



**Departamento de Posgrados**

**Maestría en Gestión de la Calidad y Seguridad Alimentaria**

*“Determinación de la concentración de plomo y arsénico presente en el tejido blando del cangrejo que se expende en el mercado El Arenal de la ciudad de Cuenca.”*

**Trabajo de graduación previo a la obtención de título de Magister en Gestión de la Calidad y Seguridad Alimentaria**

**Autora: Ing. Andrea Sánchez Astudillo**

**Directora: Dra. Diana Chalco Q.**

**Cuenca-Ecuador**

**2017**

## INDICE DE CONTENIDOS

	<b>Página</b>
Dedicatoria .....	ii
Agradecimiento .....	iii
Resumen .....	iv
Abstract .....	v
Índice de contenidos .....	vi

## DEDICATORIA

A los grandes amores de mi vida José David, José Joaquín y José Miguel por llenar mi vida de tanto querer y ser mi motivación de ser cada día mejor.

A mis padres y hermanas por siempre estar a mi lado cuando más los necesite y ser siempre mi apoyo.

## AGRADECIMIENTO

A mi Dios por caminar junto a mí y regalarme la oportunidad de realizar este trabajo, a mis amigos; Daniela y William por acompañarme en todo momento y ser mi apoyo. De manera especial a la Directora de Tesis; Dra. Diana Chalco y a la Universidad del Azuay por su respaldo y dirección acertada en este trabajo de investigación.

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se determinó las concentraciones de plomo y arsénico presentes en el tejido blando del cangrejo rojo que se comercializa en el MERCADO EL ARENAL de la ciudad de Cuenca, mediante Espectrometría de Absorción Atómica; con el fin de conocer si cumplen con la normativa establecida por la Unión Europea. Los muestreos se realizaron los meses de junio, julio y septiembre del año 2016.

La concentración de plomo en el tejido blando de los cangrejos en el mes julio en dos muestras procedente de las zonas de Naranjal y Balao fueron 1.27 y 1.09 mg/kg, datos que superan la concentración máxima permisible. El resto de las muestras poseen concentraciones por debajo del límite de cuantificación. Al analizar el riesgo se estableció que el plomo y el arsénico, no representa un riesgo para la salud debido a que la frecuencia de consumo es baja.

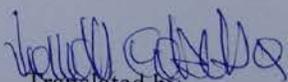
**PALABRAS CLAVES:** plomo, arsénico, espectrometría de absorción atómica, límites permitidos, cangrejo.

## ABSTRACT

This study determined the concentrations of lead and arsenic present in the soft tissue of red crab sold at *EL ARENAL* open market in the city of Cuenca. This research was performed through Atomic Absorption Spectrometry in order to know if the product complied with the regulations established by the European Union. The collection of samples was carried out in June, July and September of 2016. The concentration of lead in the soft tissue of crabs in two samples from the areas of Naranjal and Balao was 1.27 and 1.09 mg / kg. The study was conducted in the month of July, and the data obtained exceeded the maximum permissible concentration. The rest of the samples showed concentrations above the limit of quantification. When a risk analysis was performed, it was established that lead and arsenic did not represent a health risk because the frequency of consumption was low.

**KEYWORDS:** lead, arsenic, atomic absorption spectrometry, permitted limits, crab.



  
Translated by  
Lic. Lourdes Crespo

## Contenido

“Determinación de la concentración de plomo y arsénico presente en el tejido blando del cangrejo que se expende en el mercado El Arenal de la ciudad de Cuenca.”

Introducción.....	1
Toxicidad del Plomo y Arsénico .....	3
1.1Factores de toxicidad de Arsénico y Plomo en seres humanos .....	3
1.2Plomo.....	4
1.2.2Dosis toxica del Pb.....	6
1.2.3Acción toxicológica del Pb.....	6
1.2.4Cuadro Clínico Pb.....	7
1.3 Arsénico (As).....	9
1.3.1 Principales fuentes de contaminación de As.....	10
1.3.2Dosis tóxica As .....	11
1.3.3Mecanismos de acción As.....	11
1.3.4 Cuadro clínico As.....	11
1.4Cangrejo Rojo ( <i>Ucides occidentalis</i> ).....	12
1.5Determinación de Pb y As mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica. 14	
Capítulo I.....	16
Materiales y métodos .....	16
2. Metodología para la toma de muestras de cangrejos .....	16
2.1Localización del estudio. ....	16
2.2Origen de las muestras.....	16
2.3Preparación de las muestras .....	16

2.4 Tratamiento, digestión y análisis de muestras.....	18
2.4.1 Técnicas empleadas para el análisis .....	18
2.4.2 Espectrometría de absorción atómica con llama .....	19
2.4.3 Espectrometría de absorción atómica con Generación de Hidruros .....	21
2.5 Metodología de tratamiento y digestión de las muestras.....	22
2.5.1 Metodología de extracción de Pb y As por digestión acida. ....	22
2.5.2 Metodología de Determinación de Plomo y Arsénico.....	23
2.5.3 Metodología del control de calidad de la curva de calibración .....	26
2.6. Materiales para muestreo .....	28
2.7 Reactivos y equipos de laboratorio .....	28
Capítulo II.....	29
Resultados.....	29
3.1 Concentración de Plomo y Arsénico en el mes de Junio.....	29
3.2 Concentración de Plomo y Arsénico en el mes de Julio.....	30
3.3 Concentración de Plomo y Arsénico en el mes de Septiembre. ....	31
3.4 Análisis comparativo de concentraciones de Plomo durante los meses de junio, julio y septiembre 2016 comparándolo con el límite de cuantificación .....	31
Análisis del Riesgo. ....	33
Capítulo III.....	34
Discusión .....	34
Conclusiones y Recomendaciones .....	36
Bibliografía .....	38

SANCHEZ ASTUDILLO ANDREA CRISTINA

Trabajo de graduación

Dra. Diana Chalco Q.

Marzo, 2017

**“Determinación de la concentración de plomo y arsénico presente en el tejido blando del cangrejo que se expende en el mercado El Arenal de la ciudad de Cuenca.”**

**Introducción**

Los metales se encuentran de forma natural en la corteza terrestre y son importantes tanto por sus beneficios como por los efectos tóxicos que causan al ser humano.

El plomo y el arsénico son metales pesados, es decir, poseen una densidad mayor a 5gr/ml. Tienen un elevado nivel de toxicidad y pueden causar afectaciones graves a la salud ya que tienden a bioacumularse en los diferentes organismos vivos. Las principales fuentes de procedencia de dichos metales pueden ser de pilas o baterías inadecuadamente desechadas, aguas residuales contaminadas y residuos de la actividad minera. Estos metales son tóxicos, mutagénicos y carcinogénicos, provocando además deficiencias nutricionales y malformaciones en niños. (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011).

Una de las principales problemáticas que enfrenta la seguridad alimentaria es la magnificación biológica de metales pesados, conocida comúnmente como biomagnificación, que se produce cuando los contaminantes absorbidos por los organismos en la base de la cadena alimenticia alcanzan altas concentraciones en los cuerpos de los animales en la parte superior de dicha cadena.(Acosta & Lodeiros, 2004)

En la ciudad de Cuenca se expende libremente y de forma no controlada el *cangrejo rojo* procedente de la provincia de Guayas. Este crustáceo es un producto que se consume con mucha frecuencia en nuestra ciudad y en el país en general.

Según la legislación de seguridad alimentaria de la Unión Europea, decretado en el Reglamento (CE) N° 1881 de la Comisión, del 19 de diciembre de 2006 determina que los límites permisibles de Plomo y Arsénico en el tejido blando del cangrejo son 0.5 mg/kg y 2 mg/kg en base seca respectivamente.

En este trabajo de investigación determinó las concentraciones de Plomo y Arsénico en el cangrejo rojo, debido a que una elevada presencia de los mismos podría constituirse en un problema de seguridad alimentaria.

## **Toxicidad del Plomo y Arsénico**

### **1.1 Factores de toxicidad de Arsénico y Plomo en seres humanos**

La toxicidad en los seres humanos de Arsénico y Plomo depende de los siguientes factores:

**Concentración del metal pesado:** El Arsénico y el Plomo pueden convertirse en elementos perjudiciales para la salud humana si exceden los límites permisibles de consumo.

**La forma en la se encuentra el compuesto en la naturaleza.-** El Arsénico y Plomo metálicos puros son menos tóxicos que sus sales.

**Presencia o ausencia de otros compuestos.-** El carácter tóxico del Arsénico y Plomo puede ser potencializado cuando existe un déficit o exceso de otro elemento afín.

**Vía de absorción.-** La absorción de Arsénico y Plomo por vía digestiva puede causar síndromes agudos, subagudos o crónicos que involucran el tracto gastrointestinal y secundariamente a otros sistemas.

**Susceptibilidad del individuo.** Depende de la genética de cada organismo para que presente mayor sensibilidad a ciertos compuestos.

**Estado nutricional y factor dietético.** La dieta alimenticia o el estado de ayuno que tenga un individuo puede ser un factor preponderante para que el Arsénico y Plomo tengan mayor o menor absorción en el organismo.

**Factores inmunológicos.** Las personas inmunológicamente comprometidas tiene mayor sensibilidad al Arsénico y Plomo.

**Tiempo de exposición.-** Estas se pueden clasificar de la siguiente manera:

**Exposición de corta duración.** Se da cuando la ingesta de cangrejo se lo realiza una vez cada tres meses o en periodos más largos de tiempo y el número de estos crustáceos no son mayores a tres.

**Exposición en corto tiempo con altas dosis ingestión.** Se da cuando cuanto la ingesta de cangrejo se lo realiza una vez cada tres meses o periodos más largos de tiempo pero dichos crustáceos tienen valores mayores a los permitidos y en número mayor a diez.

**Exposición prolongada a bajas dosis.** Cuando se consume por lo menos una vez al mes tejido blando de cangrejo y los límites de plomo y arsénico se encuentran dentro de los valores establecidos y en un número hasta de tres.(ALAY, LOMAS, MALLAFRÉ, & ROIG, 2012)

## **1.2Plomo**

El plomo es un metal pesado que pertenece a la familia IV –B. dentro de la tabla periódica su número atómico es de 82 u.m.a., sus estados de oxidación son de +2 y +4. Se encuentra distribuido en la naturaleza en forma de minerales como la galena (PbS) que es la más abundante, la cerusita (PbCO<sub>3</sub>), y la anglesita (PbSO<sub>4</sub>). (Rubio et al., 2004)

Posee características importantes por lo que desde la antigüedad fue utilizado en la fabricación de utensilios de cocina y aleaciones. Además es dúctil, maleable tiene una alta densidad, no es un buen conductor de la electricidad y su punto de fusión es bajo.(Matte, 2003)

El plomo se libera fácilmente al estar en contacto con ácidos débiles (carbónico), ácidos orgánicos (cítrico, acético, tartárico, etc.) y ácidos grasos generados por procesos de oxidación, fermentación o enranciamiento. Dichas reacciones constituyen uno de los principales inconvenientes en el uso de este metal en aplicaciones alimentarias. Por ejemplo, en latas de conserva de alimentos que contengan líquidos acidificados y posean un cordón de soldadura de plomo, este puede solubilizarse en contacto con el ácido y pasar a formar parte del alimento. (Ferrer, 2003)

### **1.2.1Principales fuentes de contaminación de Pb**

Entre las principales fuentes tenemos:

#### **Fuentes Industriales**

Industria Cerámica (esmaltes plomados).

Alfarería.

Revestimiento de cables.

Pinturas.

Fabricación de Armas.

Pesticidas e insecticidas.

Elementos para protección contra la radiación.

Antidetonantes de la gasolina.

Productos de acero.

Imprenta. (WHO, 2010)

#### **Fuentes Domesticas**

Envases inadecuados para la conservación de alimentos.

Agua con elevadas concentraciones de Pb.

Utensilios de cocina que tengan recubrimiento con esmaltes plomados. (WHO, 2010)

**Tabla 1. Principales fuentes de exposición al plomo**

<b>Procesos Industriales</b>	<b>Tabaquismo / alimentación</b>	<b>Agua potable</b>	<b>Fuentes domésticas</b>
Baterías plomo-ácido, materiales de plomería, cables de revestimiento, pinturas, esmaltes y municiones, gasolina y sus aditivos, exposición ocupacional.	Fumadores activos Alimentos contaminados con polvo, hortalizas en suelo contaminado (como minas o fundiciones)	Sistemas de plomería que contienen tuberías de plomo, soldaduras, accesorios o agua que ha estado en contacto con el plomo durante un periodo prolongado.	Juguetes, medicinas tradicionales, cosméticos, pinturas de las paredes de casas antiguas y polvo.

**Fuente: (WHO, 2010)**

### **1.2.2 Dosis toxica del Pb**

La Unión Europea (UE) recomienda que la ingesta semanal por persona no exceda 25 µg/kg de peso de individuo.

### **1.2.3 Acción toxicológica del Pb**

El plomo en Toxicología Alimentaria es responsable de intoxicaciones crónicas dado su carácter acumulativo produciendo varias afecciones a la salud entre las más importantes tenemos.

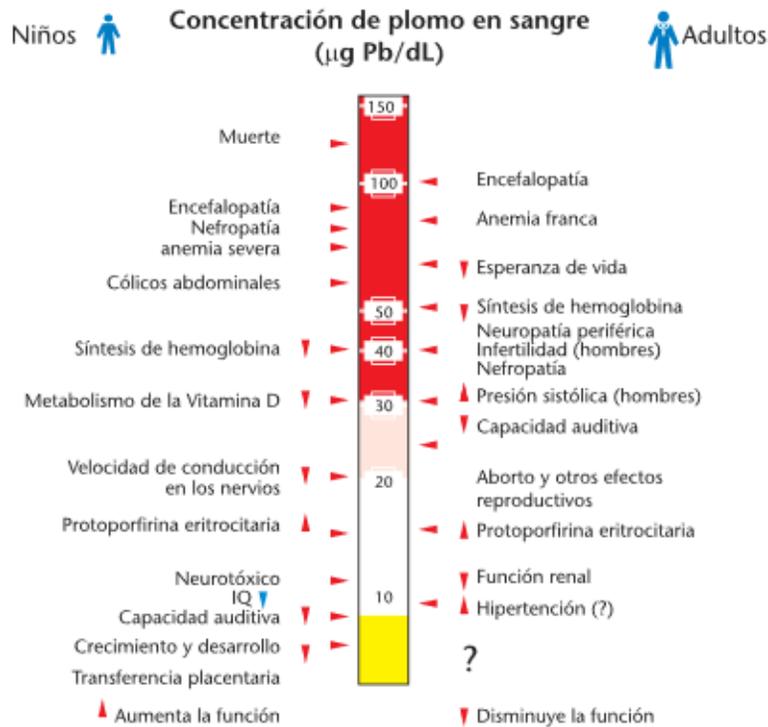
Actúa sobre el metabolismo del calcio logrando depositarse en el tejido óseo en mayor concentración debido a que compite con iones esenciales, como el calcio y el cinc en sus sitios de inserción.

- Causa problemas de asimilación de proteínas debido a su afinidad por los grupos sulfhidrilos de las mismas, lo cual conlleva alteraciones en su formación y función.
- Disminuye considerable la hemoglobina en la sangre causando anemia (tinte terroso de la piel).El Pb inhibe la síntesis del hemo y acelera la destrucción eritrocitaria, generando la aparición del Saturnismo.
- Este metal es considerado como un elemento neurotóxico causa cefaleas, irritabilidad, pérdida de memoria, convulsiones y hasta el coma. Como secuelas más importantes se incluyen epilepsia e hidrocefalia. Además puede causar necrosis focal causando alteración cognoscitiva, tiempos de reacción motora, falta de memoria a corto plazo. Apatía, insomnio, pérdida de la memoria, dificultad para concentración. (Infantas, 2005)

Por tanto, el Pb es considerado como un toxico sistémico que causa alteraciones graves a varias regiones del cuerpo tanto en niños, adolescentes y adultos. A continuación se estudian los efectos toxicológicos más relevantes del Pb para la salud humana.

#### **1.2.4Cuadro Clínico Pb**

Se puede presentar intoxicaciones agudas y crónicas que presentan varias alteraciones fisiológicas que se muestran en el siguiente gráfico.



**Figura 1. Concentración de plomo en la sangre Fuente:(Infantas, 2005)**

**Intoxicaciones Agudas.**

Este tipo de intoxicación puede afectar al sistema renal ya que se produce cambios en la estructura del túbulo proximal además se produce alteración de la reabsorción glucosa y aminoácido. Existe un aumento de ácido úrico lo que puede causar un cambio en las estructuras mitocondriales y respiración celular que puede causar fibrosis peritubular que conlleva a una insuficiencia renal, además genera problemas gastrointestinales y afecta directamente al sistema nervioso central. (Matte, 2003)

**Intoxicación Crónica:**

Este tipo de intoxicación es multisistémica ya que puede afectar a varios órganos.

-En el riñón se presenta fibrosis intersticial y nefropatía que lleva al paciente a la insuficiencia renal e hipertensión arterial.

-Causa daños en el sistema nervioso.

-En el aparato reproductor causa:

- Oligospermia es decir disminución en la cantidad de espermatozoide.
- Infertilidad.
- Aumento del número de abortos.
- Anormalidades congénitas menores.
- Alteraciones cognoscitivas por exposición fetal.

-La intoxicación crónica con plomo produce el Saturnismo que es el envenenamiento de una persona por plomo. (Infantas, 2005)

### 1.3 Arsénico (As)

El arsénico es un metaloide cuyo número atómico es 33 y pertenece al grupo VB tiene valencias +3, +5 y -3 .De forma natural se encuentra distribuido en la corteza terrestre en forma de minerales como arsenolita ( $As_2O_3$ ), rejalgar ( $As_4S_4$ ), cobaltita ( $CoAsS$ ), oro pigmento ( $As_2S_3$ ), que al someterlos a calentamiento desprenden vapores de sales sulfurosas que contiene As al precipitar. El Arsénico reacciona con el aire formándose ácido arsenioso que tiene una alta toxicidad además se lo puede encontrar en la naturaleza debido al uso de compuestos arsenicales empleados en la fabricación de plaguicidas (rodenticidas) y xiloprotectores (especialmente, el arseniato sódico, anhídrido arsénico y el anhídrido arsenioso que es de mayor toxicidad. (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011)

Dentro de las características físicas más importantes es que dicho metal no posee color, olor o sabor por lo que no se puede detectar por simple inspección convirtiéndose en un peligro para el ser humano es por ello conocido desde la antigüedad ya que era utilizado como un potente veneno.

El estado más tóxico en la que se presente dicho elemento es cuando tiene su valencia +3 en forma de anhídrido arsenioso, los compuestos orgánicos de dicho metal presentan una menor toxicidad que el anterior.(Suárez Solá, González-Delgado, González Weller, Rubio Armendáriz, & Hardisson de la Torre, 2004)

Un factor importante de este metaloide es que tiende a acumularse en tejidos y órganos causando así un problema de Salud.(Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011)

### **1.3.1 Principales fuentes de contaminación de As.**

#### **Fuentes Industriales**

- Fabricación y utilización de insecticidas, herbicidas, fungicidas empleados en las plantaciones de tabaco, cacao, banano, cereales, soya, papa, etc.
- Control de plagas como roedores, insectos en especial para conservar la madera.
- En la industria de la metalurgia para la formación de aleaciones.
- En la elaboración . del vidrio.
- En el curtido de pieles.
- Fabricación de semiconductores.

#### **Fuentes Domesticas:**

- Envases inadecuados para la conservación de alimentos.
- Agua con elevadas concentraciones de As.
- Utilización de medicamentos formados por compuestos pentavalentes de arsénico (arsenobenzoles) que se pueden utilizar en el tratamiento de parásitos como Tripanosomiasis gambiense o la rodhesiense. (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011)
- Los alimentos que provienen del mar son los que contienen mayor concentración de este metaloide, especialmente si están en contacto con aguas contaminadas con residuos arsenicales. Se ha demostrado que en ciertas especies marinas como en crustáceos, pescados y algas el arsénico que encuentra en concentraciones consideradas en forma de arsenobetaína y arsenofosfolípidos además dichos especies tienden a bioacumular este elemento en sus órganos luego pasando a ser parte de la cadena alimenticia y convirtiéndose en un problema de Seguridad Alimentaria.

### **1.3.2 Dosis tóxica As**

Se considera que la forma más tóxica del arsénico la constituyen los compuestos inorgánicos cuando su número de oxidación es de +3 de acuerdo a esto se tiene que:

La dosis tóxica del arsénico inorgánico es de 0.5 mg/kg para personas adultas, su dosis potencialmente mortal es de 2 mg/kg y su ingesta diaria máxima es de 0,002 mg/kg de peso corporal, dependiendo dichos valores de cada individuo y de los factores mencionados en el punto 1.1 Para los compuestos orgánicos de As la dosis tóxica está entre 0.1 y 0.5 g/Kg.

### **1.3.3 Mecanismos de acción As**

El arsénico trivalente (+3) reacciona con los grupos sulfhídricos de las proteínas cambiando así algunas rutas enzimáticas, además inhibiendo el complejo piruvato deshidrogenasa, disminuyendo el acetilcoenzima A y la síntesis de ATP.

Reacciona con el fósforo ya que el arsénico pentavalente (+5) sustituye al elemento fósforo en varios procesos bioquímicos como es en los sistemas de transporte intracelular y desacopla la fosforilación oxidativa formándose ADP-arsenato en lugar de ATP. (de Esparza, 2006)

### **1.3.4 Cuadro clínico As**

Se puede dar dos tipos de intoxicaciones:

- **Intoxicación aguda**

Por vía digestiva se presenta un cuadro gastrointestinal dolores abdominales, vómitos, diarreas y deshidratación. (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011)

- **Intoxicación grave**

Puede producir alteraciones del sistema nervioso central como delirio, somnolencia prolongada, convulsiones y coma.

Además se presenta una vasodilatación y depresión miocárdica que posteriormente puede desencadenar en un shock. (Ángel E. Caballero Torres 2008)

- **Intoxicación crónica (Arsenicosis)**

La intoxicación crónica es multisistémica, entre las comunes tenemos:

-Sistema digestivo: Causa fiebre, náuseas y vómitos, dolores abdominales, diarreas además puede ocasionar lesiones a nivel del hígado, desencadenándose en una cirrosis o también es un cancerígeno hepático.

-Dermis: Puede causar vesículas, úlceras, verrugas, hiperpigmentación. Problemas dermatológicos como hiperqueratosis palmo-plantar, bandas de Mees en las uña. Además puede causar cáncer a la piel.

-Sistema respiratorio: Produce irritabilidad de las zonas altas del sistema respiratorio, puede ocasionar perforación de tabique nasal, cuando es por inhalación. Si se trata de una intoxicación por periodos largos puede causar cáncer de pulmón. Según la Agencia Internacional de Cáncer el arsénico tiene efectos tóxicos crónicos por lo que se considera como un elemento carcinogénico de alta peligrosidad para la salud pública. (Ángel E. Caballero Torres 2008)

#### **1.4 Cangrejo Rojo (*Ucides occidentalis*)**

El cangrejo rojo es un crustáceo marino cuyo nombre científico es *Ucides occidentalis* y pertenece a la familia Ocypodidae, existe alrededor de 80 especies diferentes. Su taxonomía es:

**Reino: Animalia**

Subreino: Bilateria

Phylum: Artrópoda

Clase: Malacostrácea

Orden: Decápoda



**Figura 2. Cangrejo Rojo (*Ucides occidentalis*)**

Familia: OCYPODIDAE

Género: *Ucides*

Especie: *occidentalis*

Nombre Binomial: Cangrejo rojo

Su hábitat son los ecosistemas de manglar cuyas características relevantes son las mareas, el clima, el nivel del mar, microtopografía, crecimiento y generación de fauna y flora, salinidad, la temperatura, los diferentes afluentes y efluentes, entre otras, además estos ecosistemas se consideran como filtros. El cangrejo rojo se desarrolla en los sustratos lodosos de los manglares en los cuales elaboran sus madrigueras que se encuentran en las zonas altas y se les denomina “altéales” comúnmente, las cuales se encuentran en las raíces del mangle.(Tazán & Wolf, 2000)

Las características morfológicas del *Ucides occidentalis* es que presenta un esqueleto duro llamado exoesqueleto, en su cuerpo se pueden diferenciar dos partes un cefalotórax que está compuesta por cabeza y tórax, el abdomen de dicho crustáceo se encuentra en la parte posterior del cuerpo. La cabeza está formada por el rostro en el cual están los ojos antenas y anténulas. Tiene cinco Pereiópodos a cada lado del cefalotórax, los cuales están constituidos en su parte interna por tejido blando. Su respiración es de tipo branquial. (Rivera & del Carmen Cuéllar, 2010)

Estos organismos tienen fecundación sexual interna; durante la copula, el cangrejo macho transfiere los espermatozoides a la hembra por medio de sus órganos copuladores. Los cangrejos machos poseen un solo par de pleópodos bien desarrollados, de consistencia dura, y adaptadas a la fecundación. Las hembras poseen cuatro pares de pleópodos de tamaño similar que están cubiertas de finos y numerosas setas, las mismas que contendrán la masa ovígera de las hembras ovadas (Chalén, Miranda, & Solano, 2005)

Se considera al *U. (Ucides) occidentalis*, como una especie fitófaga. Su dieta está constituida por hojas, flores y frutos de las plantas que conforman su hábitat; sin

embargo, eventualmente pueden revertir a hábitos carnívoros cuando encuentran una presa muerta en las cercanías de las madrigueras (Solano, 2006)

Este crustáceo se encuentra distribuido en el Ecuador a lo largo de las zonas de manglares siendo las provincias de mayor producción el Guayas, El Oro y Esmeraldas su captura se la realiza de forma artesanal por los pescadores de la zona.

En nuestro país el cangrejo rojo es consumido de manera frecuente, por lo cual es necesario investigar si esta especie de crustáceo tiende a bioacumular metales pesados como el plomo y el arsénico en su tejido blando para poder así comparar si su concentración está dentro de los límites permisibles para que no se torne un problema de salud pública. (Chalén, X., Miranda, M., Solano, F. 2005)

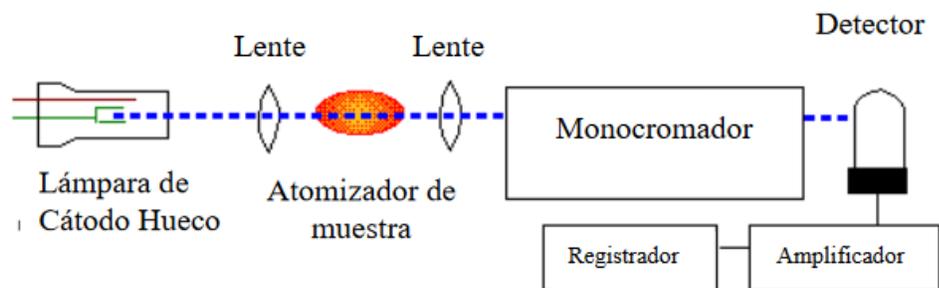
### **1.5 Determinación de Pb y As mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica.**

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica común dentro del análisis instrumental que permite cuantificar las concentraciones de elementos químicos que se encuentran presentes en una solución, dicha técnica tiene su principal aplicación en la determinación de la concentración de elementos metálicos en ppm y ppb presentes en una muestra.

Se basa en la excitación de los electrones de las últimas orbitas de los átomos metálicos de un elemento que se encuentra en una solución, a partir de la absorción de una cantidad de energía conocida que se encuentra en forma de un haz luminoso del cual se conoce su longitud de onda y es específico para cada elemento, al otro lado del instrumento en el detector se proyecta la cantidad restante de energía para posteriormente poder detectar una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide en la solución. Para determinar los constituyentes atómicos se debe atomizar la muestra a alta temperatura para luego hacer pasar por ella un rayo de luz de longitud de onda conocida producida por una lámpara específica según el tipo de metal que se desea conocer su concentración, ésta se dirige a lo largo del eje longitudinal de la llama plana. Simultáneamente, la solución de la muestra es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar a ésta, la solución es disparada formando una niebla

de gotitas muy finas, que se evaporaran en la llama dando inicialmente la sal seca y luego el vapor de la sal, el cual se disocia, por lo menos en parte, en átomos del elemento que se desea determinar.(Walton & Reyes, 1983) Finalmente se transmite esta señal al detector, luego al amplificador para ser posteriormente registrada. (Araujo Chévez, 2010)

Existen diferentes tipos de atomizadores de muestras el más común es el de llama, pero también podemos encontrar los de horno de grafito y los de plasma. La determinación del plomo y el arsénico en el tejido blando de cangrejo se realizaron mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica a la llama y su esquema se presenta en la figura 3.



**Figura 3. Esquema de Espectrofotómetro de Absorción Atómica Fuente:(Araujo Chévez, 2010)**

#### **Objetivo general:**

Determinar la concentración de Plomo y Arsénico en el tejido blando del cangrejo que se expenden en el MERCADO EL ARENAL de la ciudad de Cuenca.

#### **Objetivos específicos:**

-Cuantificar la concentración de Plomo y arsénico presente en el tejido blando del cangrejo por medio de Espectrofotometría de absorción atómica y comparar los valores obtenidos con los límites permitidos.

-Evaluar en forma aproximada el riesgo para la salud en base a la frecuencia de consumo.

## **Capítulo I**

### **Materiales y métodos**

En este capítulo se describe las metodologías empleadas para el desarrollo del presente trabajo al igual que se detalla los materiales empleados en el mismo.

#### **2. Metodología para la toma de muestras de cangrejos**

##### **2.1 Localización del estudio.**

El muestreo se realizó en el mercado EL ARENAL en la ciudad de Cuenca provincia del Azuay. Los análisis llevados a cabo en esta investigación se realizaron en los laboratorios de Oferta de Servicios y Productos (OSP) de la Facultad de Ciencia Químicas de la Universidad Central del Ecuador en la ciudad de Quito.

##### **2.2 Origen de las muestras**

El crustáceo marino empleado fue el cangrejo rojo cuyo nombre científico es *Ucides occidentalis* y pertenece a la familia Ocypodidae. El origen de esta especie de cangrejos es de los manglares de la provincia de Guayas, específicamente de las zonas de Puerto Morro, Isla Puna, Naranjal y Balaho.

Los cangrejos fueron conseguidos directamente de cuatro expendedores y de cada uno de ellos se tomo tres muestras seleccionadas aleatoriamente. El número total de expendedores de dicho crustáceo en este mercado es de seis, quienes indicaron que existe un solo proveedor que distribuye a todos los puestos de expendio del mercado.

##### **2.3 Preparación de las muestras**

La compra de las muestras se realizó a las 7am de los días sábados de la tercera semana de los meses de junio, julio y septiembre del año 2106, en el mercado del Arenal.



**Figura 4. Expendió de cangrejos en el Mercado el Arenal. Fuente: La autora.**

-Se tomó tres sargas de cangrejo aleatoriamente de cuatro distintos puestos de venta del mercado en mención.

-Los cangrejos fueron trasportados hacia un lugar adecuado para su procesamiento.

-De cada sarga se seleccionó 3 cangrejos aleatoriamente para extraer el tejido blando.

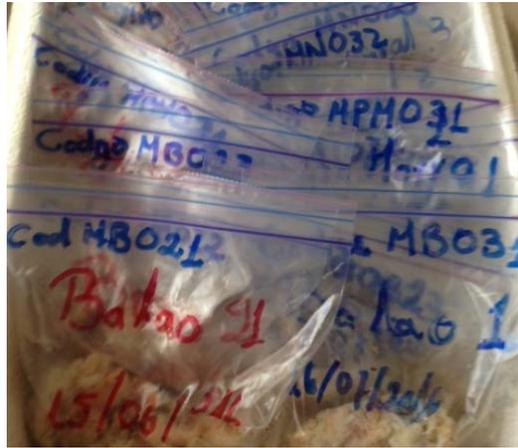


**Figura 5. Tratamiento previo de las muestras (a) Lavado (b) Sumergido en agua destilada. Fuente: La autora**

-Se clasificaron según su procedencia, se lavaron con abundante agua potable y se sumergió en agua destilada para evitar posibles interferencias.

-Se cocinó los crustáceos por veinte minutos a 85°C en agua potable sin ningún condimento, posteriormente se extrajo entre 90 a 50 gr de pulpa de cangrejo de los Pereiópodos (patas del crustáceo) de cada una de las muestras.

- El tejido blando de los cangrejos fue extraído empleando utensilios de acero inoxidable.
- Una vez extraído el tejido blando fue empacado etiquetado y puesto en refrigeración.



**Figura 6. Empacado de muestra. Fuente: La Autora**

-Finalmente las muestras fueron enviadas al laboratorio de la OSP para la cuantificación de plomo y arsénico mediante espectrofotometría de absorción atómica.

## **2.4 Tratamiento, digestión y análisis de muestras**

### **2.4.1 Técnicas empleadas para el análisis**

El análisis de plomo y arsénico se realizó mediante la técnica de Espectrometría Atómica, que no es más que la medida de la energía que emite o absorbe un átomo al pasar de un estado fundamental a uno excitado o viceversa. Hay que hacer una diferenciación de las técnicas que de aquí se derivan, siendo su clasificación: (Skoog, Holler, Nieman, & Gómez, 2001)

- **Espectrometría de Absorción Atómica** cuando lo que se mide es la cantidad de energía absorbida por un átomo en estado fundamental al pasar a un estado de excitación. Las técnicas que aquí se derivan son:
  - Llama F-AAS
  - Atomización Electrotérmica ET-AAS
  - Generación de Hidruros HG- AAS
  - Vapor frío CV-AAS
  - Análisis elemental/directo AMA /

- **Espectrometría de Emisión Atómica** cuando lo que se mide es la cantidad de energía emitida por un átomo que está en estado de excitación y pasa al estado fundamental. Las técnicas que de aquí se derivan son:
  - Emisión Atómica con Llama F- AES
  - Con Plasma de Acoplamiento Inductivo ICP-AES

Durante el desarrollo de esta investigación se han empleado únicamente técnicas de Espectrometría de Absorción Atómica, y dentro de ellas las que se describe a continuación:

#### **2.4.2 Espectrometría de absorción atómica con llama**

Esta es una de las técnicas más ampliamente desarrolladas y aplicadas dentro de la espectrometría de absorción atómica. (González, Ahumada, Medina, Neira, & González, 2004)

En un atomizador de llama, se nebuliza la solución de la muestra a través de un flujo de un gas oxidante mezclado con un combustible también gaseoso y se lleva hacia una llama donde ocurre la atomización, en la llama se da una serie compleja de procesos interconectados. El primero es la desolvatación, en la que el disolvente se evapora para formar un aerosol molecular finamente dividido.

Luego, éste se volatiliza para producir moléculas de gaseosas. La disociación de la mayor parte de dichas moléculas genera un gas atómico. Algunos de los átomos del gas se ionizan y forman cationes y electrones.

Otras moléculas y átomos se producen en la llama a consecuencia de las interacciones del combustible con el oxidante y con las diferentes especies de la muestra.

Luego, una parte de las moléculas, átomos y iones se excita por el calor de la llama y producen espectros de emisión atómicos, iónicos y moleculares.

Debido a la serie de procesos complejos que ocurren, no debería llamar la atención que la atomización sea el paso más relevante en la espectroscopía de llama y el único que limita la precisión de estos métodos. Como resultado de la naturaleza determinante

del paso de atomización, es importante entender las características de las llamas y las variables que las afectan, debido a que de este paso se podrá dar y evitar una serie de interferencias que pueden presentarse durante el desarrollo de este método analítico. (Lajunen & Perämäki, 2004)

El proceso de atomización está definido por el tipo de agente oxidante y el combustible que se empleen, pudiendo tener una serie de opciones, que van a definirse en función del compuesto que se desea analizar y de la matriz que se tenga, si se tiene matrices con compuestos que se descomponen con facilidad, no es necesario una llama con una temperatura muy elevada (1700°C-2400°C), por el contrario si se tiene mezclas refractarias se necesitaran temperaturas superiores para lograr la descomposición (2500°C-3100°C). Un factor adicional a tener en cuenta será la velocidad de combustión, la cual debe tenerse en cuenta a la hora del análisis para que no se genere problemas en el quemador como el “retroceso de llama”, que se presenta cuando el flujo de gas es menor a la velocidad de combustión. (Skoog et al., 2001)

**Tabla 2. Propiedades de las llamas del espectrofotómetro de absorción atómica con llama. Fuente: (Skoog et al., 2001).**

Combustible	Oxidante	Temperatura (°C)	Velocidad de combustión máxima (cm s <sup>-1</sup> )
Gas Natural	Aire	1700-1900	39-43
Gas Natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800	285

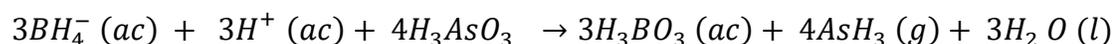
Esta técnica es monoelemental y está sujeta a varias interferencias químicas o de matriz que se producen por efecto de diversos procesos químicos que suceden durante la atomización y que ya fueron mencionados, estos procesos alteran las características de absorción del analito. El tipo más común de interferencia se produce por aniones que forman compuestos de baja volatilidad con el analito y reducen así su velocidad de atomización lo que da lugar a resultados menores de lo esperado. Las interferencias espectrales no son frecuentes debido a que las líneas de la fuente son extremadamente estrechas y específicas. (Skoog et al., 2001)

### 2.4.3 Espectrometría de absorción atómica con Generación de Hidruros

Las técnicas por generación de hidruros constituyen un método para introducir como un gas muestras que contienen arsénico, antimonio, estaño, selenio, bismuto y plomo en un atomizador. Este procedimiento incrementa los límites de detección para estos elementos por un factor de 10 a 100. Dado que muchas de estas especies son muy tóxicas, es muy importante determinarlas en niveles de concentración bajos. Esta toxicidad manda además que los gases de la atomización deben ser eliminados de modo seguro y eficiente.

Los hidruros volátiles se generan al añadir una solución acuosa acidificada de la muestra a un pequeño volumen de una disolución acuosa al 1% de borohidruro de sodio contenida en un recipiente de vidrio.

Una reacción característica es:



El hidruro volátil -en este caso, arsina (AsH<sub>3</sub>)- se lleva hacia la cámara de atomización con la ayuda de un gas inerte. La cámara es por lo general un tubo de sílice calentado a varios cientos de grados en un horno de tubo o en una flama donde dicho hidruro es descompuesto, lo que da lugar a la formación de átomos del analito. La concentración del analito se mide entonces por absorción o emisión. La señal tiene una forma de pico similar a la que se obtiene con la atomización electrotérmica. (Nakahara, 1983)

## **2.5 Metodología de tratamiento y digestión de las muestras.**

Las muestras que se obtuvieron y se trataron como se describió en el apartado 2.3 fueron digeridas mediante el procedimiento que se describe a continuación.

### **2.5.1 Metodología de extracción de Pb y As por digestión acida.**

Las muestras se secaron a 90°C en una estufa, hasta peso constante; y se pulverizó con un mortero, luego se tamizó con un tamiz de 60 µm y se almacenó en bolsas herméticas de polietileno, en refrigeración a 4°C.

Los pesos de las muestras que se utilizó para este análisis, para los meses de junio y julio varían entre los 90 a 50 gramos y para el mes de septiembre se tomó 5 gramos. Posterior al proceso de secado se procedió a homogenizar y se colocó las muestras en los tubos, previamente lavado con una solución (1:1v/v) HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O des-ionizada, se tuvo cuidado que la muestra no quedara adherida a las paredes de los mismos.

Se agregaron 3 ml de HCl concentrado y 9 ml HNO<sub>3</sub> concentrado (proporción (1:3 v/v) HCl/HNO<sub>3</sub>).

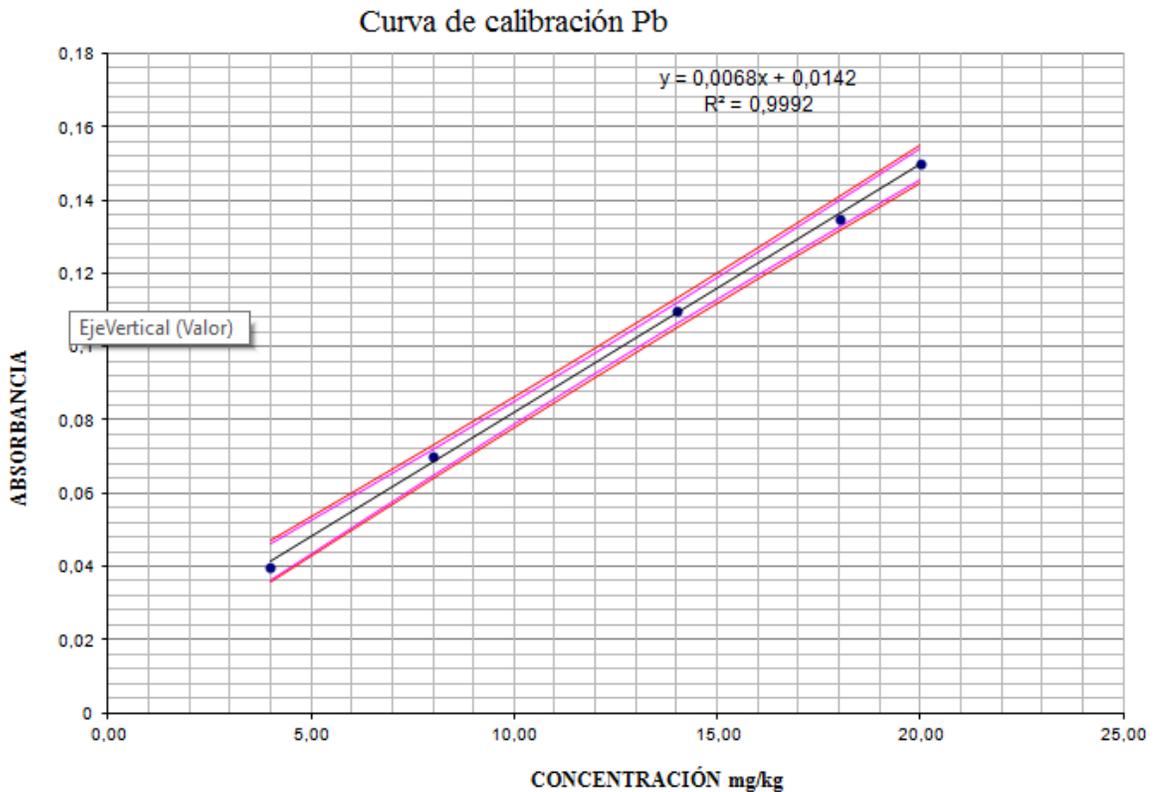
Se sometió a calentamiento en un baño maría, durante 3 horas, a 85 °C. Posteriormente las muestras fueron removidas del baño María y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se filtraron con un papel de poro de 0,45 µm sobre un balón aforado, para remover los sólidos suspendidos y se aforaron a un volumen de 25ml esto para las muestras correspondientes a los meses de junio y julio, según el procedimiento sugerido en el método oxidación húmeda. (Clesceri, Eaton, Rice, Franson, & Mary Ann, 2005)

Para las muestras del mes de septiembre se las trató con 10 ml de HNO<sub>3</sub> según las recomendaciones del Manual de Análisis de alimentos y productos relacionados de la FDA (2014), se las colocó en tubos de teflón en un horno microondas marca CEM, modelo MARS6 a una temperatura entre los 29 °C hasta los 160 °C con un tiempo de la rampa de 15 minutos y un tiempo de permanencia de 20 minutos y se aforó a 50 ml.

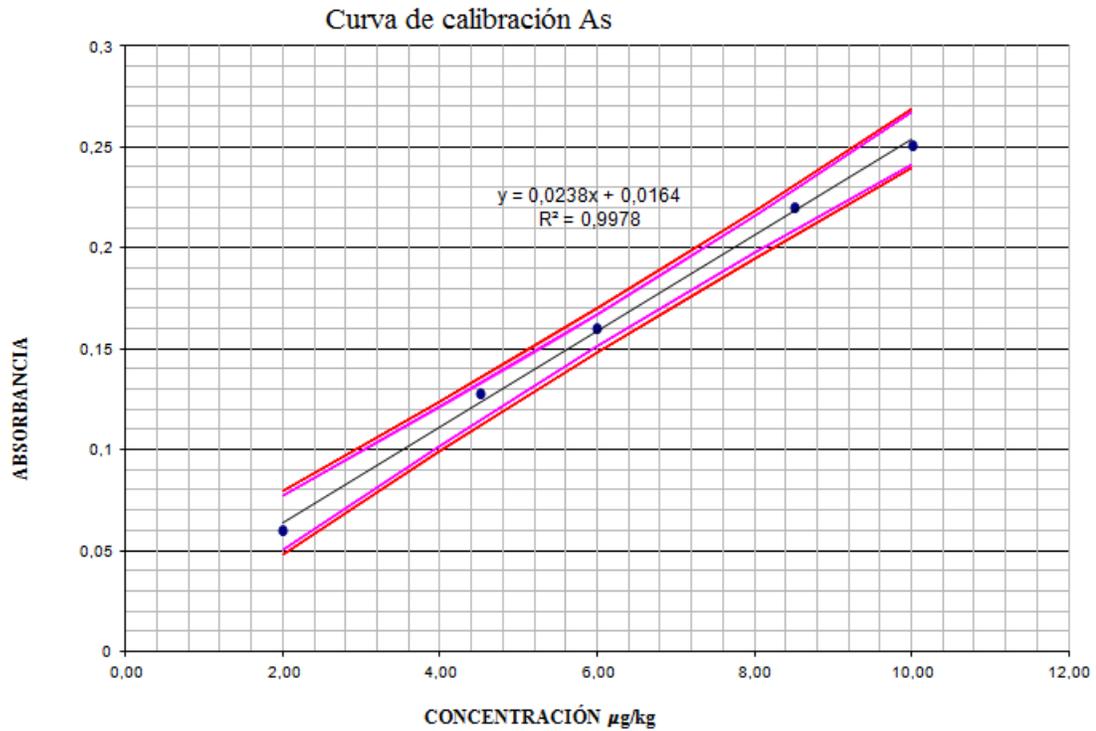
### 2.5.2 Metodología de Determinación de Plomo y Arsénico

Luego de la digestión ácida, las soluciones que se obtuvieron se analizaron en un espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Modelo: AAnalyst 100. Para el Plomo se utilizó la técnica de espectrometría a la llama y para el arsénico se utilizó la técnica espectrometría por generación de hidruros, siguiendo el manual de operación del equipo.

Para la determinación de cada uno de los metales se realizó curvas de calibración de 5 puntos utilizando patrones, que permiten cuantificar el Plomo y el Arsénico presentes en la muestra. De la curva de calibración se puede obtener el límite de cuantificación.(ver figura 7 y 8).



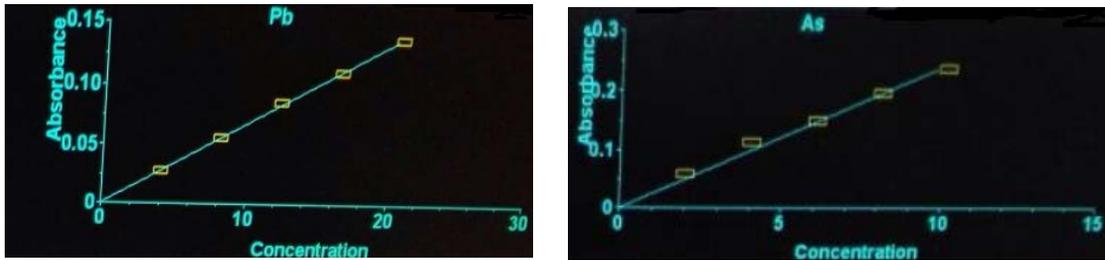
**Figura 7. Curva de calibración para el Plomo por espectrometría de absorción atómica a la llama.**



**Figura 8. Curva de calibración para el Arsénico por espectrometría de absorción atómica a la llama**

En las figuras anteriores se presentan las bandas de calibración con un nivel de confianza del 95%, tanto para el plomo como para el arsénico, esto nos indica los límites en los cuales se pueden encontrar los valores correspondientes a las rectas de calibración obtenidas.

A continuación se presenta un ejemplo de las graficas de las curvas de calibración obtenidas en el espectrofotómetro de absorción atómica para la determinación de plomo y arsénico respectivamente. (Ver figura 9).



**Figura 9. Curvas de calibración obtenidas en espectrofotómetro de absorción atómica para la determinación de Plomo y Arsénico.**

Los métodos de análisis instrumental poseen ruido asociado con la determinación del límite de detección (LOD) del equipo, ya que este considera la amplitud de la señal y el ruido de la línea de fondo, además la concentración más baja que se puede distinguir claramente a partir del cero se lo considera como el límite de detección. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry de Perkin Elmer Atomic Spectrometry AAnalyst 100

$$\text{LOD} = 3(s/S)$$

Donde:

s desviación estándar de la respuesta

S es la pendiente o sensibilidad de la curva de calibración a niveles que tienden al límite.

El límite instrumental de cuantificación, se puede definir como la cantidad más pequeña de un analito que se pueda cuantificar confiablemente por el instrumento. (Corley, 2003)

Generalmente se acuerda la cuantificación como la señal para una concentración igual a 10 veces la desviación estándar del blanco. Esto se llama el límite de la cuantificación o límite de la determinación. (Corporation, 1964)

El límite de cuantificación LOQ se considera como el límite inferior para medidas cuantitativas precisas además confiables y esta dado por :

$$\text{LOQ} = 10(s/S)$$

La siguiente tabla indica los límites de detección y cuantificación calculados para el plomo y el arsénico, empleando para su determinación la espectrometría de absorción atómica a la llama (Pb) y con generación de hidruros (As).

**Tabla 3. Límite de detección y de cuantificación mediante espectrofotómetro de absorción atómica, utilizando las técnicas a la llama para Pb y generación de hidruros para As. Fuente: La autora**

Metal	Límite de detección		Límite de cuantificación	
	y (A)	x(concentración)	y (A)	x (concentración)
Plomo	0.0282	2.076 mg/kg	0.02124	1.038mg/kg
	0.056	1.66 µg/kg	0.03622	0.8343 µg/kg
Arsénico				

### 2.5.3 Metodología del control de calidad de la curva de calibración

Para el control de calidad de la curva de calibración y la determinación de los límites de detección y cuantificación, se siguió la metodología detallada a continuación. (Miller & Miller, 2005).

- **Determinación del coeficiente de correlación**

Este coeficiente medirá la calidad del ajuste de los datos en una línea recta. Para ello se aplicará la siguiente ecuación:

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{\frac{1}{2}}}$$

De donde:

$x_i$  = elemento yesima de las concentraciones.

$\bar{x}$  = media de las concentraciones

$y_i$  = elemento yesima de las absorvancias.

$\bar{y}$  = media de las absorvancias.

- **Determinación de la significancia de la correlación**

Para ello, se aplicará el test t de dos colas con (n-2) grados de libertad. La hipótesis nula y la alternativa son:

$$H_0: 0 \text{ correlación}$$

$$H_A: \text{existe correlación}$$

El estadístico t se calculará mediante:

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

De donde:

n= número de datos

r = coeficiente de correlación que se calcula a partir de de la ecuación de la recta.

La hipótesis nula será rechazada, con el 95% de intervalo de confianza, si:

$$|t| > t_{(n-2)}$$

En donde  $t_{(n-2)}$  es el valor de t crítico, calculado de tablas con el 95% de intervalo de confianza y n-2 grados de libertad. Al aplicar dicho criterio se obtuvo que: De los datos analizados se obtuvo  $t_{\text{calculado}}$  es de 5.065 >  $t_{\text{critico}}$  es de 3.18 por lo tanto se acepta  $H_A$  por lo que podemos concluir que existe correlación entre los datos de absorbencia y concentración para la curva de calibración del plomo y de igual manera ocurre para la curva de calibración del arsénico.

## **2.6. Materiales para muestreo**

Fundas Plásticas  
Guantes de nitrilo.  
Fundas ziploc.  
Hielera.

## **2.7 Reactivos y equipos de laboratorio:**

Balanza electrónica  
Pipetas.  
Balón de aforo  
Embudos.  
Tamices N° 250 (60um)  
Papel filtro.  
Ácido nítrico concentrado.  
Agua destilada.  
Baño María  
Tubos  
Estufa.  
Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

**Capítulo II****Resultados**

Los resultados obtenidos en cada uno de los meses se detallan en las siguientes tablas.

**3.1 Concentración de Plomo y Arsénico en el mes de Junio.**

**Tabla 4. Concentraciones de Plomo y Arsénico en ppm de tejido blando de cangrejo en el mes de Junio 2016 Fuente: La Autora.**

JUNIO	Muestra	Arsénico ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Plomo ( $\text{mg}/\text{kg}$ )
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO NARANJAL 1	0,014 < LC	0,66 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO NARANJAL 2	0,014 < LC	0,59 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO NARANJAL 3	0,014 < LC	0,83 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO ISLA PUNA 1	0,027 < LC	0,57 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO ISLA PUNA 2	0,0151 < LC	0 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO ISLA PUNA 3	0,021 < LC	0,41 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO BALAO 1	0,014 < LC	0,53 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO BALAO 2	0,015 < LC	0,47 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO BALAO 3	0,023 < LC	0,97 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO PUERTO MORRO 1	0,013 < LC	0,64 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO PUERTO MORRO 2	0,018 < LC	0,48 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO PUERTO MORRO 3	0,023 < LC	0,62 < LC

## 3.2 Concentración de Plomo y Arsénico en el mes de Julio

Tabla 5. Concentraciones de Plomo y Arsénico en ppm de tejido blando de cangrejo en el mes de Julio 2016. Fuente: La Autora

JULIO	Muestra	Arsénico ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Plomo ( $\text{mg}/\text{kg}$ )
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO NARANJAL 1	0,0314 < LC	0,84 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO NARANJAL 2	0,03 < LC	1,27 > LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO NARANJAL 3	0,016 < LC	0,66 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO ISLA PUNA 1	0,018 < LC	0,54 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO ISLA PUNA 2	0,017 < LC	0,05 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO ISLA PUNA 3	0,016 < LC	0,81 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO BALAO 1	0,043 < LC	1,09 > LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO BALAO 2	0,022 < LC	0 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO BALAO 3	0,03 < LC	0,65 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO PUERTO MORRO 1	0,011 < LC	0 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO PUERTO MORRO 2	0,011 < LC	0 < LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO PUERTO MORRO 3	0,012 < LC	0,3 < LC

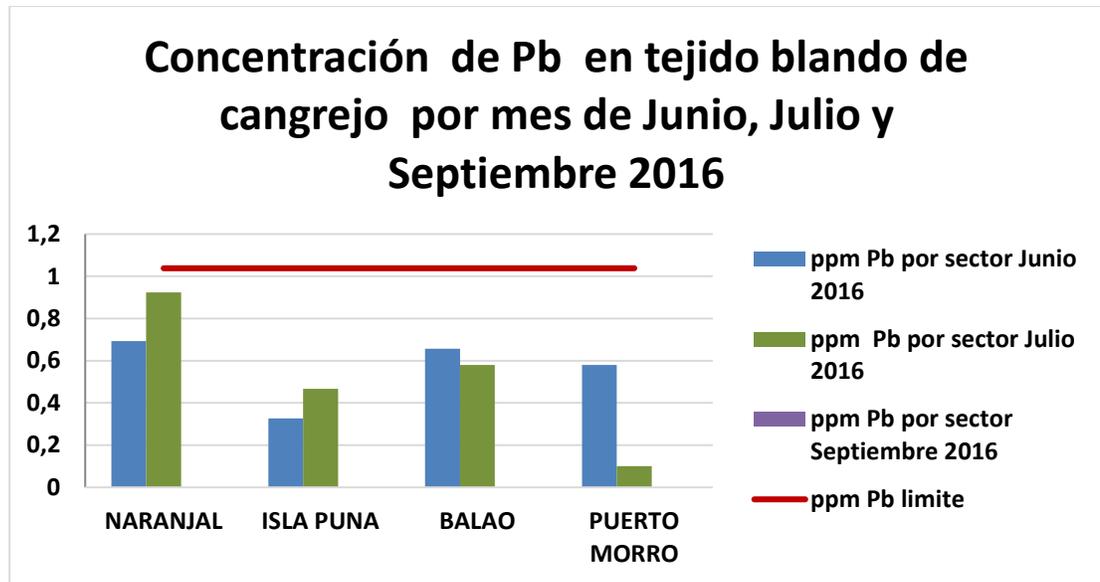
### 3.3 Concentración de Plomo y Arsénico en el mes de Septiembre.

**Tabla 6. Concentraciones de Plomo y Arsénico en ppm de tejido blando de cangrejo en el mes de Septiembre 2016. Fuente: La Autora**

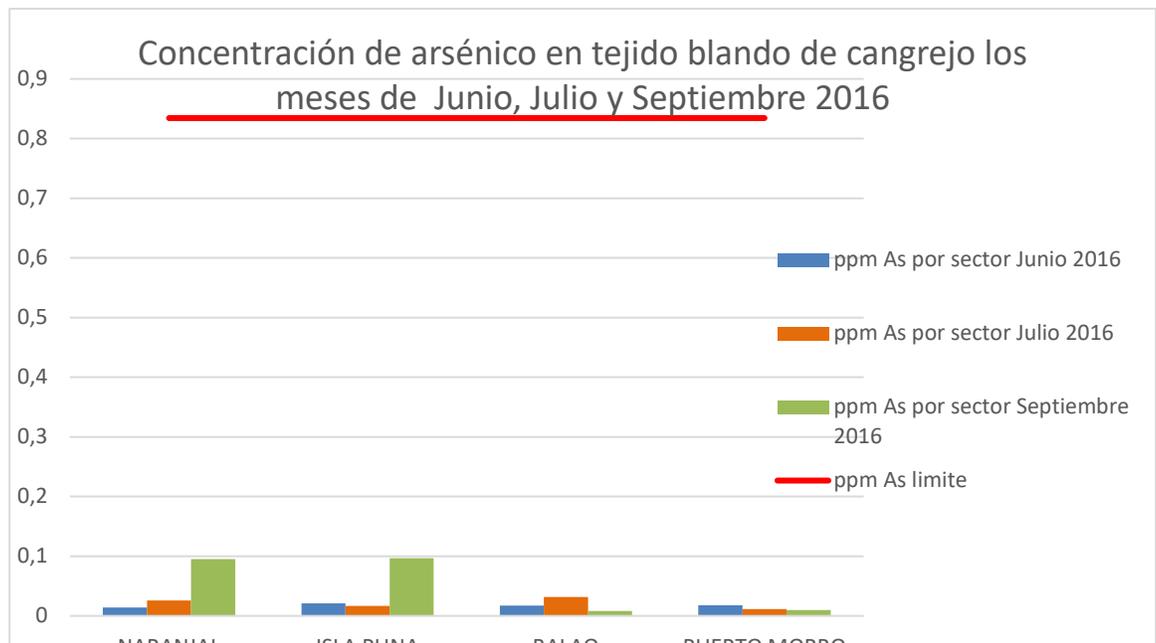
SEPTIEMBRE	Muestra	Arsénico ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Plomo ( $\text{mg}/\text{kg}$ )
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 1	0,1025 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 2	0,0779 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 3	0,1055 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 4	0,0983 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 5	0,1762 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 6	0,015 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 7	0,0088 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 8	0,0065 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 9	0,0096 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 10	0,0116 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 11	0,0078 < LC	< LC
	TEJIDO BLANDO DE CANGREJO FL 12	0,0099 < LC	< LC

### 3.4 Análisis comparativo de concentraciones de Plomo durante los meses de junio, julio y septiembre 2016 comparándolo con el límite de cuantificación.

Realizando un análisis comparativo de plomo y arsénico por mes se obtuvo las siguientes figuras:



**Figura 10.** Concentración de Pb en tejido blando de cangrejo por mes de Junio, Julio y Septiembre 2016 con respecto al límite de cuantificación. Fuente: La autora



**Figura 11.** Concentración de As durante los tres meses de muestre (Junio, Julio y Septiembre 2016) con respecto al límite de cuantificación. Fuente: La autora

### **Análisis del Riesgo.**

Es importante determinar dentro de esta investigación si los valores obtenidos de las concentraciones de plomo y arsénico en el tejido blando de los cangrejos que se expenden en el mercado el Arenal en la ciudad de Cuenca representen un riesgo para los consumidores. Los límites permitidos semanales propuestas por la FAO – OMS para el plomo es de 25  $\mu\text{g} / \text{kg}$  y para el arsénico es de 15  $\mu\text{g} / \text{kg}$ .

Para realizar este análisis es necesario conocer el número de personas promedio de las familias ecuatorianas y cuántos gramos tejido blando de cangrejo consumen aproximadamente. Según el último censo realizado por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos INEC en año 2010 determinó que existe 3.78 personas promedio por hogar a nivel nacional.

Además se obtuvo como dato que cada familia consume alrededor de una sarta de cangrejos que contienen 12 unidades respectivamente una vez al mes. Dichos valores fueron proporcionados por los comerciantes de este crustáceo.

De cada cangrejo se obtiene 30 gramos de tejido blando a de cangrejo aproximadamente.

De estos datos se conoce que:

Una persona consume 3 cangrejos en promedio por ingesta y de cada uno se obtiene 30gramos de tejido blando lo que significa que por persona se consume 90 gramos de pulpa de cangrejo.

De los análisis realizados el promedio de plomo y el arsénico presente en el tejido blando de cangrejo se encuentran por debajo de los límites de cuantificación por lo que no se puede determinar si existe riesgo para la salud.

### Capítulo III

#### Discusión

En esta investigación se analizaron 32 muestras de la especie de *Ucides occidentali* que se expenden el Mercado El Arenal en la ciudad de Cuenca, de las cuales se determinó las concentraciones de plomo y arsénico presentes en el tejido blando de dichos crustáceos.

De los resultados obtenidos se puede establecer que las concentraciones de plomo en los meses de junio, julio y septiembre son inferiores al límite permisible y de cuantificación a excepción de dos muestras del mes de julio en donde las concentraciones de plomo superaran los dos límites.

Los valores de concentración que se encuentren por debajo del límite de cuantificación tanto de plomo como de arsénico, no se puede realizar un análisis de dichos datos ya que no son valores cuantificablemente representativos.

Las valores de plomo en dichas muestras para el mes de julio pertenecientes a la zona de Naranjal presenta un concentración de 1.27 mg/kg lo que significa que supera al límite de cuantificación en un 22.48 % y en 154% al límite propuesto por la Unión Europe, la segunda muestra pertenece a la zona de Balao muestra un concentración de de 1.09 mg/kg por lo tanto supera al límite de cuantificación en 5.62% y al límite permisible en un 118% . Esto puede deberse a varios factores, como la bioacumulación de metales pesados mesados, el tiempo en el que se realizo la recolección del los cangrejos o factores fisiológicos de la especie.

En los últimos años se han realizados diferentes trabajos de investigación en nuestro país a cerca de la concentración de metales pesados presentes en cangrejos procedentes de los manglares de las provincias del Oro y Guayas. En la investigación realizada por Ruben Siavichay en el año 2012 en la Universidad de Guayaquil se determinó que el cangrejo rojo procedente de las zonas aledañas a la Reserva Ecológica Manglares Churute tiende a bioacumular plomo en el hepatopáncreas, presentando concentraciones que superan a los límites permitidos, mientras que en el tejido blando los valores máximos de plomo son de 0.323ppm. (Lalangui & Rubén, 2013)

De acuerdo con el trabajo realizado por Siavichay y el presente trabajo se puede observar que solo en dos muestras provenientes del mes de julio en la zonas de Naranja y Balao los valores de las concentraciones de plomo son mayores al límite permisible y de cuantificación, por lo que se puede determinar que existe la presencia de plomo en el tejido blando del cangrejo rojo y que las concentraciones de dicho metal se van acumulando a lo largo del tiempo pero puede existir variaciones debido a factores ambientales, fisiológicos, y según los tiempos de recolección.

En la zona de la provincia del El Oro según datos presentados en la Revista Ciencia UNEMI del estudio realizado en el año 2014 acerca de concentración de metales pesados presentes en el tejido blando del cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*) muestran que las concentraciones mayores de plomo son de  $13,5 \pm 0,45$  ppm y la de arsénico es de  $33,59 \pm 0,38$  ppm por lo que se recomienda revisar la metodología del análisis y las respectivas curvas de calibración, límites de detección y de cuantificación para cada uno de los metales analizados.(Ayala Armijos, Perez Rodriguez, Quezada Abad, Silva Ochoa, & Cortez Suarez, 2015)

### **Conclusiones y Recomendaciones**

-De las 32 muestras recolectadas para la determinación de plomo y arsénico se pudo determinar que 30 muestras presentan valores de plomo y arsénico por debajo de límite de cuantificación y dos de ellas muestran valores de concentración de plomo por encima de los valores permisibles por la Unión Europea, además del límite de cuantificación.

- La concentración promedio de plomo presente en el cangrejo (carne) que se recolectó en el mercado El Arenal en el mes de Julio supera en un 3.5% el límite permisible de la UE y su valor promedio es de 0.5175 ppm, además la muestra con mayor concentración de plomo para este mes fue de 1.27ppm procedente de Naranjal y una de 1.09ppm de Balao.

-En los meses de junio y septiembre las concentraciones de plomo presente en el tejido blando del cangrejo analizado no son representativos, por lo que no se encuentran por debajo del límite de cuantificación del equipo.

- En cuanto al arsénico no presenta valores de concentración cuantificables en los tres meses del muestreo por lo tanto no representa un problema para la salud pública.

-Al analizar el riesgo aproximado según el consumo se obtuvo que ni el plomo ni el arsénico representan un peligro para la Seguridad Alimentarias ya que según la FAO y la OMS la ingesta de plomo semanal no debe exceder los 25  $\mu\text{g} / \text{kg}$  y la del arsénico los 15  $\mu\text{g} / \text{kg}$  . Por lo tanto y en base a los datos obtenidos, si una persona consumen cangrejos una vez al mes, con una media de tres cangrejos que equivale a 90gr de pulpa, esto no constituiría un peligro para la salud porque la cantidad de plomo ingerida seria 12.5  $\mu\text{g} / \text{kg}$  por semana. Para el caso del arsénico este riesgo no existe dado que la concentración de este metal en la carne de cangrejo analizada está muy por debajo de los límites permitidos.

-La técnica analítica empleada para la cuantificación de plomo y arsénico fue la espectrometría de absorción atómica debido a provee resultados de una manera rápida y precisa, a más de ser ampliamente usada a nivel mundial para el análisis de metales.

-La técnica de espectroscopia de absorción atómica a la llama para la determinación del plomo nos da un valor muy alto del límite de cuantificación por lo que se puede comparar los resultados obtenidos con la norma de Unión Europea.

- Se recomienda realizar un mayor muestreo con un número más alto de meses analizados, los cuales nos brinden mayor información sobre la tendencia de la concentración de plomo y arsénico durante y después de un periodo de veda.

-La determinación de la concentración de plomo y arsénico en el tejido blando de cangrejo constituye un aporte importante, ya que se podría dar a conocer a las entidades gubernamentales competentes dichos valores que les permitan ejercer medidas de control y prevención las cuales ayuden a garantizar la seguridad alimentaria en nuestro país. Estos datos se pueden utilizar para mejorar la elaboración de normas o tomar medidas de inocuidad y de control.

-Esta investigación constituye la base para investigaciones posteriores, en las cuales se podría analizar las tendencias de las concentraciones a lo largo del tiempo, las diferentes zonas geográficas de procedencia, además puede ayudar dentro de estudios ambientales que deseen determinar las posibles fuentes de contaminación, sus efectos ambientales, las posibles medidas de control y los lugares con concentraciones fuera de los límites permisibles.

## Bibliografía

- Acosta, V., & Lodeiros, C. (2004). Metales pesados en la almeja *Tivela mactroides* Born, 1778 (Bivalvia: Veneridae) en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela Heavy metals in the clam *Tivela mactroides* Born, 1778 (Bivalvia: Veneridae) from coastal localities with different degrees of contamination in Venezuela. *Ciencias marinas*, 30(2), 323-333.
- ALAY, G. F., LOMAS, M. N., MALLAFRÉ, J. M. L., & ROIG, J. L. D. (2012). *Riesgo tóxico por metales presentes en los alimentos: Toxicología alimentaria*: Ediciones Díaz de Santos.
- Anderson, D. R., Sweeney, D. J., Williams, T. A., & Pozo, V. G. (2001). *Estadística para administración y economía*: International Thomson.
- Antonio, G. P. J. (2015). *Estadística e informática (SPSS) en la investigación descriptiva e inferencial*: Editorial UNED.
- Araujo Chévez, C. I. (2010). *Cuantificación de plomo, mercurio y cadmio en agua de consumo humano de cinco comunidades de El Salvador por espectrofotometría de absorción atómica*. Universidad de El Salvador.
- Ayala Armijos, H., Perez Rodriguez, J., Quezada Abad, C., Silva Ochoa, A., & Cortez Suarez, L. (2015). Cuantificación de metales pesados (Hg, As, Pb y Cr) en organismos acuáticos: cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*).
- Clesceri, L. S. G., Eaton, A. E., Rice, A. D., Franson, E. W., & Mary Ann, H. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater.
- Corley, J. (2003). Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in foods. *Handbook of residue analytical methods for agrochemicals, 1*, 0471491942-0471491944.
- Corporation, P.-E. (1964). *Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry*.
- Chalén, X., Miranda, M., & Solano, F. (2005). Estado poblacional del cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*) distribuido en los manglares de Ecuador. *Informe interno Instituto Nacional de Pesca*.
- de Esparza, M. C. (2006). *Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública*. Paper presented at the International Congress Natural Arsenic in Groundwaters in Latin America.
- Devore, J. L. (2008). *Probabilidad y estadística para ingenierías y ciencias*: Cengage Learning Editores.
- Ferrer, A. (2003). *Intoxicación por metales*. Paper presented at the Anales del sistema sanitario de Navarra.

- González, E., Ahumada, R., Medina, V., Neira, J., & González, U. (2004). Espectrofotometría de absorción atómica con tubo en la llama: aplicación en la determinación total de cadmio, plomo y zinc en aguas frescas, agua de mar y sedimentos marinos. *Quim. Nova*, 27(6), 873-877.
- Infantas, M. M. V. (2005). Intoxicación por plomo. *Rev Soc Per Med Inter*, 18, 22-27.
- Lajunen, L. H., & Perämäki, P. (2004). *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*: Royal Society of Chemistry.
- Lalangui, S., & Rubén, B. (2013). *Determinación de cadmio y plomo en el tejido blanco hepatopáncreas del Cangrejo Rojo (Ucides occidentalis) y sedimento de la Reserva Ecológica Manglares Churute*.
- Matte, T. D. (2003). Efectos del plomo en la salud de la niñez. *salud pública de méxico*, 45, 220-224.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*: Pearson Education.
- Nakahara, T. (1983). APPLICATIONS OF HYDRIDE GENERATION TECHNIQUES IN ATOMIC ABSORPTION, ATOMIC FLUORESCENCE AND PLASMA. *Progress in analytical atomic spectroscopy*, 6, 163.
- Nava-Ruíz, C., & Méndez-Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién (Mex)*, 16(3), 140-147.
- Rivera, C. G., & del Carmen Cuéllar, T. (2010). *El Ecosistema de Manglar de la Bahía de Jiquilisco: Sector Occidental*: Carlos Giovanni Rivera.
- Rubio, C., Gutiérrez, A., Martín-Izquierdo, R., Revert, C., Lozano, G., & Hardisson, A. (2004). El plomo como contaminante alimentario. *Revista de toxicología*, 21(2-3), 72-80.
- Shrivastava, A., & Gupta, V. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2(1), 21-21.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., & Gómez, M. d. C. M. (2001). Principios de análisis instrumental.
- Solano, F. (2006). ASPECTOS PESQUEROS BIOLÓGICOS Y SOCIOECONÓMICOS DE LA CAPTURA DE CANGREJO ROJO (*Ucides occidentalis*) EN LOS MANGLARES DEL ECUADOR. *Informe Técnico. Instituto Nacional de Pesca. Guayaquil-Ecuador*.

Suárez Solá, M., González-Delgado, F., González Weller, D., Rubio Armendáriz, C., & Hardisson de la Torre, A. (2004). Análisis, diagnóstico y tratamiento de las intoxicaciones arsenicales. *Cuadernos de Medicina Forense*(35), 05-14.

Tazán, G., & Wolf, B. (2000). El Cangrejo Rojo *Ucides occidentalis* (ORTMAN) En la Reserva Ecológica Manglares Churute. *Comisión técnica para el desarrollo de la Cuencua del Río Guayas, Reserva Ecológica Manglares Churute, Fundación Natura*.

Walton, H. F., & Reyes, J. (1983). *Análisis químico e instrumental moderno*: Reverté.

WHO. (2010). Exposure to lead: A major public health concern. *Geneva: WHO*.