

ministerio de industria y energía

junio 1976

contenido de mercurio en las especies marinas más importantes del uruguay

s. mattos avallone

(laboratorio tecnológico del uruguay, latu)

e. torreón straubé

(proyecto, fao/latu uru/74/004)

monografías tecnológicas

serie pesca

2



laboratorio tecnológico del uruguay

Este trabajo ha sido realizado en el marco
del Proyecto **FAO/LATU/URU/74/004** para
el estudio de contaminantes metálicos en
alimentos.

Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU)

Dirección: Galicia 1133

Montevideo - URUGUAY

Teléfonos: 98.44.32 y 86.3.86

CONTENIDO

- Resumen
- Introducción
- Análisis
- Método
- Procedimiento
- Parte Experimental
- Resultados
- Bibliografía

RESUMEN

Se realizó un estudio sobre las especies de mayor importancia destinadas a la exportación.

Para la determinación de mercurio total, se utilizó el método de digestión por vía húmeda, en medio ácido, realizando las lecturas con espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 306.

Se detalla en el documento la técnica empleada y se incluye además un estudio sobre la especie de mayor significación, *Merluccius merluccius hubbsi*, y la variación del contenido de mercurio en función del tamaño.

ABSTRACT

The main species of commercial interest for export were analysed.

The total mercury content was determined applying the wet-acid digestion method. The readings were obtained through an atomic absorption spectrophotometer Perkin Elmer 306.

The paper provides a detailed description of the technique employed and includes a study on the mercury-content variations according to size of the principle species, *Merluccius merluccius hubbsi*, because of its relevance for the fishing industry in Uruguay.

RESUME

Une étude a été réalisée sur les espèces de plus grande importance destinées à l'exportation.

Pour la détermination du mercure total, on a fait usage d'un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer 306 utilisant la méthode de digestion acide par voie humide.

On détaille la technique et on inclut en plus une étude sur l'espèce de plus grande signification, *Merluccius merluccius hubbsi*, et sa variation du contenu de mercure avec la taille.

INTRODUCCION

La presencia de mercurio en alimentos, pescado en particular, constituye actualmente un motivo de atención por parte de las autoridades sanitarias de gran número de países.

La utilización creciente por las industrias y la agricultura del mercurio y sus compuestos, ha sido señalada frecuentemente como una fuente de contaminación del medio ambiente, en particular del acuático. Sin embargo, ejemplares de museo, capturados hace casi un siglo, exhiben niveles de mercurio que alcanzan en muchos casos los valores máximos hallados actualmente en ciertas especies (Miller et al, 1972).

Este hecho pone en duda que la presencia de mercurio en el pescado se deba en todos los casos a un efecto de polución provocado por la actividad humana. Por otra parte, los demás componentes de la dieta del hombre exhiben también niveles apreciables de mercurio, de modo que la real importancia de la presencia de ese metal en el pescado está íntimamente ligada al grado de participación que le corresponda en dicha dieta, en cada caso particular.

El estudio que se presenta tiene por finalidad conocer los niveles actuales de mercurio en las especies marinas de mayor importancia capturadas en aguas del Océano Atlántico, en las proximidades de la costa uruguaya. Se ha prestado particular atención a la especie *Merluccius merluccius hubbsi*, la de mayor significación por su actual demanda a nivel mundial, estudiando la variación del contenido de mercurio en función del tamaño del ejemplar entero. Se constató una correspondencia directa entre ambas variables. Los valores máximos encontrados se hallan netamente por debajo de los límites de tolerancia generalmente aceptados.

Las demás especies estudiadas presentan niveles de mercurio similares y, en el caso del atún, los valores concuerdan con los hallados corrientemente.

ANALISIS

El mercurio fue determinado como mercurio total por espectrofotometría de absorción atómica, mediante el método sin llama (Hatch y Ott, 1968). Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 306 provisto de sistema de análisis de mercurio (Mercury Analysis System).

La técnica de análisis está basada en la digestión ácida de la muestra, la oxidación de los compuestos mercuriales presentes y su posterior reducción a mercurio metálico que, en forma de vapor, es arrastrado por una corriente de aire a la celda del sistema de medida.

METODO

Está basado en la técnica empleada por Piratti et al (1971) con algunas modificaciones tendientes a simplificar el procedimiento.

EQUIPO

- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 306 equipado con lámpara de mercurio de cátodo hueco y registrador.
- Sistema de análisis de mercurio Perkin Elmer, compuesto de: bomba de aire, barboteador, celda de 15 cm de longitud con ventanas de cuarzo perpendiculares al eje de la radiación.
 - Trampa de condensación de vapor de agua, en sustitución del tubo desecador de perclorato de magnesio.
 - Balones de digestión y barboteo de 100 ml de capacidad, de cuello largo, provistos de junta esmerilada 24/40.
 - Refrigerantes de aire ajustables a los balones de digestión.
 - Baño de agua termostatzado.

REACTIVOS

Todos los productos serán puros para análisis.

- Acido sulfúrico $d = 1.84$.
- Acido nítrico $d = 1.40$.
- Solución de permanganato de potasio al 5 % m/v.
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10 % m/v.
- Solución de cloruro estannoso al 10 % m/v. Disolver 25 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y diluir a 250 ml con agua destilada. Conservar en frasco de vidrio, sobre granallas de estaño puro.
- Solución de cloruro de sodio al 7,5 % m/v.
- Solución patrón de mercurio de 1000 $\mu\text{g/ml}$. Disolver 1,354 g de HgCl_2 puro y llevar a 1000 ml con ácido sulfúrico 1N. Por diluciones sucesivas en H_2SO_4 1N, obtener la solución de calibración de 0,1 $\mu\text{g/ml}$ la que debe ser preparada en el momento de su utilización.

PROCEDIMIENTO

PREPARACION DE LA MUESTRA

Se pesa 0,5 - 1,0 g de una porción de 50 - 100 g de músculo de pescado perfectamente homogeneizado, colocándolos en el fondo del balón de digestión, agregando a continuación 5 ml de mezcla sulfonítrica (1:1). Se ajusta el refrigerante de aire y se procede a la digestión durante 2 horas en el baño de agua termostatzado a 70- 72° C.

Al cabo de ese tiempo, se enfría con agua y se agrega lentamente y agitando 10 ml de solución de permanganato de potasio. Se deja en reposo durante no menos de 30 minutos, agitando el contenido del balón varias veces en ese lapso. Durante esta etapa se completa la oxidación del mercurio presente y se eliminan los vapores nitrosos, que interfieren en la lectura espectrofotométrica (Hoover et al, 1971).

Se agrega agitando 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina para eliminar el exceso de permanganato, lo que se manifiesta por la completa decoloración de la solución. Por último, se adiciona 10 ml de solución de cloruro de sodio.

Se estabiliza el instrumento barboteando aire a través de 35 ml de agua destilada (volumen final del ataque) contenida en un balón de digestión. Con el registrador en marcha, se agrega 5 ml de solución de cloruro estannoso obteniéndose el registro del pico de absorbancia. Se retirará el barboteador sólo cuando la señal retorne a la línea de base del registro.

Simultáneamente con la preparación de la muestra se realizará un ensayo en blanco sobre todos los reactivos utilizados, a excepción de la muestra, los que se someterán al mismo proceso que ésta.

El valor promedio de los ensayos en blanco realizados en este estudio se situó en 0,01 μg de mercurio.

PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION

Se realiza por triplicado, colocando en los correspondientes balones de digestión, respectivamente 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; y 7,0 ml de la solución patrón de 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de mercurio. Seguidamente se agrega a cada balón 5 ml de mezcla sulfo-nítrica, se enfría hasta temperatura ambiente se agrega 10 ml de solución de permanganato y se continúa luego en la misma forma que con la muestra a analizar. Representando en un gráfico la altura del pico obtenido — una vez deducido el valor del blanco — se dispondrá de la curva de calibración correspondiente a 0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; y 0,7 μg de mercurio total.

En el presente estudio, la curva de calibración resulta lineal hasta aproximadamente 0,8 μg .

Si una determinación sobrepasa el intervalo de linealidad, se tomará un alícuota conveniente de la muestra preparada, llevándola previamente a un volumen determinado (50 ó 100 ml) con agua destilada.

PARTE EXPERIMENTAL

En la figura 1 se presenta un esquema de la instalación de barboteo utilizada. Como se ha mencionado, el tubo desecador incluido en el sistema de análisis de mercurio Perkin-Elmer se sustituyó por una trampa de condensación de vapor de agua.

Se logró de esta forma solucionar el inconveniente presentado por ese tubo, debido a la rápida compactación de la capa de perclorato de magnesio y a la consiguiente obstrucción del flujo de aire, con efecto adverso sobre la sensibilidad y reproductibilidad de las lecturas. El empleo

de la trampa de condensación proporcionó excelente resultado en cuanto a la posibilidad de realizar un gran número de determinaciones sucesivas sin pérdida de sensibilidad, asegurando la reproductibilidad de las medidas.

Además, al ser utilizado el mismo balón de digestión para realizar el arrastre de vapor de mercurio, se simplificó la operación evitando trasvasamientos y pérdidas.

La operación del espectrofotómetro se efectuó de acuerdo a las siguientes condiciones:

- intensidad de la lámpara: 6 mA
- longitud de onda: 253,7 nm
- tamaño de la rendija: 4 (0,7 nm)
- expansión de escala: 3x
- flujo de aire: 3000 .ml/min.

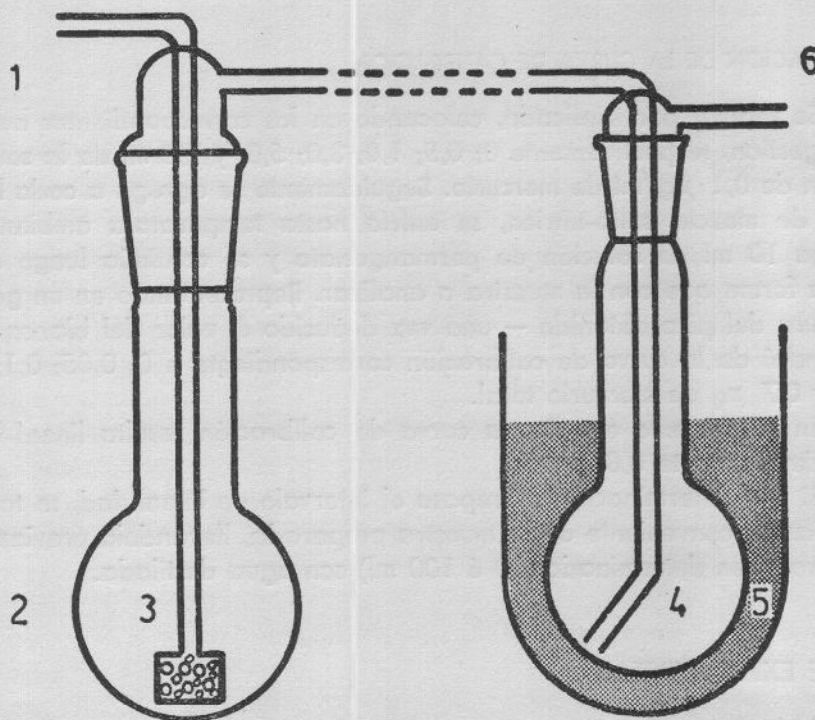


FIGURA 1

INSTALACION DE BARBOTEO Y TRAMPA DE VAPOR

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1. Entrada de aire | 4. Trampa de vapor |
| 2. Balón de digestión | 5. Baño de hielo |
| 3. Barboteador | 6. Salida hacia la celda |

RESULTADOS

En la tabla 1 se presentan los valores de mercurio encontrados para la merluza (*Merluccius merluccius hubbsi*). De su examen se deduce que aún en el caso de los ejemplares de mayor tamaño (2,5 a 3,0 Kg) el nivel de contaminación se halla situado netamente por debajo de los límites de tolerancia vigentes.

Una conclusión similar se extrae del estudio de los datos obtenidos en las restantes especies. Las especies de túnidos analizadas, exhiben valores de mercurio concordantes con los señalados por otros estudios, en particular por Piratti et al (1971, 1972).

TABLA 1

Niveles de mercurio en merluza (*Merluccius merluccius hubbsi*)

PESO DEL EJEMPLAR ENTERO Kg	Nº DE MUESTRAS	VALOR MINIMO ppm	VALOR MAXIMO ppm	VALOR MEDIO ppm
0,5 - 1,0	18	0,005	0,025	0,015
1,0 - 1,5	21	0,015	0,09	0,06
1,5 - 2,0	22	0,02	0,11	0,06
2,0 - 2,5	25	0,04	0,12	0,07
2,5 - 3,0	27	0,06	0,16	0,09

TABLA 2

Niveles de mercurio en otras especies

NOMBRE COMUN EN EL URUGUAY	NOMBRE CIENTIFICO	Nº DE MUESTRAS	VALOR MINIMO ppm	VALOR MAXIMO ppm
Corvina	<i>Micropogon opercularis</i>	18	0,03	0,15
Pescadilla	<i>Cynoscion striatus</i>	17	0,005	0,07
Palometa	<i>Parona signata</i>	6	0,13	0,28
Mochuelo	<i>Tachysurus barbuis</i>	4	0,02	0,06
Anchoíta	<i>Engraulis anchoíta</i>	16	< 0,005	0,01
Sábalo	<i>Prochilodus platensis</i>	5	0,01	0,025
Gatuso	<i>Mustelus schmitti</i>	17	0,09	0,32
Atún ojo grande	<i>Thunnus obesus</i>	13	0,40	1,80
Atún Albacora	<i>Thunnus alalunga</i>	12	0,26	1,15
Atún aleta amarilla				
(aprox. 20 Kg)	<i>Thunnus albacares</i>	5	0,15	0,30
Pez espada	<i>Xiphias Gladius</i>	8	0,15	0,45

BIBLIOGRAFIA

Hatch W. R. and Ott W. L. (1968) *Analytical Chemistry*, 40, 14, 2085.

Hoover W. L., Melton J. R., Howard P. A. (1971) *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 54, 860.

Miller G. E., Grant P. M., Kishore R., et al. (1972), *Science* 175, N° 4026.

Piratti D., Pirazzoli P., Gherardi S., Guidi, G. (1971) *Industrie Conserve* 45, 258.

Ibid (1972), Ibid 1, 11.

1

2

Comisión del Papel. Amparada por el Art. 79, de la Ley Nº 13.349.

BARREIRO

DEP. LEGAL Nº 105.435/76

3