

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA**

**DETERMINACION CADMIO, COBRE Y PLOMO EN
ESPECIES MARINAS DE LOS OCEANOS ATLANTICO
Y PACIFICO DE GUATEMALA POR TECNICAS
VOLTAMPEROMETRICAS**



INFORME DE TESIS

PRESENTADO POR

EVELYN ROXANA CHUN HO

PARA OPTAR AL TITULO DE

QUIMICO

GUATEMALA, NOVIEMBRE DEL 2000

JUNTA DIRECTIVA

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA
UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA**

DECANA: Licda. Hada Marieta Alvarado Beteta

SECRETARIO: Lic. Oscar Federico Nave Herrera

VOCAL I: Dr. Oscar Manuel Cobar Pinto

VOCAL II: Dr. Rubén Dariel Velásquez Miranda

VOCAL III: Dr. Federico Adolfo Richter Martínez

VOCAL IV: Br. César Alfredo Flores López

VOCAL V: Br. Manuel Aníbal Leal Gómez

DL
06
T(2036)

AGRADECIMIENTO

Agradecimiento muy especial al Licenciado Edvin Ariel Gutiérrez Martínez y al Licenciado Roberto Benavides, por la colaboración y acertada asesoría prestada en este trabajo de Investigación.

A la Dirección General de Energía por brindarme el apoyo Institucional, especialmente a la Licenciada Diana Freire de Nave subdirectora General, en cuya persona se canalizaron todas las gestiones para hacer posible el trabajo de Investigación.

Al personal del Departamento de Asuntos Nucleares por la colaboración que brindaron en la realización de este trabajo.

A la Licenciada Mildred de Mendoza, por su apoyo incondicional.

A las Licenciadas Glenda Rico y Lilian Amiel por los consejos y amistad brindados a mi persona.

A la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos por las sabias enseñanzas recibidas.

A todas las personas que de una u otra forma colaboraron en la realización del presente trabajo de investigación.

DEDICATORIA

- A DIOS** Infinitamente agradecida
- A LA VIRGEN MARIA** Por Guiar mis pasos
- A MIS PADRES** José Victor Chún Pop y Elvira Hó de Chún
Con amor y agradecimiento a sus esfuerzos.
- A MI ESPOSO** Selvin Omar Avendaño Orellana
Por su amor, paciencia y su apoyo
- A MIS HERMANOS** Claudia, Pablo, Allan y Walezka
Con respeto y cariño
- A MIS ABUELITOS** Adelita Ho, con mucho cariño
Papa Chún y Mama Lip (Q.E.P.D.)
Dios los guarde en el cielo
- A MIS SOBRINOS** Juan Pablo, José Francisco, Michelle, Lisa,
Luis Pablo y Jaqueline.
- A MIS PRIMOS** En especial a Karen y Viviana
- A MIS TIOS** En especial a Maria Luisa (Q.E.P.D.)
- A** Mis amigos y Compañeros
- A** Mis suegros, cuñadas y cuñados
- A LA** Universidad de San Carlos de Guatemala
- A LA** Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia
- A LA** Escuela de Química
- A** Mi querido Cobán, Alta Verapaz.

INDICE

I.	RESUMEN	1
II.	INTRODUCCION	3
III.	ANTECEDENTES	4
	ALGUNOS ESTUDIOS RELACIONADOS CON EL FENOMENO DE ACUMULO TOXICO	4
	PLOMO	6
	CADMIO	8
	COBRE	11
	DESCRIPCION DE LAS ESPECIES OBJETO DE ESTUDIO	12
	SOBRE LA TECNICA DE VOLTAMPEROMETRIA	14
IV.	JUSTIFICACION	17
V.	OBJETIVOS	18
VI.	HIPOTESIS	19
VII.	MATERIAL Y METODOS	20
VIII.	RESULTADOS	26
IX.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
X.	CONCLUSIONES	32
XI.	RECOMENDACIONES	33
XII.	REFERENCIAS	34
XIII.	ANEXOS	38

I. RESUMEN

La acumulación de metales tóxicos (cadmio, plomo y cobre) en especies marinas (Pescado y Camarón) es un fenómeno que ha ido avanzando, conforme los niveles de concentración de estos metales se ha incrementado en los mares, debido al aumento de actividades industriales y humanas. En especial en países desarrollados, pero esto no significa que en las costas de Guatemala no se presente éste fenómeno.

En este estudio se determinó mediante la técnica de Voltametría o Polarografía Diferencial de Pulso, la concentración de los metales: Plomo, Cadmio y Cobre, en muestras de pescado y camarón que se consumen o comercializan en Guatemala.

Para realizar el trabajo analítico en esta investigación, se contó con el apoyo institucional de la Dirección General de Energía y para realizar los muestreos, con el apoyo de las bases navales del ejército guatemalteco del Atlántico y del Pacífico. Los muestreos que se realizaron para obtener las muestras de pescado y camarón fueron cuatro; tres en la costa del Pacífico y uno en la costa del Atlántico. A estas muestras se les practicó una serie de tratamientos físicos y químicos para solubilizar los metales plomo, cadmio y cobre, determinándose su cantidad a nivel de trazas, por medio de voltametría o polarografía diferencial de pulso.

Para confirmar la exactitud de las mediciones realizadas en las muestras de pescado y camarón, se evaluaron muestras certificadas por el National Institute of Stándar and Technology NIST; del Departamento de Comercio de los Estados Unidos, así como del Organismo Internacional de Energía Atómica, con las cuales se pudo establecer que existe un bajo porcentaje de error en los valores obtenidos en los análisis de las muestras.

Los patrones y las muestras se trataron exactamente de la misma forma por tener matrices similares y los valores que se obtuvieron para estos patrones fueron muy similares a los que presentan los certificados.

Los resultados obtenidos en las muestras, evidencian la acumulación de los metales cobre y plomo, no así la acumulación de cadmio, el cual únicamente se detectó en una muestra de pescado del puerto de Champerico. No se detectó cadmio en ninguna otra de las muestras analizadas, por lo que se concluye que este no existe en estas especies, en concentraciones peligrosas para la salud humana.

El análisis de la muestra certificada confirmó que el método de Polarografía Diferencial de Pulso permite detectar el cadmio con gran precisión (límite de detección $> 10\text{ppb}$), aunque en ninguna otra muestra más que en la mencionada se haya detectado.

Este es uno de los primeros trabajos de investigación que se realizan en el país utilizando un Polarógrafo Radiometer Copenhagen pol 150, controlado por computadora. En este instrumento se pueden realizar determinaciones de los metales plomo, cobre y cadmio al nivel de trazas (límite de detección de Cobre: 10 ppb, límite de detección de Plomo: 10 ppb, límite de detección de Cadmio: $>10\text{ppb}$) mediante la técnica llamada Polarografía diferencial de Pulso.

Las políticas ambientales deberán enfocarse a una vigilancia marina constante de la contaminación con metales tóxicos. Para efectuar esta vigilancia, es posible utilizar ésta metodología.

II. INTRODUCCION

En la actualidad, las actividades humanas (industria, producción de energía, transporte, explosión demográfica, desechos, etc.) han generado un incremento en la contaminación del planeta y por ende de los océanos. Los cuerpos de agua han sido los más afectados puesto que la mayoría de los productos de la contaminación son descargados como punto final en los océanos.

El fenómeno de Acumulación Tóxica (Acumulo Tóxico) que consiste en concentrar agentes minerales dentro del cuerpo de organismos marinos es el efecto que mayor problemas ha generado. En esta investigación se pretendió cuantificar la acumulación de metales en el tejido de pescado y camarón para establecer una línea base, la cual permita posteriormente establecer los niveles de contaminación en especies marinas de consumo humano de mayor importancia pesquera del país. Este problema se aplica a cualquier especie marina, pero por ser el pescado y el camarón los bioacumuladores que mayormente son consumidos en nuestro país y también el producto de exportación pesquera más común, fue recomendable que fueran estos los que sirvieran de objeto de estudio.

En el país no se cuenta con una norma que especifique los límites aceptables de plomo cadmio y cobre en pescado y camarón, existen únicamente normas internacionales (Española y Codex Alimentarius) que presenta límites máximos aceptables en músculo de pescado y en crustáceos. La norma Guatemalteca COGUANOR que presenta límites para los metales mencionados a excepción del cadmio es la norma NGO 34 131 "Carne y productos cárnicos -Salchichas enlatadas y salchichas a granel-" esta norma se utiliza para comparar los resultados de las muestras en el capítulo de resultados.

Para llevar a cabo este estudio es necesario aplicar una técnica analítica, de alta sensibilidad y reproducibilidad; se realizó el estudio con Voltametría de Redisolución Anódica para análisis cuantitativo de metales a nivel traza cuyos límites de detección oscilan entre las partes por billón (ppb)

Para garantizar los resultados analíticos se utilizaron muestras de referencia de metales traza certificadas por el Organismo Internacional de Energía Atómica -OIEA-

III. ANTECEDENTES

Metales ecotóxicos

Muchos de los metales que se encuentran en bajas concentraciones en el medio ambiente, pueden ser encontrados en concentraciones apreciables en el tejido de animales, superando con creces a los que se encuentran en el medio; llamándose a esto fenómeno de Acumulo Tóxico. Por ejemplo, existen algas marinas que concentran el yodo (elemento muy escaso en las aguas de los océanos) en sus tejidos en cantidades considerables, como para ser explotadas en la industria. Estos efectos son positivos, pero los problemas se dan realmente cuando se detectan las concentraciones de un elemento altamente tóxico, como metales que no son esenciales para el organismo de especies marinas, y que pueden llegar al hombre a través de las cadenas tróficas. (1:24-25)

Algunos estudios relacionados con el fenómeno de acumulo tóxico:

En 1995 se presentaron en el tercer Simposio Centroamericano y del Caribe de Química Analítica, Ambiental y Sanitaria, varios trabajos que demuestran que el fenómeno de acumulo tóxico en especies marinas esta abarcando varios lugares del continente, por lo que las Universidades y muchas instituciones que velan por el ambiente han realizado estudios, algunos de los cuales se citan a continuación:

D. Gregori, Delgado, Pinochet, (Estudio de Postgrado de la Universidad Católica de Valparaiso) realizaron un estudio en las costas de Chile titulado "Tratamiento de muestras de origen Marino para el análisis de metales Traza", en el cual se trabajó con muestras de moluscos y sedimentos para determinar un sin numero de metales traza mediante el uso de las técnicas de Voltametría de Redisolución Anódica, y la de Absorción Atómica con Horno de grafito. Otro estudio realizado por los autores anteriores se denomina "Aseguramiento de la Calidad analítica en el análisis de Cadmio, Cobre, Plomo y Mercurio en muestras de Moluscos Bivalvos", en el cual también se realizaron análisis con diferentes técnicas para tener un patrón de comparación y establecer metodologías analíticas confiables para el análisis de estos metales en matrices de moluscos bivalvos las que actualmente son aplicadas en estudios ambientales a lo largo de la costa de Chile. Las técnicas utilizadas fueron:

Voltimetría de Redisolución Anódica, análisis por activación de neutrones y la espectroscopia de absorción atómica. (2: 6-7)

El estudio realizado por L. Alvarez, C. Herrera y S. Bravo de Maroto, que se titula "Contenido de Plomo y Cadmio en Harinas de Fauna acompañante del Camarón en aguas territoriales Costarricenses", dicho estudio se hizo sobre un total de 20 harinas obtenidas a partir de FACA (peces de 25 y 15 cm, moluscos crustáceos y otros), así como en muestras de camarón rosado y camarón blanco. Los análisis se realizaron mediante Voltimetría de despojo anódico con pulso diferencial encontrándose una recuperación entre el 90 y 100 % de los metales y una buena reproducibilidad. (2:34).

Se menciona también el trabajo de M. Barquero, D. Gómez, S. Bravo y R. Blanco titulado "Desarrollo y Validación de un método Voltamperométrico para determinar Plomo y Cadmio a nivel de Trazas en Pescado". Los mismos autores presentan un trabajo titulado "Metodología para toma y tratamiento de muestras de pescado de exportación para la determinación Voltamperométrica de Plomo y Cadmio al nivel de trazas", aquí se mencionan las precauciones y cuidados que se deben tener en el muestreo, transporte, homogeneización, almacenamiento, digestión y medición de las muestras para evitar la contaminación de las mismas, mencionando que su trabajo lo realizaron bajo criterio de los protocolos LAET 0001 METODO PARA LAVAR EQUIPO PARA ANALISIS DE TRAZAS, y LAET 0003 METODO PARA HACER UN MUESTREO Y MINERALIZAR PESCADO FRESCO PARA EL ANALISIS VOLTAMPEROMETRICO DE PLOMO Y CADMIO. Esta metodología se llevo a cabo en el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), Universidad de Costa Rica. (2:35, 36-37)

Metales ecotóxicos objeto de estudio:

Es importante considerar las cantidades de plomo cadmio y cobre en el ambiente; es decir en aire, agua y suelo porque debido a distintos mecanismos, por ejemplo ciclo del agua, parte del plomo, cadmio y cobre que se encuentra en aire suelo y agua van a depositarse en los mares y es ésta la principal fuente de contaminación del agua del mar; donde viven los peces y los camarones que acumulan éstos metales en las diferentes partes de su organismo. En éste estudio se utilizó la parte comestible de los mencionados alimentos por ser la vía de ingestión en el organismo humano.

PLOMO:

El plomo es un elemento no esencial para la vida, pero existe en todos los tejidos y órganos. En el agua el plomo puede precipitar como carbonato tornándose inerte químicamente y difícil de incorporar a los tejidos de los organismos.

El plomo es un componente natural de la corteza terrestre y se encuentra en una concentración promedio de 16 mg/kg. Esta presente en diversos minerales, siendo el principal de ellos la Galena (sulfuro de plomo). La mayoría de los países tienen depósitos de plomo de una clase o de otra. El plomo se ha usado ampliamente durante muchos siglos, y en múltiples lugares se ha producido algún tipo de contaminación ambiental como resultado de su uso; en trabajos de minería o del empleo de productos elaborados con plomo, encontrándose presente en el aire, en alimentos, en el agua, el suelo el polvo y la nieve. El plomo en el ambiente existe enteramente en forma inorgánica, pero pueden aparecer pequeñas cantidades de plomo orgánico como efecto residual del uso de gasolina con plomo y de procesos naturales de alquilación que produce compuestos de plomo metílico.

El plomo se utiliza para una gran diversidad de propósitos incluyendo la fabricación de acumuladores ácidos, calafateo, revestimiento de cables, soldadura, etc. En la actualidad, se está aconsejando dejar de emplear plomo como material de techado y de tuberías para trabajos de riego.(3)

Presencia de Plomo en el agua

Según OMS, se ha calculado que el contenido de plomo natural en el agua de ríos y lagos de todo el mundo es de 1 a 10 $\mu\text{g/L}$. Se han registrado valores más altos en los casos que ha producido una contaminación a partir de fuentes industriales.

El valor permitido de plomo por la OMS para agua potable es de 0.05 mg/L. Ingestas de agua con valores de 0.3 mg/l diarios, conllevan a una intoxicación con plomo.

Aguas con cargas antropológicas pueden presentar cantidades de plomo 2-3 $\mu\text{g/L}$ que en muchas ocasiones se convierten en un fuerte veneno para peces, especialmente en aguas suaves. (3)

Presencia de plomo en alimentos

El plomo se encuentra presente en una gran variedad de alimentos, algunos de estos son: los productos lácteos y el vino. Se calcula que las ingestas diarias fluctúan entre menos de 100 o más de 500 μg de plomo, siendo el promedio a nivel mundial para adultos es de 200 $\mu\text{g}/\text{día}$, en niños de 1 - 5 años de edad ingieren 90 μg al día. (3: 63)

Presencia de plomo en aire:

Debido a las emisiones de los vehículos motorizados el nivel promedio en el aire es de 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y si se deposita en el suelo se registran niveles de 2 g/kg. hasta niveles de 10 g/kg. La mayor parte del plomo presente en el aire se encuentra en forma de finas partículas cuando se inhalan solo un 20 a 60 % llegarán a depositarse en el sistema respiratorio. (4:5-6)

Efectos sobre la Salud

El plomo en dosis altas constituye un veneno metabólico general y acumulativo. En 1972 un comité de expertos de la FAO/OMS recomendó que la ingesta máxima de plomo no debía exceder de 3 mg/semana (0.05 mg/kg de peso corporal).

Algunos síntomas de envenenamiento producido por plomo son cansancio, disturbios renales, languidez, trastornos abdominales, irritabilidad, anemia, sabor metálico en la boca, pérdida de habilidades motoras y del habla y encefalopatía crónica. Presenta una elevada toxicidad en organismos acuáticos, con efectos acumulativos en los animales y humanos y llega a causar la temible enfermedad del saturnismo, enfermedad del sistema nervioso, registrada en Roma entre las personas acomodadas; pues esto se debía a la utilización de tuberías de plomo en las residencias señoriales.

La absorción de plomo se da a nivel gastrointestinal o por las vías respiratorias. Los adultos absorben un 10% de lo ingerido, mientras que los niños un 40%. En el organismo compete con el calcio (sustitución a nivel óseo) y en caso de deficiencia de hierro, aumenta su absorción.

Se distribuye en los tejidos blandos, epitelio tubular del riñón e hígado, pasando luego a los huesos, dientes y pelo, un 95 % de la carga corporal del metal está en los huesos y muy poco en el cerebro, cuando las concentraciones son muy altas se encuentra circulante en los eritrocitos y en el plasma. El Plomo se acumula en el organismo por así decirlo en un compartimento amplio de renovación lenta y en otro más pequeño donde la renovación es más rápida. Anatómicamente, el compartimento más grande se localiza en los huesos y la cantidad de plomo aumenta durante toda la vida. El compartimento menor corresponde a los tejidos blandos e incluye la sangre. Los niveles de plomo en tejidos blandos y en la sangre se elevan hasta comienzos de la edad adulta y a partir de entonces se modifican un poco. (4: 5-6) (5:785)

Una ingesta de 0.6 mg no produce efecto alguno, 2.5 mg durante cuatro años es tóxico y 3.5 mg diarios, produce efectos en pocos meses, la deposición no se da lo suficientemente rápido y no se protegen los tejidos blandos. (6:729-731)

CADMIO:

Es un metal no esencial para la vida. En aguas dulces está íntimamente asociado a materia coloidal como cloruro de cadmio y sulfato de cadmio (CdCl_2 y CdSO_4). Las fuentes de cadmio en el agua son procedentes del lavado de los suelos agrícolas, minería e industria, así como desechos municipales. (7)

El Cadmio es elemento químico de número atómico 48, peso 112.3 que se presenta como un metal azul-plateado, tiene un punto de fusión de 321°C y un punto de Ebullición de 765°C , el cadmio se volatiliza en vacío a una temperatura de 160°C . Cuando el cadmio es vaporizado los vapores de él son emanados a la atmósfera por diferentes tratamientos térmicos, tales como rostizado y bronceado de compuestos con cadmio, en el refundido de algunos óxidos en el acero, y en la incineración de algunos compuestos conteniendo cadmio.

Los minerales que contienen cadmio se encuentran en partes específicas del mundo; prácticamente todos los minerales del cinc contienen pequeñas cantidades de cadmio. La forma en que se encuentra el mineral de cadmio es la Greenockita (CdS , sulfuro de cadmio). La producción de cadmio comenzó lentamente a fines del siglo

pasado. Su valor ha cobrado interés durante este siglo, debido a que es un contaminante del ambiente encontrándose en el aire, los alimentos y el suelo (8: 25-26) (9: 53 -57)

Presencia de cadmio en agua:

Las aguas no contaminadas contienen menos de 1 $\mu\text{g/l}$, siendo permitido solamente 0.005 $\mu\text{g/l}$ para el agua potable. Por tal razón se indica que las aguas que contengan más de este valor están sujetas a algún tipo de contaminación industrial (metalúrgica, cerámica Pinturas, etc.).

(6:746)

Presencia de Cadmio en alimentos

La mayoría de los productos alimenticios contienen trazas de cadmio. Cultivos que son regados con aguas contaminadas, o bien tratados con fertilizantes fosfatados pueden tener mayores concentraciones como puede ocurrir también en la carne de animales que se alimentan de pastos contaminados. Los riñones e hígado de estos animales concentran el cadmio. Los mariscos también tienden a acumular este metal. La ingesta de cadmio de 10 a 90 $\mu\text{g Cd/día}$ es lo que mayormente se ha detectado en personas que se han contaminado (6: 748)

Cadmio en el aire:

Los niveles de cadmio en el aire son bajos en relación con los que se encuentran en alimentos. La fracción de las partículas que contienen cadmio y que son depositadas y retenidas en los pulmones varían dependiendo del tamaño de las mismas, habiéndose estimado una acumulación promedio del 25 % para toda la gama de partículas que existen en el aire. Se estima en aglomeraciones urbanas una concentración de 0.001 - 0.008 $\mu\text{g/m}^3$

El cadmio se encuentra presente en el tabaco, un cigarrillo contiene normalmente, de 1 a 2 μg . Parte de este metal será inhalado al fumar, probablemente el 50% del cadmio contenido en los cigarrillos quedará depositado en los pulmones. El cadmio se encuentra en una concentración de 0.1 - 0.5 $\mu\text{g/m}^3$ a la vecindad de fabricas que utilizan cadmio en sus procesos, algunas de estas pueden ser las manufactureras de plásticos, de pigmentos, fabricas manufactureras de baterías Cd-Ni. (6: 747)

Efectos del cadmio en la Salud:

Uno de los efectos del cadmio es que es un veneno altamente riesgoso para los humanos. Eleva la presión de la sangre, produce daño en los riñones, destrucción en el tejido testicular, y destrucción de las células rojas de la sangre. Su acción fisiológica tiene las mismas reacciones químicas que las del cinc. Específicamente el cadmio puede reemplazar al cinc en algunas enzimas. Con ello se puede lograr una alteración en la estereoestructura de la enzima y perjudicar la actividad catalítica. (10: 183-184)

Un comité mixto de FAO/OMS recomendó que la ingesta semanal de cadmio no debe exceder de 0.5 mg/persona. El cadmio absorbido ingresa en la corriente sanguínea y se concentra en ciertas partes del cuerpo humano, especialmente en el hígado como en los riñones que sirven como depósito de cadmio.

La toxicidad del cadmio ha dado como resultado el brote de la enfermedad denominada "Itai-Itai", que es una enfermedad en la que se produce deformidades en los huesos. Esta enfermedad fue provocada por la contaminación con cadmio que procedía de las minas de este metal localizadas en Japón y que afectaron las fuentes de agua para consumo, así como los sembradíos de arroz, éste último fue consumido por una población de Japón, en la cual se observó la enfermedad. Se detectó a través de las autopsias realizadas a cinco de las víctimas, severas descalcificaciones en los huesos y una extraordinaria acumulación de Cadmio y zinc. (10: 212)

Las inhalaciones de cadmio en forma de vapores, óxidos y sales producen bronquitis lo que puede ser seguido por un efisema pulmonar. Dosis únicas de cadmio comprendidas entre 15 y 90 mg producen intoxicaciones agudas, si sobrepasa los 500 mg se producen intoxicaciones mortales. (11:208-215) (6: 748)

COBRE:

Fuentes:

El cobre y sus compuestos están presentes en el ambiente, y por eso se encuentran con frecuencia en las aguas superficiales. Los compuestos que forman el cobre en el agua dependerán del pH y de la concentración de carbonatos presentes. El cobre en solución imparte al agua un color y sabor desagradable.

El contenido de cobre en los suelos depende de diferentes factores, como la geología de la zona, la proximidad a zonas industriales, el uso de fertilizantes y fungicidas utilizados en la agricultura.

Se ha encontrado concentraciones de cobre en los fertilizantes de base inorgánica que fluctúan entre 0.01 y 0.05 mg/g. La cantidad de cobre en los alimentos variará según sea el contenido de cobre en el suelo de donde provienen. Alimentos como legumbres, la harina, derivados de la leche y la carne normalmente tienen un contenido menor de 0.01 mg/g. Los niveles de cobre en el agua potable normalmente varían entre 0.01 y 0.05 mg/L. Es permitido 1 mg/L en agua para beber, ya que 2 mg/L de Cu da al agua sabor metálico y en concentraciones de 5 mg/L el agua se hace no ingerible (12: sn)

El cobre en la Salud:

El cobre es un elemento esencial en el metabolismo humano y desempeña un papel importante en la formación de eritrocitos, en la liberación del hierro en los tejidos y en el desarrollo de los huesos, sistema nervioso central y tejido conjuntivo. Generalmente se combina con proteínas, siendo la melatonina una proteína almacenadora de cobre.

En el hombre la ingestión de dosis excesivas de cobre da lugar a una irritación de las mucosas, daño hepático y renal e irritación del sistema nervioso central seguido de depresión. Pudiera ocurrir una irritación gastrointestinal grave y posibles cambios necróticos en los riñones y en el hígado. Sin embargo el envenenamiento con cobre es raro en el hombre y en los mamíferos superiores.

La concentración de 0.027 mg/L de cobre pueden ser tóxicas para algunos insectos acuáticos. En los peces es capaz crear una coagulación de la mucosidad branquial, ya que se deposita en las agallas imposibilitando el intercambio gaseoso. (7: 7) (12:sn)

los productos pesqueros en el país han alcanzado durante el período 1970-1981 valores entre 3.5 millones y 13 millones de quetzales aproximadamente.

La producción pesquera del país depende en un noventa por ciento del camarón de mar, sin embargo, en la actualidad como consecuencia de una inadecuada administración los rendimientos han disminuido considerablemente.

La acuicultura surge como una alternativa para una nueva estrategia mundial de administración de los recursos acuáticos. Dentro de la rama de producción agropecuaria destaca el cultivo del camarón de mar siendo las principales especies *Panaeus vannamei* (camarón blanco) y *P. stylirostris* (camarón azul). (16: 3)

PESCADO:

Las variedades o especies del pescado que se captura en las costas del Pacífico guatemalteco son bastante variables: Mojarra, Lobinas, Berrugata; cabe mencionar que estas mismas especies se mantienen en la costa Atlántica, siendo la más común la mojarra.

Pescado Berrugata:

Menticirrhus Panamensis, pez marino con hábitos demersales.

Aspectos biológicos:

Talla máxima: 75.0 cm

Peso máximo: 4.0 Kg

Procesamiento: fresco, entero y fileteado.

Captura durante todo el año sin reglamentación. (17)

Mojarra:

Diapterus aureolus

Familia Gerreidae

Nombre popular Mojarra (golden mojarra)

Color: plateado, dorso grisáceo aletas amarillentas

Rango: El Salvador hasta Perú

Habitat: habita fondos arenosos y parches arenosos dentro de áreas rocosas; incursiona en aguas de baja salinidad. Su talla es de alrededor de 25 cm y es comestible.

Peruvian Mojarra, color general plateado con visos amarillos la prolactilidad de la boca le permite alimentarse de pequeños invertebrados. (18) (19: 60,62)

SOBRE LA TECNICA DE VOLTAMPEROMETRIA

POLAROGRAFIA CLASICA

Desarrollada por Heyrousy (1922), la técnica estudia curvas de corriente promedio y de potencial a potencial de electrodo constante. (Esto es la base para estudiar la polarografía moderna).

Este método de electroanálisis se basa en la interpretación de la curva de intensidad de corriente vs. Potencial obtenida aplicando una diferencia de potencial, regularmente creciente, a una solución que contenga la o las sustancias susceptibles de ser oxidadas o reducidas por electrólisis con dos electrodos de tipo apropiado. Uno de los electrodos (electrodo de referencia) mantiene un potencial constante durante el paso de la corriente mientras que el otro electrodo (indicador o polarizable) varía según la tensión de electrólisis. El electrodo polarizable mejor adaptado a la polarografía es el de gota de mercurio. (20)

POLAROGRAFIA DE PULSO

La polarografía de pulso, sirve como método analítico de metales al nivel de trazas, donde es necesario aumentar la sensibilidad del método. El límite de determinación de la polarografía clásica viene dado principalmente por la corriente de carga cuyo valor depende del potencial y que es a un potencial de -1.0 v, de la misma magnitud que la corriente faradaica para una concentración de la sustancia electroactiva del orden de 10^{-5} Molar. (Ver anexo No. 1) (20)

METODOS DE PULSO:

En la Polarografía Normal de Pulso, el potencial base E_i , se ajusta al valor en el que no ocurre la reacción de electrodo. En el intervalo de potenciales en el cual se registra la curva corriente/potencial la magnitud de los pulsos aumenta. Un incremento de energía

en cada gota tiene una duración de pulsos de 5-100 ms y se aplica en la última fase de la vida de la gota T.

En la Polarografía Diferencial de Pulso, el potencial base, E_i , aumenta con un incremento en cada gota. Al potencial base E_i , se sobrepone un pequeño pulso, E_p de 5-50 mV que se aplica en la última fase de la vida de la gota. La curva corriente/potencial corresponde a la derivación de la curva en la Polarografía Normal de Pulso.

En la Polarografía Diferencial normal de Pulso se aplican dos dobles pulsos, que están separados de un tiempo t_d , en la última fase de la vida de la gota. La curva corriente/potencial iguala la en Polarografía diferencial de pulso.

En Voltametría de Onda Cuadrada, se sobrepone al potencial continuo que aumenta linealmente con el tiempo, una onda cuadrada de pequeña amplitud de 1 a 20 mV. La curva corriente/potencial iguala la curva en polarografía diferencial de pulso. (Ver anexo No. 2)

La corriente faradaica, medida en polarografía clásica, es una corriente estacionaria que permanece constante al potencial aplicado. Por el contrario, la corriente faradaica en polarografía de pulso, es una corriente de transición que depende del tiempo t , medido desde el comienzo del pulso. (20)

LA CURVA POLAROGRAFICA

Los métodos de electroanálisis se basan en la interpretación de la curva de intensidad de corriente-potencial obtenida aplicando una diferencia de potencial, regularmente creciente, a una solución que contenga la o las sustancias susceptibles de ser oxidadas o reducidas por electrólisis con dos electrodos de tipo apropiado. La curva polarográfica se obtiene trazando la curva de la intensidad de corriente en función de la tensión aplicada. En el caso en que existan varias sustancias oxidables o reductoras, se obtienen varias ondulaciones que terminan en un trazo llano o meseta. La altura H de este último trazo es proporcional a la concentración y el potencial de semionda $H/2$ es característico del ion considerado.

Para la determinación se disponen de varios métodos. En el método de la curva de calibración se realiza la curva con soluciones de concentración conocida, en las mismas condiciones polarográficas que para las muestras a analizar. Se busca entonces directamente el contenido sobre la curva a partir de las alturas del trazo llano o meseta.

En el método de Adición conocida, después de la determinación de la altura de la meseta del elemento en la muestra, se añade una cantidad determinada del elemento en estándar y se mide la altura de la nueva meseta. El contenido desconocido se determina entonces por simple proporción. (20).

IV. JUSTIFICACION

La contaminación del planeta y por ello la de los océanos ha creado la necesidad de una cultura de rescate para dichos ecosistemas, por lo que el Químico forma un eslabón importante en esta cultura.

El estudio se enfocó a las especies marinas como el pescado y camarón (Lobina, Berrugata, Mojarra y camarón Jumbo y Chacalín) puesto que en Guatemala estas especies son parte de la dieta de los guatemaltecos y además un producto de exportación que tiene mucha importancia en la economía del país.

El determinar las concentraciones de los metales ecotóxicos cadmio, cobre y plomo en dichas especies marinas contribuirá a que se tenga un estudio de impacto ambiental en los océanos así como la referencia de una técnica sensible y precisa para la determinación de metales a nivel de trazas en matrices orgánicas o material de origen orgánico.

Este trabajo determinó la concentración de metales ecotóxicos (cadmio, cobre y plomo) para contar con un diagnóstico preliminar de bioacumulación, que permita posteriormente, establecer niveles de contaminación. También esta información servirá para tener estándares de control de calidad en los productos de exportación así como un patrón comparativo entre las normas y regulaciones de los países importadores donde se destinan los productos de exportación marina de Guatemala.

V. OBJETIVOS

General :

Determinar la concentración de algunos metales ecotóxicos (cadmio, cobre y plomo) en especies marinas de los océanos Atlántico y Pacífico de Guatemala utilizando técnicas Voltamperométricas.

Específicos:

- 1.- Determinar la acumulación de cadmio, cobre y plomo en muestras de camarón y pescado (camarón jumbo y chacalín, pescado berrugata, lobina y mojarra) de los océanos Atlántico y Pacífico guatemaltecos, mediante Voltametría de redisolución anódica.
2. - Determinar la concentración de cadmio, cobre y plomo en muestras de referencia de metales traza certificadas por el Organismo Internacional de Energía Atómica OIEA, para validar los resultados obtenidos en el Laboratorio de Aplicaciones Nucleares de la Dirección General de Energía del Ministerio de Energía y Minas.

VI. HIPOTESIS:

Existe acumulación de metales ecotóxicos plomo, cobre y cadmio en las especies marinas, pescado y camarón obtenidas en las aguas costeras del pacífico y atlántico del territorio Guatemalteco.

VII. MATERIALES Y METODOS

UNIVERSO DE TRABAJO

- * Camarón y pescado provenientes de distintos puntos de muestreo de los océanos Atlántico y Pacífico del territorio guatemalteco. (camarón jumbo y chacalín, pescado atun, mojarra y berrugata)

A. MEDIOS

Recursos Humanos:

Br. Evelyn Roxana Chún Hó (Investigador)
Lic. Edvin Ariel Gutiérrez Martínez (Asesor)
Lic. José Roberto Benavides Soza (Asesor)

Recursos Institucionales:

- Laboratorio de Contaminación Radiactiva Ambiental, Depto. de Aplicaciones Nucleares Dirección General de Energía, Ministerio de Energía y Minas.
- Biblioteca de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Biblioteca del Centro de Estudios del Mar y Acuicultura de la Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Biblioteca de la Universidad del Valle de Guatemala.

Recursos Materiales:

*Material y equipo de laboratorio:

Campana de Extracción de gases POLON

Campana de Flujo laminar EACI ENVIRCO

Polarografo Radiometer MDE 150 con electrodo de gota de mercurio (HMD)

Equipo de desmineralización de agua NANOPURE UV Barnstead modelo 7331

Plancha de Calentamiento con agitación magnética.

Pipeta automática de 100 microlitros

Pulverizador FRITSCH tipo 02.102

***Cristalería:**

Balones aforados de 100 mL

Balones aforados de 50 mL

Beakers de 100 mL

Beakers de 2000 mL

Vidrios de reloj de 10 cm de diámetro

***Reactivos:**

Acido nítrico suprapur

Acido perclórico suprapur

Peróxido de hidrógeno suprapur

Agua suprapur

Titrisoles de plomo, cadmio y cobre

B. PROCEDIMIENTO:

Recolección de Muestras:

Se seleccionaron por conveniencia 3 puntos de muestreo para el océano Pacífico los cuales fueron: (ver mapa No.1)

Punto 1 Las Lisas, Latitud: 13°50.00' Longitud: 90°23.28'

Punto 2 Champérico, Latitud: 14°05.99' Longitud: 91°50.06'

Punto 3 Ocós, Latitud: 14°28.46' Longitud: 92°12.23'

Para el océano Atlántico se seleccionó por conveniencia únicamente un punto debido a que la costa atlántica del país es muy pequeña y ese punto es el más representativo: (ver mapa No. 2)

Bahía de Amatique, Latitud 15°52.00' N Longitud: 88°41.00' W

Se realizaron 3 muestreos en las costas del pacífico obteniéndose las muestras de pescado y camarón según la posibilidad de pesca, los muestreos se realizaron de la siguiente manera:

PRIMERO: Durante el primer muestreo se recolectaron muestras de camarón en los puertos de Ocos, Las Lisas y Champérico, y solamente en éste último pescado.

SEGUNDO: Durante el segundo muestreo se obtuvo pescado y camarón en las Lisas y en Ocos en Champérico solo se logro colectar pescado.

TERCERO: En el tercer muestreo se colectaron muestras de pescado y camarón solo en las Lisas y Ocos.

CUARTO: Para la costa del Atlántico (Bahía de Amatique) solo se tiene 1 muestreo y en él se colecto, únicamente pescado.

Las muestras de pescado y camarón fueron recolectadas mediante el uso de atarrayas manipuladas por pescadores del lugar, y fueron transportadas al laboratorio en bolsas plásticas en hieleras con su respectiva cantidad de hielo para la conservación de las muestras, y luego se almacenaron en refrigeración a 10 grados centígrados.

Tratamiento de la muestra:

Según especificaciones del manual de tratamientos de muestras para análisis de metales traza realizado por: Queirolo Fabricio, Stegen Susana. "Análisis de elementos Inorgánicos a nivel Traza. Facultad de Ciencias. Universidad Católica del Norte Chile", la preparación de las muestras se realizará de la siguiente manera:

Se utilizó el músculo, los huesos y exoesqueleto de las especies, pescado y camarón respectivamente. Mediante el uso de un cuchillo plástico se efectuó un corte longitudinal profundo en el pescado eliminando solamente las vísceras y utilizando el resto para el siguiente tratamiento, al camarón únicamente se le eliminó la cabeza y la cola para proseguir con el tratamiento.

Se colocaron las muestras ya tratadas en recipientes de vidrio debidamente lavados (procedimiento de lavado para eliminar trazas) e identificados y se colocaron en un

horno a una temperatura de 110° C durante 10 horas o más hasta llegar a un peso constante. Se pesaron las muestras secas (Aproximadamente 3 pescados por muestreo y entre 10 y 12 de camarones por muestreo) y luego se pulverizaron en un pulverizador Fristch para homogeneizar las harinas, las cuales fueron pesadas y luego fueron almacenadas en frascos plásticos limpios y herméticos, los cuales fueron introducidos en bolsas plásticas con cierre hermético tipo Ziploc.

Mineralización de las muestras:

El proceso de mineralización se llevó a cabo en recipientes de vidrio, beakers de 100 ml con tapaderas de vidrio de reloj perfectamente lavados. Se pesaron 0.3000 g de muestra y se trataron con la mezcla de ácidos nítrico y perclórico en relación 4:1. La solución se dejó reaccionar por 3 horas en frío y luego se trató por 8 horas en estufa a temperatura de 70 a 200° C. Al obtener un residuo completamente blanco, se disolvió en 10 a 20 mL de agua desmineralizada y se almacenó en frascos de polietileno transparentes que posteriormente fueron colocados en refrigeración, para su posterior análisis. (21 sn)

Determinación de cobre, cadmio y plomo en matrices orgánicas:

El cobre, cadmio y plomo se determinan cuantitativamente por el método electroquímico Voltametría Diferencial de Pulso con Redisolución Anódica (DPASV) Durante la electrólisis de los metales Cu (II), Cd (II) y Pb (II) en solución, éstos son reducidos y amalgamados sobre una gota de mercurio colgante. La determinación se realiza con un barrido de potencial en la dirección del ánodo. Estos metales amalgamados sobre la gota de mercurio se redisuelven en su forma iónica y la corriente resultante de la redisolución es proporcional a la concentración de los iones metálicos en la solución.

PARTE EXPERIMENTAL

A) INSTRUMENTACION:

Las mediciones electroquímicas se realizaron con un equipo formado por un polarografo Radiometer MDE 150 con electrodo de gota de mercurio (HMD) y con sistema de agitación magnética y sistema de purga para la solución a analizar con nitrógeno gaseoso de pureza 99.9 %.

B) CONDICIONES DE OPERACIÓN:

Equipo: Stand Radiometer MDE 150

Método: ASV/CV

Presión de nitrógeno: 1 bar

Parámetros de la celda electrolítica:

_ Electrodo HMDE

_ Agitación de 400 rpm

_ Tiempo de purga 400 seg

_ Tiempo de electrólisis de 45 seg/90 seg/120seg

_ Tiempo de equilibrio 10 seg

_ Crecimiento de gota 0.5/1.0 seg

_ Técnica Voltametría Diferencial de Pulso con Redisolución Anódica DPASV

_ Rango de Voltajes de -1200 mV/-400 mV

_ Amplitud de pulso +50 mV

_ Rangos de corriente mínima 1 nA/máxima 100 mA. (22: sn)

Reactivos y soluciones:

El electrólito de soporte se preparó con 0.02 ml de HClO₄ 70 % suprapur y 10 ml de agua desionizada suprapur obtenida del equipo de desmineralización NANOPURE UV Barnstead Modelo D7331.

Las soluciones estándares o patrones de referencia requeridas para el análisis de Cu, Cd y Pb fueron preparadas a partir de patrones Titrisol 1000 mg/L. Los ácidos nítrico y perclórico utilizados en los procesos de mineralización de las muestras son de grado analítico "suprapur".

Los materiales de vidrio y los frascos de polietileno fueron escrupulosamente lavados con detergente ("Extrán") libre de fosfatos para desengrase de los mismos. Los metales contaminantes fueron limpiados con ácido nítrico p.a y agua suprapur. Finalmente se practicó un último lavado con una solución 1:10 de ácido nítrico suprapur y agua desmineralizada suprapur. Las operaciones anteriores fueron desarrolladas en un laboratorio limpio, adecuado con campanas de flujo laminar para evitar cualquier contaminación de la muestra y asegurar los resultados, se indica también que para realizar toda la operación de análisis se mantuvieron las buenas prácticas de laboratorio como el uso de guantes y la toma de precauciones al manejar los reactivos. (21: sn)

Adiciones Estándares:

1. La celda electrolítica se llenó con 10 ml de agua desmineralizada y se introdujo una cantidad conocida de electrolito de soporte (ácido perclórico), así como una alícuota la muestra problema en el rango de 1000 a 10000 microlitros; se midió la corriente en nano-Amperios (altura medida h) correspondientes a Cu, Cd y Pb en la muestra. A continuación se adiciona una cantidad conocida de solución patrón de Pb, Cd y Cu y se miden las alturas (h) de los picos correspondientes.
2. Se realizaron las adiciones estándares utilizando una solución patrón de 1ppm para cadmio y plomo y 10 ppm para cobre, según fue necesario, dependiendo de la concentración del analito en la muestra (h del analito). Se adicionó un volumen de patrón del metal de interés de concentración conocida hasta duplicar la señal de corriente generada por la muestra (altura medida).
3. Se adicionó un volumen de patrón del metal de interés hasta triplicar la señal de corriente generada por la muestra y se volvió a medir la altura.
4. El análisis se realizó a través del Software Tracer Master 5 que utiliza el Polarografo, al momento de realizar cada medición, a través de la curva de las adiciones estándares. El análisis que realiza el Software se hace por proporción ya que la concentración es directamente proporcional a la altura. (22: sn)

VIII. RESULTADOS

1. COMPROBACION DE LA EXACTITUD DEL METODO UTILIZADO PARA LA DETERMINACIÓN VOLTAMPEROMETRICA DE PLOMO CADMIO Y COBRE EN PESCADO Y CAMARON

Para verificar la exactitud del método se analizaron dos muestras certificadas, una identificada Oyster Tissue 1566a del National Institute of Standard and Technology NIST y la otra identificada como Fish Homogenate MA-A-2 del Organismo Internacional de Energía Atómica OIEA. Las muestras certificadas se analizaron por triplicado (ver anexos Tabla 7) y el promedio se reporta en las siguientes tablas:

TABLA Ia

METAL ANALIZADO	MUESTRA CERTIFICADA	CONCENTRACIÓN CERTIFICADA DEL METAL "NIST" EN ppm	CONCENTRACION 8 DEL METAL DETECTADO EN ppm	% de ERROR
Cadmio	Oyster Tissue	3.50	3.40 +/-0.147	-2.857
Plomo	Oyster Tissue	0.48	0.51 +/-0.009	+6.250
Cobre	Oyster Tissue	63.0	58.31 +/-3.877	-7.444

TABLA Ib

METAL ANALIZADO	MUESTRA CERTIFICADA	CONCENTRACIÓN CERTIFICADA DEL METAL "OIEA" EN ppm	CONCENTRACION 8 DEL METAL DETECTADO EN ppm	% de ERROR
Plomo	Fish Homogenate	0.58	0.57 +/- 0.013	-1.724
Cobre	Fish Homogenate	4.00	3.54 +/- 0.044	-11.500

Los resultados de las muestras se presentan en las siguientes tablas, los valores que en ellas se presentan son el promedio del análisis por triplicado, de cada una de las muestras, y el valor se encuentra corregido con el porcentaje de error de cada muestra certificada según la matriz con la que se trabajó. (ver anexos: tablas de repeticiones)

2. DETERMINACION DE COBRE CADMIO Y PLOMO EN MUESTRAS DE CAMARON

TABLA II. (Ver tabla 4, tabla 5 y tabla 6 de repeticiones en anexos)

LUGAR DE MUESTREO	CONCENTRACION MEDIA DE PLOMO mg/L (ppm)	CONCENTRACION MEDIA DE COBRE mg/L (ppm)	CONCENTRACION DE CADMIO mg/L (ppm)
Las Lisas	0.037 +/-0.010	2.320 +/- 0.035	NC
Ocós	0.391 +/-0.003	*NC	NC
Las Lisas	0.806 +/-0.082	3.853 +/- 0.342	NC
Ocós	1.082 +/-0.056	7.899 +/- 0.340	NC
Champérico	0.108 +/-0.007	9.692 +/- 0.480	NC
Ocós	0.420 +/-0.013	*NC	NC
Las Lisas	0.235 +/-0.029	3.547 +/-0.056	NC

Límites máximos permisibles según Norma Coguanor para Carne y Productos Cárnicos –Salchichas a granel y Salchichas enlatadas- NGO 34 131:

**Plomo: 5 ppm,
Cobre: 10 ppm**

Límites máximos permisibles según Norma Española para productos de pesca (Moluscos y Crustáceos):

**Plomo: 5 ppm
Cobre: 20 ppm
Cadmio: 1 ppm**

Factores de corrección utilizados para cada muestra según el metal analizado:

**Plomo: -6.250
Cobre: +7.444
Cadmio: No aplica**

3. DETERMINACION DE PLOMO CADMIO Y COBRE EN MUESTRAS DE PESCADO

TABLA III (Ver tabla 4, tabla 5 y tabla 6 de repeticiones en anexos)

LUGAR DE MUESTREO	CONCENTRACION MEDIA DE PLOMO mg/L (ppm)	CONCENTRACION MEDIA DE COBRE mg/L (ppm)	CONCENTRACION MEDIA DE CADMIO mg/L (ppm)
Las Lisas	0.680 +/-0.011	3.822 +/- 0.184	NC
Ocós	0.234 +/-0.006	2.883 +/- 0.200	NC
Ocós	0.010 +/-0.001	6.687 +/- 0.769	NC
Champérico	0.490 +/-0.054	3.994 +/- 0.272	NC
Las Lisas	0.765 +/-0.032	3.480 +/- 0.132	NC
Champérico	1.173 +/-0.011	NC	0.091 +/-0.001
Bahía de Amatique	0.138 +/-0.015	NC	NC

Límites máximos permisibles según Norma Coguanor para Carne y Productos Cárnicos –Salchichas a granel y Salchichas enlatadas- NGO 34 131:

**Plomo: 5 ppm,
Cobre: 10 ppm**

Límites máximos permisibles según Norma Española para productos de pesca (Moluscos y Crustáceos):

**Plomo: 3 ppm
Cobre: 20 ppm
Cadmio: 1 ppm**

Factores de corrección utilizados para cada muestra según el metal analizado:

**Plomo: +1.724
Cobre: +11.5
Cadmio: No aplica**

Los límites que presenta el CODEX Alimentarius, aún se encuentran bajo revisión por lo cual no se colocan para la comparación de los resultados obtenidos tanto en muestras de pescado como de camarón.

Las muestras certificadas y las muestras de pescado y camarón se trabajaron con las mismas condiciones de peso y volumen para su análisis voltamperométrico.

IX. DISCUSION DE RESULTADOS

EVALUACION DE MUESTRAS CERTIFICADAS

En el análisis de metales a nivel de trazas, los porcentajes de error son generalmente altos debido a la poca cantidad de analito que se encuentra en las muestras de matrices orgánicas, y a la dificultad de extraer cuantitativamente el metal de la matriz.

Los resultados obtenidos para las muestras de pescado y camarón fueron corregidos utilizando los porcentajes de error obtenidos en el análisis Voltamperométrico de las muestras certificadas. Para realizar las mineralizaciones de las muestras certificadas y las muestras objeto de estudio, se mantuvieron las mismas condiciones de operación, la misma temperatura de mineralización, es decir se mineralizaron al mismo tiempo en un plancha de calentamiento con la misma cantidad de ácidos.

Para realizar los análisis de las muestras certificadas y las muestras objeto de estudio, se tuvieron en cuenta varios factores que garantizaron la exactitud de los resultados, estos factores fueron: La Temperatura de mineralización; ya que un cambio brusco en ésta, hubiese dado lugar a pérdidas por evaporación; condiciones ambientales como temperatura y humedad del laboratorio donde se realizan las mediciones y las buenas prácticas de laboratorio para un análisis en el ámbito de trazas.

DETERMINACION DE LA CONTAMINACION DE PLOMO CADMIO Y COBRE EN MUESTRAS DE PESCADO Y CAMARON

PLOMO

De acuerdo con los límites máximos permisibles indicados por la normativa Española para alimentos, los niveles de plomo en pescado no presentan ningún riesgo para la salud del consumidor, pero si se comparan los resultados con el anteproyecto de norma "Proyecto de niveles máximos para el plomo" presentado por el Codex Alimentarius que todavía se encuentra en fase de revisión (Ver Tabla 2 de anexos), las muestras de pescado estarían afectando la salud del consumidor; si éstas se ingirieran con mucha frecuencia, esto se observa en las muestras de pescado de todos los puntos de muestreo.

En la determinación de plomo en muestras de camarón tomadas en la misma fecha en diferentes puntos de muestreo, el valor obtenido varía considerablemente; por ejemplo en Ocosingo en comparación con Champerico y Las Lisas (ver tabla II), ya que el valor de plomo es más alto en Ocosingo que en los otros puntos de muestreo.

Con respecto a la determinación de plomo en pescado, se puede observar que los valores mas altos se obtuvieron en muestras tomadas en Champerico y presentan un valor de 1.170 ppm, el cual se considera bastante alto, aunque Las Lisas también presenta valores relativamente altos.

COBRE

Las concentraciones para cobre en las muestras de pescado y camarón comparadas entre los mismos lugares de muestreo en diferentes fechas, no presentan diferencia manteniendo una concentración constante, durante los tres muestreos para cada punto.

De acuerdo a los valores determinados en las muestras tanto de pescado como de camarón éstas se encuentran dentro de los límites aceptables para consumo humano.

CADMIO

Según las tablas II y III, los resultados para concentración de cadmio en muestras de pescado y camarón obtenidas en los océanos Atlántico y pacífico, solamente se detectó un valor de 0.091 microgramos por gramo en una muestra obtenida en el punto de muestreo correspondiente a Champerico en el Océano Pacífico.

Esto indica que este elemento se encuentra en concentraciones por debajo de los límites mínimos de detección del sistema de medición voltamperométrico utilizado en este estudio. Por lo que puede inferirse que con relación al cobre y plomo, este elemento se encuentra en niveles más bajos y por lo tanto no existen fuentes de contaminación de este elemento en el territorio nacional.

En el Océano Atlántico solo se efectuó un muestreo y únicamente se obtuvo pescado por lo que los resultados no son representativos, como los de la costa del Pacífico, en la muestra de pescado que se obtuvo, se detectó plomo como único metal ecotóxico presente. La no presencia de cobre y cadmio posiblemente se debe a poca concentración de estos metales en las aguas y el pescado no fue capaz de acumularlo.

Cabe indicar que en esta investigación se trabajó con la parte comestible de cada una de las especies pescado y camarón, desechándose sus vísceras, por lo que es posible que parte de los metales ecotóxicos hayan sido eliminados con ellas puesto que metales como el cadmio se acumulan en hígado y riñones de los seres que tienden a acumularlo.

X. CONCLUSIONES:

1. No se cuenta con una Norma Nacional que especifique límites de metales tóxicos en especies marinas, por esta razón se comparan los resultados con la norma Guatemalteca de CARNE Y PRODUCTOS CARNICOS Salchichas a granel y Salchichas enlatadas NGO 34 131, por ser una norma nacional obligatoria que presenta límites para estos metales a excepción del cadmio, y por ser de matriz semejante (producto cárnico alimenticio), y de acuerdo con ella los valores obtenidos de plomo y cobre en muestras de pescado y camarón se encuentran dentro de los límites aceptables.
2. Según la Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR), cuando en el país no se cuenta con una normativa específica, se puede hacer referencia a la normativa internacional, por lo que en esta investigación se compararon los resultados obtenidos de los metales plomo, cobre y cadmio en pescado y camarón con la Norma Española para Productos de Pesca (Pescado y Crustáceos), comprobándose que los mismos se encuentran dentro de los límites aceptables para consumo humano de esta norma.
3. También se consultó el anteproyecto de norma del CODEX Alimentarius, para pescado y camarón, comprobándose que los límites obtenidos de plomo en pescado no cumplen con los especificados en dicho anteproyecto.
4. Los valores más altos de plomo detectados, tanto en pescado como en camarón, se presentan en los puertos de Ocós y Champerico.
5. Los valores más altos de Cobre detectados tanto en pescado como en camarón se presentan en los puertos de Ocós y Champerico.

XI. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda controlar las vertientes a los mares independientemente de los resultados aquí obtenidos, además es adecuado estudiar aguas, cieno y peces simultáneamente, para de esta forma tener una buena correlación del problema en estudio.
2. Se recomienda a las instituciones involucradas con el ambiente marino a apoyar la realización periódica de monitoreos marinos a fin de mantener una vigilancia de las costas Guatemaltecas para prevenir posibles focos de contaminación tanto por metales tóxicos así como cualquier otro tipo de contaminante.

XII. REFERENCIAS

- 1 ROESCH PALOMO, R.R. 1998 Determinación de algunos metales Ecotóxicos y hábitos alimenticios del Caracol *Pomacea* sp. del Lago de Amatitlán. Guatemala 73 p. Tesis Lic. en Acuicultura. Universidad de San Carlos de Guatemala CEMA.
- 2 III SIMPOSIO CENTROAMERICANO Y DEL CARIBE. Química Analítica, Ambiental y Sanitaria (QAAS). 1995. RESUMENES. San José Costa Rica International Association of Environmental Analytical Chemistry. 47p.
- 3 GUIAS PARA LA CALIDAD DEL AGUA POTABLE 1995 2da. ed. Ginebra. ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD vol. 2. 195p
- 4 CRITERIOS DE SALUD AMBIENTAL 3 PLOMO. 1979 Mexico D.F. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. 169p.
- 5 GOODMAN L. GILMAN A. 1989 7a. Edición. Bogotá. Editorial Panamericana . 1641p.
- 6 CALABUIG, J. A. 1991. Medicina Legal y toxicología. 4a. edición. Barcelona España 1062p.
- 7 ALVAREZ RANGEL, N. 1995. Análisis Multielemental por Reflexión Total de Rayos x en Tejido Muscular de Lobina *micropterus salmoides* (lacepade) y Guapote *cichlasoma managuense* (gunter) en la Laguna de Chichoj Alta Verapaz. Guatemala 71 p. Tesis Licda. en Biología. Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia.

- 8 KNESSE A. V. et. al. 1976 Costo de la Contaminación. Argentina. Ediciones Marymar. 138p.
- 9 ROWE, W. 1983. Evaluation Methods for enviromental Standars. Boca Ratón Florida. CRC Press. 282p
- 10 STANLEY. E. M. 1994. Enviromental Chemistry. Sixth Edition. United States of America. Lewis Publisher.
- 11 OEHME, F. 1978. Toxicity of heavy metal in the enviroment. New York. Marcel Dekker Inc. USA. 516p (Part. I)
- 12 FAO/OMS. 1978. Higiene del Pescado y los Mariscos. Ginebra. s.n. 60p.
- 13 BARNES R D. 1977. Zoología de Invertebrados. Traducción Otten Waelden. 3ra. Edición. México Editorial Interamericana 826 p.
- 14 LISTADO DE FINCAS CAMARONERAS REGISTRADAS. 1988. Dirección Técnica de Pesca y Acuicultura DITEPESCA 85p
- 15 ORTIZ, R. 1988. Comunicación Personal de Maricultura del Pacífico. S. A.
- 16 LOPEZ GALVEZ, I. C. 1986. Influencia de la Turbidez y Salinidad en la Distribución y la Abundancia de *Postlaurus* de *Pen Azus* spp en el Canal Chiquimulilla Iztapa Escuintla. Guatemala. 40 p Tesis Licda. en Biología Universidad de San Carlos de Guatemala . Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia.

- 17 CATALOGO DE PECES MEXICANOS. 1976. Secretaría de Industria y Comercio.
Instituto Nacional de Pesca. México 462p.
- 18 PECES DE MAR. Guía de la Naturaleza Blume. 1990. Barcelona España.
Impresión Gaybaon Grafic. S. A. 286p.
- 19 ORELLANA AMADOR, J. J. 1985 Peces de el Salvador : Peces Marino de los
Cobanos.División de parques Nacionales y Vida Silvestre del Salvador.
New York. Fundación Sigma. 132p.
- 20 VALENTA, P. 1996. Documento Técnico. Determinación Electroanalítica de
Metales Traza. Costa Rica. Centro Electroquímica Universidad de Costa
Rica. 240p
- 21 STEGEN, S. et.al. 1996. Documento Técnico Análisis Elemental de Elementos
Inorgánicos a nivel de trazas . Chile. Universidad Católica del Norte
Antofagasta. s.n.
- 22 TRACE MASTER 5 AND POL 150 USER'S MANUAL. France. Printed by
Radiometer Analytical S. A. s.n. Radiometer Copenhagen.
- 23 MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACION. 1986. Manual de
Legislación para la inspección de calidad de alimentos, mariscos y
derivados. Madrid, España. Dirección General de Políticas Alimentarias.
C12 48p.

- 24 PESCADO Y DERIVADOS. 1987 MINISTERIO DE SANIDAD Y CONSUMO Subsecretaria de Sanidad y Consumo Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria SC. Madrid España. Colección El Código Alimentario Español y su Desarrollo Normativo. Volumen No. IV. Capitulo XII 30 p.
- 25 PROYECTO DE NIVELES MAXIMOS PARA EL PLOMO (PREPARADO EN DINAMARCA).CX/FAC 99/19 1999. Comisión del Codex Alimentarius. Comité del Codex sobre Aditivos Alimentarios y Contaminantes de los Alimentos. Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Organización Mundial de la Salud. Roma. 7P
- 26 DOCUMENTO DE EXAMEN SOBRE CADMIO.CX/FAC 99/19 1999. Comisión del Codex Alimentarius. Comité del Codex sobre Aditivos Alimentarios y Contaminantes de los Alimentos. Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Organización Mundial de la Salud. Roma. 10p.
- 27 NORMA PARA CARNE Y PRODUCTOS CARNICOS Salchichas a granel y salchichas enlatadas, NGO 34 131. Comisión Guatemalteca de Normas COGUANOR. publicada el 6 de abril de 1982.

IX. ANEXOS

ANEXO No.1

Tabla 1 Límites para impurezas metálicas.
Norma COGUANOR NGO 34 131 (27)

CONTAMINANTE	LMP (mg/kg)
Arsénico	1.0
Plomo	5.0
Cobre	10
Zinc	50.0
Estaño	250.0

Tabla 2 Anteproyecto de niveles Máximos de Plomo (24: 5-6) Codex Alimentarius

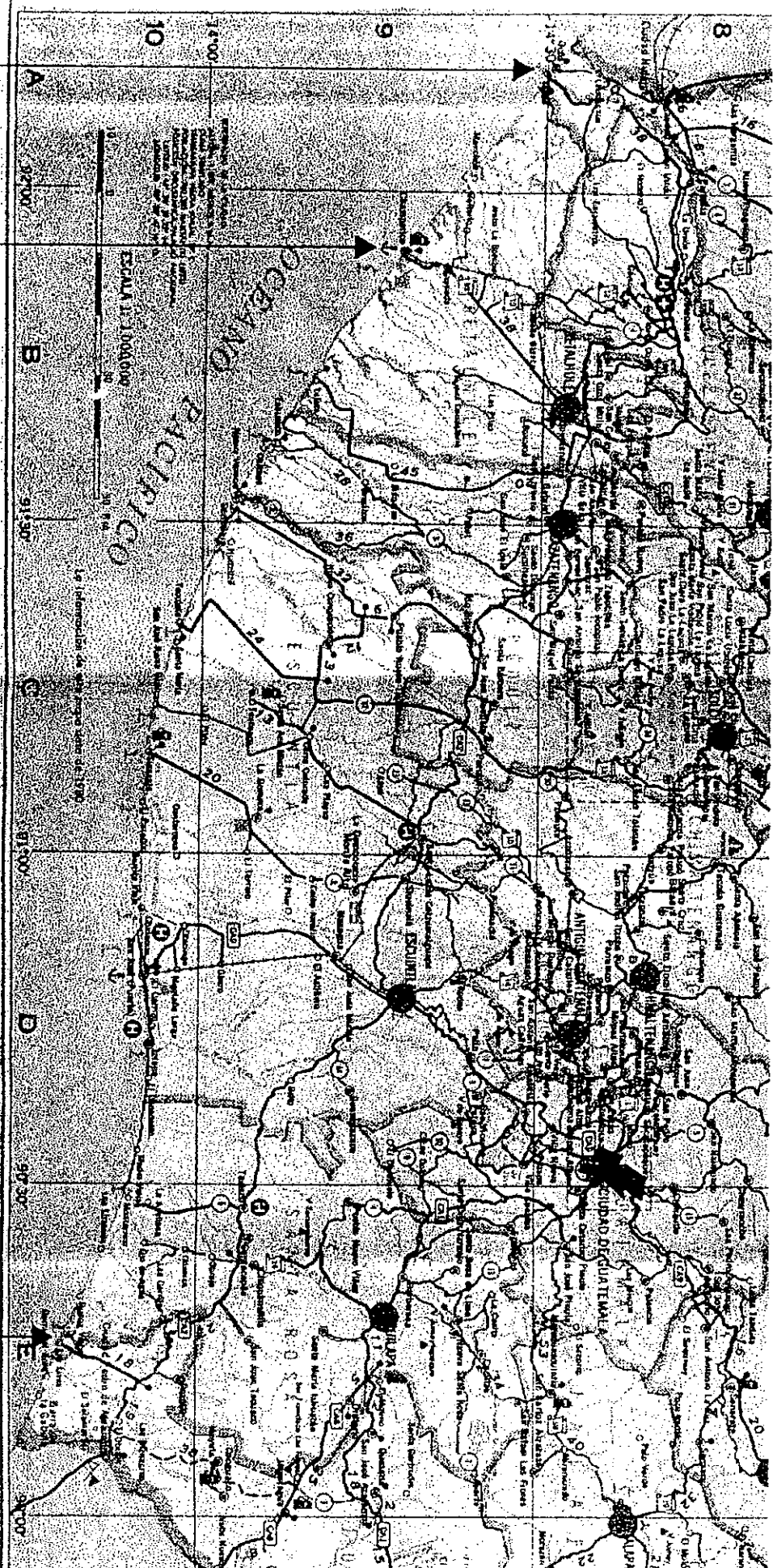
ALIMENTO	NIVEL MAXIMO (NM) mg/Kg.	MARGEN DE VARIACIÓN DE LA INGESTION DIARIA (g)	MARGEN DE VARIACION DE PLOMO µg/Kg.	EXPOSICION TIPICA µg/día	*IDMT µg/día
Pescado (músculo)	0.2	10-50 (30)	0.03-05 (0.1)	3	6
Crustáceos	1.0	0-5 (2)	0.05-3	1	2

* IDMT = Ingestión diaria máxima Tóxica

Tabla 3 Cadmio presente en los alimentos (26: 9-10) Codex Alimentarius

ALIMENTO	NIVEL MAXIMO (NM) mg/Kg.	MARGEN DE VARIACIÓN DE LA INGESTION DIARIA (g)	MARGEN DE VARIACION DE CADMIO µg/Kg. Nivel típico	EXPOSICION TIPICA µg/día	*IDMT µg/día
Pescado (músculo)	-	10-50 (30)	0-0.05	0.6	-
Crustáceos	0.5	0-10 (5)	0-2 (crustáceos moluscos: 0.25)	0.8	1.5

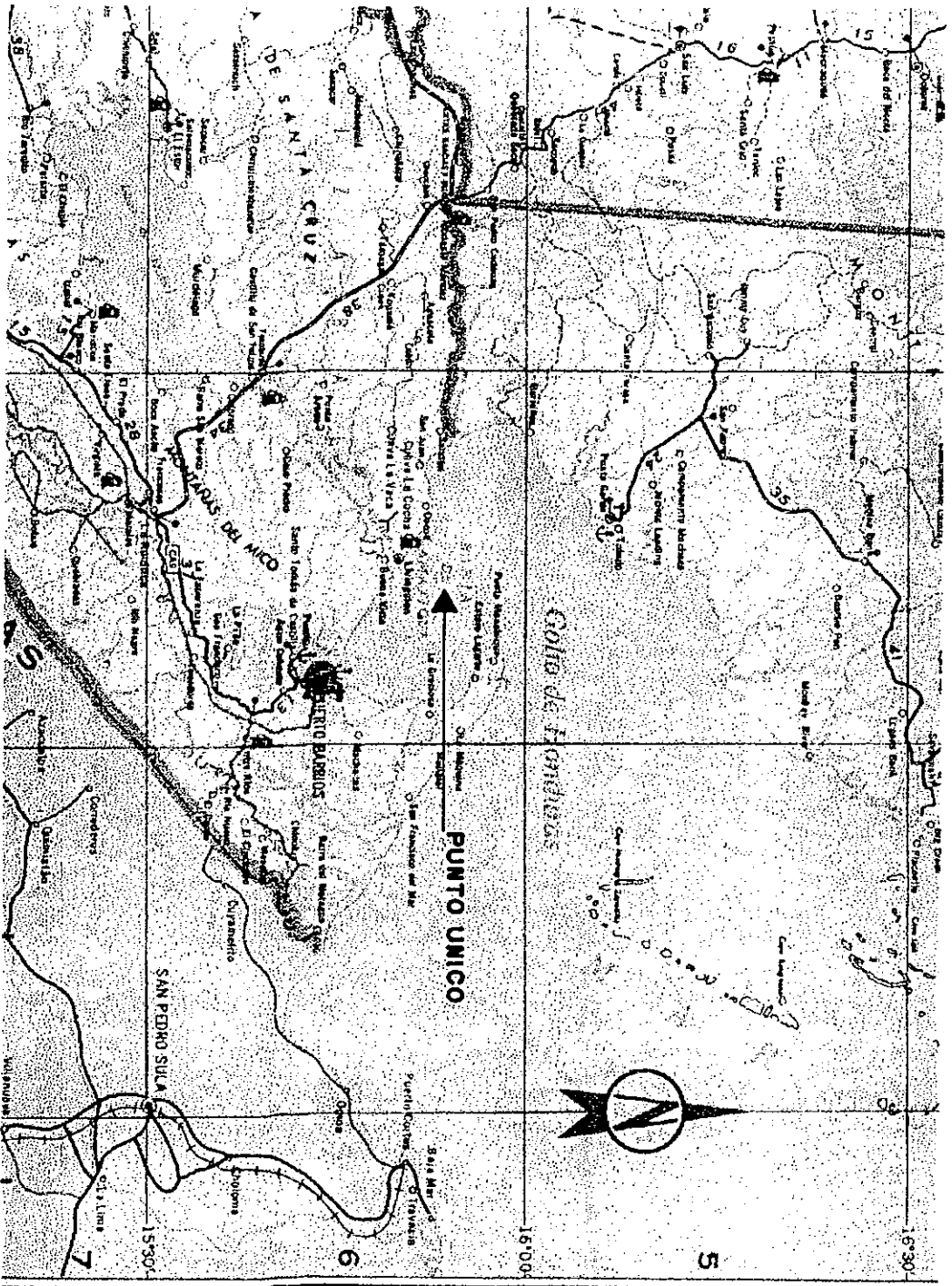
* IDMT = Ingestión diaria máxima Tóxica



PUNTO 3 PUNTO 2

PUNTO 1

MAPA No. 2

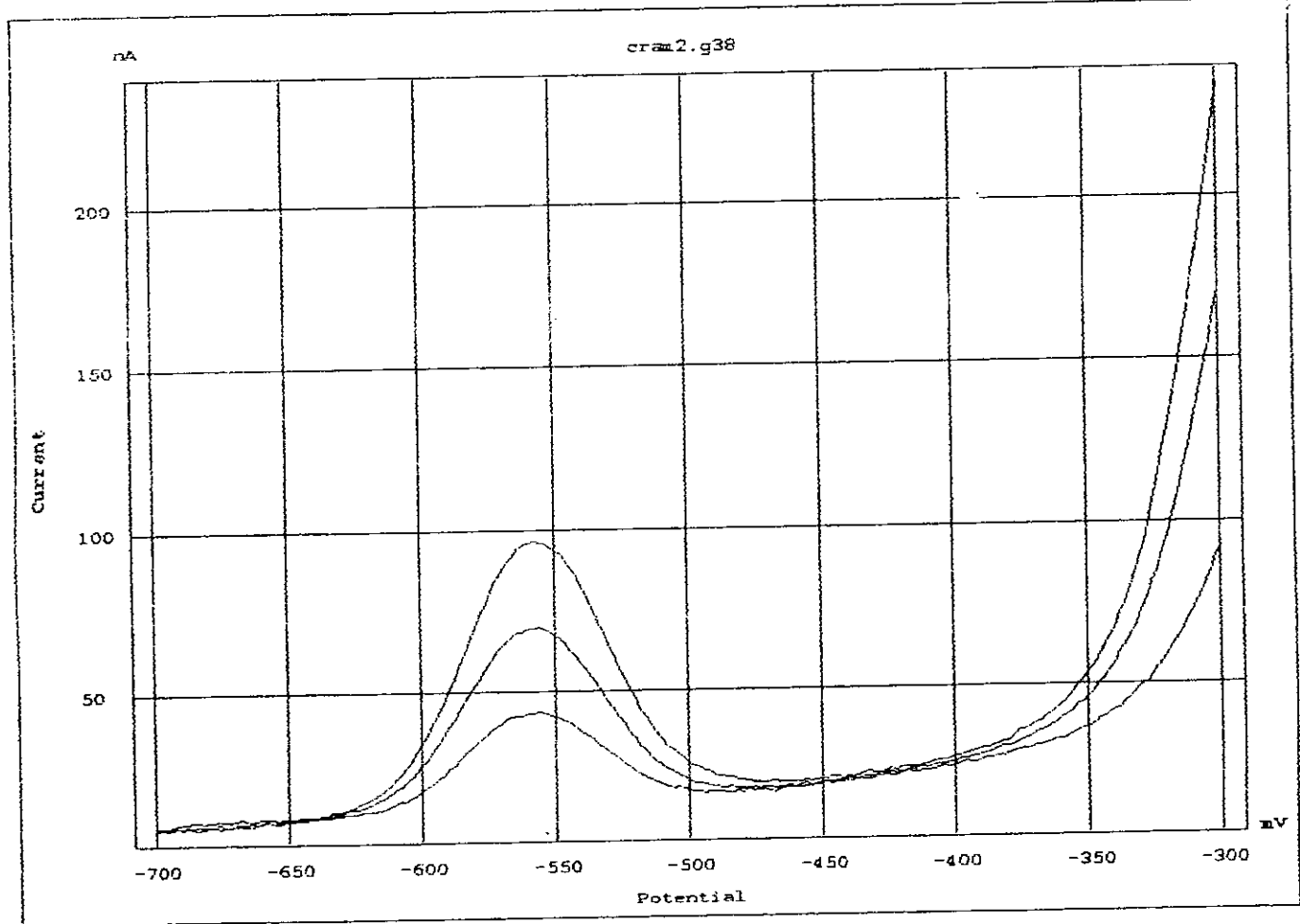


CURVAS DE CALIBRACION DE MUESTRAS CERTIFICADAS Y UNA MUESTRA
DETERMINADA

Fish Homogenate Cobre**CALCULATION DATA**

Calculation method	Standard additions
Number of additions	2
Sample curve	cram2.g38
Addition curve N° 1	cram2.g40
Addition curve N° 2	cram2.g41
Sample quantity	0.418 g
Add. volume	90 μ l
Volume after dilution	17.999 mL
Test volume in cell	1 mL
Result unit	ppm

Fish Homogenate Cobre



TYPICAL POINTS

- CRAM2.G38

Peak n	Element	E.entered	E.found	Slope
1	Cu	-532 mV	-556 mV	0.714 nA/mV

- CRAM2.G40

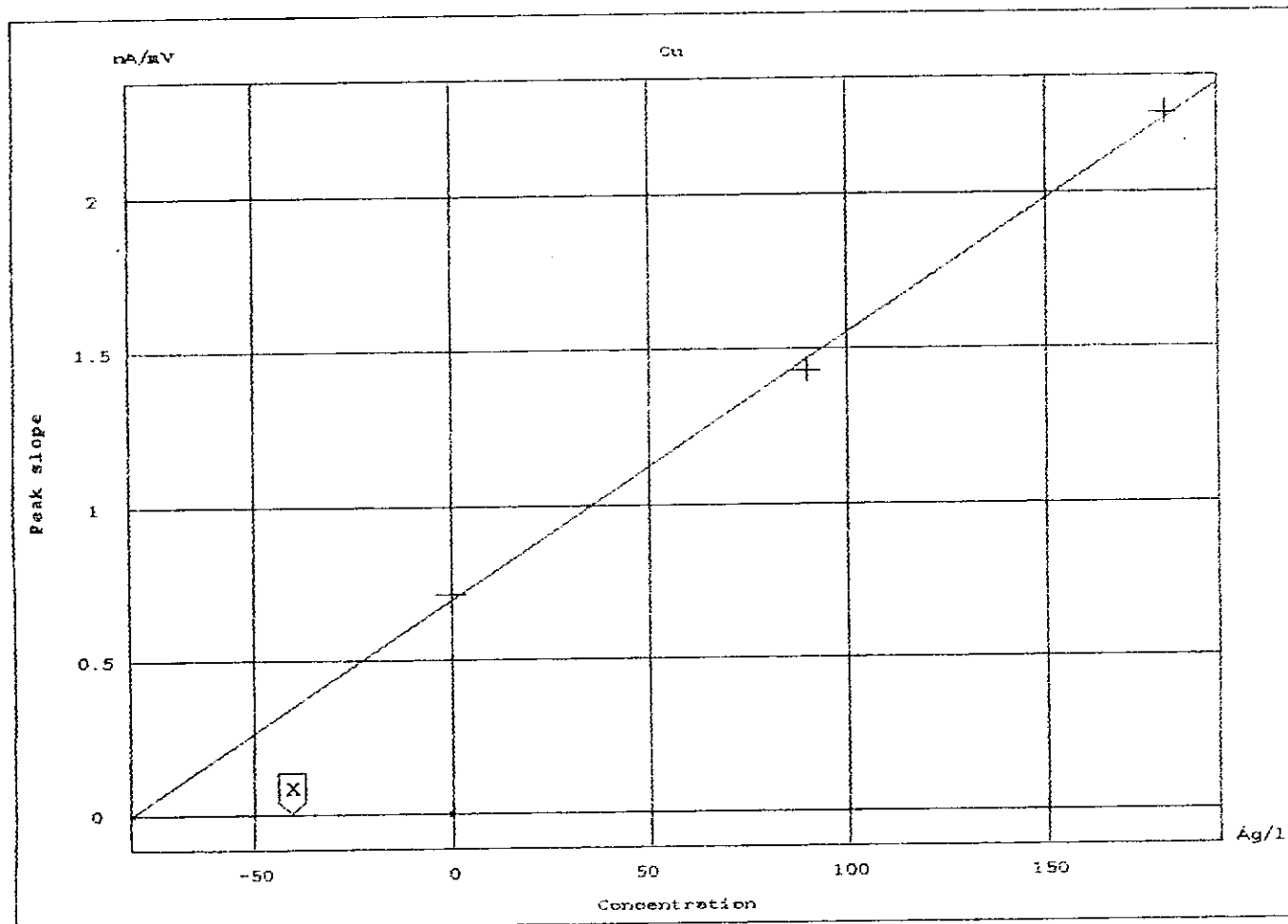
Peak n	Element	E.entered	E.found	Slope
1	Cu	532 mV	556 mV	1.110 nA/mV

• CRAM2.G41

Peak n	Element	E.entered	E.found	Slope
1	Cu	-532 mV	-556 mV	1.914 nA/mV

ADDITION CURVE

• CU



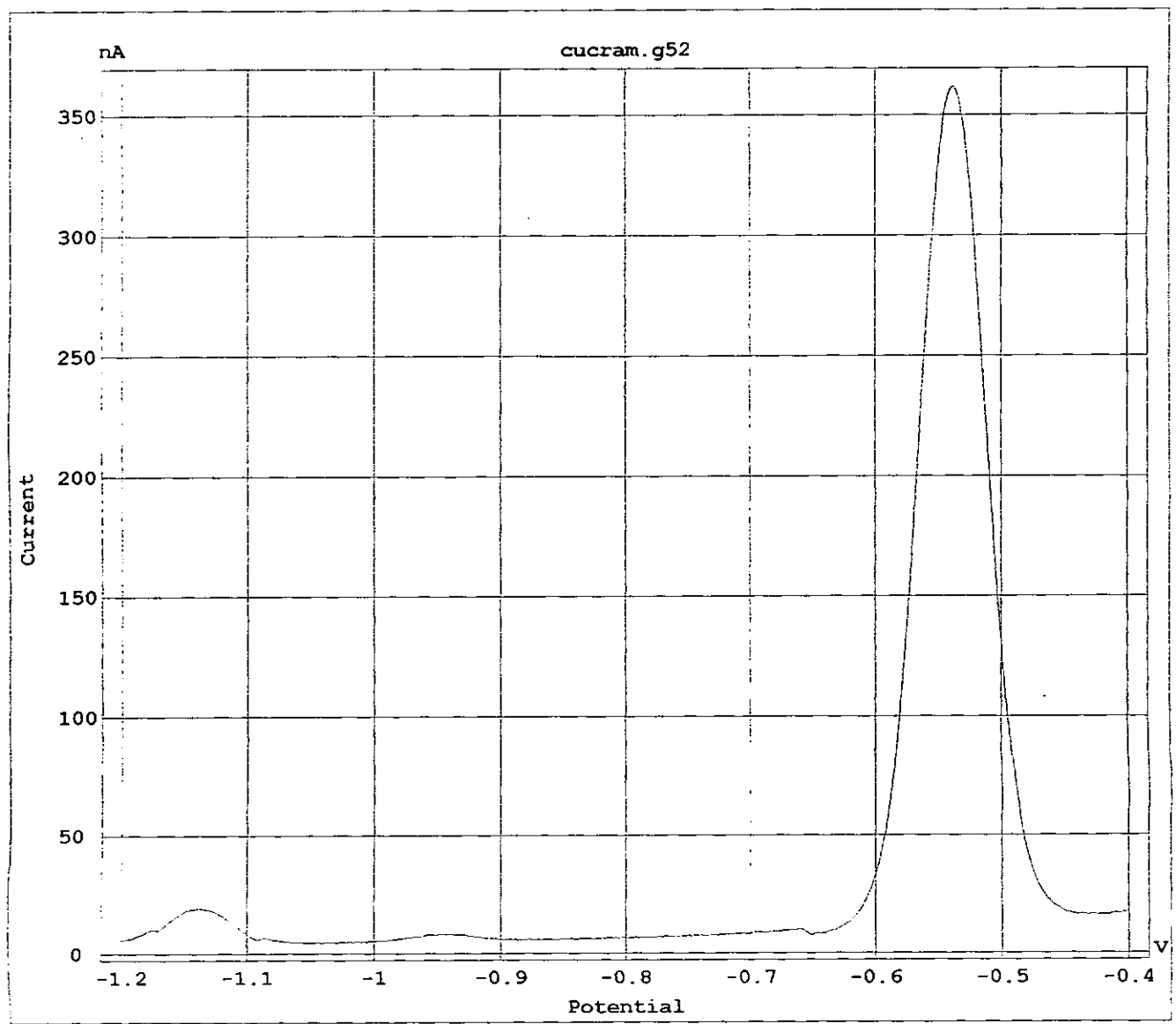
	Curve	Concentration	Wave H.
Sample curve	cram2.g38	---	0.714 nA/mV
Addition curve N: 1	cram2.g40	9.000e+001 Ag/l	1.428 nA/mV
Addition curve N: 2	cram2.g41	1.800e+002 Ag/l	2.258 nA/mV

Type of equation	$Y = A * X + B$
Coefficient A	8.579e-003 nA/mV/Ag/l
Coefficient B	6.945e-001 nA/mV
Linear corr. coeff.	0.999
X	80.9479 Ag/l

CALCULATION RESULTS

Element	Result	E.entered	E.found	Wave H.
Cu	3.486 ppm	-532 mV	-556 mV	0.714 nA/mV

Oyster Tissue



Oyster Tissue

TYPICAL POINTS

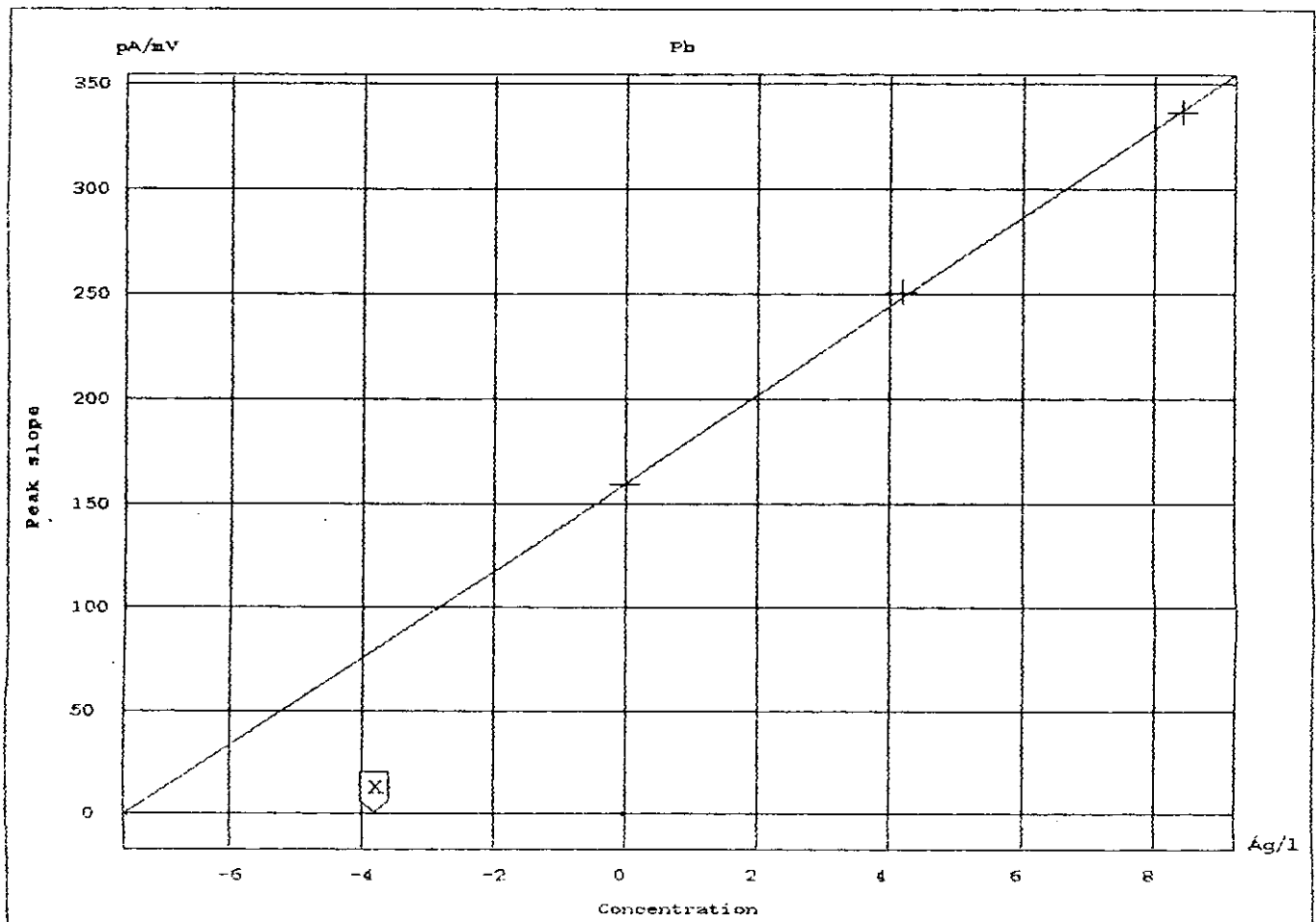
- CUCRAM.G52

Peak n	Element	E.entered	E.found	Slope
1	Cd	-1103 mV	-1136 mV	0.380 nA/mV
2	Cu	-524 mV	-538 mV	8.253 nA/mV

Oyster Tissue plomo

ADDITION CURVE

• PB



	Curve	Concentration	Wave H.
Sample curve	cram2.g31	---	159.287 pA/mV
Addition curve N ₁	cram2.g32	4.202e+000 Ag/l	250.726 pA/mV
Addition curve N ₂	cram2.g33	8.403e+000 Ag/l	336.765 pA/mV

Coefficient B	1.602e+002 pA/mV
Linear corr. coeff.	1.000
X	7.58464 Åg/l

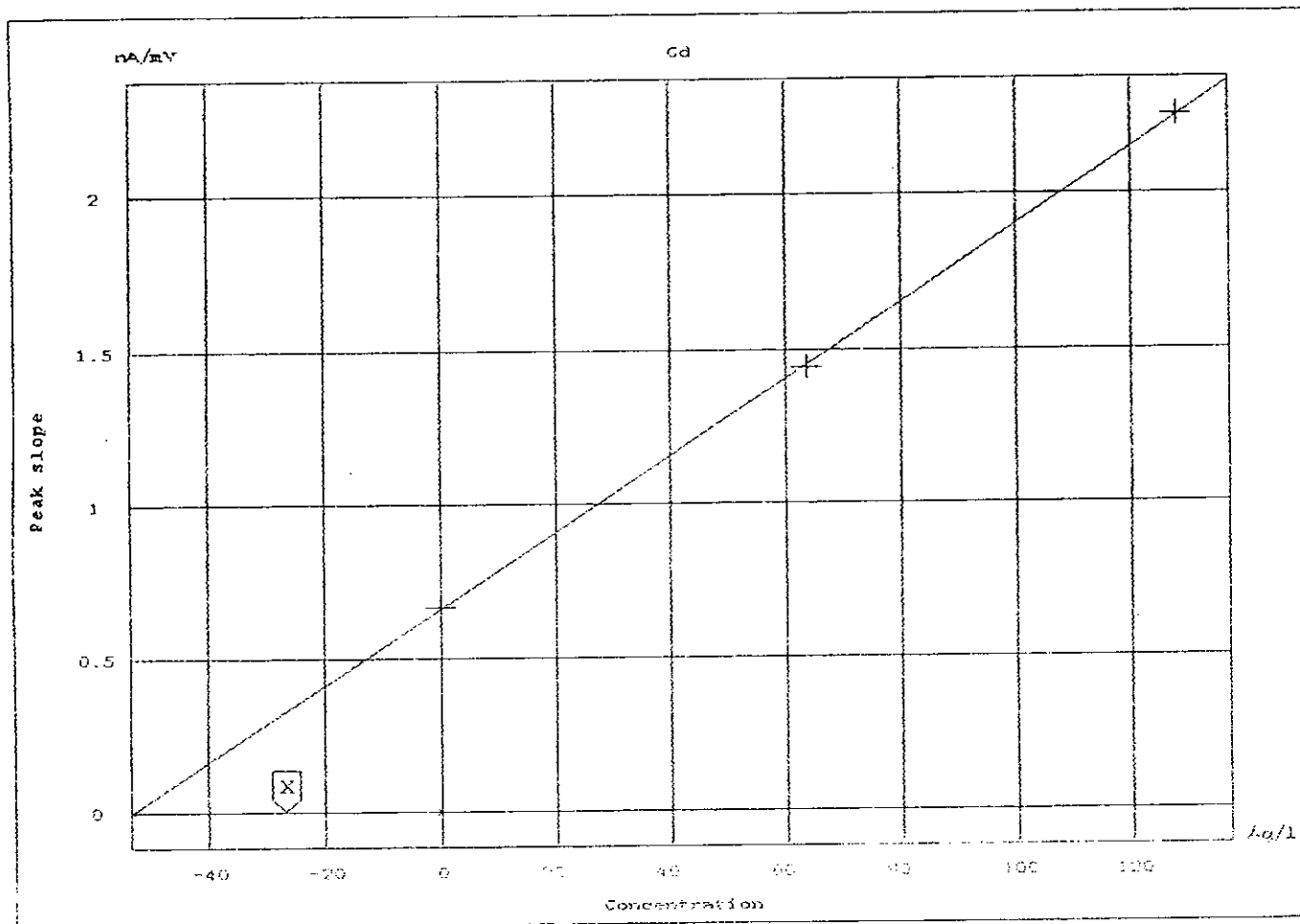
CALCULATION RESULTS

Element	Result	E.entered	E.found	Wave H.
Pb	0.506 ppm	-947 mV	-946 mV	0.159 nA/mV

Oyster Tissue Cadmio

ADDITION CURVE

• CD



Curve	Concentration	Wave H.
-------	---------------	---------

Sample curve	cucram.g56	---	0.667 nA/mV
Addition curve N: 1	cucram.g57	6.389e+001 Åg/l	1.443 nA/mV
Addition curve N: 2	cucram.g58	1.278e+002 Åg/l	2.252 nA/mV

Type of equation	$Y = A * X + B$
Coefficient A	1.241e-002 nA/mV/Åg/l

- 1 -

TraceMaster 5 05/10/00 11:30:25

RADIOMETER
COPENHAGEN

Coefficient B	6.610e-001 nA/mV
Linear corr. coeff.	1.000
X	53.2665 Åg/l

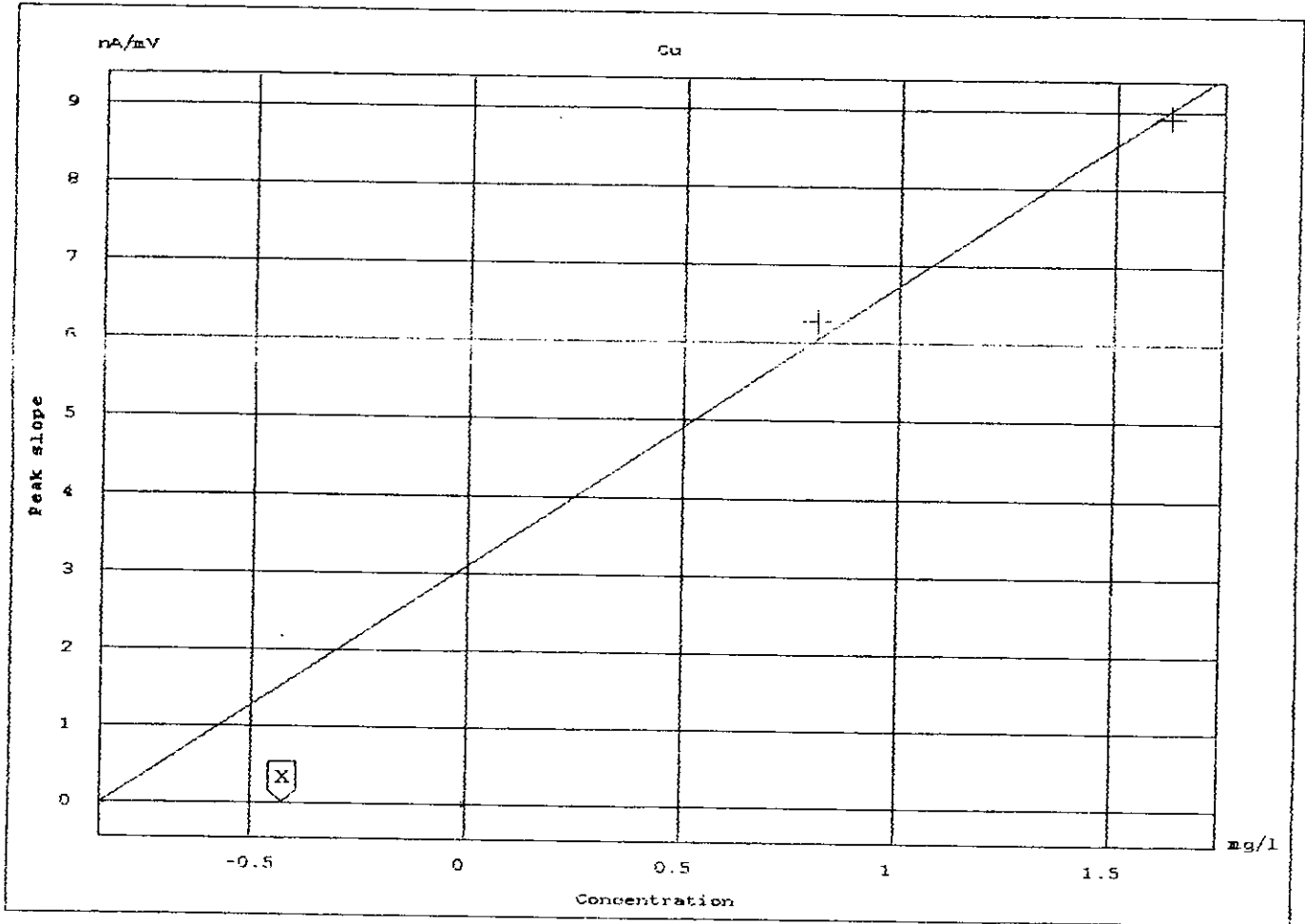
CALCULATION RESULTS

Element	Result	E.entered	E.found	Wave H.
Cd	3.550 ppm	-1103 mV	-1136 mV	· 0.667 nA/mV

Oyster Tissue Cobre

ADDITION CURVE

• CU



	Curve	Concentration	Wave H.
Sample curve	cram2.g34	---	2.994 nA/mV
Addition curve N ^o 1	cram2.g35	8.125e-001 mg/l	6.279 nA/mV
Addition curve N ^o 2	cram2.g36	1.625e+000 mg/l	8.917 nA/mV

Type of equation	$Y = A * X + B$
Coefficient A	3.645e+000 nA/mV/mg/l

Coefficient B	3.102e+000 nA/mV
Linear corr. coeff.	0.998
X	0.850993 mg/l

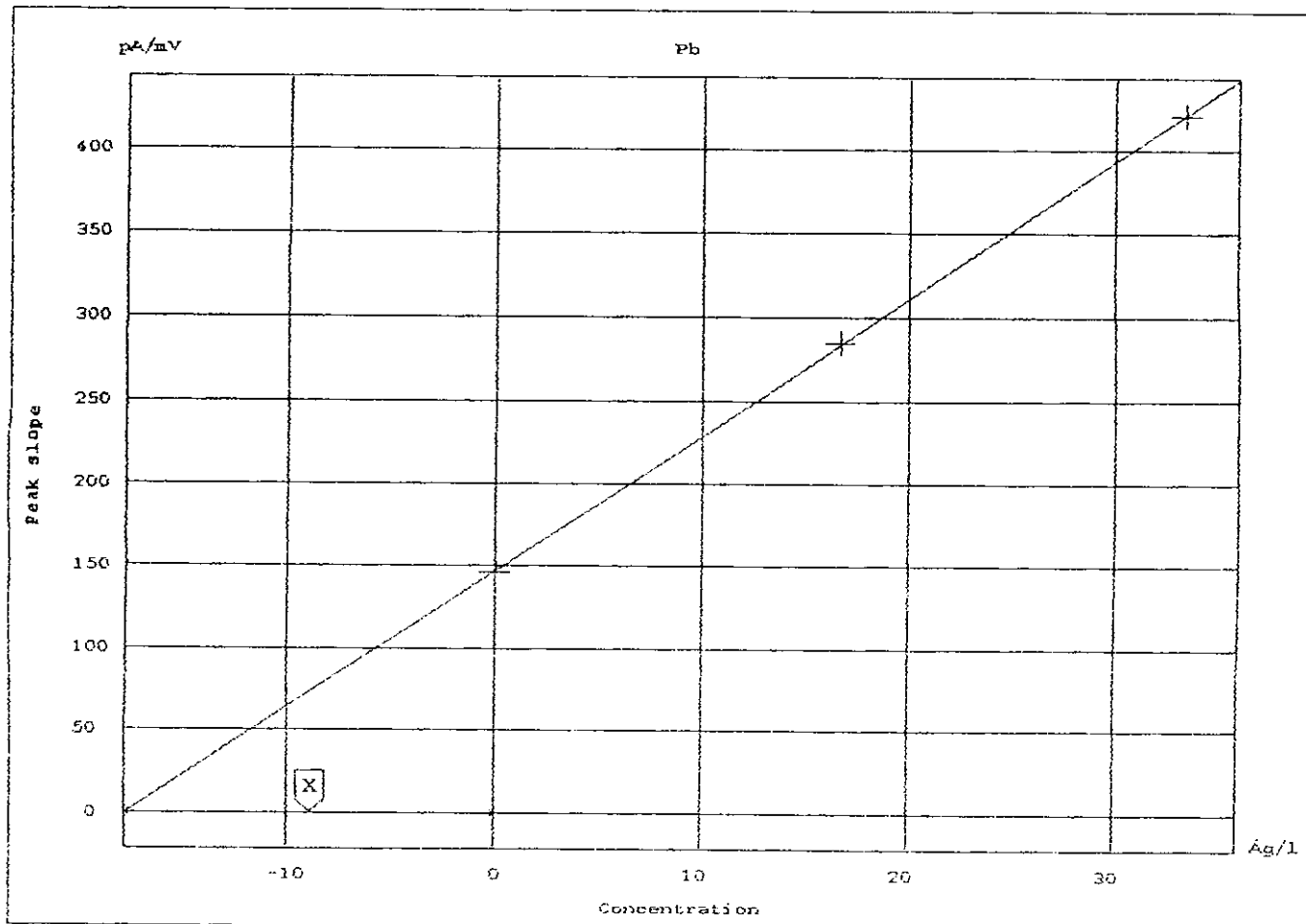
CALCULATION RESULTS

Element	Result	E.entered	E.found	Wave H.
Cu	56.717 ppm	-532 mV	-542 mV	2.994 nA/mV

Plomo en pescado/Champerico

ADDITION CURVE

• PB



	Curve	Concentration	Wave H.
Sample curve	crmm2.g16	---	146.313 pA/mV
Addition curve N° 1	crmm2.g17	1.667e+001 Ag/l	284.880 pA/mV

Addition curve N ₂	0.002 g/l	3.333e+001 Ag/l	420.665 pA/mV
-------------------------------	-----------	-----------------	---------------

Type of equation	$Y = A * X + B$
Coefficient A	8.231e+000 pA/mV/Ag/l

- 1 -

TraceMaster 5 05/10/00 17:37:16

RADIOMETER
COPENHAGEN

Coefficient B	1.468e+002 pA/mV
Linear corr. coeff.	1.000
X	17.8332 Ag/l

CALCULATION RESULTS

Element	Result	E.entered	E.found	Wave H.
Pb	1.151 ppm	-947 mV	-956 mV	0.146 nA/mV

Tabla 4 repeticiones

Lugar de muestreo	Especie marina	Concentración determinada de			Promedio	Corrección
		plomo (ppm)	plomo (ppm)	plomo (ppm)		
Ocos	Camarón	0.463	0.442	0.438	0.448 +/-0.013	0.420 +/-0.013
Las Lisas	Camarón	0.285	0.237	0.232	0.251 +/-0.029	0.235 +/-0.029
Champerico	Camarón	0.119	0.108	0.120	0.115 +/-0.007	0.108 +/-0.007
Champerico	Pescado Berrugata	1.151	1.164	1.143	1.153 +/-0.012	1.173 +/-0.011
Ocos	Camarón	1.119	1.124	1.218	1.154 +/-0.056	1.082 +/-0.056
Ocos	Pescado Mojarra	0.011	0.009	0.009	0.010 +/-0.001	0.010 +/-0.001
Las Lisas	Pescado Atún	0.730	0.789	0.738	0.752 +/-0.032	0.765 +/-0.032
Las Lisas	Camarón	0.888	0.924	0.767	0.860 +/-0.082	0.806 +/-0.082
Champerico	Pescado Berrugata	0.510	0.419	0.516	0.482 +/-0.054	0.490 +/-0.054
Las Lisas	Pescado Berrugata	0.681	0.689	0.667	0.679 +/-0.011	0.680 +/-0.011
Las Lisas	Camarón	0.048	0.039	0.029	0.039 +/-0.010	0.037 +/-0.010
Ocos	Pescado Mojarra	0.233	0.235	0.223	0.230 +/-0.006	0.234 +/-0.006
Ocos	Camarón	0.419	0.419	0.414	0.417 +/-0.003	0.391 +/-0.003
Bahía de Amatique	Pescado Mojarra	0.121	0.139	0.150	0.136 +/-0.015	0.138 +/-0.015

Tabla 6 repeticiones

Lugar de muestreo	Especie marina	Concentración determinada de			Promedio
		Cadmio ppm	Cadmio ppm	Cadmio ppm	
Ocos	Camaron	NC	NC	NC	ND
Las Lisas	Camaron	NC	NC	NC	ND
Champerico	Camaron	NC	NC	NC	ND
Champerico	Pescado Berrugata	0.09	0.092	0.09	0.091 +/-0.001
Ocos	Camaron	NC	NC	NC	ND
Ocos	Pescado Mojarra	NC	NC	NC	ND
Las Lisas	Pescado Atún	NC	NC	NC	ND
Las Lisas	Camaron	NC	NC	NC	ND
Champerico	Pescado Berrugata	NC	NC	NC	ND
Las Lisas	Pescado Berrugata	NC	NC	NC	ND
Las Lisas	Camaron	NC	NC	NC	ND
Ocos	Pescado Mojarra	NC	NC	NC	ND
Ocos	Camaron	NC	NC	NC	ND
Bahía de Amatique	Pescado Mojarra	NC	NC	NC	ND

Tabla 5 repeticiones

Lugar de muestreo	Especie marina	Concentración determinada de			Promedio	Corrección
		Cobre ppm	Cobre ppm	Cobre ppm		% de error
Ocos	Camaron	NC	NC	NC	ND	ND
Las Lisas	Camaron	3.251	3.361	3.290	3.301 +/-0.056	3.547 +/-0.056
Champerico	Camaron	9.220	8.447	9.366	9.021 +/-0.029	9.692 +/-0.029
Champerico	Pescado Berrugata	NC	NC	NC	ND	ND
Ocos	Camaron	7.550	6.962	7.543	7.352 +/-0.340	7.899 +/-0.340
Ocos	Pescado Mojarra	5.112	6.384	6.496	5.997 +/-0.769	6.687 +/-0.769
Las Lisas	Pescado Atún	3.030	3.273	3.061	3.121 +/-0.132	3.480 +/-0.132
Las Lisas	Camaron	3.705	3.854	3.200	3.586 +/-0.342	3.853 +/-0.342
Champerico	Pescado Berrugata	3.688	3.273	3.784	3.582 +/-0.272	3.994 +/-0.272
Las Lisas	Pescado Berrugata	3.631	3.379	3.273	3.428 +/-0.184	3.822 +/-0.184
Las Lisas	Camaron	2.172	2.186	2.120	2.159 +/-0.035	2.320 +/-0.035
Ocos	Pescado Mojarra	2.817	2.483	2.459	2.586 +/-0.200	2.883 +/-0.200
Ocos	Camaron	NC	NC	NC	ND	ND
Bahía de Amatique	Pescado Mojarra	NC	NC	NC	ND	ND

MUESTRAS CERTIFICADAS

Tabla 7 repeticiones

Muestra certificada	Concentración Certificada	Concentración determinada de			Promedio
		Cadmio	Cadmio	Cadmio	
Oyster Tissue	3.50 ppm	3.550	3.401	3.255	3.402+/-0.148

Tabla 8 repeticiones

Muestra certificada	Concentración Certificada	Concentración determinada de			Promedio
		Plomo ppm	Plomo ppm	Plomo ppm	
Oyster Tissue	0.48 ppm	0.523	0.506	0.513	0.514+/-0.009
Fish Homogenate	0.58 ppm	0.583	0.557	0.570	0.570+/-0.013

Tabla 9 repeticiones

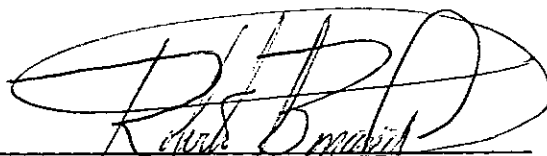
Muestra certificada	Concentración Certificada	Concentración determinada de			Promedio
		Cobre ppm	Cobre ppm	Cobre ppm	
Oyster Tissue	63.00 ppm	62.781	56.135	56.000	58.31+/-3.877
Fish Homogenate	4.00 ppm	3.486	3.570	3.550	3.54+/-0.044



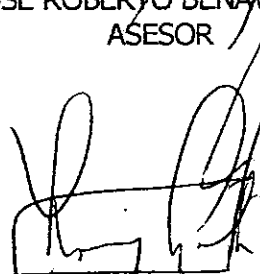
EVELYN ROXANA CHUN HO
AUTORA



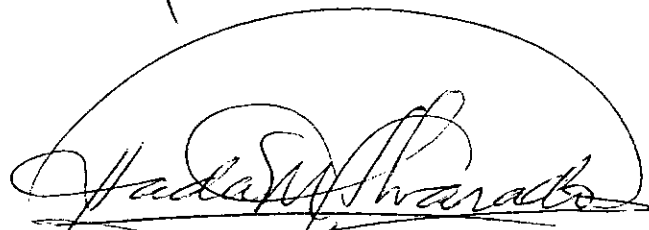
LIC. EDVIN ARIEL GUTIERREZ MARTINEZ
ASESOR



LIC. JOSE ROBERTO BENAVIDES SOSA
ASESOR



LIC. RONY ESTUARDO AYALA JIMENES
DIRECTOR DE LA ESCUELA DE QUIMICA



LICDA. HADA MARIETA ALVARADO BETETA
DECANA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA