

# Cuantificación de metales pesados (Hg, As, Pb y Cr) en organismos acuáticos: cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*)

Humberto, Ayala-Armijos<sup>1</sup>; Jhonny, Pérez-Rodríguez<sup>2</sup>; César, Quezada-Abad<sup>3</sup>; Alfonso, Silva-Ochoa<sup>4</sup>; Liliana, Cortéz-Suárez<sup>5</sup>

## Resumen

El objetivo de la presente investigación fue determinar, mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS), la concentración de metales pesados (plomo, cromo, arsénico y mercurio) en tejido blando del cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*). Las capturas se realizaron en cinco estaciones de muestreo a lo largo de las riberas del estero Huaylá, Machala, Ecuador, en octubre de 2014. Los especímenes se colocaron en fundas de polietileno y se refrigeraron hasta el momento del análisis, los tejidos se obtuvieron de la parte cefalotorácica, de la cual se tomaron 2,5 g de muestras, estas se digirieron mediante oxidación húmeda para poder ser analizadas a través de AAS. Los resultados obtenidos reflejan que la mayor concentración promedio de plomo (Pb) en tejido blando de cangrejo rojo fue de  $13,5 \pm 0,45$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 3 y cromo (Cr)  $8,84 \pm 0,06$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 1. La concentración mayor de arsénico (As) fue de  $33,59 \pm 0,38$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 4 y mercurio (Hg)  $142,54 \pm 0,39$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 4. Por consiguiente, se concluyó que los contenidos de metales analizados superaron los límites máximos establecidos por la Unión Europea (2014) para este tipo de alimento, en todas las estaciones de muestreo.

**Palabras Clave:** cefalotorácicas, espectrofotometría de absorción atómica, Huaylá, oxidación húmeda, *Ucides occidentalis*.

## Quantification of heavy metals (Hg, As, Pb and Cr) in aquatic organisms: red crab (*Ucides occidentalis*)

### Abstract

The objective of this research was to determine by atomic absorption spectrophotometry (AAS), the concentration of heavy metals (lead, chromium, arsenic and mercury) in the soft tissue of the red crab (*Ucides occidentalis*). Catches were conducted in five sampling stations along the banks of the estuary Huayla, Machala, Ecuador, in October 2014. The specimens were placed in polyethylene bags and refrigerated until the time of analysis; 2.5 g of tissue samples from the cephalothorax was obtained and digested by wet oxidation to be analyzed by atomic absorption spectrophotometry. The results showed that the highest average concentration of lead (Pb) in soft tissue red crab was  $13.5 \pm 0.45$  mg.kg<sup>-1</sup> in the sampling station 3 and chromium (Cr)  $8.84 \pm 0.06$  mg.kg<sup>-1</sup> in the sampling station 1. The highest concentration of arsenic (As) was  $33.59 \pm 0.38$  mg.kg<sup>-1</sup> in the sampling station 4 and mercury (Hg)  $142.54 \pm 0.39$  mg.kg<sup>-1</sup> in the sampling station 4. Therefore we conclude that in all sampling stations the content of heavy metals exceeds the ceilings set by the European Union (2014) for this type of food.

**Keywords:** atomic absorption spectrophotometry, cephalothoraxes, Huaylá, *Ucides occidentalis*, wet oxidation.

**Recibido:** 20 de Agosto de 2015  
**Aceptado:** 10 de Noviembre de 2015

<sup>1</sup>Ingeniero en Alimentos, Magister en Procesamiento de Alimentos; Docente Investigador de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador. jayala@utmachala.edu.ec

<sup>2</sup>Doctor Veterinario, Magister en Salud Canina; Decano de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador. jeperez@utmachala.edu.ec

<sup>3</sup>Ingeniero Acuicultor, Magister en Administración de empresas; Rector de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador. cquezada@utmachala.edu.ec

<sup>4</sup>Licenciado en Nutrición, Magister en Nutrición; Docente Investigador de la Universidad Técnica de Machala. adsilva@utmachala.edu.ec

<sup>5</sup>Doctora en Bioquímica y Farmacia; Magister en Gerencia de Salud; Docente Investigador de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador. lcortez@utmachala.edu.ec

## I. INTRODUCCIÓN

El estero Huaylá es un brazo de mar ubicado en la parroquia Puerto Bolívar, cantón Machala, provincia de El Oro, Ecuador. Este brazo de mar, considerado el más largo de la provincia, con 4,5 km de longitud, está afectado por la polución, porque recibe descargas directas de desechos domésticos, principalmente de basura y de aguas servidas, producto del asentamiento poblacional en sus orillas, lo que trae como consecuencia el aumento en las concentraciones de materia orgánica [1]. A lo largo del caudal se pueden encontrar botellas plásticas, gasolina, aceite de motor fuera de borda, barcos abandonados, material de pesca y materia fecal, lo que evidencia la contaminación.

Las actividades humanas tienen un impacto considerable en las comunidades de cangrejos que se encuentran en el estero Huaylá. Proyectos artesanales y semi-industriales, alteran la forma y naturaleza de estos ecosistemas; las descargas domésticas, artesanales, semi-industriales e hidrocarburíferas agregan una contaminación adicional que ejerce una fuerte presión sobre las actividades pesqueras, teniendo un efecto significativo en la abundancia y estructura de la comunidad. Existen ventajas al usar las comunidades de cangrejos en los estudios de impacto ambientales, debido a la filtración que realizan para alimentarse y así poder mediante estudios establecer los niveles de concentración de los metales pesados [2].

En el estero Huaylá los pobladores se dedican a la captura de estos crustáceos para la venta y consumo, lo que infiere que la ingesta de estos cangrejos sea un riesgo para la salud, debido al alto nivel de metales pesados que contienen; además, tienen conocimiento que el estero se encuentra en alto grado de contaminación.

Debido a que el cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*) ayuda a la oxigenación de la arena [3] en el estero, mediante su análisis se podría determinar la calidad del alimento que ingiere la población que lo consume. Por lo tanto, el objetivo de la presente investigación fue conocer la concentración de los metales pesados: plomo, mercurio, arsénico y cromo (Hg, As, Pb y Cr) en los sedimentos a lo largo del estero Huaylá (5 estaciones de muestreo). En vista de que el estero representa un medio de importancia para el desarrollo de algunas especies de peces y crustáceos se realizó un estudio de cuantificación de las concentraciones de algunos metales pesados en los tejidos musculares del cangrejo rojo que vive en este medio acuático,

cuyos tejidos muestran la tendencia de acumular contaminantes.

## II. DESARROLLO

### 1. Metodología

Las muestras de los cangrejos rojos (*Ucides occidentalis*) fueron capturados mediante la pesca artesanal, utilizándose ganchos de hierro para facilitar su captura. Se tomaron muestras de los manglares del estero Huaylá cada 500 metros, desde la desembocadura hacia sus riberas; el mismo está ubicado en el sector oeste de la parroquia urbana de Puerto Bolívar, Machala, provincia de El Oro. El tipo de muestreo realizado fue aleatorio simple y se utilizaron aquellos especímenes con un tamaño del área cefalotorácica superior a 5 cm.



Figura 1. Cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*) que habita en los manglares del estero Huaylá.

### 1.1. Muestreo, preservación y tratamiento previo al análisis

El muestreo se llevó a cabo en el estero Huaylá, parroquia urbana de Puerto Bolívar. Las capturas se realizaron en las estaciones que se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Localización de las estaciones de muestreo

Ubicación	Coordenadas
Estación 1	Lat: 3°16'29.41"S; Long: 80° 0'10.44"O
Estación 2	Lat: 3°16'22.64"S; Long: 79°59'51.70"O
Estación 3	Lat: 3°16'2.63"S; Long: 79°59'34.06"O
Estación 4	Lat: 3°15'46.29"S; Long: 79°59'22.99"O
Estación 5	Lat: 3°15'37.26"S; Long: 79°59'12.39"O

Todas las estaciones de muestreo estuvieron localizadas a 500 metros de distancia el uno del otro, iniciando en la estación 1, ubicada en la desembocadura del estero Huaylá.

### 1.2. Preparación de las muestras para análisis

Se procedió a pesar 2 g de tejido blando de un total de 15 muestras. Luego se sometió a digestión ácida con 5 ml de ( $\text{HNO}_3$ ), se dejó reposar en la campana de gases por aproximadamente 24 horas. Finalizado el tiempo de digestión, las muestras fueron sometidas a calor, mediante la utilización de un termo reactor con el objetivo de eliminar la materia orgánica. Luego se filtraron usando un embudo de filtración con papel filtro No. 40, se recolectó el filtrado en un matraz de 25 ml y se aforó con agua desionizada.

### 1.3. Método de extracción por digestión ácida de mercurio (Hg) en pulpa de cangrejo

Siguiendo el procedimiento del método termogravimétrico se secó la muestra a  $80^\circ\text{C}$  en una estufa; se pulverizó con un mortero y se tamizó con un tamiz de  $60\ \mu\text{m}$ , se almacenó en bolsas herméticas de polietileno. Posteriormente se homogenizó el sedimento y se pesó 1 gr de muestra en un tubo de digestión previamente lavado con una solución (1:1 v/v)  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  des-ionizada, teniendo cuidado que no quedaran adheridas a las paredes del tubo. Se adicionó 3 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, y se dejó reposar por 1 hora; luego la muestra se colocó en el termo reactor a  $100^\circ\text{C}$  por 4 horas, transcurrido este tiempo se centrifugó para transvasar el sobrenadante a un balón volumétrico de 10 ml y se enrazó con agua desionizada [4].

### 1.4. Método de extracción por digestión ácida de As, Pb, Sb en pulpa de cangrejo

Se secó la muestra a  $90^\circ\text{C}$  en una estufa; y se pulverizó con un mortero, luego se tamizó con un tamiz de  $60\ \mu\text{m}$  y se almacenó en bolsas herméticas de polietileno. Posteriormente se homogenizó la pulpa seca de cangrejo y se pesó 1 gramo de muestra en un Erlenmeyer, previamente lavado con una solución (1:1v/v)  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  des-ionizada, se tuvo cuidado que la muestra no quedara adherida a las paredes del Erlenmeyer. Se agregaron 3 ml de  $\text{HCl}$  concentrado y 9 ml  $\text{HNO}_3$  concentrado (proporción (1:3 v/v)  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ ). Se adicionaron los ácidos teniendo la precaución que el Erlenmeyer estuviera sobre un baño de hielo. Se sometió a calentamiento en baño María durante 3 horas, a  $85^\circ\text{C}$ . Las muestras fueron removidas del baño María y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se filtraron con un papel de poro de  $0,45\ \mu\text{m}$  sobre un balón aforado,

para remover los sólidos suspendidos y se aforaron a un volumen de 50 ml según el procedimiento sugerido en el método oxidación húmeda [5].



Figura 2. Espectrofotómetro de absorción atómica (AAS)

Fuente: Laboratorio de Investigación UACQyS

### 1.5. Procedimiento de análisis para la determinación de Plomo, Mercurio, Arsénico y Cromo por espectrofotometría de absorción atómica (AAS)

- 1) Se utilizó el Espectrofotómetro de absorción atómica, con previa revisión de los parámetros requeridos por el equipo como la temperatura y luz de las lámparas y la presión de los gases.
- 2) Se preparó el sistema de generación de hidruros para su operación de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Se optimizaron las concentraciones de los reactivos a utilizar, los caudales de líquido y del gas de purga (argón o nitrógeno), para obtener el máximo rendimiento de la configuración de cada sistema.
- 3) Se instaló la célula de cuarzo en el campo óptico del espectrofotómetro utilizando en cada caso el sistema de ensamblaje proporcionado. Se calentó la célula por llama. En este último caso el carácter de la llama fue oxidante.
- 4) Se dispone el AAS en condiciones de medir y se elige la longitud de onda de medida. En el caso del plomo es recomendable utilizar la línea de absorbancia  $217\ \text{nm}$  [6].

## 2. Resultados y Discusión

Los manglares de las orillas del estero Huaylá son el hábitat del cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*), el cual se encuentra en un área totalmente poblada, que da

cuenta de contaminación de origen antropogénico, por lo cual la cuantificación de metales pesados se hace imprescindible, para establecer los niveles de contaminación provocado por los metales mencionados. A continuación, en la Figura 3 se muestran las concentraciones de plomo (Pb) analizadas en las cinco estaciones de muestreo del estero Huaylá.

La concentración promedio del Pb en la pulpa de cangrejo fue de  $11,17 \pm 0,4$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 1;  $12,29 \pm 0,94$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 2;  $13,5 \pm 0,45$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 3;  $12,65 \pm 0,48$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 4 y  $10,26 \pm 0,26$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 5, superando en 27 veces, en el mayor de los

casos (muestras de cangrejos de la Estación 3) al límite máximo permisible según la Unión Europea (0,5mg/kg) [7]. Sin embargo, concentraciones promedio de 48,96 mg.kg<sup>-1</sup> fueron reportadas por Feys, para tejido blando de esta especie de cangrejo recolectada en el golfo de Guayaquil y Puerto Bolívar en Machala [8].

En la Figura 4 se muestran las concentraciones de cromo encontrada en los cangrejos rojo, del estero Huaylá.

La concentración promedio del cromo (Cr) encontrada en la pulpa de cangrejo fue de  $8,84 \pm 0,06$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 1;  $7,68 \pm 0,2$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 2;  $7,31 \pm 0,18$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 3;  $7,57 \pm 0,53$  mg.kg<sup>-1</sup> en la estación de muestreo 4;  $6,99 \pm 0,12$  mg.kg<sup>-1</sup> en la

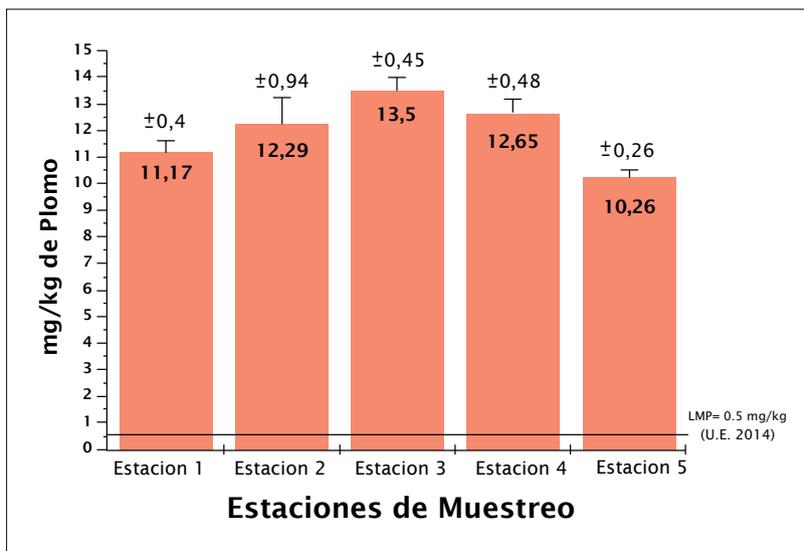


Figura 3. Concentración de plomo (Pb) en el cangrejo rojo (*Uccides occidentalis*).

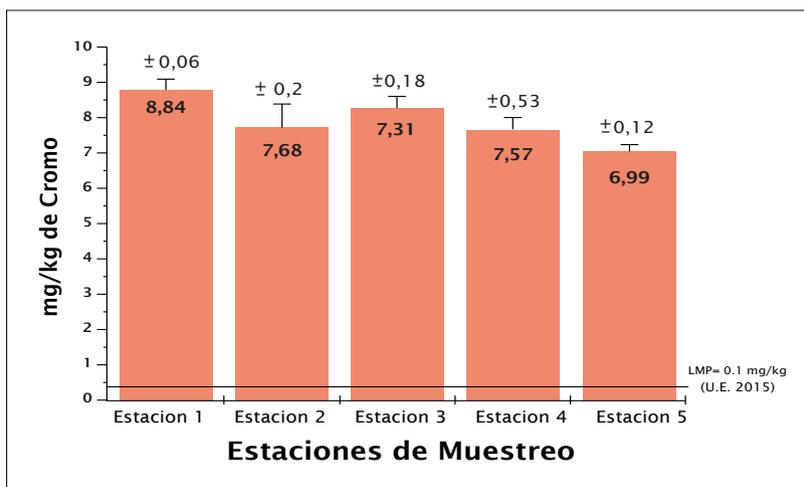


Figura 4. Concentración de cromo (Cr) en el cangrejo rojo (*Uccides occidentalis*).

estación de muestreo 4 y  $6,99 \pm 0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación 5. La mayor concentración se encontró en la estación de muestreo 1, la cual se encuentra ubicada en la desembocadura del estero, superando en 88,1 veces el límite máximo permisible según la Unión Europea ( $0,1 \text{ mg/kg}$ ) [7]. Al comparar los valores encontrados en el presente estudio con otros estudios tales como la investigación llevada a cabo por Santos *et al*, la cual fue realizada en Maceió, Alagoas, Brasil, que se considera como “área contaminada” [9], todos los elementos analizados fueron más altos que los reportados por estos investigadores para un ambiente similar.

Al encontrarse niveles de cromo hexavalente (VI) en el cangrejo rojo, superior a los límites máximos permisibles establecidos por la Unión Europea en el año 2014 [7], al ser un metal muy tóxico es necesario realizar monitoreos, con la finalidad de identificar la fuente de contaminación y evitar que en un futuro se convierta en un problema de salud pública.

Las concentraciones de arsénico obtenidos muestran diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las estaciones de muestreo analizados en el tejido blando de cangrejo rojo, sus concentraciones fueron muy variadas, mostrando una ligera acumulación de este metal en el tejido blando del organismo analizado. Todos las estaciones de muestreo superan el límite máximo permisible establecido por la Unión Europea [7], para este tipo de crustáceo (Ver Figura 5).

Como se evidencia en la Figura 5, la concentración

mayor promedio del arsénico (As) encontrada en la pulpa de cangrejo fue de  $32,34 \pm 1,04 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 1;  $32,47 \pm 1,02 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 2;  $30,75 \pm 0,66 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 3;  $33,59 \pm 0,38 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 4 y  $32,48 \pm 1,22 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación 5, la mayor concentración resultó en los cangrejos de la estación 4 ubicado a la altura del Yatch Club, superando en 16,79 veces el límite máximo permisible según la Unión Europea ( $2 \text{ mg/kg}$ ) [7]. Alvarado y Rodríguez en su estudio realizado en el estero Huaylá registraron un valor promedio de  $48,6 \text{ mg.kg}^{-1}$  de As en moluscos bivalvos de la especie *A. tuberculosa* a la altura del Yatch Club [10], valores que son 28,5 veces superiores a los encontrados en el presente estudio, el cual es un indicador elevado de contaminación e imposibilita el consumo de esta especie.

En la Figura 6 se muestran las concentraciones de Hg encontradas en los cangrejos rojo, que habitan a lo largo de las riberas del estero.

Como se indica en la Figura 6, la concentración mayor promedio del mercurio (Hg) encontrada en la pulpa de cangrejo fue de  $139,85 \pm 0,46 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 1;  $137,83 \pm 0,47 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 2;  $140,5 \pm 0,43 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 3;  $142,54 \pm 0,39 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 4 y  $138,82 \pm 0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$  en la estación de muestreo 5, la mayor concentración de este metal se obtuvo en la estación de muestreo



Figura 5. Concentración de arsénico (As) en el cangrejo rojo (*Uccides occidentalis*).



Figura 6. Concentración de mercurio (Hg) en el cangrejo rojo (*Uccides occidentalis*).

4, ubicado a la altura del Yatch Club, superando en 284,08 veces el límite máximo permisible según la Unión Europea (0,5 mg/kg) [7]. Además, Senior *et al.* [11], reportaron valores de Hg que oscilaban entre 367, y 8755 mg.kg<sup>-1</sup> en el sedimento del estero Sta. Rosa provincia de El Oro-Ecuador, donde descarga sus aguas el estero Huaylá, y es posible que el Hg se desplace por las mareas causadas por las subidas y bajadas del mar.

La gran contaminación del estero Huaylá por mercurio (Hg) tendría su origen en las viviendas ubicadas en las orillas del estero que vierten directamente las aguas residuales, además de las tuberías de desagües del sur de la ciudad.

### III. CONCLUSIONES

- El cangrejo rojo (*Uccides occidentalis*), es un organismo acuático que vive en agujeros localizados en el sedimento del estero Huaylá, lo cual demuestra que es un buen indicador de la contaminación por metales pesados, en el caso del plomo se encuentra en concentración promedio de 11,97 ± 0,45 mg.kg<sup>-1</sup> en las cinco estaciones de muestreo estudiadas, superando en 23,94 veces el límite máximo permisible según la Unión Europea (0,5 mg/kg), el cromo en concentración promedio de 7,68 ± 0,06 mg.kg<sup>-1</sup>, superando en 76,78 veces el límite máximo permisible (0,1 mg/kg), el arsénico en concentración promedio de 32,32 ± 0,35 mg.kg<sup>-1</sup>, superando en 16,16 veces el

límite máximo permisible (2 mg/kg), y mercurio en concentración promedio de 140,10 ± 0,25 mg.kg<sup>-1</sup>, superando en 280,21 veces el límite máximo permisible según la Unión Europea (0,5 mg/kg) [7].

- La gran contaminación por metales pesados en el estero Huaylá por Hg tendría origen antropogénico, debido a la existencia de gran cantidad de viviendas ubicadas en las orillas del estero que vierten directamente las aguas residuales, además de las tuberías de desagües del sur de la ciudad, por lo cual se debería de tener precauciones en el consumo habitual de este crustáceo.

### IV. REFERENCIAS

- [1] *Linea base ambiental*. Neoambiental. 2006, programa de manejo de recursos costeros. Pág. 22.
- [2]. Márquez, A, Senior, Ivis, W, Martinez, G, Castañeda, J y Gonzalez, A. (2008). Cuantificación de las concentraciones de metales pesados en tejidos de peces y crustáceos de la laguna de Unare, estado Anzoátegui, Venezuela. *Revista Científica*, 18 (1), 73-86.
- [3]. Twilley, R. (1996). Litter dynamics in riverine Guayas river estuary, Ecuador. *University of South Western Louisiana. U.S.A.* Pág. 1-2.
- [4]. EPA (2000). Method Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use In Fish

- Advisories. *Environmental Protection Agency-Fish Sampling and Analysis*.
- [5]. Clesceri, L. (2005). Examination of water and wastewater, *Standard methods*.
- [6]. Kirk, R. Sawyer, S, Egan, R. (1999). Composición y análisis de alimentos de Pearson. *Editorial Continental, México DF*. Pág. 153-157.
- [7]. Unión Europea (2014). Contenidos maximos en metales pesados en productos alimenticios. *Metales Pesados*. Págs. 1-24.
- [8]. Feys, J. (2013). Niveles de cadmio y plomo en el exoesqueleto del cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*) del golfo de guayaquil (Las Loras, Puerto El Moro y Chupadores) y Machala (Puerto Bolivar). *Universidad de Guayaquil-Facultad de Ciencias Ambientales*. Pág. 35.
- [9]. Santos, T, Filho, C, Figueiredo, A, Genezini, F y Furia, R (2007). Heavy metal accumulation in blue crabs (*Callinectes bocourti*) from Maceió, Alagoas. *Proceedings of the International Atlantic Conference-INAC 2007 Santos, SP, Brazil*.
- [10]. Alvarado, D. y Rodríguez, J. (2015). Propuesta de un plan de manejo ambiental, en base a la presencia de metales pesados en el estero Huayla de Puerto Bolívar, Cuenca: Universidad Politecnica Salesiana.
- [11]. Senior, W, Valarezo, C, Sánchez, O, Jacome, N, Collaguazo, A, Hernández, D, Ordoñez, J, Rodríguez, G, Benítez, A, Fermín, I, De la cruz, R y Márquez, A. (2014). Evaluación de la distribución total y biodisponibles de los metales pesados Cu, Cd, Pb y Hg en sedimentos superficiales del estero Santa Rosa, provincia de El Oro, Ecuador, Machala, El Oro.