

FF

C33

NO SE PRESTA

REPUBLICA ARGENTINA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

=

NO SE PRESTA

INFORME N° 107

Análisis por Activación de Arsénico en
Cabellos y Uñas de Origen Humano

por

G. B. BARÓ, H. GOMEZ, M. RUDELLI y J. DEIBE

=

BUENOS AIRES

1964

ANALISIS POR ACTIVACION DE ARSENICO EN
CABELLOS Y UÑAS DE ORIGEN HUMANO

G.B.Baró, H.Gómez, M.Rudelli y J.Deibe

ABSTRACT

The determination of minute amounts of arsenic in normal biological material such as human hair and nails, is of interest in the field of scientific crime detection (criminalistics). Neutron activation analysis is particularly suitable for this kind of investigation specially when one is faced with the problem of analysing very tiny samples. This paper describes the method of activation analysis of arsenic in samples which have been studied at the Atomic Energy Commission of Argentina, at the request of the National Court. This work does not exploit the full sensitivity and elegance of the activation technique, but was undertaken to provide a useful criminalistic method for arsenic determinations in people who have suffered arsenic poisoning.

Sample irradiation was carried out in the RA1 reactor in Buenos Aires (flux $5 \cdot 10^{11}$ n/cm²/sec) for twenty to twenty-four hours.

A very simple chemical separation of the induced Arsenic-76 activity was used, in which eliminates the main part of other radionuclides present.

After treatment the samples were measured using a scintillation assembly and multichannel analyser.

Results for the case under investigation are compared with those of healthy controls obtained at the same period of time.

INTRODUCCION

El método de análisis por activación neutrónica, para determinar el contenido de arsénico en cabellos y uñas de origen humano, resulta de gran interés cuando se sospecha que dicha sustancia ha sido administrada con fines criminales. Este método permite en la mayoría de los casos la detección de mínimas cantidades de arsénico, en materiales biológicos, en los cuales las técnicas convencionales de análisis químico no son aplicables o resultan inadecuadas por su falta de sensibilidad.

Parte del arsénico ingerido por una persona se deposita en la piel, los cabellos y las uñas. Un contenido de arsénico anormalmente alto detectado en estas partes del cuerpo indica que se ha ingerido esta sustancia en cierto momento o durante algún tiempo. El arsénico se deposita en estos lugares después de un día o dos de haber sido ingerido.

El arsénico ingerido recientemente se detecta en las raíces del pelo. Si el individuo no sigue ingiriendo la misma dosis, habrá en el pelo una zona de mayor concentración de este elemento que luego se alejará de la raíz a medida que el cabello crece.

Una dosis aguda mortal, podrá detectarse en los cabellos solamente si ha transcurrido tiempo suficiente para que se produzca el proceso metabólico antes de la muerte.

El análisis de arsénico por activación neutrónica en cabellos, uñas y algunos otros materiales biológicos similares, ha sido utilizado por diversos autores (1), (2), (3), (4). Las muestras a analizar son expuestas conjuntamente con un standard cuyo contenido en arsénico se conoce perfectamente a un flujo alto de neutrones lentos. En estas condiciones se produce arsénico radiactivo (^{76}As) por la reacción (n, gamma) sobre arsénico - 75 estable. El ^{76}As es un emisor beta-gamma que desintegra con un período de 26.5 horas. La actividad producida es proporcional a la cantidad de arsénico estable contenido en la muestra. Por la relación de actividades entre la muestra y el standard, el contenido de arsénico en la muestra problema puede ser calculado simplemente.

En este trabajo se describe el análisis por activación de una muestra suministrada por el Poder Judicial, relacionada con una pericia tendiente a determinar el contenido de arsénico en cabellos y uñas de una persona fallecida y de la cual se sospechaba hubiera sufrido un envenenamiento crónico de arsénico. El mismo ha sido llevado a cabo a fin de suministrar un método útil de interés en la criminología para la determinación de arsénico, en aquellas personas que están sufriendo o han sufrido un envenenamiento crónico de arsénico.

PROCEDIMIENTO UTILIZADO

Muestras de pelos y uñas procedentes de personas normales fueron analizadas previamente a fin de determinar su contenido de arsénico. Cada muestra se lavó con acetona y agua secando luego con aire caliente hasta obtener un peso constante.

Varias pruebas experimentales indican que no existe una pérdida significativa de arsénico debido a este tratamiento.

Por otro lado se preparó un "pool" de cabellos pertenecientes a personas normales, con muestras coleccionadas en el área de Buenos Aires, incluyendo en el mismo zonas industriales y residenciales.

Los standards fueron preparados incorporando a un papel de filtro una cantidad cuidadosamente pesada de una solución de arsénico, cuya concentración era perfectamente conocida. Este papel de filtro fué luego secado con aire caliente.

Los pelos y uñas después de pesados, fueron envueltos en papel de filtro del mismo tipo que el utilizado para el standard. Los de la víctima fueron preparados y analizados en la misma forma.

Las irradiaciones se efectuaron en el reactor RAL de Buenos Aires, con un flujo de 4×10^{11} neutrones/seg.cm². Las muestras y el standard fueron irradiadas conjuntamente en el mismo "rabbit". Especiales precauciones se tomaron para que el conjunto recibiera siempre el mismo flujo neutrónico.

Las muestras irradiadas fueron procesadas radioquímicamente a fin de separar la mayor parte de otros nucleídos radiactivos que se forman durante la irradiación (principalmente ²⁴Na) y que molestarían para la correcta medición de ⁷⁶As.

El procedimiento químico utilizado consistió en la mineralización y oxidación de las muestras agregando a cada una de ellas, una cantidad conocida de arsénico como portador del ⁷⁶As producido por la reacción nuclear. Cuando la materia orgánica fué completamente eliminada, el arsénico se precipitó en forma metálica con hipofosfito de amonio. Una vez bien lavado este precipitado se disolvió en ácido clorhídrico y agua oxigenada, precipitándose nuevamente como arseniato amónico magnésico, el cual se transformó en piroarseniato a fin de determinar el rendimiento químico del procedimiento aplicado.

La pureza radioquímica del ⁷⁶As separado de esta forma no es total, pero debido a las condiciones de medición resulta suficiente para los fines perseguidos. En ningún caso la actividad de otras sustancias radioactivas producidas en la irradiación ha interferido con la medición de ⁷⁶As.

La medición de la actividad se realizó con un espectrómetro de centelleo multicanal, el cual permite un análisis detallado de la radiación gamma. Espectros de la radiación gamma medida se muestran en la Fig.1 .

**Actividad
c/min**

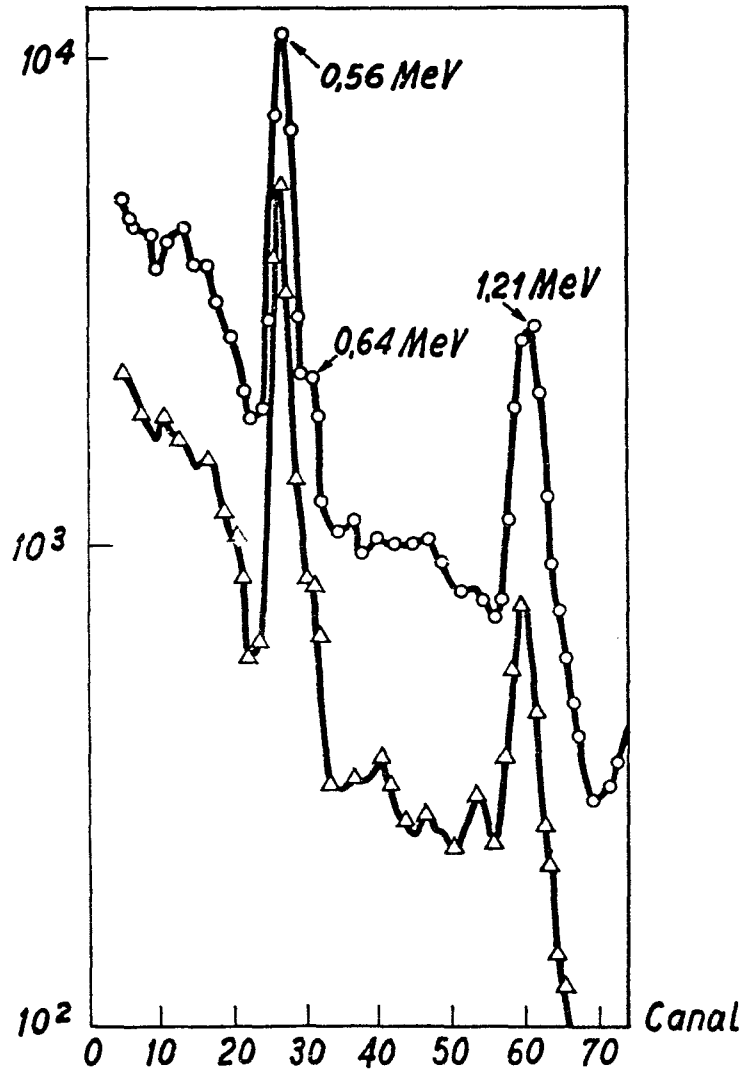


Fig. 1 - Espectro típico de la muestra y el standard

○ Muestra
△ Standard

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I.

El promedio en los pelos de la víctima es de 2,24 p.p.m. para muestras que contenían todo el largo de los cabellos suministrados. El análisis de las uñas dá un valor promedio de 1,97 p.p.m. y se realizó sobre el total de cada uña obtenida de los dedos del pie.

El análisis sobre pelos de personas normales muestra un valor de 1,0 p.p.m. y el análisis sobre el "pool" de hombres un valor de 1,3 p.p.m.

Análisis sobre pelos de distintas personas muestran también valores muy cercanos a 1 p.p.m.

Sin embargo el contenido de arsénico en pelos y uñas de personas normales varía entre límites relativamente amplios. En la literatura disponible hemos encontrado que el contenido de arsénico en pelos de personas normales puede variar entre 0,5 a 3 p.p.m. Kunkele (6) considera que solamente podría sospecharse de un envenenamiento o una ingestión anormal de arsénico cuando el contenido es mayor que 3 p.p.m. Si bien el promedio más aceptado del contenido de arsénico en pelos es de 1 p.p.m. (4), (5) no existe actualmente un acuerdo general sobre la standardización del método en sí.

El contenido de arsénico en pelos de personas normales depende de varios factores entre los que se pueden citar: tipo de alimentación, clase de trabajo o medio ambiente, estado de desarrollo del individuo, etc.

Según algunos autores, el lavado de las muestras con agua, champú, acetona u otro solvente afecta los resultados. En los ensayos realizados no se notó diferencia apreciable en los resultados de muestras lavadas con agua, acetona, detergente o sin lavar.

De los resultados obtenidos y por las consideraciones expuestas es evidente que no es posible afirmar que la víctima ha ya ingerido una dosis anormalmente alta de arsénico. Hasta ahora no nos ha sido posible analizar distintas porciones a lo largo de los pelos de la víctima o la raíz de los mismos. Esto nos permitiría detectar zonas en las cuales el contenido de arsénico fuera elevado pero que en promedio con las zonas de contenido normal pudiera dar un valor parecido al encontrado.

La reproducibilidad de cada grupo de experiencias realizadas sobre el mismo tipo de muestra es muy bueno, como puede observarse en la tabla adjunta.

TABLA I

Muestra	Material	Número del experimento	As p.p.m.
N° 1 (Hombre normal)	Cabellos Totales	1	1.2
		2	1.0
		3	0.92
		4	0.94
			<u>1.01 Prom.</u>
N° 2 Hombre muerto (Problema)	Cabellos Totales	1	2.35
		2	2.2
		3	1.93
			<u>2.24 Prom.</u>
IDEM	uña	1	1.95
		2	2.0
"pool"	Mezcla de 30 muestras de hombres	1	1.46
		2	1.36
		3	1.35
	Mezcla de 35 muestras de mujeres	1	3.4
		2	2.6

BIBLIOGRAFIA

1. SMALES, A.A. and PATE, B.D., Analyst 77, 196 (1952).
2. LENIHAN, J.M.A. and SMITH, H. Second United Nation International Conference with the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958 - V 26 P/238.
3. MACKINTOSH, W.D. and JERVIS, R.E. C.R.D.C. 1958, Atomic Energy of Canadá Limited, 1960.
4. FURSHUFVUD, S., SMITH, H. and WASSIN, A. , Nature, Vol. 192 p. 103 105 (1961)
5. SMITH, H., FURSHUFVUD, S. and WASSIN, A. , Nature, Vol. 194 p.725 726 (1962).
6. KUNKELE, A. Chem.2, 64 29 (1940).