

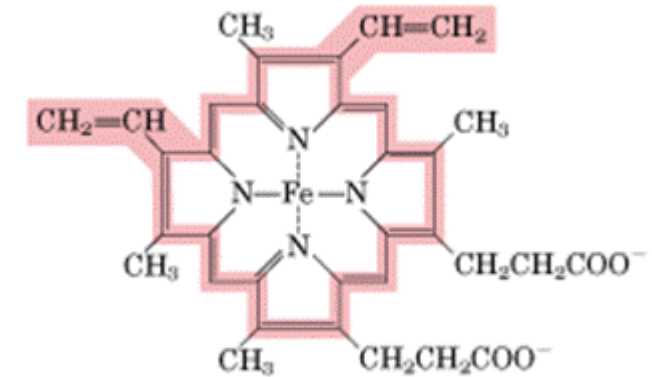


CONTAMINACIÓN POR METALES

Todos los Metales son Toxicos?

Depende de la concentración

- algunos metales son fisiológicos, los organismos los necesitan
- otros tienen un uso desconocido y son frecuentemente tóxicos



Iron protoporphyrin IX
(in *b*-type cytochromes)





METALES ESENCIALES Y TÓXICOS

Esenciales (fisiológicos) o No Esenciales

<u>Esenciales</u>	<u>No Esenciales</u>
zinc	cadmio
Hierro	níquel
magnesio	plomo
cobre	aluminio
cobalto	arsenico

algunos metales son biológicamente importantes

- Funcionan como cofactores
- componentes integrales de **enzimas** (Mg) y moléculas biológicamente activas

Ejemplos: Fe : hemoglobina, citocromos Mg: clorofila

Ejemplos de Metales Tóxicos

- (Pb) Síntesis del hemo y Síntesis de Clorofila
- (Hg, Pb) Neurológicos: daño mental, entumecimiento, visión tunel
- (Cd) Nefrotoxicidad, Interrumpe la entrada del Calcio y Osteoporosis



TÓXICIDAD DE METALES POR PRECIPITACIÓN DE PROTEÍNAS

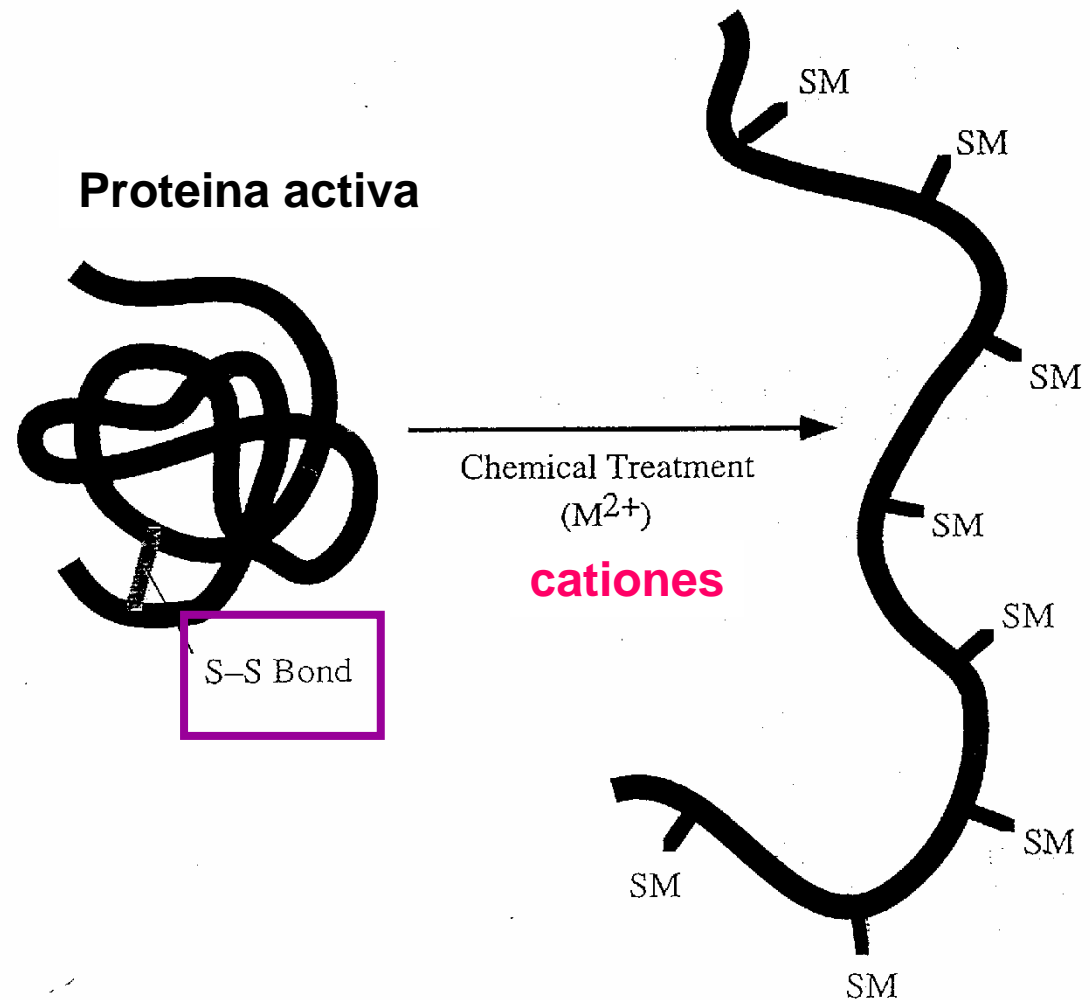
Mecanismos de Toxicidad de Cationes

A) Efectos Membranas

B) Efectos intracelulares

i) Desplazamientos de otros cationes

ii) Unión a enzimas e.g.,
enzimas de la síntesis del Hemo





FUENTES DE PLOMO

- metal muy utilizado por el hombre
estabilización de la concentración ambiental
(restricción en gasolinas)
- altamente tóxico (“saturismo”)

FUENTES

NATURALES:

Depósitos minerales: GALENA (PbS) , cerusita (PbCO₃)
anglesita (PbSO₄) y asociado a otros minerales: Zn, Cd, Cu...)
Vulcanismo y erosión

ANTROPOGÉNICAS:

Acumuladores y baterías

Pigmentos

Explosivos

Cubiertas para rayos X

Aditivos para la gasolina

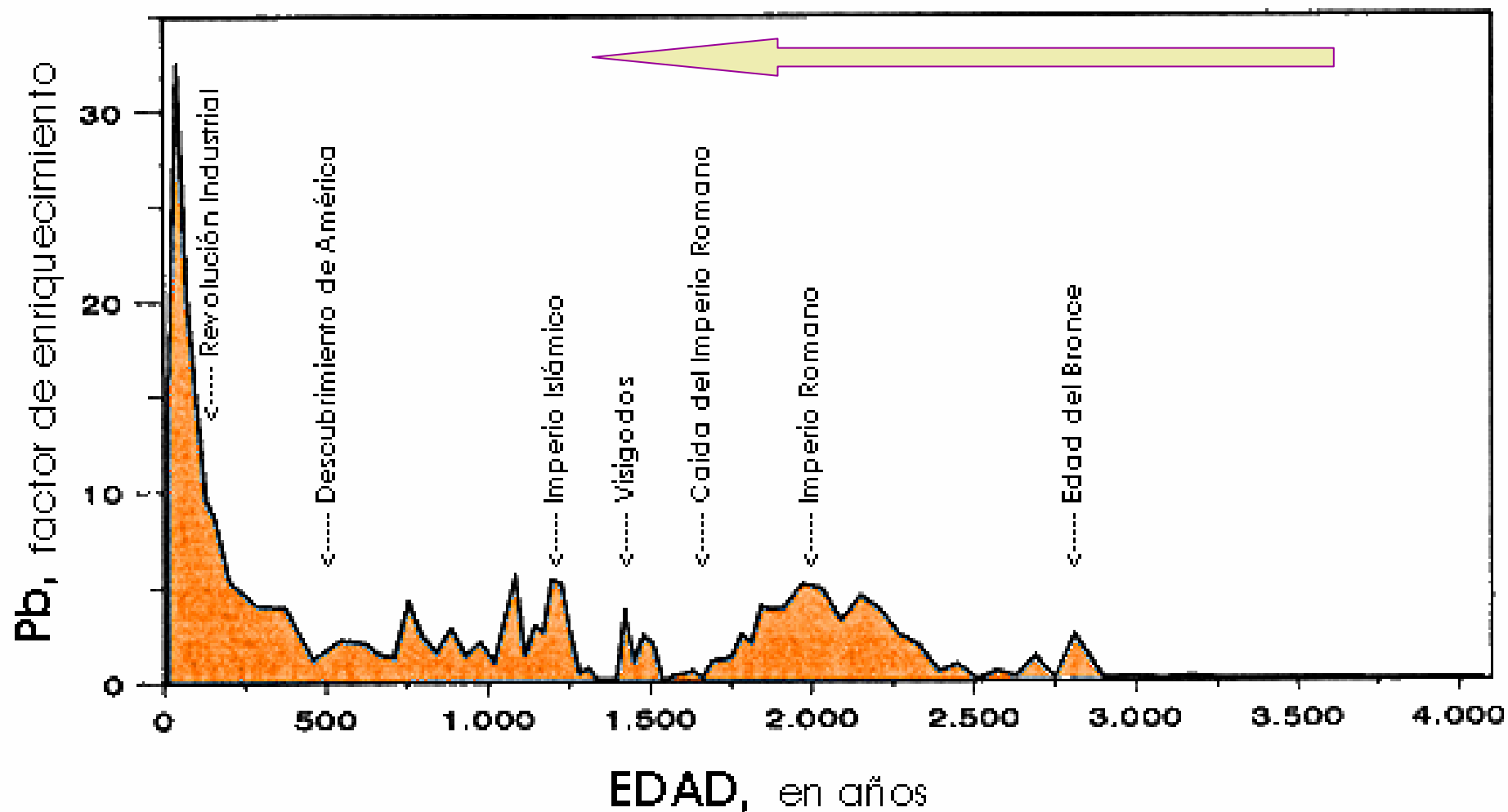
Insecticidas

Alfarería decorativa

Fertilizantes

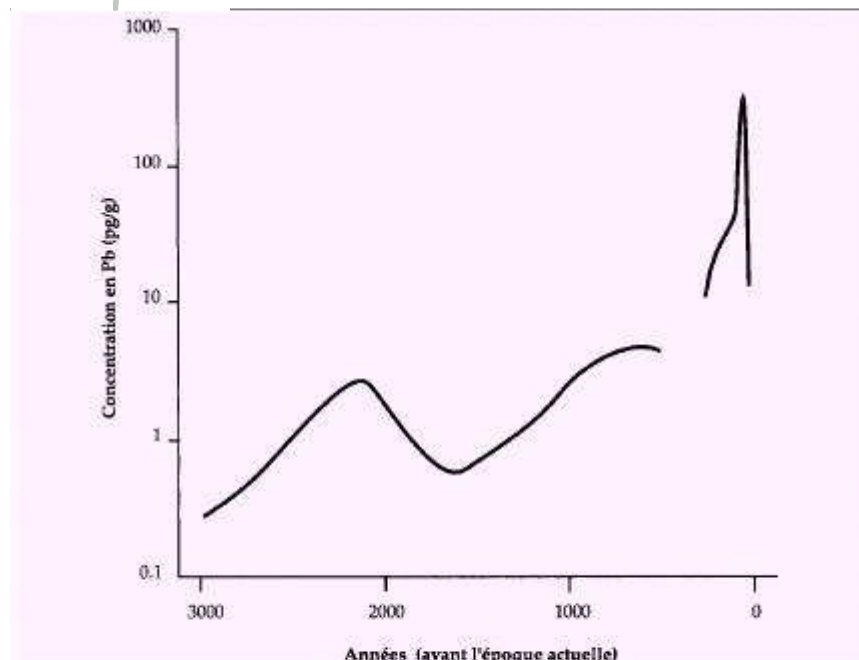


EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS NIVELES DE CONTAMINACION por Pb en una turbera

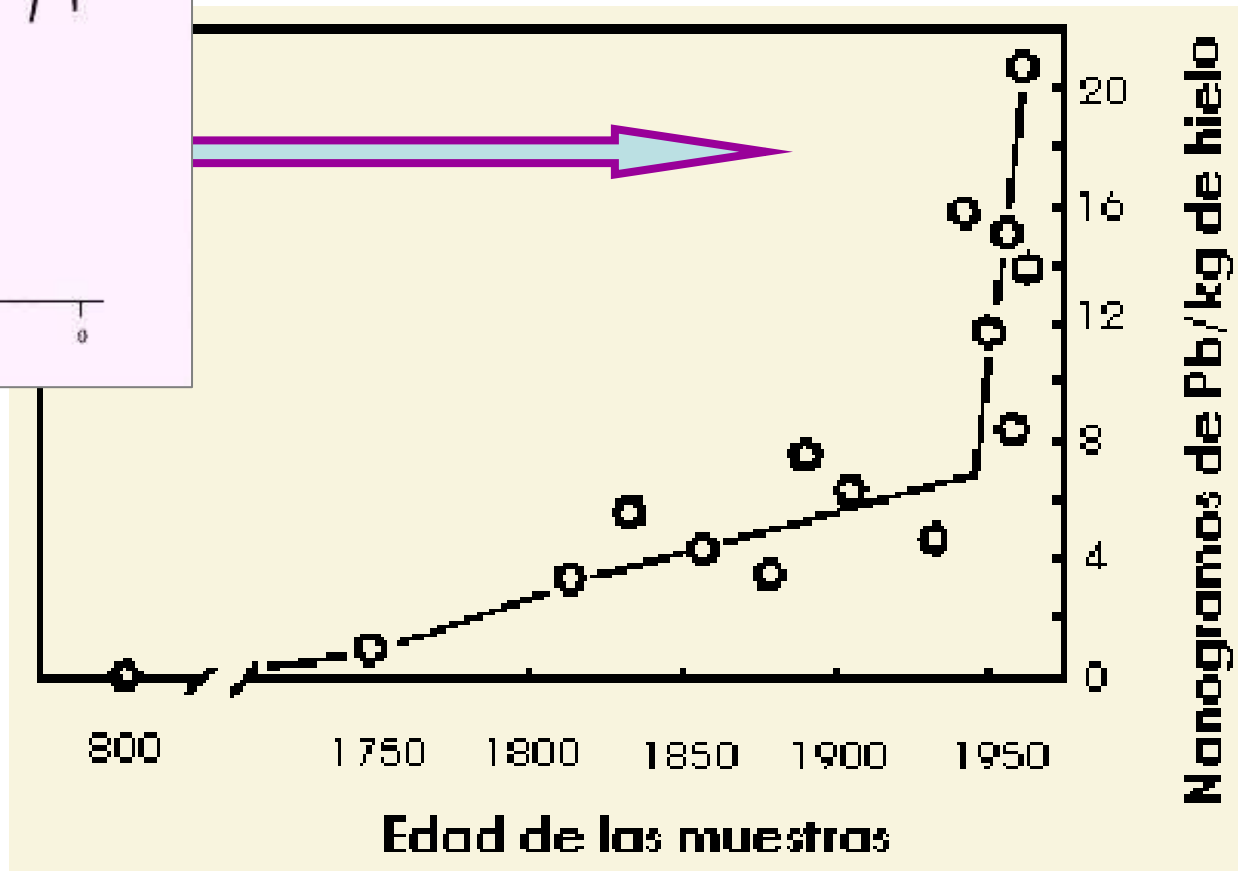




EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS NIVELES DE CONTAMINACION por Pb EN DEPÓSITOS DE HIELO DE GROENLANDIA



Evolución de los niveles de Pb en un glaciar de Groenlandia desde 3000 años atrás (1995)





DINÁMICA METABÓLICA

ABSORCIÓN:

VÍA RESPIRATORIA (50% absorción)

VÍA ORAL (absorción <10% , en niños 53%)

(VÍA CUTÁNEA: compuestos orgánicos)

TRANSPORTE: SANGUÍNEO (UNIDO A RBCs)

ACUMULACIÓN: TEJIDO ÓSEO (80-90%) y RBCs

**ELIMINACIÓN: EXCRECIÓN EN ORINA (bilis en heces)
NO ABSORBIDO: HECES**

El Pb^{2+} y el Cd^{2+} atraviesan las membranas utilizando los canales del Ca^{2+}



Toxicidad del Plomo

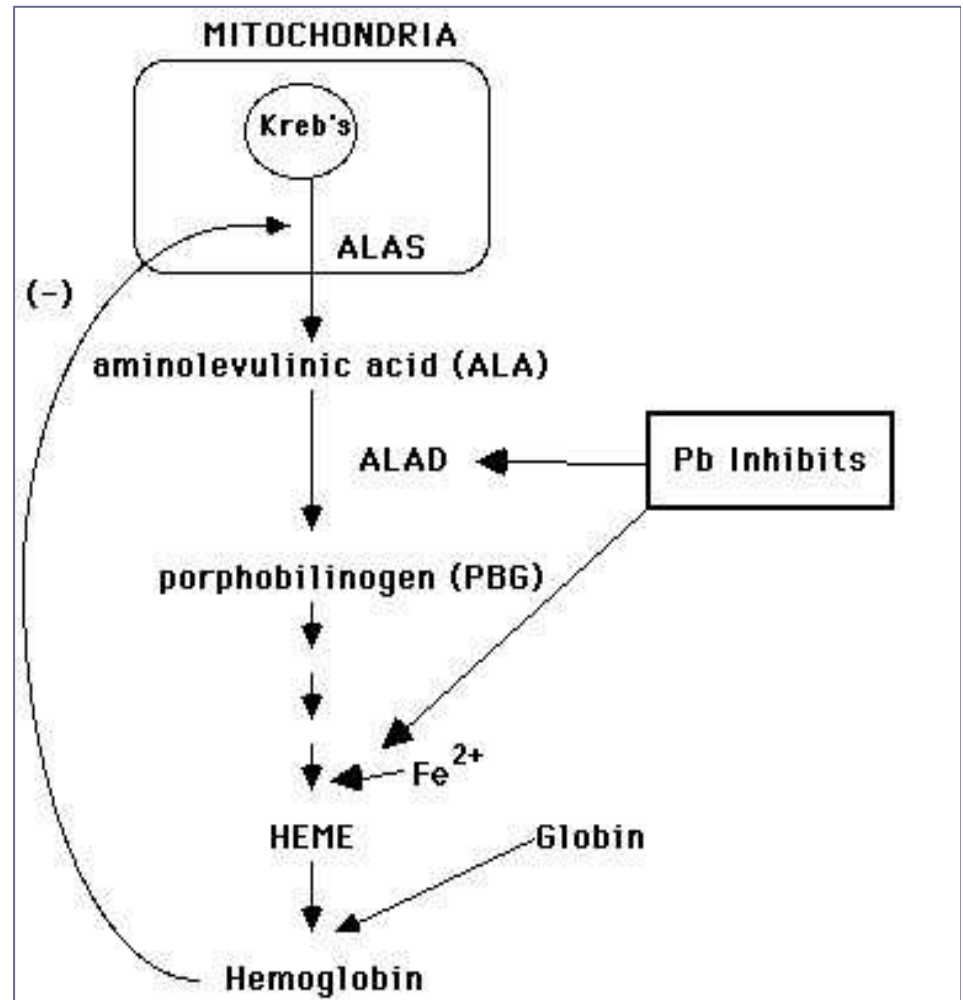
- **Sistema hematopoyético**
- Inhibición de la síntesis del grupo hemo (δ -ALAD)
- Alteraciones morfológicas celulares

- **Sistema nervioso**
- Altera la función de la acetilcolinesterasa
- Inhibe otras actividades enzimáticas

- **Sistema renal**
- Inclusiones, fibrosis, nefritis

OTROS: abortos espontáneos, hipoespermia, alteraciones cardiovasculares, posible carcinogénico

Síntesis de hemoglobina





FUENTES DE CADMIO

- asociado a diversos minerales (Zn, Pb y Cu)
- vida media larga (acumulación)
- es uno de los elementos más tóxicos

FUENTES

NATURALES:

Erosión de depósitos minerales:

Asociado a depósitos de Zn (asfalerita, ZnO y blenda de Zn)
GRENOCKITA (CdS) , otavita (CdO) y anglesita (PbSO₄)

ANTROPOGÉNICAS:

De la fundición para el refinamiento del Zn

Pigmentos

pinturas

Recubrimiento de metales

Baterías

Galvanoplastia

soldaduras

Estabilizante del PVC

Reactores nucleares



DINÁMICA DEL CADMIO

ABSORCIÓN:

VÍA RESPIRATORIA _depósitos en los pulmones (15-30% absorción)

VÍA ORAL_- absorción gastrointestinal (unido a proteínas animales) 6% o más en compuestos org.

(VÍA CUTÁNEA: CICd, absorción<4%)

TRANSPORTE:

SANGUÍNEO (METALOTIONEÍNAS, en eritrocitos)

ACUMULACIÓN: HÍGADO, RIÑONES Y MÚSCULO (Mt: larga vida media (10-30 años))

ELIMINACIÓN: EXCRECIÓN EN ORINA (mucosa bucal, sudor, descamación)

NO ABSORBIDO: HECES

El Pb^{2+} y el Cd^{2+} atraviesan las membranas utilizando los canales del Ca^{2+}



TOXICIDAD DEL CADMIO

- **INHIB. ENZIMÁTICA** DE ENZIMAS QUE UTILIZAN EL Zn
DE COFACTOR (**carboxipeptidasa**)
COMPETENCIA POR SITIOS DE UNIÓN A Ca²⁺
(**calmodulina**)

ACCIÓN IRRITANTE SOBRE VÍA DE ENTRADA (mucosa
nasal, a. respiratorio, a. digestivo) por ppt. de proteínas

ACCIÓN TÓXICA GENERAL :

FUNCIÓN RENAL

TEJIDO PULMONAR

TEJIDO ÓSEO

CORTEZA CEREBRAL

CARCINOGÉNICO (aumenta riesgo de c. de próstata, riñón
y pulmón)

TERATOGENICO

(Enfermedad “Itai, Itai”) arrozales tratados con
Cd. **Desmineralización y problemas renales.**





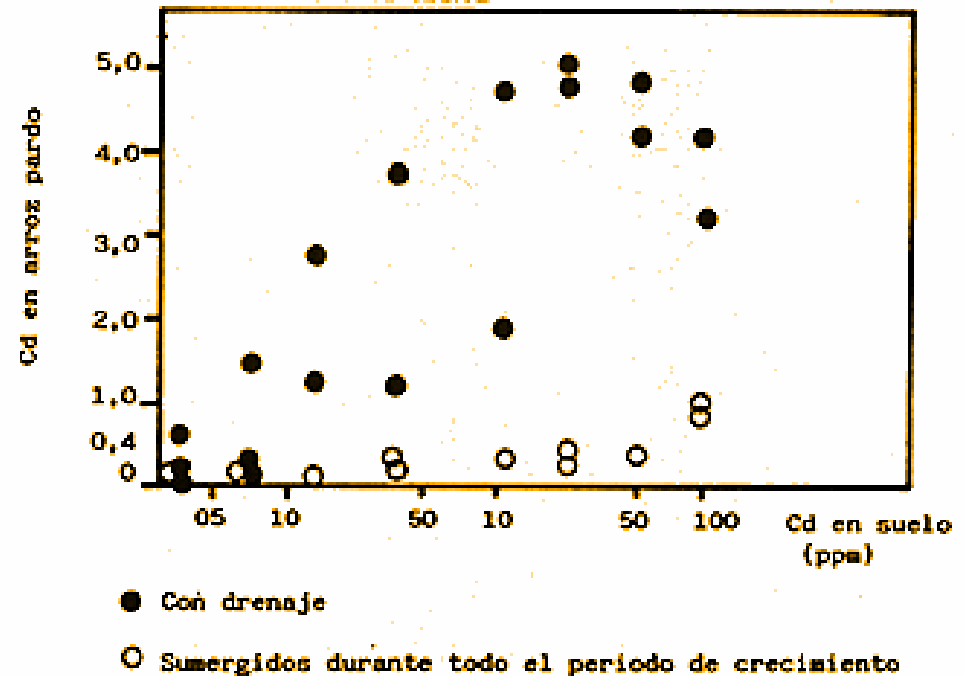
CADMIO

"itai-itai" en el Sureste asiático.

Con el suelo sumergido en los cultivos no se producían envenenamientos por Cd, al mantenerse en condiciones reductoras.

El drenaje causó la oxidación de S^{2-} a SO_4^{2-} , bajada del pH y aumento del Cd^{2+} en disolución y por tanto en el arroz así cultivado, lo que provocó la disentería y la dismenarilación (E de itai-itai).

INFLUENCIA DEL REGIMEN DE AGUA EN EL CONTENIDO EN Cd DE SUELOS CON CULTIVO DE ARROZ



Repercusiones de las condiciones redox sobre los riesgos de toxicidad por Cd (Iimura et al., 1977).

el cambio del laboreo del suelo provocó la movilización y el efecto nocivo del Cd, aunque las cantidades de Cd se mantuvieron constantes.

Es un ejemplo muy ilustrativo de la importancia de la especie química para su toxicidad, independientemente de la cantidad total del contaminante.



FUENTES DE MERCURIO

- único metal que se presenta líquido a la temperatura ambiente.
- súmamente volátil
- en contacto con un ambiente acuático, el mercurio se transforma en METILMERCURIO, uno de los seis peores contaminantes del planeta.

FUENTES

NATURALES:

Minerales: cinabrio rojo (HgS) y metacinabrio negro (sulfuro mixto).

Asociado a piritas (sulfuro de hierro) y a estilbina (sulfuros de antimonio) y a otros sulfuros: Zn, Cu y Pb

Evaporación de minerales y aguas, erosión de la corteza terrestre, vulcanismo

ANTROPOGÉNICAS: (1/8 de f.naturales)

Explotación de yacimientos, procesos metalúrgicos e industriales
centrales térmicas de carbón, aguas residuales urbanas

termómetros

barómetros

fármacos

plaguicidas

pinturas antisuciedad

baterías

catalizadores

amalgamas



DINÁMICA DEL MERCURIO

ABSORCIÓN:

VÍA RESPIRATORIA (inhalación)– (80% absorción)
(metálico y orgánicos)

VÍA ORAL - absorción gastrointestinal (sales solubles y orgánicos 95%)

(VÍA CUTÁNEA: Hg⁰ posiblemente, metilmercurio)

TRANSPORTE:

SANGUÍNEO ERITROCITOS (Mt)/PLASMA (Albúmina)

Vapor de mercurio: 1.5-2 Sales inorgánicas: 0.4 (tioles)

Metilmercurio: 10 (Hb y glutatión)

ACUMULACIÓN: Vapor de mercurio: CEREBRO

Hg²⁺: RIÑONES

Metilmercurio: CEREBRO, HÍGADO Y RIÑÓN

ELIMINACIÓN: EXCRECIÓN EN ORINA (filtración, absorción), SALIVA, SUDOR (bilis, pelo, uñas)

NO ABSORBIDO: HECES



Biomagnificación del Met-Hg en los organismos de un entorno contaminado por residuos mercuriales.

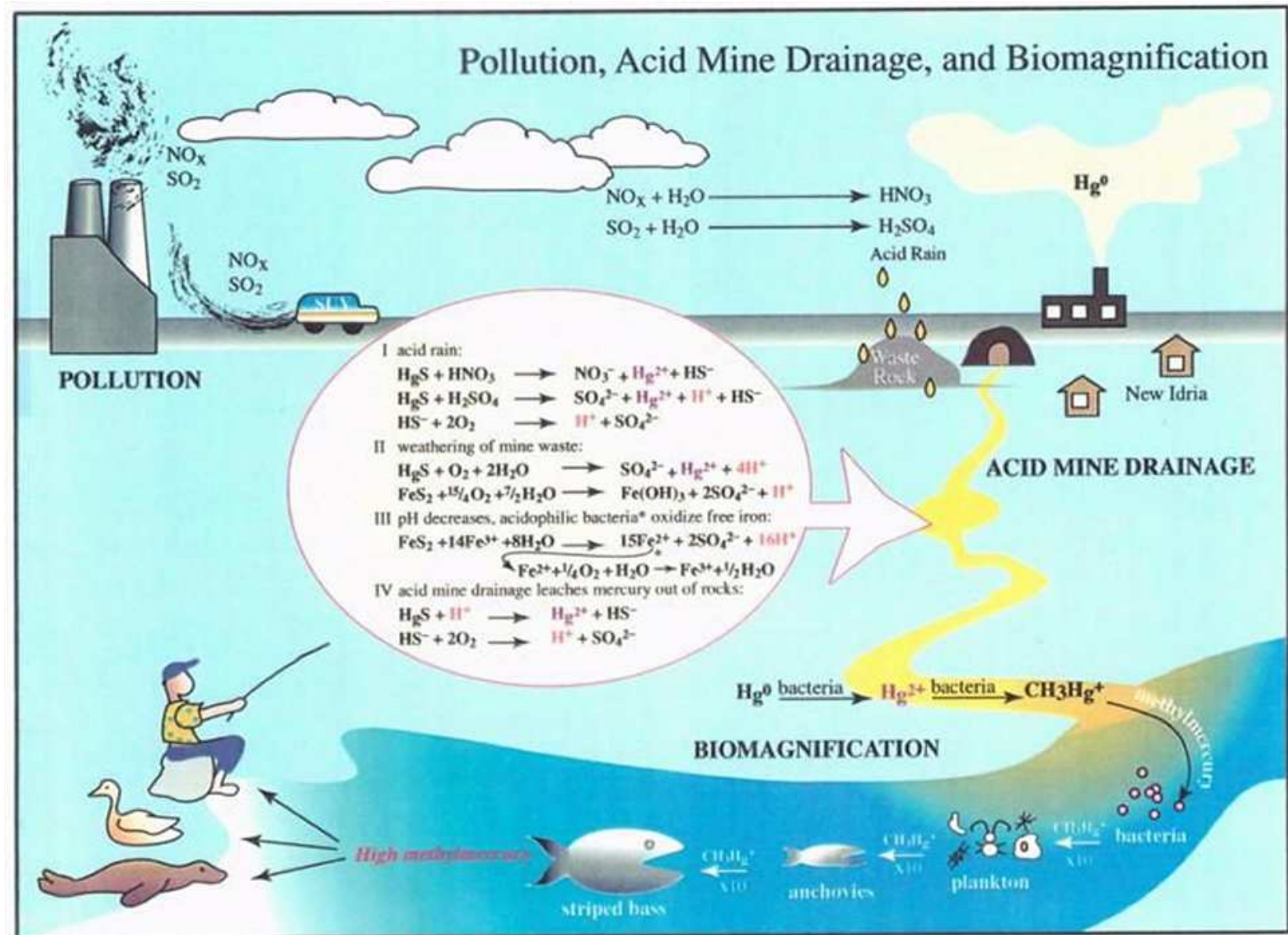


Figure 1. A figure demonstrating a cycle that causes elevated concentrations of MMHg in higher trophic level organisms.



CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

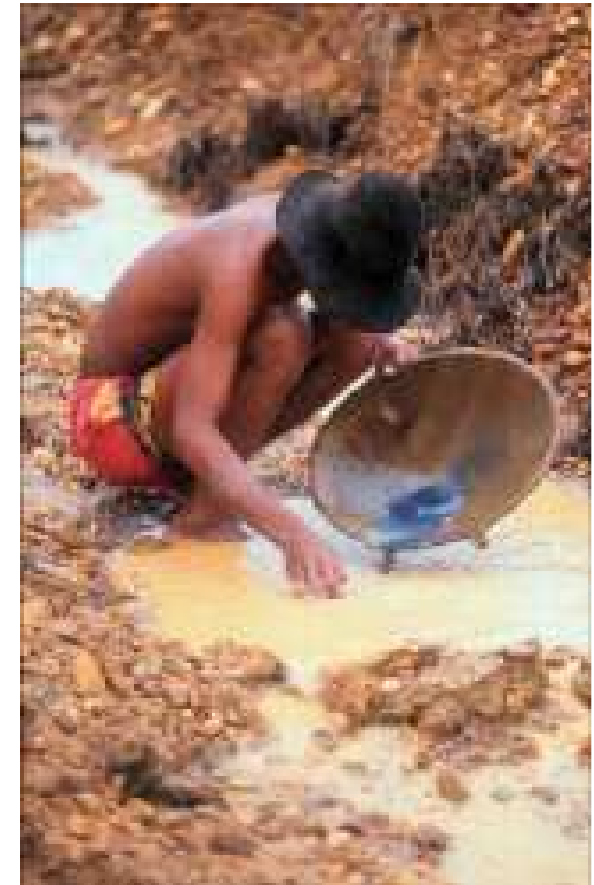
1932-68 - Chisson Chemical Company libera Hg en la bahía de Harbor (Japón). Una fábrica de plásticos que utilizaba Hg como catalizador y vertía los residuos en la Bahía.

Conocida enfermedad de Minamata. 397 afectados, aun restan efectos en el entorno.

CH₃-HgCl liposoluble, atraviesa la barrera hematoencefálica y placentaria.

Acumulacion de Hg₂₊ en Minamata

A) Water	< 0.1 ppb	
B) Sediments	133 – 2010 ppm	In Bay
	0.25 – 3 ppm	Outside Bay
C) Shellfish	11.4 – 39 ppm	In Bay
	2.4 – 20.4 ppm	Outside Bay
D) Fish	< 20 ppm	
E) Cats	37 – 145 ppm	Liver
	12 – 36 ppm	Kidney
	8 – 18 ppm	Brain
E) Humans	1 – 70 ppm	Liver
	3 – 144 ppm	Kidney
	2 – 25 ppm	Brain





TOXICIDAD DEL MERCURIO

UNIÓN A TIOLES:

PRECIPITA PROTEÍNAS (en neuronas)

-DISMINUYE PRODUCCIÓN ENERGÉTICA (- síntesis proteínas)

-REDISTRIBUCIÓN DEL Ca^{2+} (altera Señalización celular)

-ALTERA S TRANSPORTE TUBULOPROXIMALES (ATPasas)

INHIBICIÓN ENZIMÁTICA

-DISMINUYE ACTIVIDAD DE FOSFATASAS ALCALINAS

* inhibición: **DIFOSFO Y TRIFOSFO-PIRIDÍN –NUCLEÓTIDO, DOPA-DESCARBOXILASA**

SUCCINODESHIDROGENASA, GLICEROFOSFATASA, MAO, CATALASAS PLASMÁTICAS, GLUTATION REDUCTASA (globular y cerebral), COLINESTERASA.

COMPUESTOS MERCURIALES: POTENTES TÓXICOS ENZIMÁTICOS, pero no específicos (LESIONES donde SE ACUMULA)

El Metil-Hg se usó como fungicida en el tratamiento de granos y semillas. Se han documentado casos en Iraq (1971-1972), Suecia, Japon y Nuevo Mexico de aves con defectos congénitos a causa de la ingestión materna de esos cereales.

Los derivados alilo o arilo de Hg son mas tóxicos debido a que atraviesan la barrera hematoencefálica.



Enfermedad de Minamata

En la bahía de Minamata se produjo una enfermedad denominada "Enfermedad de Minamata", debida al consumo de pescado y mariscos contaminados con metil mercurio.

La producción de metil-Hg por bacterias y su liberación en el medio acuático es un mecanismo de defensa que protege los microbios del envenenamiento de Hg.

La metilación bacteriana movilizó el Hg almacenado en los sedimentos de la bahía.



Children with Congenital Minamata Disease due to intrauterine methylmercury poisoning (Harada 1986).

Fetal Mercury Poisoning

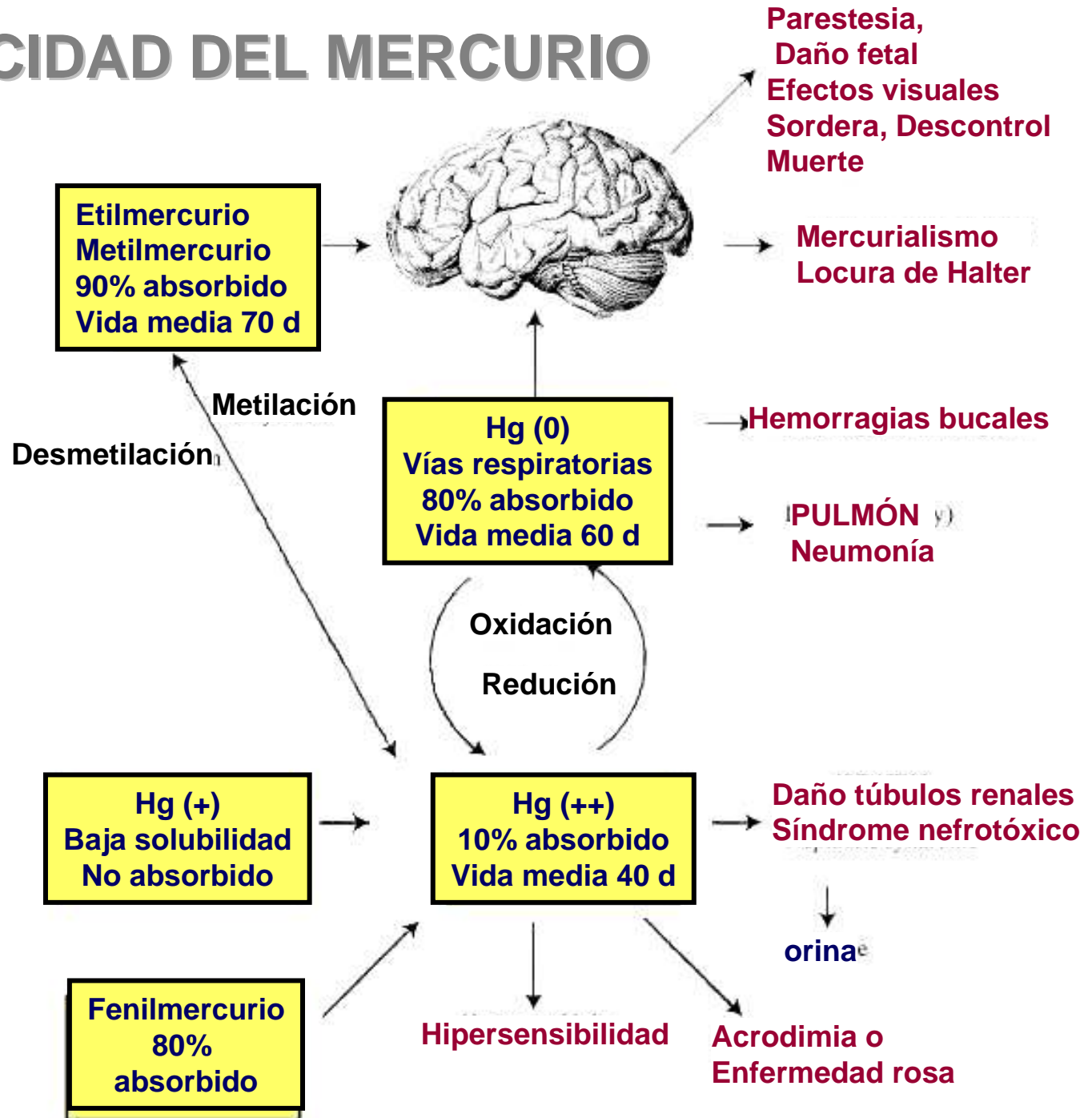


- In 1952, Chisso Chemical Company dumped mercury in Minamata harbor. As a result, 397 people were affected. Of these, 68 people died, including 22 unborn children. Minamata was the first known instance of fetal mercury poisoning, sometimes referred to as "Minimata disease."



TOXICIDAD DEL MERCURIO

- Hg(0)
- Hg(+)
- Hg(++)
- Hg orgánico





Relación de efectos sobre diferentes órganos

Contaminante	Organo crítico	Efecto crítico
	Pulmón	Cáncer de pulmón (unidad riesgo $4,6 \times 10^{-3}$)
	Riñón	Mayor excreción urinaria de proteínas de bajo peso molecular (b2-M, RBP)
Plomo	Pulmón	Enfisema, leves cambios funcionales
	Sistema hematopoyético	Mayor excreción urinaria de ácido delta-aminolevulínico; (ALA-U); mayor concentración de protoporfirina eritrocitaria libre (FEP) en los eritrocitos
	S.N. periférico	Menor velocidad de conducción del impulso nervioso en las fibras lentas
Mercurio	S:N.C.	Descenso del CI y otros efectos sutiles; temblor mercurial (dedos, labios, párpados)
Mercurio	Riñón	Proteinuria
Manganeso	S.N.C.	Deterioro de funciones psicomotoras
	Pulmón	Síntomas respiratorios
Tolueno	S.N.C.	Deterioro de funciones psicomotoras
	Mucosas	Irritación
Cloruro de vinilo	Hígado	Cáncer (angiosarcoma, unidad riesgo 1×10^{-6})
Acetato de etilo	Mucosas	Irritación