

## Distribución de vanadio como trazador de la migración de aguas de capa de yacimientos petrolíferos en acuíferos cársicos litorales. 3. Toxicidad

### Distribution of vanadium as tracer of the migration of oil and formation waters in coastal karst aquifers 3. Toxicity

J.M. Marrero Basulto<sup>1</sup>, L.F. Molerio-León<sup>1</sup>, C.M. Aldana Vilas<sup>1</sup>, E.J. Balado Piedra<sup>1</sup>, H. Farfán González<sup>2</sup>, C. Díaz Guanche<sup>3</sup>. INVERSIONES GAMMA, S.A<sup>1</sup>. ECOVIDA<sup>2</sup>. Departamento de Geología, Universidad de Pinar del Río<sup>3</sup> [especialistaprincipal@gmail.com](mailto:especialistaprincipal@gmail.com)

#### Resumen

La toxicidad del vanadio en trabajadores laboralmente expuestos está bien documentada. Los óxidos de vanadio presentes en las partículas de menos de 10 µm de diámetro de las cenizas y polvos, producto de la quema de combustible fósil, están asociados con efectos adversos a la salud. La exposición crónica por inhalación en ambientes laborales induce cambios en los órganos respiratorios y la aparición de bronquitis, rinitis, laringitis y faringitis, en algunos casos produce cambios en el ritmo cardiaco y la aparición de un color verdoso en la lengua de trabajadores fumadores. También se han reportado alteraciones bioquímicas en sangre como la disminución de grupos sulfhidrilo y cambios en la concentración de la albúmina y del colesterol. Este artículo revisa con cierto detalle los problemas de la toxicidad del vanadio en diferentes medios.

**Palabras Clave:** Vanadio, petróleo, aguas de capa, karst, acuífero, migración, toxicidad

#### Abstract

Vanadium in concentrations higher than 0,1 mg/L is a contaminant with a toxic, mutagenic and genotoxic contaminant that has been associated with congenital diseases or cancerigenous in several oil fields of Argentina, Colombia, Ecuador, México and Venezuela. Additionally, as trace metal is a compound of oil and formation waters that has been used together with Nickel in the definition of the origin of certain oils, as an index of decontamination control or as atracer in the control of spills. In these series of three papers is described the occurrence and geochemistry of Vanadium, the processes controlling its migration in karst coastal aquifers where oil and gas exploration and production takes place and the results obtained when applied as a natural tracer in the identification of the contamination plumes due to oil and formation (produced) waters spills.

**Key Words:** Vanadium, oil, formation waters, karst, aquifer, migration, tracer.

Entre 1978 y 1998 varios investigadores llevaron a cabo estudios que demostraron efectos genotóxicos y mutagénicos del vanadio y sus compuestos, en levaduras, plantas e insectos (Kanematsu y Kada 1978; Singh 1979; Kanematsu et al. 1980, Kada et al. 1980; Jackson y Linskens, 1982; Navas et al. 1986; IPCS 1988; Bronzetti et al. 1990; Galli et al. 1991; Abundis 1994, 1996; Barrera y Villalobos 1998).

Por otra parte, entre 1972 y 2004 se llevaron a cabo investigaciones sobre la genotoxicidad inducida in vitro por el vanadio en células humanas (Paton y Allison 1972; Sun 1987; Roldán y Altamirano 1990; Owusu-Yaw et al. 1990; Cohen et al. 1992; Zhong et al. 1994; Olin et al. 1996; Rodríguez-Mercado 1996, 2001; Migliore et al. 1993, 1995, 1999; Ramírez et al. 1997; Ivancsits et al. 2002; Rodríguez-Mercado et al. 2003; Wozniak y Blasiak 2004), cuyos resultados, para el caso de humanos, se resumen en la Tabla I que aparece en el Anexo 1.

La toxicidad del vanadio en trabajadores laboralmente expuestos está bien documentada (IPCS 1988, 2001, Woodin et al. 2000, WHO 2001). Los óxidos de vanadio presentes en las partículas de menos de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro de las cenizas y polvos, producto de la quema de combustible fósil, están asociados con efectos adversos a la salud. La exposición crónica por inhalación en ambientes laborales induce cambios en los órganos respiratorios y la aparición de bronquitis, rinitis, laringitis y faringitis, en algunos casos produce cambios en el ritmo cardíaco y la aparición de un color Verdoso en la lengua de trabajadores fumadores. También se han reportado alteraciones bioquímicas en sangre como la disminución de grupos sulfhidrilo y cambios en la concentración de la albúmina y del colesterol.

La exposición aguda (de 0.2 a 1 mg/m ) a polvos de vanadio en personas voluntarias, indujo síntomas como tos, irritación en nariz y mucosa oral, mientras que una fuerte exposición aguda causó irritación sensorial, fiebre, conjuntivitis, aumento del movimiento intestinal, dermatitis, vómito, diarrea, problemas respiratorios, temblores y daño renal. En estudios de los efectos de diversos metales dispersos en el aire urbano sobre la población, se encontraron ligeras correlaciones entre los niveles de vanadio y la mortalidad producida por ciertos cánceres, neumonía y bronconeumonía. De la misma manera, se notó correlación entre los niveles de vanadio en partículas aéreas y la incidencia de enfermedades cardiovasculares (IPCS 1988, 2001).

La toxicidad del vanadio, al igual que la de otros metales, depende de la estructura química del compuesto, de la solubilidad, del estado de oxidación y de la biotransformación que ocurra por el metabolismo.

### Efectos en la salud

Si bien existen diferentes criterios en cuanto a la toxicidad del vanadio, se puede resumir que en sus efectos sobre la salud debe tenerse en cuenta:

- La ruta principal de ingreso de vanadio en el cuerpo humano es vía inhalación, aunque también puede ingresar vía oral como parte de la exposición de partículas y de alimentos, incluyendo especialmente el agua.
- La exposición a pentóxido de vanadio produce alteraciones en el sistema respiratorio, sistema cardiovascular y en el bulbo olfatorio.
- La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer ha clasificado al pentóxido de vanadio como «**posiblemente**» carcinogénico en seres humanos, basado en evidencia de cáncer del pulmón en ratones expuestos al vanadio.
- Entre los metales de mayor concentración en el petróleo a nivel mundial, se encuentran el vanadio y el níquel. También ocurre en el petróleo crudo ecuatoriano.
- Se ha asociado la presencia de vanadio con la explotación petrolera y algunas enfermedades en zonas donde coincidentemente existe abundancia de vanadio en sus petróleos crudos (México, Venezuela, Argentina).
- El estado pentavalente es el más soluble y transportable en medio acuoso, dado el pH de la mayoría de las aguas naturales, la forma más común es  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ .
- En combustibles fósiles, el vanadio está como porfirinas (V-IV) y es el complejo porfirínico más estable conocido. Las porfirinas de V y Ni contribuyen a varias propiedades del petróleo crudo.
- En tejido muscular de una especie de pez recolectada (cachama), se obtuvieron valores menores al límite de detección (l.d.) para vanadio, además, se detectó presencia de Ni, Cd, Pb pero en concentraciones menores a las reportadas por la literatura para esta especie, por lo que no hay evidencias de afectación.
- Se ha propuesto por algunos estudios, que un valor de vanadio puede indicar contaminación en aguas superficiales de origen o impacto por hidrocarburos. Ese valor es de 2,5  $\mu\text{g/l}$  y en suelos o sedimentos un valor de 100  $\text{mg kg}^{-1}$ .
- Empleando el modelo Fuzzy Logic del software comercial MATLAB se ha demostrado la potencialidad de utilizar la concentración de vanadio en consideraciones para determinar riesgo ambiental.
- El vanadio debido a su estabilidad en el petróleo crudo y la capacidad mínima de pasar al ambiente en condiciones normales, su sola presencia en sitios contaminados puede ser indicador de polución por eventos asociados a la explotación petrolera.
- Se han encontrado niveles bajos de vanadio en plantas, pero no se ha comprobado su acumulación en los tejidos de animales.
- El  $\text{V}_2\text{O}_5$  es mutagénico y genotóxico en una amplia variedad de sistemas biológicos.
- En un estudio realizado, a través de autopsias, se detectó que la cantidad de vanadio en el pulmón de los residentes de la Ciudad de

México (que vivieron en la década de los 90), con una concentración de  $(1.36 \pm 0.08 \mu\text{g/g}$  en peso seco de pulmón) aumentó en comparación con los que vivieron en la década de los 60 con concentraciones  $(1.04 \pm 0.05 \mu\text{g/g}$  en peso seco de pulmón).

- Las concentraciones halladas no correlacionaron con el género, la edad, los hábitos al cigarro, su ocupación o la causa de muerte.
- En general, se reportan valores de  $0.10 \pm 0.07 \text{ ng/mL}$  en residentes cercanos a zonas industriales y de  $0.032$  a  $0.095 \text{ ng/mL}$  para la población general.
- De acuerdo con la OMS en concentraciones superiores a  $1 \text{ mg/m}^3$  de aire se encuentran efectos crónicos en el sistema respiratorio.
- Se acumulan en peces y moluscos y pasan a la cadena alimenticia, al consumirlos se acumulan y pueden producir intoxicación crónica. Su concentración debe ser inferior a  $1 \text{ mg/l}$ .
- La exposición en industrias usuarias es variable, sin embargo los límites de exposición (expresados como  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) oscilan entre  $0.05$  y  $0.1 \text{ mg/m}^3$  de aire
- Se han tenido registros de concentraciones laborales, de  $10$ - $100 \text{ mg/m}^3$ , en operaciones de limpieza de calderas y equipos de combustión, así como de  $0.5$ - $5 \text{ mg/m}^3$  en la producción de catalizadores.
- En operaciones industriales el  $\text{V}_2\text{O}_5$  es producido como un vapor (aerosol de condensación) que genera un potencial de sobre exposición.
- La exposición crónica por inhalación en ambientes laborales, induce cambios en los órganos respiratorios y la aparición de bronquitis, rinitis, laringitis y faringitis, en algunos casos produce cambios en el ritmo cardiaco
- Los niveles en el ambiente dependen de las condiciones climáticas, la posición geográfica y las condiciones de urbanización.

## Normatividad

Evaluando la información a la que se ha tenido acceso, que pudiera no ser toda la existente, se puede expresar que no se observa un criterio generalizado de que el vanadio sea considerado entre las sustancias que deben estar reguladas o establecidas entre aquellas que tienen que tener definido un valor de límite máximo permisible en guías y en normas nacionales e internacionales.

Todos los países que establecen este tipo de normas nacionales utilizan como parámetro principal de comparación las Guías de la OMS para la Calidad del Agua Potable, sin embargo, como puede verse en el Anexo 1, las Guías de la OMS no consideran el Vanadio.

Al analizar otras normas que establecen límites a la emisión de sustancias, vemos que solo en algunos países se incluye el vanadio entre aquellas

sustancias o elementos que deben ser controlados. En América, salvo algunos casos, las normas y las guías que establecen límites de en parámetros de calidad de las aguas no consideran el vanadio, como puede observarse en los Anexos 2, 3, 4 y 5. No se comporta de igual modo en el resto de los continentes.

Al analizar la información disponible, se puede concluir que los metales pesados considerados como los más peligrosos son: Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Mercurio (Hg), Níquel (Ni) y Plomo (Pb).

Sin embargo, no podemos subestimar al vanadio, por lo que mientras se continua con los estudios necesarios, a la luz de los elementos que aporta la información existente, sin que estemos asegurando absolutamente que esta sustancia sea un agente completamente tóxico, hay que considerar que: estando el vanadio dentro del grupo de los llamados metales pesados y en correspondencia con los resultados de los estudios que se han realizado, el vanadio es una sustancia que presenta peligros para el medio ambiente, especialmente para la salud humana, por lo que es necesario establecer medidas que eviten, o al menos minimicen, los potenciales efectos del vanadio en el medio ambiente, especialmente estableciendo acciones que puedan evitar y/o reducir su emisión a la atmósfera y su incorporación a las aguas, superficiales y subterráneas.

## Referencias

Abundis M.H.M. (1994). Valoración de la genotoxicidad del pentóxido de vanadio en células de las alas de *Drosophila melanogaster*. Comparación de tres protocolos. Tesis de Licenciatura. UNAM, México.

Abundis M.H.M. (1996). Determinación de la mutación y recombinación somáticas en la inducción de efectos genotóxicos por tres sales de vanadio en *Drosophila melanogaster*. Tesis de Maestría. UNAM, México.

Barrera F.S.M. y Villalobos C.H.D. (1998). Genotoxic effects of vanadyl sulfate in *Drosophila melanogaster*. *Invest. Clin.* 39, Suppl. 1, 123-37.

Bronzetti G., Morchetti E., Della Croce E., del Carratore R., Giromini L. y Galli A. (1990). Vanadium; genetical and biochemical investigations. *Mutagenesis* 5, 293-295.

Cohen M.D., Klein C.B. y Costa M. (1992). Forward mutations and DNA-protein crosslinks induced by ammonium metavanadate in cultured mammalian cells. *Mutat. Res.* 269, 141-148.

Galli A., Vellosi R., Fiorio R., Della Croce C., del Carratore R., Morichetti E., Giromini L., Rosellini D. y Bronzetti G. (1991). Genotoxicity of vanadium compounds in yeast and cultured mammalian cells. *Teratog. Carcinog. Mutagen.* 11, 175-183.

IPCS. International Programme on Chemical Safety. (1988). Vanadium. *Environmental Health Criteria*, World Health Organisation, Ginebra, No. 81.

Ivancsits S., Pilger A., Diem E., Schaffer A. y Rüdiger H.W. (2002). Vanadate induces DNA strand breaks in cultured fibroblasts at doses relevant to occupational exposure. *Mutat. Res.* 519, 25-35.

Jackson J.F. y Linskens H.F. (1982). Metal ion induced unscheduled DNA synthesis in *Petunia* pollen. *Mol. Gen. Genet.* 187, 112-115.

Kanematsu N., Hare M. y Kada I. (1980). Rec assay and mutagenicity studies on metal compounds. *Mutat. Res.* 77, 109-116.

Kanematsu N. y Kada I. (1978). Mutagenicity of metal compounds. *Mutat. Res.* 53, 207-208.

Migliore L., Bocciardi R., Macri C. y Jacono F.L. (1993). Cytogenetic damage induced in human lymphocytes by four vanadium compounds and micronucleus analysis by fluorescence in situ hybridization with a centromeric probe. *Mutat. Res.* 319, 205-213.

Navas P., Hidalgo A. y García-Herdugo G. (1986). Cytokinesis in onion roots: inhibition by vanadate and caffeine. *Cell. Mol. Life Sc.* 42, 437-439.

Olin K.L., Cherr G.N., Rifkin E. y Keen C.L. (1996). The effects of some redox-active metals and reactive aldehydes on DNA-protein cross-links in vitro. *Toxicology* 110, 1-8.

Owusu-Yaw J., Choen M.D., Fernando S.Y. y Wei C.I. (1990). An assessment of the genotoxicity of vanadium. *Toxicol. Lett.* 50, 327-336.

Paton G.R. y Allison A.C. (1972). Chromosome damage in human cell cultures induced by metal salts. *Mutat. Res.* 16, 332-336.

Ramírez P., Easstmond D.A., Lacleste J.P. y OstroskyWegman P. (1997). Disruption of microtubule assembly and spindle formation As a mechanism for the induction of aneuploidy cells by sodium arsenite and vanadium pentoxide. *Mutat. Res.* 386, 291-298.

Rodríguez-Mercado J.J. (1996). Genotoxicidad inducida in vitro por sales de vanadio en cromosomas de linfocitos humanos. Tesis de Licenciatura, UNAM. México.

Rodríguez-Mercado J.J. (2001). Evaluación de los efectos genotóxico y citotóxico inducidos en cultivos de células de sangre periférica expuestas a tetraóxido de vanadio. Tesis de Maestría. UNAM. México.

Rodríguez-Mercado J.J., Roldán-Reyes E., AltamiranoLozano M. (2003). Genotoxic effects of vanadium (IV) in human peripheral blood cells. *Toxicol. Lett.* 144, 359-369.

Roldán E. y Altamirano M. (1990). Chromosomal aberrations, sister chromatid exchanges, cell-cycle kinetics and satellite association in human lymphocytes culture exposed to vanadium pentoxide. *Mutat. Res.* 245, 61-65.

Singh O.P. (1979). Effects of certain metallic pollutants on plant chromosomes. Tesis Doctoral. Universidad de Calcuta, India.

Wozniak K. y Blasiak J. (2004). Vanadyl sulfate can differentially damage DNA in human lymphocytes and HeLa cells. *Arch. Toxicol.* 78, 7-15.

Zhong B.Z., Gu Z.W., Wallace W.E., Whong W.Z. y Ong T. (1994). Genotoxicity of vanadium pentoxide in Chinese hamster V79 cells. *Mutat. Res.* 321, 35-42.