
- Flama óxidante

nota 1 - La absorbancia depende fuertemente de
la corriente de la lámpara.

nota 2 - La absorbancia depende de la flama, a-
justando el flujo de combustible cuida
dosamente para obtener máxima estabili-
dad.

Condiciones de trabajo (variables)

| Long. Onda nm. | Espectro de Banda nm. | límite óptimo trabajo (μ g/ml) | Sensibilidad típica (μ g/ml) |
|----------------------|-----------------------------|--|--|
| 228.8 | 0.5 | 0.5-2.0 | 0.011 |
| 326.1 | 1.0 | 250-1000 | 4.5 |

Límite de detección:

0.0006 μ g/ml a 228.8 nm. usando flama de airè-acetileno.

Emisión de flama:

| | |
|-------------------|----------------|
| Long. de onda | 326.1 nm. |
| Espectro de banda | 0.1 nm. |
| Combustible | acetileno |
| Soporte | óxido nitroso. |

Interferencias: No se han reportado interferencias en la flama
aire acetileno.

Consideraciones
Estandar:

Mercurio

Preparación de las Soluciones Estandar:

Material estandar recomendado

- Mercurio metálico 99.99%
- Cloruro mercuríco HgCl_2 grado reactivo.

Solución

- Disolver 1.354 g de cloruro mercuríco en 10 ml. de ác. nítri-
co. Diluir a un litro para obtener 1000 $\mu\text{g/ml}$. de Hg .

Parametros Instrumentales

Absorción Atómica.

Condiciones de trabajo (fijas)

- Corriente de lámpara 3 mA
- Combustible acetileno
- Soporte aire
- Flama oxidante

Condiciones de trabajo (variables)

| Long. Onda (nm). | Espectro Banda (nm.). | Límite óptimo trabajo ($\mu\text{g/ml}$) | Sensibili- dad típi- ca ($\mu\text{g/ml}$) |
|------------------|-----------------------|---|--|
| 253.7 | 0.2 | 100-400 | 2.2 |

Límite de detección:

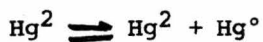
0.2 $\mu\text{g/ml}$ de Hg a 253.7 nm. usando flama aire-acetileno. Empleando la técnica de vapor frío, el límite de detección es de 0.04 ng/ml ó 2 ng absolutos.

Emisión de flama:

| | |
|-------------------|---------------|
| Long. de onda | 253.7 nm. |
| Espectro de banda | 0.1 nm. |
| Combustible | acetileno. |
| Soporte | óxido nitroso |

Interferencia:

El mercurio (1) y el mercurio (2) muestran sensibilidad diferente con la flama aire-acetileno. El mercurio (1), es más sensible a tal desproporción de reacción:



El mercurio elemental es atomizado con un 100% de eficiencia. Los problemas causados por la diferencia de sensibilidad -- pueden solucionarse añadiendo a cada sol. 1 ml de cloruro estanoso al 20%, de preparación reciente.

La técnica de " vapor frío ", puede ser empleada para determinaciones traza de mercurio.

- a) Los iones metálicos reducidos a un edo. elemental por cloruro estanoso pueden interferir con el método de vapor frío. Ya -- que pueden amalgamar o formar compuestos estables con el mercurio. Con ambas técnicas, de flama o vapor, es recomendable -- chechar repitiendo los análisis con lámpara de cátodo hueco en sustitución de la de hidrógeno.

Condiciones
Estandar:

PLomo

Preparación de las soluciones estandar:

Material estandar recomendado

- Plomo metálico en barra 99.99 %

Solución

- Disolver 1.000 g de plomo en ác. nítrico 1:1. Diluir a un litro para obtener 1000 μ g/ml Pb.

Parámetros Instrumentales

Absorción Atómica.

Condiciones de trabajo (fijas)

- Corriente de lámpara 6 mA
- Combustible acetileno
- Soporte aire
- Flama oxidante

Condiciones de trabajo (variables)

| Long, de Onda (nm). | Espectro Banda (nm). | Límite Óptimo trabajo (μ g/ml) | Sensibilidad Típica (g/ml). |
|---------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 217.0 | 1.0 | 5-20 | 0.11 |
| 283.3 | 0.2 | 10-40 | 0.23 |
| 261.4 | 0.2 | 200-800 | 4.0 |
| 202.2 | 0.2 | 250-1000 | 5.6 |
| 205.3 | 0.2 | 2000-8000 | 38 |

Límite de detección:

0.02 μ g/ ml de Pb a 217.0 nm. usando flama aire-acetileno.

Emisión de flama:

Long. de onda 405.8 nm.
Espectro de banda 0.1 nm.
Combustible acetileno
Soporte óxido nitroso

Interferencias:

No han sido reportados interferencias catiónicas para la flama de aire acetileno, pero si un número de interferencias aniónicas se han reportado.

El fosfato, carbonato, ioduro, fluoruro y acetato, disminuyen la absorción significativamente del plomo cerca de diez veces. Esto se puede evitar añadiendo solución EDTA a soluciones que sean 0.1 M. con respecto al EDTA.

CONCLUSIONES

Entre las poblaciones dedicadas a la explotación pesquera, se pueden mencionar; ya sea por zonas e entidades federativas las siguientes:

| | |
|-----------------------------|--|
| Zona Noroeste | (Sinaloa, Sonora, Baja California, Nayarit). |
| Zona Occidental..... Sur | (Chiapas, Oaxaca, Guerrero, Jalisco, Colima y Michoacán). |
| Zona Noreste | (Veracruz y Tamaulipas). |
| Zona Sureste | (Campeche, Yucatán, Tabasco, y Q. Roo). |
| Zona Centro | (Chihuahua, Guanajuato, D. F., Hidalgo, Puebla, S.L. Potosí, Coahuila, Tlaxcala, Nuevo León, Morelos y Querétaro). |

Se obtiene la mayor explotación en la zona Noroeste, teniendo un total de 15, 645 asociados en cooperativas, con un tonelaje total de producción de 5, 790 para el año de 1970.

Ahora tomando en cuenta, el tonelaje neto de las embarcaciones nacionales, se observó que en los litorales del:

| | | | |
|--|---|---|----------------|
| Pacífico se obtuvieron un total de toneladas 59,345.2 (1970) | | | |
| Golfo de México. | " | " | 56,793.1 (") |
| Centro | " | " | 1,011.0 (") |

Lo cual dá como resultado, el volumen de explotación pesquera en aguas nacionales para el año de 1970 con un tonelaje de - --- 273.511.

Ahora entre las especies comestibles principales podemos mencionar:

| | | |
|-------------|----------------|----------------|
| 1- Camarón | 4- Guachinango | 7- Robalo etc. |
| 2- Langosta | 5- Ostión | |
| 3- Atún | 6- Sardina | |

De entre las cuales el camarón, es el más solicitado; y el más explotado, dando un vol. en toneladas de 42,872 para el año de 1970; aportando 643 471 millares de pesos. Teniéndose un consumo de 3, 081 ton. de camarón en el D. F.; siendo según el estado de presentación el más preferido por el público en general, el cocido fresco.

Otro producto de gran demanda es el Guachinango fresco, el ostión con concha, sardina y atún enlatado.

respecto a los vegetales marinos, se obtuvo en el año - de 1970; un tonelaje de 972, que aportó un total de 4,030 millones de peses.

Ahora, actualmente según el boletín informativo del Sistema Banco Nacional de Crédito Rural, S. A. y Fideicomiso - -- "Ley Federal de Aguas"; dado a conocer en Junio de 1876; se hará mención del actual programa pesquero.

Este programa cita, que entre los recursos de que disponen los Nuevos Centros de Población, se encuentran varios kilómetros de litoral (100 millas mar adentro), organizados en --- cooperativas pesqueras ejidales.

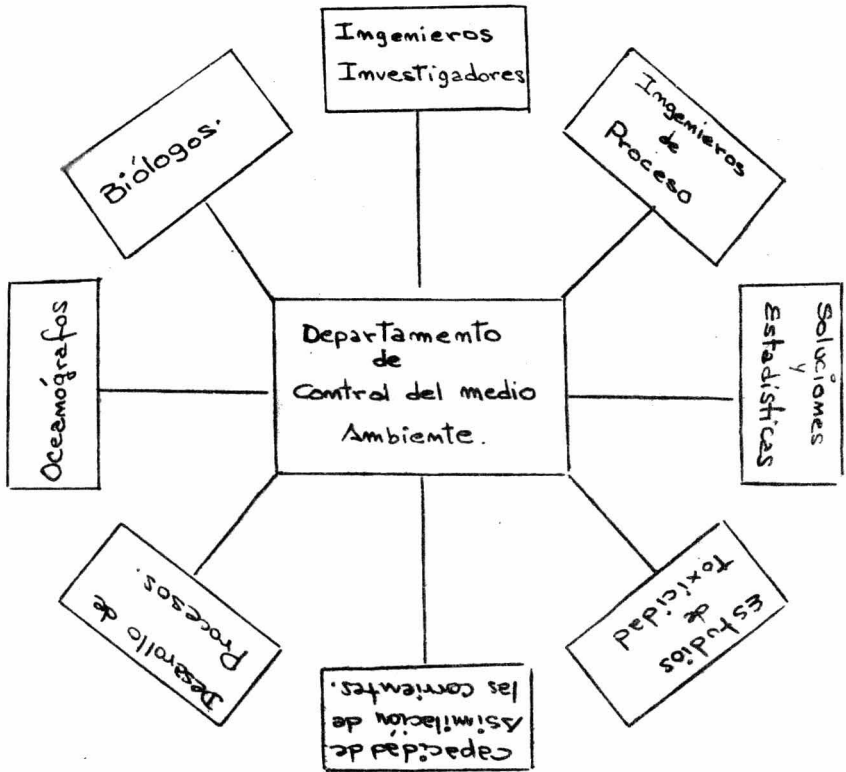
Por venta del producto pesquero total, se han desprendido diferencias negativas, parte de la cual corresponde a la inversión y la otra, pérdidas generadas por diferentes causas, entre las cuales se encuentran; la inexperiencia y falta de capacitación técnica de los pescadores que se refleja en baja productividad, y otro, la falta de canales adecuados de comercializa---ción. En ambos aspectos se están tomando medidas, y para el primero de ellos, se tiene conciencia de que el proceso de capacitación supone esfuerzo continuado, cuyos beneficios se verán a largo plazo.

Se han recibido orientaciones y adiestramientos del programa de Acuicultura de la Secretaría de Recursos Hidráulicos, - así como de los pescadores profesionales de la región, que han accedido a capacitar a los ejidatarios y a la escuela Tecnológica Pesquera.

Después de lo anteriormente mencionado, es importante -- considerar que tal programa pesquero tiene una amplia perspectiva de desarrollo, en relación directa con la riqueza potencial de productos del mar que poseen los mencionados litorales, y la oportunidad de crear una inagotable fuente de ingresos y trabajo para la población campesina.

Teniendo muy en consideración, que por ningún momento se debe descartar la posible contaminación futura, de las aguas -- territoriales, (debida en gran parte al desarrollo de las actividades industriales y agropecuarias) afectándose con ello los niveles de producción y por consiguiente la economía. Y desde - otro punto de vista muy importante, la Salud Pública en general.

En vista de lo cual se propone una integración y participación de los Centros de Investigación adecuados; para la planeación del control de la contaminación del medio ambiente marítimo.



Condiciones
Estandar:

Zinc

Preparación de soluciones estandar.

material estandar recomendado

- Gránulos de Zinc metálico 99.99 %

Solución

- Disolver 1.000 g de zinc en 40 ml 1:1 de HCl y diluir a un litro para obtener 1000 μ g/ml Zn.

Parámetros Instrumentales

Absorción Atómica.

Condiciones de trabajo (fijas)

| | |
|------------------------|-----------|
| - Corriente de lámpara | 5 mA |
| - Combustible | acetileno |
| - Soporte | aire |
| - Flama | oxidante |

Todas las flamas convencionales pueden emplearse.

Condiciones de trabajo (variables)

| Long. Onda (nm) | Espectro Banda (nm) | Límite óptimo trabajo (μ g/ml) | Sensibilidad típica (μ g/ml) |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 213.9 | 0.2 | 0.4-1.6 | 0.009 |
| 307.6 | 0.5 | 35 00-14 00 | 76 |

Límite de detección:

0.002 g/ml de Zn a 213.9 nm usando flama aire-acetileno.

Emisión de flama:

| | |
|-------------------|----------------|
| Long. de onda | 213.0 nm. |
| Espectro de banda | 0.1 nm. |
| Flujo | acetileno |
| Soporte | óxido nitroso. |

Interferencias:

No se han encontrado interferencias químicas en la flama aire-acetileno. Cuando se trabaja con muestras biológicas, el calcinado es necesario para evitar efectos físicos de las moléculas de proteínas en el atomizado.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Aberts J.J., and Eleyden D. 1967.
Heavy metals
Marine Chemistry, 4, 5-56.
- 2.- Akefors H. 1971.
Mercury pollution in Sweden with special reference to condition in the water habitat.
Proc. Roy. Soc. Lond. B 177, 365-387
- 3.- Ball I.R. 1967
The toxicity of cadmium to Rainbow trout (Salmo gairdneri).
Wat. RES, 1, 805-6.
- 4.- Baker A.N. 1972.
Zinc regulation in the Leboster; Harems vulgaris, tissues: zinc and copper concentrations.
J. Mar. Biol. Ass. U.K. 44, 549-563.
- 5.- Bennet L.L. Jr. & Paskanzer C.
Metales pesados.
Medicina Interna, Harrison, 1ra. edición, 738-742.
- 6.- Bertine K.K. & Goldberg E.D. 1972.
Trace elements in Clams, Mussels and Shrimps.
Limnol. Oceanogr. 17, 877-884.
- 7.- Betzer B.S. & Yevich P. 1975:
Copper toxicity in Busycon canaliculatum.
Biol. Bull. 148, 16-25.
- 8.- Blackburn 1975.
The relation between the food of the Australian barracouta-
thysites atun and recent fluctuation in fisheries
Aust. J. Mar. Freshwat. Res. 16, 48-56.
- 9.- Bleir E.L. 1973.
Heavy metals.
Marine Poll. Bull., 4, (3), 44.
- 10.- Brooks R.R. & M.G. Rumsby. 1967.
Studies on the uptake of cadmium by oyster, Ostrea sinuata.
Aust. J. Mar. Freshwat. Res. 18, 53-61.
- 11.- Brooks & B.J. Rumsby. 1967.
(APDC-MIBK) Extractions system for determination of trace

elements in saline water by atomic absorption spectrophotometry.

Talanta 14, 806 - 816.

- 12.- Brooks & R.R. Rumsby. 1965
The biogeochemistry of trace elements uptake by some New Zealand bivalves.
Limnol. Oceanogr. 10, 521-8.
- 13.- Bryan. 1971
The effects of heavy metals (other than mercury) on marine- and estuarine organisms.
Proc. R. Soc. (Ser. B) 177, 389-410.
- 14.- Bryan. 1975
The occurrence and Seasonal variation of trace metals in the Scallops pecten maximus and Chlamys opercularis.
J. Mar. Biol. Ass. U.K. 53, 145-166.
- 15.- Calabrese A., Collier R.R. & Nelson D.A. 1973
The toxicity of heavy metals to embryos of the American - - oyster Mercenaria mercenaria, by heavy metals.
Mar. Biol. 18, 162-166.
- 16.- Cannon H.L. & Anderson B.M. 1971.
Environmental geochemistry in health and disease.
Geological Soc. Am. Memoir. 125, 155-177
- 17.- Chislom J.J. Jr. 1970
Paediatric Clinics of North America. 17, 599
- 18.- Chislom J.J. Jr. 1971
Lead poisoning
Scientific American 244, No. 2
- 19.- Coombs T.L. 1974.
The nature of Zinc and copper complexes in the oyster.
Marine Biology 28, 1-10.
- 20.- Craig S. 1970
Toxic ions in bivalves.
J. Am. Ostrop. Ass. 66, 1000-1002.
- 21.- Cunningham & M.R. Tripp. 1975
Factors affecting the accumulation and removal of mercury - from tissues of the American oyster Crassostrea virginica.
Mar. Biology 31, 311-319.

- 22.- Cunningham & M.R. Tripp. 1975
 Accumulation and depuration of mercury in the american oyster
C. Virginica.
 Mar. Biology 20, 14-19
- 23.- Cummings I.M. 1974
 Trace elements in the brain, in the health and in neurological
 disease.
 The scientific basis of medicine. 37
- 24.- Goldwater L.J. 1971
 Mercury in the environment
 Scientific american 224, No. 5.
- 25.- Goldwater L.J. & Claxsen T.W. 1975
 Contaminants and human health.
 D.H.K. Lee, ed. Academic Press, New York, 17-55.
- 26.- Holderness J., Fenwick & Lynch D.L.
 The effect of methyl mercury on the growth of the green al-
 gae, Bulletin of environmental contamination and toxicology-
 13 No. 3.
- 27.- Instituto Nacional de Pesca.
 Subsecretaría de Pesca / S.I.C.
- 28.- Jenkins R.B. 1966.
 Inorganic arsenic and the nervous system.
 Brain, 89: 479
- 29.- Jones M.B. 1975
 Synergistic effects of salinity, temperature and heavy me-
 tals on mortality and osmoregulation in marine and estuari-
 ne isópods (cruatacea).
 Marine Biology 12-20.
- 30.- Leatherland T.M. & Burton J.P. 1974
 The occurrence of some trace metals in coastal organisms - -
 with particular reference of the Salent Region.
 J. Mar. Biol. Ass. 54, 457-468.
- 31.- Loncope W.T. & Lvetscher. 1949
 The use of Bal in the treatment of the injurious effects of
 arsenic, and metallic poisons.
 Ann, Intern. Med. 31, 545.

- 32.- Mackay N.J., Williams & Auty. 1975.
Heavy metals in cultivated oysters from estuaries of New -
South Wales. Aust. J. Mar. Freswat. Res. 26, 31-46.
- 33.- Martin Jhon & Knaver Geroge. 1973.
Elemental composition of plancton
Geochimica et cosmochimica acta, Vol. 37, No. 7.
- 34.- Martin L.M. 1974.
Metals in *Cancer irroratus* (C. decapoda) concentrations --
factors, discriminations factors, correlations.
Marine Biol. 28, 245-251.
- 35.- Martínez de Castro A. Héctor, 1976.
Determinación de mercurio por espectroscopía de absorción -
atómica en sardinas enlatadas.
Tesis, Fac. de Química, U.N.A.M.
- 36.- Mykkanen H.M. 1974.
Glutathione reductasa activity
Bulletin of environmental contamination and toxicology 12, -
No. 1.
- 37.- Oalfsen I.W. & Thompson 1974.
Isolation of heavy metal binding proteins from vertebrates,
Marine Biol. 28, 83-86.
- 38.- Ouw K.H. & Bisby, 1976.
Lead absorption in children residing near a New south Wales.
Bull. of Environmental Contamination and toxicology, 15, --
No. 1.
- 39.- Overnell J. 1975.
The effect of heavy metals on protosynthesis and loss of cell
potassium in two species of marine algae.
Mar, Biol. 29, 99-103.
- 40.- Ratkewsky D.A. & Wilson K.C. 1975.
Mercury in fish in the Derwent Estuary, Tasmania, and its -
relation to the position of the fish in the food chain.
Aust. J. Mar, Freswat. Res. 26, 223-31.
- 41.- Reimer A.A. & Reimer R.D. 1975.
Total mercury in some fish and sellfish along the Mexican -
coast.
Bull. of Environmental and toxicology, 14 No. 1
- 42.- Shultz Baldes M. 1974.
Lead uptake from sea water and food, and lead loss in the -

common mussel.

Marine Biol. 25, 177-193

- 43.- Segar D.A. 1971
The distribution of major and some minor elements in marine animals.
Part 2 ; J. Mar. Biol. Ass. V.K. 51, 131-136
- 44.- Shaw D.M. & Martin. 1973
The elemental composition of plancton geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 37, 1630-1653
- 45.- Sistema Banco Nacional de Crédito Rural, Boletín informativo. Junio, 1976.
- 46.- Stanley M. Pier 1975.
The role of heavy metals in the human health
Texas rep. Biol. Med. 33:1.
- 47.- Syversen L.M. & Syersen G.B. 1975
A simple method for acid extraction of cadmium from tissue.
Bull. of Environment and Toxicology, 13, No. 1.
- 48.- Thorp V. J. & Lake 1974
Toxicity bioassays of cadmium on selected freshwater invertebrates and the interaction of cadmium.
Aust. J. Mar. Freshwat, 25, 97-104.
- 49.- Wood J.M. 1974.
Biological Cycles for toxic elements in the environment.
Science, Vol. 183, 1049-1052.