

CONTENIDO DE MERCURIO Y ARSENICO EN ATÚN Y SARDINAS ENLATADAS MEXICANAS

Oscar H. VELASCO-GONZÁLEZ*, Susana ECHAVARRÍA-ALMEIDA,
María E. PÉREZ-LÓPEZ* e Ignacio VILLANUEVA-FIERRO*

Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, CIIDIR-IPN, Unidad Durango. Sigma S/N, Frac. 20 de Nov. II, Durango, Dgo.34220, México

(Recibido enero 1998, aceptado noviembre 2000)

Palabras clave: mercurio, arsénico, atún, sardina, metales, productos enlatados

RESUMEN

Se determinaron los contenidos de mercurio y arsénico en 84 muestras de atún y sardina enlatados de seis marcas comerciales producidas en México, mediante espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros. Los contenidos mínimo y el máximo de mercurio fueron 0.18 a 4.52 y 0.14 a 4.74 mg/kg, con valores promedios de 1.23 y 0.74 mg/kg, para atún y sardina, respectivamente. Mientras que el mínimo y el máximo de arsénico fueron 2.69 a 11.14 y 1.61 a 11.22 mg/kg, con valores promedios de 5.60 y 5.86 mg/kg, para atún y sardina, respectivamente. El 36 % de las muestras de atún analizadas rebasaron la concentración máxima de 1.0 mg/kg de mercurio en pescado, establecido por la Food and Drug Administration (FDA) de los Estados Unidos de América. El contenido de arsénico en atún enlatado, supera al reportado en Inglaterra de 2.2 mg/kg. De estos resultados se infiere la urgencia de establecer un muestreo en mayor escala, que permita detectar la magnitud del problema, así como también cuantificar los contenidos orgánico e inorgánico de arsénico y mercurio en productos pesqueros en México.

Key words: Mercury, arsenic, tuna, sardine, metals, canned products

ABSTRACT

Mercury and arsenic contents were determined in 84 samples of six commercial brands of tuna and sardine canned in Mexico. The analyses were performed by the hydride generation/atomic absorption spectrometric method. Minimum and maximum mercury contents were from 0.18 to 4.52 and from 0.14 to 4.74 mg/kg, with average contents of 1.23 and 0.74 mg/kg, for tuna and sardine, respectively. Minimum and maximum arsenic contents were from 2.69 to 11.14 and from 1.61 to 11.22 mg/kg, with average contents of 5.60 and 5.86 mg/kg, for tuna and sardine, respectively. The 36 % of the tuna samples analyzed by mercury were above the maximum concentration of 1.0 mg/kg of mercury in fish, recommended by the Food and Drug Administration (FDA) of the United States of America. Arsenic content of 2.2 mg/kg is above the reported in England. From these results the urgency to develop larger scale studies to evaluate the magnitude of the problem is evident, as well as the identification of the organic or inorganic metal form of the products in Mexico.

* Becarios COFFA

INTRODUCCIÓN

Al arsénico y al mercurio se les ha considerado desde tiempos ancestrales, como elementos tóxicos, aún en pequeñas concentraciones; el primero, utilizado como veneno desde hace más de 2500 años (Hamilton y Hardy 1974), también ha sido utilizado como agente terapéutico (Emsley 1985). El uso industrial más frecuente que se le ha dado al arsénico, ha sido como insecticida, herbicida, alguicida, rodenticida y como conservador de maderas (Peterson *et al.* 1981, Newland 1982). Los primeros cultivos en los que se empleó el arsénico como insecticida fueron: algodón, tabaco y fresa; sin embargo, se detectaron efectos adversos, tales como bajo crecimiento, cuando el arsénico estaba presente en cultivos de arroz, cebada y alfalfa (Peterson *et al.* 1981). En el cuerpo humano se estima un contenido medio de arsénico de 10 mg para una persona de 70 kg de peso (Emsley 1985, Kieffer 1991). Los alimentos de origen terrestre aportan aproximadamente 40 µg/día y los de origen marino 80 µg/día (Bennett 1981). El contenido de arsénico en agua potable es, en general, del orden de 0.15 a 0.45 µg/L (Ferguson y Gavis 1972), pero es posible que se presenten problemas en determinadas zonas, ya que las concentraciones pueden alcanzar hasta 1000 µg/L (Levander 1977). La concentración de arsénico en pescado y mariscos oscila entre no detectable y 56 mg/kg (Egaas y Braekkan 1977, Kobayashi *et al.* 1980, WHO 1981), observándose mayores concentraciones de arsénico en las especies marinas (Munro y Chaibonneau 1981, Cullen y Reimer 1989). Karapetian y Shahmoradi (1978) reportaron un contenido promedio de arsénico para sardina y atún enlatados de 1 mg/kg. En los productos pesqueros, la forma en que se presenta el arsénico es principalmente orgánica, como arsenobetaina y arsenocolina (Lawrence *et al.* 1986) en algunas especies o como metilarsinas, que son excretados rápidamente por las vías urinarias (Crecelius 1977, Burrow y Stoeppler 1987). Ikarashi *et al.* (1996) observaron que el contenido de arsénico en el pescado es casi constante e independiente del peso. La FDA (1993) de EUA, hace mención del consumo de arsénico en la dieta total, el cual asciende a 32 g/p/d, de los que el 90% proceden del consumo de bacalao, abadejo, camarón, filete de pescado y atún, a su vez menciona que la principal forma del arsénico en productos pesqueros es orgánica, la cual no es tóxica y constituye del 80 al 99 % del arsénico total. Además se indica que no existen resultados disponibles para determinar si el consumo de otras fuentes de arsénico y que provienen de alimentos, sea inorgánico, por lo que una consideración conservadora sería asumir que el resto es inorgánico.

Los efectos tóxicos de consumo arsénico en agua son evidentes en las palmas de las manos y en los pies de las personas afectadas (Lepkowski 1999), aunque también

puede tener efectos en la piel y órganos (Harvey 1970, ATSDR1993). El arsénico está clasificado como agente carcinogénico para el ser humano por la EPA (1999) de los EUA y el arsénico inorgánico puede ser fatal en concentraciones de 60 mg/kg en agua y alimentos (ATSDR 1993).

En el caso del mercurio, Plinio el Joven, fue el primero en describir una enfermedad en los esclavos que trabajaban en las minas de mercurio (Magos 1975). El uso terapéutico del mercurio se remonta a 3000 años (Farley 1952) y existen reportes sobre intoxicaciones que datan del año 1800 D.C. (Bidstrup 1964). Se han presentado intoxicaciones debidas al consumo de pescado que contiene derivados de metil y dimetil mercurio (Niigata Report 1967, Katasuna 1968). No obstante, entre las intoxicaciones con mayor índice de mortalidad se encuentra la registrada en Irak en 1971-1972, debida a la ingestión de pan contaminado con fungicidas mercuriales (Bakir *et al.* 1973). Es importante mencionar que la principal fuente de contaminación del ambiente es la natural, proveniente de la desgasificación de la corteza terrestre y, en segundo lugar fuentes antrópicas (Korriga y Hagel 1974, Berlin 1986). Entre los alimentos, el pescado es considerado como una de las principales fuentes de ingesta de mercurio, en los cuales se han obtenido concentraciones hasta de 3 mg/kg en tiburón (Walker 1977). Bahnick *et al.* (1994), describen promedios entre de 0.11 y 0.46 mg/kg de mercurio para carpas, bagres blancos, robalos y truchas café, respectivamente. También se han mencionado niveles altos de mercurio en peces de agua dulce provenientes de zonas contaminadas (Wobser *et al.* 1970). En lo referente a alimentos procesados, contenidos superiores a 1 mg/kg en atún enlatado comercial, condicionaron el retiro voluntario de doce millones y medio de latas del mercado estadounidense (Peterson *et al.* 1973). El tamaño, la edad y la procedencia de los productos pesqueros son factores que ocasionan gran variabilidad en los resultados (Peterson *et al.* 1973, Childs y Gaffke 1973). También se han planteado diferencias de acumulación debidas al sexo de los peces, que pueden estar más bien relacionadas con la velocidad de crecimiento (Johnels *et al.* 1967, Forrester *et al.* 1972). Dado que en México los principales productos pesqueros de amplio consumo son el atún y la sardina enlatados, se consideró necesario determinar los contenidos de mercurio y arsénico en ellos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la determinación del contenido de mercurio se utilizó la técnica oficial de la AOAC (1997), método número 977.15; se pesa un gramo de la muestra por analizar, a la que previamente se le ha eliminado el aceite por escurrimiento durante media hora en una malla de plásti-

co; la muestra es colocada en el matraz de digestión, enjuagando el cuello con 5 mL de H₂O, se adicionan 10 mL de una solución de ácido nítrico y ácido sulfúrico (1:1). Rápidamente se coloca el condensador a reflujo y se agita la mezcla. Ésta se calienta lentamente al principio, en una plancha de calentamiento, hasta alcanzar la ebullición y manteniéndola durante 2 horas. Se retira el matraz de la plancha (no debe observarse material sólido, excepto por glóbulos de grasa después de 4 minutos). Se añadieron 15 mL de agua y 2 gotas de agua oxigenada al 30 % a través de la parte superior del condensador y enfriar el matraz a temperatura ambiente sumergiéndolo en agua. Se transfiere cuantitativamente el contenido del matraz digestor a un matraz volumétrico de 100 mL utilizando filtración a vacío y un filtro de 0.45 µm. Se debe usar agua desionizada para efectuar enjuagues y aforar a 100 mL. La presencia de grasa en la superficie no interfiere en la determinación. Se analiza mercurio en la muestra, en este caso mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) Perkin Elmer modelo 5000 y un generador de hidruros modelo MHS-10 a 253.7 nm. A la cuarta parte de la muestra obtenida durante la digestión para el análisis de mercurio (25 mL de los 100 mL obtenidos) se añaden 5 mL de una solución al 10 % de yoduro de potasio para reducir el contenido de arsénico V a III, se reposa durante 30 minutos. Las concentraciones de arsénico se determinan mediante EAA con flama, acoplado al generador de hidruros a 193.7 nm. Las muestras fueron adquiridas aleatoriamente en el mercado nacional, en diferentes centros comerciales para garantizar que fueran de distintos lotes de producción. Se escogieron seis marcas de cada uno de los productos estudiados en función de los volúmenes de venta y del envasador. Se analizaron 7 muestras de cada una de las marcas comerciales, los análisis se hicieron por triplicado. El análisis estadístico se realizó utilizando el programa Statgraphics ver. 5.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **tabla I** muestra los contenidos de mercurio en atún enlatado. Como puede observarse, el intervalo de concentración oscila entre 0.18 y 4.52 mg/kg, valores extremos que corresponden a las marcas C y D, respectivamente. Las desviaciones estándar de las muestras también presentan gran variación, siendo de 0.19 y 1.45 mg/kg para las marcas E y D, respectivamente. El promedio de mercurio en atún es de 1.23 mg/kg, con una desviación estándar de 0.93 mg/kg. El contenido máximo permitido por la FDA (1993) es 1 mg/kg y 0.5 mg/kg por la Canadian Food Inspection Agency (1995). El 36 % de las 42 muestras de atún analizadas contiene más de 1 mg/kg. Cabe mencionar que, de acuerdo con las estadísticas de la FDA, el contenido promedio de mercurio del atún enlatado en aceite en EUA, de 1991 a 1996, fue de 0.17 mg/kg, con una

TABLA I. CONTENIDO DE MERCURIO (mg/kg) EN ATÚN

Marca	Promedio ^a	Valor mínimo	Valor máximo	Desviación estándar
A	0.87 ¹	0.46	1.09	0.20
B	0.94 ¹	0.35	1.90	0.52
C	0.77 ¹	0.18	1.01	0.28
D	2.55	0.74	4.52	1.45
E	0.94 ¹	0.73	1.29	0.19
F	1.36 ¹	0.85	2.94	0.76
Promedio General	1.23			0.93

^a Promedio de 7 muestras por triplicado

¹ Estadísticamente similares $p > 0.05$ (Tukey)

desviación estándar de 0.08 mg/kg, o sea que el contenido de mercurio en el atún mexicano enlatado tiene en promedio 7 veces más mercurio que el atún de los EUA, sin embargo, en tiburón se han reportado concentraciones de mercurio hasta de 3 mg/kg (Walker 1977).

La **tabla II** muestra los contenidos de mercurio en sardina enlatada, la cual presenta variaciones semejantes a las observadas en atún. El intervalo de concentración oscila entre 0.14 y 4.74 mg/kg, valores extremos que corresponden a las marcas C y D, respectivamente. El promedio es de 0.74 mg/kg, con una desviación estándar de 0.74 mg/kg. Sólo el 14 % de las 42 muestras de sardina analizadas contiene más de 1 mg/kg de mercurio.

En la **tabla III** se presenta el contenido de arsénico en atún. El mínimo fue de 2.69 mg/kg para las marcas C y D y el máximo de 11.14 mg/kg para la marca B. El promedio total de arsénico en las 42 muestras de atún es 5.60 mg/kg con una desviación estándar de 1.91 mg/kg, 2.5 veces más elevado que los valores promedio encontrados en el Reino Unido de 2.2 mg/kg (CLS Food Science Laboratory 1997), 5 veces mayor si se compara con lo

TABLA II. CONTENIDO DE MERCURIO (mg/kg) EN SARDINA

Marca	Promedio ^a	Valor mínimo	Valor máximo	Desviación estándar
A	0.70 ¹	0.34	1.30	0.40
B	0.47 ¹	0.40	0.56	0.06
C	0.53 ¹	0.14	1.25	0.40
D	1.28	0.50	4.74	1.53
E	0.58 ¹	0.30	0.92	0.27
F	0.88 ¹	0.47	1.53	0.42
Promedio General	0.74			0.74

^a Promedio de 7 muestras por triplicado

¹ Estadísticamente similares $p > 0.05$ (Tukey)

TABLA III. CONTENIDO DE ARSÉNICO (mg/kg) EN ATÚN

Marca	Promedio ^a	Valor mínimo	Valor máximo	Desviación estándar
A	6.04 ²	4.48	9.10	2.14
B	6.65 ²	3.84	11.14	5.59
C	4.37 ¹	2.69	6.37	1.60
D	4.29 ¹	2.69	6.07	1.35
E	7.01 ²	4.26	10.10	4.36
F	5.25 ¹	3.83	8.44	2.37
Promedio General	5.60			1.91

^a Promedio de 7 muestras por triplicado

^{1,2} mismos números estadísticamente similares $p > 0.05$ (Tukey)

reportado por Karapetian y Shahmoradi (1978) de 1 mg/kg.

En la **tabla IV** se muestra el contenido de arsénico en sardina. El mínimo fue 1.61 mg/kg para la marca E y el máximo de 11.22 mg/kg para la marca F. El promedio de arsénico en las 42 muestras de sardina fue de 5.86 mg/kg con una desviación estándar de 2.39 mg/kg; sin embargo, es importante mencionar que aproximadamente el 85 % del arsénico se encuentra en forma orgánica que es eliminada rápidamente por vía urinaria (Lawrence *et al.* 1986), por ello es recomendable determinar en un futuro, la cantidad de arsénico inorgánico presente en estos productos.

TABLA IV. CONTENIDO DE ARSÉNICO (mg/kg) EN SARDINA

Marca	Promedio ^a	Valor mínimo	Valor máximo	Desviación estándar
A	6.35 ²	5.41	8.91	5.41
B	4.33 ¹	2.82	6.79	1.56
C	6.43 ²	3.91	10.71	6.41
D	4.76 ¹	2.95	6.61	1.74
E	4.43 ¹	1.61	2.72	1.61
F	8.84	4.48	11.22	5.06
Promedio General	5.86			2.39

^a Promedio de 7 muestras por triplicado

^{1,2} mismos números estadísticamente similares $p > 0.05$ (Tukey)

CONCLUSIONES

El contenido de mercurio en atún en 36 % de las muestras analizadas excede el límite máximo permisible de 1 mg/kg establecido por la FDA (1993) para pescado, mientras que para la sardina sólo el 14 % de las muestras analizadas lo excede. El promedio de la concentración de mercurio en el atún enlatado (1.23 mg/kg) rebasa 7 ve-

ces el promedio obtenido por la FDA de 1991 a 1996, que fue de 0.17 mg/kg. Sería muy recomendable determinar el contenido de metil y dimetilmercurio en estos productos.

El contenido promedio de arsénico en atún y sardina (5.60 y 5.86 mg/kg, respectivamente), es estadísticamente similar es ($p > 0.05$) lo que coincide con lo publicado por Ikarashi *et al.* (1996), donde la concentración de arsénico en pescado es independiente del tamaño del mismo.

La concentración de arsénico encontrada equivale a una quinta parte del arsénico encontrado en moluscos en EUA (FDA 1993) y a cinco veces la reportada por Karapetian y Shahmoradi (1978) para atún y sardina. Afortunadamente, la mayor parte del arsénico en productos pesqueros está en forma orgánica (Lawrence *et al.* 1986), lo que facilita su excreción, sin embargo, sería muy recomendable detectar el contenido de arsénico inorgánico.

Se sugiere analizar más muestras y su rastreo, con el objeto de detectar posibles zonas con mayor riesgo en cuanto a la presencia de estos metales.

REFERENCIAS

- AOAC (Association of Official Agricultural Chemists) (1997). Official methods of analysis. (Patricia Cunniff, Ed.) 16va edición. Vol. II, Garthersburg, Maryland.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1993). Toxicological profile for arsenic. Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Bakir F., Damluji S., Amin-Zaki L., Murtadha L., Khalidi A., Alrawi H., Tikriti S., Dhakhir H., Clarkson T. W., Smith T. W. y Doherty R. (1973). Methylmercury poisoning in Irak. An interuniversity report. *Science* 181, 230-241.
- Bahnick D., Sauer C., Butterworth B. y Kuehl D. W. (1994). A national study of mercury contamination in fish. IV: Analytical methods and results. *Chemosphere* 29, 537-547.
- Bennett B.G. (1981). Exposure of man to environment arsenic-an exposure commitment assessment. *Sci. Total Environ.* 20, 99-107.
- Berlin M. (1986). *Handbook on the toxicology of metals*. Elsevier, Amsterdam. Vol. II, pp. 387-435.
- Bidstrup P. L. (1964). *Toxicity of mercury and its compounds*. Elsevier, Amsterdam, p. 34.
- Burrow M. y Stoeppler M. (1987). *Trace elements, analytical chemistry in medicine and biology*. Ed. Brätter, and Schramel, Berlín, Vol. 4.
- Childs E. A. y Gaffke J. N. (1973). Mercury content of Oregon grounfish. *Fish. Bull.* 71, 615-626.
- CLS Food Science Laboratory (1997). The multi-element analysis of selected snack and convenience foods. Gran Bretaña Final Report. Report No. FD96/122.
- Crecelius E. A. (1977). Changes in the chemical especiation of

- arsenic following ingestion by man. *Environ. Health Perspect.* 19, 147-150.
- Cullen W. R. y Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713-764.
- Egaas E. y Braekkan O. R. (1977). The arsenic content in some Norwegian fish. *Fiskeridirektoratets Skrifter Serie Ernæring.* 1, 93-98.
- Emsley J. (1985). Whatever happened to arsenic? *New Sci.* 19-26, Dec. 10-13.
- EPA (Environmental Protection Agency) (1999). Fact Sheet. Mercury Update: Impact on fish advisories. EPA-823-F-99-016, Septiembre 1999.
- Farley E. (1952). *The evolution of Chemistry*. Ronald Press, Nueva York, p. 21.
- Ferguson J. y Gavis J. (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.* 6, 1259-1274.
- FDA (Food and Drug Administration) (1993). *Guidance document for arsenic in shellfish*. Center for Food Safety and Applied Nutrition. Washington, D.C.
- Forrester C. R., Ketchen K. S. y Wong C. C. (1972). Mercury content of spiny dogfish (*Squalus acanthias*) in the Strait of Georgia British Columbia. *J. Fish. Res. Board Can.* 29, 1427-1490.
- Harvey S. C. (1970). Metales Pesados En: *Bases Farmacológicas de la Terapéutica* (L.S. Goodman y A. Gelman, Eds.) Interamericana 4a., México, D.F., pp. 789-813.
- Hamilton A. y Hardy H. L. (1974). *Industrial Toxicology*. PSG, Tampa, pp. 131-149.
- Ikarashi A., Sasaki K., Toyoda M. y Saito Y. (1996). Annual daily intakes of Hg, PCB and arsenic from fish and shellfish and comparative survey of their residue levels in fish by body weight. *Elsei Shikenjo Hokoku*, 114, 43-47.
- Johnels A. G., Westermarck W., Berg P., Person I. y Sjöstrand B. (1967). Pike (*Esox lucius* L.) and some other aquatic organisms in Sweden as indicators of mercury contamination in the environment. *Oikos* 18, 323-333.
- Karapetian J. V. y Shahmoradi A. M. (1978). Arsenic concentration in canned tuna fish and sardine. *Bull. Env. Contam. Toxicol.* 20, 602-605.
- Katasuna M. (1968). *Minamata Disease*. Kumamoto University, Kamamoto, Japón.
- Kieffer F. B. (1991). *Metals and their compounds in the environment*. VCH, Nueva York, p. 483.
- Kobayashi R., Shiomi K., Yamanaka H. y Kikuchi T. (1980). Distribution of arsenic in some fishes. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 46, 1265-1268.
- Korriga P. y Hagel P. (1974). En: *Proceedings of the international symposia on problems on contamination on man and his environment by mercury and cadmium*. Luxemburgo, 3-5 jul. p. 279.
- Lawrence J. F., Michalik P., Tam G. y Conacher H.B.S. (1986). Identification of arsenobetaine and arsenocholine in Canadian fish and shellfish by high-performance liquid chromatography with atomic absorption detection and confirmation by fast atom bombardment mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 34, 315-319.
- Lepkowski W. (1999). Science Meets Policy in Shaping Water's Future. *Chemical and Engineering News*, Diciembre, 6, 127-134.
- Levander O. A. (1977). Metabolic interrelationships between arsenic and selenium. *Environ. Health Perspect.* 19, 159-164.
- Magos L. (1975). Mercury and mercurials. *Br. Med. Bull.* 31, 241-245.
- Munro I.C. y Chaibonneau S. (1981). En: *Food Safety* (H. R. Roberts, Ed.) Wiley, Nueva York, pp. 157-160
- Newland L. W. (1982). *Handbook of environmental chemistry, anthropogenic compounds*. (O. Hutzinger Ed.) Nueva York. Vol. 3, part 3, pp. 27-42.
- Niigata Report (1967). Report on the cases of mercury poisoning in Niigata, Tokio, Ministerio de Salud y Bienestar, Japón.
- Peterson P. J., Girling C. A., Benson L. M. y Zieve R. (1981). *Effect of heavy metal pollution on plants*. Applied Sci. Pub, Londres, p. 213.
- Peterson C. L., Clawe W. L. y Sharp G. D. (1973). Mercury in tuns: a review. *Fish Bull.* 71, 603-613.
- Peterson C. L., Klawe W.L. y Sharp G.D. (1973). Mercury in Tuna: a review. *Fish.Bull.* 71, 603-613.
- Walker T. I. (1977). Statistical comparison of the results from six analytical chemistry laboratories of the mercury content of muscle tissue of two species of sharks. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 5, 25-33.
- Wobeser G., Nielsen N. O. y Dunlop R.. H. (1970). Mercury concentrations in tissues of fish from the Saskatchewan river. *J. Fish. Board. Can.* 27, 830-834.
- WHO (World Health Organization) (1981). *Environmental Health Criteria 18, ARSENIC*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente y Organización Mundial de la Salud, Ginebra.