

Nueva metodología destinada al monitoreo de Cadmio mediante fluorescencia en fase sólida. Evaluación de bioacumulación y riesgo ambiental ecológico en ecosistemas acuáticos de San Luis (Argentina)

New methodology for cadmium monitoring using solid-phase fluorescence. Bioaccumulation and ecological environmental risk assessment in aquatic ecosystems of San Luis (Argentina)

Toxicología Ambiental. TAMB 2



Fuentes Yelpo, Julieta²; Paci, Martina³; Acosta, Mariano^{1,3}; Muñoz, Vanesa A.¹; Almeida, Cesar A.^{1,2,4}; Fernández, L.^{1,2}; Pérez Iglesias Juan M.^{*4}; Talio, C.^{**1,3}
¹INQUISAL-CONICET. Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.
²Área de Química Analítica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.
³Área de Química General e Inorgánica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.
⁴Laboratorio de Química Analítica Ambiental, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, 5700, Argentina.

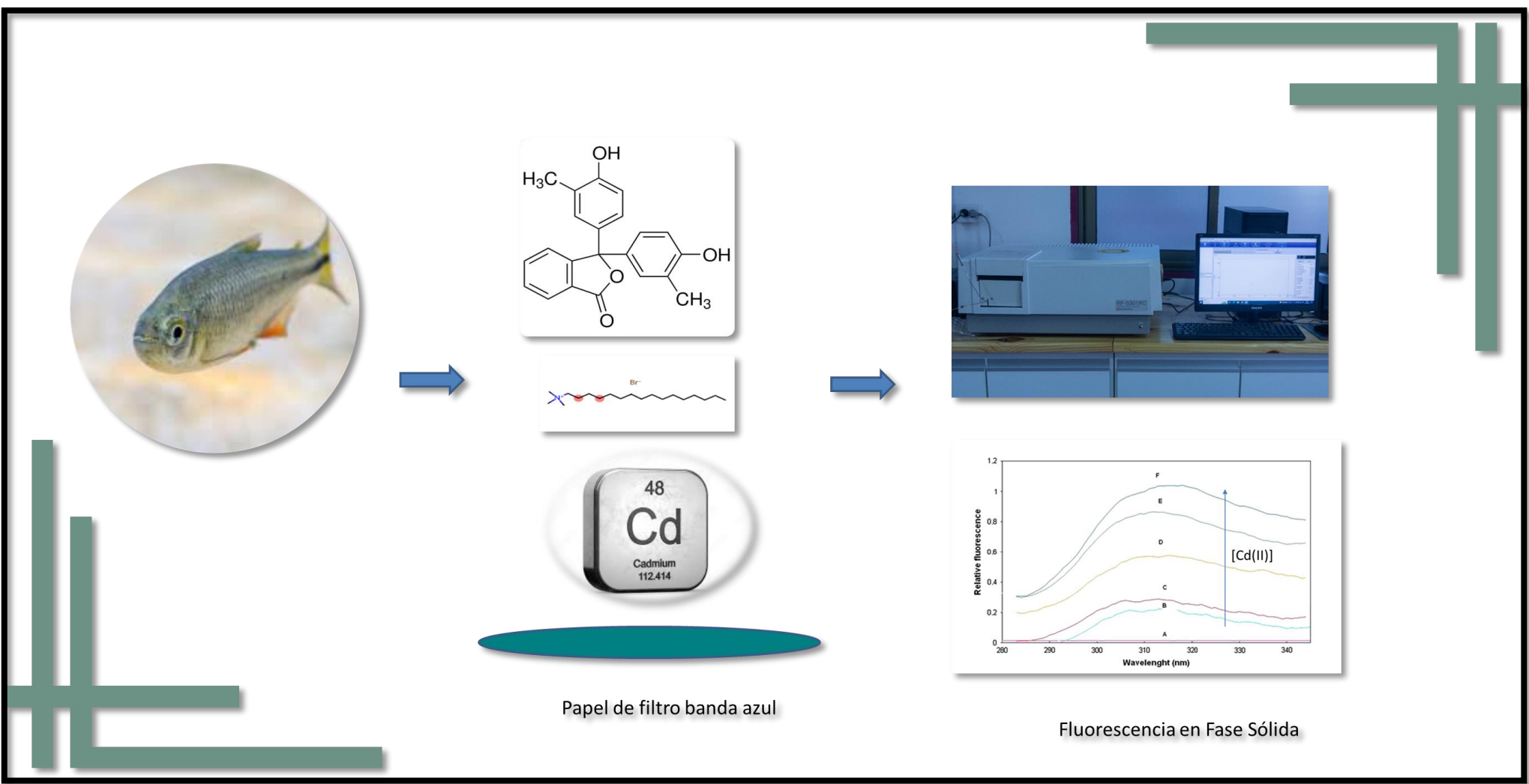
**E-mail: mctalio@unsl.edu.ar; mcarolinatalio@gmail.com



INTRODUCCION

El cadmio (Cd) es un tóxico metálico de amplia distribución ambiental, cuya exposición en la población general proviene del consumo de tabaco, de fuentes dietarias, y por contaminación del agua debido a la producción de aleaciones, galvanoplastia y galvanización, producción de pigmentos, baterías, plásticos, entre otros. La exposición crónica al metal resulta tóxica ocasionando disfunción renal y hepática, anemia, patologías óseas y múltiples tipos de cáncer. En el presente trabajo se propone una nueva metodología basada en la exaltación de la señal fluorescente de o-cresoltaleína (o-CPT) para la determinación de trazas de cadmio aplicada al estudio de bioacumulación en peces nativos

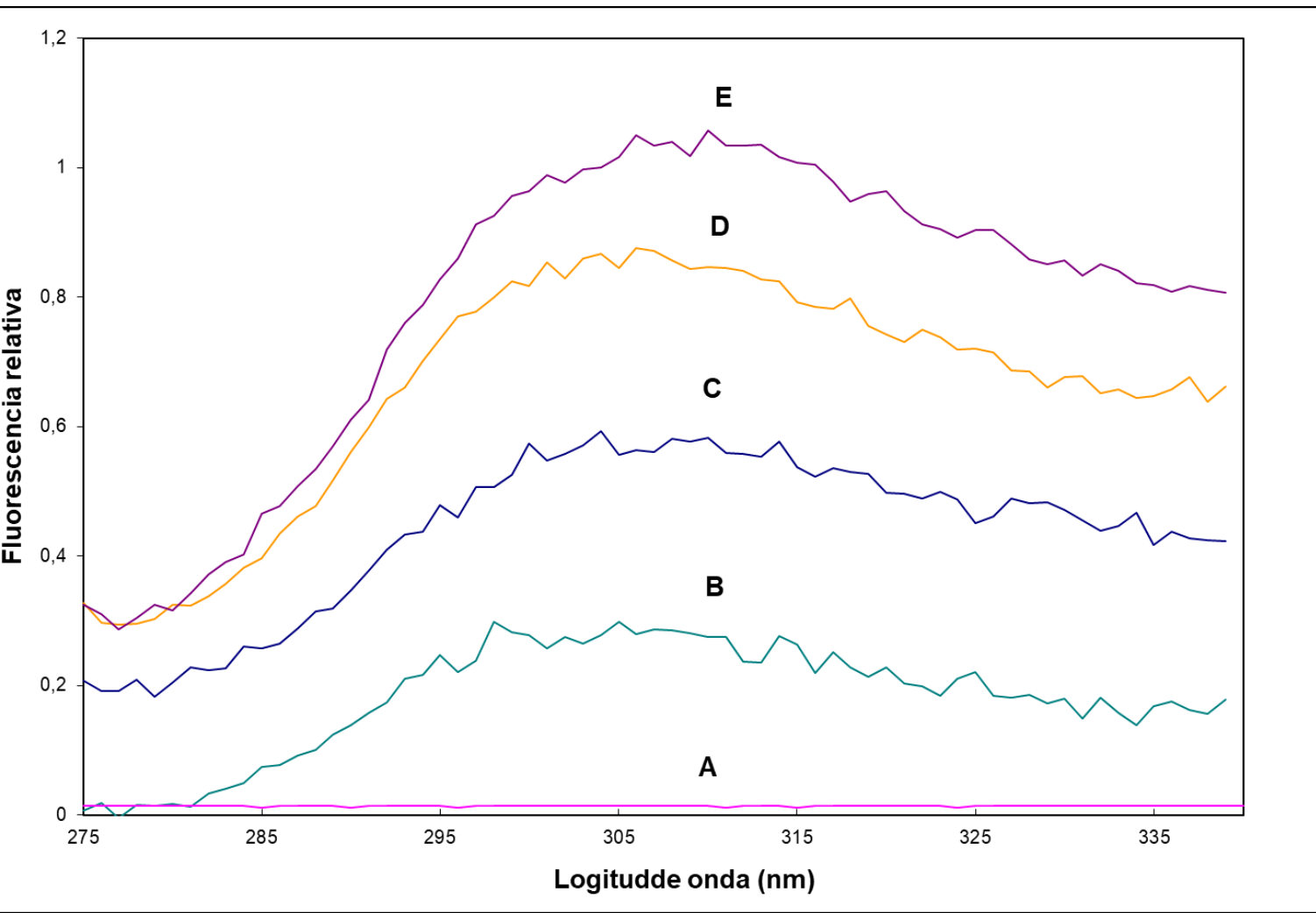
Figura 1: Esquema representativo del Procedimiento General



RESULTADOS

El colorante (o-CPT) se retuvo en papel de filtro banda azul en presencia de una solución del tensoactivo catiónico HTAB. Posteriormente, los sistemas fueron filtrados en papel de filtro banda azul como soporte sólido, previo a su determinación por fluorescencia en fase sólida (FFS) (λ_{exc} =282 nm; λ_{em} = 310 nm). Se estudiaron y optimizaron las variables experimentales que influyen en la eficiencia de la etapa separativa y determinativa: naturaleza y tamaño de poro de la membrana, naturaleza y concentración del agente tensoactivo, pH y concentración del buffer (tabla 1).

Figura 2: Espectros de emisión fluorescente (FFS).



(A) Papel de filtro banda azul.
(B) Papel de filtro +o-CPT + HTAB.
(C) Idem B con Cd(II) 1,15 µg L⁻¹.
(D) Idem B con Cd(II) 2,25 µg L⁻¹.
(E) Idem B con Cd(II) 3,40 µg L⁻¹.

Table 1: Variables experimentales estudiadas y optimizadas. Parámetros de calidad analítica para la determinación de Cd(II)

| Cuantificación de Cd(II) | | |
|---|---|---|
| Parámetros | Intervalo estudiado | Condición óptima |
| pH | 2,0 – 12,0 | 8,00 |
| Concentración buffer Tris | 1 × 10 ⁻⁷ – 1 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ | 1 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ |
| Concentración de HTAB | 5 × 10 ⁻⁴ - 5 × 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ | 3 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ |
| Soporte solido | Nylon, mezcla de esteress, acetato de celulosa. papel | Papel de filtro banda azul |
| Parámetros de calidad analítica para la determinación de Cd(II) | | |
| LOD | - | 1,48 ng L ⁻¹ |
| LOQ | - | 4,50 ng L ⁻¹ |
| Intervalo de linealidad | - | 4,50 – 10,15×10 ⁶ ng L ⁻¹ |
| R ² | - | 0,9977 |

APLICACIONES

Tratamiento de muestras: Las muestras de agua se procesaron, tomando una alícuota de 0,100 mL y haciendo una dilución a 10 mL con agua bidestilada. Los peces fueron digeridos mediante una mezcla de Acido nítrico/peróxido de hidrógeno (4:1), calentando suavemente durante 4 horas. Luego se llevo a un volumen final de 10 mL con agua. A todas las muestras se le aplico el procedimiento general para la determinación de Cd(II). Los resultados obtenidos muestran que la especie local de pez empleada es altamente sensible a muy bajas concentraciones de Cd, en comparación con los valores de toxicidad informados para otras especies. Por otro lado, considerando escenarios de exposición agudos generados principalmente por eventos de vertido de efluentes, existe un alto riesgo para estos vertebrados acuáticos en cuerpos de aguas superficiales de la provincia.

Tabla 3: Estudios de recuperación para la determinación de Cd(II) en agua de ensayos experimentales y en peces digeridos de la especie *Psalidodon eigenmanniorum*.

| En agua de los ensayos experimentales biológicos | | | | |
|--|---|--|---------------------------------------|---|
| Muestra | Cd(II) agregado ^a (µg L ⁻¹) | Cd(II) hallado ±CV ^c (µg L ⁻¹) | Recuperación ^b (%, n=6) | Concentración Real (mg L ⁻¹) |
| 1 Control negativo | - | 0,0031 ± 0,02 | - | 3,1 × 10 ⁻³ ± 0,02 |
| | 0,005 | 0,0081 ± 0,04 | 100,00 | |
| | 0,015 | 0,0179 ± 0,05 | 98,66 | |
| 2 | - | 1,03 ± 0,05 | - | 1,03 ± 0,05 |
| | 1,15 | 2,17 ± 0,07 | 99,13 | |
| | 2,25 | 3,25 ± 0,02 | 98,66 | |
| 3 | - | 2,18 ± 0,03 | - | 2,18 ± 0,03 |
| | 1,15 | 3,35 ± 0,01 | 101,74 | |
| | 2,25 | 4,41 ± 0,06 | 99,11 | |
| 4 | - | 4,26 ± 0,05 | - | 4,26 ± 0,05 |
| | 1,15 | 5,40 ± 0,05 | 99,13 | |
| | 2,25 | 6,53 ± 0,01 | 100,89 | |
| En peces <i>Psalidodon eigenmanniorum</i> | | | | |
| Muestra | Cd(II) agregado ^a (µg L ⁻¹) | Cd(II) found ±CV (ng L ⁻¹) | Recuperación ^b (%, n=6) | Concentración Real (mg L ⁻¹) |
| 5 Control negativo | - | 0,044 ± 0,07 | - | 0,044 ± 0,07 |
| | 0,015 | 0,196 ± 0,05 | 101,33 | |
| | 0,030 | 0,073 ± 0,08 | 96,66 | |
| 6 | - | 1,97 ± 0,01 | - | 1,97 ± 0,01 |
| | 1,15 | 3,15 ± 0,05 | 102,61 | |
| | 2,25 | 4,25 ± 0,09 | 101,33 | |
| 7 | - | 2,97 ± 0,04 | - | 2,97 ± 0,04 |
| | 1,15 | 4,15 ± 0,05 | 102,60 | |
| | 2,25 | 5,20 ± 0,03 | 99,11 | |
| 8 | - | 5,26 ± 0,05 | - | 5,26 ± 0,05 |
| | 1,15 | 6,40 ± 0,06 | 99,13 | |
| | 2,25 | 7,54 ± 0,02 | 101,33 | |

^a Media ± desviación estándar para seis determinaciones.
^b % de recuperación = 100 * (concentración de analito en la muestra fortificada – concentración de analito en la muestra no fortificada) / concentración de analito añadido en la muestra no fortificada.
^c Coeficiente de variación = (DE/media).

CONCLUSIONES

La metodología propuesta representa una aplicación innovadora de la luminiscencia al análisis de metales, comparable en sensibilidad y precisión a las espectrometrías atómicas. El desarrollo de nuevos métodos analíticos sencillos y rápidos para la determinación de trazas de Cd(II) sigue siendo un tema de actualidad debido a la relevancia toxicológica del metal.