

Concentración de minerales tóxicos y esenciales en derivados del curtido de pieles "carnazas" para perros y su solubilidad ácida o básica

René Rosiles Martínez*
Eloísa Otero Arnaiz*
Mario Aguilar Amaya*
Janitzio Bautista Ordóñez*

Abstract

In order to complete the objective of this study, twenty commercial samples of a product called "carnaza", a leather made toy for dogs, were collected in the valley of Mexico, and analysed for toxic and essential mineral elements. Samples were alkali and acid wet digested for organic material and measured by atomic absorption spectrometry for each element. These analyses included Cr, Pb, Cd, Ti, Ni, Fe, Cu and Zn contents. Alkali-and acid sample preparations were both measured independently, and summarised later for total amount of mineral content in each sample. Mineral element mean concentration was as follows: Cr, 104; Pb, 25; Cd, 16; Ti, 4378 and Ni, 7.9 ppm. These concentrations were over the maximum permissible levels in food allowed by Mexican regulations. Fe was higher, but Cu and Zn were lower than the nutritional needs for dogs. It is also concluded that alkali digestion for leather is faster, but mineral elements are not as soluble in an acid digestion. Medium level correlation was found between acid and alkali digestive concentration for Cr, Pb, Ti and Fe. It was also found that toxic mineral elements were not high enough to cause an acute toxicosis, but were at such level to be considered as a risk, once they are eaten by dogs.

Key words: DOGS, ESSENTIAL AND TOXIC ELEMENTS, LEATHER TOY.

Resumen

Para realizar la presente investigación se contó con 20 muestras de un producto para perros hecho a base de esquilmos de curtiduría llamado "carnaza". Estas muestras de varias fuentes comerciales del Valle de México, fueron remitidas al Laboratorio de Toxicología de la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia de la Universidad Nacional Autónoma de México, porque se asociaban con la muerte de los perros. Estas carnazas en forma de hueso son expandidas al público para que los perros jueguen y se limpien los dientes al mordisquearlas, pero la mayoría son consumidas. El análisis para elementos tóxicos y esenciales se practicó por espectrometría de absorción atómica para Cr, Pb, Cd, Ti, Ni, Fe, Cu y Zn. La preparación de la muestra se llevó a cabo por digestión alcalina y ácida. A cada digerido de la misma muestra se le leyó el contenido de estos minerales y después se sumaron ambos para notificarlo como totales. El promedio de los elementos minerales tóxicos encontrados en las muestras están por encima de la norma oficial mexicana (1 ppm) para los alimentos de animales el contenido encontrado fue: Cr, 104; Pb, 25; Cd, 16; Ti, 4378 y Ni, 7.9 ppm. De los esenciales, la concentración de Fe es de 1128 que es 10 veces mayor de la que el perro necesita para nutrirse, pero el Cu y Zn son deficientes. También se concluye que la extracción alcalina digiere el cuero fácilmente,

Recibido el 20 de mayo de 1996 y aceptado el 13 de enero de 1997.

Este trabajo fue parcialmente financiado por Ralston Purina Co de México.

* Laboratorio de Toxicología, Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia. Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 04510.

pero no solubiliza los elementos minerales tanto como la digestión ácida. Aunque la correlación entre el contenido mineral de cada muestra por los dos sistemas de digestión no es alta, se tiene cierta similitud para el Cr, Pb, Ti y Fe. El contenido de los metales tóxicos, especialmente el Titanio, aunque se considera inerte, con estas concentraciones (4378 ppm) debe señalarse como riesgo, pues se incluye en la cadena alimenticia.

Palabras clave: PERROS, ELEMENTOS ESENCIALES TÓXICOS, ESQUILMOS DE CURTIDURÍA.

Introducción

Los síndromes derivados del exceso o deficiencia de minerales en los animales están bien documentados.² Algunos de los más sobresalientes son: el crecimiento lento o raquitismo por deficiencia de Ca, descamación de epitelios y endotelios, e infertilidad por deficiencia de Zn, Mn y Se.

También aparecen alteraciones en las reacciones enzimáticas como en la fosforilización oxidativa por deficiencia de Mg; deficiente formación de hemoglobina por falta de Fe y Cu o por elementos bloqueadores de su formación como el Pb y el Cd.^{1,4,5,6} La hipersensibilidad cardíaca se desencadena por deficiencia de K o modificación de la presión osmótica por alto contenido de Na. Finalmente, puede mencionarse también exceso de Se, que causa deformación en los cascos y pezuñas o también el exceso de Mo que se asocia a la infertilidad.⁶

El Ti es un mineral en discusión, pues el óxido es inerte y muy estable a la corrosión. Por su estabilidad, el óxido de titanio se usa en la industria alimentaria como blanqueador (dulces), y en la industria de los cosméticos y aeronáutica. Existen estudios donde se demuestra la inocuidad del óxido de Ti por ingestión, pero se observó una reacción fibrogénica leve en los pulmones después de la inhalación.¹⁰ La respuesta pulmonar microscópica consistió en alveolitis, enfisema, colapso alveolar e hiperplasia de fibroblastos.

Los cambios al microscopio electrónico son: macrófagos alveolares que contienen partículas del polvo en los lisosomas y los neumocitos I desaparecidos, e hiperplasia de los neumocitos II. La absorción del Ti, del total ingerido, es alrededor del 3%; el Ti cruza las barreras hematoencefálica y placentaria, y parece acumularse en el pulmón de acuerdo a la edad.

En algunos estudios experimentales en el perro, administrando 9 g/día por 390 días, no causó efecto adverso. La administración intratraqueal de cloruro de Ti en ratas indujo cambios distróficos en el miocardio, hígado y riñón. Efectos similares se observaron después de la administración del carburo o boruro de Ti a las ratas. Se observó cierto grado de mortalidad relacionado con la dosis en ratones expuestos a productos hidrolíticos del tetracloruro de Ti durante 2 horas de inhalación (compuestos de Ti + ácido clorhídrico).

El tetracloruro de Ti, aerosoles de ácido titánico y oxiclорuro titánico, produjeron, en los trabajadores quemaduras con costras por exposición cutánea, y congestión de las mucosas en el aparato respiratorio

alto, seguido de cicatrización y estenosis laríngea.^{9,10}

En estudios recientes realizados en la ciudad de México sobre el contenido de macro y microminerales en alimento comercial para perros, se encontró un desequilibrio en los niveles de Zn y Mg, al compararse con los valores de referencia.² Como se mencionó, esta falta de Zn puede ocasionar infertilidad y descamación de epitelios y endotelios; y la deficiencia de Mg, una mala fosforilización oxidativa que se traduce en una deficiencia de energía. Por otra parte, se observó un exceso de Na, K, Ca, Fe, Mn, Cu, Cr, Sn y Co. Cuando además se dan otras fuentes de minerales, este desequilibrio se hace más severo, incluso se puede referir a condiciones de antagonismo o interferencia mineral. La piel y el pelo son una especie de reservorio o cúmulo de minerales esenciales como el Zn, Cu, Se y otros tóxicos como el As y Pb.⁶

El estudio de minerales en el producto comercial de piel semicurtida denominada "carnaza" tuvo como objetivo analizar tanto la fuente de minerales que la piel presenta, como la contaminación por cromo y titanio durante la preparación. Además, la asociación de la ingestión del producto con la muerte de alrededor de 60 perros. La sintomatología clínica de los perros que murieron, remitida por médicos veterinarios y asociada con la ingestión de la carnaza fueron: pérdida del apetito, incoordinación, convulsiones, movimiento de carrera en decúbito dorsal, hipersensibilidad a estímulos externos, y muerte súbita; en los animales que sobrevivían se observó opacidad de la córnea.

Material y métodos

Para el desarrollo del presente estudio se contó con 20 muestras de un producto comercial para su uso en perros como juguete o limpiador de dientes denominado "carnaza". La colección de una parte de estas muestras se práctico en establecimientos comerciales del suroeste de la ciudad de México, otra parte fue suministrada por médicos veterinarios cuyas clínicas estaban localizadas en puntos estratégicos. Este producto está fabricado a partir de secciones de piel colectadas después de humedecida e hidrolizada para su curtido. Este subproducto cuando está humedecido es maleable pero una vez que se seca adquiere una consistencia dura y fibrosa con apariencia de piel curtida. Para el blanqueado se usa una solución de óxido de titanio y agua oxigenada. La presentación comercial de este subproducto es en forma de hueso largo de animales o en segmentos con apariencia de

galleta o de una sección de reata trenzada. Cuando el perro lo ensaliva y lo mordisquea es ingerido en forma lenta como alimento, que a la vez le sirve al perro como entretenimiento y un mordisqueo prolongado hace que los dientes del perro se limpien.

Para la medición de los metales en estas muestras se procedió a la preparación con dos tipos de digestión, una alcalina y la otra ácida. La fracción alcalina se obtuvo digiriendo la carnaza con hidróxido de Na al 10% y a una temperatura de 60 °C en baño María de 4 a 6 horas. La fracción ácida se obtuvo del precipitado de la fracción alcalina después de su centrifugación. La fracción ácida se obtuvo por la digestión de este precipitado con ácido clorhídrico al 50%. Los metales medidos fueron: Cr, Pb, Cd, Cu, Zn, Ti, Ni y Fe. Estos elementos fueron elegidos por el antecedente de depositarse en la piel durante la vida del animal o de depositarse durante la preparación de la carnaza. Para conocer la cantidad total de los minerales se sumarán las dos fracciones. La medición de los metales se practicó por espectrometría de absorción atómica con flama y las modificaciones de acuerdo al elemento como el generador de hidruros y el quemador para óxido nitroso.

Para la evaluación de los resultados, los numerales se agruparán de acuerdo al tipo de digestión de la carnaza. El análisis estadístico de la información se practicó por diferencia de medias y correlación.

Resultados

Los análisis de las muestras se anotan en el Cuadro 1 y se agrupan de acuerdo al método de extracción inicial: ácido y alcalino. También se anota la concentración de cada elemento mineral sumando las dos partes, la alcalina y la ácida a la que se define como total. En este cuadro se observan hallazgos interesantes como: el Cr, Pb, Zn, Ni y Fe son más solubles en medio ácido al encontrarse en mayor cantidad que en el medio alcalino. Este hallazgo tiene la validez estadística por la prueba de "t" de Student. Aunque la extracción ácida se haya realizado después de la extracción alcalina. En el caso del Cd, Cu y Ti se encontró que la concentración en la extracción ácida es muy parecida a la extracción alcalina. Otro resultado interesante fue que la concentración total rebasa el contenido máximo permisible de elementos tóxicos (1 ppm de Cr, Pb, Cd, Ti y Ni en el alimento) permitido por la Organización Mundial de la Salud (OMS). El Fe excede hasta 10 veces las necesidades alimenticias de los perros. En cuanto al Zn y el Cu al compararse con las necesidades se ve que son deficientes. En el análisis de correlación entre las concentraciones de la extracción ácida y la alcalina se observó muy pobre, la mayor fue para Cr (0.37); Pb (0.46); Ti (0.31) y Fe (0.38). El haber recurrido a la extracción ácida y alcalina fue también con el fin de señalar el posible órgano de absorción del metal, ya fuera el estómago o el intestino. Aquí se señala que es el estómago el órgano de mayor disociación de la sal mineral

Cuadro 1
CONCENTRACION PROMEDIO (mg/kg) Y CORRELACION DE ELEMENTOS MINERALES EN "CARNAZA" (PIEL HIDROLISADA) POR EXTRACCION ACIDA, ALCALINA Y TOTAL

	Cr	Pb	Cd	Ti	Ni	Fe	Cu	Zn
X alcalinas	18.5	8.8	8.5	1989.9	2.3	58.5	19.0	20.7
SD	2.3	3.9	6.4	658.0	2.8	25.0	5.0	8.0
X ácidas	93.1	16.8	8.8	2422.0	6.1	1085.0	13.4	54.8
SD	95.0	10.0	5.5	2010.0	4.9	871.0	21.0	50.0
X totales	104.0	25.0	16.8	4378.0	7.9	1128.0	14.3	19.7
SD	93.0	10.0	5.2	2111.0	4.9	895.0	5.9	9.5
r =	0.30	0.46	0.04	-0.31	0.20	0.38	0.06	0.17

X = promedio, SD = desviación estándar, r = correlación.

ácida y el intestino el de mayor disociación de la sal mineral alcalina. En este Cuadro también se anota que cuando la desviación estándar es cercana al valor promedio indica una alta dispersión de resultados probablemente de origen humano o de las características propias del tipo de muestra.

Discusión

Para enfrentar la información generada en este artículo con la de la literatura sólo se puede referir al contenido de estos elementos minerales en alimentos para perros. Pero en el contenido de los tóxicos y esenciales en las carnazas no se conoce. En el caso del Cr se conoce que éste puede llegar a formar parte de la piel para curtido cuando el dicromato de potasio se usa como mordiente. Existen antecedentes de alto contenido de Cr en subproductos de curtiduría. Este antecedente de toxicidad del Cr apareció en aves cuando derivados de curtiduría (apéndices de la forma geométrica de la piel) eran usados para fabricar un subproducto llamado "hidrolizado de cuero" y usado como suplemento proteínico en la dieta animal. En este caso se encontraron niveles de Cr hasta de 3000 ppm, por lo que se hicieron responsables de la reducción de los parámetros productivos en aves de postura. En cantidades no mayores de 5 ppm en el alimento de pollo de engorda se indujo una mejora en la conversión alimenticia.⁵

En el caso del Pb, concentraciones de 140 ppm en el alimento conducen a intoxicación clínicamente detectable. En este caso al medir las concentraciones de Pb sólo se encontraron 25 ppm, que no se pueden hacer responsables de intoxicación aguda. Sin embargo, al saber que el Pb se acumula en los tejidos, esta cantidad al ser ingerida por largo tiempo debe considerarse peligrosa.^{6,7,8}

El Cd se encontró en concentraciones de 16 ppm y el Ni de 7 ppm, que se consideran relativamente bajos y no

se les señala algún riesgo. Aunque estos cuatro elementos rebasan las concentraciones máximas permisibles (1 ppm) en alimento para animales experimentales.⁶

El contenido de Cu y Zn, de acuerdo a las necesidades alimenticias para perros establecidas por el NRC, están por debajo de éstas. En cambio el contenido de Fe está muy por arriba (10 veces más).⁵

El Ti también se midió a sabiendas de que el óxido de titanio era usado para el blanqueado de la piel al fabricar las carnazas. Se encontraron cantidades promedio de 4378 ppm, que aunque se dice que el óxido de titanio es inocuo, no se sabe qué tipo de sal se había formado después del blanqueado de la piel.

La dosis oral letal 50% de Cd para ratones es de 88 mg/kg. Esta cantidad traducida a la dosis en el alimento sería 10 veces más para poder inducir la intoxicación aguda.⁶ Así como en el caso del Pb, el Cd y el Ni son llamados metales pesados y su vida media en el organismo es de alrededor de 100 días, si es que no han sido depositados en el tejido óseo. Lo que significa que tienen un poder de acumulación muy alto.⁵

El Ni se encontró en concentración promedio de 7 ppm que se pueden considerar como de poco significado.

El comentario referido a las concentraciones de Zn y Cu, es que al considerarse a las "carnazas" como parte del alimento de los perros están por debajo de los requerimientos nutricionales; en cambio el contenido de Fe es hasta 10 veces más alto que sus necesidades alimenticias.⁵ También es cierto que existe cierto antagonismo entre el Cu y el Fe. Este mismo antagonismo o interferencia también existe en los metales tóxicos como Pb, Cd y Ni con los esenciales como Fe, Cu y Zn. Esta interferencia química se pone de manifiesto cuando el Pb interfiere con la síntesis de la fracción *hemo* de la hemoglobina, especialmente al nivel de porfirinas donde el Cu, Fe y Zn son parte de esta molécula.^{4,6,7,8}

El óxido de titanio que es la sal usada como blanqueador, se ha considerado como sustancia inerte, pero existen antecedentes de que el clorhidrato de titanio que se podría formar en el estómago por el efecto de los ácidos clorhídricos podría cambiar su estado de oxidación y ser asimilable, pero no se sabe en qué intensidad. Hasta el momento sólo se tiene una estimación de un 3% de absorción a través del tracto digestivo, si se administran 500 µg al día la concentración final no sería tóxica. Como la mayoría de los metales pesados el Ti también cruza las

barreras hematoencefalica y placentaria. Este se acumula en el pulmón, riñón e hígado tanto de la madre como del feto. La administración de 9 g de óxido de titanio por día por animal durante 390 días no causó ningún efecto adverso en un perro. De acuerdo a estudios en animales, el nitruro, hidruro, carburo y boruro de titanio sí pueden tener efectos fibrogénicos; también causan distrofia renal y hepática. El tetracloruro de titanio causa quemaduras de la piel y es un irritante muy fuerte para mucosas de ojos y nariz. El polvo de Ti, puede inducir fibrosarcoma y linfosarcoma en ratas cuando se inyecta intramuscularmente, pero no hay evidencias de que el Ti sea carcinogénico para el hombre. Las concentraciones de los metales antes descritas no son suficientemente altas para causar una intoxicación aguda, aun si la carnaza fuese el único alimento para el perro. Estas concentraciones al rebasar las cantidades máximas permisibles en el alimento deben considerarse como potencialmente tóxicas y más aún en aquellos animales que están expuestos por largo tiempo y cuya alimentación es deficiente.^{9,10}

Literatura citada

1. Alcázar, C.P.A., Rosiles, M.R. y Fuentes, H.V.O.: Concentraciones de plomo en encéfalo, riñón y pelo de perros del D.F. *Vet. Méx.*, 19: 217-220 (1988).
2. Estrada, R.J.L., Rosiles, M.R. y Rivero, M.V.: Concentraciones de macro y microminerales en alimento comercial de la Cd. de México para perros. *Vet. Méx.*, 19: 329-334 (1988).
3. Fabian, F. y Rosiles, M.R. Alteraciones de los parámetros productivos por consumo de cromo aniónico-hexavalente en gallinas de postura. *Vet. Méx.*, 13: 71-78 (1982).
4. García, E.R.M., Rosiles, M.R. y Brizio, R.E.: Informe de un caso de intoxicación por plomo en un perro. *Vet. Méx.*, 17: 31-34 (1986).
5. National Research Council: Nutrient Requirements of Dogs. *National Academy*, Washington, D.C., 1985.
6. Osweiler, G.D., Carson, T.L., Buck, W.B. and Gelder van, G.A.: Clinical and Diagnostic Veterinary Toxicology. *Kendall/Hunt*, Dubuque, Iowa, 1985.
7. Rosiles, M.R. y González, E.A.: Concentración de plomo sanguíneo en perros clínicamente sanos. *Vet. Méx.*, 9: 3-7 (1978).
8. Salinas, M.J.M. y Rosiles, M.R.: Análisis comparativo de los niveles de plomo en cabello de trabajadores de talleres mecánicos y pelo de sus perros. *Vet. Méx.*, 26: 369-373 (1995).
9. World Health Organization: Titanium; sources and uses *Environ. Health Criteria*, 24: 1-68 (1982).
10. Zeng-L., Zhengu, Z.R. and Zhangu, S.Q.: Pathogenic effects of titanium dioxide dust on the lung of dogs - a histopathological and ultrastructural study. *Hua-Hsi-i-Ko-Ta-Hsueh-Hsueh-Pao*, 20: 88-91 (1989).