

## Metales pesados (cadmio, plomo, mercurio) y arsénico en pescados congelados de elevado consumo en el Ecuador

### Heavy metals (cadmium, lead, mercury) and arsenic in frozen fish of high consumption in Ecuador

William Senior<sup>1, 2, 4 \*</sup>, María Herminia Cornejo-Rodríguez<sup>1</sup>, Johnny Tobar<sup>2</sup>, Mery R. Ramírez-Muñoz<sup>3</sup> y Aristide Márquez<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidad Estatal Península de Santa Elena (UPSE), Instituto de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico de la UPSE. Correo electrónico: senior.william@gmail.com. <sup>2</sup>Universidad Técnica de Machala (UTMACH), Unidad Académica de Ciencias Agropecuarias, Escuela de Acuicultura. <sup>3</sup>UTMACH, Unidad Académica de Ciencias Químicas y la Salud, Escuela de Bioquímica y Farmacia. <sup>4</sup>UPSE, Facultad de Ciencias del Mar, Ecuador; <sup>5</sup>Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Venezuela.

#### RESUMEN

Se realizó un estudio preliminar sobre el contenido de cadmio (Cd), plomo (Pb), mercurio (Hg) y arsénico (As) en muestras de filetes de pescado congelado de elevado consumo en El Ecuador como, corvina (*Cynoscion phoxocephalus*), dorado (*Coryphaena hippurus*), tilapia (*Oreochromis niloticus*) y atún (*Thunnus obesus*); adquiridos en diversos supermercados de la ciudad de Machala, Provincia El Oro. Los resultados preliminares muestran la contaminación de estos productos por As, Pb y Hg, superando las Normas Internacionales establecidas para el consumo humano. En todas las muestras examinadas los valores de Cd fueron inferiores al límite de detección del método (0,0042 mg. kg<sup>-1</sup>). La correlación significativa entre el contenido de Hg, Pb y As en las muestras de músculo de pescado evaluadas, puede sugerir que estos contaminantes tienen un origen común ya que las elevadas concentraciones de As, Pb y Hg son consecuencia de las aguas domésticas e industriales vertidas sin tratamiento alguno en la zona costera así como, la escorrentía proveniente de las zonas de cultivos y al aporte atmosférico.

**Palabras claves:** corvina, tilapia, dorado, atún, contaminación, consumo de alimentos.

#### ABSTRACT

We conducted a preliminary study on the content of cadmium (Cd), lead (Pb), Mercury (Hg) and Arsenic (As) in samples of croaker frozen fillets (*Cynoscion phoxocephalus*), dorado (*Coryphaena Hippurus*), tilapia (*Oreochromis niloticus*) and tuna (*Thunnus obesus*), high consumption fish in Ecuador, acquired in various supermarkets of Machala city, El Oro province. Preliminary results show contamination of these products by As, Pb and Hg, surpassing international standards set for human consumption. Cd values were below the detection limit of the method (0.0042 mg. Kg<sup>-1</sup>) in all samples examined. The significant correlation between the content of Hg, Pb and As in the evaluated muscle samples could suggest that these pollutants have a common origin. High concentrations of these elements are due to untreated domestic and industrial water discharges, made into the coastal zone, runoff from crop areas and atmospheric contribution.

**Key words:** Croaker, dolphin fish, tuna, tilapia, pollution, food consumption.

## INTRODUCCIÓN

El estudio del contenido de metales en los alimentos constituye un aspecto de importancia debido a que algunos de estos metales son necesarios para el desarrollo normal de los organismos, mientras que otros, aún en bajas concentraciones no pueden tolerarse debido a su toxicidad para los seres humanos (Milacic y Kralj, 2003). La evaluación del contenido de metal en los alimentos consumidos por el hombre se realiza fundamentalmente para la estimación del requerimiento diario de metales esenciales y la evaluación de la exposición humana a los elementos tóxicos (Soliman y Zikovsky 1999; Iwegbue *et al.*, 2009).

Los peligros de los metales para los seres humanos a partir del consumo de alimentos contaminados, dependerá de los niveles relativos de metal y su especiación. En caso de toxicidad crónica, se conoce que el plomo causa efectos dañinos sobre los riñones; además del deterioro de la función renal, disfunción hepática y escasa capacidad reproductiva (Abou-Arab *et al.*, 1996); igualmente se ha reportado que en humanos, la exposición al plomo produce reducción del coeficiente intelectual, dificultades de aprendizaje, retardo del crecimiento, anomalías de comportamiento, dificultades de audición y de las funciones cognitivas (Dahiya *et al.*, 2005).

Por otra parte, estudios demuestran que la ingesta excesiva de cobre y zinc se ha relacionado con enfermedades como nefritis, anuria y lesiones extensas en el riñón (Abou-Arab *et al.*, 1996), a pesar de que el cobre, zinc, conjuntamente con el hierro, son esenciales y requeridos para el crecimiento normal. De acuerdo con lo anterior, se infiere que el margen entre la esencialidad y la toxicidad de metales traza generalmente es pequeño (Onianwa *et al.*, 1999).

El incremento de la industrialización así como, la intensificación de las actividades humanas, ha causado la emisión de diversos contaminantes en el medio ambiente (Moncayo, 2010; Demirayak *et al.*, 2011). Esto ha promovido el interés por determinar las concentraciones de metales pesados en el medio ambiente en general, con énfasis en el medio acuático; particularmente en la medición de los niveles de contaminación en

el pescado (Iwegbue *et al.*, 2009; Ferreira-Cravo *et al.*, 2009; Kayhan *et al.*, 2010).

Los metales pesados se encuentran naturalmente en el agua de mar en muy bajas concentraciones; sin embargo, debido a los contaminantes antropogénicos, los niveles aumentan (Kargin *et al.*, 2001). Los productos químicos que contaminan las aguas, promueven que los peces y otras formas de vida acuática estén constantemente expuestos (Burger *et al.*, 2002) debido a sus condiciones de vida, los peces son susceptibles de acumular grandes cantidades de contaminantes tóxicos (Suhaimi *et al.*, 2005).

Los seres humanos están expuestos a elementos perjudiciales no esenciales, como el arsénico, plata, plomo, mercurio, cadmio y níquel, principalmente por el consumo de agua potable y de productos alimenticios frescos y procesados, y a través de la exposición ocupacional (Ikem y Egiebor, 2005). Efectos subletales de metales son motivo de preocupación, ya que son acumulativos.

La pesca es una de las actividades más importante del Ecuador, en la que existen altos volúmenes de exportación en rubros como las conservas de atún, harina y aceite de pescado, pesca fresca y congelada. Se ha reportado que en ese país, el consumo de pescado congelado se incrementó en un 44%, seguido de productos enlatados con 32% y el pescado fresco con el 24% (Ordóñez, 2013). Siendo España, uno de los mercados principales de estos rubros (Javier Pia, 2014).

La evaluación del contenido de metales pesados en peces es primordial debido a su implicación en la salud humana, sin embargo, la información sobre el contenido de metales en peces de elevado consumo en el Ecuador, es insuficiente. Esta información es importante ya que permite la toma de decisiones en cuanto a la protección de los consumidores

Con base en lo anterior, se plantea el presente estudio cuyo objetivo fue determinar el contenido de cadmio (Cd), plomo (Pb), mercurio (Hg) y arsénico (As), en filetes de pescados congelados de consumo masivo, distribuidos en los supermercados de la ciudad de Machala, Provincia El Oro, Ecuador.

## MATERIALES Y METODOS

### Toma de muestras

Se adquirieron muestras de filetes de pescado congelados de las especies Corvina (*Cynoscion* sp.), Tilapia (*Oreochromis* sp.), Dorado (*Coryphaena* sp.) y Atún (*Thunnus* sp.), de diferentes marcas comerciales, en diferentes supermercados de la ciudad de Machala.

Fueron seleccionadas siete marcas de corvina, dos de tilapia, dos de dorado y una de atún. Cada marca fue identificada de la siguiente manera: Corvina 1, Corvina 2, Corvina 3, Corvina 4, Corvina 5, Corvina 6, Corvina 7, Tilapia 1, Tilapia 2, Dorado 1, Dorado 2 y Atún 1. Cada una de las marcas fueron analizadas por triplicado; lotes diferentes pertenecientes a una misma marca comercial y especie de pescado, fueron identificados con apóstrofo (1, 1', 2, 2', 4, 4'). En total se analizaron por triplicado 12 muestras de pescados congelados.

Con la finalidad de comprobar la eficiencia y precisión de la técnica empleada para la extracción de metales se realizaron análisis por triplicado de un material de referencia o estándar certificado de pescado homogenizado (IAEA-407, International Atomic Energy Agency, Mónaco). De esta manera, los resultados obtenidos del análisis por triplicado de las muestras fueron comparados con el material de referencia.

### Análisis de las muestras

Las muestras fueron trasladadas al laboratorio de química de la Universidad Técnica de Machala, se colocaron en placas de Petri debidamente rotuladas y se secaron en una estufa a una temperatura de aproximadamente 70 °C por un tiempo de 48 a 72 horas; una vez alcanzada su temperatura ambiente, se molieron en un mortero con mazo de cuarzo y el polvo se colocó en envases plásticos, previamente lavados con una solución de HNO<sub>3</sub> al 10%.

Se tomó 0,5 g de tejido seco y triturado, al cual se le agregó una mezcla 3:2:1 de ácidos nítrico, clorhídrico y perclórico, 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 (Lewis y

Landing, 1992). Todos los ácidos utilizados fueron de calidad Suprapur.®

Posteriormente, todas las muestras sin neutralizar fueron filtradas en filtros de papel endurecidos sin cenizas, N° 542 de 11 cm de diámetro (Whatman®), con agua desionizada y se enrasó a 25 mL en balones aforados. Se agitaron las muestras y se trasladaron a un frasco de polietileno de 30 mL para su conservación y posterior análisis. Todo el material utilizado para trasladar, digerir y almacenar, estuvo previamente lavado con HNO<sub>3</sub> al 1%.

Las concentraciones de los metales estudiados fueron determinadas 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 (CVAAS - Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry), cuyo procedimiento está basado en la reducción de 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 colocados 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 permitió la medición de las concentraciones del metal a través del desprendimiento de vapor, manteniendo las celdas a temperatura ambiente (U.S. EPA 1999, Fermín, 2002).

La determinación del Arsénico se realizó a través de la generación de hidruros mediante el sistema de inyección de flujo (FIA por sus siglas en inglés). Para esto, la muestra fue sometida a un proceso de digestión a fin de destruir los compuestos orgánicos del As y oxidarlo a As (V). Luego, el As (V) presente en el mineralizado fue reducido a As (III) por reacción con yoduro de potasio que posteriormente es convertido a arsina con borohidruro de sodio. 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).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis del estándar certificado y su comparación con las muestras evaluadas, se detallan en el Cuadro 1. Los valores obtenidos muestran que la recuperación del Pb fue del 100%, en el caso del Cd fue de 74,07%; valores aceptables para el método aplicado. En el Cuadro 2, se observan los resultados del análisis de precisión a partir de los datos obtenidos de la evaluación de una muestra por triplicado.

Las concentraciones registradas de Cd oscilaron entre  $<0,004$  LDM y  $0,021 \pm 0,006$  mg.kg<sup>-1</sup>, con un valor promedio de  $0,017 \pm 0,006$  mg.kg<sup>-1</sup> (Cuadro 3). Solo se pudo medir niveles de concentración de este metal por encima del límite de detección en atún y dorado, observándose las concentraciones más elevadas en esa última especie, mientras que el resto de las especies, presentaron muy bajas concentraciones. La norma mexicana establece como concentraciones máximas permisibles de 0,5 mg.kg<sup>-1</sup> para los ostiones (NOM, 1993), mientras que la Unión Europea (2016) establece concentraciones de 0,05 mg.kg<sup>-1</sup> para la carne de pescado.

Al contrastar los resultados obtenidos en el presente estudio con lo establecido en las Normas Internacionales, se observa que

en lo que respecta al Cd, la Legislación Australiana establece como valor máximo en peces destinados para consumo humano, una concentración de 0,02 mg.kg<sup>-1</sup> (ANZFSC, 2011). Mientras que la Unión Europea (2016), establece un máximo permisible 0,05 mg.kg<sup>-1</sup>. Lo anterior indica que los niveles de Cd en los pescados congelados vendidos en la ciudad de Machala superan ligeramente las Normas Internacionales para consumo humano.

El cadmio se considera un metal pesado, contaminante y un micronutriente no esencial (Yılmaz, 2009). El nivel medio de los tejidos musculares homogeneizados de la sardina ( $0,21$  mg.kg<sup>-1</sup>) obtenida en un estudio fue menor que los valores obtenidos ( $2,22 \pm 0,006$  mg.kg<sup>-1</sup>) para la sardina en el noreste del Mar Mediterráneo (Canli y Atli, 2003).

Se han reportado valores de cadmio de 104 y 256 mg.kg<sup>-1</sup>, para *Pimelodus clarias* y *Prochilodus magdalenae* respectivamente, en la localidad de Honda sobre el río Magdalena, Colombia (Ruiz *et al.* 1996). Estos contenidos se consideran elevados y pueden representar un peligro para la salud de los pescadores y los consumidores, ya que se encuentran cercanos al límite fijado (400-500 mg.kg<sup>-1</sup> de Cd) para el consumo semanal que puede ser ingerido por un ser humano (FAO/OMS, 1972).

Cuadro 1. Comparación del contenido de metales de las muestras experimentales y el estándar certificado (IAEA 407).

Metal	Presente Estudio		Estándar		
	Promedio	Rango	Promedio	Rango	% Extracción
Pb	0,12 ( $\pm 0,01$ )	0,10 – 0,12	0,12	0,10 - 0,15	100
As	12,43 ( $\pm 0,08$ )	12,34 – 12,55	12,6	12,3 – 12,9	98,65
Hg	0,23 ( $\pm 0,01$ )	0,22 – 0,25	0,22	0,22 – 0,29	104,55
Cd	0,14 ( $\pm 0,01$ )	0,12 – 0,15	0,19	0,18 – 0,19	74,07
Cu	3,25 ( $\pm 0,25$ )	3,00 – 3,50	3,28	3,20 – 3,36	99,09
Ni	0,50 ( $\pm 0,03$ )	0,47 – 0,52	0,60	0,55 – 0,65	83,33
Cr	0,68 ( $\pm 0,03$ )	0,65 – 0,70	0,73	0,67 - 0,79	93,15
Zn	66,12 ( $\pm 1,73$ )	64,13 – 67,28	67,1	66,3 - 67,9	98,54
Co	0,62 ( $\pm 0,01$ )	0,60 – 0,62	0,60	0,55 – 0,65	103,33
Mn	3,27 ( $\pm 0,38$ )	3,22 – 3,30	3,52	3,44 – 3,60	92,89

\*Todas las concentraciones se expresan en mg.kg<sup>-1</sup>. % extracción: Porcentaje de extracción de los elementos.

Cuadro 2. Análisis de precisión para una muestra por triplicado (mg.kg<sup>-1</sup>).

Metal	Pb	As	Hg	Cd
M1	7,40	1,45	283,20	1,68
M2	7,20	1,44	286,85	1,70
M3	7,70	1,78	283,90	1,65
CV (%)	3,36	1,49	0,68	1,49

Cuadro 3. Concentración de As, Cd, Pb y Hg en las muestras de músculo de pescados analizadas.

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
Atun 1	5.7	0.013	0.19	0.55

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

En cuanto al Pb, se observó un valor promedio de  $0,21 \pm 0,02$  mg.kg<sup>-1</sup>, con concentraciones máximas de  $0,27 \pm 0,02$  mg.kg<sup>-1</sup> y mínimas de  $0,19 \pm 0,02$  mg.kg<sup>-1</sup>, en las muestras de Corvina 1 y Corvina 2 respectivamente. El valor más elevado supera ligeramente el límite determinado por la Unión Europea (2016) que establece un valor máximo permitido de 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>. Las muestras de Corvina 3, 4 y 4' superan igualmente el valor máximo permisible, al igual que las muestras identificadas como Tilapia 1, 2 y Dorado 1, 2, mientras que el Atún presentó una concentración de  $0,19$  mg.kg<sup>-1</sup>  $\pm$   $0,02$  mg.kg<sup>-1</sup> (Cuadro 3).

Una alta concentración de Pb se reportaron en muestras de cuerpo entero del pez "vieja" (*Plecostomus plecostomus*), recolectadas en el río Puyango (Gramadal), Ecuador ( $122$  mg.kg<sup>-1</sup>). Fue el valor más alto detectado, inclusive

comparado con otros estudios realizados en la zona (UNEP, 2006).

En un estudio realizado por Tarras-Wahlberg *et al.* (2001) se detectaron valores altos de Pb en especies de larvas bénticas de insecto megalóptero (entre 100 y 800 mg.kg<sup>-1</sup>). Otras investigaciones han mostrado valores de 20 mg.kg<sup>-1</sup> para el pez Life (*Rhemdia* sp.) en el río Amarillo (UNEP, 2006).

En lo referente al arsénico, los análisis arrojaron concentraciones comprendidas entre  $12,92 \pm 3,45$  mg.kg<sup>-1</sup> y  $0,10$  mg.kg<sup>-1</sup>, con un valor promedio de  $4,25 \pm 3,45$  mg.kg<sup>-1</sup>. Las cantidades más elevadas correspondieron a las muestras de Corvinas, mientras que los valores más bajos se registraron en las de Tilapia; todos los valores a excepción de una muestra, superaron

el valor de  $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Cuadro 3), establecido para el consumo humano, en diferentes normas y referencias (FAO, 2010; Un periódico, 2010; ANZFSC, 2011; Unión Europea, 2016).

Los resultados obtenidos en la presente investigación corresponden a As total, mientras que las normativas hacen referencia al As inorgánico; esto no permite contrastar los valores, por lo que resulta difícil evaluar los posibles efectos de este elemento (Burger y Gochfeld, 2005; Falcó *et al.*, 2006).

La principal fuente de As en la dieta del hombre la constituye el consumo de pescados y mariscos (Cuadrado, 1995; DGHCP, 2004; Castro-González *et al.*, 2008). Estos alimentos contienen grandes cantidades de arsénico, en su mayoría de carácter orgánico, conocido como Arsenobetaina, una forma de As no tóxica (Falcó *et al.*, 2006; ATSDR, 2007; Anacleto *et al.*, 2009).

Un inconveniente adicional con respecto al As, es que las proporciones orgánicas e inorgánicas en los peces no son claras (Litter *et al.*, 2009), estimándose que el As presente en su músculo, conocido como As inorgánico, representa un bajo porcentaje del As total presente (CODEX STAN, 1995) y constituye aproximadamente el 10% de la concentración total; no obstante, se han reportado porcentajes entre el 0,02 y el 30% (Falcó *et al.*, 2006, Cheng *et al.*, 2013).

Los peces y otros organismos marinos pueden tener niveles elevados de As inorgánico (WHO, 2011), siendo esta la forma más tóxica para los organismos (Stankovic y Jovic, 2012; Cheng *et al.*, 2013).

En lo que respecta a Hg, las concentraciones registradas estuvieron comprendidas entre  $3,39 \pm 0,18 \text{ mg.kg}^{-1}$  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, Dorado y Atún, mientras que las muestras de Tilapia presentaron concentraciones inferiores a  $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Cuadro 3). Gran parte de las muestras superaron el límite de  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  establecido por la Norma Oficial Mexicana (NOM, 1993).

La norma australiana (ANZFSC, 2011) y la norma de las Naciones Unidas (FAO, OMS 1972), han fijado el límite para Hg en  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  y  $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectivamente, el contenido de

Hg máximo permitido para consumo humano fue superado en todas las muestras analizadas.

Las concentraciones de mercurio detectadas por Mosquera-Lozano *et al.* (2005) en su estudio, se relacionaron con la minería de oro desarrollada en el río Condoto, Colombia; esta actividad, de importancia para la economía local, vierte mercurio al río acumulándose paulatinamente en los diferentes organismos acuáticos, pasando de un nivel trófico a otro por medio de la cadena alimenticia.

En este contexto se puede inferir entonces, que la dieta constituye la principal fuente de exposición al Hg, en especial, por pescados y mariscos contaminados. Es difícil estimar el consumo y cantidad diario presente en los alimentos consumidos. Sin embargo, investigaciones realizadas han reportado concentraciones inferiores a los  $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la mayor parte de los alimentos (U.S. EPA, 1997; Ronchetti *et al.*, 2006; Health Canada, 2007; Martin-Olmedo *et al.*, 2016).

Concentraciones más altas se han observado en el pescado y sus derivados. El valor en pescados pequeños como la anchoa es de  $0,085 \text{ mg.kg}^{-1}$ , mientras que en el tiburón o los atunes puede superar los  $2 \text{ mg.kg}^{-1}$ . En especies de peces escandinavos de agua dulce, como la percha y el lucio, los niveles medios son, aproximadamente, de  $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Health Canada, 2007).

Es importante destacar, que el empleo durante largos períodos de tiempo de harinas elaboradas con pescados contaminados con mercurio para el engorde de aves de corral y otros animales, puede resultar en una acumulación de Hg tanto en músculos, órganos, leche y huevos de esos animales (Gómez *et al.*, 1995; Ortega García *et al.*, 2003; Ortiz, 2005). En España, el 60-90% del consumo diario de metil mercurio (MeHg) proviene del pescado y los mariscos; la dosis de referencia emitida por la Oficina de Protección Ambiental de los EE. UU. (U.S EPA, 1997) para el MeHg es de  $0,1 \mu\text{g.kg.día}$ , lo que corresponde para un ser humano de 60 kg una ingestión de  $42 \mu\text{g.kg}$  por semana de Hg, cantidad equivalente al consumo semanal de 420 g de pescado contaminado con  $0,1 \text{ mg MeHg/kg}$ . Los datos en España y en Zonas mediterráneas son escasos, pero no dejan de ser preocupantes (Moreiras *et*

Cuadro 4. Correlaciones entre el contenido de metales en las muestras analizadas.

	As	Cd	Pb	Hg
As	1	-0.0362	0.4501	<b>0.6651</b>
Cd		1	0.4 255	0.1953
Pb			1	<b>0.8089</b>
Hg				1

En negrita se señalan los valores  $P < 0,05$ .

*al.*, 1996; European Comission, 2001; Storelli *et al.*, 2002).

En el Cuadro 4, se muestran las conexiones entre las diferentes especies y las concentraciones de metales; además se resaltan las elevadas correlaciones entre As y Hg (0,6651  $P < 0,05$ ) Pb y Hg (0,8089  $P < 0,05$ ). Estas semejanzas sugieren que los metales en las muestras analizadas, pueden tener un origen similar.

La contaminación por metales pesados (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn), es particularmente peligrosa en el caso del mercurio y del cadmio. En un estudio realizado por Ruiz *et al.*, (1996), reportaron que metales detectados en nicuro (*Pimelodus blochii*); y bocachico (*Prochilodus sp.*) mostraron niveles que pueden presentar peligro para la salud de los pescadores y los consumidores de la localidad de Honda, Colombia, sobre el río Magdalena; ya que las concentraciones de Hg encontradas, llegaron a niveles máximos de 2,6 y 3,53  $\text{mg.kg}^{-1}$ , y las de Cd a concentraciones de 104 y 256  $\text{mg.kg}^{-1}$ , respectivamente.

En el caso del Ecuador, las elevadas concentraciones de As, Pb y Hg son producto de los los vertidos de aguas domésticas e industriales sin tratamiento alguno en la zona costera así como, la escorrentía proveniente de las zonas de cultivos, al aporte atmosférico, y a las aguas transportadas por los ríos contaminados con elementos tóxicos por la explotación minera (WASH FIELD, 1981; Escobar, 2002; Ho, 2002; Moncayo, 2010; Mendoza, 2012; Andrade, 2013; Ruiz., 2014).

## CONCLUSIONES

Según los datos obtenidos, el arsénico presentó la mayor concentración en el músculo de

pescado, seguido de mercurio, plomo y cadmio. Los niveles de arsénico, plomo y mercurio en las muestras de pescado estudiadas fueron superiores a los límites máximos permitidos por la Legislación Internacional para consumo humano. Por ello, 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.

## AGRADECIMIENTOS

Al SENESCYT, del Ecuador, 2013-2015 y a los evaluadores que aportaron mejoras al presente manuscrito.

## LITERATURA CITADA

- Abou-Arab A. A. K., A. M. Ayesh, H. A. Amra and K. Naguib. 1996. Characteristic levels of some pesticides and heavy metals in imported fish. *Food Chemistry*, 57(4):487-492.
- Anacleto, P., Lourenço H. M., Ferrara V., Afonso C., Carvalho M. L., Martins M. F. and Nunes M. L. 2009. Total Arsenic Content in Seafood Consumed in Portugal. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 18:32-45. DOI: 10.1080/10498850802581088 Disponible en línea: file:///C:/Users/Usuario/Desktop/ArtigoArsnio.pdf
- Andrade, H. V., S. S. Gutiérrez, y C. H. Andrade. 2013. Estado del medio ambiente marino y costero del Pacífico Sudeste. 204 p. Disponible en línea: <http://cpps.dyndns.info/cpps-docs-web/planaccion/docs2013/sept/>

- CONPACSE \_2013\_ FIN\_v2.pdf. [12, Jul. 2016]
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007. Toxicological profile for Arsenic. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Health and Human Services, Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.: 559 p. Disponible en línea: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf> [03, Abr. 2015].
- ANZFSC (Australia New Zealand Food Standards Code). 2011. Disponible en línea: <https://www.legislation.gov.au/Details/F2011C00121>. [Jul. 05, 2015].
- Burger J., K. F. Gaines, C. Shane Boring, W. L. Stephens, J. Snodgrass, C. Dixon, M. McMahon, S. Shukla, T. Shukla and M. Gochfeld. 2002. Metal levels in fish from the Savannah River: potential hazards to fish and other receptors. *Environmental Research*, 89:85-87.
- Burger, J. and M. Gochfeld. 2005. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. *Environmental Research*, 99(3):403-412.
- Canli M. and G. Atli. 2003. The relationship between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environ. Pollut.* 121:129-136.
- Castro-González, M. I. and M. Méndez-Armenta. 2008. Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 26:263-271.
- Cheng, Z., K. C. Chen, K.B. Li, X. P. Nie, S. C. Wu, C. K. C. Wong and M. H. Wong. 2013. Arsenic contamination in the freshwater fish ponds of Pearl River Delta: bioaccumulation and health risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*. 20 (7):4484-4495.
- CODEX STAN, 193-1995. Programa conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias. Comisión del Codex Alimentarius. Norma general del Codex para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos.
- Cuadrado, V. 1995. Ingesta de contaminantes –metales pesados- y nutrientes potencialmente tóxicos vía dieta total en Andalucía, Galicia, Madrid y Valencia. Tesis de Doctorado, Departamento de Nutrición. Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid. 187 p.
- Dahiya, P., D. Milioni, B. Wells, N. Stacey, K. Roberts and M. C. McCann. 2005. A RING domain gene is expressed in different cell types of leaf trace, stem, and juvenile bundles in the stem vascular system of zinnia. *Plant Physiol.* 138:1383-1395.
- DGHCP (Directorate General of Health and Consumer Protection). 2004. Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States. Reports on tasks for scientific cooperation. Report of experts participating in Task 3.2.11. SCOOP 3.2.11 – Intake of As, Cd, Pb and Hg. Brussels, Commission of the European Communities. 125 p. (SCOOP task 3.2.11) Disponible en línea: [http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/scoop\\_3-2-11\\_heavy\\_metals\\_report\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/scoop_3-2-11_heavy_metals_report_en.pdf) [Abr. 03, 2015]
- Demirayak A, H. G. Kutbay, D. Kılıç, A. Bilgin and R. Hüseyinova. 2011. Heavy metal accumulation in some natural and exotic plants in Samsun city. *Ekoloji*, 20(79):1-11.
- Escobar, J. 2002. La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar CEPAL/ECLAC.68P. Disponible en línea: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/aidis-ar/lcl1799e.pdf>. [Jul. 12, 2016].
- European Commission 2001. Ambient air pollution by mercury (HG). Position paper. Office for Official Publications of the European Communities. Luxemburgo, EC.
- Falcó, G., J. M. Llobet, A. Bocio and J. L. Domingo. 2006. Daily Intake of Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead by Consumption of Edible Marine Species. *J. Agric. Food Chem.*, 54:6106-6112 Disponible en línea: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16881724> [Jul. 12, 2016]



- FAO/OMS.1972. Evaluación de diversos aditivos y de los contaminantes mercurio, plomo y cadmio. Decimosexto informe del Comité Mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios. Ginebra 4-12 de Abril.
- FAO/WHO 2010. joint fao/who expert committee on food additives Seventy-second meeting Rome, 16–25 February 2010. 16p. Disponible en línea: [http://www.who.int/foodsafety/chem/summary72\\_rev.pdf](http://www.who.int/foodsafety/chem/summary72_rev.pdf) [Jul. 12, 2016]
- 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.
- Ferreira-Cravo, M., J. Ventura-Lima, J. Z. Sandrini, L. L. Amado, L. A. Geracitano, M. Rebelo, A. Bianchini and J. M. Monserrat. 2009. Antioxidant responses in different body regions of the polychaeta *Laeonereis acuta* (Nereididae) exposed to copper. *Ecotoxicology Environmental Safety*. 72(2):388-393.
- Gómez, C., R. E. Martínez, y E. Podlesky. 1995. Acumulación de mercurio en pollos de engorde: prueba biológica, 1983. *Biomédica*; 15:144-154. Disponible en línea: <file:///C:/Users/Usuario/Desktop/873-4494-1-PB.pdf> [Mar. 06, 2015].
- Health Canada, 2007. Human Health Risk Assessment of Mercury in Fish and Health Benefits of Fish Consumption. 76p.
- Ho L. E. B. 2002. Conceptos básicos de la contaminación del agua y parámetros de medición. Disponible en línea: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaar/e/fulltext/gestion/conceptos.pdf>. [Jul. 12, 2016].
- Ikem, A. and N. Egiebor. 2005. Assessment of trace elements in canned fishes (mackerel, tuna, salmon, sardines and herrings) marketed in Georgia and Alabama (United States of America). *Journal of Food Composition and Analysis*, 18:771-787.
- Iwegbue C. M. A., G. E. Nwajei, F. O. Arimoro and O. Eguavoen. 2009. Characteristic levels of heavy metals in canned sardines consumed in Nigeria. *Environmentalist*, 29:431-435.
- Javier Pia R. Ll., 2014. Estudio de factibilidad para la exportación de especies pelágicas congeladas para el mercado de España. Tesis de Grado, Universidad Católica de Santiago de Guayaquil. 92 p. Disponible en línea: <http://repositorio.ucsg.edu.ec/handle/3317/2206> [Oct. 19, 2016].
- Kayhan, F. E., M. N. Muslu, S. Colak, N. D. Koc and A. Colak 2010. Lead (Pb) Levels in Liver and Muscle Tissues of Atlantic Bluefin Tuna (*Thunnus thynnus* Linnaeus, 1758). *Ekoloji*. 19(76):65-70.
- Kargin, F., A. Dönmez and Y. Çoğun. 2001. Distribution of heavy metals in different tissues of the shrimp *Penaeus semisulcatus* and *Metapenaeus monocerus* from the Iskenderun Gulf, Turkey: seasonal variations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 66:102-109.
- Lewis, B. and W. Landing. 1992. The investigation of dissolved and suspended particulate trace metal fractionation in the Black Sea. *Mar. Chem.*40:105-141.
- Litter, M. I., M. A. Armienta y S. S. Farías. 2009. IBEROARSEN. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. 242 p.
- Martín-Olmedo, P., M. J. Carroquino Saltó, J. M. Ordóñez Iriarte, J. Moya. 2016. La Evaluación de riesgos en salud. Guía metodológica. Aplicaciones prácticas de la metodología de Evaluación de riesgos en salud por exposición a químicos. Madrid. Sociedad. 260 p. Disponible en línea: <http://paginas.facmed.unam.mx/deptos/sp/wp-content/uploads/2013/12/LAEVALUACION-DE-RIESGOS-EN-SALUD.pdf>. Española de Sanidad Ambiental y Escuela Andaluza de Salud Pública. Serie “De aeribus, aquis et locis”, nº 3. 2016. [Oct. 19, 2016].
- Mendoza, L. A. Ll. 2012. Toxicología en madre de Dios. Disponible en línea: [151](http://mddconsortium.org/wp-content/uploads/2014/11/Llontop-Mendoza-2012-</a></p></div><div data-bbox=)

- TOXICOLOG% C3% 8DA-EN-MADRE-DE-DIOS.pdf [Jul. 06, 2016].
- Milacic, R. and B. Kralj. 2003. Determination of Zn, Cu, Cd, Pb, Ni and Cr in some Slovenian foodstuffs. *Eur. Food Res. Technol.* 217:211-214.
- Moncayo D.; Trejos R. Maridueña y R. Castro. 2010. Niveles de Mercurio, Cadmio y Plomo en productos pesqueros de exportación. *Rev. cienc. mar limnol.*, 4(1):65-74. Disponible en línea: <http://www.oceandocs.org/bitstream/handle/1834/4802/65-74.pdf?sequence=1> [Jul. 06, 2016].
- Moreiras, O., C. Cuadrado, J. T. Kumpulainen, A. Carbajal and B. Ruiz-Roso. 1996. Intake of contaminants, heavy metals and nutrients with potential toxicity via total diet in four geographical areas of Spain. *FAO Regional Office for Europe, REU Technical series 49. Trace elements, natural antioxidants and contaminants in European foods and diets*, Roma: FAO, 1996:59-92.
- Mosquera-Lozano, Y., A. Torres-Ibarguen, Y. Lozano-Largacha y B. Pereamena. 2005. Incidencia del mercurio por la explotación minera en algunas especies de peces en el río Condoto, Chocó-Colombia. En: *Memorias del VIII Simposio Colombiano de Ictiología. ACICTIOS/UTCH. Quibdó Colombia*.
- NOM, Norma Oficial Mexicana NOM-027-SSA1. 1993. Bienes y Servicios. Productos de la pesca. Pescados frescos-refrigerados y congelados. Especificaciones sanitarias. 8 p. Disponible en línea: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/027ssa13.html>
- Onianwa, P. C., I. G. Adetola, C. M. A. Iwegbue, M. F. Ojo and O. O. Tella Trace. 1999. Heavy metals composition of some Nigerian beverages and food drinks. *Food Chemistry*, 66(3):275-279.
- Ordonez, A., 2013. Pro Ecuador. Análisis del sector pesca. Disponible en línea: <http://www.proecuador.gob.ec/pubs/analisis-sector-pesca-2013/> [Oct. 20, 2016]
- Ortega García, J. A., J. Ferrís i Tortajada, J. A. López Andreu, M. Macián, C. J. Garcia, A. C. Conesa; A. O. Martín, E. I. Palacios, F. M. González, and D. L. Ortega. 2003. Sustainable hospitals (second part). Mercury: pediatric exposure. Adverse effects in human health and preventive measures. *Rev Esp Pediatr* 2003; 59:274-291.
- Ortiz, A. I. C. 2005. Acumulación-interacción de especies de mercurio y selenio en tejidos animales: Desarrollo de nuevas metodologías de análisis. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid. 290p. Disponible en línea: <http://biblioteca.ucm.es/tesis/qui/ucm-t28514.pdf> [Mar. 10, 2015].
- Ronchetti, R., M. Zuurbier, M. Jesenak, J. G. Koppe, U. F. Ahmed, S. Ceccatelli and M. P. Villa 2006. Children's health and mercury exposure. *Acta Pædiatrica*. 95 Suppl 453:36-44.
- Ruiz, C. L. E. 2014. Incidencia de la contaminación orgánica y de metales pesados sobre la biodiversidad marino costera del sitio Costa Rica. Disponible en línea: [http://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/1982/9/CD668\\_TESIS.pdf](http://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/1982/9/CD668_TESIS.pdf). [Jul. 12, 2016].
- Ruiz, J., C. Fandiño, G. E. Romero y M. Guevara. 1996. Contaminación de peces por metales pesados en el río Magdalena. *Licania arborea*. 1(1):18-22.
- Soliman, K. and L. Zikovsky. 1999. Concentrations of Al in food sold in Montreal, Canada, and its daily dietary intake. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242: 807-809.
- Stankovic, S. and M. Jovic. 2012. Health risks of heavy metals in the mediterranean mussels as seafood. *Environmental Chemistry Letters*, 10(2):199-130.
- Storelli, M. M., R. G. Stuffer and G. O. Marcotrigiano. 2002. Total and methylmercury residues in tuna-fish from the Mediterranean sea. *Food Addit. Contam.* 19:715-720.
- Suhaimi, F., S. P. Wong, V. L. L. Lee, and L. K. Low 2005. Heavy metals in fish and shellfish found in local wet markets. Singapore. *Journal of Primary Industries*, 32:1-18.

- Tarras-Wahlberg, N. H., A. Flachier, S. N. Lane and O. Sangfors. 2001. Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci. Total Environ.* 278:239-61.
- UNEP. (United Nations Environment Programme). 2006. Disponible en línea: [http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Lead\\_Cadmium/docs/submissions/Submis\\_GOV\\_ECUADOR.pdf](http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/submissions/Submis_GOV_ECUADOR.pdf) [Abr. 06, 2015].
- UN Periódico. 2010. Peces de Buenaventura están contaminados con mercurio. Disponible en línea: <http://www.unperiodico.unal.edu.co/dper/article/peces-de-buenaventura-estan-contaminados-con-mercurio-1.html> [Abr. 20, 2015].
- UNION EUROPEA. 2016. Contenidos máximos en metales pesados en productos alimenticios. 24 p. Disponible en línea: <http://plaguicidas.comercio.es/MetalPesa.pdf> [Jul. 17, 2016].
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1997. Mercury Study Report to Congress Volume IV: An Assessment of Exposure to Mercury in the United States. 293 p.
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 1999. Mercury Update: Impact on Fish Advisories. 8 p.
- WASH (Water and Sanitation for Health Project). 1981. Wash Field Report NO. 9: Contaminación ambiental en Ecuador. 105 p. Disponible en línea: <http://www.ircwash.org/sites/default/files/827EC81-3072.pdf>. [Jul. 13, 2017].
- Who. 2011. Evaluation of certain contaminants in food (Seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 959.
- Yilmaz, F. 2009. The comparison of heavy metal concentrations (Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn) in tissues of three economically important fish (*Anguilla anguilla*, *Mugil cephalus* and *Oreochromis niloticus*) inhabiting Koycegiz lake-Mugla. *Turkish Journal of Science & Technology*, 4 (1): 7-15. Disponible en línea: [http://www.akuademi.net/de/FIRAT\\_TJST/2009\\_01\\_01.pdf](http://www.akuademi.net/de/FIRAT_TJST/2009_01_01.pdf) [Jul. 15, 2015].