

METALES Y NO METALES EN ALGAS MARINAS

Pilar Bermejo Barrera

Grupo de Elementos Traza, Espectroscopía y Especiación

Facultad de Química

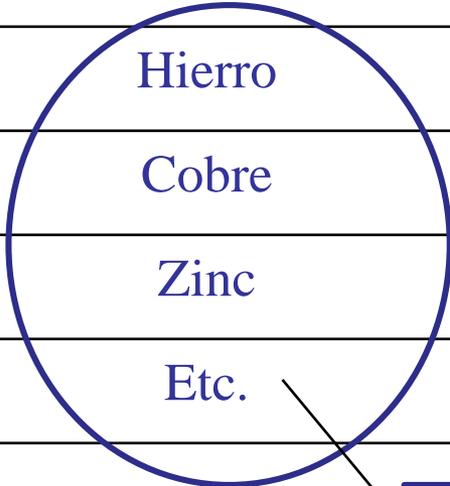
Universidad de Santiago de Compostela



Metales y no metales presentes en el organismo

Metales (1,9%)	No metales (98,1%)
<u>Calcio</u>	Carbono
<u>Magnesio</u>	Oxígeno
<u>Sodio</u>	Hidrógeno
<u>Potasio</u>	Nitrógeno
Hierro	Fósforo
Cobre	Cloro
Zinc	Azufre
Etc.	Etc.

1,89 %



Elementos Traza

ELEMENTOS TRAZA

¿ Que es importante estudiar?

- 1.- La naturaleza del elemento
- 2.- El nivel de concentración
- 3.- La forma química del elemento
- 4.- La biodisponibilidad

La naturaleza del elemento

A) Según su participación en el organismo

1.- Electrolitos, macroelementos ó elementos mayoritarios

Na, K, Ca y Mg

2.- Micronutrientes, elementos minoritarios, oligoelementos ó elementos traza

< 0,01 % de la masa corporal

ingresos dietéticos < 100 mg/día

B) Desde un punto de vista nutricional

A.- Elementos con probadas funciones esenciales

1.- Con problemas conocidos de nutrición y deficiencias
F, Cr, Fe, Cu, Zn, Se, I

2.- Deficiencias conocidas solamente en animales
Si, Mn, Co, Ni, Mo

B.- Elementos con función esencial sospechada, pero con un mecanismo de acción desconocido

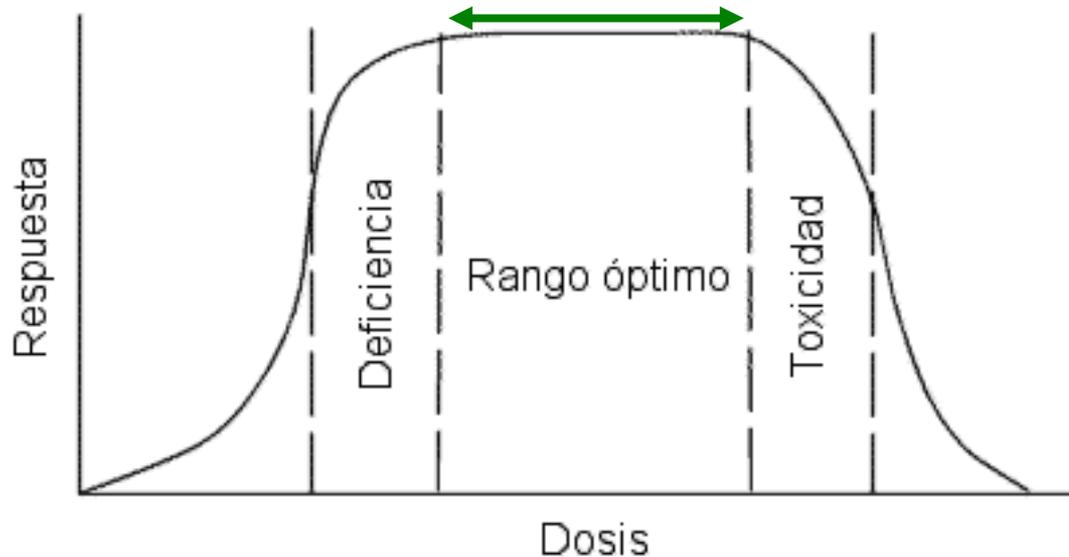
As, B, Br, Cd, Li, Pb, Sn, V

C.- Elementos sin función esencial conocida ¿tóxicos?

Hg....

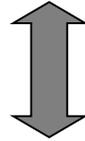
El nivel de concentración

Nivel normal: la cantidad adecuada del elemento que garantiza el desempeño cabal de las funciones biológicas en el organismo



La forma química en que se encuentra

Forma química de un elemento



Movilidad

Resorción

Biodisponibilidad

Acumulación

Toxicidad

ESPECIACIÓN

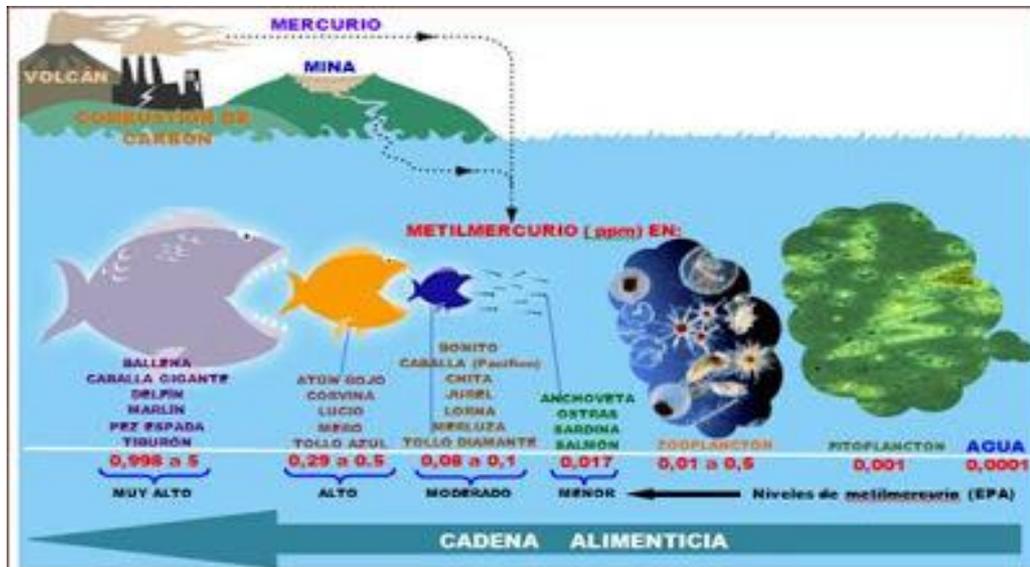
Primeros problemas relacionados con la Especiación

1950, Bahía de Minamata, Japón, vertido de mercurio

- Biotransformación de mercurio en metilmercurio



- Amplificación en la cadena trófica



Actualmente prohibidos todos los usos industriales del mercurio

Recomendaciones OMS, EFSA consumo de pescados

Usos de las algas marinas

- ❑ **Cosmética**
- ❑ **Industria Farmacéutica**
- ❑ **Aditivos en industria alimentaria**
- ❑ **Alimentos**

Componentes de interés:

- ➔ **Agar. Algas rojas.**
 - **Alimentación: gelificante y espesante.**
 - **Farmacéuticas: excipiente.**
 - **Cosmética: estabilizante de emulsiones.**
- ➔ **Alginatos. Algas Pardas. Salsas, helados etc..**
 - **E-400, E-401, E-402, E-403, E-404, E-405**
- ➔ **Carragenina. Algas rojas. Elaboración de quesos, helados,...**
- ➔ **Fucoidina. Algas pardas. Anticoagulante**
- ➔ **Fucosterol. Fabricación de hormonas**



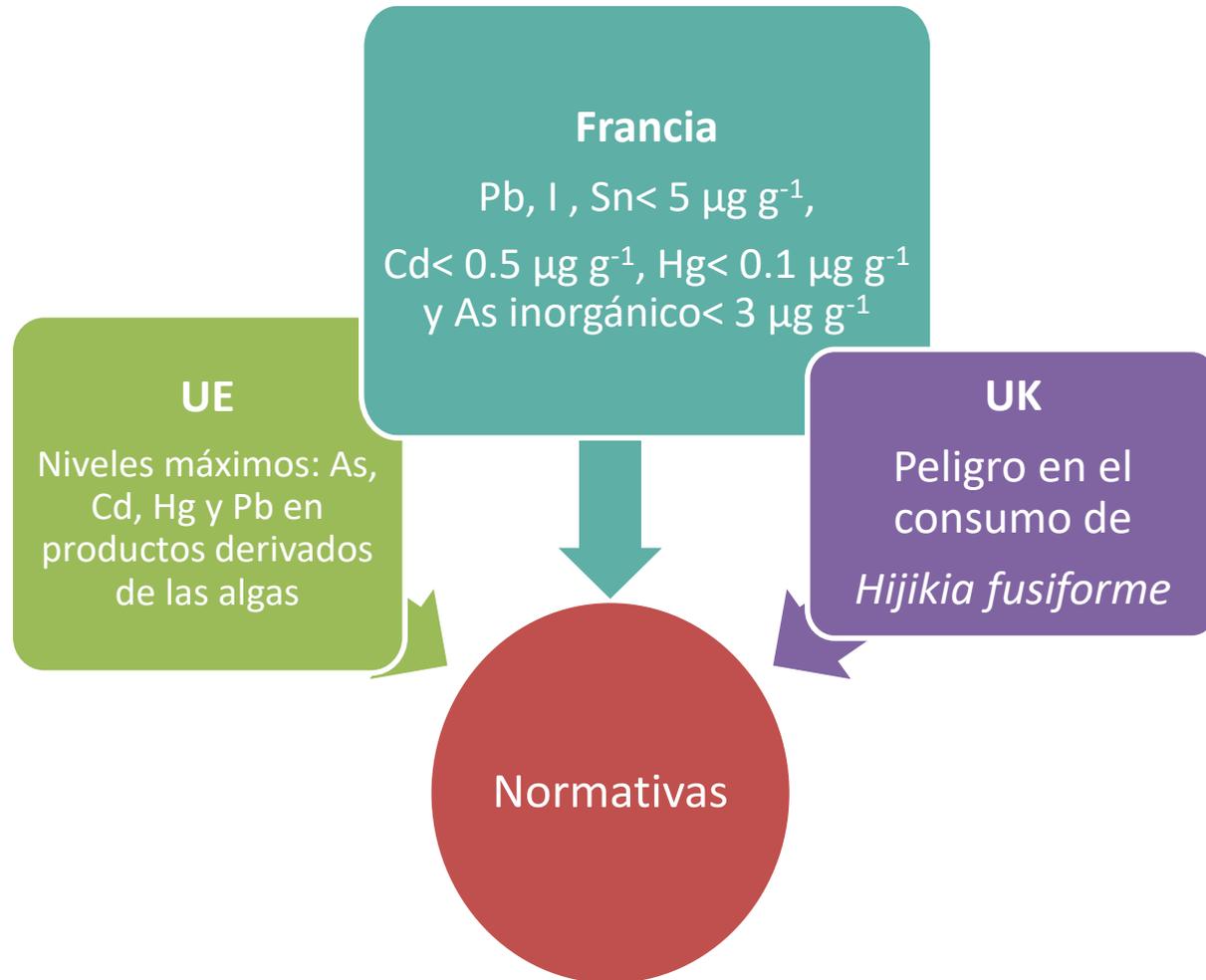


Características nutricionales de las algas

- + Alto contenido en fibra (30-50%).
- + Alto contenido en proteínas.
- + Bajo contenido en lípidos.
- + Alto contenido en elementos esenciales (8-40%): Ca, Mg, P, Na
- + Alto contenido en elementos traza esenciales, Fe, V, Mo, I etc
- + Pueden acumular metales tóxicos: Arsénico , Plomo, Mercurio... ?



¿Son las algas un alimento seguro?



ALGAS EN GALICIA

Alga	Tipo de Alga	Nomenclatura
	Verde	Lechuga de mar (<i>Ulva rigida</i>)
	Marrón	Kombu (<i>Laminaria ochroleuca</i>)
	Marrón	Espagueti de mar (<i>Himantalia elongata</i>)
	Marrón	Wakame (<i>Undaria pinnatifida</i>)
	Roja	Dulse (<i>Palmaria palmata</i>)
	Roja	Nori (<i>Porphyra umbilicalis</i>)

Elementos mayoritarios en algas marinas

Tipo de Alga	Nombre	Sodio %	Potasio %	Calcio %	Magnesio %
Marrón	Fucus	3,53 - 3,67	3,05 - 3,15	1,60 – 1,80	0,78 – 0,82
Marrón	Spagueti de mar	3,88 - 4,22	3,80 - 4,20	0,90 – 1,10	0,81 – 0,91
Marrón	Kombu	2,99 - 3,01	5,70 - 9,90	0,86 – 1,06	0,53 – 0,73
Marrón	Wakame	7,00 - 8,00	1,60 - 11,20	0,90 – 1,30	0,80 - 1,60
Roja	Dulce	0,10 - 2,00	5,60 -10,60	0,26 – 0,50	0,15 – 0,17
Roja	Nori	0,68 - 0,96	2,10 - 3,70	0,36 – 0,39	0,26 – 0,32
Verde	Lechuga de mar	0,90 - 4,90	1,40 - 2,00	0,32 – 1,12	2,50 – 3,40

Elementos traza esenciales en algas marinas

Nombre	Bario µg/g	Estroncio µg/g	Cobre µg/g	Zinc µg/g
Fucus	12,7 – 13,3	8,50 – 8,86	4,61 – 5,11	41,3 - 42,4
Spagueti de mar	2,40 – 5,40	70,6 -88,3	3,00 – 4,54	35,5 – 69,1
Kombu	2,83- 7,23	52,3 – 102	1,28 – 1,42	21,6 – 30,1
Wakame	12,46 – 15,14	6,56 – 10,8	3,60 – 5,00	61,8 – 78,4
Dulce	0,74 – 7,40	4,26 – 5,46	3,00 – 4,28	59,8 – 68,2
Nori	1,18 – 4,74	3,00 – 5,72	5,73 – 11,5	59,0 -77,8
Lechuga de mar	3,00 – 26,2	0,60 – 0,77	11,4 – 17,4	35,5-55,5

Elementos traza esenciales en algas marinas

Nombre	Cobalto µg/g	Cromo µg/g	Manganeso µg/g	Vanadio µg/g
Spagueti de mar	0,61- 0,75	1,4 – 2,4	32,8 – 39,6	3,7 – 5,3
Kombu	0,03 – 0,05	1,8 – 2,4	2,9 – 3,7	0,9 -1,3
Wakame	0,23 – 0,33	3,4 – 5,0	5,2 – 8,4	1,0 – 1,6
Dulce	0,16 – 0,21	1,8 – 2,4	210,4 – 217,8	71,6 – 86,0
Nori	< 0,01	< 0,71	12,3 – 25,5	< 0,15
Lechuga de mar	0,17- 0,27	1,1 – 2,7	47,0 – 83,0	1,9 – 3,1

GRUPO

PERIODO

MASA ATÓMICA RELATIVA (1)

GRUPO IUPAC

GRUPO CAS

NUMERO ATÓMICO

SÍMBOLO

NOMBRE DEL ELEMENTO

ESTADO DE AGREGACIÓN (25 °C)

Ne - gaseoso Fe - sólido Hg - líquido Tc - sintético

Metales Semimetales No metales

Metales alcalinos Metales alcalinoterreos Elementos de transición Lantánidos Actinidos

Anfígenos Halógenos Gases nobles

Copyright © 2016

www.periodni.com

(1) Atomic weights of the elements 2013, Pure Appl. Chem., 88, 265-291 (2016)

1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											13	14	15	16	17	18
3	4											5	6	7	8	9	10
3	4											5	6	7	8	9	10
11	12											13	14	15	16	17	18
11	12											13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
LANTÁNIDOS																	
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
ACTINIDOS																	
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			

Especies de Arsénico

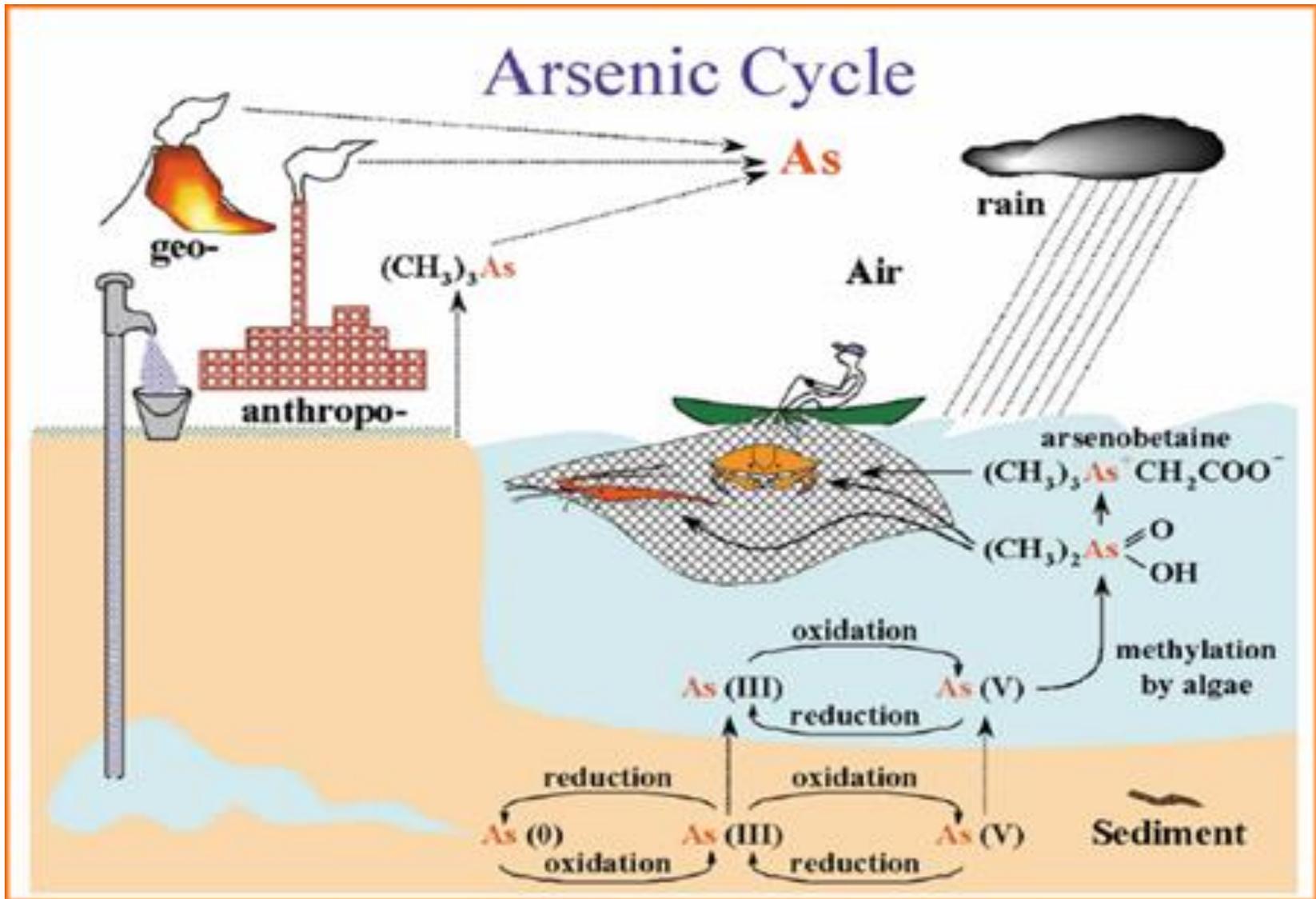
Nomenclatura	Nome abreviado	Fórmula molecular
Arsenite	AsIII	As(OH) ₃
Arsenate	AsV	AsO(OH) ₃
Monomethylarsenous acid	MMAIII	CH ₃ As(OH) ₂
Monomethylarsonic acid	MMAV	CH ₃ AsO(OH) ₂
Dimethylarsinous acid	DMAIII	(CH ₃) ₂ AsOH
Dimethylmetilarsinic acid	DMAV	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Arsenobetaine	AB	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COO ⁻
Arsenocholine	AC	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH
3-[5´-deoxy-5´-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropylene glycol	Glycerol-ribose, OH-sugar	
3-[5´-deoxy-5´-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropane sulfonic acid	Sulfonate-ribose, SO ₃ -sugar	
3-[5´-deoxy-5´-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropyl hydrogen sulfate	Sulfate-ribose, SO ₄ -sugar	
3-[5´-deoxy-5´-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropyl-2,3-hydroxypropyl phosphate	Phosphate-ribose, PO ₄ -sugar	

Tóxicas



No tóxicas

ARSÉNICO



Arsénico en el medio marino



[As] en mar abierto: $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$

[As] en agua de ría: $4 \mu\text{g L}^{-1}$

Principalmente como : As(III) As(V)



Organismos marinos lo pueden bioacumular por un factor de hasta 100.000

Principalmente como compuestos orgánicos



Alimentos marinos: principal fuente de As en la dieta



FUNCIONES DEL ARSÉNICO EN LOS SERES VIVOS

Funciones de arsénico en los seres vivos:

- Metabolismo de la metionina.**
- La ausencia de arsénico provoca un descenso de la concentración de la S-adenosil-metionina.**
- La carencia de arsénico está asociada con el crecimiento anormal, problemas de reproducción en ratas, hamster, pollos, cabras.**

Efectos tóxicos As

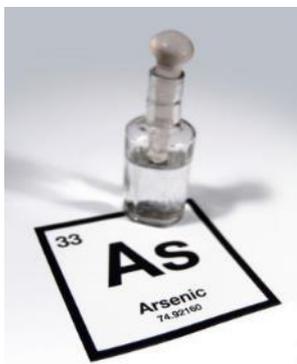
Veneno



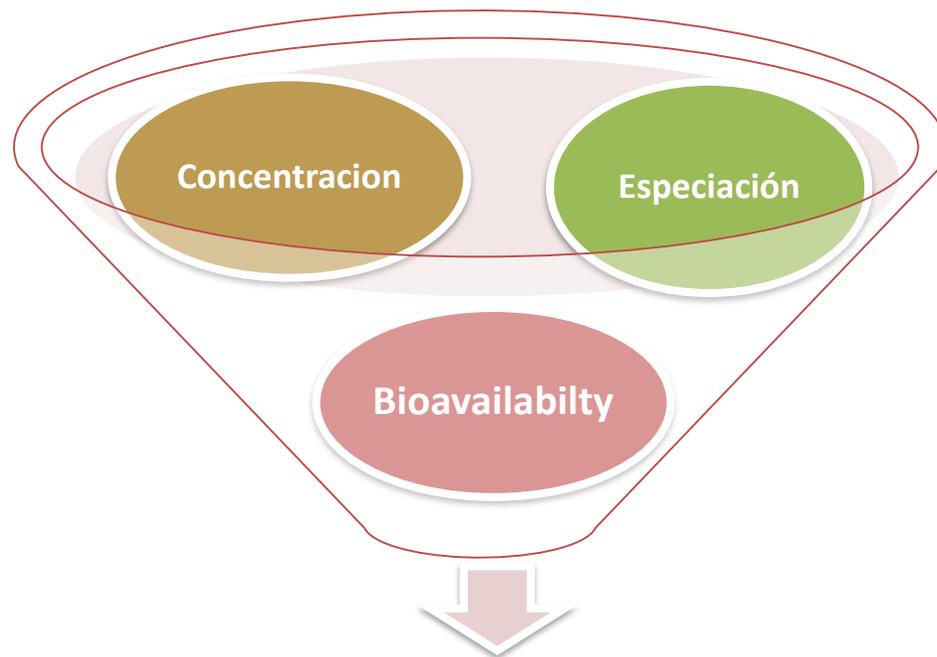
Intoxicación crónica:

- ❑ Alteraciones de la pigmentación de la piel y keratinosis.
- ❑ Cáncer de piel y de pulmón.
- ❑ Enfermedades sistema cardiovascular y sistema vascular periférico.
- ❑ Disfunciones en el sistema endocrino, reproductivo y nervioso.
- ❑ Enfermedad llamada “blackfoot” (gangrena en las extremidades).
- ❑ Descenso de la actividad sexual
- ❑ Diabetes.
- ❑ Hipertensión.





Metales

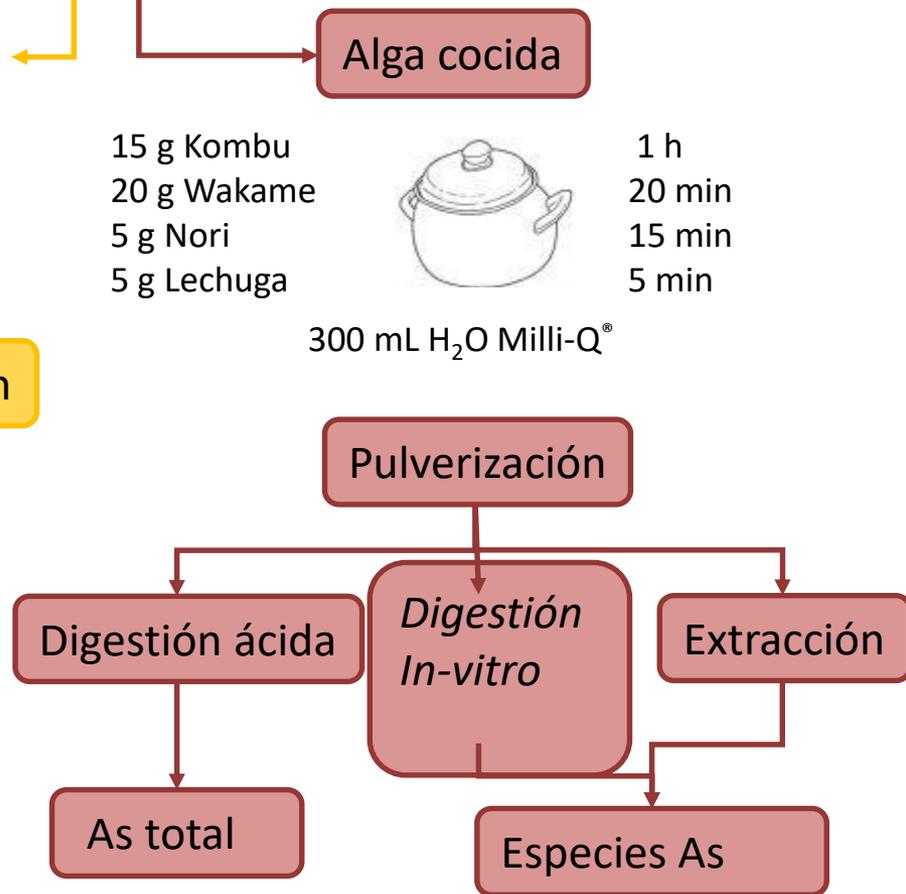
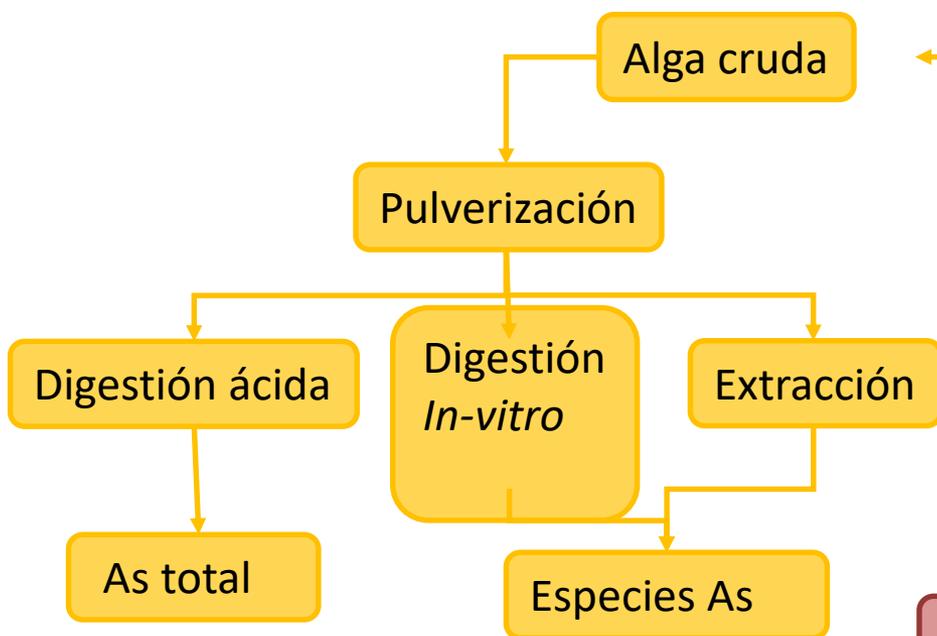


Toxicidad



Estudio del ARSENICO en algas

Kombu, Wakame, Nori y Espagueti de mar



Arsénico

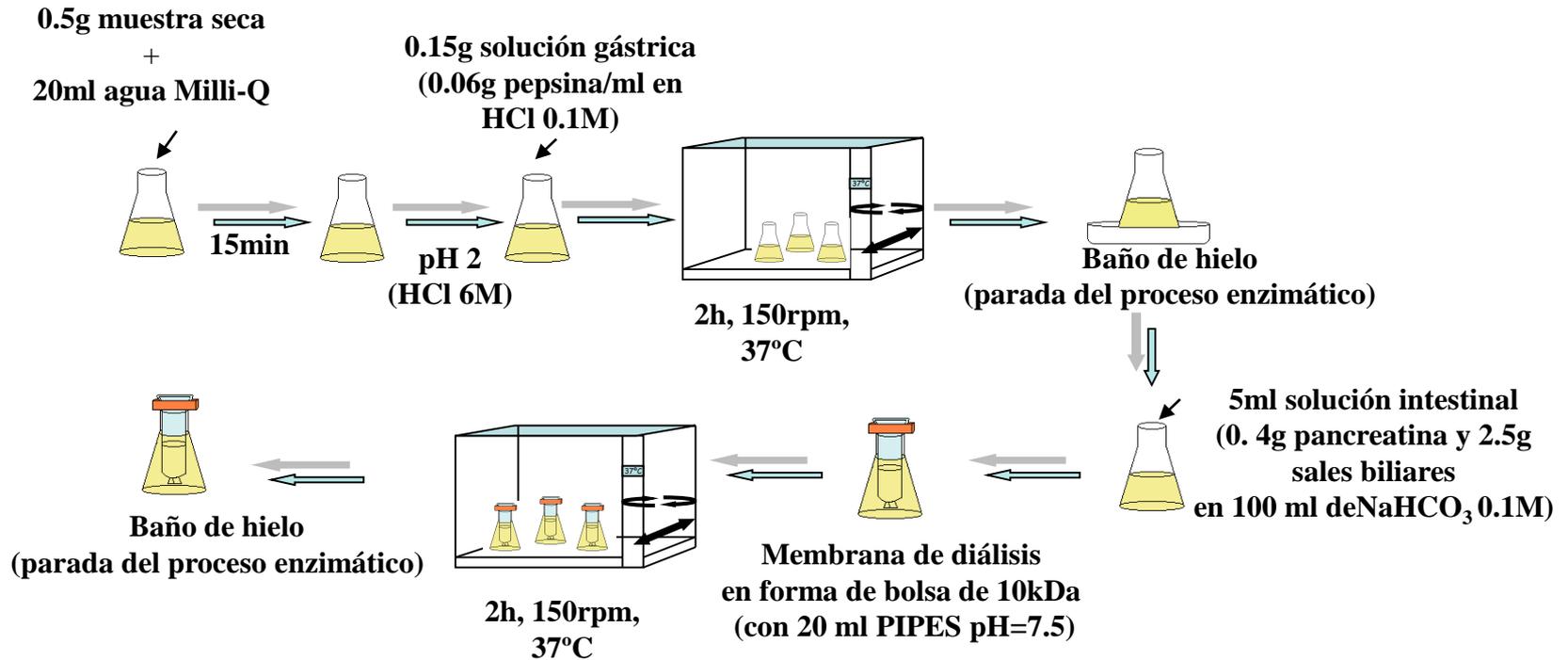
As

Niveles de arsénico en algas gallegas

Alga	Nomenclatura	Rango de [As]/ $\mu\text{g.g}^{-1}$
	Lechuga de mar (<i>Ulva rigida</i>)	2.7-6.0
	Kombu (<i>Laminaria ochroleuca</i>)	56.4-383.8
	Espagueti de mar (<i>Himanthalia elongata</i>)	10.5-16.0
	Wakame (<i>Undaria pinnatifida</i>)	23.6-45.5
	Dulse (<i>Palmaria palmata</i>)	3.1-7.3
	Nori (<i>Porphyra umbilicalis</i>)	10.7-48.8

DIGESTIÓN *IN VITRO*

DIGESTIÓN GÁSTRICA



DIGESTIÓN INTESTINAL

PIPES: ácido piperazina-NN-bis(2-etano-sulfónico)

ESTUDIO DE LA BIODISPONIBILIDAD

Etapas:

1. Determinación del contenido total en la muestra de alimento.
2. Determinación de la concentración en la fracción dializada obtenida en un proceso de digestión *In Vitro*.
3. Cálculo del porcentaje de dializabilidad.

$$\% \text{ Dializabilidad} = \frac{[As]_{\text{Dializado}}}{[As]_{\text{Total}}} \times 100$$

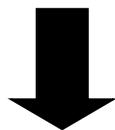
BIODISPONIBILIDAD DEL ARSENICO

Alga	[As] _{total} ± SD /μg.g ⁻¹	[As] _{biodisponible} ± SD /μg.g ⁻¹	%Dializabilidad
Kombu	56.4 ± 1.4	7.6 ± 1.1	13.5 ± 1.9
Wakame	38.3 ± 1.7	4.4 ± 0.8	11.4 ± 2.1
Lechuga de mar	4.8 ± 0.05	0.6 ± 0.07	11.6 ± 1.4
Nori	48.8 ± 2.5	8.0 ± 1.3	16.4 ± 2.8

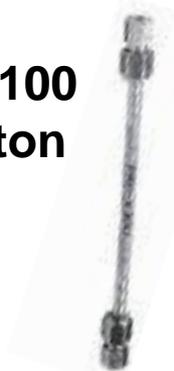
**Especiación de As en algas
(AE-HPLC-ICP-MS en
paralelo
con ESI-MS/MS)**



1 mL/min



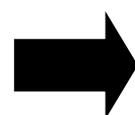
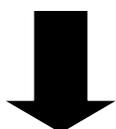
**PRP-X100
Hamilton**



NH_4HCO_3 20mM pH:9.0+1% MeOH
• V_{iny} : 40 μL
• Dilución muestra: NO

0.5 mL/min

0.5 mL/min



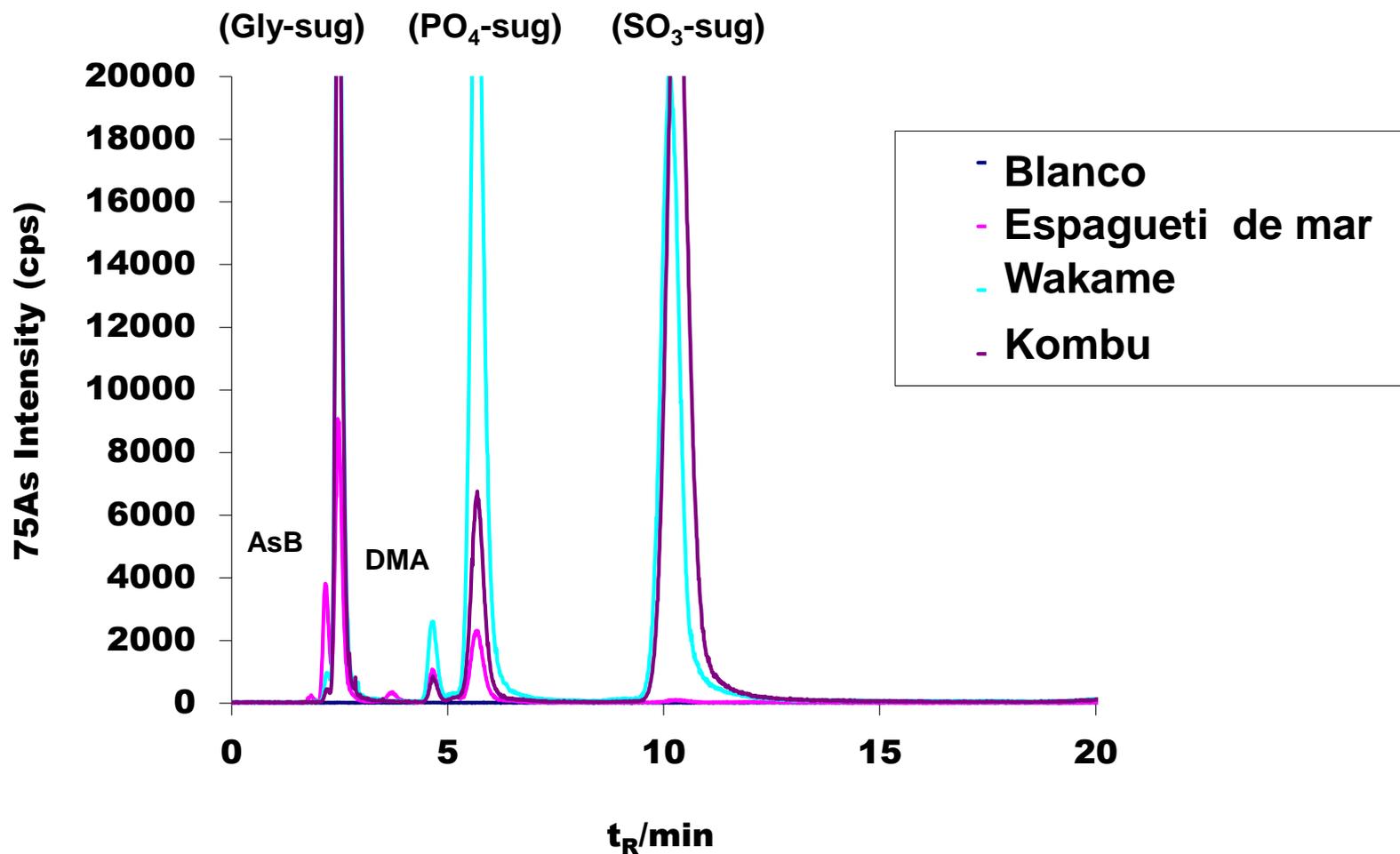
**IonTrap 6330
Agilent**

**Ambas interfases tienen la mismas
dimensiones**



**ICP-MS 7500i
Agilent**

Especiación de As en algas por AE-HPLC-ICP-MS



Especies de Arsénico

Nomenclatura	Nome abreviado	Fórmula molecular
Arsenite	AsIII	As(OH) ₃
Arsenate	AsV	AsO(OH) ₃
Monomethylarsenous acid	MMAIII	CH ₃ As(OH) ₂
Monomethylarsonic acid	MMAV	CH ₃ AsO(OH) ₂
Dimethylarsinous acid	DMAIII	(CH ₃) ₂ AsOH
Dimethylmetilarsinic acid	DMAV	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Arsenobetaine	AB	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ COO ⁻
Arsenocholine	AC	(CH ₃) ₃ As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH
3-[5´-deoxy-5´-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropylene glycol	Glycerol-ribose, OH-sugar	
3-[5´-deoxy-5´-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropane sulfonic acid	Sulfonate-ribose, SO ₃ -sugar	
3-[5´-deoxy-5´-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropyl hydrogen sulfate	Sulfate-ribose, SO ₄ -sugar	
3-[5´-deoxy-5´-(dimethylarsinoyl)-β-ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropyl-2,3-hydroxypropyl phosphate	Phosphate-ribose, PO ₄ -sugar	

Tóxicas



No tóxicas

Cuantificación de arsenozúcares en algas y en los dializados

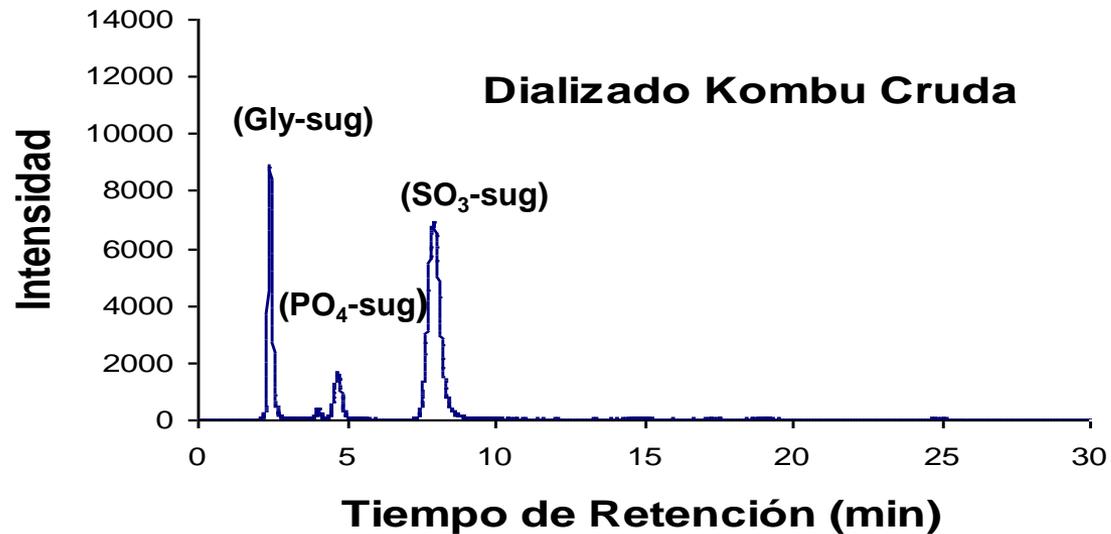
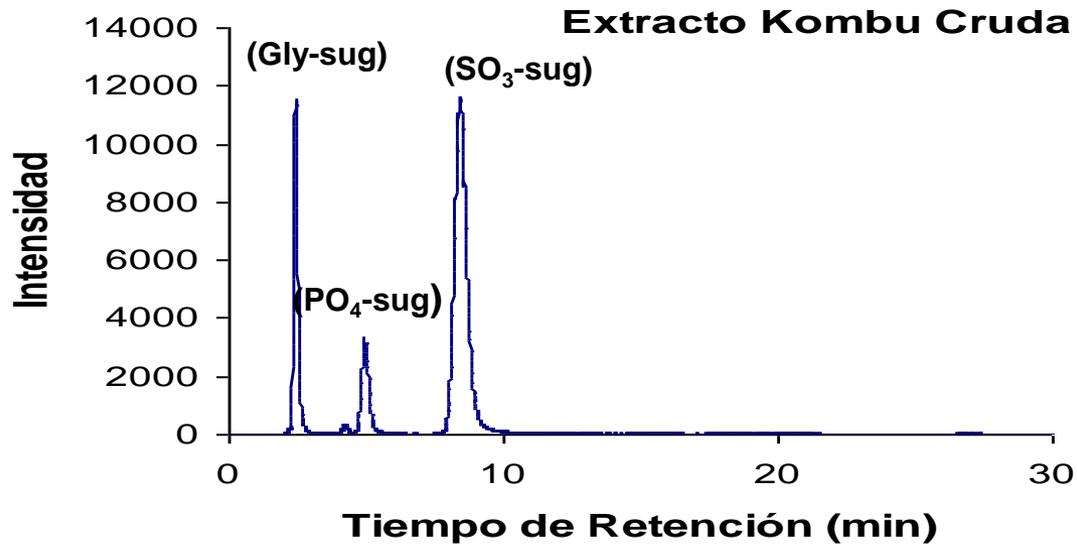
Extracts

Seaweed	Arsenosugars (as As; $\mu\text{g g}^{-1}$, n =3)			Total Arsenosugars (as As; $\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3)	Percentage of arsenosugars in the extract (%)
	Glycerol-sugar	Phosphate-sugar	Sulfonate-sugar		
Kombu	8.12 ± 0.25	3.56 ± 0.12	22.8 ± 0.0	34.5 ± 0.3	110 ± 1
Wakame	3.17 ± 0.09	5.35 ± 0.14	5.68 ± 0.09	14.2 ± 0.2	86 ± 1
Nori	4.30 ± 0.09	26.2 ± 0.4	ND	30.5 ± 0.4	102 ± 2
Sea lettuce	0.56 ± 0.03	0.29 ± 0.01	ND	0.85 ± 0.03	44 ± 2

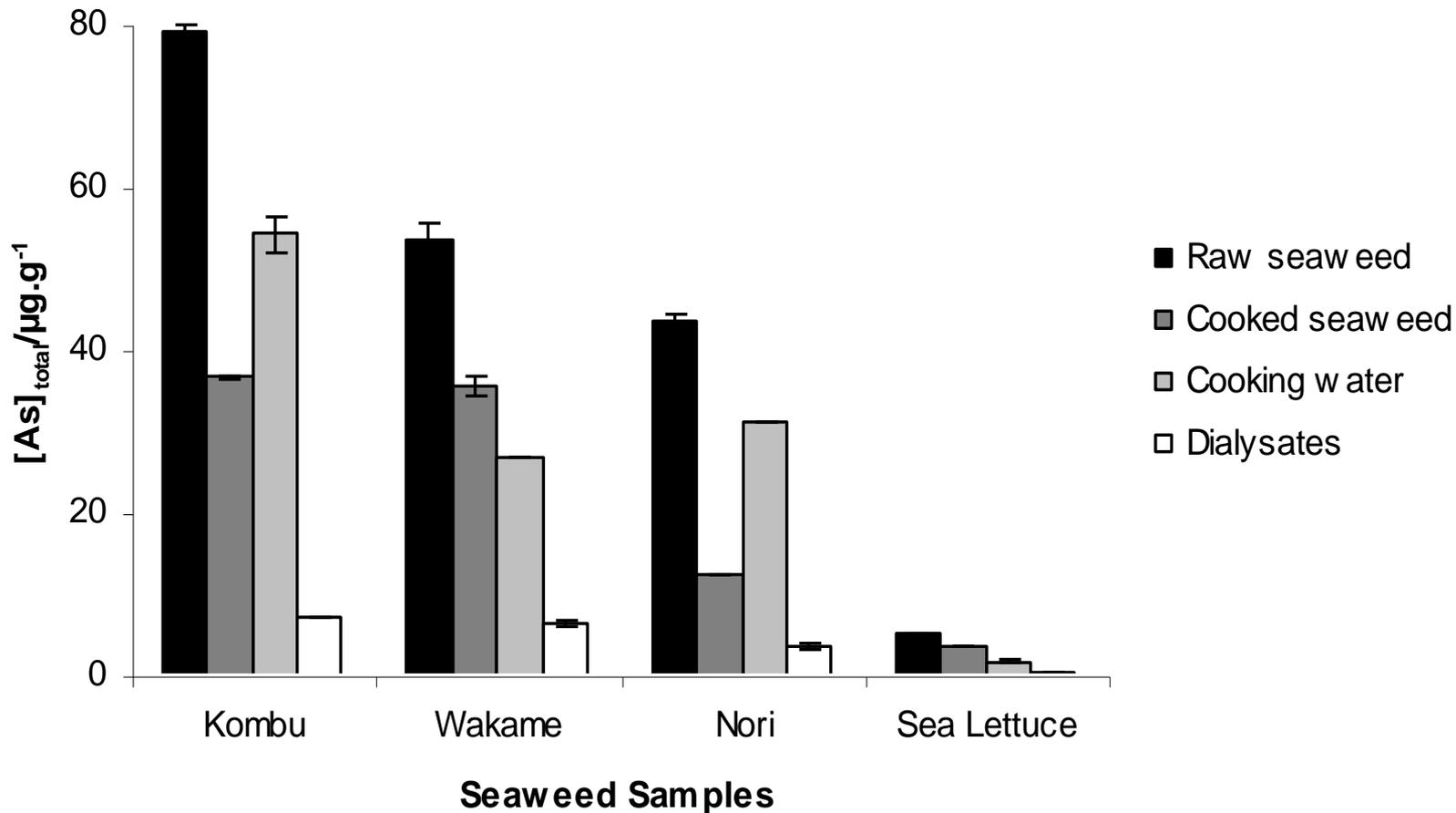
Dialyzates

Seaweed	Arsenosugars (as As; $\mu\text{g g}^{-1}$, n =3)			Total arsenosugars (as As; $\mu\text{g g}^{-1}$, n =3)	Percentage of arsenosugars in dialysates (%)
	Glycerol-sugar	Phosphate-sugar	Sulfonate-sugar		
Kombu	1.95 ± 0.02	0.64 ± 0.01	4.44 ± 0.07	7.03 ± 0.07	93 ± 1
Wakame	1.35 ± 0.02	1.64 ± 0.04	2.39 ± 0.03	5.38 ± 0.05	122 ± 1
Nori	1.78 ± 0.03	7.53 ± 0.15	ND	9.31 ± 0.15	116 ± 2
Sea lettuce	0.15 ± 0.01	0.08 ± 0.01	ND	0.23 ± 0.01	41 ± 1

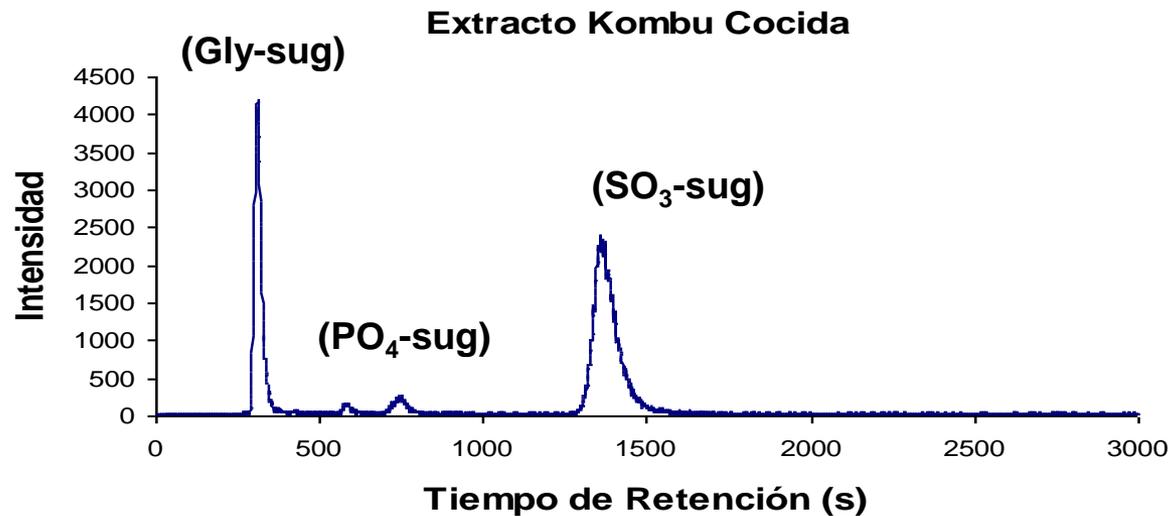
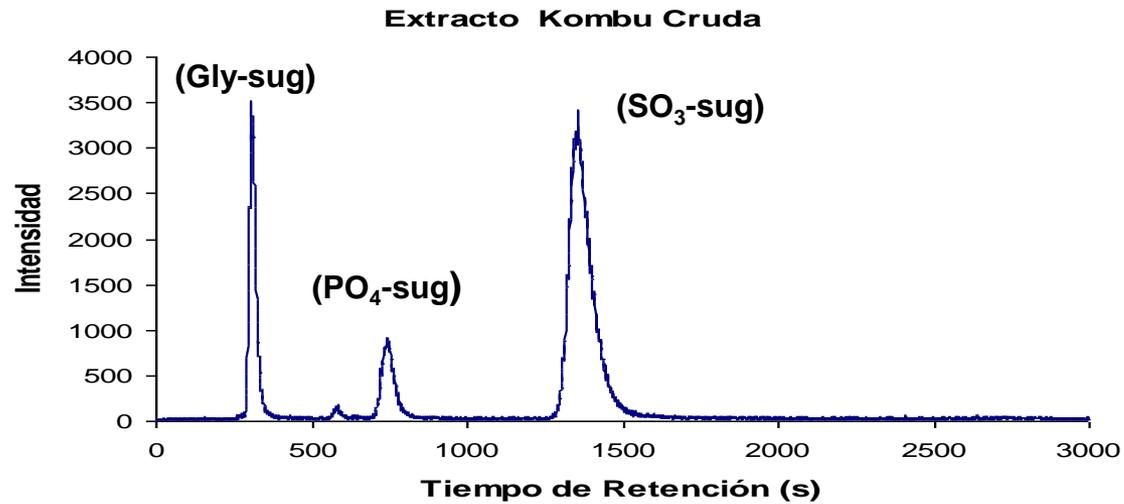
EFFECTO DE LA BIODISPONIBILIDAD SOBRE LAS ESPECIES EN EL ALGA CRUDA



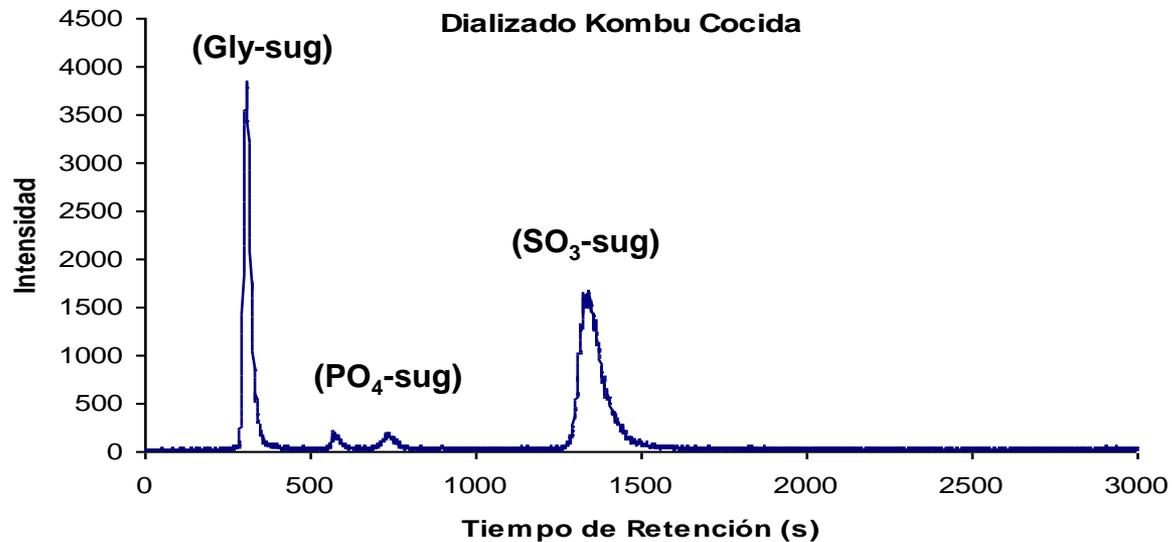
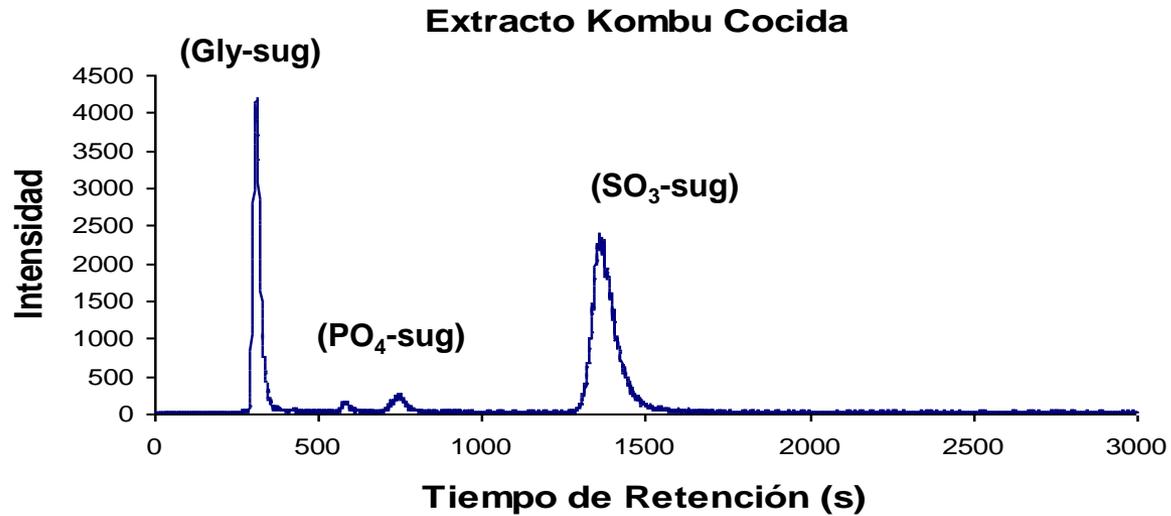
Efecto de la cocción en el nivel de As



EFEECTO DE LA COCCIÓN SOBRE LAS ESPECIES



EFECTO DE LA BIODISPONIBILIDAD SOBRE LAS ESPECIES EN EL ALGA COCIDA



Yodo y Bromo en algas

Yodo elemento traza esencial

(síntesis hormonas tiroideas)

especies importantes: MIT y DIT

Bromo elemento traza esencial?

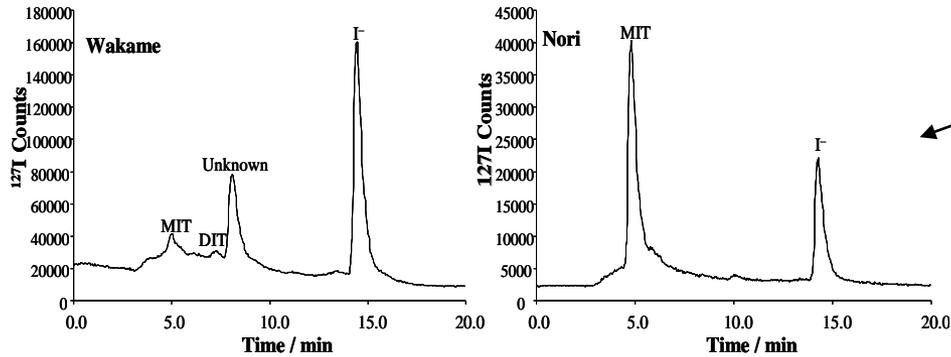
función desconocida

Especies problemáticas: bromuro y bromato
¿especies carcinogénicas?

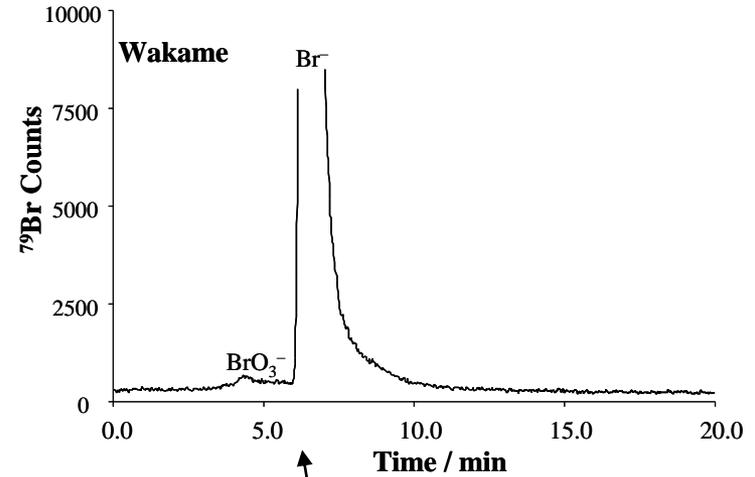
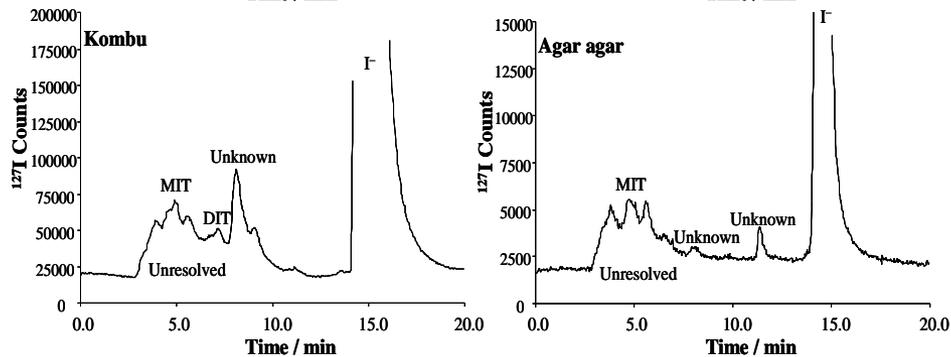
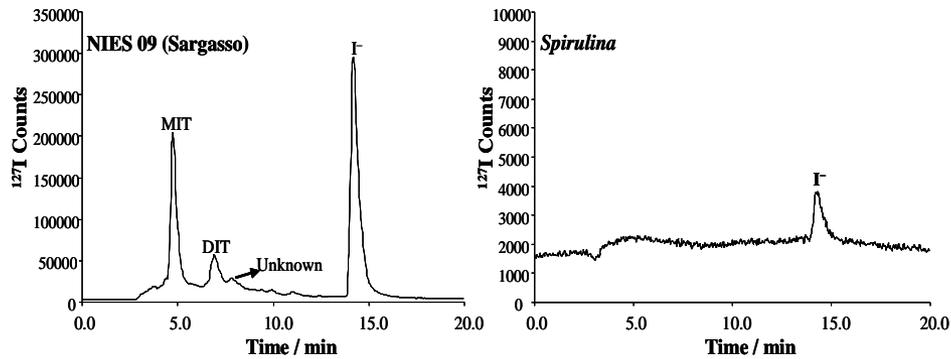
Concentraciones de yodo y bromo en algas

Tipo de alga	Yodo, $\mu\text{g/g}$	Bromo, $\mu\text{g/g}$
Dulce	$7,48 \pm 0,73$	$131,2 \pm 9,4$
Nori	$2,15 \pm 0,41$	$19,7 \pm 0,7$
Lechuga de mar	$1,41 \pm 0,03$	$95,4 \pm 27,8$
Wakame	$6,99 \pm 0,97$	$148,5 \pm 5,7$
Espagueti de mar	$4,36 \pm 0,27$	$127,9 \pm 2,3$
Kombu	1075 ± 109	$191,4 \pm 27,4$
Espirulina	ND	$4,12 \pm 0,52$
Agar Agar	$4,51 \pm 0,51$	$13,6 \pm 1,2$
Sargazzo, Nies 09	$22,5 \pm 0,23$	$28,6 \pm 2,48$
Alga cocida	ND	$22,4 \pm 2,8$

Especies de Yodo y Bromo en dializados de diferentes algas



Especies: I⁻, MIT, DIT, desconocidas



Especies: Br⁻ y BrO₃⁻ aparecen en todos los dializados

MERCURIO

Es el único metal líquido y volátil a T ambiente



propiedades físicas y químicas especiales



muchos usos industriales

Especies químicas:

Mercurio elemental, Hg

Mercurio inorgánico : Hg⁺, Hg²⁺

Mercurio Orgánico : HgCH₃⁺ TÓXICA

TOXICIDAD

HgCH₃⁺ :

Absorción muy alta por vía digestiva (90%)

Liposoluble

Distribución uniforme a través del organismo → altos niveles cerebro

Atraviesa la barrera placentaria

Eliminación : a través de la vesícula a las heces

Vida media : 70 días

Enfermedades relacionadas con el mercurio

- Enfermedades neurológicas e inmunológicas de origen desconocido
- Efectos dañinos sobre el sistema cardiovascular
- Efectos dañinos sobre el sistema reproductor

Niveles de mercurio en algas gallegas

Tipo de alga	Mercurio, $\mu\text{g/g}$
Wakame	0,023 – 0,087
Kombu	0,127 – 0,251
Espagueti de mar	0,174 – 0,198
Nori	0,038 – 0,044

Normativa francesa: $< 0,1 \mu\text{g/g}$

¿Es seguro el consumo de algas?

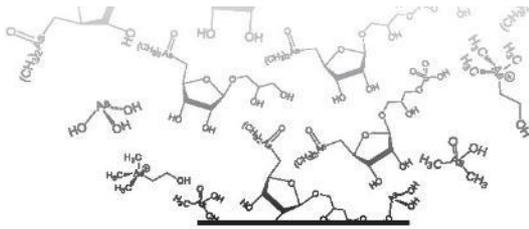
¿Cómo influye el proceso de cocinado en el contenido de elementos traza y en su especiación ?

RECOMENDACIÓN (UE) 2018/464 DE LA COMISIÓN de 19 de marzo de 2018

Relativa al control de metales y yodo en las algas marinas, las plantas halófitas y los productos a base de algas marinas

1.- Que durante 2018,2019 y 2020, los Estados miembros en colaboración con los explotadores de empresas de alimentos y piensos, procedan al control de la presencia de **ARSÉNICO, CADMIO, YODO, PLOMO Y MERCURIO** en las algas marinas, plantas halofitas y productos a base de algas marinas.

5.- El análisis de mercurio debe realizarse, preferiblemente, mediante la determinación del contenido de **metilmercurio y mercurio total**, y el análisis de arsénico, mediante la determinación del contenido de **arsénico inorgánico y arsénico total**, y si es posible de otras especies pertinentes de arsénico.



Muchas gracias por
vuestra atención

