

# INFORME FINAL

William James Senior Galindo PhD.

## **CONTENIDO DE METALES PESADOS EN ORGANISMOS ACUÍCOLAS EXPENDIDOS EN LOS MERCADOS DE LA CIUDAD DE MACHALA, PROVINCIA DE EL ORO**

Ambiente

Universidad Técnica de Machala (UTMACH) –  
Universidad Estatal Península de Santa Elena  
(UPSE).

Del 11/08/2014 al: 28/02/2015 y 01/04/2015 al  
10/09/2015

## INTRODUCCIÓN

No cabe duda que en los últimos años, el medio ambiente marino se ha ido contaminando visiblemente, como resultado de las actividades del hombre. Grandes cantidades de sustancias, algunas nocivas, llegan al ecosistema acuático y parte de ellas proceden de residuos industriales, agrícolas o domésticos. Dentro de la variable lista de contaminantes, los metales pesados en cantidades de trazas, ocupan una posición única, ya que ellos no pueden ser descompuestos posteriormente y, una vez depositados, permanecerán en el medio acuático, prácticamente sin ningún cambio cualitativo.

Históricamente, los niveles de metales pesados existentes en alimentos resultan conocidos y con pocas excepciones, aceptados como constituyentes naturales de los mismos; pero en los últimos 60 años se llegó a la conclusión de que los metales pesados presentes en ciertos alimentos, especialmente en pescados, mariscos y sus derivados, están directamente relacionados con la contaminación de ríos, lagos y océanos, constituyendo un interesante campo de investigación en la biología del medio ambiente marino. Una de las principales características de este medio ambiente la constituyen sus condiciones físico-químicas relativamente constantes; sin embargo, ciertos organismos marinos adaptados a estas condiciones, podrían aceptar ligeros cambios en su medio, causados por los contaminantes. Por eso la presencia en niveles altos de sustancias o compuestos extraños y metales pesados como contaminantes en el agua de mar, puede ocasionar un problema para el desarrollo y supervivencia de los organismos marinos que adquieren acusada importancia cuando se destinan a la alimentación humana.

La contaminación y los contaminantes entran en los océanos a través de un número de puntos de venta: la perforación costa afuera de petróleo y gas, las centrales eléctricas que queman carbón, la acuicultura, las plantas de cloro a base de mercurio, plásticos, desechos marinos y más. Una vez que estas toxinas entran al medio ambiente, pueden causar daños duraderos a los ecosistemas marinos y adversamente afectar la vida silvestre y la pesca.

Contaminación - de derrames de petróleo, plantas de carbón, la actividad minera y otras fuentes - puede impactar negativamente en la salud de los océanos y tanto las criaturas y las personas que dependen de ellos.

Ahora se trabaja para detener la contaminación del océano desde todas estas fuentes con el fin de proteger la biodiversidad marina y la abundancia.

Perforación costa afuera aumenta el riesgo de exposición a tóxicos de la contaminación del aceite de la vida silvestre y las comunidades costeras, y contribuye a las pérdidas económicas y el cambio climático. Operaciones de perforación en alta mar son una fuente de fugas insidiosas y derrames catastróficos y explosiones. Actualmente el hombre se opone a la extracción de petróleo en alta mar en los ecosistemas frágiles y únicos, como el Ártico y Belice, donde incluso un pequeño derrame de petróleo podría tener consecuencias significativas.

Nuestros océanos también se enfrentan a múltiples amenazas a su salud debido a la contaminación procedente de la acuicultura, la quema de carbón, la escorrentía terrestre, los plásticos, la contaminación de envío y relaves mineros. Plantas industriales continúan liberando químicos tóxicos directamente en los océanos. Y, las plantas de energía continúan a ser situadas adyacente a los océanos (e incluso directamente al lado de las reservas marinas) donde se emiten contaminación

del aire, así como la bomba de agua sobrecalentada y los productos químicos anti incrustantes directamente en los mares.

Actualmente los investigadores están haciendo campaña para detener la ubicación de las plantas industriales y de energía en muchos lugares del Planeta.

Cuando los expertos en nutrición hablan del pescado y del marisco suele ser para elogiar sus numerosas virtudes, sobre todo su alto contenido en ácidos grasos omega 3. Sin embargo, algunos estudios están revelando que los peces también aportan contaminantes, y además en una proporción muy elevada en relación al resto de alimentos.

Con el objetivo de evaluar hasta qué punto el consumo de organismos marinos es saludable o presenta riesgos para la salud, hemos determinado el contenido de metales pesados tóxicos que presentan las especies de pescados, mariscos y moluscos más comunes en la dieta ecuatoriana.

La información obtenida ha servido para presentar una panorámica de la situación de la contaminación de estos productos del mar.

Y es que se trata de buscar un equilibrio entre los beneficios y los riesgos. Para dimensionar este segundo capítulo, las investigaciones futuras deberán determinar la ingesta diaria media de contaminantes según la dieta estándar habitual en Ecuador.

Estudios realizados en otros países indican que cada día un adulto de setenta kilos de peso está ingiriendo a través del pescado 1,1 microgramos de cadmio, 2 microgramos de plomo y 9,9 microgramos de mercurio, entre los metales pesados.

En el capítulo de contaminantes orgánicos, el pescado aporta cantidades de dioxinas, furanos y PCB (48 picogramos diarios),

éteres bromados (20 picogramos), o 16 tipos distintos de hidrocarburos aromáticos policíclicos con un total de 260 nanogramos al día, entre otros compuestos.

En el presente Proyecto nos propusimos la determinación de metales pesados en peces, moluscos y crustáceos distribuidos en plazas de mercado, centros de abasto e hipermercados de la ciudad de Machala y la costa del Ecuador.

Los análisis se realizaron en el Instituto de Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (ICMYL), UNAM, México, en el Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), en Mar de Plata, en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCAUDO), "Dra. Susan Tai" (UDO) y en el Instituto Oceanográfico de Kiel, Alemania.

Los análisis se realizaron utilizando la técnica de Absorción Atómica y la Técnica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP), también conocido como ICP-AES (espectrometría de emisión atómica), para aquellas muestras con muy bajas concentraciones (en nuestro caso los enlatados), esta técnica se utiliza para analizar simultáneamente muchos elementos y en niveles tan bajos como 1-10 partes por mil millones o ppb.

El ICP funciona usando un plasma de argón en el que se inyecta una muestra líquida atomizada. La muestra se ioniza en el plasma y los iones emiten luz a diferentes longitudes de onda características que posteriormente se miden.

El argón necesita que los niveles de oxígeno y de agua sean bajos, ya que tienen un efecto de apantallamiento sobre la señal de algunos metales que da lugar a falsas lecturas bajas. También necesita que sean bajos los niveles de hidrocarburo, puesto que pueden dar lugar a depósitos de carbono sobre el

espejo, lo cual reduciría la potencia de la señal. A veces, en el ICP se emplea el nitrógeno como gas de refrigeración.

En el ICP con espectrómetro de masas o ICP-MS, los iones producidos en el plasma de argón se inyectan en el espectrómetro de masas, separando así los iones en función de su relación de masa y carga. Es ideal para análisis de metales en concentraciones de tan solo partes por billón. Las impurezas en el argón pueden provocar problemas graves con el ICP-MS debido a su alta sensibilidad.

Las muestras se captaron por toma en el campo y por compra en los mercados populares de la ciudad, y Supermercados de Machala, Provincia de El Oro.

## MARCO TEORICO

Los organismos requieren de una serie de metales para llevar a cabo sus procesos funcionales y metabólicos, conforme este aspecto, los metales y sus especies iónicas se pueden clasificar de la siguiente forma: iones Esenciales: dentro de los cuales encontramos: Na, K, Ca, Cu, Fe, Mn y Zn. Iones tóxicos y sin ninguna actividad biológica asociada, como es el caso de V, Pb, Cd, Hg y As. La contaminación por metales pesados se ha constituido en una de las formas más peligrosas para los ecosistemas acuáticos, dado que son elementos poco o nada biodegradables, tienden a acumularse en los tejidos de animales y vegetales acuáticos, y permanecen en ellos por largos períodos, desencadenando procesos de biomagnificación y acciones toxicodinámicas, las cuales generan alteraciones metabólicas, mutaciones y transformaciones anatómicas en las especies animales, incluido el hombre (García y Romero, 2008). La evaluación mundial sobre los metales pesados, los cuales son de **interés sanitario** y **ambiental**, muestra que los niveles de éstos en el medio ambiente, ha aumentado considerablemente

desde el inicio de la era industrial. Actualmente, se encuentran en todo el planeta, en diversas fuentes, matrices y en los alimentos en niveles perjudiciales para los seres humanos y la vida silvestre (PNUMA, 2005). De forma indirecta, las liberaciones antropogénicas contribuyen con el aumento en los niveles de metales en el medio ambiente, por su producción a partir de otras especies químicas. Sin embargo, la presencia de metales pesados en organismos marinos es común, algunos son esenciales (Cu, Fe, Zn y Mn) que se requieren para el crecimiento y desarrollo natural (Martin et al., 1977); sin embargo, otros metales (Pb, As, Cd y Hg) no se conoce si participan en alguna función en los procesos fisiológicos y metabólicos. En el estudio de los metales en los organismos, es importante considerar su función y la concentración requerida o natural. Cantidades por encima de la requerida o natural, en el caso de los esenciales y más aún, en el de los no esenciales, son consideradas como tóxicas. Las altas concentraciones de los metales en el medio acuático y sus componentes (agua, sedimentos, flora y fauna, entre otros) son provocadas principalmente por actividades antropogénicas directas o indirectas, sobre ese medio (Morales, 2001). Adicionalmente, la problemática de la contaminación química en los ecosistemas acuáticos por metales pesados o trazas, es muy compleja, lo cual hace necesario estudiar el comportamiento de esos contaminantes en dicho medio, para diagnosticar y evaluar la situación que se presente, y adoptar en consecuencia las medidas correspondientes de mitigación. De acuerdo con sus características y las del entorno, los contaminantes químicos pueden residir por periodos cortos o largos en los ambientes dulceacuícolas y marinos, lo cual incidirá en su distribución e interacción con el medio (Morales, 2001). El contaminante una vez descargado al medio acuático antropogénicamente o de forma natural, circula física y biológicamente, por medio de procesos de dilución y dispersión, que favorecen la disipación de sus efectos negativos, y un proceso de transporte, que causa

su exportación a otras provincias acuáticas, bien sea por efectos de las corrientes o incorporado dentro de los organismos migratorios; una fracción probablemente muy pequeña, se pierde a la atmósfera. De esta forma en cada región en particular, lo que se mide realmente es la concentración residual en el ámbito local (Morillo *et al.*, 2002). En el medio acuático, los contaminantes empiezan a sufrir procesos que alteran de alguna u otra manera su capacidad tóxica, a saber: a) Biológicos, por asimilación en la biota local, como plancton y peces, y en última instancia al ser transferidos a organismos superiores como aves acuáticas y el hombre y b) Químicos y físicos, por adsorción en el material suspendido, intercambio iónico, floculación y precipitación al ambiente sedimentario, que constituye así un depósito importante del ambiente acuático (Stanslav y Bagdon, 1992). La medición del contenido de metales pesados en sedimentos es muy importante debido a que son considerados indicadores de polución, presentan una visión de cómo está distribuido espacialmente el contaminante y son fuentes de alimentos para muchas especies ícticas (Vásquez *et al.*, 1997). Todos estos factores permiten reconocer, que los ecosistemas acuícolas ecuatorianos están siendo alterados fuertemente por descargas de desechos de todo tipo. Esta situación demanda realizar esfuerzos para determinar la calidad ambiental de estos, prioritariamente los alterados y por otro lado efectuar un monitoreo para desarrollar los indicadores de calidad que permitan contribuir al ordenamiento territorial e implementar proyectos de manejo y gestión ambiental.

En el caso de Ecuador, las aguas del Pacífico han sufrido un incremento de la contaminación por estos elementos en los últimos años, siendo las zonas más afectadas aquellas cercanas o dónde se han ubicado los principales asentamientos urbanos, como lo son Machala, Guayaquil, Esmeralda y Manta.

Metales como el Cd, Cu y Zn medidos en diferentes compartimentos, se han detectado en concentraciones significativas. Vale anotar la importancia que tienen estos elementos desde el punto de vista ambiental, al resultar involucrados en algunos procesos metabólicos importantes para las diferentes formas de vida acuática, pero de otro lado, resultan peligrosos cuando exceden los niveles de concentración; aún a concentraciones muy bajas, suelen ser muy tóxicos.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La importancia de cuidar y conservar los cuerpos de agua radica en el papel que estos tienen en los ecosistemas, ya que ayudan como suministro de agua de ciudades, pesca, recreación, belleza del entorno, regulador de clima, hábitat de especies endémicas y migratorias, control de inundaciones y generación hidroeléctrica. El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de agua, utilizan el medio principalmente para enfriar o limpiar maquinaria, procesar materia prima o alimentos, desechos agrícolas, fertilizantes y aguas negras, generan una gran cantidad de residuos muchos de los cuales van a parar al agua. Las descargas de estas pueden contener elementos de difícil remoción y asimilación en los sistemas de tratamiento y en los ecosistemas acuáticos. Los ríos proceden de cuencas hidrológicas importantes para las poblaciones y sus principales actividades económicas, por ello es necesario realizar estudios en términos de calidad de los organismos que habitan los ecosistemas y que consumimos, ya que en términos de gestión del agua es un evento de gran importancia dadas sus alteraciones al sistema hídrico y su biodiversidad, por lo que se plantea en este proyecto la evaluación de Evaluación de metales pesados en organismos acuícolas de elevado consumo

en Ecuador, para lo cual nos planteamos como objetivo general: la determinación de metales pesados en peces, moluscos y crustáceos distribuidos en plazas de mercado, centros de abasto e hipermercados de la ciudad de Machala y la costa del Ecuador.

Y como objetivos específicos:

- 1) Identificar los organismos y metales objeto de estudio, que presentan concentraciones superiores a las establecidas por el CÓDIGO DE PRÁCTICAS PARA EL PESCADO Y LOS PRODUCTOS PESQUEROS (CAC/RCP 52-2003).  
[file:///C:/Users/Usuario/Desktop/Nuevo%20Proyecto%20de%20vinculaci%C3%B3n/CXP\\_052s.pdf](file:///C:/Users/Usuario/Desktop/Nuevo%20Proyecto%20de%20vinculaci%C3%B3n/CXP_052s.pdf)
- 2) Realizar toma de muestras para análisis toxicológicos de metales pesados tales como níquel, cobalto, manganeso, cinc, cadmio, cromo, plomo y mercurio, a los peces, moluscos y crustáceos utilizados para consumo humano. La captura de muestras será en el mar, supermercados, abastos y mercados populares.
- 3) Realizar campañas de sensibilización y concientización a cerca de los riesgos que se pueden correr al consumir alimentos contaminados con elementos pesados.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### Breves antecedentes del Problema

El informe de "Monitoreo Ambiental del dragado de Mantenimiento del Canal de Acceso al Puerto Marítimo" realizado por el Centro de Estudios del medio Ambiente (CEMA) de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL) en el 2009, se indica que las concentraciones registradas para Cd y Pb en agua exceden los límites máximos permitidos por el TULAS para la preservación de la flora y fauna estuarina, es decir de 0,005 mg/l y 0,01 mg/l respectivamente, esto demuestra que las

concentraciones de estos metales pesados en el agua inciden en la acumulación en la cadena trófica sobre todo en los moluscos bivalvos que son considerados bioindicadores de metales pesados.

A nivel internacional son innumerables los estudios sobre el contenido de metales pesados en organismos bivalvos en localidades costeras y estuarinas, debido a la importancia que tienen como indicadores biológicos de la contaminación marina.

En Estados Unidos la NOAA diseñó el “Mussel Watch Program” para supervisar el estado y las tendencias de contaminación química de aguas estadounidenses costeras. El Programa comenzó en 1986 y está basado en la colecta anual y el análisis de ostras y mejillones para medir los niveles de contaminantes en su tejido.

Los datos del Mussel Watch Program son útiles para caracterizar el impacto ambiental de nuevos contaminantes, acontecimientos extremos (huracanes y derramamientos de petróleo), y para evaluar la eficacia de legislación, así como para el manejo de decisiones y la remediación de áreas costeras contaminadas.

En el Canal El Chijol, en Veracruz-México, Ávila y Zarazúa, 1993, determinaron las concentraciones de vanadio, cromo, hierro, níquel, cobre, zinc y plomo en aguas superficiales, sedimentos y ostión (*Crassostrea virginica*), obteniendo como resultado concentraciones relativamente altas de estos elementos, lo que implica un riesgo potencial tanto para los organismos del canal, como para el hombre, debido a que este organismo es de importancia comercial. En el estudio “Bioacumulación de metales en mejillones de cuatro sitios de la región costera de Baja California”, presentado por Gutiérrez *et al.* (1999), se evidenció que la distribución geográfica y la acumulación de metales en las diferentes tallas de mejillones se encuentran influenciadas principalmente por las fuentes de aporte de

metales pesados, la biodisponibilidad de dichos elementos en cada lugar y la condición biológica de los organismos. Acosta y Lodeiros (2004) compararon las concentraciones de metales pesados en tejidos y conchas de juveniles y adultos de la almeja *Tivela mactroides*, de varias localidades de la costa de Venezuela, cuyos resultados indican que el plomo fue detectado solo en una de las tres localidades objeto de estudio la misma que posee una elevada actividad turística con presencia importante de vehículos tanto marítimos como terrestre, lo que demuestra que la presencia de este elemento es de origen antrópico. Por otro lado en el estudio "Concentraciones de Cu, Zn, Pb y Cd en sedimentos y en el bivalvo *Brachydontes rodriguessii* en la Bahía de San Antonio, Río Negro de Argentina (Rodríguez y Gil, 2001), determinaron que en la biota acuática, la concentración de metales expresados en  $\mu\text{g g}^{-1}$  /peso seco, estuvieron entre los rangos: 12,53-15,38 para Cu; 157,65-64,10 para Zn; 2,71-1,70 para Cd y no se detectó Pb y debido a que los resultados fueron superiores a los valores obtenidos para el resto de la costa patagónica, el área podría ser caracterizada como contaminada.

Manjarrez *et al.* (2008), evidenciaron el peligro al que están expuestos los consumidores de ostras capturadas en la Bahía de Cartagena, Colombia, debido a que las concentraciones encontradas sobrepasaron los límites admisibles para el consumo. En el estudio de Vázquez *et al.* (2006) se indica que el contenido de cadmio en ostión de la Laguna de San Andrés, México, es superior a lo señalado por las normas mexicanas, no siendo así para el Mn, Pb y Zn.

Los organismos empleados en esta investigación son una importante fuente de ingresos económicos y proteína para la población que se encuentra en el Ecuador. Debido a estas implicaciones económicas y sociales se considera de gran interés evaluar el contenido de metales pesados (As, Cd, Cr, Ni, Hg y Pb), con la finalidad de dar a conocer la importancia de

estos organismos como bioindicadores y los posibles impactos en la salud de los consumidores.

## Situación del Problema

Ecuador es un país con un extenso territorio marítimo en donde más del 60% de la población vive en ciudades costeras desarrollando actividades productivas, de transporte, recreacionales y turísticas. Este desarrollo influye sobre las propiedades y procesos naturales de los ecosistemas marinos, desconociéndose, en muchos casos, el real impacto de la actividad antrópica sobre estos ambientes. En este contexto, es necesario generar y actualizar sistemáticamente la información científica sobre los sistemas naturales de manera que las autoridades competentes puedan aplicar medidas de gestión que armonicen el crecimiento económico con la protección de la naturaleza.

Las zonas costeras frecuentemente son el depósito final de residuos orgánicos e inorgánicos asociados a las actividades industriales y urbanas que se desarrollan en su entorno (Luoma 1990, Giordano *et al.* 1992, French 1993). En zonas industrializadas y portuarias, los residuos de dicha actividad usualmente contienen una alta carga de metales pesados, lo que, eventualmente, puede modificar sus concentraciones naturales en los ambientes marinos. A pesar de que diversos metales participan de diferentes procesos metabólicos, un aumento de sus concentraciones puede resultar en efectos tóxicos para las comunidades de organismos marinos y, eventualmente, para la población humana (Moore & Ramamoorthy 1984).

La biodisponibilidad de metales en los sedimentos tiene una acción directa sobre algunas especies acuáticas, muchas de las cuales acumulan altas concentraciones con efectos crónicos en sus poblaciones (Acosta *et al.* 2002).

## Efectos Inmediatos y Futuros

Habitualmente a la hora de evaluar la seguridad alimentaria y establecer protocolos de monitorización y control, se establece como punto inicial la llegada de los productos a los mercados para su comercialización. La pesca y marisqueo y, en menor medida, la acuicultura, dependen de procesos naturales de producción sobre los que el hombre tiene escaso o nulo control, pero que se pueden ver afectados por cambios ambientales o procesos contaminantes que pueden afectar a la calidad y seguridad de los productos alimentarios. Estas amenazas han sido bien comprendidas en el caso de peligros agudos, como las mareas rojas. Por el contrario, en el caso de eventos contaminantes con efectos a largo plazo, no se han desarrollado en general respuestas científicas y tecnológicas precisas para su control, ni los sistemas necesarios para dar respuestas inmediatas a situaciones críticas

Uno de los principales problemas que hoy enfrenta el agua es la contaminación, que provoca daños para los organismos vivos del ambiente acuático, y para la salud de los seres humanos.

La contaminación daña enormemente nuestros océanos; el ser humano es responsable de la mayor parte de ella. Al igual que la atmósfera, los mares tienen una gran capacidad de adaptación, que se está acercando a sus límites. Esta situación tiende a empeorar: se calcula que para el año 2020 el 75 por ciento de la población podría vivir a 60 Km. (40 millas) de la costa. Si no logramos cambiar, todas esas personas estarán arrojando desechos y aguas negras en los mares.

No podemos seguir considerando a los mares como cofres de tesoros que esperan ser explotados. Tampoco podemos continuar sacando peces como si estuviéramos aspirándolos. Nuestra comprensión de este ecosistema es aún menor que la de tierra firme. Es necesario estudiarlo y respetarlo más, como

a los bosques tropicales. El mar es el hogar de millones de organismos, muchos de ellos aún no descubiertos.

Los metales pesados y compuestos orgánicos sintéticos son absorbidos por los organismos marinos mediante la cadena alimenticia, una gran cantidad de productos químicos se acumulan en los peces depredadores. Dichos productos pueden causar lesiones y tumores en los peces y acumularse en los humanos que ingieren el pescado. Se pueden acumular elevados niveles de compuestos orgánicos sintéticos (v.g. DDT, bifenilos policlorados) en los mamíferos marinos que se alimentan en aguas contaminadas y se sospecha que dichos compuestos reducen la resistencia de los animales a las enfermedades. En años recientes, ha habido brotes de males virales fatales en mamíferos. Los metales pesados se concentran principalmente en los sedimentos y en la materia orgánica en suspensión, de los cuales se alimentan las especies detríticas, filtradoras y suspensívoras. Entre los efectos que las altas concentraciones de metales pesados producen se pueden citar:- reducción de la diversidad del sistema;- bioacumulación de metales pesados en los tejidos de los organismos marinos a lo largo de la cadena trófica hasta llegar al hombre;- mutaciones en las poblaciones que va en detrimento de la viabilidad genética y de la calidad del producto; - patologías en peces bénticos y pelágicos: lesiones en el hígado, erosión de las aletas.

La contaminación de los océanos es uno de los conflictos medioambientales más importantes de las últimas décadas. Los mares son fuente de vida y fuente de alimentación para el hombre. Sin embargo, su intervención y contaminación generan efectos nocivos que atacan a la biodiversidad marina y a todos sus ecosistemas, con consecuencias negativas para pescadores y personas que viven de ellos. Algunas de las fuentes de contaminación son los derrames de petróleo, las aguas de desechos de barcos, metales pesados y buques, las redes o artículos de pescar dejados a la deriva y emisarios submarinos provenientes de industrias y de servicios sanitarios.

Las enfermedades que pueden provocar depende del contaminante y de la forma en que se toma contacto con la contaminación de ingestión, inhalación o por la piel y de la cantidad de sustancias tóxicas a que nos exponemos. Entre las enfermedades que se pueden desarrollar por consumir alimentos del mar o agua de mar contaminada se encuentran: cólera, salmonela, tifus, hepatitis, cáncer de estómago y cáncer de páncreas.

Graves efectos para la salud tiene también la presencia de ciertos metales pesados, en especial el mercurio o el plomo; un ejemplo extremo fue el acontecido entre 1952 y 1960 en la ciudad japonesa de Minimata, donde 40 personas murieron y más de 2.000 padecieron graves trastornos neurológicos (mal de azogue) y físicos tras ingerir mariscos contaminados por mercurio. La mayor parte de los grandes peces y mamíferos marinos que se encuentran en la cúspide de la cadena alimenticia, van acumulando las sustancias tóxicas no excretables que se encuentran en sus presas, presentando a la larga, importantes cantidades de mercurio, dioxinas y cloro orgánico en su organismo, no haciendo recomendable para la salud su consumo alimenticio más de una vez al mes.

Los metales pesados se consideran altamente tóxicos ya que, como iones o formando compuestos, son solubles en agua y pueden ser fácilmente absorbidos por organismos vivos. Después de la absorción, estos metales pueden enlazarse a componentes celulares vitales tales como proteínas, enzimas y ácidos nucleicos, e interferir con su funcionamiento. En seres humanos algunos de estos metales, aún en pequeñas cantidades, pueden causar severos efectos de salud y fisiológicos. En las plantas las alteraciones son variadas y dependiendo de la forma química del metal pueden, entre otros impactos adversos, inhibir la germinación de semillas, el transporte de electrones en la mitocondria, provocar clorosis, reducir la fotosíntesis y la síntesis del ATP.

Durante los últimos años los ciclos biogeoquímicos de algunos metales, entre otros contaminantes, se han visto alterados por las actividades antropogénicas, ocasionando su partición en las

diversas matrices ambientales (figura 3). Mientras que las actividades metalúrgicas y mineras, entre otras, han fomentado e incrementado el uso de metales pesados, la disminución del pH en lluvia y aguas superficiales. Del mismo modo, el elevado uso de surfactantes (sustancias que reducen la tensión superficial de fluidos, incluyendo el agua), ha aumentado la movilidad de los metales pesados en el ambiente.

Debido a sus altos puntos de ebullición, los metales están prácticamente ausentes en la atmósfera en condiciones estables, con excepción del mercurio. Los gases generados en la quema de combustibles fósiles, así como en incineradores de residuos, son las principales fuentes de emisión de mercurio a la atmósfera. Por su alta volatilidad e inercia en comparación con otros metales, el mercurio persiste en el ambiente por un largo periodo. En el caso del plomo, su eliminación en la gasolina en algunos países, afortunadamente ha ocasionado su disminución en la atmósfera. En las capas de suelo, los metales pesados existen principalmente como precipitados insolubles o como solutos enlazados a la superficie de micropartículas. La movilidad y destino de estas especies químicas en suelo son generalmente influenciadas por la composición química de la fase líquida en contacto (SenGupta, 2002).

Debido a sus propiedades físicas y químicas, los metales pesados pueden entonces presentar un peligro para la salud o el medio ambiente. Entre las especies más problemáticas se encuentran el mercurio, el cadmio, el plomo y el arsénico debido a que: 1) son relativamente abundantes en la corteza terrestre, 2) son usados frecuentemente en procesos industriales o en la agricultura, 3) son emitidos en lugares en los que el público entra en contacto con ellos 4) resultan tóxicos para los humanos y 5) pueden causar perturbaciones significativas en los ciclos biogeoquímicos. En los últimos 40 años estos elementos han estado involucrados en episodios importantes de contaminación con efectos desastrosos para el medio ambiente y en la salud humana: por ejemplo, el envenenamiento con metilmercurio en la Bahía de Minamata (Japón) en la década de 1950 y la contaminación actual de agua subterránea por arsénico en Bangladesh y Bengal Oeste.

## Causas Probables y Factores Asociados

En este aparte hablaremos concretamente del caso del Mercurio,

Por lo menos desde el siglo primero de la era cristiana se sabe que el mercurio es tóxico, cuando el sabio romano Plinio describió el envenenamiento con mercurio como una enfermedad de los esclavos, observando que las minas contaminadas con vapor de mercurio eran consideradas demasiado insalubres para los ciudadanos de Roma.

La exposición ocupacional al mercurio no es solo un problema del pasado. Sigue siendo un problema actual para los trabajadores de muchas industrias, como la minería de mercurio; la producción de cloro-álcali; la fabricación de termómetros, lámparas fluorescentes, baterías y otros productos que contienen mercurio; la extracción y refinación de oro, plata, plomo, cobre y níquel; y el campo de la odontología. Quienes sufren la mayor exposición son los millones de trabajadores de la minería de oro artesanal y en pequeña escala. Estos mineros usan mercurio elemental para separar el oro de los desechos de roca, generalmente en condiciones mal controladas o no controladas en absoluto. Como resultado de ello, los mineros, sus familias y sus comunidades se hallan altamente expuestos (Encyclopedia Britannica Online, Agosto 2015, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/424257/occupational-disease>).

El sistema nervioso es muy sensible a todas las formas de mercurio. El metilmercurio y los vapores del mercurio metálico son especialmente nocivos, porque el mercurio en estas formas llega rápidamente al cerebro. La exposición a altos niveles de mercurio metálico, inorgánico u orgánico, puede dañar el cerebro y los riñones en forma permanente, y se ha observado que afecta el desarrollo del feto, incluso meses después de la exposición de la madre. Los efectos nocivos que pueden pasar de la madre al feto incluyen daño cerebral, retraso mental, ceguera, ataques, e incapacidad para hablar. Los niños envenenados con mercurio pueden desarrollar problemas en el sistema nervioso y el sistema digestivo, además de daño renal.

Los adultos que han estado expuestos al mercurio tienen síntomas tales como irritabilidad, timidez, temblores, cambios en la visión o la audición y problemas de memoria. La exposición de corto plazo a altos niveles de vapores de mercurio metálico puede causar efectos tales como daño a los pulmones, náuseas, vómito, diarrea, aumento de la presión sanguínea o del pulso cardíaco, reacciones alérgicas en la piel e irritación de los ojos (“ToxFAQs for Mercury,” Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999, <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts46.html#bookmark05>).

Un documento de orientación preparado en conjunto por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), indica lo siguiente:

“Los blancos primarios de la toxicidad del mercurio y de los compuestos de mercurio son el sistema nervioso, los riñones y el sistema cardiovascular.

Se acepta por lo general que los sistemas correspondientes a los órganos en desarrollo (como el sistema nervioso fetal) son los más sensibles a los efectos tóxicos del mercurio. Los niveles de mercurio del cerebro del feto parecen ser significativamente más altos que los de la sangre materna, y el sistema nervioso central en desarrollo del feto es considerado actualmente como el sistema que causa la más alta preocupación, debido a que demuestra la mayor sensibilidad. Otros sistemas que pueden resultar afectados son los sistemas respiratorio, gastrointestinal, hematológico, inmunológico y reproductivo.” (“Guidance for Identifying Populations at Risk from Mercury Exposure,” UNEP DTIE Chemicals Branch and WHO Department of Food Safety, Zoonoses, and Foodborne Diseases, 2008, p.4., <http://www.unep.org/hazardoussubstances/Mercury/MercuryPublications/GuidanceTrainingmaterialToolkits/GuidanceforIdentifyingPopulationsatRisk/tabid/3616/language/en-US/Default>).

La gente puede envenenarse con mercurio elemental puro al inhalar los vapores de mercurio. Aproximadamente el 80 por ciento del vapor de mercurio inhalado es absorbido por el tracto respiratorio o a través de los senos nasales y luego entra

al sistema circulatorio para ser distribuido por todo el cuerpo. La exposición crónica por inhalación, incluso a concentraciones bajas, ha demostrado causar efectos tales como temblores, disminución de la habilidad cognitiva y alteraciones del sueño en los trabajadores. Se pueden encontrar vapores de mercurio elemental en muchos puestos de trabajo industrial y también puede estar presente en los hospitales, consultorios de dentistas, escuelas y hogares donde se utilizan productos que contienen mercurio. La exposición por inhalación de estos vapores de mercurio constituye un riesgo importante (IPEN, 2010).

El metilmercurio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) es la forma de mercurio con mayor responsabilidad por la contaminación con mercurio de los peces y mariscos, y de las aves y mamíferos que se los comen. Cuando una persona ingiere metilmercurio, el estómago y los intestinos lo absorben en forma mucho más completa que el mercurio inorgánico (IPEN, 2010).

Parece haber una cantidad de formas diferentes en que el mercurio se transforma en metilmercurio en el ambiente, y los investigadores están estudiándolas. Las bacterias que viven en aguas con bajos niveles de oxígeno en disolución llevan a cabo un importante proceso de biometilación. En aguas dulces y aguas salobres esto puede suceder en los sedimentos de los estuarios y en el fondo de los lagos. También puede formarse metilmercurio en los océanos, cuando el mercurio de la atmósfera cae sobre la superficie del océano y es transportado hasta las profundidades, donde las bacterias presentes de forma natural descomponen la materia orgánica y, al mismo tiempo, convierten el mercurio en metilmercurio. Una vez en el medio ambiente, el metilmercurio se bioacumula y biomagnifica a medida que los organismos más grandes se comen a los más pequeños (IPEN, 2010).

A diferencia del mercurio metálico, cuando una persona ingiere alimentos contaminados con metilmercurio, el estómago y los intestinos lo absorben y transporta rápidamente hasta el torrente sanguíneo. Desde allí entra de inmediato en el cerebro de un adulto, de un niño o de un feto en desarrollo.

El metilmercurio se acumula en el cerebro y se va convirtiendo lentamente en mercurio inorgánico (elemental) (IPEN, 2010).

El año 2000, la Agencia Estadounidense de Protección Ambiental (U.S. EPA) le pidió al Consejo de Investigación de las Academias Nacionales de Ciencias e Ingeniería que realizaran un estudio sobre los efectos toxicológicos del metilmercurio. El estudio mostró que la población de más alto riesgo de exposición al metilmercurio son los hijos de mujeres que consumieron grandes cantidades de pescado y mariscos durante o muy poco antes del embarazo. Mostró también que el riesgo para esta población probablemente es suficiente como para causar un aumento del número de niños que deben luchar para seguir en la escuela y que pueden necesitar clases de recuperación o educación especial. Hay que destacar que los estudios muestran que cuando los niños sufren esta clase de déficits neurológicos por la exposición a contaminantes, por lo general son menos exitosos en su vida futura, de acuerdo al cálculo de los ingresos obtenidos en el curso de la vida. Tales déficits no solo dañan a los individuos expuestos y a sus familias sino que también pueden tener un impacto acumulativo en la sociedad a través del aumento de los costos de escolaridad y atención de los individuos afectados y por la disminución de la productividad nacional.

Efectos neurológicos: El sistema nervioso en desarrollo es más sensible a los efectos tóxicos del metilmercurio que el sistema nervioso desarrollado, aunque tanto el cerebro del adulto como el del feto son susceptibles (NAP, 2010.). La exposición prenatal al mercurio interfiere con el crecimiento de las neuronas en desarrollo del cerebro y otros lugares y tiene la capacidad para causar un daño irreversible al sistema nervioso central en desarrollo. Luego de la exposición asociada al consumo materno crónico de pescado, los lactantes podrían parecer normales durante los primeros meses de vida, pero más tarde podrían mostrar déficits en efectos finales neurológicos sutiles, como déficit en el CI (Cociente Intelectual), tono muscular anormal y pérdidas en la función motora, en la atención y en el desempeño visual-espacial.

El peso de la evidencia de los efectos neurotóxicos en el desarrollo debidos a la exposición al metilmercurio es fuerte.

Existe una importante base de datos que incluye múltiples estudios con seres humanos y evidencia experimental con animales y pruebas *in vitro*. Los estudios con seres humanos incluyen evaluaciones de escenarios de exposición alta y repentina y de exposición crónica a niveles bajos.

Enfermedad cardíaca y presión arterial alta: Los investigadores encontraron una correlación entre el consumo de pescado contaminado con metilmercurio y el riesgo de ataque cardíaco. Un estudio realizado con pescadores mostró que al comer más de 30 gramos (g) de pescado al día se duplicaba o triplicaba su riesgo de muerte por ataque cardíaco o accidente cardiovascular. También se observó el alza de la presión sanguínea en los hombres con exposición ocupacional (NAP, 2010).

Efectos sobre el sistema inmunológico: Los estudios ocupacionales sugieren que la exposición al mercurio puede afectar el sistema inmunológico de los seres humanos. Los estudios *in vitro* y con animales han mostrado que el mercurio puede ser tóxico para el sistema inmunológico y que la exposición prenatal al metilmercurio puede producir efectos a largo plazo en el sistema inmunológico en desarrollo. Los estudios sugieren que la exposición al metilmercurio puede aumentar la susceptibilidad humana a las enfermedades infecciosas y enfermedades autoinmunes al dañar el sistema inmunológico.

Cáncer: Dos estudios encontraron asociaciones entre la exposición al mercurio y la leucemia aguda, pero la fuerza de las conclusiones es limitada debido al pequeño tamaño de las poblaciones estudiadas y a la ausencia de control de otros factores de riesgo. También se ha asociado la exposición al mercurio con tumores renales en ratones machos, y se ha observado además que el mercurio causa daño cromosómico. A partir de los datos humanos, animales e *in vitro* disponibles, la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA clasificaron el metilmercurio como un posible carcinógeno humano (EPA Clase C).

Efectos reproductivos: Los efectos reproductivos de la exposición al metilmercurio no han sido evaluados en forma

adecuada en los seres humanos. Sin embargo, una evaluación de los síntomas clínicos y los resultados finales de más de 6.000 personas expuestas al metilmercurio durante un incidente de contaminación de trigo en Iraq mostró un descenso de la tasa de embarazos (una reducción del 79 por ciento), lo que aporta una evidencia sugestiva de un efecto del metilmercurio en la fertilidad humana. Los estudios con animales, incluyendo trabajos con primates no humanos, encontraron problemas reproductivos que incluyen disminución de las tasas de concepción, pérdida temprana del feto y mortinatalidad (NPA, 2010).

Efectos en los riñones: Se sabe que el mercurio metálico y el metilmercurio son tóxicos para los riñones. Se observó daño renal después de la ingestión humana de formas orgánicas de mercurio a niveles de exposición que también causan efectos neurológicos. Los estudios con animales también indicaron toxicidad en los riñones inducida por el metilmercurio (NPA, 2010).

Los impactos ecológicos de la contaminación con metilmercurio han sido menos estudiados en detalle que su toxicidad para los seres humanos. Sabemos, sin embargo, que el metilmercurio se acumula en los peces a niveles que pueden dañar tanto a los peces como a los animales que se los comen. Las aves y los mamíferos que se alimentan de peces están por lo general más expuestos al metilmercurio que otros animales de los ecosistemas acuáticos. En forma similar, los depredadores que comen animales que se alimentan de peces también están en riesgo. De acuerdo a un informe de la EPA, se ha encontrado metilmercurio en águilas, nutrias y en panteras de La Florida que se hallan en vías de extinción, y los análisis efectuados para el informe sugieren que algunas especies de la fauna silvestre que se hallan altamente expuestas, están siendo dañadas por el metilmercurio. Los efectos de la exposición al metilmercurio en la fauna silvestre pueden incluir la muerte, reducción de la fertilidad, crecimiento más lento, además de desarrollo y pautas de conducta anormales que pueden afectar la supervivencia. Además, los niveles de metilmercurio encontrados en el ambiente pueden alterar el sistema endocrino de los peces y

esto puede causar un impacto negativo en su desarrollo y reproducción (Riget *et al.*, 2005).

En las aves, la exposición al mercurio puede interferir en la reproducción aun cuando las concentraciones en los huevos sean tan bajas como 0,05 miligramos (mg) a 2,0 miligramos por kilo (kg). Los huevos de algunas especies canadienses ya se hallan en este rango, y las concentraciones de mercurio en los huevos de varias otras especies canadienses siguen aumentando y ya se acercan a estos niveles. Los niveles de mercurio en las focas anilladas y las ballenas beluga del Ártico han aumentado entre dos y cuatro veces en los últimos 25 años en algunas áreas del Ártico canadiense y Groenlandia (UNEP 2003). Hay algunos indicios de que los mamíferos marinos depredadores de aguas más tibias pueden estar en riesgo. En un estudio de la población de delfines jorobados de Hong Kong, se identificó al mercurio como un riesgo especial para la salud. Evidencias recientes sugieren también que el mercurio es responsable de la reducción de actividad microbiológica vital para la cadena alimentaria terrestre en los suelos de amplios sectores de Europa, y potencialmente en muchas otras partes del mundo con suelos de características similares.

La elevación del nivel de las aguas asociada al cambio climático mundial también puede tener implicaciones para la metilación del mercurio y su acumulación en los peces. Por ejemplo, hay indicaciones de aumento de las formaciones de metilmercurio en lagos pequeños y tibios y en muchas áreas recientemente inundadas (UNEP, 2003).

Datos que verifiquen que el problema es parte de un contexto en el que se conjugan otros problemas relativos

Los resultados obtenidos muestran que varias de las especies examinadas en el contexto del Proyecto presentan contaminación por Cd, Pb, Hg, As, Pb y Cr.

Esto demuestra de que estamos frente a un problema generalizado en el Ecuador, ya que analizamos especies que son capturadas mar afuera y de origen indefinido.

## Actores y /o Instituciones involucradas

Las Instituciones involucradas en este estudio son el Ministerio del Ambiente (MAE) y el Ministerio de Salud Pública del Ecuador (MSP). Ministerios debidamente informados sobre los resultados obtenidos.

## Soluciones que se han Intentado

El Gobierno realiza el proceso de regularización de mineros artesanales en Ecuador, estableció las condiciones para una minería responsable, elaboró el Plan del Buen Vivir entre otras.

## Interrogantes Fundamentales

A pesar de los esfuerzos del Gobierno seguimos viendo graves accidentes como los sucedidos en Agosto de 2013 en Ponce Enríquez (Azuay), cuando colapsó la piscina de tratamiento de la empresa Portugalia S.A, en el sector de Barranco Colorado, donde 20 mil metros cúbicos de relaves fueron depositados en los ríos, contaminando a los caudales que unen a las provincias de El Oro, Azuay y Guayas.

O la catástrofe ambiental provocada por el rompimiento de la relavera en Shumiral-cantón Ponce Enriquez, perteneciente a la empresa "Barranco Colorado" (donde almacenaban los relaves con concentrado de metales pesados como arsénico, mercurio, plomo, cianuro, cadmio), afectando al río Chico un afluente del río Gala. Además de eso, por unos esteros o canales de drenaje se contaminó otro río de la zona, el río Tenguel, ubicado dentro de la jurisdicción de la parroquia rural de Tenguel.

Estos dos ríos salen al mar. El río Tenguel desemboca por el recinto denominado Puerto "El Conchero" y el río Gala por el lugar conocido como "Boca de Gala". Ambas desembocaduras

al mar están ubicadas frente a la isla Puná, siendo amenazados cientos de pescadores artesanales e igualmente especies marinas como cangrejos, conchas, peces y otras.

La amenaza a la salud de la población que consume estas especies es evidente. Las aguas envenenadas contaminan los sedimentos del lecho de los citados ríos, afectando la calidad del agua que es el sustento básico de amplios asentamientos humanos de la zona, entre ellos, los habitantes de los recintos Buena Vista, La Fortuna, San Rafael, Gala Nuevo, Gala Viejo y los ubicados a orillas del mar.

Además de estos problemas se debe implantar la obligatoriedad de regular los vertidos de agua usadas provenientes de las Industrias y se debe invertir en el tratamiento de las aguas domesticas usadas.

## DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La mayor parte de la Investigación se llevó a cabo en la ciudad de Machala y sus alrededores (Puerto Jely y Hualtaco) aunque algunos enlatados también se adquirieron en La Libertad (Península de Santa Elena).

Sujetos y/u objetos que participaron en la realización del estudio

Parte del trabajo se realizó conjuntamente con el Lic. Johnny Tobar, estudiante graduado en la UTMACH. Igualmente colaboraron con los análisis los PhD. Alfonso Vásquez Botello (ICMYL.UNAM, México), Jorge Eduardo Marcovecchio (Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Laboratorio de Química Marina. Complejo CRIBABB, Florida, Bahía Blanca, Argentina), Andrew Dale (Centro Helmholtz GEOMAR para Ocean Investigación Kiel, Alemania), el Msc. José Luis Prin (Laboratorio de Técnicas Instrumentales, IIBCA, UDO) y las Lic. Mery Rosario Ramírez Muñoz (UPSE) y PhD. Mariherminia Cornejo (UPSE)

quienes colaboraron en los análisis de los resultados y en la redacción de los manuscritos.

Tiempo en que se realizó el trabajo.

La obtención de las muestras comenzó en Agosto 2014 y finalizó en marzo 2015. Los análisis comenzaron en septiembre 2014 y finalizaron en marzo 2015. La totalidad de los resultados se tuvieron en mayo 2015.

VARIABLES CONSIDERADAS EN EL ESTUDIO

*Anadara Sp.*, Pescados congelados, Pescados adquiridos en los Mercados Municipales de Machala, Pulpas de Cangrejos, Ostras, Almejas, Camarones, enlatados (Sardinas en todas sus presentaciones, atún en sus presentaciones, Patés de Salmón, etc).

A las especies se les analizó su contenido de Vanadio, Cadmio, Cromo, Níquel, Arsénico, Plomo y Mercurio.

## JUSTIFICACIÓN

Evidencias que demuestran la magnitud del Problema

La Contaminación que presentan los Peces, los Bivalvos y los camarones examinados.

Necesidad de corregir o diseñar medidas correctivas que contribuyan a la solución de los problemas expuestos.

Para el reconocimiento de la contaminación se utilizan los "niveles de referencia" que conllevan sistemas de alerta, vigilancia y control. Por encima de estas guías se encuentran los "niveles de intervención" que obligan ya a tomar medidas correctivas.

Se deben visualizar y enumerar las posibles fuentes de los metales y establecer controles rígidos para evitar que lleguen al mar.

Se hace necesario controlar las descargas de aguas residuales en las zonas costeras. Estas deben ser tratadas antes de llegar al mar.

Se debe controlar la fumigación de los ríos y las zonas Costeras.

Se debe tener una mayor vigilancia sobre las relaveras de las empresas mineras.

Se debe tener una mayor vigilancia sobre las operaciones de carga y descarga de buques en los Puertos.

Se deben eliminar las estaciones de servicio de los esteros, ríos y zonas costeras.

Aplicabilidad en el futuro en campos productivos, de salud.

El Ministerio de Salud Pública debe estar atento a este tipo de resultados ya que podrían verse afectados los pescadores y sus familias quienes consumen ampliamente estos organismos, ya que ellos no tienen posibilidades de variar su alimentación.

Igualmente, debería, el Ministerio, estar atento a la aparición de posibles enfermedades asociadas a estos contaminantes.

## OBJETIVO GENERAL

El Objetivo general del proyecto era Determinación de metales pesados en peces, moluscos y crustáceos distribuidos en plazas

de mercado, centros de abasto e hipermercados de la ciudad de Machala y la costa del Ecuador.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Identificar los organismos y metales objeto de estudio, que presentan concentraciones superiores a las establecidas por el CÓDIGO DE PRÁCTICAS PARA EL PESCADO Y LOS PRODUCTOS PESQUEROS (CAC/RCP 52-2003).  
file:///C:/Users/Usuario/Desktop/Nuevo%20Proyecto%20de%20vinculaci%C3%B3n/CXP\_052s.pdf
2. Realizar toma de muestras para análisis toxicológicos de metales pesados tales como níquel, cobalto, manganeso, cinc, cadmio, cromo, plomo y mercurio, a los peces, moluscos y crustáceos utilizados para consumo humano. La captura de muestras será en el mar, Automercados y mercados populares.
3. Realizar campañas de sensibilización y concientización a cerca de los riesgos que se pueden correr al consumir alimentos contaminados con elementos pesados.

En este trabajo trabajamos con un Patrón Certificado IAEA-407 elaborado por la Agencia Internacional de Energía Atómica.



**International Atomic Energy Agency**  
Analytical Quality Control Services  
Wagramer Strasse 5, P.O.Box 100, A-1400 Vienna, Austria

# REFERENCE SHEET

REFERENCE MATERIAL

**IAEA-407**

TRACE ELEMENTS AND METHYLMERCURY  
IN FISH TISSUE

Date of issue: 24 January 2003

Recommended Values  
(Based on dry weight)

Analyte	Recommended Value	95% Confidence Interval *	N **
	[mg/kg]	[mg/kg]	
Al	13.8	12.4 – 15.2	31
As	12.6	12.3 – 12.9	60
Br	94	86 – 102	7
Ca	27.0	25.7 – 28.3	9
Cd	0.189	0.185 – 0.193	75
Co	0.10	0.09 – 0.11	27
Cr	0.73	0.67 – 0.79	65
Cu	3.28	3.20 – 3.36	90
Fe	146	143 – 149	71
Hg	0.222	0.216 – 0.228	74
K	13.1	12.2 – 14.0	9
Li	0.685	0.62 – 0.74	13
Mg	2.72	2.58 – 2.86	7
Mn	3.52	3.44 – 3.60	64
Na	13.1	12.4 – 13.8	5
Ni	0.60	0.55 – 0.65	49
Pb	0.12	0.10 – 0.14	61
Rb	2.86	2.45 – 3.27	6
Sb	0.011	0.010 – 0.012	12
Se	2.83	2.70 – 2.96	38
Sr	130	125 – 135	26
V	1.43	1.34 – 1.52	22
Zn	67.1	66.3 – 67.9	93
MeHg <sup>†</sup>	0.200	0.188 – 0.212	16

\* 95% Confidence Interval,  $\mu$ , defined as  $\bar{x} \pm t(\frac{s}{\sqrt{N}})$  where  $t$  is the Student's  $t$  value.

\*\* Number of accepted laboratory results which were used to calculate the recommended values and confidence intervals about the mean value

† As inorganic Hg

## RESULTADOS OBTENIDOS

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN BIVALVOS ANADARA TUBERCULOSA Y A. SIMILIS DEL ESTERO HUAYLÁ, PROVINCIA DE EL ORO, ECUADOR

HEAVY METALS CONCENTRATION IN THE BIVALVES ANADARA TUBERCULOSA AND A.SIMILIS FROM ESTUARY HUAYLÁ, EL ORO PROVINCE, ECUADOR

Tobar Johnny<sup>1</sup>, Fermín Ivis<sup>2</sup> y Senior William<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Universidad Técnica de Machala, Unidad Académica Química, Bioquímica Farmacéutica, Universidad Técnica de Machala. Km.5 1/2 Vía Machala Pasaje, Machala, Provincia de El Oro, Ecuador.

<sup>2</sup>Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cerro Colorado, Departamento de Oceanografía, Av. Universidad. Cumaná, Sucre, Venezuela.

<sup>3</sup>Universidad Técnica de Machala. Unidad Académica Agricultura, Escuela de Acuicultura, Universidad Técnica de Machala. Km.5 1/2 Vía Machala Pasaje, Machala, Provincia de El Oro, Ecuador: \*senior.william@gmail.com

## RESUMEN

Se determinó la concentración de metales pesados en los moluscos bivalvos *Anadara similis* y *A. tuberculosa*. Los ejemplares fueron recolectados a 2 km de la desembocadura del Estero Huaylá, Provincia El Oro, Ecuador, en noviembre 2013. En el laboratorio se les determinaron la longitud y peso para cada una de las especies, estableciéndose 2 intervalos de tallas para *A. similis* y 4 para *A. tuberculosa*. La carne de los organismos fue extraída, lavada y secada en un horno a 60 °C durante 72 h, para posteriormente digerirla con una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub> en proporción 3:1. Las concentraciones de 4 metales: plomo, arsénico, mercurio y cadmio, fueron determinadas mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los valores promedio obtenidos en *A. similis* (mg/kg), fueron: Pb (8,51 ± 0,34); As (1,42 ± 0,06); Hg (618,7 ± 355,32); Cd (1,21 ± 0,23) mg/kg; mientras que para *A. tuberculosa* fueron: Pb (7,52 ± 0,46); As (1,55 ± 0,14); Hg (364,38 ± 91,39); Cd (1,68 ± 0,28) mg/kg. Las concentraciones registradas de Pb, As, Cd y Hg en ambas especies de moluscos superan los límites máximos permisibles por las Normas Internacionales. Las tallas más pequeñas (3-4 cm) de *A. tuberculosa* posee la capacidad de bioacumular mayor cantidad de Pb, Hg y Cd; mientras *A. similis*

mostró su mayor concentración de Pb en su talla más pequeña (4-5 cm).

Palabras clave: Metales pesados, Bioindicadores, Contaminación *Anadara sp.*

## ABSTRACT

The concentration of heavy metals in the bivalve molluscs *Anadara similis* and *A. tuberculosa* was determined. The samples were collected at 2 km from the mouth of Estero Huayla, El Oro Province, Ecuador, in November 2013. In the laboratory, the length and weight of the specimens were determined, establishing two size ranges for *A. similis* and 4 for *A. tuberculosa*. The meat was extracted from the shells, washed and dried in an oven at 60 °C for 72 h, and subsequently digested with a mixture of HNO<sub>3</sub> and HClO<sub>4</sub> in a ratio 3:1. The concentration of four metals: lead, arsenic, mercury and cadmium, were determined by Atomic Absorption Spectrophotometry. The average values obtained in *A. similis* (mg/kg) were: Pb (8.51 ± 0.34); As (1.42 ± 0.06); Hg (618.7 ± 355.32); Cd (1.21 ± 0.23); and for *A. tuberculosa*: Pb (7.52 ± 0.46); As (1.55 ± 0.14); Hg (364.38 ± 91.39) and Cd (1.68 ± 0.28). The recorded concentrations of Pb, As, Cd and Hg in both species of molluscs exceed the maximum permissible international limits for human consumption. The smaller sizes (3-4 cm) of *A. tuberculosa* have the capacity to bioaccumulate a greater amount of Pb, Cd and Hg; while the smaller sizes (4-5 cm) of *A. similis* showed the highest concentration of Pb.

Keywords: Heavy metals, Bioindicators, Pollution, *Anadara sp.*

Manuscrito enviado a: Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras (INVEMAR) (<http://www.invemar.org.co/boletin>)

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

El área de estudio se ubica en la costa ecuatoriana, en la Provincia de El Oro. El Estero Huaylá, está ubicado al suroeste del Cantón Machala de la Provincia de El Oro, ( $03^{\circ}16'03''S - 79^{\circ}59'39''W$  / N 9638600 E 610939). Tiene una extensión aproximada de 4,24 km, con un ancho que fluctúa entre un mínimo de 50 m y un máximo de 94 m; cuenta con una profundidad promedio de 10 m hasta la altura del Yatch Club y decrece gradualmente hasta 5 m aguas arriba en marea alta a la altura del Muelle Comunitario Huaylá.

El Estero Huaylá nace en el barrio Ocho de Noviembre de la ciudad de Machala, llega hasta el mar por la parte sur de Puerto Bolívar, desembocando en un estero más amplio y profundo, el estero Santa Rosa, que separa la parte continental del Cantón Machala de la isla Jambelí perteneciente al archipiélago del mismo nombre; el área adyacente al estero Huaylá está altamente intervenida. Constituye el límite natural sur de la expansión del área urbana de Puerto Bolívar y de la ciudad de Machala (Espinosa 2012).

En este muelle pueden atracar embarcaciones de calado limitado, ya que hay un bajo de 2 m de profundidad visible en bajamar, este muelle se utiliza para las embarcaciones del servicio de cabotaje (INOCAR 2012).

El estero Huaylá está amenazado por las descargas de aguas servidas que recibe diariamente de las deterioradas viviendas de madera y caña y otras de cemento instaladas en sus riberas, además recibe las aguas negras del sur de Machala. El mal olor, sobre todo cuando baja la marea, se percibe en las casas y muelles ubicados a la orilla del estero.

En algunos sectores de los muelles no pasa el recolector de la basura y por ese motivo los habitantes arrojan al estero los desechos, envases plásticos de toda clase, pañales, bolsas plásticas, ropa, zapatos, restos de mallas, cordeles y otro tipo de desechos que representan toneladas de basura a lo largo de los casi 4 kilómetros de brazo de mar.

A lo largo del canal hay dos gasolineras y los envases de aceite de motor son lanzados al mar contribuyendo aún más a la contaminación y a que las especies marinas emigren a otro lugar. Hay otros focos de contaminación como los talleres de reparación de botes donde se encuentra toda clase de plásticos, mangueras, pedazos de fibra de vidrio, envases que con la marea van a dar al mar. Además existen atracaderos anti-técnicos que reciben más de mil embarcaciones pesqueras cada día, que sirven para el embarque y desembarque de la pesca realizada por los pescadores, o la recolección de moluscos en los sectores aledaños.

### Selección de la muestra

Las especies de moluscos bivalvos que aún se encuentran en el estero Huaylá son las comúnmente llamada Concha prieta, negra (*Anadara tuberculosa*) y la concha Macho, mica (*Anadara similis*).

Se tomaron muestras de las conchas prietas (*A. tuberculosa*) y la concha Macho (*A. similis*) aproximadamente en la parte media del estero Huaylá, a unos 2 km de la desembocadura del estero Santa Rosa, en un solo punto que queda ubicado en las siguientes coordenadas S03°15'48.6" - W079°59'33.7" (Fig. 1).

Las muestras de los organismos se colectaron de manera manual, en un número total de 110 conchas. De la especie *A. tuberculosa* fueron recolectadas 70 unidades, y de la especie *A. similis* se recolectaron 40 unidades, con la ayuda de un experto en la recolección de conchas (conchero).

Una vez extraídas fueron lavadas con el agua del sector para quitar los restos de materia que pueda estar adherida a las valvas. Fueron colocadas en bolsas plásticas Ziploc, previamente lavadas con HNO<sub>3</sub> al 10%, para evitar la contaminación cruzada, las mismas estaban debidamente rotuladas. Posteriormente fueron trasladados en una hielera a 10 o 15°C hasta la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala. Luego se procedió a determinar las medidas de longitud y peso (Tablas 1 y 2).

### Preparación de las muestras

Se procedieron a lavar nuevamente las valvas, esta vez con agua bidestilada para retirar cualquier residuo adherido a las conchas. Las muestras frescas recolectadas se identificaron como *A. tuberculosa* (Sowerby, 1833) y *A. similis* (C.B. Adams, 1852), las mismas que fueron clasificadas por especies, y tallas (longitud de las valvas).

Para evitar la contaminación durante la extracción de los tejidos y en el proceso analítico se utilizó material inoxidable, el mismo que fue empleado para la disección y extracción del tejido de las valvas. Se pesaron los tejidos blandos frescos extraídos y por medio de una licuadora se procedió a licuar el tejido para obtener una muestra completamente homogénea de cada talla. Una vez homogenizadas se colocaron en bolsas plásticas debidamente rotuladas, las mismas que fueron previamente lavadas con HNO<sub>3</sub> al 1%, para almacenar la muestra en congelación hasta el momento del tratamiento de las muestras.

Tratamiento de la muestra para determinar los metales pesados

Para el análisis de Pb, As y Cd se utilizó el método empleado por Pérez *et al.* (2007) donde se pesan 5 g de muestra de los tejidos blandos, y se lleva a una estufa a 60°C durante 72 h o hasta alcanzar masa constante para eliminar toda la humedad, posteriormente fueron trituradas en un mortero de porcelana. A 0,5 g de tejido seco se le agregó una mezcla 3:1 de ácido nítrico y perclórico para extraer los contenidos totales de los metales trazas, colocado sobre una plancha de calefacción y baño de arena a 70°C durante 2 h. Luego se dejó enfriar.

Posteriormente todas las muestras fueron filtradas en filtros de papel endurecidos sin cenizas, marca Whatman N° 542 de 11 cm de diámetro, con agua desionizada se llevaron a 25 ml en balones aforados. Se homogeneizaron, y posteriormente se trasladaron a un frasco de polietileno de 25 ml para su conservación y posterior análisis en el espectrofotómetro de absorción atómica por llama. Todo el material que sea usado para trasladar, digerir o almacenar, estuvo previamente lavado con HNO<sub>3</sub> al 1%.

Las concentraciones de los metales estudiados fueron determinados utilizando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, de doble haz y llama de aire,

acetileno y corrector de fondo de deuterio, a las longitudes de onda específicas para cada metal.

El Hg y el As se determinaron utilizando el método Espectrometría de Absorción Atómica Vapor-Frío (CVAA - Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry), que consiste en reducir los compuestos de mercurio presentes en la muestra a metal libre y en una reducción del arsénico V a III. A 5 ml del filtrado obtenido de la digestión, se le agregaron 5 ml de ácido nítrico al 1,5%, en envases de reacción, estos fueron llevados a las celdas de lectura en el espectrómetro de absorción atómica, donde se les añadió un volumen de Borohidruro de sodio al 3%, diluido en hidróxido de sodio al 1%; las concentraciones de As se trataron 25 ml de la solución digestada para luego añadirle 5 ml de yoduro de potasio y se dejaron reposar durante 30 minutos para luego pasarlas por la cubeta de reacción y se determinaron por altura de pico, sin llama. Este método permite la medición de las concentraciones del metal a través del desprendimiento de vapor, manteniendo las celdas a temperatura ambiente (EPA 1999, Fermín 2002).

Se realizaron análisis por triplicado con un material de referencia o estándar certificado de pescado homogenizado (IAEA-407, Trace Elements and Methylmercury in Fish Tissue, International Atomic Energy Agency, Mónaco) con la finalidad de comprobar la eficiencia y precisión de la técnica empleada para la extracción de metales en el presente estudio, en donde se compararon los resultados obtenidos con los presentados por la casa fabricante (Tabla 1).

Se tomó una muestra de manera aleatoria a la que se le realizó la extracción total de los metales de manera triplicada para comprobar la eficiencia y precisión de la técnica de extracción de metales empleada en el presente estudio (Tabla 2).

## RESULTADOS

### Resultados analíticos

Los resultados obtenidos indican el grado de extracción de metales usando el método de digestión propuesto en el presente estudio, los mismos muestran que la extracción oscila alrededor del 100%, excepto el cadmio que presentó un

porcentaje bajo (74,07%), esto significa que el método analítico es aceptable.

El coeficiente de variación experimental que presentó mayor porcentaje fue el plomo (3,36%). Al contrario, el que presentó el nivel más bajo fue el níquel (0,46%). El resto de metales oscilan alrededor del 2 y 1%, por lo que puede afirmarse que el método utilizado en este estudio es eficiente y aceptable precisión.

En la tabla 3 se presentan los resultados de las concentraciones obtenidas en el análisis de Pb, As, Hg, Cd en los moluscos bivalvos, *A. tuberculosa* (cuatro tallas) y *A. similis* (dos tallas), extraídos del estero Huaylá. Los resultados se expresan en mg/kg.

Plomo. En el estero Huaylá, el Pb en los moluscos de la especie *A. similis* se encuentra entre 8,75 mg/kg y 8,28 mg/kg, el valor mínimo corresponde a la talla 2 y el valor máximo a la talla 1, siendo su valor promedio 8,51 mg/kg. Las dos tallas superan el límite máximo permisible establecido por la Norma Europea (2014) de 1.5 mg/kg, la talla 1 excede 5,8 veces más, y la talla 2 se encuentra 5.5 más (Fig. 2).

No existen diferencias significativas entre las dos tallas, la concentración determinada en la menor talla fue similar a la reportada en la mayor talla.

La concentración promedio de Pb en los moluscos de la especie *A. tuberculosa* del estero Huaylá fue de 7,7 mg/kg, siendo 7,2 mg/kg<sup>1</sup> el valor mínimo y 8,2 mg/kg el valor máximo, corresponde a la talla 3 y a la talla 1 respectivamente. Las cuatro tallas superan el límite máximo permisible establecido por la Norma de la Unión Europea (2014), la talla 3 se observa 4,8 veces más de concentración, la talla 2 y 4 se encuentra 4,9 veces más, y en la talla 1 presenta 5.5 mas (Fig. 2).

Las concentraciones de Pb y la talla estuvieron relacionadas inversamente, el metal presentó mayor concentración en su talla más pequeña (4-5 cm), suscitándose el fenómeno conocido como "dilución biológica", en el que el crecimiento del tejido del bivalvo es más rápido que la incorporación del metal (Geffard *et al.* 2002), donde los moluscos más jóvenes retienen mayor cantidad de los metales (Toledo *et al.* 2000), mientras

que los mayores (5-6 cm) al entrar en la fase de la maduración sexual (Lucero *et al.* 2012) liberan los metales.

Arsénico. En los moluscos de la especie *A. similis* el As se encuentra concentrado entre 1,38 y 1,46 mg/kg, el valor mínimo corresponde a la talla 1 y el valor máximo a la talla 2, siendo su valor promedio 1,42 mg/kg. Los resultados obtenidos no muestran diferencias significativas entre las dos tallas, sus concentraciones fueron similares, mostrando una ligera acumulación de este metal. Las dos tallas superan el límite máximo permisible establecido por la Legislación Australiana y Neozelandesa (2014) de 1 mg/kg, la talla 1 y 2 presentan una concentración de 1,4 veces más (Fig. 3).

La concentración promedio de As en los moluscos de la especie *A. tuberculosa* fue de 1,55 mg/kg, siendo el valor mínimo 1,43 mg/kg que corresponde a la talla 1 y el valor máximo 1,72 mg/kg a la talla 3. Las concentraciones de As en las 4 tallas de *A. similis* fueron relativamente similares mostrando bioacumulación, algo muy común debido a que el As experimenta bioconcentración en organismos acuáticos (Moreno 2003). Las 4 tallas superan el límite máximo permisible establecido por la Legislación Australiana y neozelandesa (2014) de Metales Pesados destinados a consumo humano. En las tallas 1 y 2 se observa que se encuentran en una concentración 1,4 veces más, la talla 4 presenta una concentración superior de 1,6 y la talla 3 en 1,7 a la concentración máxima permitida (Fig. 3).

Al comparar las concentraciones de As entre *A. tuberculosa* y *A. similis* se observa que son similares, ligeramente superior en *A. tuberculosa*, pudiendo ser utilizados como monitores de contaminación por As.

Mercurio. El Hg en los moluscos de la especie *A. similis* se encuentra concentrado entre 367,5 y 870 mg/kg, el valor mínimo corresponde a la talla 1 y el valor máximo a la talla 2, siendo su valor promedio 618,75 mg/kg. Las 2 tallas superan el límite máximo permisible establecido por la Norma Europea (2014) de 0.5 mg/kg, la talla 1 excede el límite máximo permisible en 765 veces, y la talla 2 en 1740 veces (Fig. 4).

La concentración promedio de Hg en los moluscos de la especie *A. tuberculosa* fue de 364,38 mg/kg, el valor mínimo de 285 mg/kg corresponde a la talla 2 y el valor máximo de 495 mg/kg a la talla 1. Las 4 tallas superan significativamente el límite máximo permisible establecido por la Norma de la Unión Europea (2014). En la talla 2 se observa que el Hg se encuentra 570 veces más, en la talla 4 presenta 650 veces, en las tallas 3 y 1 se encuentra superando el LMP 750 y 990 veces respectivamente (Fig. 4).

Cadmio. La concentración promedio del Cd en los moluscos de la especie *A. similis* fue de 1.21 mg/kg, el valor mínimo (1,05 mg/kg) corresponde a la talla 1 y el valor máximo (1,38 mg/kg) corresponde a la talla 2. Las dos tallas superan ligeramente el límite máximo permisible establecido por la Norma Europea (2014) de 1 mg/kg, la talla 1 excede el límite máximo permisible en 1,1 veces, y la talla 2 en 1,4.

En los moluscos de la especie *A. tuberculosa* el Cd se encuentra concentrado entre 1,38 y 2,05 mg/kg, el valor mínimo corresponde a la talla 3 y el valor máximo a la talla 1, siendo su valor promedio 1,68 mg/kg. Las cuatro tallas superan ligeramente el límite máximo permisible establecido por la Norma de la Unión Europea (2014). En la talla 3 se observa que el Cd se encuentra 1,4 veces más, en las tallas 2 y 4 su concentración es de 1,7 y 1,6 respectivamente, y en la talla 1 hay una variación significativa de 2,1 veces el máximo permitido para consumo humano.

La relación entre la talla y la concentración de metales fue negativa para Pb en *A. similis*, y Pb, Hg y Cd en *A. tuberculosa*, esto quiere decir que los de menor tamaño acumularon mayor cantidad de metal.

**Tabla 3. Comparación entre los resultados obtenidos con el estándar certificado en el presente estudio y los señalados por la casa fabricante / Comparison between the results obtained with the certified standard in this study and those indicated by the manufacturer**

Presente Estudio			Estándar		
Metal	Promedio	Rango	Promedio	Rango	%

					Extracción
Pb	0,12 (±0,01)	0,10 – 0,12	0,12	0,10 - 0,15	100
As	12,43 (±0,08)	12,34 – 12,55	12,6	12,3 – 12,9	98,65
Hg	0,23 (±0,01)	0,22 – 0,25	0,22	0,22 – 0,29	104,55
Cd	0,14 (±0,01)	0,12 – 0,15	0,19	0,18 – 0,19	74,07

\*Todas las concentraciones se expresan en mg.kg<sup>-1</sup>.

**Tabla 4. Resultado de los análisis de precisión realizados a una muestra por triplicado / Results after precision analysis for a sample performed three times**

Metal	Pb	As	Hg	Cd
<b>M1</b>	7,4	1,45	283,2	1,68
<b>M2</b>	7,0	1,44	286,8	1,70
<b>M3</b>	7,70	1,78	283,90	1,65
<b>CV</b>	3,36	1,49	0,68	1,49
(%)				

\*Todas las concentraciones se expresan en mg.kg<sup>-1</sup>

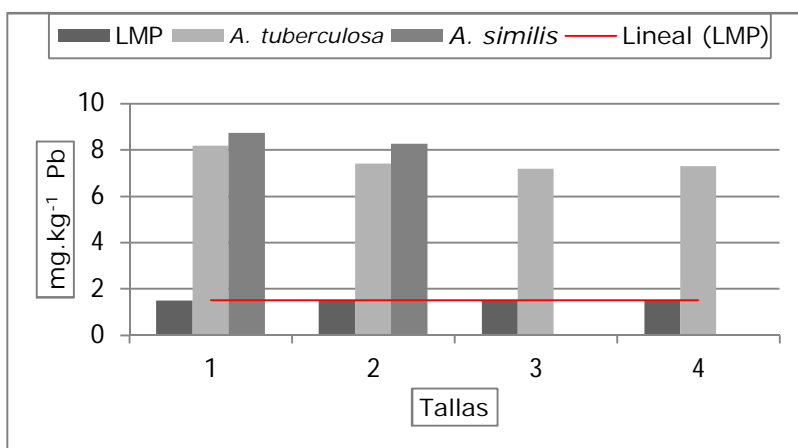
**Tabla 5. Concentraciones de Pb, As, Hg y Cd en *A. similis* y *A. tuberculosa*, del estero Huaylá / Concentrations of Pb, As, Hg and Cd in *A. tuberculosa* and *A. similis*, the estuary Huayla**

Especies	Medidas	Pb	As	Hg	Cd	
<b>LMP</b>		*	**	*	*	
		1,5	1	0,5	1	
<b>Talla</b>		3-4	8,2	1,43	495	2,05
<b>A.</b>	<b>1</b>	4-5	7,4	1,45	285	1,68
<b>tuberculos</b>	<b>Talla</b>	5-6	7,2	1,72	352,5	1,38

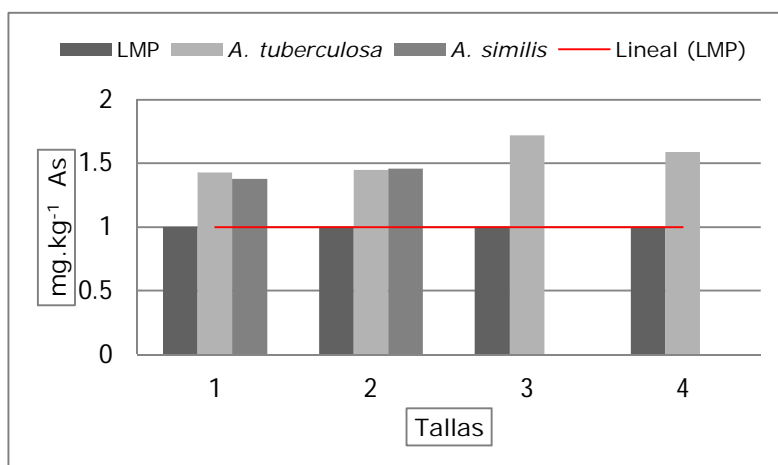
<i>a</i>	2	6-7,3	7,3	1,59	325	1,6
	<b>Talla</b>					
	3					
	<b>Talla</b>					
	4					
<i>A. similis</i>	<b>Talla</b>	4-5	8,75	1,38	367,5	1,05
	1	5-6,1	8,28	1,46	870	1,38
	<b>Talla</b>					
	2					

Las medidas están expresadas en cm y las concentraciones en mg.kg<sup>-1</sup>

\* Norma de la Unión Europea \*\* Legislación Australiana y Neozelandesa

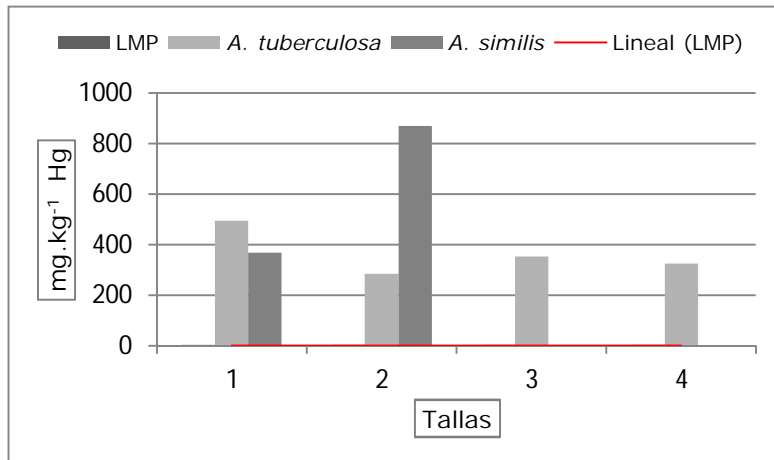


**Figura 1. Concentración de Pb en cuatro tallas de *A. tuberculosa* y en dos tallas de *A. similis* /**  
Concentration of Pb in four sizes of *A. tuberculosa* and two sizes of *A. similis*



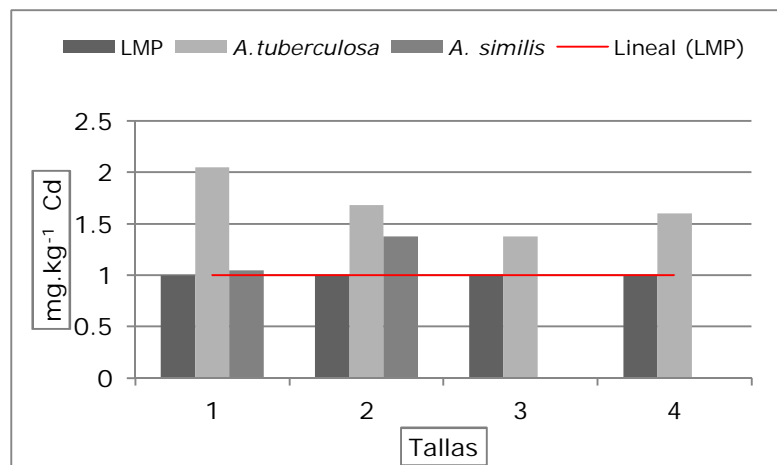
**Figura 2. Concentración de As en cuatro tallas de *A. tuberculosa* y en dos tallas de *A. similis* /**

Concentration of As in four sizes of *A. tuberculosa* and two sizes of *A. similis*



**Figura 3. Concentración de Hg en cuatro tallas de *A. tuberculosa* y en dos tallas de *A. similis* /**

Concentration of Hg in four sizes of *A. tuberculosa* and two sizes of *A. similis*



**Figura 4. Concentración de Cd en cuatro tallas de *A. tuberculosa* y en dos tallas de *A. similis* /**

Concentration of Cd in four sizes of *A. tuberculosa* and two sizes of *A. similis*

**METALES PESADOS (CADMIO, PLOMO, MERCURIO) Y ARSENICO EN PESCADOS CONGELADOS DE ELEVADO CONSUMO EN EL ECUADOR**

**HEAVY METALS (CADMIUM, LEAD, MERCURY) AND ARSENIC IN FROZEN FISH OF HIGH CONSUMPTION IN ECUADOR**

Senior W<sup>1\*</sup>, Ramirez-Cornejo, Mariaherminia<sup>1</sup> Tobar J<sup>2</sup>, Ramírez-Muñoz MR<sup>3</sup>, y Márquez A<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Península de Santa Elena (UPSE), Instituto de Investigación Científica y Desarrollo tecnológico de la UPSE (INCYT). Avda. principal La Libertad - Santa Elena, Ecuador: [\\*senior.william@gmail.com](mailto:senior.william@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidad Técnica de Machala, Unidad Académica de Ciencias Química y la Salud, Escuela de Bioquímica y Farmacia. Km.5 ½. Vía Machala Pasaje, Machala, Ecuador.

<sup>3</sup> Universidad Estatal Península de Santa Elena (UPSE), Facultad de Ciencias del Mar, Avda. principal La Libertad - Santa Elena, Ecuador; meryramu@hotmail.com

<sup>4</sup> Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Venezuela; aristd@gmail.com

## RESUMEN

Se realizó un estudio preliminar sobre el contenido de metales pesados (cadmio, plomo, mercurio) y arsénico en muestras de filetes congelados de corvina, dorado, tilapia y atún, adquiridos en diversos supermercados de la ciudad de Machala, Provincia El Oro, Ecuador. Los resultados preliminares muestran una fuerte contaminación de estos productos por As, Pb y Hg, superando las Normas Internacionales establecidas para el consumo humano. Los valores de Cd fueron inferiores al Límite de detección del método (0.0042 mg. Kg<sup>-1</sup>), en todas las muestras examinadas. La fuerte correlación encontrada entre el Hg, el Pb y el As sugiere que estos contaminantes tienen un mismo origen. Las elevadas concentraciones de As, Pb y Hg son debidas a los vertidos de aguas usadas e industriales vertidas sin tratamiento alguno en la zona costera, la escorrentía proveniente de las zonas de cultivos y al aporte atmosférico.

**PALABRAS CLAVES:** corvina, tilapia, dorado, atún, contaminación, consumo humano.

## ABSTRACT

A preliminary study was performed on the content of heavy metals (cadmium, lead, mercury) and arsenic in samples of frozen fillets of sea bass, dolphin fish, tuna and tilapia purchased in various supermarkets in the city of Machala, El Oro Province, Ecuador. Preliminary results show a strong contamination of these products with As, Pb and Hg, exceeding International Standards established for human consumption. Cadmium values were low in all samples. The strong correlation found between Hg, Pb and As suggests that these contaminants have the same origin. High concentrations of As, Pb and Hg are due to discharges of industrial water used and discharged untreated into the coastal zone, runoff from crop areas and the atmospheric contribution .

**KEY WORDS:** sea bass, dolphin fish, tuna, tilapia, pollution, human consumption.

Manuscrito sometido a: Zootecnia Tropical

[http://www.sian.inia.gob.ve/repositorio/revistas\\_ci/ZootecniaTropical/ztindice.htm](http://www.sian.inia.gob.ve/repositorio/revistas_ci/ZootecniaTropical/ztindice.htm)

## TOMA DE MUESTRAS

Las muestras fueron adquiridas en los diferentes supermercados situados en la ciudad de Machala, todas ofrecidas en forma de filetes congelados: Corvina (*Cynoscion sp.*), Tilapia (*Oreochromis sp.*), Dorado (*Coryphaena sp.*) y Atún (*Thunnus sp.*) de las diferentes marcas que se consiguen en el mercado.

## ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Una vez trasladadas al laboratorio, se procedió a secar las muestras en placas de petri debidamente rotuladas en una estufa a una temperatura de aproximadamente 70 °C por un tiempo de 48 a 72 horas. Una vez enfriadas, se molieron en un mortero con mazo de cuarzo y el polvo se guardó en envases plásticos, previamente lavados con una solución de HNO<sub>3</sub> al 10 %, hasta su análisis.

A 0,5 g de tejido seco y triturado, se le agregó una mezcla 3:1 de ácidos nítrico (suprapur) y perclórico (suprapur), para extraer los contenidos totales de los metales traza, y se colocaron sobre una plancha de calefacción y baño de arena a 70 °C durante 2 h. Luego se dejaron enfriar.

Posteriormente todas las muestras fueron filtradas en filtros de papel endurecidos sin cenizas, marca Whatman N° 542 de 11 cm de diámetro, con agua desionizada y se llevó a 25 ml en balones aforados. Se agitaron las muestras y posteriormente se trasladaron a un frasco de polietileno de 30 ml para su

conservación y posterior análisis. Todo el material utilizado para trasladar, digerir o almacenar, estuvo previamente lavado con HNO<sub>3</sub> al 1%.

Las concentraciones de los metales estudiados fueron determinados utilizando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, de doble haz y llama de aire, acetileno y corrector de fondo de deuterio, a las longitudes de onda específicas para cada metal.

El mercurio se determinó utilizando el método Espectrometría de Absorción Atómica Vapor-Frío (CVAA - Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry), que consiste en reducir los compuestos de mercurio presentes en la muestra a metal libre. A 5 ml del filtrado obtenido de la digestión, se le agregaron 5 ml de HNO<sub>3</sub> al 1,5%, en envases de reacción, estos fueron llevados a las celdas de lectura en el espectrómetro de absorción atómica, donde se les añadió un volumen de Borohidruro de sodio al 3%, diluido en hidróxido de sodio al 1%; las concentraciones se determinan por altura de pico, sin llama. Este método permite la medición de las concentraciones del metal a través del desprendimiento de vapor, manteniendo las celdas a temperatura ambiente (EPA 1999, Fermín 2002).

En el caso del As, la muestra fue sometida a un proceso de digestión para destruir los compuestos orgánicos del As y oxidarlo a As (V). El As(V) presente en el mineralizado fue luego reducido a As(III) por reacción con yoduro de potasio el que posteriormente es convertido a arsina con borohidruro de sodio.

El arsénico forma hidruros covalentes volátiles por reacción con el borohidruro de sodio en solución ácida, y su generación como gas permite que sean transferidos a una celda de cuarzo calentada a 900 °C donde se produce la disociación y atomización de los mismos.

De esta forma, se realiza la determinación de arsénico por la generación de sus hidruros mediante el sistema de inyección de flujo FIAS. El límite de detección del método (LDM) es 0,10 µg As L<sup>-1</sup> y se calcula de acuerdo al procedimiento descrito en el manual de control de calidad analítica (Litter *et al.*, 2009).

Se realizaron análisis por triplicado con un material de referencia o estándar certificado de pescado homogenizado (IAEA-407, International Atomic Energy Agency, Mónaco) con la finalidad de comprobar la eficiencia y precisión de la técnica empleada para la extracción de metales en el presente estudio. Se compararon los resultados obtenidos con los presentados por la casa fabricante (Tabla 1).

Con los resultados obtenidos se calculó el coeficiente de variación a partir de la desviación estándar y la media aritmética con la siguiente ecuación (Tabla 2):

$C.V. = \frac{DE}{X} * 100$ , donde: DE= Desviación estándar y X= Promedio.

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Las muestras marcadas como 1, 1', 2, 2', 4 y 4' son muestras de la misma marca y especie de pescado, pero corresponden a lotes diferentes. La muestra marcada 3 es una muestra de otra marca. Las muestras marcadas como Tilapia 1 y Tilapia 2, así como Dorado 1 y Dorado 2 corresponden a marcas diferentes.

De la Tabla I se desprende que las concentraciones registradas de Cd oscilaron entre  $<0.004$  (límite de detección del método) y  $0.021 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0.017 \pm 0.006 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Las concentraciones más elevadas se detectaron en el Dorado 1, mientras las más bajas, se registraron en el resto de las muestras.

El Plomo presentó concentraciones máximas de  $0.27 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la Corvina 1 y mínimas de  $0.19 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la Corvina 2, con un valor promedio de  $0.21 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.02$ . El valor más elevado supera ligeramente el límite establecido por la Unión Europea que establece un valor máximo permitido de  $0.2 \text{ mg.kg}^{-1}$ . La Corvina 3, la 4 y 4' superan igualmente el valor máximo permisible, al igual que la Tilapia 1 y 2 y el Dorado 1 y 2, mientras que al Atún presentó concentración de  $0.19 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Los análisis de Arsénico arrojaron concentraciones comprendidas entre  $12.92 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0.10 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $4.25 \pm 3.45 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Los valores más elevados correspondieron a las Corvinas analizadas, mientras que los valores más bajos registrados en la Tilapia, superaron ligeramente el valor establecido para el consumo humano ( $0.2 \text{ mg Kg}^{-1}$ ).

Esta última especie, Tilapia 2 a pesar de tener la concentración más baja de los pescados examinados,  $0.10 \text{ mg.kg}^{-1}$ , En el caso del Mercurio las concentraciones registradas estuvieron comprendidas entre  $3.39 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $<0.0275 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $1.446 \pm 0.18 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Los mayores valores se registraron en las muestras de Corvina 1, 1', 2, 2', 3, 4 y 4'. Dorado 1 y 2 y en la muestra de Atún con valor de  $0.55 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Mientras que las muestras de Tilapia presentaron concentraciones inferiores a  $0.02 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

De la Tabla 3 se desprende que las relaciones existentes entre el Hg, As y el Pb son significativas lo que sugiere que los metales en las muestras analizadas tienen un origen similar.

**TABLAS**

**Tabla 1. Comparación entre los resultados obtenidos con el estándar certificado en el presente estudio y los señalados por la casa fabricante. / Table 1.**

**Comparison between results obtained from the evaluated standard and the factory that provided it.**

Metal	Presente Estudio		Estándar		% Extracción
	Promedio	Rango	Promedio	Rango	
Pb	0,12 (±0,01)	0,10 – 0,12	0,12	0,10 - 0,15	100
As	12,43 (±0,08)	12,34–12,55	12,6	12,3 – 12,9	98,65
Hg	0,23 (±0,01)	0,22 – 0,25	0,22	0,22 – 0,29	104,55
Cd	0,14 (±0,01)	0,12 – 0,15	0,19	0,18 – 0,19	74,07
Cu	3,25 (±0,25)	3,00 – 3,50	3,28	3,20 – 3,36	99,09
Ni	0,50 (±0,03)	0,47 – 0,52	0,60	0,55 – 0,65	83,33
Cr	0,68 (±0,03)	0,65 – 0,70	0,73	0,67 - 0,79	93,15
Zn	66,12 (±1,73)	64,13–67,28	67,1	66,3 - 67,9	98,54
Co	0,62 (±0,01)	0,60 – 0,62	0,60	0,55 – 0,65	103,33

\*Todas las concentraciones se expresan en mg.kg<sup>-1</sup>.

**TABLA 2.**

**Resultado de los análisis de precisión realizados a una muestra por triplicado /**

**Table 2. Results of precision analysis performed to samples with three replicates**

Metal	Pb	As	Hg	Cd	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Mn
<b>M1</b>	7,40	1,45	283,20	1,68	4,82	3,23	3,03	74,95	3,23	4,41
<b>M2</b>	7,20	1,44	286,85	1,70	4,85	3,25	2,89	75,05	3,31	4,37
<b>M3</b>	7,70	1,78	283,90	1,65	4,90	3,22	2,95	75,10	5,35	4,45
<b>CV (%)</b>	3,36	1,49	0,68	1,49	0,82	0,46	1,85	0,91	2,37	0,10

**Tabla 3. Concentración de As, Cd, Pb y Hg en músculos de pescados congelados.**

/ Table 3 Concentration of As, Cd, Pb and Hg in muscle of frozen fish.

Especie y réplica	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (mg/kg)
Corvina 1	12.92	<0.004	0.27	3.39
Corvina 1´	7.01	<0.004	0.20	1.05
Corvina 2	6.14	<0.004	0.19	0.70
Corvina 2´	3.28	<0.004	0.19	0.73
Corvina 3	3.00	<0.004	0.20	0.58
Corvina 4	2.86	<0.004	0.21	1.89
Corvina 4´	2.33	<0.004	0.21	1.61
Tilapia 1	0.37	<0.004	0.20	<0.02
Tilapia 2	0.10	<0.004	0.21	<0.02
Dorado 1	2.72	0.021	0.24	1.37
Dorado 2	4.54	0.016	0.26	2.57
Atún 1	5.74	0.013	0.19	0.55

**Tabla 4. Correlaciones de Pearson, entre cada par de variables. En negrita se señalan los valores *P* por debajo de 0.05.** / Table 3. Pearson correlations between each pair of variables. Bold face for values with *P*-value below 0.05.

	As	Cd	Pb	Hg
As	1	-0.0362	0.4501	<b>0.6651</b>
Cd		1	0.4255	0.1953
Pb			1	<b>0.8089</b>
Hg				1

**Contenidos de metales pesados (V, Cr, Ni, Cd, Pb y Hg) y el metaloide As en camarones de cultivo en la Provincia de El Oro, Ecuador.**

Contents of heavy metals (V, Cr, Ni, Cd, Pb and Hg) and the metalloid As in shrimp cultivation in the province of El Oro, Ecuador.

Márquez A<sup>3</sup>, Ramírez-Cornejo, Mariaherminia<sup>1</sup>, Ramírez-Muñoz MR<sup>2</sup> y Senior W<sup>1\*</sup>

<sup>3</sup>Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Venezuela; aristd@gmail.com

<sup>2</sup>Universidad Estatal Península de Santa Elena (UPSE), Facultad de Ciencias del Mar, Avda. principal La Libertad - Santa Elena, Ecuador:meryramu@hotmail.com

<sup>1</sup>Universidad Península de Santa Elena (UPSE), Instituto de Investigación Científica y Desarrollo tecnológico de la UPSE (INCYT). Avda. principal La Libertad - Santa Elena, Ecuador: \*senior.william@gmail.com

Metales en camarón, Provincia de El Oro, Ecuador.

Manuscrito sometido a: HIDROBIOLOGICA (<http://investigacion.izt.uam.mx/rehb/>)

Con el objetivo de evaluar el contenido de metales pesados en camarón blanco *Penaeus vannamei*, altamente cultivado en Ecuador, y para evaluar el potencial riesgo para la salud humana debido a su consumo, hemos adquirido muestras en los mercados de la ciudad de Machala, Provincia de El Oro, Ecuador. Se determinó la concentración ( $\text{mg.kg}^{-1}$  de peso seco) de V, Cr, Ni, Cd, Pb, Hg y el metaloide As, en músculo y abdomen (Shell) mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. No se consideraron los valores promedio de cadmio para el análisis estadístico porque se detectó el metal por debajo del Límite de Detección del método de Absorción Atómica empleado. Las concentraciones determinadas están dentro de los límites internacionales máximos permisibles para cada metal en camarones. El orden decreciente de concentración de los metales detectados en el músculo y abdomen en los camarones analizados, en esta investigación, fue el siguiente: As > Ni Pb > Cr > V > Hg > Cd en el músculo, y en el abdomen (Shell) As > Ni > Pb > Cr > V > Hg >.

Palabras claves: Metales pesados, arsénico, *Penaeus vannamei*, cultivos, Ecuador.

## Summary

In order to evaluate the content of heavy metals in white shrimp *Penaeus vannamei*, highly cultivated in Ecuador, and to assess the potential risk to human health due to their consumption, we have acquired samples in the markets of the city of Machala, Province El Oro, Ecuador. The concentration ( $\text{mg.kg}^{-1}$  dry weight) of V, Cr, Ni, Cd, Pb, Hg and the metalloid As in muscle and abdomen (Shell) using the technique of atomic absorption spectrophotometry was determined. Not the average values of cadmium for statistical analyzes because the metal was detected below the detection limit of the atomic absorption method employed. The concentrations determined are within the maximum allowable international limits for each metal in shrimp. The descending order of concentration of the metals detected in muscle and abdomen shrimp analyzed in this study were as follows: As> Ni Pb> Cr> V> Hg> Cd in the muscle, and abdomen (Shell) As> Ni> Pb> Cr> V> Hg>.

Keywords : Heavy metals, arsenic, *Penaeus vannamei*, crops, Ecuador

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los ejemplares de camarones fueron adquiridos en los mercados populares de la ciudad de Machala, Provincia de El Oro, Ecuador. Inmediatamente las muestras se trasladaron al laboratorio donde se procedió a su lavado con agua destilada y a la eliminación de los caparzones. Las muestras se colocaron en capsulas de Petri e introducidas a una estufa a 70 °C durante un período de 48 horas. Una vez enfriadas las muestras fueron molidas con un mortero de porcelana e introducidas en envases plásticos de 10 ml de capacidad, previamente lavados durante 48 horas en una solución de HNO<sub>3</sub> al 10 %, hasta su procesamiento final.

Cada una de las muestras tratadas constó de veinticinco ejemplares.

A 2 g de tejido seco se le agregó una mezcla 3:1 de ácido nítrico y perclórico para extraer los contenidos totales de los metales trazas colocado sobre una plancha de calefacción y baño de arena a 70°C durante 2 h. Luego se deja enfriar.

Posteriormente todas las muestras fueron filtradas en filtros de papel endurecidos sin cenizas, marca Whatman N° 542 de 11 cm de diámetro, con agua desionizada se llevó a 25 ml en balones aforados. Luego de homogenizado el extracto se trasladaron a un frasco de polietileno de 25 ml para su conservación y posterior análisis en el espectrofotómetro de absorción atómica por llama. Todo el material que se usó para trasladar, digerir o almacenar, estuvo previamente lavado con HNO<sub>3</sub> al 1%.

Las concentraciones de los metales estudiados fueron determinados utilizando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, de doble haz y llama de aire, acetileno y corrector de fondo de deuterio, a las longitudes de onda específicas para cada metal.

El mercurio se determinó utilizando el método Espectrometría de Absorción Atómica Vapor-Frío (CVAA - Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry), que consiste en reducir los compuestos de mercurio presentes en la muestra a metal libre. A 5 ml del filtrado obtenido de la digestión, se le agregaron 5 ml de ácido nítrico al 1,5%, en envases de reacción, estos fueron llevados a las celdas de lectura en el espectrómetro de absorción atómica, donde se les añadió un volumen de Borohidruro de sodio al 3%, diluido en hidróxido de sodio al 1%; las concentraciones se determinaron por altura de pico, sin llama. Este método permite la medición de las concentraciones del metal a través del desprendimiento de vapor, manteniendo las celdas a temperatura ambiente (EPA 1999, Fermín 2002). En el caso del As la muestra fue sometida a un proceso de digestión para destruir los compuestos orgánicos del As y oxidarlo a As(V). El As(V) presente en el mineralizado fue luego reducido a As(III) por reacción con yoduro de potasio el que posteriormente es convertido a arsina con borohidruro de sodio.

El arsénico forma hidruros covalentes volátiles por reacción con el borohidruro de sodio en solución ácida, y su generación como gas permite que sean transferidos a una celda de cuarzo calentada a 900 °C donde se produce la disociación y atomización de los mismos.

De esta forma, se realiza la determinación de arsénico por la generación de sus hidruros mediante el sistema de inyección de flujo FIAS. El límite de detección del método (LDM) es  $0,10 \mu\text{g As L}^{-1}$  y se calcula de acuerdo al procedimiento descrito en el manual de control de calidad analítica (Litter *et al.*, 2009).

Se realizaron análisis por triplicado con un material de referencia o estándar certificado de pescado homogenizado (IAEA-407, International Atomic Energy Agency, Mónaco) con la finalidad de comprobar la

eficiencia y precisión de la técnica empleada para la extracción de metales en el presente estudio, en donde se compararon los resultados obtenidos con los presentados por la casa fabricante (Tabla 1).

Para el control de calidad analítica, se utilizó material de referencia internacional y certificado; para el pescado homogenizado (IAEA-407, International Atomic Energy Agency, Mónaco). Se obtuvo un porcentaje de recuperación para Pb de 100%; As de 9865%; Cd de 74.07% y Hg de 104.55%. Por cada 10 lecturas de las muestras se analizó un blanco de referencia, el cual se sometió al mismo tratamiento que las muestras. Los límites de detección ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) fueron para Cd= < 0.0026; Pb= < 0.0170 y Hg= < 0.0334. El método de la adición de un estándar de referencia se aplicó para las calibraciones preparándose a partir de soluciones estándar de 1000 mg l<sup>-1</sup> (Merck). Se realizaron curvas de calibración utilizando estándares certificados.

Se tomó una muestra de manera aleatoria a la que se le realizó la extracción total de los metales de manera triplicada para comprobar la eficiencia y precisión de la técnica de extracción de metales empleada en el presente estudio (Tabla 2).

Con los resultados obtenidos se calculó el coeficiente de variación a partir de la desviación estándar y la media aritmética con la siguiente ecuación:

$$\text{C.V.} = \text{DE} / \text{X} * 100$$

Dónde:

DE= Desviación estándar

X= Promedio

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Las concentraciones son expresadas en mg.kg<sup>-1</sup> de peso seco.

La concentración de V en los músculos y en el abdomen (shell) muestran que las concentraciones variaron entre  $0.1996 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0.2239 \text{ mg. Kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0.2115 \text{ mg. Kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0.0098 \text{ mg. Kg}^{-1}$  en los músculos y  $0.2100 \text{ mg. Kg}^{-1}$  y  $0.2143 \text{ mg. Kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0.2121 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $0.2152 \text{ mg.kg}^{-1}$ , en el abdomen.

En el caso del Cr las concentraciones en el músculo estuvieron comprendidas entre  $0.2493 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0.2653 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0.25864 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $0.0065 \text{ mg.kg}^{-1}$ , mientras que el abdomen presentó concentraciones de  $0.2556 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0.2599 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un promedio de  $0.2577 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $0.0030 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Los análisis de Ni arrojaron concentraciones de  $0.1940 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $1.1057 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un promedio de  $0.5957 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $0.4568 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Las concentraciones de As estuvieron comprendidas entre  $2.0408 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $3.0768 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $2.5005 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0.4134 \text{ mg.kg}^{-1}$ , para el músculo y de  $2.3479 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $2.5178 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con una desviación estándar de  $\pm 0.1201 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Todos los valores de Cd estuvieron por debajo del límite de detección del método aplicado  $0.0042 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Mientras que el Pb osciló entre  $0.2324 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0.3561 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0.28034 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0.0499 \text{ mg.kg}^{-1}$  en el músculo y entre  $0.2782 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0.3084 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0.2933 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0.0213 \text{ mg.kg}^{-1}$  en el abdomen.

Para el Hg se obtuvieron concentraciones comprendidas entre  $0.0361 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0.0828 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0.0601 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0.01699 \text{ mg.kg}^{-1}$ , en los músculos, mientras el abdomen presentó valores de  $0.0317 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0.0399 \text{ mg.kg}^{-1}$ , con

un promedio de  $0.0358 \text{ mg.kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0.0006 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Hay establecidas normativas sobre los niveles de metales en crustáceos, sean para consumo humano o sean límites máximos de ingesta de alimentos. Así tenemos que para el Vanadio no encontramos ninguna restricción, en el caso de los camarones, sin embargo Ingestas diarias de vanadio de los alimentos que van desde  $0,01-0,02 \text{ mg}$  se han reportado como aceptables (Taylor et al. 2012).

Para el V las concentraciones promedios oscilaron entre  $0.2115 \text{ mg. Kg}^{-1} \pm 0.0098 \text{ mg Kg}^{-1}$ , en el músculo y  $0.2121 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.2152 \text{ mg.kg.}^{-1}$ , para el abdomen.

Para el Cr la Legislación Brasileña de Metales Pesados y establece que las concentraciones de Cr no deben superar  $0.1 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Contaminantes en Unión Europea, 2014).

En el presente estudio los valores promedios de Cr reportados son de  $0.25864 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.0065 \text{ mg.kg}^{-1}$  para el músculo y de  $0.2577 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.0030 \text{ mg.kg}^{-1}$  para el abdomen, valores que superan los límites establecidos para consumo humano.

La Legislación Australiana y Neozelandesa de Metales Pesados (Australian new Zealand Food Standard Code) establece para el As un límite de  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

El As presentó un promedio de  $2.5005 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.4134 \text{ mg.kg}^{-1}$ , para el músculo y concentración promedio de  $2.43285 \text{ mg.kg}^{-1} \pm 0.1201 \text{ mg.kg}^{-1}$ , para el abdomen. Nuestros resultados muestran que las concentraciones registradas están por encima de los límites permitidos para consumo humano.

En el caso del Cd se establece para los crustáceos concentraciones de  $0,007 \text{ mg.kg}^{-1}$  por peso corporal (FAO/OMS, 1993), la Legislación de Metales Pesados en Sudáfrica establece  $3 \text{ mg.kg}^{-1}$  y la Unión Europea. Contenidos Máximos en Metales Pesados en Productos

Alimenticios (2014), establece para los Crustáceos un valor máximo de 0.5 mg.kg<sup>-1</sup>.

En el presente estudio todas las muestras presentaron valores de Cd iguales o inferiores al límite de detección.

En el caso del Pb, la Legislación Australiana y Neozelandesa de metales pesados (Australian New Zealand Food Standard (2004) establece como máximo una concentración de 0.5 mg.kg<sup>-1</sup> para pescado y un máximo de 25 µg.kg<sup>-1</sup> por peso corporal (FAO/OMS, 1993). Los contenidos máximos establecidos por la Legislación suiza para metales y metaloides en crustáceos, establecen como límite para el Pb en crustáceos de 0.5 mg.kg<sup>-1</sup>.

En el presente estudio las concentraciones promedios de Pb fueron de 0.28034 mg.kg<sup>-1</sup> +/-0.0499 mg.kg<sup>-1</sup> para el músculo y de 0.2933 mg.kg<sup>-1</sup> +/- 0.0213 mg.kg<sup>-1</sup>, para el abdomen. Los valores obtenidos se encuentran por debajo de los límites establecidos para consumo humano.

En el caso del Hg las legislaciones dan como valor límite 1 mg.kg<sup>-1</sup>, aunque la Legislación Neozelandesa acepta hasta 0.5 mg.kg<sup>-1</sup>. Los niveles de referencia para el contenido total de mercurio deberán ser de 0,05 mg.kg<sup>-1</sup> (en el caso de especies no predadoras) y 1 mg.kg<sup>-1</sup> (en el caso de especies predadoras) (FAO/OMS, 1993). La Unión Europea, en contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios (2014) 0.5 en Hg mg.kg<sup>-1</sup>, mientras que la Legislación de Metales Pesados en Japón establece el contenido del metal Hg hasta 0.4 mg/kg<sup>-1</sup>.

Los resultados de Hg estuvieron comprendidos, en promedio, entre 0.06008 mg.kg<sup>-1</sup> +/-0.01699 mg.kg<sup>-1</sup> en los músculos y 0.0358 mg.kg<sup>-1</sup> +/- 0.0006 mg.kg<sup>-1</sup>, en el abdomen. Todos los valores estuvieron por debajo del límite máximo permitido por las diferentes Legislaciones vigentes.

**Metales pesados y arsénico en organismos marinos adquiridos en los mercados populares  
de la ciudad de Machala, Provincia de El Oro, Ecuador**

Heavy metals and arsenic in marine organisms purchased in the popular markets of the city of  
Machala , province of El Oro, Ecuador

William Senior\*<sup>1</sup>, Ramirez-Cornejo, Mariaherminia<sup>1</sup>,Ramírez-Muñoz Mery Rosario<sup>2</sup> y Marquez  
Aristide<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Estatal Península de Santa Elena (UPSE), Instituto de Investigación Científica y  
Desarrollo tecnológico de la UPSE (INCYT). Avda. principal La Libertad - Santa Elena,  
Ecuador. Correo electrónico:\* [senior.william@gmail.com](mailto:senior.william@gmail.com); [wseior@udo.edu.ve](mailto:wseior@udo.edu.ve)

<sup>2</sup>Universidad Estatal Península de Santa Elena (UPSE), Facultad de Ciencias del Mar, Avda.  
principal La Libertad - Santa Elena, Ecuador; [meryramu@hotmail.com](mailto:meryramu@hotmail.com)

<sup>3</sup>Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Cerro  
Colorado, Departamento de Oceanografía, Av. Universidad. Cumaná, Sucre, Venezuela.  
[aristd@gmail.com](mailto:aristd@gmail.com)

Metales pesados en organismos marinos en Machala, Provincia de El Oro, Ecuador.

## RESUMEN

Se presentan los resultados del análisis de los metales pesados totales, Vanadio, Cromo, Níquel, Cadmio, Plomo, Mercurio y el metaloide Arsénico en Cangrejos (*Ucides occidentalis*), Almejas (*Mytella guyanensis*), Ostión (*Crassostrea iridescens*) y Concha Negra (*Anadara similis*) adquiridos en los mercados populares de Ecuador. Las concentraciones de V estuvieron comprendidas entre 0,18 mg Kg<sup>-1</sup> y 0,41 mg Kg<sup>-1</sup>, con un valor promedio de 0,28 mg Kg<sup>-1</sup> ± 0,07 mg Kg<sup>-1</sup>. El Cr presentó concentraciones de 0,21 mg Kg<sup>-1</sup> y máximos de 0,33 mg Kg<sup>-1</sup>, con un valor promedio de 0,25 mg Kg<sup>-1</sup> ± 0,03 mg Kg<sup>-1</sup>. El Ni mostró concentraciones que variaron entre 0,23 mg Kg<sup>-1</sup> y 3,69 mg Kg<sup>-1</sup>, con un valor promedio de 1,39 mg Kg<sup>-1</sup> ± 0,19 mg Kg<sup>-1</sup>. El As presentó concentraciones entre 1,40 mg Kg<sup>-1</sup> y 16,99 mg Kg<sup>-1</sup>, con una concentración promedio de 8,12 mg Kg<sup>-1</sup> ± 2,89 mg Kg<sup>-1</sup>. En el caso del Cd se registraron concentraciones de 0,004 mg Kg<sup>-1</sup> y de 2,427 mg Kg<sup>-1</sup>, con un valor promedio de 0,655 mg Kg<sup>-1</sup> ± 0,07 mg Kg<sup>-1</sup>. Los valores de Pb registrados estuvieron comprendidos entre 0,2319 mg Kg<sup>-1</sup> y 0,9973 mg Kg<sup>-1</sup>, con un valor promedio de 0,5682 mg Kg<sup>-1</sup> ± 0,25 mg Kg<sup>-1</sup>. En el caso del Hg las concentraciones registradas oscilaron entre 0,0289 mg Kg<sup>-1</sup> y 3,7752 mg Kg<sup>-1</sup> con una concentración promedio de 0,4761 mg Kg<sup>-1</sup> ± 0,0976 mg Kg<sup>-1</sup>. El estudio pone en evidencia que algunas de las especies evaluadas presentan niveles de metales que superan los LMP para consumo humano, particularmente por su contenido de Cr, todas las especies, As, todas las especies con la excepción de las Almejas (K) y Hg las Almejas (K).

**PALABRAS CLAVES:** Metales pesados, *Ucides occidentalis*, *Mytella guyanensis*, *Crassostrea iridescens*, *Anadara similis*.

**Manuscrito en evaluación por colegas y será presentado a: Revista de Biología Tropical (<http://revistas.ucr.ac.cr/index.php/rbt>)**

**ABSTRACT**

The results of analysis of total heavy metals, vanadium, chromium, nickel, cadmium, lead, mercury and arsenic in the metalloid Crabs (*Ucides occidentalis*), clams (*Mytella guyanensis*), oyster (*Crassostrea iridescens*) and black shell (*Anadara similis*) purchased from popular markets of Ecuador. V concentrations were between 0.18 mg kg<sup>-1</sup> and 0.41 mg kg<sup>-1</sup>, with an average value of 0.28 mg kg<sup>-1</sup> ± 0.07 mg kg<sup>-1</sup>. Cr showed concentrations of 0.21 mg kg<sup>-1</sup> and maximum of 0.33 mg kg<sup>-1</sup>, with an average value of 0.25 mg kg<sup>-1</sup> ± 0.03 mg kg<sup>-1</sup>. Ni showed concentrations ranging from 0.23 mg kg<sup>-1</sup> and 3.69 mg kg<sup>-1</sup>, with an average value of 1.39 mg kg<sup>-1</sup> ± 0.19 mg kg<sup>-1</sup>. As showed concentrations between 1.40 mg kg<sup>-1</sup> and 16.99 mg kg<sup>-1</sup>, with an average concentration of 8.12 mg kg<sup>-1</sup> ± 2.89 mg kg<sup>-1</sup>. In the case of Cd concentrations of 0.004 mg kg<sup>-1</sup> and 2,427 mg kg<sup>-1</sup> were recorded, with an average value of 0.655 mg kg<sup>-1</sup> ± 0.07 mg kg<sup>-1</sup>. Pb values recorded were between 0.23 mg kg<sup>-1</sup> and 0.99 mg kg<sup>-1</sup>, with an average value of 0.56 mg kg<sup>-1</sup> ± 0.25 mg kg<sup>-1</sup>. In the case of registered Hg concentrations ranged from 0.0289 mg kg<sup>-1</sup> and 3.7752 mg kg<sup>-1</sup> with an average concentration of 0.47 mg kg<sup>-1</sup> ± 0.0976 mg kg<sup>-1</sup>. The study shows that some of the tested species have metal levels exceeding LMP for human consumption, particularly for its Cr content, all species, As, all species except clams (K) and Hg Clams (K).

**KEY WORDS:** Heavy metals, *Ucides occidentalis*, *Mytella guyanensis*, *Crassostrea iridescens*, *Anadara similis*.

**Tabla 3. Resultado de los análisis realizados a las muestras analizadas (mg Kg<sup>-1</sup>). / Analysis results for the samples analyzed (mg Kg<sup>-1</sup>).**

	V	Cr	Ni	As	Cd	Pb	Hg
OSTIONES (A)	0.28	0.22	0.79	11.59	2.427	0.60	0.15
OSTIONES (B)	0.28	0.23	0.75	10.64	2.278	0.56	0.18
MIXTO (C)	0.33	0.26	2.77	10.61	0.411	0.72	0.25
CONCHA NEGRA (D)	0.23	0.26	0.47	16.99	0.716	0.55	0.08
PULPA CANGREJO (E)	0.20	0.23	0.60	2.64	0.004	0.37	0.02
PULPA CANGREJO (F)	0.22	0.26	0.70	3.33	0.004	0.29	0.03
PULPA CANGREJO (G)	0.21	0.25	0.59	3.02	0.004	0.29	0.03
ALMEJAS (H)	0.34	0.26	1.77	7.93	0.433	0.76	0.22
ALMEJAS (I)	0.41	0.33	2.91	9.96	0.487	0.99	0.20
ALMEJAS (J)	0.39	0.28	3.69	11.17	0.423	0.85	0.24
ALMEJAS (K)	0.18	0.21	0.23	1.40	0.020	0.23	3.77

**MATERIALES Y MÉTODOS**

Los ejemplares examinados fueron adquiridos en los mercados populares de la ciudad de Machala, Provincia de El Oro, Ecuador. Inmediatamente las muestras se trasladaron al laboratorio dónde se procedió a su lavado con agua destilada y a la eliminación de los caparzones. Los tejidos y caparzones se colocaron en cápsulas de petri e introducidas a una estufa a 70 °C durante un período de 48 horas. Una vez enfriadas las muestras fueron molidas con un mortero de porcelana e introducidas en envases plásticos de 10 ml de capacidad.

Cada una de las muestras constó de veinticinco ejemplares y cada una fue tratada por triplicado.

A 2 g de tejido seco se le agregó una mezcla 3:1 de ácido nítrico y perclórico (Suprapur®) para extraer los contenidos totales de los metales trazas, colocado sobre una plancha de calefacción y baño de arena a 70°C durante 2 h. Luego se dejó enfriar.

Posteriormente todas las soluciones fueron filtradas en filtros de papel endurecidos sin cenizas, marca Whatman N° 542 de 11 cm de diámetro; con agua desionizada se llevaron a 25 ml en balones aforados. Luego de homogenizado el extracto, se trasladó a un frasco de polietileno de 30 ml para su conservación y posterior análisis en el espectrofotómetro de absorción atómica por llama. Todo el material que fue usado para trasladar, digerir o almacenar las muestras estuvo previamente lavado con HNO<sub>3</sub> al 1% por un período de 48 horas.

Las concentraciones de los metales estudiados fueron determinados utilizando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, de doble haz y llama de aire, acetileno y corrector de fondo de deuterio, a las longitudes de onda específicas para cada metal.

El mercurio se determinó utilizando el método de Espectrometría de Absorción Atómica de Vapor-Frío (CVAA - Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry), que

consiste en reducir los compuestos de mercurio presentes en la muestra a metal libre. A 5 ml del filtrado obtenido de la digestión, se le agregaron 5 ml de ácido nítrico (Suprapur®) al 1,5%, en envases de reacción, estos fueron llevados a las celdas de lectura en el espectrómetro de absorción atómica, donde se les añadió un volumen de borohidruro de sodio al 3%, diluido en hidróxido de sodio al 1%; las concentraciones se determinaron por altura de pico, sin llama. Este método permite la medición de las concentraciones del metal a través del desprendimiento de vapor, manteniendo las celdas a temperatura ambiente (EPA, 1999, Fermín, 2002). En el caso del As las muestras fueron sometidas a un proceso de digestión para destruir los compuestos orgánicos del As y oxidarlo a As (V). El As(V) presente en el mineralizado fue luego reducido a As(III) por reacción con yoduro de potasio el que posteriormente es convertido a Arsina con borohidruro de sodio.

El arsénico forma hidruros covalentes volátiles por reacción con el borohidruro de sodio en solución ácida, y su generación como gas permite que sean transferidos a una celda de cuarzo calentada a 900 °C donde se produce la disociación y atomización de los mismos.

De esta forma, se realizó la determinación de arsénico por la generación de sus hidruros mediante el sistema de inyección de flujo FIAS. El límite de detección del método (LDM) es  $0,10 \mu\text{g As L}^{-1}$  y se calculó de acuerdo al procedimiento descrito en el manual de control de calidad analítica (Litter *et al.*, 2009).

Se realizaron análisis por triplicado con un material de referencia o estándar certificado de pescado homogenizado (IAEA-407, International Atomic Energy Agency, Mónaco) con la finalidad de comprobar la eficiencia y precisión de la técnica empleada para la extracción de metales en el presente estudio, en donde se

compararon los resultados obtenidos con los presentados por la casa fabricante.

Se obtuvo un porcentaje de recuperación para el Pb de 100%; As de 98,65%; Cd de 74,07% y Hg de 104,55%. Por cada 10 lecturas de las muestras se analizó un blanco de referencia, el cual se sometió al mismo tratamiento que las muestras. Los límites de detección ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) fueron para Cd=  $< 0,0026$ ; Pb=  $< 0,0170$  y Hg=  $< 0,0334$ . El método de la adición de un estándar de referencia se aplicó para las calibraciones preparándose a partir de soluciones estándar de 1 000 mg/l (Merck®). Se realizaron curvas de calibración utilizando estándares certificados.

Se tomó una muestra de manera aleatoria a la que se le realizó la extracción total de los metales de manera triplicada para comprobar la eficiencia la precisión de la técnica de extracción de metales empleada en el presente estudio, así como el porcentaje de recuperación

Todas las muestras fueron analizadas en triplicado, al igual que los blancos de reactivos.

Los análisis estadísticos se realizaron con el programa STATISTICA 10®.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras se marcaron como A, B, C, D, E, F, G, H, I, J y K. Se tratan de diferentes muestras y se utilizó esa marcación para ubicar su procedencia.

La Tabla 3 muestra la concentración de cada metal en cada una de las muestras analizadas, mientras en la Cuadro 5 se muestran los límites máximos permisibles (LMP) por algunas Agencias Internacionales. Los resultados están expresados en  $\text{mg kg}^{-1}$  (referidos a peso seco).

Algunos de los metales estudiados son imprescindibles para el mantenimiento de los sistemas bioquímicos en los seres vivos, siendo denominados oligoelementos o elementos traza. En este grupo se incluyen metales como el manganeso (Mn), cromo (Cr), zinc (Zn) y cobre (Cu).

Otros, aunque no incluidos en este grupo, por estar ampliamente distribuidos por la corteza terrestre, se encuentran presentes en los seres vivos, tales como el plomo (Pb), níquel (Ni), vanadio (V), cadmio (Cd) y mercurio (Hg), que no poseen ningún efecto biológico beneficioso y son tóxicos para las personas (Ibáñez & Montoro, 1996; Behne *et al.*, 1998; Barregard *et al.*, 1999;). Las concentraciones de V estuvieron comprendidas entre  $0,18 \text{ mg Kg}^{-1}$  y  $0,414 \text{ mg Kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0,28 \text{ mg Kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0,07 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Las más elevadas concentraciones fueron detectadas en las Almejas (H, I y J) y las más bajas en las Almejas de la muestra K.

El Cr presentó valores mínimos de  $0,21 \text{ mg Kg}^{-1}$  y máximos de  $0,33 \text{ mg Kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $0,25 \text{ mg Kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0,03 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Las más elevadas concentraciones se revelaron en las Almejas (H) y los más bajos en las Almejas (K).

El Ni mostró concentraciones que variaron entre  $0,23 \text{ mg Kg}^{-1}$  y  $3,69 \text{ mg Kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $1,39 \text{ mg Kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0,19 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Las más elevadas concentraciones se detectaron en las Almejas (I y J) y en las Conchas Negras (D), mientras que los valores más bajos se registraron en la Almejas (K).

El As presentó concentraciones comprendidas entre  $1,40 \text{ mg Kg}^{-1}$  y  $16,99 \text{ mg Kg}^{-1}$ , con una concentración promedio de  $8,12 \text{ mg Kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 1,89 \text{ mg Kg}^{-1}$ . El valor más elevado se detectó en la Concha Negra (D), mientras que los Ostiones (A y B) y el Mixto (C) presentaron concentraciones comprendidas entre  $10,61 \text{ mg Kg}^{-1}$  y  $11,59 \text{ mg Kg}^{-1}$  y las Almejas presentaron concentraciones de  $9,96 \text{ mg Kg}^{-1}$  (I) y  $11,179 \text{ mg Kg}^{-1}$  (J). Mientras que las más bajas concentraciones se apreciaron en las Almejas (K).

En el caso del Cd se registraron concentraciones que van desde valores inferiores al límite de detección del método  $0,004 \text{ mg Kg}^{-1}$  en las Pulpas de Cangrejo (F y G) y concentraciones de  $2,427 \text{ mg Kg}^{-1}$  en los Ostiones (A y B), con un valor promedio de  $0,655 \text{ mg Kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0,07 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

Los valores de Pb registrados estuvieron comprendidos entre  $0,23 \text{ mg Kg}^{-1}$  en las Almejas (K) y  $0,99 \text{ mg Kg}^{-1}$  en las Almejas (I), con un valor promedio de  $0,56 \text{ mg Kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0,20 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Las Almejas (J) presentaron una concentración de  $0,85 \pm 0,15 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

En el caso del Hg las concentraciones registradas oscilaron entre  $0,02 \text{ mg Kg}^{-1}$  en la Pulpa de Cangrejo (E) y  $3,77 \text{ mg Kg}^{-1}$  en las Almejas (K), con una concentración promedio de  $0,47 \text{ mg Kg}^{-1}$  y una desviación estándar de  $\pm 0,09 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

Se realizó una correlación entre los metales y se obtuvo altas correlaciones entre el V y el Cr,  $r = 0,7241$  a  $p < 0,05$ , el V y el Ni,  $r = 0,9649$  a  $p < 0,05$  y el V con el Pb,  $r = 0,9649$  a  $p < 0,05$ . Estas correlaciones podrían estar indicando un origen proveniente de la actividad petrolera desarrollada en las Costas del Ecuador. Resalta igualmente la correlación existente entre el Pb y el As,  $r = 0,6508$  a  $p < 0,05$ , lo que estaría señalando un aporte terrígeno de estos elementos por el vertido de las aguas usadas, sin tratamiento alguno y por la escorrentía de los ríos contaminados por la actividad minera y el uso del As en los pesticidas comúnmente utilizados en los cultivos del banano.

La distribución de los metales varía entre las especies de estudiadas, dependiendo de la edad, el estado de desarrollo y otros factores fisiológicos (Kagi and Schaffer, 1998). Los peces acumulan concentraciones considerables de mercurio en sus tejidos y por lo tanto pueden representar una importante fuente dietética de este elemento para los seres humanos. Los peces son la mayor

fuentes de mercurio y arsénico para el hombre. El mercurio es un tóxico humano conocido y las principales fuentes de contaminación por mercurio en el hombre son a través del pescado consumido. La biotransformación de mercurio y la formación metilmercurio constituye un problema peligroso para la salud humana (Inskip and Piotrowsiki , 1985).

Al comparar nuestros resultados con la legislación Europea, fue notorio que todas las muestras de ostiones tuvieron valores que excedieron los límites para Cadmio, por lo que los consumidores de ostiones (*Crassostrea iridescens*) que contienen elevados niveles de este metal podrían estar poniendo en riesgo su salud al estar expuestos a través de su dieta a concentraciones excesivas de este elemento.

El cadmio sin embargo no tuvo el mismo grado de acumulación en el resto de las especies evaluadas, mostrándose siempre por debajo de los máximos establecidos por la UE.

El contenido de Plomo estuvo por debajo de los establecidos en el Reglamento 1881/2006 de la UE, tanto en los ostiones como en el resto de los organismos examinados. Estos resultados sugieren que la especie *Crassostrea iridescens* tiene mayor afinidad para acumular cadmio en sus tejidos.

En el caso del Cr la Legislación Internacional señala como LMP la concentración de  $0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$ , valor ampliamente superado en todas las muestras analizadas, constituyendo éstas un riesgo para los consumidores.

Todas las especies analizadas en el presente estudio estuvieron muy por debajo del LMP de  $80 \text{ mg Kg}^{-1}$  establecido por la Legislación Internacional para el Ni.

No fue el caso de los valores de As que superaron a los establecidos por la Legislación Internacional de  $2 \text{ mg Kg}^{-1}$ , con la excepción de las Almejas de la muestra K.

En el caso del Hg, solo las muestras de Almejas (K) superaron los LMP para su consumo.

## CONTRIBUCIÓN AL PLAN DEL BUEN VIVIR

Esta Investigación se enmarca en el Objetivo 7 del Plan del Buen Vivir de la República del Ecuador, el cual establece: Garantizar los Derechos de la Naturaleza y Promover la Sostenibilidad Ambiental, Territorial y Global. Este Informe constituirá una Base de Datos para futuros Estudios que se realicen en las costas ecuatorianas.

La Investigación busca Mejorar la calidad de vida de la población (Objetivo 3).

En el caso de los pescados congelados tenemos que:

Este estudio mejora las líneas de base de datos y la información sobre algunas concentraciones de metales pesados en el tejido muscular de la Corvina, Dorado, Tilapia y Atún que se consume comúnmente en Ecuador. Además, estos datos pueden ser útiles a los investigadores que estudian acerca de la salud pública en este ámbito.

Según los datos obtenidos, el arsénico tiene la mayor concentración, seguido de mercurio, plomo y cadmio. Sin embargo, los niveles de arsénico, plomo y mercurio en las muestras estudiadas fueron superiores a los límites legales recomendados. Las mayores concentraciones de arsénico, plomo y mercurio en las muestras de los músculos de los pescados evaluados podrían estar relacionadas con la industrialización, el transporte y las actividades agrícolas y mineras que se desarrollan en el Ecuador. Es necesario el control periódico de los metales pesados en los peces, tanto para la evaluación de la ingesta de metales tóxicos de estos peces por los seres humanos y para la generación de datos para estudios posteriores.

Igualmente el muestreo permitió identificar que los centros de distribución no presentan diferencias en la

concentración de metales reportados, evidenciando que toda la población de Ecuador se encuentra expuesta a metales en alimentos de productos pesqueros sin importar la estratificación social, ni el sector donde habite o consuma sus alimentos.

Los resultados de la investigación permiten evidenciar que estamos consumiendo metales tóxicos en los pescados que llegan a nuestras mesas.

No es descartable que los niveles de metales pesados detectados en los músculos de las especies estudiadas se vean afectados por los diferentes procesos industriales que se suceden, desde su captura hasta su empaquetado final.

En el caso de los organismos Marinos encontramos que La razón principal de los problemas de conservación a nivel de especies y poblaciones es la destrucción de hábitats (PNBV, 2013). La contaminación de especies acuícolas puede llevar a la destrucción de hábitats y a la desaparición de ciertas especies, como ha venido sucediendo con la Concha Negra, dónde apreciamos como desaparece de ciertos espacios, provocando un mayor esfuerzo de los concheros para su captura, lo que a su vez incrementa el precio de la especie.

## DESCRIPCIÓN DE PRODUCTOS ALCANZADOS

Se elaboraron tres (3) manuscritos los cuales fueron enviados a su evaluación. Contamos con un cuarto manuscrito que se espera someter a una cuarta Revista, Revista de Biología Tropical <http://revistas.ucr.ac.cr/index.php/rbt>

Se dictó el curso manejo de Recursos Costeros en la UTMACH

El mismo curso se ofreció en la UPSE, sin embargo, no se me asignó cátedra. A pesar de eso se dictó el Capítulo sobre Calidad de Aguas en Acuicultura.

Se participó en el meeting, en el GEOMAR, Kiel, Alemania, sobre **Climate-Biogeochemistry** Interactions in the Tropical Ocean (**SFB 754**).

Se capacitó a personal docente de la UPSE, estudiantes y profesionales de instituciones Públicas de la Península de Santa Elena en CALIDAD DE AGUAS.

Participé como Evaluador de diferentes Publicaciones y Proyectos de Investigación.

Se enviaron dos trabajos a Eventos Científicos Internacionales, COLACMAR 2015 y MARCUBA 2015 (DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS (CADMIO, PLOMO, MERCURIO) Y ARSENICO EN PESCADOS CONGELADOS DE ELEVADO CONSUMO EN EL ECUADOR).

Se presentaron los resultados ante el Ministerio de Ambiente (MAE) y el Ministerio de Salud (MS) en la sede de Guayaquil el día 20 de Agosto de 2015, como lo establecido en

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La situación planteada por la Investigación deja muchas interrogantes. Cómo llegan los contaminantes mar afuera?

En el caso de las conchas *Anadara sp.* Tenemos que Las concentraciones de Pb, Hg, Cd superan los límites establecidas por la Norma Europea (2014), mientras que el As supera los valores máximos establecidos por la Legislación Australiana y Neozalandesa (2014) y el Zn supera el valor máximo establecido para consumo humano (COVENIN, 1994).

Las concentraciones de Pb, Hg, Cd superan las normas establecidas para el consumo humano (Norma Europea), el As supera el valor máximo permitido para consumo (Legislación Australiana y Neozalandesa), y en *A. tuberculosa* también supera los límites máximos permisibles establecidos para el consumo humano.

Se determinó que *A. similis* tiene mayor afinidad para acumular Pb y Hg; en la especie *A. tuberculosa* lo tiene con Cd.

En el caso de los Organismos Marinos, tenemos que:

Debido a la carencia de normas sanitarias nacionales que establezcan límites para el contenido de metales en bivalvos, se hace referencia a las de aquellos países como la Unión Europea que en su legislación (Reglamento 1881/2006) establece 1 mg Kg<sup>-1</sup> para Cadmio y 1,5 mg Kg<sup>-1</sup> para Plomo como límites máximos del contenido de estos metales en peso fresco.

Al comparar nuestros resultados con la Legislación Europea, fue notorio que todas las muestras de ostiones tuvieron valores que excedieron los límites para Cadmio, por lo que los consumidores de ostiones (*Crassostrea iridescens*) que contienen elevados niveles de este metal podrían estar poniendo en riesgo su salud al estar expuestos a través de su dieta a concentraciones excesivas de este elemento. El cadmio sin embargo no tuvo el mismo grado de acumulación en el resto de las especies evaluadas, mostrándose siempre por debajo de los máximos establecidos por la UE.

El contenido de Plomo estuvo por debajo de los establecidos en el Reglamento 1881/2006 de la UE, tanto en los ostiones como en el resto de los organismos examinados. Estos resultados sugieren que la especie *Crassostrea iridescens* tiene mayor afinidad para acumular cadmio en sus tejidos.

En el caso del Cr la Legislación Internacional señala como LMP la concentración de 0,05 mg Kg<sup>-1</sup>, valor ampliamente superado en todas las muestras analizadas, constituyendo éstas un riesgo para los consumidores.

Todas las especies analizadas en el presente estudio estuvieron muy por debajo del LMP de 80 mg Kg<sup>-1</sup> establecido por la Legislación Internacional para el Ni.

No fue el caso de los valores de As que superaron a los establecidos por la Legislación Internacional de 2 mg Kg<sup>-1</sup>, con la excepción de las Almejas de la muestra K.

En el caso del Hg, solo las muestras de Almejas (K) superaron los LMP para su consumo.

Este estudio pone en evidencia la existencia de ciertas especies que presentan niveles de metales que superan los LMP para consumo humano, particularmente por su contenido de Cr, todas las especies, As, todas las especies con la excepción de las Almejas (K) y Hg las Almejas (K).

Se hace necesaria la implementación de un sistema de vigilancia ecotoxicológica de los productos expedidos en los mercados del Ecuador a fin de contribuir con el cuidado de la salud de los consumidores.

En el caso de los pescados congelados:

Este estudio mejora las líneas de base de datos y la información sobre algunas concentraciones de metales pesados en el tejido muscular de la Corvina, Dorado, Tilapia y Atún que se consume comúnmente en Ecuador. Además, estos datos pueden ser útiles a los investigadores que estudian acerca de la salud pública en este ámbito.

Según los datos obtenidos, el arsénico tiene la mayor concentración, seguido de mercurio, plomo y cadmio. Sin embargo, los niveles de arsénico, plomo y mercurio en las muestras estudiadas fueron superiores a los límites legales recomendados. Las mayores concentraciones de arsénico, plomo y mercurio en las muestras de los músculos de los pescados evaluados podrían estar relacionadas con la industrialización, el transporte y las actividades agrícolas y mineras que se desarrollan en el Ecuador. Es necesario el control periódico de los metales pesados en los peces, tanto para la evaluación de la ingesta de metales tóxicos de estos peces por los seres humanos y para la generación de datos para estudios posteriores.

Igualmente el muestreo permitió identificar que los centros de distribución no presentan diferencias en la concentración de metales reportados, evidenciando que toda la población de Ecuador se encuentra expuesta a metales en alimentos de productos pesqueros sin importar la estratificación social, ni el sector donde habite o consuma sus alimentos.

Los resultados de la investigación permiten evidenciar que estamos consumiendo metales tóxicos en los pescados que llegan a nuestras mesas.

No es descartable que los niveles de metales pesados detectados en los músculos de las especies estudiadas se vean afectados por los diferentes procesos industriales que se suceden, desde su captura hasta su empaquetado final.

Este estudio pone en evidencia la existencia de ciertas especies que presentan niveles de metales que superan los LMP para consumo humano.

Se hace necesaria la implementación de un sistema de vigilancia ecotoxicológica de los productos expedidos en

los mercados del Ecuador a fin de contribuir con el cuidado de la salud de los consumidores.

Finalmente es de resaltar que los enlatados fue necesario analizarlos por la técnica de ICP-Masa (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente), que es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ng/l – mg/l). Consiste en un equipo dotado de un monocromador posterior a la muestra y una serie de detectores dedicados a cada elemento en diferentes posiciones del plano focal.

Su principal ventaja son sus bajos límites de detección para la mayoría de los elementos detectando unas pocas ppb – ppt lo que la hace ideal para el análisis de elementos traza. La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Argón. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un cuadropulo y dirigidos al detector.

Los valores de metales obtenidos para los enlatados no superan los Límites Máximos Permitidos para la ingesta de esos productos.

## LIMITACIONES

La principal limitación la constituye la falta de equipamiento en las Universidades. Lo cual obliga realizar los análisis en otros laboratorios y obtener los resultados con bastante antelación.

Otra limitación lo constituye la falta de personal técnico en las Universidades, lo que implica una capacitación del personal que presta apoyo, generalmente estudiantes o recién graduados.

El poco interés mostrado por los Investigadores de las Universidades.

El alto costo de los análisis en Ecuador.

## BIBLIOGRAFÍA

Acosta V, C Lodeiros & W Senior. 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia* 27: 686-690.

Acosta V. y C. Lodeiros, 2004. Metales pesados en la almeja *Tivela mactroides* en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela. *Ciencias Marina*, 30, pp. 323-333.

Arcos V., M. Mero., M. Machuca y L. Vera., 2007. Evaluación del Nivel de Contaminación por metales pesados y su incidencia en organismos bentónicos del manglar Cerrito de los Morreños, Golfo de Guayaquil. Universidad de Guayaquil. Ecuador.

Ávila P. y G. Zarazúa, 1993. Concentración de Metales Pesados en Ostiones (*Crassostrea virginica*), del Canal El Chijol, Veracruz-México, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, año/vol. 9, número 002, Universidad Nacional Autónoma de México. Pp. 53-64.

Barregard L, C. Svalander, & A. Schütz. 1999. Cadmium, mercury, and lead in kidney cortex of the general Swedish population: a study of biopsies from living kidney donors. *Environ Health Perspect* 197: 867-871.

Behne D, C. Hammel & H. Pfeifer. 1998. Speciation of selenium in the mammalian organism. *Analyst* 123: 871-873.

COVENIN, 1994. Comisión Venezolana de Normas Industriales. Pepitonas en conservas. Norma 1947-94. Min de Fomento. Caracas, Venezuela. 7p.

Diario Oficial de la Unión Europea. 2011. Reglamento (UE) N o 420/2011 de la comisión de 29 de abril de 2011 que modifica el Reglamento (CE) n o 1881/2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. 6p.

EPA 1999. Fact sheet, Mercury update: Impact on fish advisory. EPA-823-F-99-016, Septiembre 1999.

Espinosa R. 2012. Determinación de la contaminación orgánica por el índice de saporidad en el estero Huaylá. Tesis de grado, Escuela de Acuicultura, Universidad Técnica de Machala, Machala, Ecuador. 71 p.

Fermín I. 2002. Estudio geoquímico de los sedimentos superficiales de la Laguna de Unare, Edo. Anzoátegui, Venezuela. Tesis de Maestría, Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Sucre, 106 p.

French P. 1993. Post-industrial pollutant levels in contemporary Suen estuari intertidal desiments compared to pre-industrial levels. Marine Pollution Bulletin 26: 30-35.

Geffard A, Geffard O, His E, Amiard, JC (2002) Relationships between metal bioaccumulation and metallothionein levels in larvae of *Mytilus galloprovincialis* exposed to contaminated estuarine sediment elutriate. Mar Ecol Prog Ser 233: 131-142.

Giordano P, L Musmeci, L Ciaralli, P Vernillo, J Chirico, N Piccioni & S Costatini. 1992. Total content and sequential extractions of Hg, Cd and Pb in coastal sediments. Marine Pollution Bulletin 24: 350-357.

Gutiérrez E., J. Villaescusa y A. Arreola, 1999. Bioacumulación de metales en mejillones de cuatro sitios selectos de la región costera de Baja California. *Ciencias Marinas* 25(4), pp. 557-578

Ibáñez N. & R. Montoro. 1996. Trace element food toxicology: an old and evergrowing discipline. *Crit Rev Food Sci* 36: 299-320.

Inskip, M.J. and Piotrowsiki, J.K. (1985). Review of the health effects of methyl mercury. *Journal of Applied Toxicology*, 5, 113-133.

INOCAR (2012)

IPEN 2010. Introducción a la Contaminación por Mercurio para las ONG. 166 p.

Kagi JH, Schaffer A (1998). Biochemistry of Methallothionein. *Biochem.*, 27: 8509-8515.

Litter M.I, M.A. Armienta y S.S. Farías. 1999. *IBEROARSEN*. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. 242 pp.

Lucero C., J. Cantera y R. Neira. 2012. Pesquería y crecimiento de la piangua (Arcoida: Arcidae) *Anadara tuberculosa* en la Bahía de Málaga del Pacífico Colombiano, 2005-2007. *Revista de Biología Tropical*, 60(1): 203-217.

Luoma S. 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal sediments. In: Furnes R & P Rainbow (eds). *Heavy metals in the marine environment*, 225 pp. CRC Press, New York.

Manjarrez G., I. Castro y L. Utria, 2008. Bioacumulación de cadmio en ostras de la bahía de Cartagena-Colombia. Revista de Ingenierías Universidad de Medellín volumen 7, No. 13, pg. 11-20

Moore S & S Ramamoorthy. 1984. Heavy metals in natural waters, 269 pp. Springer-Verlag, New York.

Moreno M. 2003. Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana, 384 p. McGraw-Hill/interamericana, Madrid.

NAP. 2010. Toxicological Effects of Methylmercury. 365 P.

NWF. 2011, The Clean Air Act: 40 Years of Protecting Wildlife from Pollution. 4P.

Pérez M., G. Martínez, I. Fermin y F. Brito. 2007. Metales trazas en tejidos blandos de *Callinectes ornatus* procedentes de las lagunas costeras de Bocaripo y Chacopata (Península de Araya, Estado Sucre). Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela, 46(2): 175-187.

Riget, F., D. Muir, M. Kwan, T. Savinova, M. Nyman, V. Woshner, and T. O'Hara, "Circumpolar Pattern of Mercury and Cadmium in Ringed Seals, Science of the Total Environment, 2005, p. 351-52, 312-22.

Rodríguez R. y M. Gil, 2001 Concentraciones de Cu, Zn, Pb y Cd en sedimentos y en el bivalvo *Brachydontes rodriguessii* en la Bahía de San Antonio, Río Negro de Argentina, Resumen del IX Congreso Latinoamericano sobre Ciencias del Mar, Isla San Andrés-Colombia.

SenGupta, A.K. 2002. Environmental Separation of Heavy Metals: engineering processes. Lewis Publishers, Boca Ratón, EE.UU.

Toledo J., M. Lemus y K. Chung. 2000. Cobre, cadmio y plomo en el pez *Cyprinodon dearborni*, sedimentos y agua en dos lagunas de Venezuela. *Revista Biológica Tropical*, 48(1): 225-231.

UNEP. 2003. Global Mercury Assessment: Summary of the Report," chapter 5, UNEP, 2003, <http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/Summary%20of%20the%20report.htm#Chapter5>.