

INCORPORACION DE RADIOESTRONCIO POR ORGANISMOS MARINOS *

D. CANCIO, J. A. LLAURO, N. R. CIALLELLA,
D. J. BENINSON
Comisión Nacional de Energía Atómica,
Buenos Aires, República Argentina

Abstract-Resumen

INCORPORATION OF RADIOSTRONTIUM BY MARINE ORGANISMS.

The paper deals with the determination of the discrimination factors for strontium and calcium and of the corresponding strontium concentration factors. It includes the results of laboratory experiments using double tracer techniques and of determinations based on systematic measurements of stable strontium and calcium. The organisms studied are common along the Atlantic coastline of Argentina and consist of various species of fish, crustaceans, molluscs and marine algae.

From the laboratory experiments it is concluded that, with the double tracer technique, it is possible to determine the discrimination factors even before equilibrium conditions have been established. All the organisms studied discriminate against strontium, the discrimination factor values fluctuating between 0.10 and 0.92 depending on the species in question. In the case of fish (*Micropogon opercularis*) it was found that the Sr/Ca ratios were the same throughout the animal, as was also the case with the exoskeletons and the soft parts of the crustaceans. In the case of the molluscs, different values were obtained for the shells and the soft parts.

In general, the discrimination factors obtained in the field on the basis of stable strontium and calcium determinations agree reasonably well with the values obtained in the laboratory for the fish and mollusc species in question and are lower for the crustacean and algae species. Obtaining the concentration factors from discrimination parameters has the advantage of representing limiting situations where the equilibrium state is ensured. In this way, the experimental results can be extrapolated to natural conditions with less uncertainty. The resulting strontium concentration factors fluctuate between 2 and 10 for fish, 13 and 70 for crustaceans and molluscs, and 0.2 and 70 for algae.

INCORPORACION DE RADIOESTRONCIO POR ORGANISMOS MARINOS.

La memoria se refiere a la determinación de los factores de discriminación entre el estroncio y calcio y los correspondientes factores de concentración de estroncio. Se incluye, por una parte, el resultado de experiencias de laboratorio utilizando técnicas de doble trazador y por la otra, determinaciones efectuadas a base de mediciones sistemáticas de estroncio y calcio estables. Los organismos estudiados son comunes en el Litoral Atlántico Argentino y comprenden diversas especies de peces, crustáceos, moluscos y algas marinas.

De las experiencias de laboratorio se concluye que mediante la técnica de doble trazador es posible determinar los factores de discriminación aún antes de alcanzar condiciones de equilibrio. Todos los organismos estudiados discriminan contra el estroncio obteniéndose valores de factores de discriminación que oscilan entre 0,10 y 0,92 según la especie considerada. En el caso de los peces (*Micropogon opercularis*) se observó que las relaciones Sr/Ca son uniformes en todo el animal, así como también en el caso de los crustáceos para el exoesqueleto y parte blanda. En los moluscos se obtuvieron valores diferentes para la parte blanda.

En general los factores de discriminación obtenidos sobre el terreno basados en determinaciones de estroncio y calcio estables coinciden razonablemente con los valores determinados en laboratorio para los peces y moluscos, resultando ser inferiores en el caso de los crustáceos y algas. La obtención de los factores de concentración a partir de parámetros de discriminación tiene la ventaja de representar situaciones límites donde el estado de equilibrio está asegurado. De esta manera los resultados experimentales pueden ser extrapolados a condiciones naturales con menor incertidumbre. Los factores de concentración de estroncio resultantes oscilan entre 2 y 10 para peces, 13 a 70 para crustáceos y moluscos y 0,2 a 70 para las algas.

* Este trabajo fue realizado con la colaboración del Instituto de Biología Marina, Mar del Plata, República Argentina.

1. INTRODUCCION

El parámetro generalmente utilizado para evaluar cuantitativamente la contaminación de la biota acuática es el «factor de concentración», definido por la relación entre la actividad por gramo de biota y la actividad por gramo de agua, al equilibrio [1].

En las condiciones utilizadas en experiencias de laboratorio, generalmente alejadas de las naturales, los organismos experimentan una variación sensible en su metabolismo, lo cual implica incertidumbres en los factores de concentración medidos de esa manera.

Por otra parte, en algunos casos, la incorporación de un radionúclido puede relacionarse con la de un elemento biológicamente importante y de comportamiento metabólico similar, especialmente si es homeostáticamente regulado. En este caso los resultados de las experiencias de laboratorio pueden ser extrapolados a condiciones naturales con menor incertidumbre.

Este enfoque ha sido utilizado en el presente trabajo para el radioestroncio, el cual sigue al calcio en las cadenas alimentarias. Como el comportamiento de ambos elementos no es idéntico se define un «factor de discriminación» para una determinada etapa de transferencia [2].

$$F.D. = \frac{(\text{Actividad de Sr/g Ca}) \text{ muestra}}{(\text{Actividad de Sr/g Ca}) \text{ precursor}}$$

Este factor debe ser determinado en condiciones de equilibrio y ser insensible a las variaciones de las concentraciones de cualesquiera de los dos elementos (estroncio y calcio) en el precursor.

El presente trabajo se refiere a la determinación de los factores de discriminación, tanto en experiencias de laboratorio como basada en mediciones de muestras obtenidas in situ.

En todos los casos se consideró como único precursor el agua de mar y en las contaminaciones experimentales los animales fueron alimentados con dieta no contaminada.

Las especies estudiadas son comunes en las aguas del litoral atlántico de Argentina, teniendo algunas de ellas gran importancia comercial. Datos bioecológicos y de importancia económica pueden encontrarse en la bibliografía [3-13].

2. EXPERIENCIAS DE LABORATORIO

2.1. Procedimientos experimentales

Las experiencias fueron realizadas en acuarios de unos 200 litros conteniendo agua de mar convenientemente oxigenada. Las especies fueron elegidas teniendo en cuenta su adaptabilidad a las condiciones experimentales intentando cubrir varios niveles de las cadenas alimentarias. La temperatura fue regulada en $20 \pm 3^\circ\text{C}$ y los organismos fueron adaptados a estas condiciones «ambientales» durante un período de por lo menos 30 días antes de las contaminaciones.

Se utilizó una técnica de doble trazador empleando como contaminantes ^{85}Sr y ^{45}Ca en forma de cloruros. La pureza radioquímica fue comprobada por espectrometría gamma y absorción beta.

La técnica para la determinación de ambos radionúclidos comprende la precipitación como sulfatos y mediciones previas mostraron rendimientos cercanos al 100% para estroncio y superiores a 95% para calcio.

Los acuarios conteniendo a las especies en estudio fueron contaminados y homogeneizados por agitación. Las muestras de agua fueron tomadas diariamente y se les agregó portadores de Sr y Ca, efectuándose luego una precipitación con exceso de SO_4H_2 en alcohol a 96°.

Las muestras de biota tomadas en forma periódica fueron calcinadas en medio oxidante con $\text{NO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}_2$. Las cenizas fueron disueltas y el Sr y Ca precipitados como sulfatos, usando la misma técnica descrita para las muestras de agua.

Los precipitados obtenidos fueron secados, pesados y medidos en un contador de centelleo gamma y en un contador Geiger-Müller a «espesor infinito». Se utilizó un factor de corrección experimental para tener en cuenta la pequeña contribución gamma en el conteo beta. Todas las mediciones fueron calibradas contra standards preparados con la misma técnica.

2.2. Resultados y discusión

La validez de los factores de discriminación implica conceptualmente su determinación en condiciones de equilibrio. La técnica con doble trazador presenta la ventaja de permitir la estimación de los factores antes de alcanzar el equilibrio, ya que las mediciones radiométricas evidencian solamente el Sr y Ca recientemente incorporados.

La tabla I muestra esta independencia del tiempo en las determinaciones. Cada valor de la tabla es el resultado de 10 a 15 determinaciones independientes y el término de error incluido es el error standard del promedio.

En las tablas II y III se presentan los promedios generales de los factores de discriminación obtenidos con los correspondientes errores standard. El número total de determinaciones independientes realizadas para la determinación de los factores de discriminación varía entre 20 y 40.

Todos los organismos estudiados discriminan contra el estroncio con valores variables según las distintas especies consideradas. Los valores obtenidos en los peces son comparables a los informados para especies de otras regiones [14] y presentan factores de discriminación similares entre sí (entre 0,27 y 0,30) con la excepción de Nautopaedium porosissimus, en el cual se obtuvo un valor algo mayor (0,51). Esta diferencia puede ser atribuida quizá a los hábitos alimenticios de esta última especie dado que en las condiciones experimentales es posible se ingiera partículas con actividad sorbida. Esta suposición parece confirmarse, ya que en algunos ejemplares, en los cuales se efectuaron disecciones, se comprobó que el tubo digestivo (con su contenido) presentaba valores de discriminación cercanos a 1 y aun mayores, mientras que en las otras especies se observa para el mismo órgano valores menores como se mostrará más adelante para la especie de Micropogon.

Los crustáceos presentan valores homogéneos (alrededor de 0,75) siendo comparables los valores obtenidos para los tejidos blandos y exoesqueleto en Artemesia longinaris e Hymenopenaeus muelleri. En el caso del molusco Mytilus platensis los resultados muestran una diferencia de discriminación entre los tejidos blandos y el caparazón, la cual no se

TABLA I. FACTORES DE DISCRIMINACION Sr/Ca EN FUNCION DEL TIEMPO

Especies	2 días	9 días	23 días	30 días	37 días	44 días
Peces						
<u>Micropogon opercularis</u>	0,23 ± 0,04	0,27 ± 0,05	0,34 ± 0,03	0,22 ± 0,01	0,28 ± 0,02	0,25 ± 0,02
Crustáceos						
<u>Artemesia longinaris</u>						
(tejido blando)	0,95 ± 0,10	0,66 ± 0,09	0,74 ± 0,04	0,85 ± 0,05	0,71 ± 0,04	0,76 ± 0,08
(exoesqueleto)	0,78 ± 0,07	0,75 ± 0,08	0,77 ± 0,06	0,74 ± 0,06	0,69 ± 0,05	0,77 ± 0,04
<u>Pagurus sp.</u>	0,78 ± 0,08	0,72 ± 0,04	0,78 ± 0,03	0,82 ± 0,09	0,78 ± 0,08	0,74 ± 0,08
Moluscos						
<u>Mytilus platensis</u>						
(tejido blando)	0,54 ± 0,05	0,39 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,46 ± 0,02	0,48 ± 0,06	0,39 ± 0,02
(caparazón)	0,07 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,01

observa en Mesodesma mactroides. Entre las algas, la especie Codium decorticatum presenta el mayor valor de discriminación. En el caso de los peces resulta interesante establecer si existen diferencias de discriminación en los distintos órganos del animal.

La tabla IV muestra los factores de discriminación en tejidos de Micropogon opercularis. Las relaciones Sr/Ca son uniformes en cualquier órgano de los especímenes. El valor algo mayor obtenido en las vísceras puede deberse a los motivos discutidos más arriba en lo referente a ingestión de partículas con actividad adsorbida. La uniformidad observada implica que no existe selectividad para la deposición de estroncio en relación al calcio en los distintos órganos. Por supuesto, la cantidad absoluta de estroncio (y de calcio) depende fuertemente del tipo de tejido.

TABLA IV. FACTOR DE DISCRIMINACION Sr/Ca EN TEJIDOS DE Micropogon opercularis

Tejido	F.D.
Escamas	$0,26 \pm 0,03$
Vísceras	$0,57 \pm 0,08$
Branquias	$0,29 \pm 0,03$
Músculo	$0,25 \pm 0,02$
Piel	$0,26 \pm 0,05$
Columna vertebral	$0,30 \pm 0,03$
Aletas	$0,28 \pm 0,02$

3. ESTUDIOS SOBRE EL TERRENO

3.1. Procedimientos experimentales

Las muestras de las especies analizadas fueron obtenidas en la zona costera de la Provincia de Buenos Aires o en los desembarcos efectuados en el puerto de Mar del Plata. Durante dos años se tomaron muestras bimensuales, las cuales fueron reducidas a cenizas y mezcladas en iguales proporciones analizándose los «pools» resultantes.

El contenido de Ca fue determinado por permanganimetría en una alícuota de cenizas disueltas. Los análisis de estroncio estable se efectuaron con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X utilizando una adaptación de la técnica empleada para otro tipo de muestras [15]. Para la medición, las cenizas fueron disueltas en ácido nítrico, luego se precipitaron los fosfatos o carbonatos insolubles (según el tipo de muestra) y el polvo obtenido fue secado y llevado a granulometría y consistencia normalizada.

Una vez determinado el contenido de estroncio los fosfatos (o carbonatos) fueron redisueltos y se adicionó una cantidad calibrada de estroncio, siendo la muestra medida nuevamente luego de volver a precipitarla. Este procedimiento con «standard» interno reduce considerablemente la importancia de interferencias.

3.2. Resultados obtenidos y discusión

Los promedios del contenido de Sr y Ca estables en los diversos «pools» analizados se presentan en la tabla V para peces y crustáceos y en la tabla VI para moluscos y algas. A partir de estos valores y datos sobre el nivel de Sr y Ca en el agua de mar se calcularon los factores de discriminación entre el estroncio y el calcio, los cuales se incluyen en las mismas tablas.

En todos los casos para el cálculo del factor de discriminación se consideró en el agua de mar una relación de 20 mg Sr/g Ca, valor estimado como representativo del litoral argentino. No obstante éste fue confirmado por análisis de muestras mensuales tomadas a lo largo de un año. (Los valores extremos obtenidos fueron 19,0 y 23,7 mg Sr/g Ca.)

De una manera general los factores de discriminación basados en los dosajes de estroncio y calcio estables resultan inferiores a los valores hallados experimentalmente.

TABLA V. CONTENIDO DE Sr Y Ca ESTABLES Y FACTORES DE DISCRIMINACION

Especies	% Ca (peso fresco)	Sr/Ca (mg/g)	F. D.
Peces			
<u>Auromenidia sp.</u>	0,96	4,29	0,22
<u>Percophis brasiliensis</u>	0,72	4,00	0,20
<u>Merluccius hubbsi</u>	0,72	3,71	0,19
<u>Micropogon opercularis</u>	1,33	5,22	0,26
<u>Naupakaedium porosissimus</u>	0,75	4,76	0,24
<u>Cynoscion striatus</u>	0,92	3,93	0,20
<u>Scomber japonicus marplatensis</u>	0,49	4,48	0,23
<u>Eugraulis anchoita</u>	0,68	2,31	0,12
Crustáceos			
<u>Artemesia longinaris</u> (total)	0,93	11,27	0,57
<u>Artemesia longinaris</u> (tejido blando)	0,06	7,05	0,35
<u>Artemesia longinaris</u> (exoesqueleto)	2,30	12,29	0,60
<u>Hymenopenaeus muelleri</u> (total)	1,13	11,28	0,56
<u>Hymenopenaeus muelleri</u> (tejido blando)	0,24	4,68	0,23
<u>Hymenopenaeus muelleri</u> (exoesqueleto)	2,28	11,07	0,55
<u>Platyxanthus crenulatus</u>	3,93	9,75	0,49
<u>Pagurus sp.</u>	3,14	9,18	0,46

TABLA VI. CONTENIDO DE Sr Y Ca ESTABLES
Y FACTORES DE DISCRIMINACION EN MOLUSCOS Y ALGAS

Especies	% Ca (peso fresco)	Sr/Ca (mg/g)	F. D.
Moluscos			
<u>Mytilus platensis</u> (total)	16,05	2,28	0,11
<u>Mytilus platensis</u> (tejido blando)	0,11	4,45	0,22
<u>Mytilus platensis</u> (caparazón)	28,99	2,28	0,11
<u>Mesodesma mactroides</u> (total)	10,15	3,82	0,19
<u>Mesodesma mactroides</u> (tejido blando)	0,14	2,98	0,15
<u>Mesodesma mactroides</u> (caparazón)	21,91	3,76	0,19
Algas			
<u>Codium decorticatum</u>	0,14	3,52	0,18
<u>Ulva lactuca</u>	0,14	1,91	0,10
<u>Jania rubens</u>	6,82	3,96	0,20
<u>Corallina officinalis</u>	3,31	3,68	0,18
<u>Polysiphonia sp.</u>	0,07	2,52	0,12

En el caso de los peces los valores coinciden razonablemente; sólo se observa que el N. porosissimus presenta un valor similar al de las otras especies ensayadas mientras que en experiencias de laboratorio el factor obtenido es mayor, como ya fue discutido.

En los crustáceos se observa una diferencia de discriminación entre los tejidos blandos y el exoesqueleto que no existe en los resultados experimentales. Los factores de discriminación obtenidos en las algas resultan ser sensiblemente inferiores a los resultantes en las experiencias de laboratorio.

Dado que es habitual la utilización del factor de concentración como parámetro de transferencia y además con fines de comparación, se efectuó el cálculo de dicho coeficiente para el estroncio a partir de los resultados de discriminación Sr/Ca obtenidos y el contenido de calcio en el agua de mar y en los organismos estudiados.

En efecto es posible demostrar que

$$F.C. = F.D. \frac{(Ca)_o}{(Ca)_a} \quad \text{donde:}$$

F.C. : Factor de concentración

F.D. : Factor de discriminación

(Ca)_o : Concentración de calcio en el organismo

(Ca)_a : Concentración de calcio en el agua de mar (400 ppm)

TABLA VII. FACTORES DE CONCENTRACION DE ESTRONCIO EN PECES Y CRUSTACEOS

Especies	F. C. en laboratorio	F. C. sobre el terreno
Peces		
<u>Micropogon opercularis</u>	9,0	8,7
<u>Austromenidia sp.</u>	7,2	5,3
<u>Percophis brasiliensis</u>	5,2	3,6
<u>Nautopaedium porosissimus</u>	9,6	4,5
<u>Merluccius hubbsi</u>	-	3,4
<u>Cynoscion striatus</u>	-	4,7
<u>Scomber japonicus marplatensis</u>	-	2,8
<u>Fugraulis anchoita</u>	-	2,0
Crustáceos		
<u>Artemesia longinaris</u> (total)	17,2	13,3
<u>Artemesia longinaris</u> (tejido blando)	1,1	0,5
<u>Artemesia longinaris</u> (exoesqueleto)	42,0	34,5
<u>Hymenopenaeus muelleri</u> (total)	20,9	15,8
<u>Hymenopenaeus muelleri</u> (tejido blando)	4,8	1,4
<u>Hymenopenaeus muelleri</u> (exoesqueleto)	38,8	31,4
<u>Pagurus sp.</u>	58,9	35,7
<u>Platyxanthus crenulatus</u>	73,7	48,1

Las tablas VII y VIII muestran los factores de concentración calculados a partir de los resultados de discriminación experimentales y los estudios sobre el terreno.

De la comparación de los valores de factores de concentración de estroncio obtenidos con ambos métodos se puede deducir que, salvo en algunos casos particulares, resultan comprendidos dentro de un factor dos, lo cual puede considerarse suficiente para los fines de protección sanitaria. Valores comparables de factores de concentración obtenidos en el terreno han sido divulgados en el Reino Unido [16].

Por otra parte, es interesante remarcar que la obtención de los factores de concentración a partir de parámetros de discriminación tiene la ventaja de representar situaciones límites, donde el estado de equilibrio está asegurado, lo cual no siempre es posible obtener en contaminaciones experimentales [17].