

**EVALUACIÓN DE METALES PESADOS (MERCURIO, PLOMO Y CADMIO) EN MATERIAL DE
DESCARTE DE JUREL (*Caranx hippos*) EN EL GOLFO DE URABÁ, CARIBE COLOMBIANO, COMO
POSIBLE MATERIA PRIMA EN LA ELABORACIÓN DE SUBPRODUCTOS**

Sara Elisa Gallego Ríos

**Trabajo de investigación para optar el título de Magíster en Ciencias Farmacéuticas y
Alimentarias**

Tutora

Claudia María Ramírez Botero

Ingeniera Química, Nutricionista Dietista, Magíster en Química con énfasis en Productos Naturales

Co-tutora

Claudia María Velásquez Rodríguez

Nutricionista Dietista, Magister en Ciencias Básicas Biomédicas

Universidad de Antioquia

Facultas de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias

Medellín, 2016

Tabla de contenido

Evaluación de metales pesados (mercurio, plomo y cadmio) en material de descarte de Jurel (<i>Caranx hippos</i>) en el Golfo de Urabá, Caribe Colombiano, como posible materia prima en la elaboración de subproductos	6
Resumen.....	6
Abstract	6
Palabras claves	7
1. Introducción	7
2. Marco Teórico	9
2.1. Mercurio (Hg)	10
2.2. Plomo (Pb).....	13
2.3. Cadmio (Cd).....	15
2.4. Utilización del material de descarte en subproductos.....	17
2.4.1. Harina de pescado.....	17
2.4.2. Ensilaje.....	19
2.5. Métodos analíticos para determinación de Hg, Pb y Cd	21
2.6. Golfo de Urabá	22
2.7. Especie estudiada.....	23
3. Objetivo General	23
3.1. Objetivos específicos.....	23
4. Materiales y métodos	24
4.1. Muestreo en campo	24
4.2. Preparación de las muestras	26
4.3. Determinación de Hg, Pb y Cd.....	26
4.3.1. Validación de métodos para la determinación de Hg, Pb y Cd	26
4.3.2. Determinación de Hg, Pb y Cd.....	29
4.4. Análisis estadístico	30
4.5. Consideraciones éticas.....	30
5. Resultados	30
5.1. Validación.....	30
5.1.1. Linealidad	30

5.1.2.	Límites de detección y cuantificación	32
5.1.3.	Selectividad (Efecto matriz).....	32
5.1.4.	Veracidad.....	33
5.1.5.	Repetibilidad y reproducibilidad	34
5.1.6.	Incertidumbre.....	35
5.2.	Características biométricas	35
5.3.	Determinación de Hg, Pb y Cd.....	36
5.3.1.	Mercurio (Hg)	37
5.3.2.	Plomo (Pb)	40
5.3.3.	Cadmio (Cd)	43
6.	Discusión	46
	Mercurio (Hg)	46
	Plomo (Pb)	47
	Cadmio (Cd)	48
	Consumo de músculo de Jurel (<i>Caranx hippos</i>)	53
	Uso del material de descartes destinado a subproductos.....	53
7.	Conclusiones.....	54
	Agradecimientos	56
8.	Referencias bibliográficas	57

Lista de Tablas

Tabla 1. Resultados R2, tests Shapiro-Wilk, Durbin-Watson y Breusch-Pagan	31
Tabla 2. Límites de detección y cuantificación para Hg, Cd y Pb	32
Tabla 3. Resultados t-Student, F- Snedecor y Grubbs para Hg, Cd y Pb	32
Tabla 4. Resultados SRM 1946 ± Desviación Estándar, % Recuperación y % RSD para Hg y Pb.....	33
Tabla 5. Resultados para cada elemento en cada uno de sus tres niveles de concentración, medidos para cada operador	34
Tabla 6. Resultados incertidumbre combinada y expandida, y causas de incertidumbre para cada metal	35
Tabla 7. Biometría promedio de Jurel (<i>Caranx hippos</i>) correspondiente a los sitios de captura.....	35
Tabla 8. Matriz de correlaciones para Peso, Longitud total y Altura.....	36
Tabla 9. Análisis Factorial.....	36
Tabla 10. Concentración de Hg, Pb y Cd (Análisis preliminar)	36
Tabla 11. Concentración de Hg	38
Tabla 12. Variaciones entre en el contenido de Hg entre Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría, en Jurel (<i>Caranx hippos</i>)	38
Tabla 13. Concentración de Pb	41
Tabla 14. Variaciones entre en el contenido de Pb entre Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría, en Jurel (<i>Caranx hippos</i>)	41
Tabla 15. Concentración de Cd	44
Tabla 16. Variaciones entre en el contenido de Cd entre Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría, en Jurel (<i>Caranx hippos</i>)	44
Tabla 17. Metales pesados en diferentes porciones del cuerpo de peces en otras regiones del mundo	50
Tabla 18. Límites máximos permitidos de metales pesados en músculo de pescado (mg kg^{-1} peso fresco) según estándares nacionales e internacionales.....	53
Tabla 19. Estimación de la Ingesta semanal de Hg, Pb y Cd en músculo, calculada en base a promedios y la concentración máxima (en paréntesis) y estimación según las ISTP de las porciones recomendadas para su consumo	53

Lista de Figuras

Figura 1. Ciclo biogeoquímico del Hg.....	11
Figura 2. Ciclo biogeoquímico del Pb.....	14
Figura 3. Diagrama de proceso de fabricación de harina de pescado	19
Figura 4. Proceso Ensilaje Químico Figura 5. Proceso Ensilaje Biológico.....	21
Figura 6. (a) Localización del Golfo de Urabá en Colombia y la región Caribe. (b) Localización de los sitio de captura en el Golfo de Urabá: Bocas del Roto, Bahía Candelaria, Bocas del Atrato, Bahía Marirríó.	25
Figura 7. (a) Curva de calibración de Hg. (b) Curva de calibración de Cd. (c) Curva de calibración de Pb.....	31
Figura 8. Gráficos de control del SRM 1946 para cada uno de los elementos	33
Figura 9. Comparación de los niveles de Hg para cada sitio de captura, porción de cuerpo y temporada.....	39
Figura 10. Comparación de los niveles de Pb para cada sitio de captura, porción de cuerpo y temporada.....	42
Figura 11. Comparación de los niveles de Cd para cada porción de cuerpo y temporada.....	45

Evaluación de metales pesados (mercurio, plomo y cadmio) en material de descarte de Jurel (*Caranx hippos*) en el Golfo de Urabá, Caribe Colombiano, como posible materia prima en la elaboración de subproductos

Resumen

El Golfo de Urabá, considerado actualmente una eco-región estratégica del país por su biodiversidad y su riqueza ambiental, podría estar amenazado por contaminación debida, entre otros factores, a la presencia de metales pesados como mercurio (Hg), plomo (Pb) y cadmio (Cd) que afectan de manera directa al ecosistema acuático. En Colombia son escasas las investigaciones sobre la contaminación de especies marinas, sin embargo se consumen sus productos. El objetivo de este estudio fue cuantificar el contenido de Hg, Pb y Cd tanto en músculo como en material de descarte (cabeza-branquias, vísceras, aletas-cola), en uno de los recursos de mayor comercialización: el Jurel (*Caranx hippos*) y determinar su presencia en algunas de las porciones del cuerpo que son utilizadas en la elaboración de subproductos. Se realizó una validación de la metodología utilizando los parámetros de linealidad, límites de detección y cuantificación, selectividad, veracidad, repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre, por espectrometría de emisión atómica inducida por plasma en microondas, utilizando material de referencia certificado SRM 1946. Se compararon las concentraciones de Hg, Pb y Cd entre el material de descarte y el músculo del jurel (*Caranx hippos*), en tres épocas del año (inverno, transición y verano) y en cuatro sitios de captura del Delta del río Atrato. Todas las porciones del cuerpo superaron los límites máximos permitidos para Pb ($0.667 - 23.378 \text{ mg Kg}^{-1}$), las mayores concentraciones para Hg se encontraron en músculo ($0.515 - 7.019 \text{ mg Kg}^{-1}$) y vísceras ($0.172 - 1.883 \text{ mg Kg}^{-1}$), y para Cd las porciones con los niveles más altos fueron las aletas-cola ($0.040 - 0.15 \text{ mg Kg}^{-1}$) y vísceras ($0.040 - 0.174 \text{ mg Kg}^{-1}$). Tanto para Hg como Pb los mayores niveles correspondieron a épocas secas, con asociaciones a las Bahías (Candelaria y Marirrío), caso contrario para el Cd para la época. Considerando los resultados obtenidos, no se recomienda utilizar el material de descarte para la elaboración de harinas o ensilajes de pescado, ya que causarían efectos perjudiciales tanto en animales como en humanos.

Abstract

Urabá Gulf, currently considered as a strategic eco-region in the country, because of its biodiversity and environmental wealth, may be under a pollution threat, mainly due to the presence of heavy metals, such as mercury (Hg), lead (Pb), and cadmium (Cd) that directly affect the aquatic ecosystem. In Colombia, researches on marine species are scarce despite the fact these products are consumed. The objective of this study was to quantify Hg, Pb, and Cd contents in muscle and in discard material (head-gills, guts, and fins-tail), in one of the most widely commercialized resources: Jurel (*Caranx hippos*) and determine their presence in some of the portions of the body used to prepare byproducts. A validation of the methodology was conducted using linearity, detection and quantification limits, selectivity, veracity, repeatability, reproducibility, and uncertainty parameters through microwave induced plasma atomic emission spectrometry using SRM1946-certified reference material. Hg, Pb, and Cd concentrations were compared between Jurel (*Caranx hippos*) discard material and muscle during three different times of the year (rainy season, transition, and dry season) and in four capturing sites at Atrato River Delta. All body portions exceeded allowed maximum limits for Pb ($0.667 - 23.378 \text{ mg Kg}^{-1}$); the highest Hg concentrations were found in muscle

(0.515 – 7.019 mg Kg⁻¹) and guts (0.172 – 1.883 mg Kg⁻¹); and for Cd, the portions with the highest levels were fins-tail (0.040 – 0.15 mg Kg⁻¹) and guts (0.040 – 0.174 mg Kg⁻¹). The highest Hg and Pb levels corresponded to dry seasons, associated to Candelaria and Marirríó bays and the opposite for Cd at the same time. Considering obtained results, using discard material is not recommended to prepare fishmeal or fish silage because they would have detrimental effects on animals and humans.

Palabras claves

Mercurio, Plomo, Cadmio, Jurel (*Caranx hippos*), Material de descarte, Validación, MP-AES.

1. Introducción

Los metales pesados están presentes en el medio ambiente, tanto por factores naturales como antropogénicos que contaminan suelo, agua y plantas. La presencia de estos metales y sus complejos orgánicos en los recursos hídricos, repercuten en los ecosistemas acuáticos y por tanto en la salud pública (1,2). La cadena de contaminación antropogénica por metales se realiza principalmente a través de deposición atmosférica directa, erosión geológica, fertilizantes, alta actividad portuaria, vertimientos de aguas de asentamientos urbanos (Arboletes, Necoclí, Turbo y Acandí), descarga de residuos agrícolas o industriales y actividad minera (3–7) que ingresan a la atmósfera, el suelo, el agua, el fitoplancton, el zooplancton, los peces y finalmente los humanos (8,9). Cuando los metales pesados son liberados en los recursos hídricos, dependiendo de las condiciones medio ambientales del agua (pH, potencial de óxido-reducción, agentes complejantes), se acumulan en los sedimentos acuáticos e ingresan a los tejidos y órganos de los peces (10,11). Los metales pesados permanecen en el medio ambiente cambiando su estado de oxidación y especiación química (siendo algunas más tóxicas), haciéndose solubles o insolubles en agua, permaneciendo en ésta o en los sedimentos (12).

La contaminación por metales pesados es de gran interés ya que el consumo de pescado no solo proporciona proteínas de elevado valor nutricional, micronutrientes esenciales y ácidos grasos poliinsaturados omega-3 y omega-6 (13), además son un vehículo de metales pesados, dentro de los metales más tóxicos se encuentra el mercurio (Hg), el plomo (Pb) y el cadmio (Cd); estos se pueden hallar naturalmente en concentraciones mínimas en el medio ambiente, sin embargo los niveles han incrementado debido al crecimiento de la población y la industrialización, lo cual afecta las cadenas alimenticias, provocando bioacumulación y biomagnificación entre los organismos de la cadena trófica incapaces de depurarlos (14–16). Los peces están en el nivel superior de la cadena alimentaria, lo cual los hacen vulnerables a acumular mayores cantidades de metales, esta acumulación depende tanto de las tasas de absorción como las de eliminación, por lo tanto estos metales pesados se concentran en los diferentes órganos de los peces de acuerdo a las afinidades metal-órgano, generalmente asimilándolos por ingestión de material particulado suspendido en agua, ingestión de otros peces con carga de metales o por intercambio de iones de metales disueltos a través de membranas lipofílicas (17).

La producción pesquera mundial ha incrementado de manera constante en las últimas décadas y el abastecimiento de peces comestibles se ha incrementado a una tasa media anual del 3.2 %, superando la tasa de crecimiento de la población mundial del 1.6 %. Como resultado del incremento en la producción pesquera, aumentan las capturas incidentales y los descartes de los productos de la pesca, los cuales siguen siendo una preocupación importante debido a que el pescado es un producto altamente perecedero y, a menos que se trate correctamente tras su captura, puede no ser apto para el consumo y posiblemente peligroso para la salud debido a la proliferación microbiana, cambios en la composición química y descomposición causada por enzimas endógenas (18).

Generalmente en Colombia la explotación pesquera se reduce a la extracción, en la cual se presentan dos tipos de pérdidas del material pesquero extraído: el desecho proveniente de la evisceración y pescados que hayan iniciado un proceso de descomposición prematura, ya sea antes de llegar al puerto o por inadecuada refrigeración; dándole poca importancia al ensilaje de recursos pesqueros, que representa una alternativa en la reducción de costos de producción, ya que es un proceso de bajo costo y fácil elaboración, que puede integrar una ración alimenticia balanceada para diferentes actividades pecuarias, aprovechándolos en una actividad productiva, en vez de verterlos nuevamente a los cuerpos de agua (18,19); no obstante es necesario tener en cuenta las concentraciones de metales pesados, que puede conducir a la transferencia de éstos en los animales a quien se suministre el producto, trasladando su contenido en músculo, órganos y en los productos resultantes como leche y huevos para consumo humano (20–34).

A medida que la preocupación por la contaminación del medio ambiente aumenta, las leyes en este campo se vuelven cada vez más estrictas en cuanto a las concentraciones de metales tóxicos permitidos en los productos de la pesca, por esto se hace necesario la determinación de estas concentraciones en el pescado, tanto en músculo como en las diferentes partes no comestibles. Debido a que este producto es de consumo humano, se han establecido límites máximos de residuos de metales pesados en los productos pesqueros, para los cuales se requieren técnicas analíticas sensibles para la determinación de las concentraciones en peces como la espectrometría de emisión atómica inducido por plasma en microondas (MP-AES) (35). En la actualidad existen normas nacionales e internacionales sobre los límites máximos permitidos en los productos pesqueros, en Colombia, el Ministerio de Salud y Protección Social, en la Resolución 122 de 2012 establece límites máximos permitidos para Hg, Pb y Cd de 0.5, 0.3 y 0.05 mg kg⁻¹ peso fresco, respectivamente (36); la Comunidad Europea (37–39) y la WHO/FAO (40,41) establecen contenidos máximos similares para Hg, Pb y Cd en peso fresco. Así como la reglamentación de la Comisión Europea para piensos obtenidos mediante transformación de pescado u otros animales marinos, de 0.5 mg kg⁻¹ para Hg (42).

Peces piscívoros como el Jurel (*Caranx hippos*) están en la cima de la cadena alimentaria convirtiéndolos en bioindicadores, ya que pueden reflejar las concentraciones de metales en el ambiente en el que se encuentren. La determinación de metales traza en Jurel (*Caranx hippos*) ha

sido estudiada en diferentes regiones del mundo: en Surinam y Ghana se determinaron las concentraciones de Hg en tejido muscular axial (43,44), para el mismo metal se realizó el análisis en Nigeria considerando porciones de músculo y branquias (45); Se realizaron estudios en el Mar Rojo (Egipto) examinando los contenidos de Cd, Pb, Fe, Cu, Zn y Mn en músculo, hígado y branquias (46); en las regiones de Valinokkam y Chennai (Tamil Nadu, India) se analizaron en músculo, branquias, riñón y contenido intestinal las concentraciones de Cd, Pb, Ni, Cu, Co y Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn y Co (47,48).

Acorde a lo expuesto se hace necesario evaluar las concentraciones de Hg, Pb y Cd en el material de descarte y músculo del jurel (*Caranx hippos*), capturado en el Delta del río Atrato, para ser considerado como posible materia prima en la elaboración de subproductos. Se aspira involucrar a todos los actores del sector pesquero y generar información que permita a las autoridades competentes regular sobre prácticas que disminuyan la contaminación en el Golfo de Urabá.

2. Marco Teórico

Se les denominan metales pesados a aquellos que pueden causar problemas para la salud humana, por exposición o almacenamiento en el cuerpo. En esta clasificación se encuentran algunos de los más tóxicos: Hg, As, Pb, Cr y Cd. Los metales pesados se han encontrado naturalmente en concentraciones mínimas en el medio ambiente, pero con el aumento de la población, estos también han aumentado. Estos metales afectan las cadenas alimenticias, provocando bioacumulación entre organismos de la cadena trófica, debido a su alta persistencia en el entorno que no son depurados por dichos organismos (15).

La bioacumulación de metales pesados en los peces es un proceso complejo, en el que intervienen principalmente factores exógenos y endógenos. Los factores exógenos reflejan los parámetros ambientales tales como la biodisponibilidad del metal, temperatura y alcalinidad del entorno acuático, mientras que los factores endógenos incluyen la especie, edad, tamaño, estado fisiológico y el tipo de alimentación (49,50). Estas exposiciones en los peces se dan a través de dos rutas principales: la ruta primaria es la ingesta de los metales a través de las branquias o el transporte de estos contaminantes disueltos en el agua a través de membranas biológicas y de intercambio iónico. La ruta secundaria es a través de la ingestión alimentos o de partículas de sedimentos para su transporte a través del intestino. Entre las porciones del pescado, las vísceras parecen tener una tendencia significativamente mayor para la acumulación de la mayoría de los metales, mientras que la branquias y el músculo tienden a concentrar en menores proporciones (49).

La presencia de los metales pesados y sustancias orgánicas complejas en los recursos hídricos, ha repercutido en el ecosistema acuático y por tanto en la salud pública. Se han presentado casos críticos en Japón, como la contaminación por Cd en el río Jintsu y por metilmercurio (MeHg) en la bahía de Minamata, los cuales afectaron a las poblaciones expuestas causando daños neurológicos visuales, auditivos y trastornos sensoriales, así como osteoartritis (enfermedad de itai-itai). Estos metales son un riesgo de contaminación, ya que poseen gran estabilidad química en los procesos de

biodegradación, por lo que no desaparecen fácilmente del medio ambiente, sino que por el contrario son transferidos a otros lugares, y pueden cambiar de estado o combinarse con otras sustancias, y en algunos casos pueden dar lugar a formas más tóxicas (12,51,52).

2.1. Mercurio (Hg)

Uno de los metales pesados de mayor interés es el Hg ya que este incide directamente sobre el ecosistema, y es por esto que sigue siendo material de estudio por parte de investigadores de diversas áreas.

Este elemento tiene diversas formas de ingresar en el ambiente ya sea por fenómenos antropogénicos que incluyen descargas de desecho, emisiones directas a la atmósfera en la explotación minera, quema de combustibles fósiles, incineración de desechos sólidos, utilización como fungicida y herbicida (9,53); o en la naturaleza, encontrándose en diferentes especies químicas: el vapor de Hg (Hg^0) un gas monoatómico estable emitido por las erupciones volcánicas, el cual se evapora de la superficie de la tierra (suelo y agua) con gran facilidad (53,54); el Hg^0 luego de aproximadamente un año se oxida a una forma inorgánica soluble en agua, ión mercuríco (Hg^{2+}), retornando a la superficie de la tierra a través de la lluvia. En esta etapa el metal puede ser reducido nuevamente a Hg^0 y devuelto a la atmósfera o puede ser metilado por microorganismos presentes en los sedimentos de cuerpos de agua dulce y océanos, produciendo MeHg a partir de la metilación del Hg inorgánico, biometilación (1,9,55) ver Figura 1; La metilación se realiza básicamente en los sedimentos de las aguas oceánicas y aguas continentales, generalmente seguido por dos rutas: una anaeróbica y la otra aeróbica. La ruta bioquímica anaeróbica la realizan bacterias anaeróbicas, las cuales metilan usando metilcobalamina (CH_3CoB_{12}) sintetizada por bacterias metanogénicas. La segunda vía es por medio de bacterias aeróbicas, estas facilitan la formación de complejos entre el ión mercurio con cisteína a través del grupo sulfhidrilo del aminoácido; el complejo MeHg-cisteína tiene similitud estructural con la metionina. Estos organismos que metilan el Hg, también lo desmetilan por una reacción inversa a la metilación, en el cual se remueve el grupo metilo del Hg por medio de una enzima llamada mercurio-liasa, esta cataliza el rompimiento del enlace carbono-Hg, el cual requiere un exceso de agente reductor (1). Estos procesos de biometilación y biomagnificación dan lugar a la exposición humana del MeHg a través del consumo de pescado, y plantean el riesgo para la salud humana, en especial el desarrollo fetal (8,9,55).

Cada una de estas especies tiene características específicas, sin embargo todas pueden llegar a bioacumularse, siendo el (MeHg) el que se absorbe y se acumula más fácilmente que las otras especies, debido a que posee alta solubilidad en lípidos y atraviesa fácilmente las membranas, lo que le permite distribuirse por todo el organismo y acumulándose en mayor proporción en los peces que en el agua (12). Esto ocurre cuando en el organismo vivo el tiempo de absorción del MeHg excede el tiempo de eliminación, razón por la cual el metal se bioacumula en el tejido u órgano (1). Las especies carnívoras tienen una mayor concentración con respecto a las no carnívoras, debido a la bioacumulación del Hg o alguna de sus especies, las cuales se transfieren de un nivel trófico a otro aumentándose la concentración del metal, a esto se le denomina biomagnificación; por esto, en el

ambiente marino aquellos que estén en el nivel superior de la cadena trófica como tiburones, marlines, dorados y atunes, pueden contener mayores niveles de Hg que aquellos que estén en un nivel inferior de la cadena trófica (56).

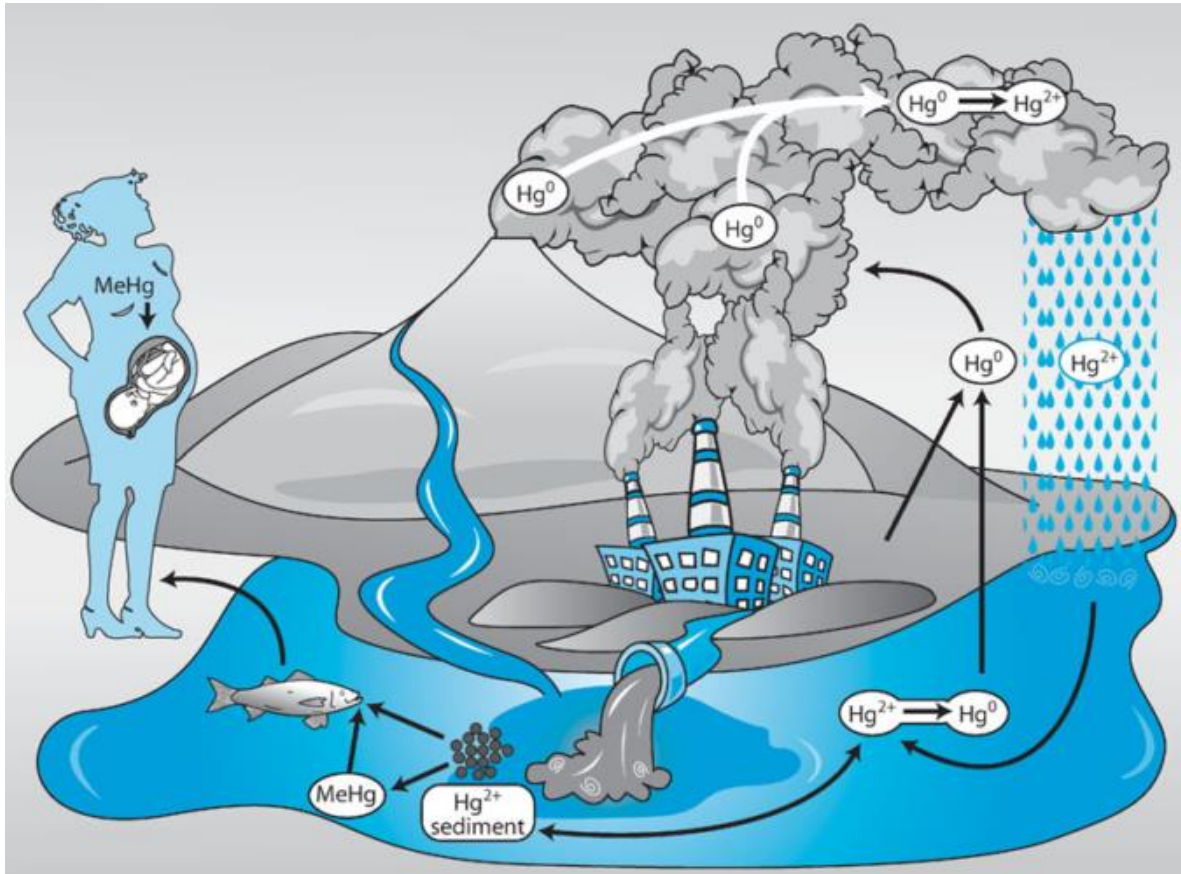


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del Hg
Tomado de Klaassen, C. D (55)

La absorción del Hg se realiza por tres vías: gastrointestinal, respiratoria y dérmica. Por la vía gastrointestinal se absorben el Hg elemental, Hg^{2+} y las especies orgánicas del Hg; el Hg elemental se absorbe el 0.01%, probablemente por su incapacidad de reaccionar con moléculas biológicamente importantes ya que forman macromoléculas que dificultan su absorción, el Hg^{2+} se absorbe hasta 15 % dependiendo de su solubilidad y las especies orgánicas hasta 95%, por lo cual son muy tóxicas (7,9). La exposición al MeHg induce el incremento de los niveles de superóxido, peróxido de hidrógeno y peroxidación de lípidos; la unión de MeHg al glutatión, disminuye la disponibilidad como antioxidante lo que expone a las células a daño por los radicales libres (53).

Por vía respiratoria, considerada la vía más importante tanto el Hg como el Hg inorgánico y sus compuestos, ingresan por medio de la inhalación directa de especies en la atmósfera, en forma de vapor de Hg y de óxido de Hg, es transportado por la sangre a todo el organismo, atraviesa las

membranas celulares y se acumula principalmente en el sistema nervioso, hígado, intestino y riñones, la absorción es del 80-90 %, la cual es bastante tóxica (7,9,57).

Por vía cutánea es más difícil su absorción si se trata de especies de Hg inorgánico, las cuales se disuelven en el plasma uniéndose a cisteína y finalmente se eliminan por riñón en forma de acetyl cisteinato soluble, cuando se trata de especies orgánicas se metabolizan intracelular y pueden atravesar la barrera hematoencefálica y producir encefalopatías graves (9).

Una vez que el Hg es absorbido, es transportado por la sangre, los glóbulos rojos y el plasma. El 90% de los compuestos orgánicos se transportan en las células rojas, mientras que el 50% del Hg inorgánico es transportado unido a la albúmina (7). Los sitios en los que se almacenan el Hg son: los huesos, donde la especie inorgánica Hg^{2+} puede reemplazar isomórficamente al Ca^{2+} en la hidroxiapatita; en pelo, cerebro, placenta e hígado el Hg se une a metalotioneínas, la cual tienen un papel importante dentro de la toxicidad del Hg, ya que son proteínas que pueden unirse a metales pesados, principalmente, Hg, Cd y Zn, evitando la interacción de estos con otras proteínas de las células, previniendo así su toxicidad (1,9,53). Uno de los problemas grandes del MeHg es su alta capacidad para atravesar la barrera placentaria en la forma de Hg-cisteína y su velocidad de transporte por esta vía es 10 veces mayor respecto al Hg inorgánico (1).

Después de su transporte en el torrente sanguíneo el Hg es acumulado en la mitocondria, donde se disminuye la tasa de consumo de oxígeno e induce la pérdida del potencial de membrana mitocondrial; la citotoxicidad del MeHg es atribuido a tres mecanismos: perturbación de los niveles de Ca^{2+} intracelular, inducción de estrés oxidativo y a las interacciones con los grupos sulfhidrilo formando complejos con compuestos que contienen tiol, marcando proteínas y péptidos que contienen cisteína y metionina (53).

Se estima que el contenido normal de Hg en el organismo humano oscila entre 1 y 13 miligramos, del cual el 10% es MeHg. Su distribución en el organismo es: músculo 44 a 54%, hígado 22%, riñón 9%, sangre 9 a 15%, piel 8%, cerebro 4 a 7% e intestino 3% (7). La sintomatología ante una intoxicación aguda por Hg es debilidad, escalofríos, sabor metálico, náuseas, vómitos, diarrea, tos y opresión torácica, solo es necesario una exposición corta al vapor de Hg para producir síntomas en pocas horas, el Hg^{2+} precipita proteínas de las mucosas y da un aspecto ceniciento en la boca, faringe e intestino, con dolor intenso y vómitos por el efecto corrosivo sobre la mucosa del estómago, que produce shock y muerte. Las especies orgánicas no suelen producir intoxicaciones agudas, y cuando éstas tienen lugar son irreversibles y producen la muerte del individuo. Cuando se trata de una intoxicación crónica, produce efectos neurológicos, bocio, taquicardia, pulso lábil, gingivitis, irritabilidad, temblores, pérdida memoria y salivación intensa. La intoxicación por Hg^{2+} presenta sabor metálico, estomatitis, gingivitis, aflojamiento de dientes, aliento fétido, así como una toxicidad renal grave por necrosis tubular renal, siendo estos efectos reversibles. En el caso de especies orgánicas se presenta reducción irreversible visual y auditiva, ataxia, parálisis y muerte.

Además tiene efectos teratogénicos, puede producir al feto retardo mental y deficiencias neuromusculares(9,53).

La cantidad de Hg excretada por vía renal y heces es entre 50 y 55% de la dosis total absorbida; por saliva equivale al 25% de la concentración sanguínea y al 10% de la urinaria; por sudor es 15%,; y la vía respiratoria, por exhalación, interviene hasta con 7% (58). En la enmienda de 2013 del Codex Alimentarius estimó una Ingesta Semanal Tolerable Provisional de 0.005 mg kg⁻¹ de peso corporal para Hg y 0.0016 mg kg⁻¹ de peso corporal para MeHg (59). La Comisión de las Comunidades Europeas para el 2006 determinó el contenido máximo para mercurio en productos de la pesca y carne de pescado, de 0.50 mg/kg de producto fresco(39).

2.2. Plomo (Pb)

La toxicidad del Pb fue descrita hace más de dos mil años por Nicander, el cual escribió sobre una enfermedad conocida como plumbismo, causada por intoxicación aguda por Pb, luego esta intoxicación se llamó saturnismo, ya que la alquimia consideraba al Pb como el origen de los otros metales, y se le dedicó al dios Saturno. La clase dirigente sufrió de saturnismo por la conservación de algunos alimentos en recipientes de cobre recubierto con planchas de Pb, para la época de la Revolución Industrial, la intoxicación por Pb se convirtió en un problema para la medicina ocupacional, puesto que el mayor número de intoxicados eran operarios que manipulaban este metal (60–62).

El Pb al igual que el Hg, se encuentra en todo el medio ambiente: el aire, las plantas, animales de uso alimentario, el agua de bebida, los ríos océanos, lagos, polvo y en el suelo (60). El principal medio de transporte de este metal es el aire, siendo capaz de viajar por largas distancias debido a su tamaño de partícula (1 µm de diámetro); la mayor parte de estas partículas son depositadas en la tierra, en las que son retenidas y eventualmente llegan a mezclarse con la capa superficial del suelo, afectando los cultivos y los animales que pastan, entrando de esta manera a la cadena alimentaria terrestre. El Pb en los ríos proviene de la escorrentía, la erosión y la deposición directa del aire en donde hay una fuerte tendencia de bioacumulación en la columna de agua. Sedimentos oceánicos profundos, a excepción de la actividad volcánica submarina y otras corrientes ascendentes, pueden ser considerados como sumidero para el Pb debido a que no hay evidencia de remoción importante de plomo a partir de los sedimentos (61,63), ver Figura 2.

La exposición a este metal para la población general es por medio de la ingesta de alimentos y el aire (64), este es ampliamente utilizado en la fabricación de pigmentos, recubrimientos, recipientes, ungüentos, pilas eléctricas, incluso algunos licores, en la metalurgia (munición de armas, metal para cojinetes, cobertura de cables, compuestos de calafateo, plomo laminado, soldaduras, pigmentos, vidriado de cerámica y ciertos tipos de cristal) y aditivos antidetonantes en la gasolina por lo que ha contribuido a la acumulación del metal en el medio ambiente, otra fuente son los escabeches preparados en cacerolas de barro, los envases de hojalata para conservas alimenticias a base de soldadura blanda(7,8,60,65).

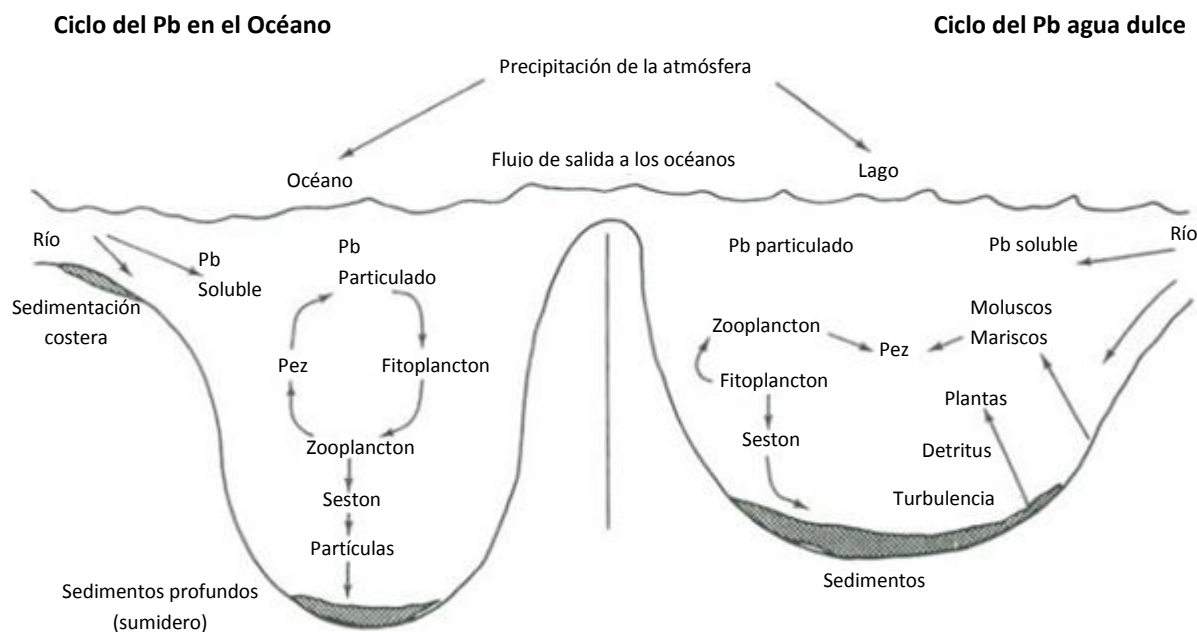


Figura 2. Ciclo biogeoquímico del Pb
Modificado de Jaworski, J. F et al (63)

El ingreso al organismo se da por tres vías: respiratoria, en la cual se combina con proteínas o con el CO_2 espirado, formándose PbCO_3 soluble, parte de este Pb se fija en la saliva y se ingiere, considerándose más peligrosa respecto a la digestiva. La segunda es por vía cutánea, cuando el Pb atraviesa la piel pasa a través de los folículos pilosos, glándulas sebáceas y sudoríparas y va directamente a la circulación; y por último el Pb puede penetrar por vía digestiva a través de los alimentos(8,60,64).

Luego de que este es absorbido tiene un modelo tricompartmental: por vía sanguínea (el 2% del contenido total, cuya vida media es de 36 ± 5 días), en los tejidos blandos y óseo (que constituye el 90% del contenido total con una vida media entre 10 y 30 años). Por medio de la sangre se trasfiere lentamente a los huesos, donde se fija siguiendo un metabolismo paralelo al del calcio (60).

El Pb interacciona con metales pesados esenciales como Ca, Fe, Zn y Cu compitiendo con ellos o modificando las concentraciones celulares de los mismos, inhibe la bomba $\text{ATPase Na}^+/\text{K}^+$, interfiere en la síntesis de ADN, ARN y proteínas (60), reemplaza al calcio y se comporta como segundo mensajero intracelular, alterando la distribución de calcio en los compartimentos dentro de la célula (61), tiene gran afinidad por los grupos sulfhidrilo, inhibiendo la síntesis del grupo hemo impidiendo así la acción de todas las enzimas respiratorias que lo contiene y la hemoglobina por inhibición de la δ -aminolevulínico-deshidrasa, coprofibrinógeno-oxidasa y ferroquelatasa (8,60,62). Se almacena principalmente en la mitocondria produciendo daños en el metabolismo energético, induciendo de

esta manera radicales libres, lo que inhibe la captura del calcio mitocondrial a la vez que favorece su liberación (64).

El Pb tetraetilo y tetrametilo son compuestos liposolubles los cuales se absorbe más fácilmente por la piel, el tracto gastrointestinal y los pulmones; la toxicidad se manifiesta a nivel de sistema nervioso y del tracto gastrointestinal (60,64), produce nefropatías e interfiere con sistemas enzimáticos implicados en la síntesis del grupo hemo pero no suelen presentar mayores efectos hematológicos. Este metal es altamente peligroso para el neonato, ya que se transfiere madre-hijo por un mecanismo de difusión simple, si la madre está expuesta a este metal puede haber un nacimiento prematuro, niños con bajo peso, disminución del cociente intelectual, retraso en el desarrollo, problemas de audición e incluso aborto(8,60).

Cuando hay una intoxicación aguda se produce anemia hemolítica, cólico, elevación de enzimas hepáticas, encefalopatía aguda y neuropatía, cuando se trata de una intoxicación crónica son variadas, desde alteraciones orales, gastrointestinales, hematológicas, parálisis motoras, encefalopatía, alteraciones renales , convulsiones, cólicos saturninos hasta la muerte (8,60). Si se encuentran niveles de Pb en la sangre indica una exposición reciente, por el contrario si se encuentran en hueso indica una exposición crónica(64).

Todas las vías de ingestión tienen su punto final en el hígado, en el que se metaboliza todos los compuestos, eliminando una parte por la bilis. Cuando hay una insuficiencia hepática o cuando hay una saturación del metal se elimina por sudor, saliva y orina. La excreción de este metal se realiza principalmente por la orina (80%) y de forma secundaria por heces y saliva, la vida media en la es de unos 25 días (7,60). En la enmienda de 2013 del Codex Alimentarius, se estimó una Ingesta Semanal Tolerable Provisional para Pb de 0.025mg kg^{-1} de peso corporal (59). La Comisión de las Comunidades Europeas para el 2006 determinó el contenido máximo para Pb en carne de pescado, de 0.30 mg/kg de producto fresco (39).

2.3. Cadmio (Cd)

A nivel mundial hay algunos casos documentados sobre contaminación de metales pesados, como lo sucedido en Japón en 1954, una población situada en las riberas del río Jintsu, aguas debajo de una zona minera de Zn, Pb y Cu; cuyos pobladores presentaron graves problemas de salud por la contaminación de cultivos con Cd procedente de los vertimientos de las minas, conocido como la enfermedad de Itai- Itai, que afecta el tejido óseo. Otro caso es el de Shipham (Inglaterra), donde la población ubicada cerca a una mina de Zn, los análisis mostraron concentraciones de Cd en el hígado cinco veces mayor a los encontrados en habitantes de arenas no contaminadas (12,66).

El Cd es un metal pesado no biodegradable tendiendo aumentar día a día por la contaminación ambiental, la manipulación y el refinado del metal, también por sus diferentes usos industriales en fertilizantes fosforados, proceso de cadmiado galvánico, en la fabricación de sustancias plásticas, vinílicas, baterías de cadmio-níquel, semiconductores, estabilizadores y ligas metálicas de artículos

escolares, tinturas y pigmentos utilizados en embalajes para alimentos (67–69), teniendo una vida media 10-30 años en humanos (69)

La ingestión de este metal se da través de alimentos y agua potable, es la vía más común de exposición entre los no fumadores y personas no expuestas profesionalmente, además, puede ser inhalado, obteniendo de esta forma mayor absorción que cuando es ingerido vía oral (69).

La exposición al Cd se realiza por dos rutas: por ingestión a través del agua y alimentos contaminados con Cd (hojas de vegetales, granos, cereales, frutas, vísceras animales y pescado) la absorción por esta ruta incrementa cuando hay deficiencias en la dieta de calcio o hierro y dietas bajas en proteínas; la segunda es por inhalación de partículas de Cd en personas laboralmente expuestas o por humo de cigarrillo; cuando hay una inhalación crónica, puede producir bronquitis con daño progresivo alveolar, fibrosis secundaria y enfisema (8,64,67)

En los humanos y otros mamíferos la absorción de este metal se realiza por un proceso similar a la absorción de metales esenciales como el hierro (8). El Cd es transportado en la sangre unido a la albúmina y otras proteínas de alto peso molecular, es tomado fácilmente por los tejidos y de esta manera se deposita en el hígado y en menor medida en el riñón (67); este metal causa nefrotoxicidad inducida por un complejo Cd-metalotioneína, sintetizado en el hígado, liberándose a la circulación cuando hay daño en el hígado o cuando la concentración hepática del este complejo está saturada, luego el riñón lo absorbe por endocitosis liberando los iones Cd ,ocasionando nefrotoxicidad (69).

La intoxicación aguda causa inicialmente daño hepático y testicular, cuando se trata de una intoxicación crónica causa daño renal y osteotoxicidad. El Cd causa daños en diversos órganos y tejidos: en riñón, produce disfunción renal tubular, proteinuria e insuficiencia renal crónica; en corazón, produce arterosclerosis aortica y coronaria, incremento de colesterol y ácidos grasos(8). Uno de los mecanismos de toxicidad que más se presenta es el incremento de lipoperoxidación, generación de radicales libres en cerebro y otros órganos, lo que puede inducir a apoptosis a través de la vía mitocondrial, ya que hay una disminución en los niveles intracelulares de ATP en neuronas corticales expuestas a altas concentraciones de Cd e incremento de los niveles de calcio (64).

La eficacia de la absorción gastrointestinal es aproximadamente el 3-8% de la carga ingerida (8). Una vez el Cd es absorbido solo se excreta el 0.001% por día tanto por vía urinaria como fecal, la excreción gastrointestinal ocurre a través de la bilis como un complejo de glutatión (58,67).

En la reunión de 2011 el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JEFCA) elimino la Ingesta Semanal Tolerable Provisional (ISTP) y estableció una ingesta mensual tolerable provisional (IMTP) de 25 µg/kg de peso corporal para el Cd (70). La Comisión de las Comunidades Europeas para el 2006 determinó el contenido máximo de Cd en carne de pescado, 0.050 mg kg⁻¹ de producto fresco (39)

A pesar de que el Cd se encuentra en los organismos acuáticos y en el ambiente marino sólo en concentraciones traza, la salinidad puede afectar la especiación, la temperatura y la salinidad; la mayor parte de Cd en el pescado y otros mariscos se absorbe fácilmente en forma de $CdCl_2$ a través de la ingesta de peces contaminados (8).

2.4. Utilización del material de descarte en subproductos

La producción mundial de pescado para el 2012 fue de 136 millones de toneladas en las que el 46 % (63 millones de toneladas) del pescado fue comercializado para fines alimentarios, el cual se encontraba vivo, fresco o refrigerado. Además, el 12 % (16 millones de toneladas) se utilizó seco, salado, ahumado o curado de otra forma, el 13 % (17 millones de toneladas), elaborado o en conserva y el 29 % (40 millones de toneladas) congelado (18). En el mundo las extracciones pesqueras marítimas y fluviales, capturan grandes cantidades de especies no aptas para el consumo humano, ya que no poseen un alto valor comercial y contienen grandes cantidades de grasa u otros compuestos desagradables que las hacen de poco consumo. Las pérdidas post cosecha, son producidas principalmente por estos descartes, manipulación, almacenamiento, distribución, procesamiento y comercialización inadecuada; igualmente las partes del pescado que no se consumen generalmente (cabezas, colas, piel, huesos y vísceras), se pueden destinar a la elaboración de suplementos alimenticios para consumo animal como harinas y ensilados (2,71,72).

La proporción de la producción pesquera utilizada para fines de consumo humano directo aumentó de un 71 % en la década de 1980 a más del 86 % (136 millones de toneladas) en 2012, y el resto (21,7 millones de toneladas) se destinó a usos no alimentarios, como por ejemplo harina o aceite de pescado. Una parte significativa, pero cada vez menor, es la producción de harina de pescado, la cual es destinada principalmente a piensos ricos en proteínas y aceite de pescado, que se utiliza como aditivo para piensos en la acuicultura y también para consumo humano (18). Los procesos industriales para la producción de alimentos generan grandes cantidades de residuos orgánicos y puede volverse insostenible, representando el 60 % de todo el material procesado. Esto es tema de preocupación nacional e internacional y las mismas leyes imponen el estudio y búsqueda de fuentes de proteínas no convencionales para la alimentación animal, las cuales puedan sustituir las fuentes de proteínas con ventajas económicas (2), como puede ser el ensilado o la harina de pescado.

2.4.1. Harina de pescado

Para el 2012, el 14% (21.7 millones de toneladas) de la producción pesquera mundial se destinó a usos no alimentarios y el 75 % de esta cantidad (16,3 millones de toneladas) se destinó a harina y aceite de pescado (18). Teniendo un incremento en comparación a los años anteriores: para el 2006 la producción de harina de pescado fue de 20.2 millones de toneladas, la cual represento cerca de una tercera parte del total de la pesca de captura (73), para el 2009 la producción estimada de la industria para harina de pescado fue de 4.83 millones de toneladas (74) y para 2010 se destinaron 20.2 millones de toneladas de pescado para usos no alimentario, de los cuales el 75% (15 millones de toneladas) se transformó en harina y aceite de pescado (75), lo que indica el crecimiento en este

sector. China sigue siendo el principal mercado para la harina de pescado al importar más de un 30% en cantidad, mientras que Perú y Chile son los principales exportadores (18,75).

La industria de la harina y el aceite de pescado comenzaron en el Norte de Europa a principios del siglo XIX, con el procesamiento de Arenque, en la década de los 30 la harina de pescado fue considerada un importante ingrediente en alimento para pollos, como suplemento de proteína animal y como fuente de vitaminas y minerales. En 1950, entraron nuevos países productores como Sudáfrica, luego esta industria incrementó aún más en Perú y Chile, para 1969, una tercera parte del pescado capturado en el mundo se destinó a la producción de harina de pescado (76).

La harina de pescado es de color marrón, elaborada mediante el cocido y molido de pescado crudo fresco y/o de recortes y vísceras de pescado, generalmente de la captura de peces de vida corta para los cuales existe poca o ninguna demanda para el consumo humano, así como subproductos de pescado generado durante el procesamiento para consumo humano; los peces utilizados para estos fines son principalmente pequeños, oleaginosos y huesudos (anchoveta, jurel, menhaden, capelán y lanzón). Por su alta calidad, concentración de nutrientes esenciales (aminoácidos) y su contenido energético hacen que esta harina sea un ingrediente indispensable para las dietas de la mayoría de especies acuícolas y animales terrestres de cría, debido a su alto contenido de omega-3 la harina de pescado es considerado un “alimento balanceado funcional” que proporciona beneficios a la salud y bienestar de aquellos animales que lo consumen; además los productos de estos animales como carne, leche y huevos contiene un alto contenido de omega-3, que benefician la salud humana (24,77).

El proceso de producción de la harina consiste en la captura del pez, seguido por una cocción a vapor para coagular la proteína y permitir la emisión de un poco de aceite, por este proceso se eliminan algunos microorganismos, después de la cocción se prensa donde el líquido es extraído y los sólidos van a la secadora, como se muestra en la Figura 3. La harina de pescado no contiene carbohidratos, tiene un contenido de materia seca del 90% lo cual impide el crecimiento microbiano, pero puede ser contaminado con microorganismos de material externo (78,79).

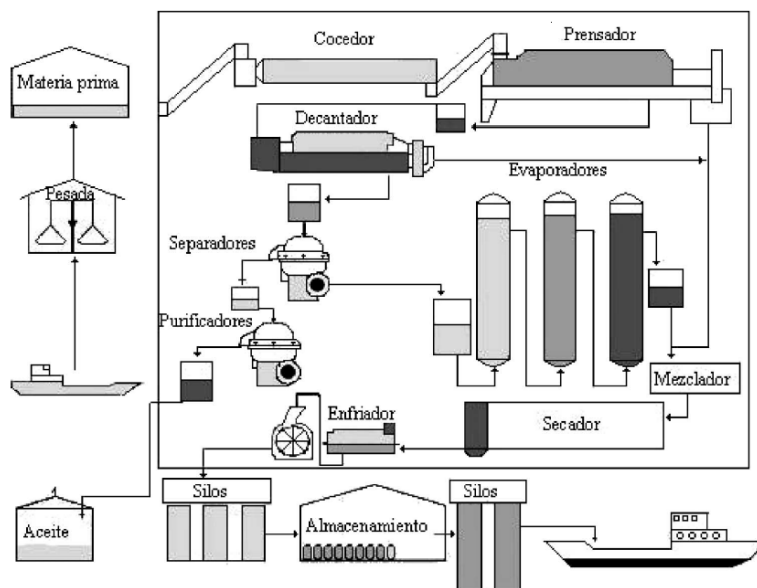


Figura 3. Diagrama de proceso de fabricación de harina de pescado
Tomado de Parín M y Zugarramurdi A (80)

Esta harina es una fuente proteica muy completa, pero su elaboración requiere un proceso muy complejo y costoso, además desde el punto de vista nutricional se afecta el valor de la proteína en el proceso debido a las elevadas temperaturas (120-150 °C) (80). Es por esto que se hace necesario otras fuentes alternas de proteína de fácil elaboración y bajo costo, como el ensilaje biológico o químico, el cual aprovecha los residuos de la pesca (cabezas, colas, huesos, piel, escamas, vísceras y pescado entero no apto para el consumo humano) (2,80-82) que puede ser obtenida de manera artesanal por pescadores.

2.4.2. Ensilaje

El principio del ensilaje es preservar alimentos para animales basados en la disminución del pH, este fue aplicado por primera vez en pescado en 1920 por Virtanen, utilizando ácido sulfúrico en residuos de pescado para su posterior neutralización con greda. En 1977 James, realizó ensayos comparativos de ensilados con bacterias ácido lácticas (*Lactobacillus plantarum*) y ácido fórmico, encontrando que los dos métodos eran estables y su composición química era similar, pero variaban en las características organolépticas, cuando se utilizaba ácido fórmico presentaba un ligero olor picante y con bacterias no había olor desagradable. En 1983 Lindgren et al. utilizaron *Pediococcus acidolacti* y *Lactobacillus planctarum* en residuos de pescado (a un pH de 4.5 en 30 horas a 20 °C-30 °C de incubación), llegando a la conclusión que los residuos crudos deberían llevarse a cocción debido al incremento de bases volátiles nitrogenadas en el producto, ya que las bacterias del pescado originaban la formación de estas sustancias (72).

Este proceso se realiza de dos formas: la primera es químicamente, a través de la adición de ácidos (ácido fórmico, sulfúrico, clorhídrico, propiónico, etc.) o mezclas (acético, fórmico y fosfórico;

fórmico y sulfúrico o propiónico y sulfúrico) (80). La segunda es biológica en la que se utilizan microorganismos (*Lactobacillus plantarum*, *Hansenula Montevideo*) y una fuente de carbono (harinas de maíz, harina de avena, cebada malteada, arroz, yuca, azúcar, melaza, etc), capaces de utilizar el sustrato y producir ácido láctico, de igual forma se han estudiado bacterias lácticas del yogur y fermentos biológicos preparados con variedades de frutas y hortalizas (repollo, papaya, banana, piña, camote, yuca, etc) (80). La Figura 4 y 5 muestran los diagramas de flujo para ambos procesos, la presencia de ácido favorece el ambiente adecuado para que actúen las enzimas presentes naturalmente en las vísceras, a la vez que detiene la multiplicación de las bacterias que provocan la alteración del producto, favoreciendo la descomposición del tejido óseo (81).

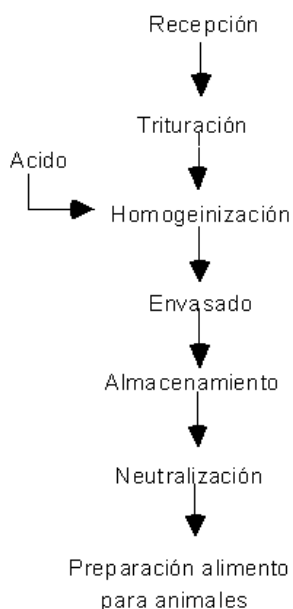


Figura 4. Proceso Ensilaje Químico
Tomado de Parín M y Zugarramurdi A (80)

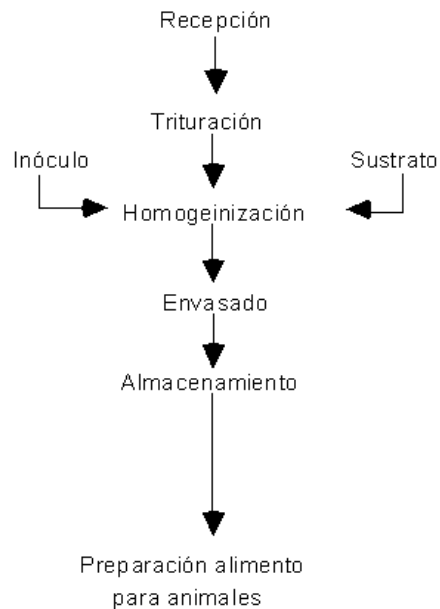


Figura 5. Proceso Ensilaje Biológico
Tomado de Parín M y Zugarramurdi A (80)

La composición del ensilado es similar a la materia prima con la que se prepara (2,81), este puede ser utilizado como alimentos para peces, sean carnívoros u omnívoros, cerdos (81), y ganado (2,78,82), así como en animales domésticos, en los cuales se ha producido leche, mantequilla de vaca sin olores ni sabores y se alcanza una elevada producción de huevos alimentando a gallinas con ensilados de pescados (2), también puede ser aprovechado como abono en actividades agrícolas.

El ensilado se utiliza de la misma manera que la harina de pescado en los alimentos para animales. La harina de pescado contiene 65% de proteína mientras que el ensilado contiene aproximadamente 15% lo que quiere decir que se necesitan cuatro veces más ensilado para el mismo aporte de proteína (80). Por otro lado la presencia de carbohidratos en el ensilado y la humedad favorece el desarrollo de bacterias lácticas, las cuales proporcionan al producto cualidades benéficas en la digestión, mejorando la población natural microbiana de los animales y estabilidad al producto (72).

De acuerdo a la evidencia científica la elaboración de productos derivados de material de descarte contaminado podría dar lugar una transferencia de metales pesados a través de toda la cadena de elaboración, comenzado por la materia prima (material de descarte de pescado), los productos derivados (ensilaje, harina o aceite de pescado), animales (cerdos, ganado vacuno y aves), productos (huevo, leche, mantequilla y carne) y finalmente humanos (22–26,28–33,59).

2.5. Métodos analíticos para determinación de Hg, Pb y Cd

Los métodos espectrópicos atómicos se fundamentan en la emisión o absorción de la radiación electromagnética por átomos, en la que cada átomo es capaz de emitir o absorber radiación electromagnética, aunque solamente en algunas frecuencias que son características propias de cada

uno de los diferentes elementos químicos, de acuerdo a la ley de Kirchoff todo elemento absorbe radiación en las mismas longitudes de onda en las que la emite, se puede decir que los espectro de absorción y de emisión son el negativo uno del otro (83).

La emisión atómica es el estudio de la radiación emitida por átomos en todas las regiones del espectro. Cuando estos absorben energía, se excitan mediante el suministro de energía calorífica y en dicho estado permanecen en un tiempo muy corto (del orden de 10^{-6} s), luego el átomo o molécula vuelve a su estado fundamental o no excitado emitiendo el sobrante de energía en forma de luz o cuantos luminosos (84).

No es posible determinar cuál método es mejor, puesto que se consideran métodos complementarios (emisión y absorción atómica). Las ventajas de la emisión atómica respecto a la absorción es la posibilidad de determinar trazas (contenidos $<1 \text{ mg l}^{-1}$); requiere poca cantidad de muestra; es utilizada para determinación de metales, metaloides y otros elementos; tiene la posibilidad de determinar simultáneamente varios elementos, sin la necesidad de separación previa; posee menor interferencia entre elementos, debido a sus temperaturas elevadas; dentro de las desventajas se puede mencionar que son equipos relativamente más costoso (85). Específicamente el espectrómetro de emisión atómica inducido por plasma en microondas Agilent 4100 MP-AES, es un equipo que utiliza tecnología verde ya que disminuye los costos utilizando nitrógeno como plasma en vez de argón, además la utilización de este es más seguro debido a que no es un gas inflamable. Las cantidades requeridas de reactivos son menores para su funcionamiento, las altas temperaturas generadas por el plasma eliminan muchas de las interferencias químicas, tiene límites de detección más bajos comparado con un espectrómetro de absorción atómica de llama estándar, así como un mayor rango de concentración de trabajo, permite realizar lectura multielementos.

2.6. Golfo de Urabá

El Golfo y la zona costera de Urabá poseen ecosistemas muy ricos, diversos y productivos, con una gran capacidad para proveer bienes y servicios, entre ellos actividades como la pesca (artesanal e industrial), el turismo, la navegación, el desarrollo portuario, la conexión marítima, la explotación minera en sus cuencas asociadas, y donde se dan importantes asentamientos urbanos e industriales en crecimiento (3,86,87). El Golfo de Urabá es considerado actualmente una eco-región estratégica del país, por su biodiversidad y su riqueza ambiental, siendo uno de los ecosistemas de mayor importancia ecológica debido a las funciones que cumple dentro de la cadena alimenticia y su papel regulador de los sedimentos como las Bocas del Atrato, El Roto, Candelaria, Tarena y Marirrío (88). Es la entrada más grande del mar Caribe en tierra Colombiana, debido a su posición geográfica que lo hace receptor del río Atrato, este es la principal fuente hídrica de la región, además inunda constantemente la zona y al mezclarse con el agua salda del golfo, genera las condiciones adecuadas para el desarrollo del manglar (89). La cuenca del río Atrato forma una hoya hidrográfica de 35.000 km^2 de superficie, se encuentra ubicado al noroeste de Colombia y comprende los departamentos de Chocó y Antioquia, está conformada por el río Atrato que tienen una longitud de 750 Km y sus

afluentes, desembocando en el Golfo de Urabá, en el mar Caribe; este río es navegable 560 km de sus 750 Km(87).

El Caribe Colombiano, específicamente el Golfo de Urabá en época de lluvias (invierno) se ve afectado por los vientos provenientes del Pacífico que entran por el sur y el suroeste, esta época comprende los meses de abril a junio y de agosto a noviembre. La época seca (verano) es generada por los vientos Alisios que entran por el norte y noreste, las corrientes generadas por estos vientos se caracterizan por una gran estabilidad atmosférica, generalmente acompañada de poca nubosidad, ausencia de precipitación, vientos persistentes con altas velocidades y bajo contenido de humedad atmosférica en los meses de diciembre a marzo y de junio a julio la temporada de transición conocida también como “Veranillo de San Juan” se caracteriza por vientos débiles y de dirección variable, en la que hay incremento en la temperatura ambiental y la humedad relativa (90,91).

2.7. Especie estudiada

El Jurel aleta amarilla (*Caranx hippos*) pertenece a la familia *Carangidae*, del orden de los Perciformes. Es un pez migratorio marino-costero que se encuentra en las costas del Atlántico oriental (desde Portugal hasta Angola, incluyendo el oeste del Mar Mediterráneo) y occidental (desde Nueva Escocia y norte del Golfo de México hasta el Uruguay), usualmente con hábitos pelágicos desde 1 a 100 m de profundidad. Las larvas y juveniles se encuentran en corrientes ascendentes y son comunes en aguas salobres poco profundas, en este estadio son de apariencia rayada verticalmente pero a medida que maduran cambian su color a verde-azulado en la parte superior del cuerpo y en la parte inferior blanco-plateado, amarillento o dorado; estos suelen ocupar corrientes ascendentes, arrecifes y zonas de alta mar o zonas costeras de poca profundidad, siendo capaces de vivir a variedad de temperaturas y salinidades. Su alimentación se basa en pequeños peces, camarones y otros invertebrados (92). La Autoridad Nacional de Acuicultura y Pesca (AUNAP) y el Ministerio de Agricultura de Colombia estiman una talla media de madurez sexual de 47.2 cm de longitud total y una talla media de captura por encima de los 49 cm de longitud total (93). El Jurel pertenece a uno de los grupos de mayor importancia económica en las pesquerías tropicales y subtropicales del mundo, de los desembarcos provenientes de la pesca artesanal del litoral Caribe Colombiano es una de las especies de mayor demanda, con un porcentaje de desembarcos mensuales del 14.97% ,lo que representa el 22% de los ingresos monetarios de los desembarcos en el Caribe Colombiano (94,95).

3. Objetivo General

Analizar y comparar las concentraciones de mercurio, plomo y cadmio entre el material de descarte y el músculo del jurel (*Caranx hippos*), según la época y sitio de captura en el Delta del río Atrato

3.1 Objetivos específicos

3.1.1. Validar el protocolo de análisis para la determinación de mercurio, plomo y cadmio en pescado.

3.1.2. Evaluar las concentraciones de mercurio, plomo y cadmio en el material de descarte y músculo del jurel (*Caranx hippos*), en tres épocas del año y cuatro puntos de Delta del río Atrato.

3.1.3. Contrastar el contenido de mercurio, plomo y cadmio entre el material de descarte y el músculo del jurel (*Caranx hippos*).

3.1.4. Determinar si es posible la utilización de las partes del cuerpo del Jurel (*Caranx hippos*) en la elaboración de subproductos destinados a alimentación animal.

3.1.5. Generar información que permita a las autoridades competentes normar los materiales de descarte y subproductos pesqueros.

4. Materiales y métodos

Estudio descriptivo de tipo transversal en el que se evaluó el contenido de metales pesados y su relación con las partes de cuerpo, el índice de biometría, los sitios y las temporadas de captura en el Jurel (*Caranx hippos*).

4.1. Muestreo en campo

Teniendo en cuenta otras investigaciones en donde se tomó un número de muestras para Jurel entre 3-12 (43–45,48,95–98) y según las consideraciones del Comité de ética para la Experimentación con Animales de la Universidad de Antioquia en las que el número de peces debe ser el mínimo debido a la devastación de estos organismos en las aguas en las últimas décadas y según la Consulta Previa realizada a las Comunidades que se benefician de la extracción de estas especies, se capturaron en total 12 Jureles (*Caranx hippos*) correspondientes a 3 peces por cada sitio y 4 de cada una de las temporadas de captura.

Los sitios de captura se muestran en la Figura 6

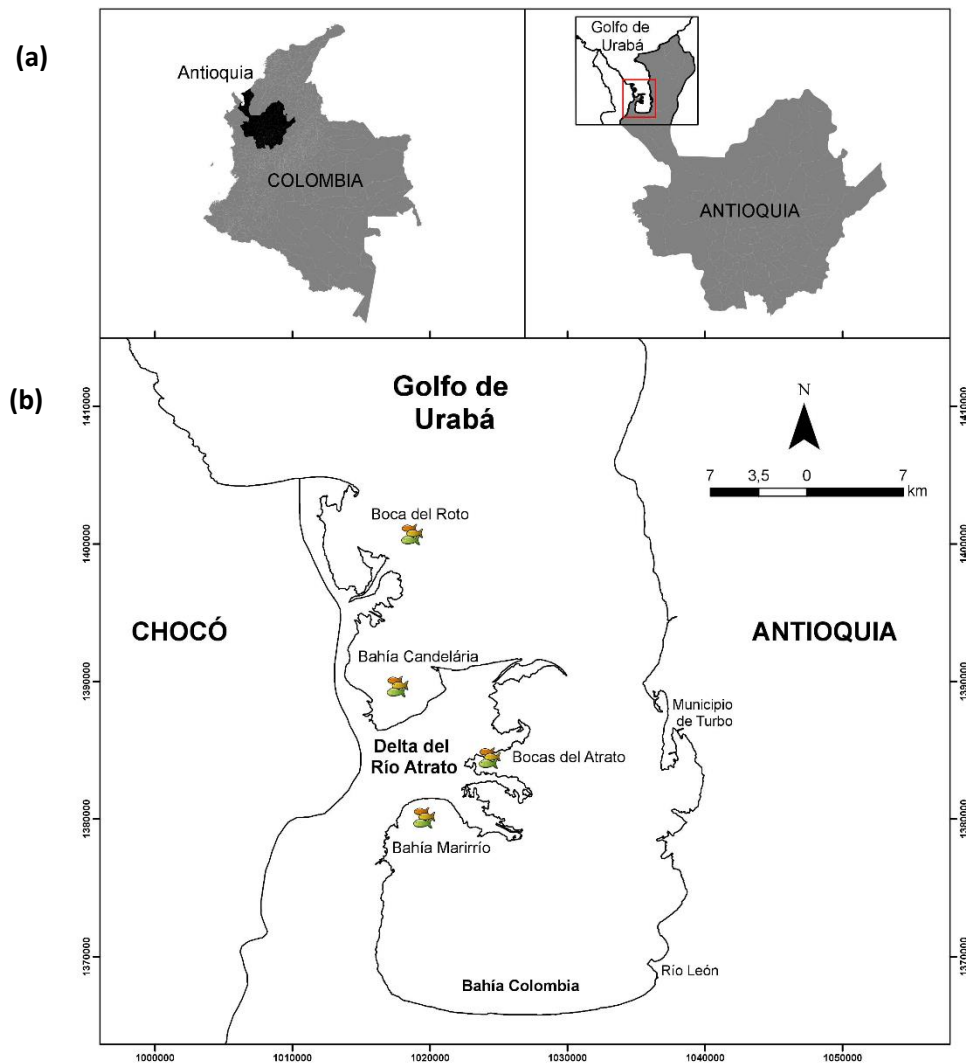


Figura 6. (a) Localización del Golfo de Urabá en Colombia y la región Caribe. **(b)** Localización de los sitios de captura en el Golfo de Urabá: Bocas del Roto, Bahía Candelaria, Bocas del Atrato, Bahía Marirrí.

Para la captura se usó la pesca artesanal, en lancha de fibra de vidrio de 6 metros de eslora y con motor fuera de borda de 75 caballos de fuerza en el que se realizaron tres arrastres de 50m con red robalera (malla 6 - 7 pulgadas) que garantiza la aleatoriedad. Los organismos capturados eran adultos y con talla de captura determinada (> 49 cm de longitud total) por la AUNAP (93), posteriormente se anestesiaron en solución de eugenol al 0.04%, se sacrificaron y se transportaron en una nevera con hielo hasta el laboratorio de Ciencias del Mar, de la Universidad de Antioquia, Turbo.

4.2. Preparación de las muestras

En el laboratorio de Ciencias del Mar (Turbo, Antioquia) se evaluaron las características para determinar su frescura : brillo, color, olor, firmeza de la piel y se tomaron medidas biométricas: peso, altura y longitud total , se diseccionaron para obtener las porciones de músculo, aletas-colas, cabeza-branquias y vísceras por separado, se conservaron en bolsas resellables de polietileno lineal de baja densidad e inmediatamente se congelaron y almacenaron en nevera -20°C; luego, fueron transportadas vía aérea en nevera con pilas de congelación, conservando la cadena de frío, hasta el laboratorio Diagnóstico y Control de la Contaminación (GDCON) en donde se almacenaron en nevera -20°C para su posterior análisis.

Antes del análisis se homogenizaron por separado: músculo y vísceras en un procesador de alimentos Hobart CC-34 para garantizar la reducción de tamaño uniforme y para las porciones de cabeza-branquias y aletas-cola se requirió de un molino dentado de doble rodillos.

4.3. Determinación de Hg, Pb y Cd

Para la cuantificación de los metales pesados se utilizó espectrómetro de emisión atómica inducido por plasma en microondas, siguiendo la metodología de la AOAC 977.15 (modificada) para la determinación de Hg (99) y la AOAC 999.11 (modificada) para la determinación de Cd y Pb (100). Los resultados analíticos se expresan en mg kg^{-1} peso húmedo.

Las soluciones estándar empleadas para el análisis de todos los metales se obtuvieron de Merck en soluciones de 1000 mg l^{-1} . Los ácidos fueron medidos mediante dispensette; el ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico se obtuvieron de Merck; el agua para la preparación de soluciones fue de calidad Milli-Q. Una solución del agente reductor se preparó mezclando 5.00 g de borohidruro de sodio (NaBH_4) con 2.50 g hidróxido de sodio (NaOH) en 500 ml de agua desionizada. Para la preparación de la solución supresora se utilizaron 3.00 g de cloruro de potasio (KCl) y 50 ml de ácido nítrico (HNO_3) concentrado en un litro de agua desionizada. El material de referencia certificado (CRM) SRM 1946 (Lake Superior Fish Tissue) se adquirió de National Institute of Standards and Technology (NIST) de Maryland, Estados Unidos.

La vidriería utilizada para las digestiones era certificada y para su utilización se lavó 4 veces con una solución de HNO_3 al 5%, luego se enjuagó 4 veces con agua desionizada. La homogenización se realizó utilizando un procesador de alimentos industrial Hobart CC-34 y un molino dentado de doble rodillos. Para realizar los pesajes se utilizó una balanza Shimadzu AUW120D por debajo de 0.1 g. Las digestiones se realizaron en plancha de calentamiento y baño maría Centricol. Para la lectura de las muestras se utilizó un espectrómetro de emisión atómica inducido por plasma en microondas Agilent 4100 (MP-AES) equipado con un sistema de introducción de muestra multimodo (MSIS) para la generación de hidruros (para Hg), un nebulizador OneNeb inerte con cámara de doble paso para los demás metales con generador de nitrógeno Agilent 4107.

4.3.1. Validación de métodos para la determinación de Hg, Pb y Cd

Los análisis se realizaron siguiendo las guías del Joint Committee for Guides in Metrology (101,102) y la Comisión Europea (103–106). Los parámetros analizados en la validación fueron: linealidad,

límites de detección y cuantificación, selectividad (efecto matriz), veracidad, repetibilidad (precisión), reproducibilidad e incertidumbre.

4.3.1.1. Linealidad

Se determinó con el fin de proporcionar resultados que sean directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra en un rango establecido para esto, las curvas para la calibración se prepararon con solución patrón de 1000 mg l⁻¹ (107). Las curvas de calibración se realizaron con 6 puntos y 3 repeticiones de cada punto; 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 y 6.00 µg Hg l⁻¹ (correspondientes a 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 y 0.30 mg kg⁻¹ Hg en pescado); 0.004, 0.007, 0.01, 0.00, 0.03 y 0.05 mg Cd l⁻¹ (correspondientes a 0.04, 0.07, 0.10, 0.20, 0.30 y 0.50 mg kg⁻¹ Cd en pescado) y 0.03, 0.06, 0.10, 0.15, 0.30 y 0.50 mg Pb l⁻¹ (correspondientes a 0.30, 0.60, 1.00, 1.50, 3.00 y 5.00 mg kg⁻¹ Pb en pescado). Se prepararon blancos para cada curva con el fin de ajustar el cero del equipo.

Los criterios de aceptación para la linealidad fueron:

- Coeficiente de determinación (R^2) > 0.995
- Prueba Shapiro-Wilk: $p_{\text{calculado}} > 0.05$, normalidad de los residuales
- Estadístico Durbin-Watson: $DW > 1.5$ y $p_{\text{calculado}} > 0.05$, independencia de los residuales
- Test Breusch-Pagan: $p_{\text{calculado}} > 0.05$, homocedasticidad de los residuales

4.3.1.2. Límites de detección y cuantificación

Por medio del límite de cuantificación (LC) se determinaron las mínimas cantidades de analitos presentes en una muestra que pueden determinarse cuantitativamente con exactitud y precisión, a través del límite de detección (LD) se logró hallar la mínima cantidad detectable de analito en la muestra (107). Los límites se calcularon utilizando 10 blancos y se determinaron según las ecuaciones 1 y 2 por el método de señal ruido (107)

$$LD = 3 \text{ Ruido de fondo} \quad (1)$$

$$LC = 10 \text{ Ruido de fondo} \quad (2)$$

Los criterios de aceptación son:

- $LD \leq 3$ veces Límite máximo permitido por la Comunidad Europea, para Hg, Pb y Cd
- $LC <$ Límite máximo permitido por la Comunidad Europea, para Hg, Pb y Cd

4.3.1.3. Selectividad (Efecto matriz)

Se evaluó la presencia de interferencias, para lo cual se fortificaron las muestras con Hg, Cd y Pb en 2 niveles de concentración (bajo y alto): 0.09 y 0.21 mg kg⁻¹ para Hg; 0.20 y 0.30 mg kg⁻¹ para Cd y 0.80 y 2.00 mg kg⁻¹ para Pb

Se llevaron a cabo las pruebas de t-Student y F- Snedecor para comparar la homogeneidad de las medias y varianzas de la solución patrón con respecto a la muestra fortificadas en cada uno de los

elementos. Para la identificación de los valores atípicos en las muestras fortificadas se realizó a través de la prueba de Grubbs y Dixon.

Para estas pruebas se tuvieron como criterios de aceptación:

- t-Student: $p_{\text{calculado}} > 0.05$, medias homogéneas
- F-Snedecor: $p_{\text{calculado}} > 0.05$, varianzas homogéneas
- Grubbs: $p_{\text{calculado}} > 0.05$, inexistencia de valores atípicos

4.3.1.4. Veracidad

Se analizaron 3 réplicas del material de referencia certificado SRM 1946 (Lake Superior Fish Tissue) para evaluar la calidad de los resultados analíticos. Siguiendo las recomendaciones Guidelines for Standard Method Performance Requirements (105) se contrastaron los porcentajes de recuperación del Apéndice F de la AOAC (108) correspondientes al 80-110%, así como los porcentajes de desviación estándar relativa (%RSD) <11%. Se utilizaron los gráficos individuales de control para monitorear la estabilidad del sistema de análisis y se definieron límites externos e internos de control (3SD), así como los límites externos e internos de advertencia (2SD).

Se tomaron como criterios de aceptación:

- Los valores estuviesen dentro de los límites externos e internos de control (3SD) en los gráficos de control individuales
- % Recuperación: 80 - 110%
- %RSD : <11%

4.3.1.5. Repetibilidad (Precisión)

La repetibilidad se midió en términos de precisión para determinar la variabilidad de los resultados de pruebas independientes obtenidos con el mismo método, por el mismo operador y con el mismo equipo en una serie de análisis sobre la misma muestra (107); se analizaron 10 réplicas de los controles con Hg, Cd y Pb en 3 niveles de concentración (bajo, medio y alto): 0.05; 0.20; 0.30 mg kg⁻¹ para Hg, 0.04; 0.02; 0.05 mg kg⁻¹ para Cd y 0.30; 1.50; 5.00 mg kg⁻¹ para Pb. Se calcularon los porcentajes de recuperación según el Apéndice F de la AOAC (108) los cuales deben estar entre el 80-110% y los %RSD <11%. Se calculó la desviación estándar relativa predicha (PRSD_R) por cada nivel de concentración utilizando la fórmula de Horwitz (3) y el valor HorRat_r (4)

$$PRSD_R = 2C \exp^{-0.15}, \text{ donde } C \text{ se expresa como una fracción de masa} \quad (3)$$

$$HorRat_r = RSD_r / PRSD_R, \text{ donde } RSD_r \text{ es la desviación estándar relativa debido a la repetibilidad} \quad (4)$$

Se tuvo en cuenta para este parámetro que el HorRat_r estuviera por debajo del límite establecido <2.

4.3.1.6. Reproducibilidad

Por medio de este parámetro se estudió la variabilidad de los resultados de pruebas independientes con el mismo método para los elementos y en el mismo equipo por diferentes operadores en

tiempos diferentes (107). El procedimiento se realizó del mismo modo que en el parámetro de Repetibilidad pero utilizando el valor $HorRat_R$ (5), para los diferentes operadores. Utilizando la ecuación (5).

$HorRat_R = RSD_R / PRSD_R$, donde RSD_R es la desviación estándar relativa debido a la reproducibilidad (5)

Se tuvo en cuenta para este parámetro que el $HorRat_R$ estuviera por debajo del límite establecido <2, el % de Recuperación estuviera entre 80 y 110%, los %RSD <11%

4.3.1.7. Incertidumbre

Este parámetro se asoció al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de valores que podrían atribuirse a la medición (101). Se calcula teniendo en cuenta todas las contribuciones durante la validación de acuerdo a la siguiente ecuación (6):

$$U = K \sqrt{u_{cal}^2 + u_{vol}^2 + u_m^2 + u_{trat}^2 + u_{ver}^2} \quad (6)$$

Donde U es la incertidumbre combinada y expandida, K es el factor de cobertura ($K=2$), u_{cal} es la incertidumbre estándar relativa en relación con la curva de calibración, u_{vol} es la incertidumbre estándar relativa en relación con el volumen final, u_m es la incertidumbre estándar relativa en relación con las masas de las muestras, u_{trat} es la incertidumbre estándar relativa en relación al factor de tratamiento de las muestras y u_{ver} es la incertidumbre estándar relativa de la estimación de la veracidad.

4.3.2. Determinación de Hg, Pb y Cd

4.3.2.1. Determinación de Hg

Para la determinación de Hg se realizó de acuerdo a la metodología de la AOAC 977.15 (modificada) (99); se pesó en balanza analítica 1 g de muestra previamente homogenizada, directamente en erlenmeyer en el que se llevó a cabo la digestión. Se agregó 4 ml de HNO_3 , 2 ml de H_2SO_4 y 1 ml de HCl y se llevó a baño maría a 80°C durante 2 horas. Para evitar la liberación de vapores se dejó enfriar durante 1 hora y se transfirió a un balón volumétrico aforado de 50 ml y se completó el volumen con agua desionizada.

El Hg se determinó con una longitud de onda de emisión de 523.652 nm Hg con una velocidad de bombeo de 15 rpm y una presión del nebulizador de 240 kpa.

4.3.2.2. Determinación Pb y Cd

Para la determinación de Cd y Pb se realizó de acuerdo a la metodología de la AOAC 999.11 (modificada) (100), se pesó en balanza analítica 5 g de muestra previamente homogenizada, directamente en erlenmeyer en el que se llevó a cabo la digestión. Se agregó 10 ml de HCl y 5 ml de HNO_3 . El blanco se realizó con la misma cantidad de ácidos que se agregaron a las muestras. Las muestras se llevaron a la plancha de calentamiento a 140°C durante 2 horas. Luego de la digestión se transfirieron a un balón volumétrico aforado de 50 ml, el volumen se completó con agua

desionizada. Para el CRM se utilizó la mitad de las cantidades para la muestra, los ácidos y el volumen final.

Las concentraciones de Cd y Pb se determinaron con una longitud de onda de emisión de 228.802 nm y 405.781 nm, respectivamente, con una velocidad de bombeo de 15 rpm y una presión del nebulizador de 240 kpa.

4.4. Análisis estadístico

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando Statgraphics Centurion XV (Statpoint Inc., USA). Se realizó la evaluación de la normalidad de las variables continuas mediante la prueba Shapiro Wilk, aquellas que no distribuyeron normal se transformaron a logaritmo natural para estabilizar la varianza, con lo cual distribuyeron normal y se pudieron comparar. Luego se aplicó un análisis descriptivo para el contenido de metales pesados en el material de descarte y músculo utilizando en las variables de respuesta de tipo cuantitativo las medidas de tendencia central y de dispersión (media, mediana, rango, desviación estándar) según los sitios de captura, la temporada de recolección, las porciones del cuerpo y el índice de biometría. Con el fin de determinar si existen modelos que permitan describir y explicar la relación que existe entre el contenido de cada uno de los metales (variable dependiente) con los sitios, temporadas, porción del cuerpo e índice de biometría (variables independientes), se ajustó un Modelo Lineal General para todos los metales (valores significativos, $p < 0.05$), se realizó análisis multivariado de cuatro vías (MANOVA) para indicar diferencias significativas en las concentraciones de los metales entre los sitios, temporadas, porción del cuerpo e índice de biometría, posterior a esto se empleó un post-ANOVA Test HSD (Honestly significant difference) de Tukey, para determinar en cuál de los factores hubo diferencias.

4.5. Consideraciones éticas

Los peces se capturaron con los debidos permisos: Aval del Comité de ética para la Experimentación con Animales de la Universidad de Antioquia, Permiso de pesca por Autoridad Nacional de Acuicultura y Pesca, Resolución 601 DE 2012 y Consulta Previa a las Comunidades por el Ministerio del Interior Decreto 1376 DE 2013. Para la captura se tuvo en cuenta la talla comercial determinada por la AUNAP (49 cm de longitud total) (93). Luego de su captura se sumergieron en una solución anestésica para evitar cualquier dolor o sufrimiento durante el sacrificio. Para este estudio se capturaron accidentalmente otro tipo de animales diferentes, cuando esta situación se presentó se realizó la liberación de los organismos vivos mediante la revisión continua de las redes, además por los tamaños de la malla no sufrieron daños que comprometieran su supervivencia.

5. Resultados

5.1. Validación

5.1.1. Linealidad

En la Figura 7 se presentan las curvas de calibración obtenidas para Hg, Cd y Pb con la ecuación de la regresión lineal y el coeficiente correlación para todos los elementos >0.995 .

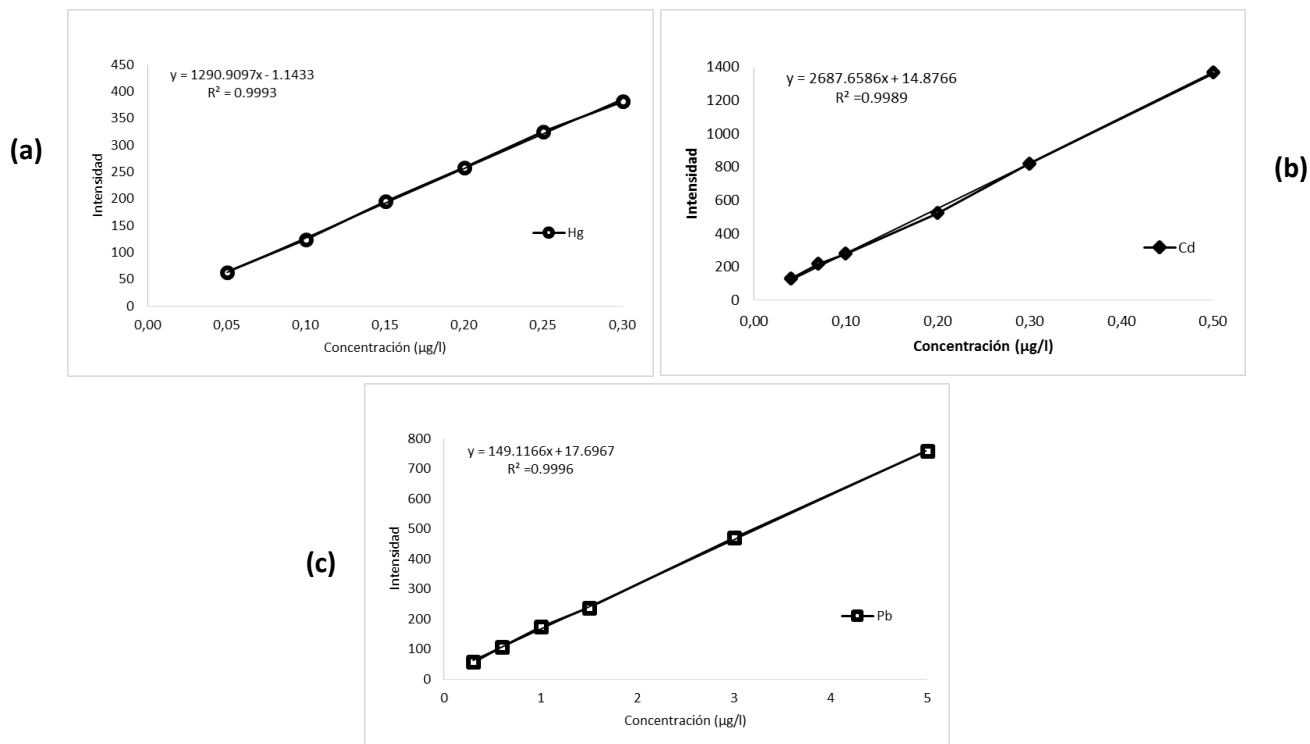


Figura 7. (a) Curva de calibración de Hg. **(b)** Curva de calibración de Cd. **(c)** Curva de calibración de Pb.

Los resultados de los criterios de aceptación se presentan en la Tabla 1, según el coeficiente de determinación (R^2) indica que el modelo ajustado explican para todos los elementos entre el 99.96% y el 99.89% de la variabilidad en Y. Los coeficientes de correlación (R) de los elementos fueron iguales al 0.999 indicando una relación muy fuerte, casi exacta entre las variables.

La independencia de los residuales se determinó a través del estadístico de Durbin-Watson, en los que se encontraron valores significativos ($p_{\text{calculado}} > 0.05$), indica que no hay autocorrelación en los residuos con un nivel de confianza del 95%. La prueba de Shapiro-Wilk se realizó para determinar la normalidad de los residuos, resultando los valores p significativos para todos los elementos, se puede decir que los residuos provienen de una distribución normal. Para determinar si la varianza de los residuos era constante se realizó el test de Breusch-Pagan y dado que el valor p calculado para todos los elementos fue > 0.05 se concluyó que las varianzas eran constantes (homocedasticidad) en todas las concentraciones para cada elemento.

Tabla 1. Resultados R^2 , tests Shapiro-Wilk, Durbin-Watson y Breusch-Pagan

Elemento	Coeficiente de correlación		Test					
			Shapiro-Wilk		Durbin-Watson		Breusch-Pagan	
	Estadístico	R^2	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor
Hg	0.999	0.999	0.946	0.730	2.21	0.35	1.07	0.30
Cd	0.999	0.999	0.881	0.270	1.61	0.11	0.06	0.81
Pb	0.999	0.999	0.928	0.569	2.45	0.51	1.59	0.21

5.1.2. Límites de detección y cuantificación

En la Tabla 2 se encuentran los límites de cuantificación y de detección para cada elemento en el que se utilizó el método de señal ruido

Tabla 2. Límites de detección y cuantificación para Hg, Cd y Pb

Límites (mg kg ⁻¹)	Hg	Cd	Pb
LD	0.010	0.011	0.074
LC	0.034	0.038	0.247

5.1.3. Selectividad (Efecto matriz)

En la Tabla 3 se muestran los resultados de las pruebas de t-Student, F- Snedecor y Grubbs para cada uno de los elementos. El análisis no mostró diferencias entre los valores obtenidos a partir de las soluciones estándar y las muestras fortificadas, confirmándose que no hay efecto matriz y el resultado es satisfactorio con cada uno de los criterios en los que se demuestra la homogeneidad de las medias y las varianzas según los tests t-Student y F-Snedecor. No se encontraron valores atípicos para ningún elemento que se confirma por el test de Grubbs y Dixon.

Tabla 3. Resultados t-Student, F- Snedecor y Grubbs para Hg, Cd y Pb

Elemento	Prueba					
	t-Student		F- Snedecor		Grubbs	
	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor	Estadístico	p-valor
Hg	0.55	0.59	1.17	0.75	2.24	0.29
Cd	-0.02	0.99	1.14	0.77	1.54	1.0
Pb	-0.27	0.79	0.89	0.80	1.22	1.0

5.1.4. Veracidad

Los resultados para el CRM SRM 1946 se describen en la Tabla 4 medidos por un MP-AES, mostrando que los porcentajes de recuperación cumplió el criterio de recuperación entre 80 y 110%, y el %RSD < 11 de acuerdo Guidelines for Standard Method Performance Requirements (105).

En la Figura 8 se representan los gráficos de control con los valores del CRM. Se puede observar que los valores no superan los límites de control que corresponden a tres veces la desviación estándar patrón (3 DE).

Tabla 4. Resultados SRM 1946 ± Desviación Estándar, % Recuperación y % RSD para Hg y Pb

Elemento	SRM 1946 Valor certificado (mg kg ⁻¹)	Valor encontrado ± DE (mg kg ⁻¹)	Recuperación (%)	RSD (%)
Hg	0.433 ± 0.009	0.430 ± 0.012	99.33	2.87
Pb	0.7 ^a	0.679 ± 0.041	96.95	6.02

^a El valor no contiene incertidumbre debido a no hay suficiente información para evaluar adecuadamente la incertidumbre asociada a este valor (109).

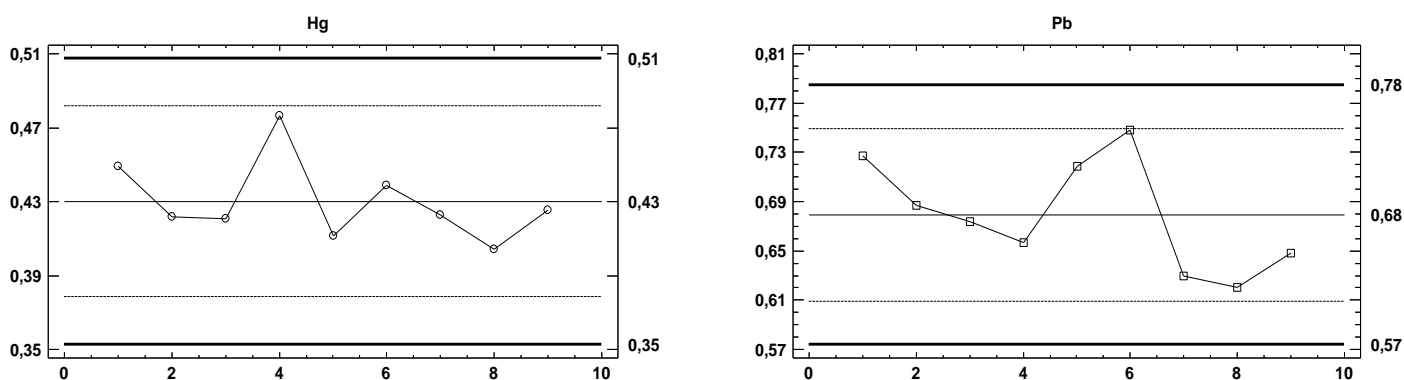


Figura 8. Gráficos de control del SRM 1946 para cada uno de los elementos

— Media; — 3DE Límites de Control; - - - 2DE Límites externos e internos de advertencias

5.1.5. Repetibilidad y reproducibilidad

Como se presenta en la Tabla 5, ambos valores RSD_r y RSD_R fueron inferiores a los calculados por la ecuación de Horwitz, los cuales cumplen con los criterios para un $HorRat < 2$, indicando que el método tiene valores aceptables de repetibilidad y reproducibilidad.

Tabla 5. Resultados para cada elemento en cada uno de sus tres niveles de concentración, medidos para cada operador

Elemento	Nivel de fortificación (mg kg ⁻¹)	Parámetro	Operador 1	Operador 2	HorRat _R
Hg	0.05	Media ± DE	0.047 ± 0.007	0.050 ± 0.006	0.522
		RSD (%) ^a	14.325	11.667	
		HorRat _r	0.575	0.469	
	0.2	Media ± DE	0.188 ± 0.019	0.174 ± 0.019	0.521
		RSD (%) ^a	10.333	10.760	
		HorRat _r	0.511	0.532	
	0.3	Media ± DE	0.312 ± 0.024	0.2850.017	0.357
		RSD (%) ^a	7.710	5.872	
		HorRat _r	0.405	0.309	
Cd	0.04	Media ± DE	0.037 ± 0.004	0.042 ± 0.002	0.326
		RSD (%) ^a	11.908	4.891	
		HorRat _r	0.463	0.190	
	0.2	Media ± DE	0.197 ± 0.015	0.214 ± 0.014	0.357
		RSD (%) ^a	7.683	6.765	
		HorRat _r	0.380	0.335	
	0.5	Media ± DE	0.476 ± 0.036	0.511 ± 0.026	0.357
		RSD (%) ^a	7.552	5.031	
		HorRat _r	0.428	0.285	
Pb	0.3	Media ± DE	0.302 ± 0.042	0.300 ± 0.029	0.624
		RSD (%) ^a	13.927	9.818	
		HorRat _r	0.732	0.516	
	1.5	Media ± DE	1.485 ± 0.110	1.481 ± 0.165	0.621
		RSD (%) ^a	7.437	11.118	
		HorRat _r	0.497	0.744	
	5	Media ± DE	5.089 ± 0.260	5.005 ± 0.312	0.455
		RSD (%) ^a	5.111	6.236	
		HorRat _r	0.410	0.500	

^a Desviación Estándar Relativa (RSD) bajo condiciones de repetibilidad (RSD_r); RSD bajo condiciones de reproducibilidad Intra-laboratorio (RSD_R)

5.1.6. Incertidumbre

En la Tabla 6 se describe para cada metal el porcentaje de las incertidumbres correspondientes a cada causa, y por último la incertidumbre expandida para cada metal con respecto al valor a reportar.

La causa de incertidumbre que dominó para todos los metales se debe al tratamiento de la muestra, debido al sistema abierto en el que se realizan las digestiones, sin embargo para cada una de las causas de incertidumbre cumplen con los criterios de los métodos de análisis descritos en la Directiva 2009/90/CE, < 50% (110)

Tabla 6. Resultados incertidumbre combinada y expandida, y causas de incertidumbre para cada metal

Causas incertidumbre	Hg (%)	Cd (%)	Pb (%)
u_{cal}	10.5	9.9	6.4
u_{vol}	0	0	0
u_m	5.9	0.5	0.5
u_{trat}	13.7	11.9	13.5
u_{ver}	2.6	-	6
(%)U (k=2)	37	31	32

5.2. Características biométricas

Los peces capturados corresponden a los sitios de Bocas del Roto, Bahía Candelaria, Bocas del Atrato y Bahía Marirríó en donde todas las muestras cumplieron con los lineamientos dispuestos por la AUNAP para la talla media de captura por encima de los 49 cm de longitud total (93) como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Biometría promedio de Jurel (*Caranx hippos*) correspondiente a los sitios de captura

Sitio Captura	Peso±DE (g)	Longitud Total±DE (cm)	Altura±DE (cm)
Bocas del Roto	7466.667±632.456	88.333±6.104	25.167±0.632
Bahía Candelaria	7495.000±498.377	94.200±2.441	25.200±1.095
Bocas del Atrato	6840.000±864.471	87.220±5.166	23.700±1.919
Bahía Marirríó	7540.000±483.949	87.860±1.379	25.600±0.747

El peso, la longitud total y la altura, pueden incidir en los contenidos de los metales pesados en el Jurel (*Caranx hippos*), sin embargo como estas variables están correlacionadas se realizó una validación del supuesto de independencia de estas a través del cálculo de la matriz de correlaciones que evalúa la fuerza de la relación lineal entre pares de variables. En la Tabla 8 se presenta la matriz de correlaciones. Como las variables Peso-Longitud total y Peso-Alto tienen una relación lineal fuerte, no se cumple el supuesto de independencia ya que estas variables están correlacionadas. Para solucionar esta situación se realizó el método de reducción de dimensión Análisis Factorial, que permite encontrar factores subyacentes que generan las variables correlacionadas. El resultado del

Análisis Factorial se muestra en la Tabla 9, donde se observa la generación de un solo factor subyacente o variable latente a partir de las tres variables, con el fin de darle interpretabilidad al Factor 1 se le denominará Índice de Biometría ya que las tres variables son de este tipo. Este Índice explica 99.774% de la variabilidad en los datos originales, descrito en la ecuación 1, donde se observa que el Peso tiene la mayor carga, seguido por la Longitud total y por último el Alto.

$$\text{Índice Biometría} = 1.17428 * \text{Peso} + 0.490607 * \text{Longitud} + 0.34098 * \text{Alto} \quad (1)$$

Tabla 8. Matriz de correlaciones para Peso, Longitud total y Altura

	Peso	Longitud total	Alto
Peso	1		
Longitud total	0.5662	1	
Alto	0.3818	0.0916	1

Tabla 9. Análisis Factorial

Factor	Eigenvalor	Porcentaje de Varianza explicada por el Factor	Porcentaje de Varianza Acumulada
1	1.73591	99.774	99.774
2	0.00392928	0.226	100.000
3	0.0	0.000	100.000

5.3. Determinación de Hg, Pb y Cd

Análisis preliminar. Inicialmente se definió realizar el análisis en músculo y en las fracciones no comestibles del pescado denominadas material de descarte que reunían las porciones de cabeza, branquias, vísceras, aletas y cola. Las muestras fueron obtenidas en la primera temporada de captura (invierno) y en 3 sitios de captura (Bahía Candelaria, Bocas del Atrato y Bahía Marirrí) Tabla 10.

Tabla 10. Concentración de Hg, Pb y Cd (Análisis preliminar)

Sitio	Porción del cuerpo	Hg	Pb	Cd
Bahía Candelaria	Músculo	4.937±0.577	1.494±0.048	N.D
	Material descarte	0.940±0.007	0.870±0.006	N.D
Bocas del Atrato	Músculo	0.940±0.007	0.931±0.026	N.D
	Material descarte	0.719±0.109	1.019±0.044	0.111±0.004
Bahía Marirrí	Músculo	0.714±0.046	0.929±0.098	N.D
	Material descarte	0.362±0.011	0.961±0.038	N.D

Todos los valores se expresan en ($\bar{x} \pm DE$) mg Kg⁻¹ base húmeda

DE: Desviación estándar

N.D: No detectable (Cd < 0.011 mg Kg⁻¹)

La tabla anterior mostró una mayor concentración en músculo que en material de descarte para Hg, lo cual estaba en contra de la evidencia científica (46,49,111–113) que afirmaba una tendencia

significativamente mayor de acumulación para la mayoría de los metales en vísceras y menores proporciones en músculo.

Considerando que los resultados preliminares indicaron lo contrario a las evidencias científicas, posiblemente por la dilución del contenido de metales en todo el material de descarte, se decidió realizar un ajuste metodológico en el que se evaluó el contenido Hg, Pb y Cd por separado en cada una de las fracciones del material de descarte: Cabeza-branquias, Vísceras y Aletas-cola, en el sitio faltante (Bocas del Roto) de la época de invierno y en las dos épocas del año faltantes (transición y verano), para cada uno de los cuatro sitios. Y así poder definir con mayor claridad si era posible utilizar algunas de las fracciones del material de descarte en la elaboración de ensilaje o harina.

Análisis discriminado. Una comparación entre la concentración de los metales pesados (Hg, Pb y Cd) entre músculo, vísceras, cabeza-branquias y aletas-cola de los peces recolectados en los 4 sitios (Bocas del Roto, Bahía Candelaria, Bocas del Atrato y Bahía Marirrí) en las 3 temporadas (invierno, transición y verano) se presentan en las Tablas 11-13.

5.3.1. Mercurio (Hg)

El rango de concentraciones para este metal fue de 0.059 - 7.019 mg Kg⁻¹. La porción del cuerpo que tiende a acumular mayores cantidades es el músculo (6.307±0.675 mg Kg⁻¹) y menor las Aletas-cola (0.125±0.053 mg Kg⁻¹), los contenidos de este metal exhibieron diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) entre todas las porciones del cuerpo, como se observa en la tabla 11, con el siguiente comportamiento de manera decreciente según la porción del cuerpo: músculo > vísceras ≥ cabeza-branquias > aletas-cola, como se observa claramente en la Figura 9. Las concentraciones de Hg en músculo, vísceras incluso en el material de descarte cuando inicialmente se consideró combinado, superan los límites máximos permitidos de 0.5 mg kg⁻¹ peso fresco. En cuanto al sitio las concentraciones encontradas en Bahía Marirrí y Bocas del Roto eran similares y se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre todos los sitios (Tabla 11) con el siguiente comportamiento de manera decreciente: Bahía Candelaria > Bahía Marirrí ≥ Bocas del Roto > Bocas del Atrato. Además se encontró diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) para cada una de las temporadas de la recolección de las muestras (Tabla 11), siendo verano la temporada con los niveles más altos para este metal, seguido por invierno y finalmente transición.

De acuerdo a la Tabla 12, el índice de biometría influye en las diferentes concentraciones de Hg, lo cual indica que a mayor índice de biometría hay mayor concentración de Hg en los peces.

En resumen, aquí se destaca que el mayor contenido de Hg se encontró en el músculo y las vísceras, porciones en las cuales se superan los límites máximos permitidos y a mayor índice de biometría del pez es mayor el contenido de Hg, respecto a las condiciones del medio ambiente se encontró que la concentración de Hg varió con el sitio (mayor contenido en Bahía Candelaria) y la temporada de captura (mayor contenido en verano).

Tabla 11. Concentración de Hg

Sitio	Porción del cuerpo	Invierno *	Transición †	Verano ‡
Bahía Candelaria ^A	Músculo	4.937±0.577 ^a	4.003±0.315 ^a	4.377±0.185 ^a
	Material descarte	0.940±0.007 ^b	-	-
	Vísceras	-	0.855±0.012 ^c	1.179±0.012 ^c
	Cabeza-Branquias	-	0.473±0.011 ^d	0.406±0.015 ^d
	Aletas-cola	-	0.129±0.008 ^e	0.161±0.018 ^e
Bahía Marirríó ^B	Músculo	0.714±0.046 ^a	0.967±0.098 ^a	6.307±0.675 ^a
	Material descarte	0.362±0.011 ^b	-	-
	Vísceras	-	0.204±0.005 ^c	1.682±0.107 ^c
	Cabeza-Branquias	-	0.229±0.011 ^d	0.445±0.029 ^d
	Aletas-cola	-	N.D	0.189±0.013 ^e
Bocas del Roto ^B	Músculo	0.726±0.113 ^a	3.451±0.645 ^a	0.724±0.186 ^a
	Vísceras	0.181±0.008 ^b	1.843±0.054 ^b	0.475±0.009 ^b
	Cabeza-Branquias	0.338±0.159 ^d	0.463±0.013 ^d	0.172±0.012 ^d
	Aletas-cola	0.194±0.200 ^e	0.154±0.012 ^e	0.116±0.016 ^e
Bocas del Atrato ^C	Músculo	0.940±0.007 ^a	0.900±0.051 ^a	1.493±0.047 ^a
	Material descarte	0.719±0.109 ^b	-	-
	Vísceras	-	0.393±0.004 ^c	0.463±0.025 ^c
	Cabeza-Branquias	-	0.129±0.011 ^d	0.313±0.006 ^d
	Aletas-cola	-	0.063±0.004 ^e	0.071±0.012 ^e

Todos los valores se expresan en ($\bar{x} \pm DE$) mg Kg⁻¹ base húmeda

DE: Desviación estándar

N.D: No detectable (Hg < 0.010 mg Kg⁻¹)

p < 0.05, post-ANOVA Test HSD de Tukey

Letras capitales indican diferencias significativas entre los sitios

Letras minúsculas indican diferencias significativas entre las porciones del cuerpo

Símbolos diferentes indican diferencias significativas entre las temporadas

Tabla 12. Variaciones entre en el contenido de Hg entre Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría, en Jurel (*Caranx hippos*)

Metal	Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-p*
Mercurio R ² =92.3639 %	Temporadas	6.3150	2	3.1575	10.42	0.0001
	Sitios	18.4015	3	6.1338	20.25	0.0000
	Porción Cuerpo	119.3210	4	29.8303	98.49	0.0000
	Índice Biometría	2.6270	1	2.6267	8.67	0.0039
	Residuo	34.8313	115	0.3029		

*p < 0.05, para Anova de cuatro vías (Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría)

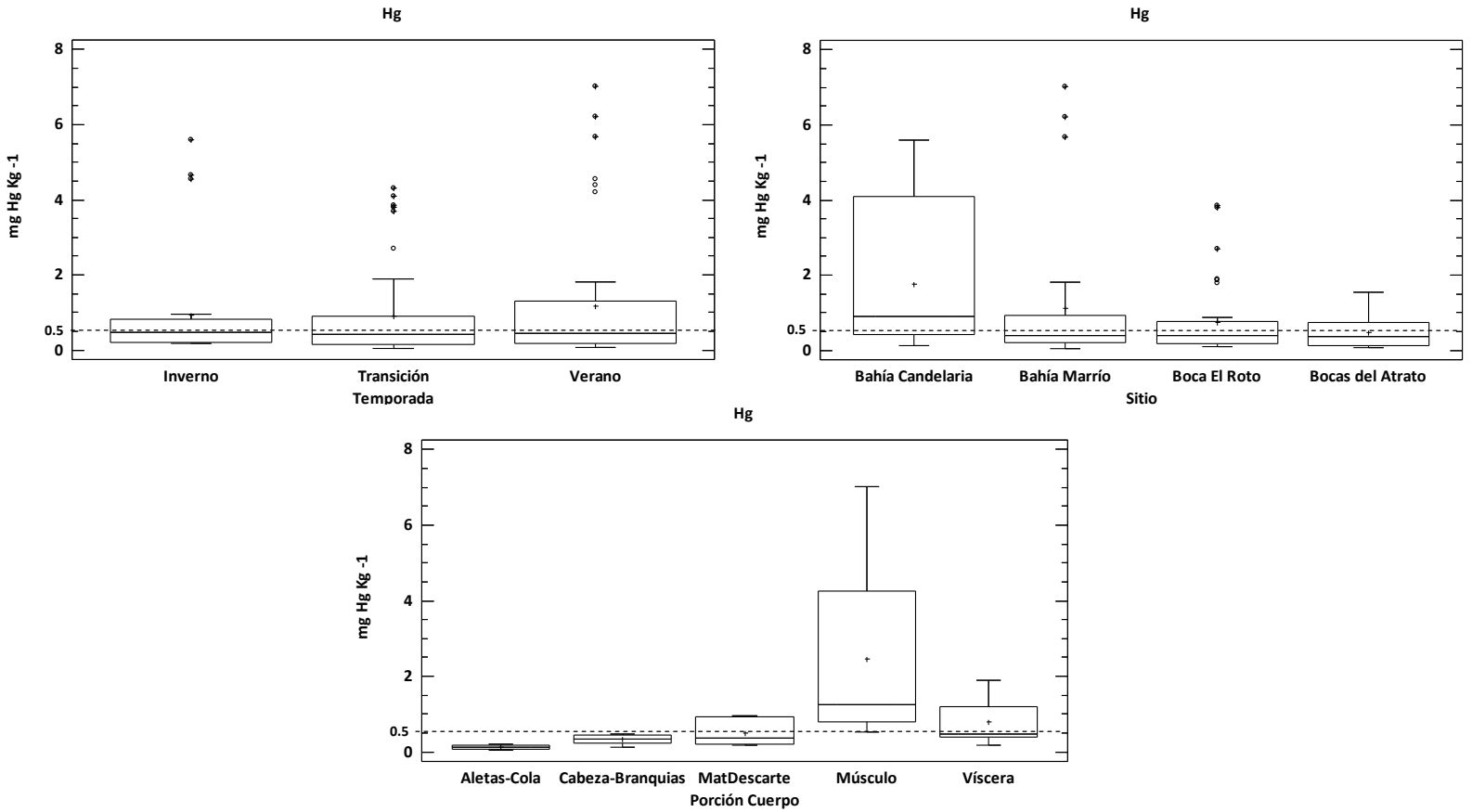


Figura 9. Comparación de los niveles de Hg para cada sitio de captura, porción de cuerpo y temporada.

Las líneas de puntos horizontales marcan límites máximos permitidos por la Resolución Colombiana para consumo humano.

5.3.2. Plomo (Pb)

Las concentraciones de Pb se encontraron en un rango de 0.667 – 23.378 mg Kg⁻¹, donde las aletas-cola reportaron los contenidos más altos (19.352 ± 6.976 mg Kg⁻¹); se encontró diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) en todas las porciones del cuerpo, excepto entre aletas y cabeza (Tabla 13), las concentraciones de Pb tuvieron el siguiente orden según las partes del cuerpo de manera decreciente: aletas-cola > cabeza-branquias > vísceras > músculo. Como se observa en la Figura 10, todos los valores para todas las porciones del cuerpo estaban por encima de los límites máximos permitidos de 0.3 mg kg⁻¹ peso fresco. En cuanto a los sitios se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre Bahía Candelaria y Boca del Roto; Bahía Marirrío y Boca del Roto (Tabla 13), con el siguiente comportamiento de manera decreciente: Bahía Candelaria ≥ Bahía Marirrío ≥ Bocas del Atrato ≥ Bocas del Roto. Se encontró diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) para la época de invierno respecto a las otras épocas, teniendo mayores concentraciones en transición y en menor proporción invierno (Tabla 13).

De acuerdo a la Tabla 14, el índice de biometría influye en las diferentes concentraciones de Pb, lo que indica que a mayor índice de biometría hay mayor concentración de Pb en los peces.

En resumen aquí se destaca que: el mayor contenido de Pb se encontró en aletas-cola y cabeza-branquias, sin embargo todas las porciones analizadas contienen Pb por encima de los límites máximos permitidos y a mayor índice de biometría del pez es mayor el contenido de Pb, respecto a las condiciones del medio ambiente se encontró que la concentración de Pb varió con el sitio (mayor contenido en Bahía Candelaria) y la temporada de captura (mayor contenido en transición y verano).

Tabla 13. Concentración de Pb

Sitio	Porción del cuerpo	Invierno *	Transición †	Verano †
Bahía Candelaria ^A	Músculo	1.494±0.048 ^a	1.304±0.030 ^a	1.285±0.024 ^a
	Material descarte	0.870±0.006 ^a	-	-
	Vísceras	-	8.866±0.274 ^b	7.849±0.161 ^b
	Cabeza-Branquias	-	14.616±0.552 ^c	13.668±1.988 ^c
	Aletas-cola	-	22.962±0.348 ^c	21.818±0.230 ^c
Bahía Marirrí ^B	Músculo	0.929±0.098 ^a	2.794±0.120 ^a	1.856±0.030 ^a
	Material descarte	0.961±0.038 ^a	-	-
	Vísceras	-	9.199±0.244 ^b	6.293±0.635 ^b
	Cabeza-Branquias	-	16.360±0.685 ^c	13.578±0.380 ^c
	Aletas-cola	-	22.719±0.584 ^c	20.019±0.604 ^c
Bocas del Atrato ^{BC}	Músculo	0.931±0.026 ^a	1.141±0.036 ^a	1.220±0.018 ^a
	Material descarte	1.019±0.044 ^a	-	-
	Vísceras	-	8.253±0.222 ^b	9.313±0.408 ^b
	Cabeza-Branquias	-	14.586±0.481 ^c	15.513±0.791 ^c
	Aletas-cola	-	23.106±0.109 ^c	22.100±0.215 ^c
Bocas del Roto ^C	Músculo	0.950±0.047 ^a	0.834±0.024 ^a	0.845±0.018 ^a
	Vísceras	0.915±0.001 ^b	9.480±0.0610 ^b	10.362±0.073 ^b
	Cabeza-Branquias	0.712±0.050 ^c	16.490±0.202 ^c	14.479±0.448 ^c
	Aletas-cola	N.D	21.659±0.668 ^c	19.484±0.218 ^c

Todos los valores se expresan en ($\bar{x} \pm DE$) mg Kg⁻¹ base húmeda

DE: Desviación estándar

N.D: No detectable (Pb < 0.074mg Kg⁻¹)

p < 0.05, post-ANOVA Test HSD de Tukey

Letras capitales indican diferencias significativas entre los sitios

Letras minúsculas indican diferencias significativas entre las porciones del cuerpo

Símbolos diferentes indican diferencias significativas entre las temporadas

Tabla 14. Variaciones entre en el contenido de Pb entre Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría, en Jurel (*Caranx hippos*)

Metal	Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Plomo R ² =90.0956 %	Temporada	31.4290	2	15.7145	48.58	0.0000
	Sitio	6.8030	3	2.2677	7.01	0.0002
	Porción Cuerpo	82.1004	4	20.5251	63.46	0.0000
	Índice Biometría	2.7265	1	2.7265	8.43	0.0044
	Residuo	37.1967	115	0.3235		

*p < 0.05, para Anova de cuatro vías (Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría)

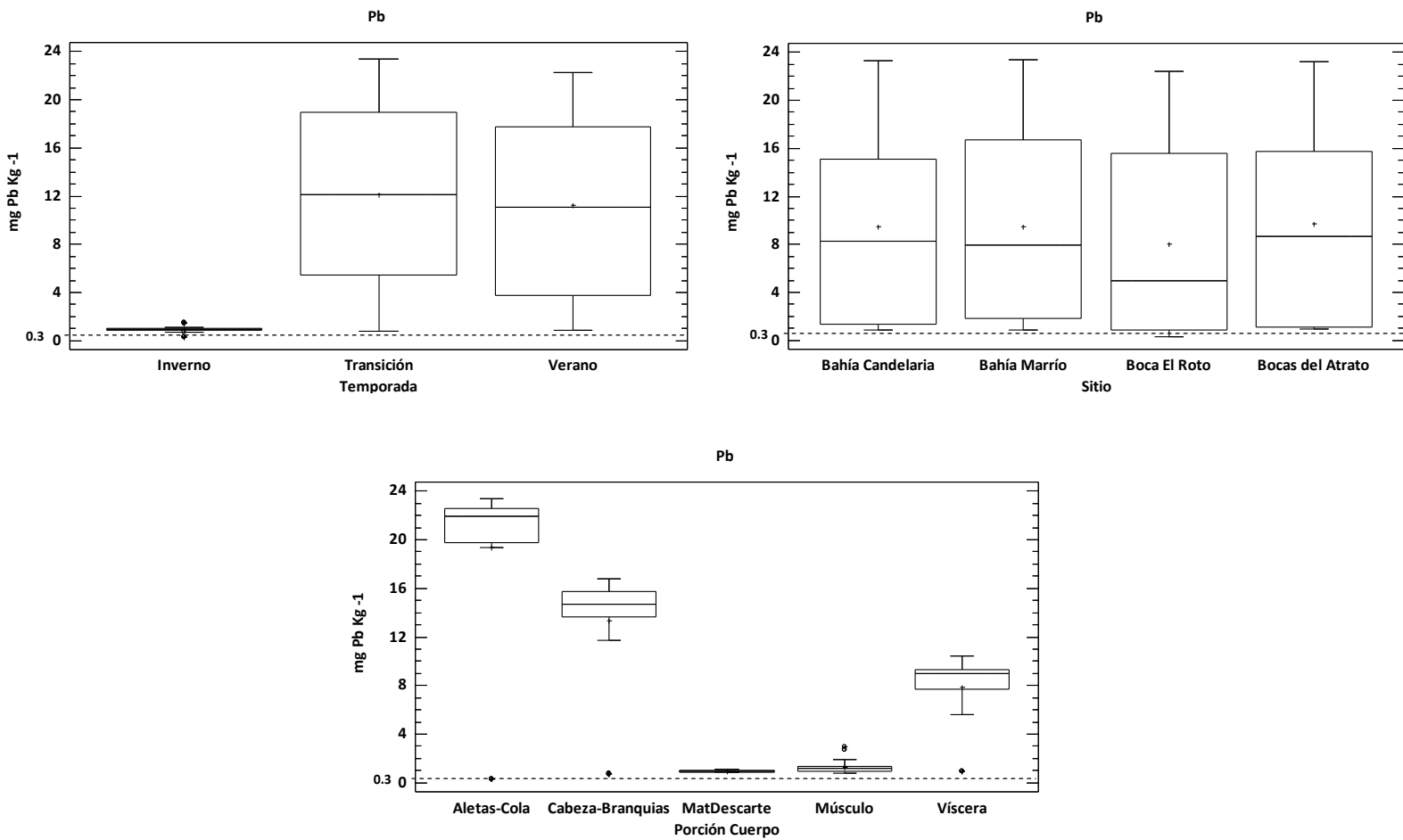


Figura 10. Comparación de los niveles de Pb para cada sitio de captura, porción de cuerpo y temporada.

Las líneas de puntos horizontales marcan límites máximos permitidos por la Resolución Colombiana para consumo humano.

5.3.3. Cadmio (Cd)

Los contenidos de Cd en el Jurel variaron entre 0.042 – 0.174 mg Kg⁻¹, las mayores concentraciones se encontraron en vísceras (0.102 ± 0.037 mg Kg⁻¹), como se aprecia en la Figura 11. Los contenidos para este metal presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) (Tabla 15), con mayor contenido en vísceras que en aletas-cola como se observa en la Figura 11. Las concentraciones de Cd en vísceras, aletas- cola incluso el material de descarte cuando inicialmente se consideró combinado, superaron los límites máximos permitidos de 0.05 mg kg⁻¹ peso fresco. Como se aprecia en la tabla 15 no hubo diferencias estadísticamente significativas ($p = 0.2189$) para los sitios de captura. En cuanto a las diferencias en las temporadas se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre invierno y transición (Tabla 15), donde las mayores concentraciones correspondieron a la época de invierno, seguido por verano y en menores concentraciones para transición.

Como se evalúa en la Tabla 16, el índice de biometría ($p = 0.1394$) no tiene influencia en las diferentes concentraciones para cadmio.

En resumen, aquí se destaca que el Cd solo se detectó en vísceras y aletas-cola, en ambas porciones las concentraciones de Cd superan los límites permitidos sin influencia del índice de biometría ni del sitio de captura. Respecto a las condiciones del medio ambiente se encontró que la concentración de Cd fue mayor en época de invierno

Tabla 15. Concentración de Cd

Sitio	Porción del cuerpo	Invierno *	Transición †	Verano *†
Bocas del Roto	Músculo	N.D	N.D	N.D
	Vísceras	0.166±0.007 ^c	0.102±0.005 ^c	0.094±0.010 ^c
	Cabeza-Branquias	N.D	N.D	N.D
	Aletas-cola	0.141±0.008 ^e	0.058±0.005 ^e	0.053±0.007 ^e
Bahía Candelaria	Músculo	N.D	N.D	N.D
	Material descarte	N.D	-	-
	Vísceras	-	N.D	0.129±0.011 ^c
	Cabeza-Branquias	-	N.D	N.D
	Aletas-cola	-	0.058±0.007 ^e	0.053±0.005 ^e
Bocas del Atrato	Músculo	N.D	N.D	N.D
	Material descarte	0.111±0.004 ^b	-	-
	Vísceras	-	0.088±0.004 ^c	0.107±0.014 ^c
	Cabeza-Branquias	-	N.D	N.D
	Aletas-cola	-	0.056±0.004 ^e	0.043±0.004 ^e
Bahía Marirrí	Músculo	N.D	0.054±0.011 ^a	N.D
	Material descarte	N.D	-	-
	Vísceras	-	0.061±0.013 ^c	0.219±0.003 ^c
	Cabeza-Branquias	-	N.D	N.D
	Aletas-cola	-	0.060±0.05 ^e	0.054±0.003 ^e

Todos los valores se expresan en ($\bar{x} \pm DE$) mg Kg⁻¹ base húmeda

DE: Desviación estándar

N.D: No detectable (Cd < 0.011 mg Kg⁻¹)

p < 0.05, post-ANOVA Test HSD de Tukey

Letras minúsculas indican diferencias significativas entre las porciones del cuerpo

Símbolos diferentes indican diferencias significativas entre las temporadas

Tabla 16. Variaciones entre en el contenido de Cd entre Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría, en Jurel (*Caranx hippos*)

Metal	Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Cadmio R ² = 77.6861 %	Temporada	0.5867	2	0.2934	4.17	0.0179
	Porción Cuerpo	14.3105	4	3.5776	50.81	0.0000
	Sitio	0.3164	3	0.1055	1.50	0.2189*
	Índice Biometría	0.1560	1	0.1560	2.22	0.1394*
	Residuo	8.0973	115	0.0704		

p < 0.05, para Anova de cuatro vías (Temporadas, Sitios, Porción del cuerpo e Índice de Biometría)

* Indica factor no significativo

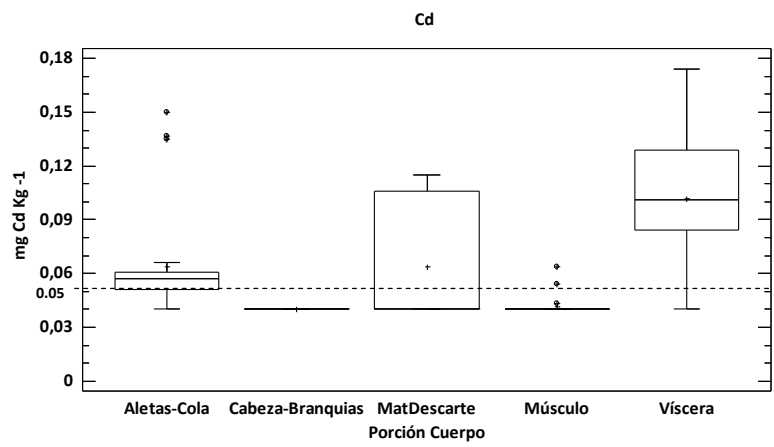
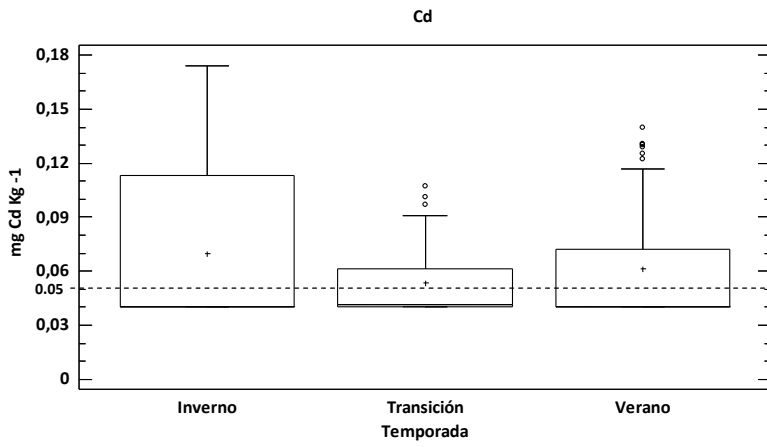


Figura 11. Comparación de los niveles de Cd para cada porción de cuerpo y temporada. Las líneas de puntos horizontales marcan límites máximos permitidos por la Resolución Colombiana para consumo humano.

6. Discusión

Mercurio (Hg)

Las mayores concentraciones para Hg se encontraron en el músculo ($2. \pm 2.001 \text{ mg Kg}^{-1}$) seguido por vísceras ($0.808 \pm 0.602 \text{ mg Kg}^{-1}$), estos resultados coinciden con los reportes de otros estudios (6,17,45,50,114–116), ver Tabla 17. Estas variaciones en las concentraciones de Hg en músculo pueden ser resultado, en menor o mayor grado de la variabilidad biológica (edad, tamaño, fisiología, dieta), las influencias geológicas (sedimentos), variabilidad química (calidad del agua y biogeoquímica del Hg), variabilidad física (temperatura del agua), la forma en la que el MeHg es procesado o almacenado por determinadas especies de peces, los hábitos alimenticios, patrones de natación, contenido de metales en los alimentos y de otras influencias, como la época y las precipitaciones atmosféricas (46,114,115). En este caso las concentraciones de Hg fueron más altas en músculo comparadas con vísceras, es posible que las altas concentraciones en músculo reflejan una ingesta de Hg en períodos de tiempos prolongados (50,117), además los peces de este estudio son depredadores con un alto contenido de grasa intramuscular (118) lo que los hace propensos a acumular mayores cantidades de Hg en este tejido. Para este estudio las concentraciones de Hg en todas las partes del cuerpo fueron superiores a los valores reportados por otros investigadores, ver Tabla 17, sin embargo se encuentran cercanos a los valores reportados por Andreji et al en *Perca fluviatili* (119). Otro de los factores que puede incidir en las altas concentraciones de Hg probablemente es la contaminación del agua, principalmente por la intensa actividad minera, además de las descargas de residuos agrícolas, municipales o residenciales, cuyos desechos son transportados inadecuadamente a los sistemas de drenaje y por el aire (3–9). Para este metal las concentraciones en porciones de músculo, vísceras y material de descarte superan hasta 14, 4 y 2 veces los límites máximos permitidos de 0.5 mg Kg^{-1} , por tanto podría ser un riesgo para la salud teniendo en cuenta que la principal ingesta de Hg se da por el consumo de pescado contaminado, por este motivo sería aconsejable controlar la ingesta de Hg mediante la reducción de las porciones comestibles, en particular para mujeres gestantes, niños y adultos mayores, los cuales son más sensibles a la exposición de este metal.

De acuerdo a recientes investigaciones las mayores acumulaciones para Hg corresponden a épocas secas (verano – transición) (120), uno de los posibles factores se debe a que en épocas secas hay cambios fisicoquímicos en el agua y las variables biológicas, columna de agua reducida y un notable incremento de la actividad minera en Colombia (121,122), siendo esta última la responsable del aumento de Hg en las aguas por los diferentes procesos de la minería (121–124), no hay reportes recientes sobre los niveles de este metal en las aguas de Antioquia, sin embargo hay un último diagnóstico en el 2008 en el que se reportó el valor promedio más alto durante siete años consecutivos de muestreo en agua de $9.29 \mu\text{g/L}$, concentración por encima de los criterios de calidad que establece la legislación de referencia, para la existencia y permanencia de mercurio en aguas correspondiente a $0.1 \mu\text{g/L}$ (125).

Las mayores concentraciones se hallaron en Bahía Candelaria, seguido por Bahía Marirrí y con las menores concentraciones Bocas del Roto y Bocas del Atrato, Las mayores concentraciones (hasta de 4 veces más) de contaminación por metales pesados están asociadas a las Bahías, debido a que

son sistemas de aguas calmas y sus características hidrodinámicas no permiten que los metales allí presentes se disuelvan, mezclen o circulen con la misma rapidez que en las Bocas, donde el agua fluye continuamente distribuyendo el caudal de los ríos (126).

Las concentraciones de Hg para el estudio tienen una correlación positiva con el índice de biometría, las cuales presentan resultados similares con otras investigaciones (6,17,43,50,118,124,127,128), ver Tabla 17. A mayores longitudes, alturas y pesos, los peces tienden a concentrar mayores cantidades de Hg, teniendo una dependencia directa entre la acumulación y la longitud de la cadena alimentaria propios de los procesos de bioacumulación y biomagnificación (17,46). Las mayores correlaciones entre las concentraciones de Hg se encuentran principalmente por la longitud de los peces, ya que la longitud no disminuye con el tiempo, mientras que el peso puede variar(129).

Plomo (Pb)

Los peces de este estudio tienden a acumular mayores cantidades de Pb en las aletas-colas ($19.3519 \pm 6.977 \text{ mg Kg}^{-1}$) y cabeza-branquias ($13.333 \pm 4.705 \text{ mg Kg}^{-1}$), siendo las branquias la principal vía de intercambio de iones de metales pesados con el agua, ya que poseen mayor superficie de contacto que facilita la rápida difusión de este. Otros autores sugieren que el Pb se acumula en partes óseas como branquias, espina dorsal, aletas y cola por las elevadas concentraciones del Pb en el agua y no por los hábitos alimenticios (6,46,117), ver Tabla 17. Algunos autores afirman que los niveles de Pb en los peces son el reflejo de las concentraciones de este metal en el agua en donde vive el pez, debido a que ellos están en contacto directo con el agua (112,130). El presente estudio requiere especial atención ya que las concentraciones de Pb en todas las partes del cuerpo superan hasta 78 veces los límites máximos permitidos de 0.3 mg Kg^{-1} ; éstas son comparables con otras investigaciones (16,62,65,131), ver Tabla 17, teniendo concentraciones similares.

De acuerdo a recientes investigaciones los metales que presentan una mayor acumulación en épocas secas (verano – transición) se registran para Hg y Pb (120). En donde se reportaron para este estudio concentraciones de hasta 13 veces más contenido de Pb en épocas secas comparado con épocas de lluvias, estos niveles de Pb en el Jurel son correspondientes a los más altos niveles en aguas del Golfo de Urabá para esta misma época, reportadas por el INVEMAR con un promedio de $11.5 \mu\text{g/L}$ (3). Los mayores niveles de estos metales en épocas secas puede ser resultado de las dinámicas contrarias a las épocas de lluvias en donde hay un aumento del agua debido a la inundación de los ríos creando un incremento de sus corrientes, dando lugar a la mezcla de aguas contaminadas y no contaminadas, lo que proporciona dilución más acelerada de los metales que se encuentran en estas aguas (10,14,131).

El Pb al igual que el Hg presentó similares comportamientos de concentración según los sitios de captura, en donde las Bahías Marirrí y Candelaria tuvieron las mayores concentraciones y las menores concentraciones se encontraron en Bocas del Atrato seguido por Bocas del Roto. Así mismo las mayores concentraciones para este metal se asocian principalmente a las Bahías, en donde sus características geográficas permiten la entrada al mar formando sistemas de aguas calmas y por sus características hidrodinámicas no permiten que los metales allí presentes se disuelvan, mezclen o

circulen con la misma rapidez que en las Bocas, en donde el agua fluye continuamente distribuyendo el caudal de los ríos (126), lo cual explicaría los comportamientos de acumulación en este estudio asociados a las Bahías tanto para Hg y Pb.

Para este estudio el análisis de la correlación fue positiva entre las concentraciones de Pb y el índice de Biometría, teniendo una dependencia directa entre la acumulación de Pb y la longitud, la altura y el peso del pez (17,46), en el que los hábitos alimenticios pueden tener un impacto en las concentraciones del metal para esta especie, los resultados son correspondiente a descritos por Klavins et al (112).

Cadmio (Cd)

Las concentraciones de Cd tienen relación con los resultados de otras investigaciones, en las que se encontraron mayores niveles en hígado y riñón (6,17,46,48,113,116), ver Tabla 17. Sin embargo para este estudio las concentraciones de Cd están por debajo de los niveles reportados por estos investigadores, sin embargo los peces analizados de este estudio superan hasta cuatro veces los límites máximos permitidos en las vísceras ($0.102 \pm 0.037 \text{ mg Kg}^{-1}$). Una de las formas de desintoxicación en los peces es la unión de metales pesados a metalotioneínas, las cuales son producidas principalmente en hígado, riñones y branquias, estas proteínas proporcionan protección contra los efectos tóxicos de ciertos metales como el Cd, mediante secuestro y reducción de cantidad de iones metálicos libres (50). Luego de su absorción este es transportado primero al hígado a través de la sangre donde se une a proteínas como metalotioneínas para formar complejos que finalmente son transportados a los riñones en donde se acumulan (17). Una vez estos metales se acumulan en órganos como hígado y riñón su excreción se hace casi imposible tendiendo al aumento a través de procesos de bioacumulación (46,47,112), los resultados de este estudio podrían sugerir una relación directa entre el papel secuestrante de las metalotioneínas y las altas concentraciones del metal en vísceras, los cuales supondrían procesos eficaces de captura de estas proteínas unidas al Cd en las vísceras (48,50).

Para este estudio y según lo reportado por otros autores (10,132) las mayores concentraciones de Cd corresponden a la época de invierno. Probablemente el aumento en las concentraciones de Cd en los peces en épocas de lluvia esté relacionado con el aumento en las concentraciones de este metal presente en las aguas del Golfo de Urabá con promedios de $0.25 \mu\text{g/L}$ (3), que pueden deberse a la mayor ocurrencia de fenómenos de escorrentía urbana y agrícola (fertilizantes fosforados y material plástico) las cuales arrastran metales desde el suelo hacia las fuentes hídricas (3,133), además en estas épocas hay una caída de temperatura del agua lo que mejora las condiciones de oxidación, favoreciendo concentraciones más alta de iones metálicos (131,134).

No es posible esclarecer para este metal cuales son los patrones de acumulación respecto a los sitios de captura, debido a que las concentraciones de Cd fueron relativamente similares entre los sitios y por esto no hubo diferencia estadísticamente significativa. Para este estudio, el mayor peso se da principalmente a los patrones de acumulación de Cd respecto a las partes del cuerpo y a la temporada de recolección, sin relevancia para los sitios de captura. Aunque las concentraciones de metales en el pescado esta generalmente relacionado con la edad del pez y en consecuencia con el

índice de biometría (6,17,43,46,127), las concentraciones del estudio no correspondían directamente a el índice de biometría, de acuerdo los resultados de Al Sayegh Petkovšek et al (6) y Kojadinovic et al (50).

A continuación se presenta la Tabla 17, en la que describen las concentraciones de Hg, Pb y Cd en diferentes partes del cuerpo de pescado en otras regiones del mundo, discutidas dentro de este trabajo.

Tabla 17. Metales pesados en diferentes porciones del cuerpo de peces en otras regiones del mundo

Especie	Porción Cuerpo	Sitio	Hg	Pb	Cd	Longitud Total	Peso	Referencia
<i>Caranx hippos</i>	Músculo	Paramaribo, Surinam	1.17±0.27 µg g ⁻¹			67.6±0.5 cm	6478±798 g	(43)
<i>Caranx hippos</i>	Músculo	Gran Acra, Ghana	0.050-0.072 µg g ⁻¹				278-330 g	(44)
<i>Caranx crysos</i>			0.026-0.041 µg g ⁻¹				264-279 g	
<i>Caranx hippos</i>	Músculo	Nigeria suroccidental	0.24-0.58 µg g ⁻¹					(45)
	Branquias		0.02-0.04 µg g ⁻¹					
<i>Caranx hippos</i>	Músculo	Tamil Nadu, India		0.26 µg g ⁻¹	0.28 µg g ⁻¹			(48)
	Branquias			0.31 µg g ⁻¹	0.30 µg g ⁻¹			
	Riñón			0.27 µg g ⁻¹	0.29 µg g ⁻¹			
<i>Caranx hippos</i>	Músculo	Tamil Nadu, India		0.001 µg g ⁻¹	N.D			(47)
	Branquias			0.004 µg g ⁻¹	N.D			
	Cont. intestinal			0.002 µg g ⁻¹	N:D			
<i>Caranx sp</i>	Músculo	Mar Rojo, Egipto		0.25-0.28 µg g ⁻¹	0.05-0.07 µg g ⁻¹	39.6-87.5 cm	6250-24500 g	(46)
	Hígado			0.48-0.62 µg g ⁻¹	0.40-8.37 µg g ⁻¹			
	Branquias			1.92-2.18 µg g ⁻¹	0.32-0.38 µg g ⁻¹			
<i>Caranx latus</i>	Músculo	Togo, África		6.21-8.27 mg kg ⁻¹	0.12-0.58 mg kg ⁻¹			(65)
<i>Etroplus Suratensis</i>	Músculo	Chennai, India		1.450 µg g ⁻¹	0.104 µg g ⁻¹			(16)
<i>Oreochromis Mossambicus</i>	Músculo			1.542 µg g ⁻¹	0.143 µg g ⁻¹			
<i>Arius Parkii</i>	Músculo			1.516 µg g ⁻¹	0.114 µg g ⁻¹			
<i>Barbus barbuis</i>	Músculo	Río Nitra, Eslovaquia	1.93-4.57 mg kg ⁻¹	0.24-0.89 mg kg ⁻¹	0.06-0.32 mg kg ⁻¹	206-478 mm	150-1375 g	(119)
<i>Perca fluviatili</i>	Músculo		2.73-6.52 mg kg ⁻¹	0.40-5.81 mg kg ⁻¹	0.09-0.31 mg kg ⁻¹	155-190 mm	98-170 g	
<i>Mugil lisa</i>	Músculo	Anzoátegui, Venezuela		10.44 µg g ⁻¹	3.33 µg g ⁻¹			(62)
<i>Hoplias malabaricus</i>	Músculo	Río Guasare, Venezuela		8.83 mg kg ⁻¹	1.00 mg kg ⁻¹			
<i>Channa marulius</i>	Músculo	Calcuta, India		3.09-3.31 mg kg ⁻¹	0.03-0.04 mg kg ⁻¹			(131)

<i>Aorichthys seen-gala</i>	Músculo			3.18-3.71 mg kg ⁻¹	0.04-0.05					
<i>Megalops cyprinoids</i>	Músculo	Taiwán Suroeste	0.081±0.026 mg kg ⁻¹		<0.0125 mg kg ⁻¹			(116)		
	Hígado		0.020±0.008 mg kg ⁻¹		0.012±0.006 mg kg ⁻¹					
<i>Liza macrolepis</i>	Músculo		0.011±0.010 mg kg ⁻¹		<0.0125 mg kg ⁻¹					
	Hígado		0.045±0.007 mg kg ⁻¹		0.123±0.112 mg kg ⁻¹					
<i>Mugil cephalus</i>	Músculo		<0.0125 mg kg ⁻¹		<0.0125 mg kg ⁻¹					
	Hígado		0.037 mg kg ⁻¹		0.040 mg kg ⁻¹					
<i>Chanos chanos</i>	Músculo		0.021±0.013 mg kg ⁻¹		<0.0125 mg kg ⁻¹					
	Hígado		<0.025 mg kg ⁻¹		0.042±0.029 mg kg ⁻¹					
<i>Oreochromis sp</i>	Músculo		0.013±0.012 mg kg ⁻¹		<0.0125 mg kg ⁻¹					
	Hígado		<0.025 mg kg ⁻¹		0.022±0.013 mg kg ⁻¹					
<i>Barbus balcanicus</i>	Músculo	Lago de Šalek, Eslovenia	0.06-0.15 mg kg ⁻¹	<0.01-0.02 mg kg ⁻¹	<0.01-0.15 mg kg ⁻¹	17.0 cm		(6)		
	Branquias		0.05-0.07 mg kg ⁻¹	0.07-0.3 mg kg ⁻¹	<0.01-0.01 mg kg ⁻¹					
	Hígado		0.05-0.01 mg kg ⁻¹	0.05-0.44 mg kg ⁻¹	<0.01-0.06 mg kg ⁻¹					
<i>Perca fluviatilis</i>	Músculo		0.02-0.48 mg kg ⁻¹	<0.01-0.11 mg kg ⁻¹	<0.01-0.01 mg kg ⁻¹	13.7 cm				
	Branquias		<0.01-0.08 mg kg ⁻¹	0.02-0.50 mg kg ⁻¹	<0.01-0.05 mg kg ⁻¹					
	Hígado		<0.02-1.05 mg kg ⁻¹	0.01-1.76 mg kg ⁻¹	<0.01-0.58 mg kg ⁻¹					
<i>Lepomis gibbosus</i>	Músculo		0.07-0.1 mg kg ⁻¹	0.01-0.04 mg kg ⁻¹	<0.01 mg kg ⁻¹	11.2 cm				
	Branquias		0.06 mg kg ⁻¹	0.08 mg kg ⁻¹	0.01 mg kg ⁻¹					
	Hígado		0.08 mg kg ⁻¹	0.05-0.44 mg kg ⁻¹	0.10 mg kg ⁻¹					
<i>Silurus glanis</i>	Músculo		Rio Po, Italia	0.34 mg kg ⁻¹	0.04 mg kg ⁻¹	0.01 mg kg ⁻¹	65.08-107.95 cm		2.58-8.98 kg	(17)
	Branquias	0.08 mg kg ⁻¹		0.06 mg kg ⁻¹	0.01 mg kg ⁻¹					
	Hígado	0.25 mg kg ⁻¹		0.05 mg kg ⁻¹	0.06 mg kg ⁻¹					
	Riñón	0.14 mg kg ⁻¹		0.05 mg kg ⁻¹	0.32 mg kg ⁻¹					
<i>Liza aurata</i>	Músculo	Costa Atlántica, Sur España	0.010-0.013 mg kg ⁻¹	0.010-0.013 mg kg ⁻¹	0.03-0.04 mg kg ⁻¹			(113)		
	Hígado		0.013-0.42 mg kg ⁻¹	0.25-0.48 mg kg ⁻¹	0.14-0.51 mg kg ⁻¹					
<i>Solea vulgaris</i>	Músculo		0.012-0.017 mg kg ⁻¹	0.03-0.05 mg kg ⁻¹	0.010-0.028 mg kg ⁻¹					
	Hígado		0.010-0.027 mg kg ⁻¹	0.20-0.42 mg kg ⁻¹	0.08-0.43 mg kg ⁻¹					
<i>Auxis thazard</i>	Músculo		Golfo de Guinea, Ghana	0.044-0.201 µg g ⁻¹						(114)
	Hígado			0.107 µg g ⁻¹						
	Duodeno	0.080 µg g ⁻¹								
	Corazón	0.073 µg g ⁻¹								

	Intestino		0.050 $\mu\text{g g}^{-1}$					
	Gónadas		0.044 $\mu\text{g g}^{-1}$					
	Estomago		0.044 $\mu\text{g g}^{-1}$					
	Branquias		0.021 $\mu\text{g g}^{-1}$					
<i>Mugil sp</i>	Músculo	Lago Karun, Egipto		0.555-3.324 mg kg^{-1}	0.276-0.451 mg kg^{-1}			(135)
	Cabeza			0.545-5.184 mg kg^{-1}	0.151-0.202 mg kg^{-1}			
	Vísceras			0.230-3.480 mg kg^{-1}	0.006-0.363 mg kg^{-1}			

Consumo de músculo de Jurel (*Caranx hippos*)

El músculo, es la porción del pescado que más se consume por los humanos, para este estudio se obtuvieron concentraciones de Hg y Pb que superaban los límites máximos permitidos (36–41) como se muestra en las Figuras 9 y 10. Siguiendo las recomendaciones del Codex Alimentarius establecidas como niveles “seguros” de consumo, ver Tabla 18; se calcularon las ingestas de pescado asumiendo una persona adulta de 70 kg con un consumo de 240 g de pescado por semana. Al comparar los resultados promedio obtenidos en músculo respecto a la Ingesta Semanal Tolerable Provisional (ISTP), el Hg en 240 g/semana sobrepasa el límite de la ISTP indicando que el consumo máximo a recomendar debe ser de media porción (120 g) de Jurel a la semana. Para Pb y Cd las porciones recomendadas serían de 6 y 50 respectivamente, lo que representaría un consumo de pescado 1.4 Kg y 12 Kg a la semana, porciones que superan los consumos de pescado para esta región (136,137). Por lo tanto, considerando la presencia de los tres metales pesados en músculo de Jurel (*Caranx hippos*) la recomendación sería una (1) porción (120 g) a la semana, ver Tabla 19.

Tabla 18. Límites máximos permitidos de metales pesados en músculo de pescado (mg kg^{-1} peso fresco) según estándares nacionales e internacionales

Referencia	País	Metales		
		Hg	Pb	Cd
Ministerio de Salud y Protección Social (36)	Colombia	0.5-1.0 ^a	0.3	0.05-0.3 ^a
Comunidad Europea (37–39)	Europa incluida Eslovenia	0.5-1.0 ^a	0.3	0.05-0.25 ^a
WHO/FAO (40,41)	Mundial	0.5	0.5	0.1

^a Establecen límites máximos permitidos de metales pesados en todos los pescados, a excepción de algunas especies en un nivel trófico superior.

Tabla 19. Estimación de la Ingesta semanal de Hg, Pb y Cd en músculo, calculada en base a promedios y la concentración máxima (en paréntesis) y estimación según las ISTP de las porciones recomendadas para su consumo

Concentración promedio de metales y concentración máxima (mg kg^{-1})	Estimación Ingesta Semanal ^a (mg)	ISTP ^b (mg)	Estimación Porciones Recomendadas
Hg: 2.446 (7.019)	0.342 (0.983)	0.35	0.6–0.2
Pb: 1.298 (2.933)	0.182 (0.411)	1.75	6-3
Cd: 0.041 (0.064)	0.006 (0.009)	0.49	50–32

^a Estimación de la ingesta semanal tomando como porción de 0.24 kg semanal

^b Valor teórico ISTP en mg/semana/peso corporal 70 Kg (59)

^c Estimación de la porciones tomando un peso corporal 70 Kg y una porción semanal de 0.24 kg
ISTP: Ingesta Semanal Tolerable Provisional

Uso del material de descartes destinado a subproductos

Según los resultados del análisis preliminar realizado en la época de invierno en tres sitios de captura (Bahía Candelaria, Bocas del Atrato y Bahía Marirrí) en las fracciones no comestibles del pescado denominadas material de descarte, las concentraciones de metales pesados se encontraron por encima de los límites máximos permitidos para Hg, Pb y Cd de 0.5, 0.3 y 0.05 mg kg^{-1} peso fresco,

respectivamente, de acuerdo con la Resolución 122 de 2012 (36) y a la Directiva 2002/32/Ce del Parlamento Europeo sobre sustancias indeseables en la alimentación animal (42), para el caso del Hg con los mismos límites máximos de 0.5 mg kg^{-1} peso fresco. Con el fin de determinar si era posible utilizar algunas de las fracciones del material de descarte en la elaboración de ensilaje o harina se realizó la evaluación en las fracciones del cuerpo por separado (músculo, cabeza-branquias, vísceras y aletas-cola) para temporadas restantes; los resultados de este análisis demostraron que todas las porciones del cuerpo del Jurel (*Caranx hippos*) superaban los límites máximos permitidos para Pb, en el caso del Hg las porciones de músculo, vísceras y material de descarte combinado y para Cd aletas-cola y material de descarte combinado (36) (42).

El empleo de material contaminado para la elaboración de productos alimenticios para animales como la harina de pescado y aceite de pescado, usados para acelerar el crecimiento y aumentar la grasa, da lugar a productos de origen animal con altas concentraciones de estos (31,59). En comparación con la concentración de Hg pescado fresco, hay un aumento de cinco veces la cantidad de Hg durante la fabricación de concentrado de proteína de pescado (20), siendo estos alimentos la única vía probable de entrada de metales en la cadena alimenticia para animales de engorde como pollos, cerdos y ganado vacuno (24,33), incluso aumentarían la exposición de metales en personas que no comen pescado (32).

Algunos estudios en los que evaluaron la transferencia de metales pesados en animales alimentados con piensos contaminados con metales, han mostrado que hay una mayor tendencia a retener mayores cantidades de Hg en músculo de cerdos en comparación con pollos, incluso en harinas de pescado con bajas concentraciones de Hg (23,32); sin embargo en pollos de engorde alimentados con dietas que contenían entre 14- 18 ppb Hg en harina de arenque se encontraron concentraciones de 90 y 100 ppb Hg (peso en seco) en pierna y músculo de pechuga, respectivamente (22). Las concentraciones de Hg encontradas en leche de vaca están fraccionadas entre 11% para la caseína y 34 % para suero, de la cantidad total de Hg que se transfiere a esta (28,29). De otro lado se ha observado una mayor velocidad de transferencia de Cd desde los piensos a los huevos hasta de un 77% (34) y una transferencia hasta del 88% de Hg y del 50% de MeHg en solo 3 días (25,32), siendo los huevos la principal vía de depuración de Hg en aves contaminadas (22,26,30).

Teniendo en cuenta la evidencia antes mencionada, los efectos tóxicos del consumo de metales pesados en la salud humana y las cantidades de metales pesados por encima de los límites máximos permitidos tanto el músculo como el material de descarte, hace que no sea viable utilizar el material de descarte en conjunto o alguna fracción del Jurel (*Caranx hippos*) para la elaboración de ensilaje o harina de pescado.

7. Conclusiones

La metodología propuesta para la determinación de Hg, Pb y Cd en pescado por espectrometría de emisión atómica inducido por plasma en microondas (MP-AES) fue simple, eficiente y fácil de realizar. El ámbito de aplicación del método descrito podría extenderse para la determinación de otros metales en matrices biológicas similares.

Las mayores concentraciones de Hg se encontraron en músculo y vísceras las cuales superaron los límites máximos permitidos, la mayor concentración de Hg se encontró en músculo, posiblemente debido a una ingesta de este metal por tiempos prolongados y al alto contenido de grasa intramuscular creando una tendencia a acumular mayores cantidades de Hg en este tejido.

Todas las porciones del cuerpo de Jurel (*Caranx hippos*) superaron los límites máximos permitidos para Pb, las mayores concentraciones se encontraron en aletas-cola y cabeza-branquias, debido a que estas últimas son la principal vía de intercambio de iones de metales pesados con el agua puesto que poseen una mayor superficie de contacto que facilitan la rápida difusión de este metal.

Las porciones de aletas-cola y víscera superaron los límites máximos permitidos para el Cd, siendo las vísceras la porción con los mayores contenidos, probablemente debido a la presencia de metalotioneínas en esta porción del cuerpo las cuales se encuentran unidas al Cd promoviendo procesos de detoxificación.

Tanto para Hg como para Pb las mayores concentraciones se encontraron en la temporada seca correspondientes a verano y transición, en las que hay cambios fisicoquímicos en el agua y algunas variables biológicas, columna de agua reducida y un notable incremento de la actividad minera en Colombia. Para el Cd las mayores concentraciones se encontraron en la temporada de invierno, las cuales se relaciona con las mayores concentraciones de este metal presente en las aguas del Golfo de Urabá para esta época, además de la mayor ocurrencia de fenómenos de escorrentía urbana y agrícola arrastrando al Cd desde el suelo hacia las fuentes hídricas.

Los sitios de pesca cercanos a las Bahías (Candelaria y Marirrío) obtuvieron las mayores concentraciones de metales pesados tanto para Hg y Pb, puesto que son sistemas de aguas calmas y sus características hidrodinámicas no permiten que los metales allí presentes se disuelvan, mezclen o circulen con la misma rapidez que en las Bocas, donde el agua fluye continuamente distribuyendo el caudal de los ríos, caso contrario para el Cd en el que no hubo diferencias estadísticamente significativas entre los sitios de captura.

No es posible utilizar el material de descarte en conjunto o alguna fracción del Jurel (*Caranx hippos*) para la elaboración de ensilaje o harina de pescado, debido a la transferencia de altas concentraciones de metales pesados hasta del 77 % en sus productos como: leche, huevo y carne, afectando la salud de los consumidores. No solo se puede pensar en la contaminación como resultado del consumo directo de alimentos contaminados: agua, frutas, hortalizas y pescado, sino que se debe pensar en una situación intermedia como los ensilajes o harinas a base de materia prima contaminada (pescado), en el que se altera la cadena alimentaria terrestre: agua, suelo, plantas, animales, alimentos con harina o ensilaje de pescado, animales y humanos. Por esto, los peces no son el punto final de la bioacumulación, sino un paso intermedio como materia prima para la elaboración de subproductos en la que su acumulación de metales puede afectar tanto a humanos como animales.

Debido a los efectos nocivos de los metales pesados en los ecosistemas acuáticos y sus consecuencias en la salud tanto animal como humana, es necesario realizar controles sobre las

concentraciones de estos metales tanto en las especies comestibles, como en los productos generados a partir de estas materias primas (harinas y ensilajes), por lo que se recomienda realizar vigilancia por las autoridades competentes sobre concentraciones de metales pesados tanto en zonas potencialmente contaminadas, especies comestibles, subproductos y alimentos para animales de engorde, incluyendo evaluaciones de riesgo para estimar el impacto potencial de estos contaminantes sobre la salud humana y de este modo tanto los organismos de control, como los pescadores, agricultores y consumidores podrán tomar decisiones apropiadas basadas en la evidencia científica.

Actualmente la normatividad Colombiana no reglamenta las concentraciones máximas de metales pesados para la elaboración de subproductos de origen animal, es el caso de las NTC 646, 3688 y 685 (138–140), las cuales hacen referencia únicamente a los requisitos microbiológicos y fisicoquímicos para alimentos de animales y harinas de subproductos de origen animal. Las recomendaciones según este estudio sobre el contenido máximo de metales pesados, para subproductos derivados de pescado, son iguales a los límites máximos permitidos por la Resolución Colombiana 122, teniendo en cuenta para la alimentación animal los subproductos derivados de pescado no deben ser utilizados como única fuente de proteína sino una combinación con otros alimentos debido a que estos pueden causar bioacumulación a los animales que las consumen.

Agradecimientos

A la Gobernación de Antioquia, Secretaria de Agricultura, AUNAP. A los entes financiadores: Sistema General de Regalías, Universidad de Antioquia y Universidad Nacional de Santiago del Estero. A los grupos de investigación: Alimentación y Nutrición Humana (GIANH), Diagnóstico y Control de la Contaminación (GDCON), Grupo de Investigación en Sistemas Marinos y Costeros (GISMAC), Ecología Lótica: Islas, Costas y Estuarios (ELICE) y a los investigadores Alexander Taborda, Alejandro Sandoval y Jenny Leal por el apoyo en la consecución de los datos, la logística y administración del proyecto. Este trabajo hace parte de las actividades de investigación realizadas en el marco del Convenio especial de investigación 4600000983, suscrito entre la Universidad de Antioquia y la Gobernación de Antioquia. Componente1 “Lineamientos prioritarios para la formulación de un ordenamiento pesquero del Golfo de Urabá” Actividad 4: “Contenido de metales pesados en algunos recursos pesqueros del delta del río Atrato (Golfo de Urabá: Caribe Colombiano)”.

8. Referencias bibliográficas

1. Olivero Verbel J, Johnson Restrepo B. El lado gris de la minería del oro: La contaminación con mercurio en el norte de Colombia. Matson E. JE, Sección Publicaciones, Editorial Universitaria, editors. Cartagena: Universidad de Cartagena; 2002. 123 p.
2. Leyva Cambar L, Domínguez Guzmán J, Pérez Tamames Y, Labrada Santo JA, Revuelta Llano D, González Salas R. Estudio comparativo de dos desechos pesqueros provenientes del municipio Bayamo, Cuba. *Rev Científica UDO Agrícola*. 2010;10(1):119–22.
3. INVEMAR, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Diagnóstico y evaluación de la calidad de las aguas marinas y costeras del Caribe y Pacífico Colombianos. Colombia; 2014.
4. de Jesus IS, da Silva Medeiros RL, Cestari MM, de Almeida Bezerra M, de Mello Affonso PRA. Analysis of metal contamination and bioindicator potential of predatory fish species along Contas River basin in northeastern Brazil. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2014;92(5):551–6.
5. Patterson J. Introduction--Comparative Dietary Risk : Balance the Risk and Benefits of Fish Consumption. *Comments Toxicol*. 2002;8(4-6):337–43.
6. Al Sayegh Petkovšek S, Mazej Grudnik Z, Pokorný B. Heavy metals and arsenic concentrations in ten fish species from the Šalek lakes (Slovenia): assessment of potential human health risk due to fish consumption. *Environ Monit Assess*. 2012;184(5):2647–62.
7. Liu J, Goyer RA, Waalkes MP. Toxic Effects of Metals - Mercury. In: Klaassen CD, editor. *Toxicology the Basic Science of Poison*. 7th ed. Kansas City, Kansas: McGraw-Hill; 2008. p. 947–50.
8. Castro González MI, Méndez Armenta M. Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environ Toxicol Pharmacol*. 2008;26(3):263–71.
9. Doadrio Villarejo AL. Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio. *Número la Real Acad Nac Farm*. 2004;933–59.
10. Zhang L, Shi Z, Zhang J, Jiang Z, Wang F, Huang X. Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the east and west Guangdong coastal waters, South China. *Mar Pollut Bull*. 2015;95(1):419–26.
11. Chandra Sekhar K, Chary NS, Kamala CT, Suman Raj DS, Sreenivasa Rao A. Fractionation studies and bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Kolleru lake by edible fish. *Environ Int*. 2004;29(7):1001–8.
12. Mancera Rodríguez NJ, Álvarez León R. Current state of knowledge of the concentration of mercury and other heavy metals in fresh water fish in Colombia. *Acta Biológica Colomb*. 2006;11(1):3–23.
13. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. El estado mundial de la pesca y la acuicultura 2012. Examen mundial de la pesca y la acuicultura. 2012. 1-114 p.

14. Malik N, Biswas AK, Qureshi TA, Borana K, Virha R. Bioaccumulation of heavy metals in fish tissues of a freshwater lake of Bhopal. *Environ Monit Assess.* 2010;160(1-4):267–76.
15. Lozada Zarate EJ, Monks S, Pulido Flores G, Martínez AJG, García FP. Determinación de metales pesados en *Cyprinus carpio* en la laguna de metztitlán, hidalgo, México. *Univ Autónoma del Estado Hidalgo.* 2008;1–7.
16. Jayaprakash M, Kumar RS, Giridharan L, Sujitha SB, Sarkar SK, Jonathan MP. Bioaccumulation of metals in fish species from water and sediments in macrotidal Ennore creek, Chennai, SE coast of India: A metropolitan city effect. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015;120:243–55.
17. Squadrone S, Prearo M, Brizio P, Gavinelli S, Pellegrino M, Scanzio T, et al. Heavy metals distribution in muscle, liver, kidney and gill of European catfish (*Silurus glanis*) from Italian Rivers. *Chemosphere.* 2013;90(2):358–65.
18. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. El estado mundial de la pesca y la acuicultura. 2014.
19. Agudelo Cordoba E, Alzate Cataño JM, Chaparro Africano OL, Arguelles Cardenas JH, Peña Venegas CP. Cuantificación y aprovechamiento de los subproductos pesqueros en el trapecio amazonico colombiano. 2004.
20. Gasiewicz TA, Dinan FJ. Concentration of Mercury in the Manufacture of Fish Protein Concentrate by Isopropyl Alcohol Extraction of Sheepshead and Carp. *Enviromental Sci Technol.* 1972;6:726–7.
21. Columbia B. Effects on Chickens of Chronic Exposure to Mercury at Low Levels Through Dietary Fish Meal. *Poult Sci.* 1974;53:2175–81.
22. Lincer JL, Funnell HS, Ishida K, Frank R, Lloyd MK, Swennson A, et al. Tissue Residues of Mercury in Broilers Fed Fish Meals Containing Different Concentrations of Mercury. *Poult Sci.* 1974;53:2181.2185.
23. Chang CW., Nakamura RM, Brooks CC. Effect of Varied Dietary Levels. *J Anim Sci.* 1977;45(2):279–85.
24. Gómez C, Martinez RE, Podlesk E. Contenido de mercurio en varias especies de peces del río Magdalena y en harinas comerciales de pescado. *Biomédica.* 1983;15:144–54.
25. Kambamanoli-Dimou A, Kamarianos A, Kilikidis S. Transfer of methylmercury to hens' eggs after oral administration. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1991;46(1):128–33.
26. Lewis SA, Becker PH, Furness RW. Mercury levels in eggs, tissues, and feathers of herring gulls *Larus argentatus* from the German Wadden Sea Coast. *Environ Pollut.* 1993;80(3):293–9.
27. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Tratamiento y utilización de residuos de origen animal, pesquero y alimenticio en la alimentación animal. 1994. 265 p.
28. Gómez C, Martínez RE, Podlesky E. Acumulación de mercurio en pollos de engorde: prueba biológica. *Biomédica.* 1995;15:144–54.

29. Sundberg J, Ersson B, Lönnerdal B, Oskarsson A. Protein binding of mercury in milk and plasma from mice and man - A comparison between methylmercury and inorganic mercury. *Toxicology*. 1999;137(3):169–84.
30. Heinz GH, Hoffman DJ. Mercury accumulation and loss in mallard eggs. *Environ Toxicol Chem*. 2004;23(1):222–4.
31. Dórea JG. Is Fish the Foodchain end Point for Human Methylmercury Contamination? *Int J Circumpolar Health*. 2005;64(4):301–2.
32. Dórea JG. Fish meal in animal feed and human exposure to persistent bioaccumulative and toxic substances. *J Food Prot*. 2006;69(11):2777–85.
33. Suttle N. Mineral nutrition of livestock. 4th ed. CABI Head Office, editor. Oxfordshire, UK; 2010. 544 p.
34. Radu Rusu CG, Pop IM, Albu A, Bologa M, Radu Rusu RM. Transferability of Certain Heavy Metals from Hens Feed to Table Eggs Laid within Different Rearing Systems. *Lucr Științifice-Seria Zooteh*. 2013;59:218–22.
35. Herrero Fernández Z, Valcárcel Rojas LA, Montero Álvarez A, Estevez Álvarez JR, Araújo dos Santos J, Pupo González I, et al. Application of Cold Vapor-Atomic Absorption (CVAAS) Spectrophotometry and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry methods for cadmium, mercury and lead analyses of fish samples. Validation of the method of CVAAS. *Food Control*. 2014;1–6.
36. Ministerio de Salud y Protección Social de Colombia. Resolución 000122 de 2012. Colombia: Ministerio de Salud y Protección Social; 2012.
37. Comisión Europea. Reglamento (UE) N o 420/2011 de la Comisión de 29 de abril de 2011 que modifica el Reglamento (CE) n o 1881/2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. 2011.
38. Comisión Europea. Reglamento (UE) No 488/2014 de la Comisión de 12 de mayo de 2014 que modifica el Reglamento (CE) n°1881/2006 por lo que respecta al contenido máximo de cadmio en los productos alimenticios. 2014.
39. Comisión de las Comunidades Europeas. Reglamento (CE) No 1881/2006 de la Comisión de 19 de Diciembre de 2006 por el que se Fija el Contenido Máximo de Determinados Contaminantes en los Productos Alimenticios. 2006.
40. FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead, and cadmium. Ginebra: WHO Technical Report Series No. 505; 1972 p. 505.
41. FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants. Ginebra; 1989 p. 33.
42. Comisión Europea. Directiva 2002/32/Ce del Parlamento Europeo y del Consejo de 7 De Mayo de 2002 Sobre Sustancias Indeseables en la Alimentación Animal. 2002.
43. Mol JH, Ramlal JS, Lietar C, Verloo M. Mercury contamination in freshwater, estuarine, and marine fishes in relation to small-scale gold mining in Suriname, South America. *Environ Res*. 2001;86(2):183–97.

44. Voegborlo RB, Adimado AA. Total mercury distribution in different fish species representing different trophic levels from the Atlantic coast of Ghana. *J Sci Technol.* 2010;30(1):1–9.
45. Emmanuel BE, Samuel OB. Comparative study of mercury accumulation in some brackish water fishes in a tropical lagoon and its adjacent creek in south western Nigeria. *African J Environ Sci Technol.* 2009;3(7):180–5.
46. El Moselhy KM, Othman AI, Abd El Azem H, El Metwally ME a. Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt. *Egypt J Basic Appl Sci. Elsevier Ltd;* 2014;1(2):1–9.
47. Arun Kumar K, Achyuthan H. Heavy metal accumulation in certain marine animals along the East Coast of Chennai, Tamil Nadu, India. *J Environ Biol.* 2007 Jul;28(3):637–43.
48. Anand M, Kumarasamy P. Analysis of heavy metals in fish samples along the east coastal region of Valinokkam, Ramanathapuram District, Tamilnadu. *Adv Appl Sci Res.* 2013;4(6):178–83.
49. Dhanakumar S, Solaraj G, Mohanraj R. Heavy metal partitioning in sediments and bioaccumulation in commercial fish species of three major reservoirs of river Cauvery delta region, India. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015;113:145–51.
50. Kojadinovic J, Potier M, Le Corre M, Cosson RP, Bustamante P. Bioaccumulation of trace elements in pelagic fish from the Western Indian Ocean. *Environ Pollut.* 2007;146(2):548–66.
51. Selin NE. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu Rev Environ Resour.* 2009;34(1):43–63.
52. Casarett LJ, Doull J. Toxicology the basic science of poisons. Klaassen CD, editor. McGraw-Hill; 2008. 1309 p.
53. Ceccatelli S, Daré E, Moors M. Methylmercury induced neurotoxicity and apoptosis. *Chem Biol Interact.* 2010;188(2):301–8.
54. Núñez Nogueira G, Bautista Ordóñez J, Rosiles Martínez R. Concentración y distribución de mercurio en tejidos del cazón (*Rhizoprionodon terraenovae*) del Golfo de México. *Vet Méx.* 1998;29(1):15–21.
55. Klaassen CD. The Basic Science of Poisons. Eighth. Casarett and Doull's Toxicology. Mc Graw Hill; 2013. 795 p.
56. Gray JS. Biomagnification in marine systems : the perspective of an ecologist. *Mar Pollut Bull.* 2002;45:46–52.
57. Muñoz Vallejo LF, García Ardila LF, Rodríguez Gazquez M de los A. Perception of health harm and usefulness of protection measures in people occupationally exposed to mercury in gold mining. *La Sallista Investig.* 2012;9(1):53–61.
58. Ramírez A. Mercury occupational poisoning. *Environ Med.* 2008;69(1):46–51.
59. Codex Alimentarius. Norma General del Codex para los Contaminantes y las Toxinas

Presentes en los Alimentos y Piensos. 2013 p. 193–1995.

60. Rubio C, Gutiérrez A., Martín Izquierdo R., Revert C, Lozano G, Hardisson A. El plomo como contaminante alimentario. *Toxicol.* 2004;72–80.
61. Valdivia Infantas MM. Lead poisoning. *Soc Per Med Inter.* 2006;18(1):1–6.
62. Salazar Lugo R. Current state of knowledge of the concentrations of cadmium , mercury and lead from aquatic organisms of Venezuela. *Rev electrónica Vet REDVET.* 2009;10(11):1–16.
63. Jaworski JF, Nriagu J, Denny P, Hart BT, Lasheen MR, Subramanian V, et al. Group Report: Lead. Lead, Mercury, Cadmium an Arsenic in the Enviroment. T. C. Hutc. John Wile & Sons Ltd; 1987. p. 3–16.
64. Nava Ruíz C, Méndez Armenta M. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Inst Nac Neurol y Neurocir.* 2011;16(3):140–7.
65. Gnandi K, Tchangbedji G, Killi K, Baba G, Abbe K. The Impact of Phosphate Mine Tailings on the Bioaccumulation of Heavy Metals in Marine Fish and Crustaceans from the Coastal Zone of Togo. *Mine Water Environ.* 2006;25(1):56–62.
66. Méndez Fajardo S, Lara Borrero JA, Moreno G, Ayala A. Estudio preliminar de los niveles de cadmio en arroz, fríjoles y lentejas distribuidos en supermercados de Bogotá y plazas de Manizales. *Fitotec Colomb.* 2007;7(2):40–7.
67. Liu J, Goyer RA, Waalkes MP. Toxic Effects of Metals - Cadmium. In: Klaassen CD, editor. *Toxicology the Basic Science of Poison.* 7th ed. Kansas City, Kansas: McGraw-Hill; 2008. p. 940–2.
68. Ramírez A. Toxicología del Cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. *Salud Publica Chile.* 2002;63:51–64.
69. Picoli L, Lopes A, Sala MA, Picoli F. Effects of cadmium on the rat jugal mucosa during lactation. Morphological and histometrical study. *Int J Morphol.* 2003;21:191–8.
70. Comisión Codex Alimentarius FAO/OMS. Informe de la 5ª Reunión del Comité del Codex Sobre Contaminantes de los Alimentos. La Haya (Países Bajos); 2011.
71. Iglesias JEL, Pérez JT. Evaluación de los desechos frescos de pescado y ensilados como única fuente de proteína animal en la alimentación de híbrido de Clarias (Clarias gariepinus x C . macrocephalus). *AquaTIC.* 2006;(2001):22–7.
72. Berenz Z. Utilización del Ensilado de Residuos de Pescado en Pollos. Figueroa V, Sánchez M, editors. FAO. La Habana, Cuba: FAO; 1993. 15-28 p.
73. Perea C, Garcés YJ, Hoyos JL. Evaluation of Fish Waste Biological Silage in Red Tilapia Feeding (Oreochromis spp). *Biotechnol en el Sect Agropecu y Agroindustrial.* 2011;9(1):60–8.
74. IFFO. Marine Resources & Sustainability [Internet]. 2010. Available from: <http://www.iffonet/default.asp?contentID=718&lang=62>
75. Departamento de Pesca y Acuicultura de la FAO. El estado mundial de la pesca y la

- acuicultura - 2012. Organización De Las Naciones Unidas Para La Agricultura Y La Alimentación., editor. Roma: FAO; 2012. 251 p.
76. Abdó De la Parra MI. Estudio de algunos parametros de calidad de harinas de pescado utilizadas en la nutricion del camaron blanco.pdf. 1994.
 77. IFFO. ¿What are Fishmeal & Fish Oil? [Internet]. 2006. Available from: <http://www.iffonet/default.asp?contentID=716>
 78. García Sifuentes CO, Pacheco Aguilar R, Valdez Hurtado S, Márquez Rios E, Lugo Sánchez ME, Ezquerria Brauer JM. Impact of stickwater produced by the fishery industry: treatment and uses. *CyTA - J Food*. 2009 May;7(1):67–77.
 79. IFFO. Production Fishmeal [Internet]. 2006. Available from: <http://www.iffonet/default.asp?contentID=719>
 80. Parín MA, Zugarramurdi A. Aspectos Económicos del Procesamiento y Uso de Ensilados de Pescado. *Memorias del Taller Reg Organ por el Inst Investig Porc y la FAO*. 1997;40–52.
 81. Bermudez JE, Rodriguez JH, Ocampo A, Peñuela L. Ensilaje de vísceras de pescado Cachama blanca (*Piaractus brachyponum*) como fuente de proteína para la alimentación de cerdos de engorde en una dieta con aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* - *Elaeis oleifera*). *Livest Res Rural Dev*. 1999;2(11):6.
 82. Garcés Molina AM, Berrio Roa L, Ruiz Alzate S, Serna de León JG, Builes Arango AF. Ensilaje como fuente de alimentación para el ganado. *Rev Lasallista Investig*. 2004;1(1):66–71.
 83. Olsen ED. Métodos ópticos de análisis. McGraw-Hil. Barcelona: Editorial Reverté, S. A.; 1990. 681 p.
 84. Skoog DA, West DM, Holler FJ. Espectrometría de absorción atómica y fluorescencia atómica. In: Fernández Martin C, editor. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta. Mc Graw Hill; 2001. p. 227–37.
 85. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Espectrometría de emisión atómica. In: McGRAW HILL / INTERAMERICANA DE ESPAÑA S.A.U, editor. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta. Aravaca, Madrid; 2001. p. 245–51, 257–61.
 86. Ruiz Muñoz N, Marquez Garcia GJ, Torres Acevedo CA, Suaza Palacio SA. El Urabá Antioqueño: un mar de oportunidades y potencialidades: Perfil subregional. *Urabá: Gobernación de Antioquia*; 2012. p. 226.
 87. Corporación Colombia Internacional CCI. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. INCODER. Pesca y Acuicultura Colombiana 2006. 2006.
 88. Alcaldía Municipal de Turbo Antioquia, Universidad Nacional de Colombia, Escuela Superior de Administración Pública, Universidad de Antioquia, Corpouraba. POT Turbo Antioquia 2000. Diagnóstico Biótico. Plan de Ordenamiento Territorial del Municipio de Turbo (Antioquia) 05-837-000. 2000. p. 1000.
 89. Tabora Marín A, Maldonado Lizarazo C, Palacio Baena J, Vásquez Arango JG. Participación comunitaria en el Golfo de Urabá : El caso del corregimiento Bocas del Atrato y la vereda El

- Roto , Municipio de Turbo Antioquia. *Gest y Ambient*. 2008;11(3):97–108.
90. Suárez Gómez J. Influencia de factores oceánicos y climáticos en los manglares del golfo de Urabá. Universidad Nacional de Colombia; 2013.
 91. Centro de Investigaciones Oceanográficas e Hidrográficas - CIOH. Oceanografía Operacional [Internet]. 2016. Available from: <http://www.cioh.org.co/meteorologia/ClimatologiaCaribe.php>
 92. Froese R, Pauly D. World Wide Web electronic publication [Internet]. FishBase. 2015. Available from: www.fishbase.org
 93. AUNAP, Universidad del Magdalena, MinAgricultura. Tallas mínimas de captura para el aprovechamiento sostenible de las principales especies de peces, crustáceos y moluscos comerciales de Colombia. Colombia; 2013.
 94. SEPEC, AUNAP, Universidad del Magdalena, MinAgricultura. SEPEC Boletín Estadístico (Enero-Agosto) 2013. Colombia; 2013.
 95. Caiafa H I, Narváez B J, Borrero F S. Algunos aspectos de la dinámica poblacional del jurel *Caranx hippos* (pisces : carangidae) en bocas de ceniza , Caribe Colombiano. *MVZ Córdoba*. 2011;16(1):2324–35.
 96. Fattorini D, Notti A, Regoli F. Characterization of arsenic content in marine organisms from temperate, tropical, and polar environments. *Chem Ecol*. 2006 Oct;22(5):405–14.
 97. Singh JG, Chang Yen I, Stoute VA, Chattergoon L. Distribution of Selected Heavy Metals in Skin and Muscle of Five Tropical Marine Fishes *Joth. Environ Pollut*. 1991;69:203–15.
 98. Sucre E. Ictiofauna de la laguna Bocaripo, península de Araya, estado Sucre, Venezuela. *Bol Inst Ocean Venez*. 2012;51(2):111–21.
 99. AOAC INTERNATIONAL. AOAC Official Method 977.15 Mercury in Fish. 1978 p. 7439.
 100. AOAC INTERNATIONAL. AOAC Official Method 999.11 Determination of Lead, Cadmium, Copper, Iron, and Zinc in Foods. 1999.
 101. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). Evaluation of measurement data Guide to the expression of uncertainty in measurement. 2008 p. JCGM 100:2008.
 102. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM). 2008 p. 104.
 103. European Commission. Commission Regulation (EU) No 420/2011 of 29 April 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off J Eur Union, Brussels*. 2011;L 111/3 – L 201/6.
 104. European Commission. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. *SANCO/12571/2013*; 2013 p. *SANCO/12571/2013*.
 105. Eurachem / CITAC. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2012 p. 126.

106. Eurachem / CITAC. Use of uncertainty information in compliance assessment. 2007 p. 18.
107. Pérez Cuadrado J, Pujol Forn M. Validación de Métodos Analíticos. Sección catalana, editor. España: AEFI; 2001. 315 p.
108. AOAC International. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. 2012.
109. National Institute of Standards and Technology. Certificate of Analysis Standard Reference Material 1946. Gaithersburg; 2016.
110. Commission of the European Communities. Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status. Off J Eur Union, Brussels. 2009;L 201/36 – L 201/38.
111. Molina CI, Ibañez C, Gibon FM. Proceso de biomagnificación de metales pesados en un lago hiperhalino (Poopó , Oruro , Bolivia): Posible riesgo en la salud de consumidores. Ecol en Boliv. 2012;47(2):99–118.
112. Klavins M, Potapovics O, Rodinov V. Heavy metals in fish from lakes in Latvia: concentrations and trends of changes. Bull Environ Contam Toxicol. 2009;82(1):96–100.
113. Usero J, Izquierdo C, Morillo J, Gracia I. Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. Environ Int. 2004;29(7):949–56.
114. Voegborlo RB, Adimado AA, Ephraim JH. Total mercury distribution in different tissues of frigate tuna (*Auxis thazard thazard*) from the atlantic coastal waters of Ghana, Gulf of Guinea. Environ Monit Assess. 2007;132(1-3):503–8.
115. Licata P, Trombetta D, Cristani M, Naccari C, Martino D, Calò M, et al. Heavy metals in liver and muscle of bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) caught in the straits of Messina (Sicily, Italy). Environ Monit Assess. 2005;107(1-3):239–48.
116. Chen YC, Chen CY, Hwang HJ, Chang WB, Yeh WJ, Chen MH. Comparison of the metal concentrations in muscle and liver tissues of fishes from the Erren River, Southwestern Taiwan, after the restoration in 2000. J Food Drug Anal. 2004;12(4):358–66.
117. Ronald Eisler. Compendium of Trace Metals and Marine Biota Volume 2 Vertebrates. First edit. Elsevier, editor. Elsevier publications. Elsevier publications; 2010. 522 p.
118. Farkas A, Salánki J, Specziár A. Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site. Water Res. 2003;37(5):959–64.
119. Andreji J, Stránai I, Massányi P, Valent M. Concentration of Selected Metals in Muscle of Various Fish Species. J Environ Sci Heal Part A. 2005;40(4):899–912.
120. Pereira P, de Pablo H, Pacheco M, Vale C. The relevance of temporal and organ specific factors on metals accumulation and biochemical effects in feral fish (*Liza aurata*) under a moderate contamination scenario. Ecotoxicol Environ Saf. 2010;73(5):805–16.

121. Marrugo J, Lans E, Benítez L. Finding of mercury in fish from the Ayapel marsh, Córdoba, Colombia. *MVZ Córdoba*. 2007;12:878–86.
122. Zuluaga Rodríguez J, Gallego Ríos SE, Ramírez Botero CM. CONTENT OF Hg, Cd, Pb AND As IN FISH SPECIES: A REVIEW. *VIATE*. 2015;22(2):148–59.
123. Perdomo L, Ensminger I, Espinosa LF, Elster C, Wallner Kersanach M, Schnetter ML. The Mangrove Ecosystem of the Ciénaga Grande de Santa Marta (Colombia): Observations on Regeneration and Trace Metals in Sediment. *Mar Pollut Bull*. 1998;37:8–12.
124. Marrugo Negrete J, Benitez LN, Olivero Verbel J. Distribution of Mercury in Several Environmental Compartments in an Aquatic Ecosystem Impacted by Gold Mining in Northern Colombia. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2008;55(2):305–16.
125. INVEMAR, Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial. Diagnóstico y evaluación de la calidad de las aguas marinas y costeras del Caribe y Pacífico Colombianos. Colombia; 2008.
126. Escobar S CA. Relevancia de Procesos Costeros en la Hidrodinámica del Golfo de Urabá (Caribe Colombiano). *Bol Investig Mar y Costeras*. 2011;40(2):327–46.
127. Olivero Verbel J, Caballero Gallardo K, Torres Fuentes N. Assessment of mercury in muscle of fish from Cartagena Bay, a tropical estuary at the north of Colombia. *Int J Environ Health Res*. 2009;19(5):343–55.
128. Magalhães MC, Costa V, Menezes GM, Pinho MR, Santos RS, Monteiro LR. Intra and inter specific variability in total and methylmercury bioaccumulation by eight marine fish species from the Azores. *Mar Pollut Bull*. 2007;54(10):1654–62.
129. Kehrig H a., Malm O, Moreira I. Mercury in a widely consumed fish *Micropogonias furnieri* (Demarest, 1823) from four main Brazilian estuaries. *Sci Total Environ*. 1998;213(1-3):263–71.
130. Rauf A, Javed M, Ubaidullah M. Heavy Metal Levels in Three Major Carps (Catla catla, Labeo rohita And Cirrhina mrigala) from the River Ravi, Pakistan. *Pakistan Vet J*. 2009;29(1):24–6.
131. Aktar MW, Sengupta D, Chowdhury A. Occurrence of heavy metals in fish: a study for impact assessment in industry prone aquatic environment around Kolkata in India. *Environ Monit Assess*. 2011;181(1-4):51–61.
132. Saei-Dehkordi SS, Fallah AA. Determination of copper, lead, cadmium and zinc content in commercially valuable fish species from the Persian Gulf using derivative potentiometric stripping analysis. *Microchem J. Elsevier B.V.*; 2011;98(1):156–62.
133. González Bucio JL, Carrión Jiménez JM, Yam Gamboa O, Días López C. Contaminación de la bahía de Chetumal por metales pesados, materia orgánica y nutrientes producidos por las descargas de aguas residuales municipales. *Caos Concienc*. 2008;1:5–11.
134. López Geta JA, Pulido Bosch A, Baquero Úbeda JC. Agua, minería y medio ambiente. IGME, editor. 2005. 896 p.
135. Mansour SA, Sidky MM. *Ecotoxicological Studies . 3 . Heavy metals contaminating water and*

fish from Fayoum Governorate , Egypt. Food Chem. 2002;78:15–22.

136. Instituto Colombiano De Bienestar Familiar, Profamilia. Encuesta Nacional de la Situación Nutricional de Colombia, 2005. Ensin. Panamericana S.A.; 2005. 465 p.
137. Ministerio de la Protección Social, Instituto Colombiano de Bienestar Familiar, Instituto Nacional de Salud, Profamilia, Departamento Administrativo Nacional de Estadística, Instituto Colombiano de Deporte, et al. Encuesta Nacional de la Situación Nutricional en Colombia, 2010. Jefe Oficina Asesora de Comunicaciones y Atención al Ciudadano ICBF, editor. Colombia: DA VINCI EDITORES & CÍA. S N C; 2011. 513 p.
138. Instituto Técnico Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. NTC 3688. Alimentos para Animales, Alimento Completo para Peces. Colombia; 1999 p. 1999–04 – 28.
139. Instituto Técnico Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. NTC 646. Alimentos para Animales, Harinas de Pescado. 1998 p. 1998–11 – 25.
140. Instituto Técnico Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. NTC 685. Alimentos para Animales, Harinas de Subproductos de Origen Animal. 2004 p. 2004–02 – 25.