

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**EVALUACION DE NIVELES DE MERCURIO EN AGUAS, SEDIMENTOS, Y
PECES EN EL RIO YURUARI, EN LAS CERCANIAS DE EL CALLAO, ESTADO
BOLIVAR.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Debbie
Lacruz para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Octubre de 2010

AGRADECIMIENTOS

Primero, quisiera darle las gracias a Dios, ya que me ha dado la fuerza para trabajar día a día y culminar esta gran etapa de mi vida, no ha sido fácil, pero gracias a Él y a muchas personas que puso en mi camino, hoy lo he logrado. Segundo, a mi mamá, que es pieza fundamental en mi vida y ha sido el mayor apoyo en toda mi carrera, siempre con las palabras precisas cuando sentía que perdía las fuerzas, dándome el empuje y la confianza necesaria para llegar al final; sin ella no hubiese podido lograrlo, mi título, y este logro es tuyo. A mi abuela, por que con sus llamadas desde España desde el primer día de clases, y preguntarme que cuando me graduaría, me ha hecho reír, pero también esforzarme para lograr mi meta, y hacer que siempre estuviese orgullosa. A mi hermana Vanessa por ser incondicional, y siempre estar presente en mis decisiones, por su apoyo, pero sobretodo confianza, su ayuda en momentos que realmente lo necesitaba y por ser tan importante en mi vida. A mi Victoria, que me ha dado las ganas para salir adelante y llegar a hacer un ejemplo para ella, porque cada vez que estaba triste o pensé que no lo lograría, ella entraba al cuarto y decía que era su tía favorita, esto me daba fuerzas para seguir adelante.

A mi papá, por enseñarme a crecer como persona, a mi familia de San Sebastian, porque en todo momento creyeron en mí, me han brindado amor y cariño y han sido más que una familia para mí. A Orlando Torrealba, porque aunque no nos dio tiempo de compartir mucho, fuiste un apoyo inimaginable, con palabras sabias en momentos adecuados, y me enseñaste cosas que hasta el momento, yo no conocía.

A mis padrinos, Celso y Ana por ser mis segundos padres, por estar en cada momento importante de mi vida, por ser pilares fundamentales de mi familia, por su amor incondicional y porque gracias a ellos, he llegado lejos.

Al profesor Julio César Yungano, por confiar en mí, y hacerme ver cualidades que ni siquiera yo sabía que tenía, pero sobretodo, por enamorarme de la química, gracias a usted, hoy soy Licenciada. Y a Luis Carlos Guzmán, por ser el mejor profesor de matemática particular que he tenido, a ti te debo mis primeros semestres, gracias por siempre brindarme tu ayuda en el momento que lo necesite.

Al señor Arturo y la señora Regina, porque han estado conmigo en todo momento, me han visto crecer, han confiado en mí, me han consentido como a una nieta, y siempre han visto por mi bienestar, siempre los tendré presente, y les agradeceré cada sonrisa y cada bendición que me han regalado con cada uno de mis triunfos.

A mis tutores, profesores Nereida Carrión y Ramón Montero, porque son la pieza principal en el desarrollo de mi formación personal, por brindarme su confianza y ser exigentes, gracias a ustedes también he crecido como persona. No existen palabras con las que pueda expresarles el inmenso agradecimiento que les tengo.

Al Centro de Química Analítica, lugar donde pude llevar a cabo la realización de esta investigación, y donde encontré gente muy valiosa que siempre me brindaron su colaboración pero sobretodo, su cariño, así como al señor Arturo del Instituto de Ciencias de la Tierra por toda su ayuda, conversaciones y consejos dados, muchísimas gracias.

A Aracelis Pamphile, por haberme brindado su amistad desde el primer día de clases, gracias por ayudarme siempre cuando no entendí nada, por ser mi cómplice tanto en estudio, como en otros momentos, por ser mi confidente, por darme tu confianza y afecto, y estoy segura que nuestra amistad seguirá más allá de las fronteras. Gracias por cada experiencia vivida y el largo recorrido que vivimos juntas.

A Claudia Montes, porque a parte de brindarme su amistad desinteresadamente, ha sido un apoyo muy importante para mí, ha estado siempre en las buenas y en las malas, no tengo palabras para agradecerle todo lo que ha hecho por mi, porque cualquier cosa que pudiese escribir, estoy segura que no sería suficiente, amiga te adoro, y estoy segura que nuestra amistad perdurara en el tiempo.

A mis amigas Ileana Magliocco y Andrea Ettore, porque a pesar de estar a kilómetros de mi, siempre me han hecho llegar su apoyo, cariño, confianza y mucho más.

A mis demás amigos, y compañeros, sobretodo Virginia Lorenzo y Maribel Hernández, porque en todo momento me han acompañado en este viaje, me han levantado cuando he caído, me han ayudado y enseñado cosas importantes, me han soportado, pero sobretodo me han brindado todo su cariño.

Al Dr. Henry Collet, porque desde pequeña siempre ha visto alguien grande en mí, me ha brindado una confianza inmensa y ha creído en mí más que nadie, de verdad muchas gracias.

A mi jurado, Santiago Marrero y Felicia Contreras por sus recomendaciones y sugerencias.

A Julio Cesar Pérez, por ayudarme en cada momento difícil, por estar presente en muchos momentos importantes, aunque sea un aguafiestas, pero igual se le quiere.

Quisiera agradecer también a mis compañeros de este proyecto Manuel, Karla, Cris, Rafael, Sergio, Gioconda, a las profesoras Gladys Venegas y Gladys Gali, y a los muchachos de Farmacia, porque juntos aprendimos a convivir, a tolerarnos día tras día, a trabajar en equipo, haciendo cada momento más agradable y llevadero. A la gente de El Callao por su invaluable colaboración. Se que he olvidado gente, pero de todas maneras, a todos ustedes Muchísimas Gracias.

RESUMEN

Dado que en la población de El Callao se lleva a cabo la minería artesanal, para lo cual se utiliza el mercurio en el proceso de concentración del oro, en este trabajo se planteó como objetivo realizar una evaluación de los niveles de mercurio en el sector del río Yuruari cercano a la población de El Callao; debido a que este río es la principal fuente de abastecimiento de agua potable para ésta población. Se evaluó la concentración de mercurio en aguas, sedimentos y peces muestreados en Febrero y Marzo del 2010. La concentración de mercurio en agua y sedimentos fue determinada por espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor y para las muestras de peces se utilizó la espectrometría absorción atómica por vaporización térmica. Se obtuvieron límites de detección de 0,004 ng/mL, 0,01µg/Kg Y 0,005 µg/Kg, para agua, sedimentos y peces respectivamente. Los resultados de los factores de recuperación del mercurio para las muestras de agua, y sedimentos estuvieron dentro del rango aceptado, lo cual indica una buena exactitud de los métodos utilizados.

Para las muestras de agua se obtuvo una mediana de concentración de 0,76 ± 0,7 ng/mL de mercurio en un intervalo de 0,03 y 2,26 ng/mL, el valor de la mediana se encuentra por debajo de la concentración permitida por los organismos nacionales e internacionales para aguas de consumo humano, la cual es de 1 ng/mL, para las muestras de sedimentos se obtuvo una mediana de concentración de mercurio de 215 µg/Kg, con un intervalo de concentraciones entre 74 y 691 µg/Kg, cuyo valor se encuentra por encima de los valores de concentración de fondo para la zona de El Callao que se encuentran entre 170 y 200 µg/Kg. Para las muestras de peces, la mediana de la concentración fue de 360 µg/Kg, con intervalo de concentraciones entre 67 y 574 µg/Kg, donde se observó que algunas muestras sobrepasaron el límite de concentración permitida para el consumo humano según la EPA de 500 µg/Kg.

INDICE

CAPITULO I

I.1 EL MERCURIO.....	1
I.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL MERCURIO.....	1
I.2 CICLO DEL MERCURIO.....	2
I.3 BIOMAGNIFICACIÓN DEL MERCURIO EN LA CADENA ALIMENTARIA.....	7
I.4 FUENTES DEL MERCURIO.....	7
I.5 EFECTOS SOBRE LA SALUD.....	9
I.6 EL MERCURIO EN EL AMBIENTE.....	12
I.6.1 EFECTOS SOBRE EL AMBIENTE.....	14
I.7 RIESGO POR EL CONSUMO DE PESCADO CONTAMINADO.....	15
I.8 BIOACUMULACIÓN Y BIOMAGNIFICACIÓN.....	17
I.9 MINERÍA.....	20
I.10 EL CALLAO.....	21
I.11 MÉTODOS DE ANÁLISIS DE MERCURIO.....	23
I.11.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	24
I.11.1.1 COMPONENTES DE UN ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	26
I.11.1.2 FUNCIONAMIENTO DEL ANALIZADOR DIRECTO DE MERCURIO.....	28
I.11.1.3 VENTAJAS.....	28
I.11.2 ESPECTROMETRÍA DE LA FLUORESCENCIA ATÓMICA.....	28

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	32
------------------------------------	-----------

CAPITULO III

OBJETIVOS.....	38
III.1 OBJETIVO GENERAL.....	38
III.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL.....	39
IV.1 INSTRUMENTACIÓN.....	39
IV.2 MATERIALES.....	42
IV.3 REACTIVOS.....	42
IV.4 MUESTRAS	42
IV.5 DESCRIPCION DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	43
IV.6 RECOLECCIÓN, ALMACENAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	44
IV.7 LAVADO DEL MATERIAL.....	44
IV.8 DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO EN AGUA.....	44
IV.8.1 CUANTIFICACIÓN DEL MERCURIO.....	45
IV.9 DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO EN SEDIMENTOS.....	45
IV.9.1 CUANTIFICACIÓN DEL MERCURIO.....	46
IV.10 DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO EN PECES.....	46

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	47
V.1 OPTIMIZACION.....	47
V2. FIGURAS DE MERITO	47
V.2.1 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	47
V.2.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	48
V.3 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	49
V.4 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.....	52
V.4.1 AGUA.....	52
V.4.2 SEDIMENTOS.....	56
V.4.3 PECES.....	58
CONCLUSIONES.....	63
RECOMENDACIONES.....	64

BIBLIOGRAFÍA.....	65
APENDICE.....	69

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ingesta diaria promedio y retención de mercurio y compuestos de mercurio ($\mu\text{g}/\text{día}$) estimada en la población general no expuesta.....	17
Tabla 2. Técnicas para la determinación de mercurio total.....	24
Tabla 3. Condiciones instrumentales para la determinación de mercurio en agua y sedimentos por EFA-CV	39
Tabla 4. Condiciones de análisis para las muestras de agua	40
Tabla 5. Condiciones de análisis para las muestras de sedimentos.....	40
Tabla 6. Condiciones instrumentales de análisis para la determinación de mercurio en las muestras de peces.....	41
Tabla 7. Condiciones de análisis para las muestras de peces.....	42
Tabla 8. Preparación de patrones de Hg para muestras de agua.....	45
Tabla 9. Preparación de patrones de Hg para muestras de sedimentos.....	46
Tabla 10. Figuras de merito de los tres métodos para la determinación de Hg en agua, peces y sedimentos.....	48
Tabla 11. Resultados de los porcentajes de recuperación para las distintas matrices.....	48
Tabla 12. Descripción de las muestras de peces tomadas en el mes de Febrero en el río Yuruari en las inmediaciones de El Callao, Estado Bolívar.....	51
Tabla 13. Concentración de Hg en Agua.....	53
Tabla 14. Concentración de Hg en las muestras de agua tomadas de las tomas de suministros.....	53
Tabla 15. Resultados de la prueba t.....	53
Tabla 16. Concentración de Hg en Sedimentos.....	56
Tabla 17. Concentración de Hg en Peces.....	60

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo del mercurio.....	6
Figura 2. Ubicación Geográfica de El Callao, Estado Bolívar, Venezuela.....	22
Figura 3. Río Yuruari. Estado Bolívar	23
Figura 4. Vista Interna del Analizador Directo de Mercurio DMA-80.....	27
Figura 5. Diagrama funcional del Analizador Directo de Mercurio.....	27
Figura 6. Diagrama funcional del equipo de Fluorescencia de Mercurio.....	29
Figura 7. Esquema Óptico del Equipo.....	30
Figura 8. Equipo de Espectroscopia de Fluorescencia Atómica.....	39
Figura 9. Analizador Directo de Mercurio.....	41
Figura 10. Planta de Tratamiento “Puente Blanco”	43
Figura 11. Entrada a la Planta de Tratamiento “Puente Blanco”	43
Figura 12. Lado izquierdo del río, febrero 2010.....	49
Figura 13. Parte central del río, febrero 2010.....	50
Figura 14. Lado derecho del río, febrero 2010.....	50
Figura 15. Lado izquierdo del río, marzo 2010.....	50
Figura 16. Parte central y lado derecho del río, marzo 2010.....	51
Figura 17. Concentración de mercurio en muestras de agua del río Yuruari en El Callao, Edo. Bolívar.....	54
Figura 18. Concentración de mercurio en muestras de sedimentos.....	56
Figura 19. Imagen de pez de la familia Cichlidae, especie Geophagus.....	58
Figura 20. Imagen de pez de la familia Doradidae, especie Platydoras.....	59
Figura 21. Imagen de pez de la familia Loricariidae.....	59
Figura 22. Concentración de mercurio en muestras de peces.....	60
Figura 23. Curva de calibración para muestras de agua de diferentes concentraciones de patrones de Hg.....	69
Figura 24. Curva de calibración para muestras de sedimentos de diferentes concentraciones de patrones de Hg.....	69

CAPITULO I

I.1 EL MERCURIO

I.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

El mercurio se genera de manera natural en el ambiente presentándose en una gran variedad de formas. Es un metal plateado líquido e inodoro a presión y temperatura ambiente, cuyo símbolo químico es Hg con número atómico 80 y un peso atómico de 200,59 g/mol, tiene una densidad de 13,546 g/mL y una presión de vapor de $1,22 \times 10^{-3}$ mm de Hg a 293 °K. Su punto de fusión es muy bajo, de -38,4 °C y ebulle a una temperatura bastante elevada de 357 °C. La tensión superficial de mercurio líquido es de 484 dinas/cm. ^[1,2] Comparado con otros metales, es mal conductor del calor aunque no así de la electricidad y a temperatura ambiente, el mercurio metálico se evapora parcialmente, formando vapores de mercurio. Cuanta más alta sea la temperatura, más vapores emanarán del mercurio metálico líquido. ^[3]

En su forma pura se le conoce como mercurio "elemental" o "metálico" representado como Hg (0) o Hg⁰. Este puede enlazarse con otros compuestos como mercurio monovalente o divalente, representados como Hg (I) y Hg (II) o Hg²⁺, respectivamente, donde a partir del Hg (II) se pueden formar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio. ^[3] El mercurio metálico se disuelve fácilmente en ácido nítrico, y en agua regia; así como en menor grado y a temperaturas elevadas en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, formando sales de mercurio. ^[2] Se alea fácilmente con muchos otros metales como el oro y la plata produciendo amalgamas, salvo con el hierro; así mismo puede combinarse con otros elementos tales como el cloro, azufre u oxígeno para formar compuestos de mercurio inorgánico o "sales". ^[4] Cuando el mercurio se combina con carbono se forman compuestos conocidos como compuestos "orgánicos" de mercurio u organomercuriales. Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos de mercurio

tales como el dimetilmercurio, el fenilmercurio, el etilmercurio y el metilmercurio, siendo este último el más conocido de todos. ^[3]

A las diversas formas de mercurio existentes se las conoce como "especies". La especiación es el término que se suele usar para representar la distribución de determinada cantidad de mercurio entre estas diversas especies. Esta desempeña un papel importante en la toxicidad y exposición al mercurio de organismos vivos, y también incide en el transporte del mercurio dentro de cada compartimiento medioambiental, como la atmósfera y los océanos. Por ejemplo, es un factor determinante para la distancia que recorre el mercurio emitido en el aire desde su fuente de emisión. El mercurio adsorbido en partículas y compuestos de mercurio iónico en su forma divalente cae sobretodo en el suelo y el agua cercana a las fuentes (distancias locales a regionales), mientras que, el vapor de mercurio elemental se transporta a escala hemisférica/mundial, lo que hace de las emisiones de mercurio una preocupación de alcance mundial. ^[3]

I.2 CICLO DEL MERCURIO

El ciclo del mercurio viene dado por el flujo continuo de éste entre la atmósfera, la tierra y el agua. Éste ciclo está basado en el comportamiento del mercurio en los diferentes medios, en las reacciones químicas implicadas, así como en los parámetros de transporte y su destino final. El mercurio elemental es transportado de manera eficiente como un gas alrededor del mundo, e incluso zonas alejadas muestran evidencia de contaminación por mercurio procedente de fuentes industriales. Además de mercurio elemental, las principales formas de mercurio en el agua son mercurio iónico que esta limitado a cloruro, sulfuro, o ácidos orgánicos, y mercurio orgánico, particularmente metilmercurio; este último es bioconcentrado porque es mejor retenido por los organismos en los distintos niveles de la cadena alimentaria. El factor clave que determina la concentración de mercurio en la biota es la concentración de metilmercurio en el agua, la cual está controlada por la eficiencia relativa de los procesos de metilación y desmetilación.

El mercurio llega a la atmósfera por evaporación y bajo la influencia del ozono, de la humedad del aire y de los rayos ultravioletas, se oxida a sus estados mercurioso (Hg_2^{2+}) y mercúrico (Hg^{2+}), transportándose a los suelos mediante la lluvia y las aguas marítimas y continentales, produciéndose así un ciclo; ya que por este medio de transformaciones bacteriales anaeróbicas, vuelve nuevamente a transformarse en vapor. Lo mismo ocurre con los desechos de la minería, que pueden pasar años en transformarse en otras sustancias solubles, conllevando a su fácil movilización alcanzando las aguas subterráneas. Así mismo, puede producir grandes daños en el sistema de la flora y fauna de las aguas, permitiendo la probable bioacumulación en organismos que son consumidos por los seres vivos.

El ozono es probablemente el principal oxidante en este proceso, junto con HClO , HSO_3^- y OH . Las reacciones de oxidación en fase gaseosa de Hg^0 a Hg^{2+} por O_3 , Cl_2 , y H_2O_2 , son un proceso lento. Algunos de los compuestos mercuriales producidos en la atmósfera se vuelve a reducir ya sea por mecanismos de participación de SO_3^- , como el reductor, o fotoreducción de $\text{Hg}(\text{OH})_2$. El retorno del mercurio desde la atmósfera a la superficie de la Tierra, se produce principalmente a través de la precipitación húmeda de disoluciones de $\text{Hg}(\text{II})$. El mercurio oxidado (Hg^{2+}) tiene tiempos de residencia que oscilan entre horas y meses, pudiendo así ser depositado con relativa facilidad tanto por vía húmeda como por vía seca; mientras que el mercurio (0) tiene un tiempo de residencia en la atmósfera del orden de un año o quizás menos; este es tiempo suficiente para que el mercurio atmosférico sea distribuido a lo largo de todo el planeta antes de regresar a los continentes, lagos, y mares. Los registros históricos de los sedimentos de lagos proporcionan las evidencias más complejas de que zonas remotas reciben importantes aportes de Hg antrópico por transporte atmosférico a larga distancia.

Una vez oxidado, el 60% del mercurio atmosférico es depositado en la tierra y el 40% en agua, no obstante que los continentes sólo representan el 30% de la superficie del planeta Tierra. En aguas oceánicas, después de sufrir un conjunto

complejo de transformaciones químicas y biológicas, la mayoría del Hg (II) es reducido a Hg^0 y retornado a la atmósfera, aunque sólo una pequeña fracción está permanentemente exportada a los sedimentos. Así, los inventarios de mercurio en la atmósfera y la superficie de agua de mar están estrechamente unidas por una relación efectiva precipitación /ciclo de volatilización impulsado por reacciones de oxidación/reducción. En lagos, los principales mecanismos para la pérdida de mercurio son sedimentación y evasión de gas. Procesos similares ocurren en la tierra, resultando aparentemente en un menor retorno de mercurio reducido a la atmósfera y a una mayor incorporación permanente en suelos. ^[5,6]

En comparación con el flujo atmosférico, poco mercurio es transportado por ríos. Según los cálculos termodinámicos, el mercurio divalente en las aguas superficiales, Hg (II), no está presente como ion libre Hg^{2+} , sino que debe estar acompañado en cantidades variables de hidróxido tales como $\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, y a iones cloruros como HgCl^+ , HgClOH , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , dependiendo del pH y la concentración de cloruro. También es posible que, incluso en las aguas superficiales oxicas, alguna o la mayor parte de Hg (II), pudiera estar unido a sulfuros (S^{2-} y HS^-), la cual ha sido medida en concentraciones nanomolares en la superficie de aguas marinas. Además, una fracción desconocida de Hg (II), esta probablemente unida a ácidos húmicos. ^[6] Una vez depositados en el suelo, las especies de Hg^{2+} están sujetas a reacciones químicas y biológicas. Las condiciones del suelo como pH, temperatura y contenido de ácido húmico, entre otros, son normalmente favorables para la formación de compuestos inorgánicos de Hg^{2+} como HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y compuestos inorgánicos de Hg^{2+} acompañados con aniones orgánicos. Sin embargo, no está claro si el mercurio en sedimentos se encuentra en forma de HgCl_2 o $\text{Hg}(\text{OH})_2$ cuando se encuentra acompañado por sustancias orgánicas, o bien en las formas menos reactivas de HgS o HgO , con una menor tendencia a la metilación que las anteriores. Aunque algunos compuestos inorgánicos de Hg^{2+} son bastante solubles y, en consecuencia, móviles, suelen formar complejos con la materia orgánica, particularmente con los ácidos fúlvicos y húmicos y con las arcillas de los suelos. Este comportamiento limita en gran medida

la movilidad del mercurio en los suelos, haciendo que estos actúen como grandes reservas de mercurio antrópico. ^[6] Una parte del Hg^{2+} puede sin embargo, ser absorbido por ligandos orgánicos solubles u otras formas de carbono orgánico disuelto, facilitando la partición del mercurio hacia la fase acuosa.

Otra especie de mercurio presente en proporciones muy pequeñas en suelos y sedimentos, pero de gran importancia debido a su toxicidad y capacidad para la bioacumulación, es el metilmercurio. Su formación viene dada principalmente por varios procesos microbianos, actuando sobre compuestos de mercurio iónico, y donde su proporción media respecto al total de mercurio presente en suelos y sedimentos suele ser inferior al 1%. Como en el caso de las especies de Hg^{2+} , el metilmercurio presenta una gran afinidad por la materia orgánica, hecho que limita su movilidad en el ambiente. Ciertamente, existen otras especies de mercurio, la mayoría también organometálicas, más tóxicas que el propio metilmercurio, pero sin embargo, su incidencia en el ambiente y por lo tanto el riesgo de los seres vivos a ser expuestos a ellos, es mucho menor. Excepto en casos puntuales, el metilmercurio que se encuentra en el ambiente no tiene un origen antrópico sino que proviene de la conversión biótica o abiótica del mercurio inorgánico. Las principales fuentes del mercurio agregado a los ríos, lagos, pantanos, entre otros, no provienen de la naturaleza misma, sino que son productos de las actividades industriales desarrolladas por el hombre, es decir fuentes antrópicas que generan grandes cantidades de mercurio anualmente provocando el inicio de un ciclo que termina en el mismo punto de origen. ^[6]

En general, el mercurio sufre 2 tipos de transformaciones químicas, a saber; óxido-reducción y metilación-desmetilación. La velocidad de estos procesos está controlada por las características del lugar donde ocurren las reacciones. La oxidación del mercurio en su forma elemental, Hg^0 , lo convierte a un estado de valencia más alto, mientras que la reducción es lo contrario, en este se suman electrones. En la metilación, al mercurio elemental se le agrega un grupo metilo

orgánico, que se pierde cuando aparece el proceso de desmetilación. Es importante saber que ambas transformaciones pueden ocurrir en cualquier dirección. [6]

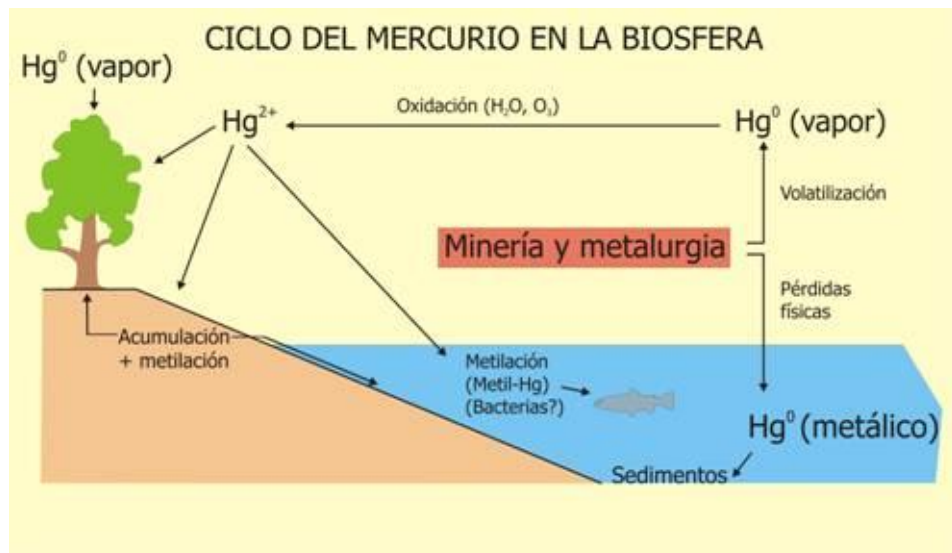


Figura 1. Ciclo del mercurio. [7]

En el ciclo del mercurio (figura 1), en los afluentes se puede observar como este elemento es depositado desde la atmosfera y seguidamente, el mercurio presente en el agua es nuevamente volatilizado.

Uno de los procesos causales de la redistribución del Hg es el biológico, fenómeno que se atribuye a un grupo de bacterias de metabolitos incierto, las cuales conllevan a su reducción, produciendo una sulfato metilación. Estas bacterias generalmente se ubican en la interfase agua-sedimento, produciendo el metil-mercurio, el cual es muy tóxico, y se encuentra además directamente relacionado con la cadena alimenticia, provocando su bioacumulación en el ecosistema del lugar. La concentración del carbono orgánico disuelto tiene un elevado grado de incidencia en los procesos del mercurio, esto se ve reflejado en el aumento de la movilidad del metal, produciendo una mayor concentración en el agua, pero disminuyendo el mercurio disponible para el proceso de metilación, siendo particular para cada ecosistema. [6]

I.3 BIOMAGNIFICACIÓN DEL MERCURIO EN LA CADENA ALIMENTARIA

Las altas concentraciones de mercurio en los peces sugieren que el mercurio no sólo es tomado por los microorganismos que se encuentran en la parte inferior de la cadena alimentaria, sino que también es retenido por estos organismos y transmitidos a sus depredadores. Una clave para la comprensión de la bioacumulación de mercurio es ofrecida por el contraste entre Hg^0 , Hg (II) y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, que no son bioacumulados, mientras que el MeHg si lo es. El Hg^0 y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ no son bioacumulados, simplemente porque no son reactivos, por tanto, no son retenidas en fito- o bacterio-pico-plancton. La diferencia entre la bioacumulación de Hg (II) y MeHg es más sutil; ambos se difunden a través de membranas, reaccionando con los componentes celulares donde son eficientemente retenidas por los microorganismos. ^[6]

I.4 FUENTES DE MERCURIO

Las fuentes de contaminación, pueden ser naturales o antrópicas, como es habitual en estos metales tóxicos. ^[3] Las mayores fuentes naturales de mercurio son las emisiones de los volcanes y la evaporación desde los cuerpos de agua. El mercurio se está emitiendo de manera permanente desde regiones profundas de la corteza de la Tierra y alcanza la superficie a través de fracturas y fallas en las rocas suprayacentes, aparece naturalmente en suelos, considerándose que su mayor fuente es el depósito atmosférico. El mercurio que se encuentra en las rocas y en los suelos terrestres está en una concentración de aproximadamente 0,05 mg/Kg, aunque determinados cinturones mercuríferos que se encuentran en sedimentos y rocas volcánicas pueden contener desde 1 a 30 mg/Kg. Numerosos estudios establecen que la retención de las especies de Hg en el suelo ocurre principalmente por absorción por materia orgánica, óxidos de Mn, Fe y minerales de arcillas. ^[8]

El intercambio de Hg gaseoso en cualquier interfase está dirigido por un gradiente de concentración. Si un compartimento tiene una concentración en Hg^0

mayor que otro, tendrá lugar una emisión neta, mientras que tendrá lugar un depósito si el compartimento está limpio en relación con la atmósfera suprayacente. Dado que muchas masas de agua parecen estar sobresaturadas en Hg en comparación con la atmósfera, se han reportado, principalmente, flujos de escape desde las aguas al aire.

Otras propiedades cuyos gradientes influyen sobre la transferencia de Hg a través de los límites aire-superficie, son la temperatura, presión y humedad. Además, cualquier condición que favorezca la conversión Hg (II) oxidados a especies de Hg volátil, destacando la luz solar y actividad bacteriana, incrementan los flujos de Hg a la atmósfera. ^[8]

Aunque algunas emisiones naturales de mercurio provienen de la corteza terrestre, las fuentes antrópicas son las más contribuyentes a la atmósfera, el agua y el suelo. Gran parte del mercurio encontrado en la atmósfera y en los ecosistemas hídricos, proviene de actividades ocasionadas por el hombre.

Estas actividades que utilizan o liberan mercurio son:

- ✓ Extracción de oro y plata.
- ✓ Producción de energía térmica (termoeléctricas).
- ✓ Manufactura de equipos eléctricos y científicos como baterías, termómetros, barómetros, termostatos, tubos fluorescentes, lámparas de mercurio, rectificadores de arco de mercurio, y medidores directos de corriente, entre otros.
- ✓ Fabricación de pinturas, pesticidas y cosméticos.
- ✓ Amalgamación de plata y zinc en odontología.
- ✓ Obtención de cloro mediante la producción electrolítica de sodio y cloro. ^[4]

Estas fuentes emiten Hg en alguna de las tres formas: Hg^0 , Hg inorgánico gaseoso (Hg^{2+}) y particulado (Hg^{2+}). Una vez que entran en la atmósfera, se transforman y circulan hasta que se depositan casi exclusivamente como Hg^{2+} . Las diferentes formas tienen tiempos de residencia atmosférica diferentes. ^[4]

En ese sentido, los vertidos de mercurio durante las actividades mineras en la explotación y extracción de oro en la cuenca del Amazonas, normalmente se consideran responsables de la contaminación de este elemento en los ecosistemas acuáticos. Sin embargo, estudios recientes muestran la importancia de fuentes pre-antrópicas, por las elevadas concentraciones en mercurio medidas en los horizontes superficiales de oxisoles de bosques remotos. Diversos estudios consideran que los altos valores de Hg en la cuenca del Amazonas pueden relacionarse con actividades diferentes a la minería del oro: quemado de biomasa y estimulación de la erosión del suelo por la deforestación. Esta última actividad, así como la preparación para los cultivos normalmente provocan un incremento en la erosión y lixiviado de los suelos, lo que causa un incremento en la contaminación por mercurio de los sistemas acuáticos en las cuencas perturbadas. En el mismo orden de ideas, el carbón contiene mercurio en concentraciones traza entre 0,04-0,7 mg Hg/Kg, no obstante que dadas las grandes cantidades de carbón que se quema, se liberan concentraciones considerables de mercurio al ambiente, ^[8] cuyo efecto pudiese posteriormente ser observado tanto en los sistemas de aguas superficiales como subterráneas, así mismo en la fauna y la biota.

I.5 EFECTOS SOBRE LA SALUD

La presencia del mercurio en el cuerpo humano resulta tóxica a partir de ciertos niveles críticos que dependen fundamentalmente, de un conocimiento de las relaciones dosis-efectos y dosis- respuesta. Asimismo, depende del conocimiento de las variaciones en la exposición, absorción, metabolización y excreción en cualquier situación dada. ^[2]

Algunas formas de exposición son: el consumo de pescados o mariscos contaminados con metilmercurio, la inhalación de vapores de mercurio liberados por incineradores en la extracción del oro, emisión de industrias o plantas termoeléctricas durante la generación de energía a partir de combustibles fósiles y la liberación de mercurio durante tratamientos médicos o dentales. [7] Esto puede causar efectos dañinos, sobre sistema nervioso, el cerebro y riñones, el ADN y cromosomas, así como causar irritación de los pulmones, defectos de nacimientos y abortos, irritación de los ojos, reacciones en la piel, vómitos y diarreas y tiene efectos negativos en la reproducción. Los efectos adversos a las funciones del cerebro son: degradación de la habilidad para aprender, cambios en la personalidad, temblores, cambios en la visión, sordera, la descoordinación de músculos y pérdida de la memoria, daño en cromosomas, también es conocido que puede ser causante del síndrome de down. [1]

El mercurio no se ha encontrado en forma natural en los alimentos, pero este puede aparecer en la comida, así como ser expandido en las cadenas alimentarias por pequeños organismos que son consumidos por los humanos, por ejemplo a través de los peces. Las concentraciones de mercurio en los peces usualmente exceden en gran medida las concentraciones en el agua donde viven. Los productos de la cría de ganado pueden también contener eminentes concentraciones de mercurio. [4]

El mercurio puede ser absorbido por el organismo humano a través de tres vías de ingreso:

✓ **Vías respiratorias o absorción por inhalación:**

No es frecuente la absorción de los metales en estado de gas o vapor excepto para el caso del mercurio. Los gases altamente solubles en agua se disuelven en la mucosa de la membrana o en el fluido del tracto respiratorio superior, mientras que los gases y vapores menos solubles en agua, penetran más profundamente en el

árbol bronquial alcanzando el alvéolo. Por tanto, se tiene que del 75% al 85% del mercurio elemental que entra por vía inhalación a través del pulmón, se obtiene que aproximadamente un 80% es retenido y un 100% absorbido. Un 7% del mercurio retenido se pierde de nuevo con el aire espirado, con una vida media de 18 horas. El mercurio elemental absorbido abandona rápidamente los pulmones a través del sistema circulatorio. Los efectos tóxicos de todas las formas de mercurio inorgánico puede decirse que son debidos al mercurio iónico, puesto que el mercurio metálico no forma enlaces químicos. [9]

✓ **Vía digestiva o absorción por ingestión:**

El mercurio metálico se absorbe muy poco en el tracto gastrointestinal, probablemente en concentraciones inferiores al 0,01%. Para el Hg^{2+} la vía gastrointestinal si es muy importante. Tras una ingestión elevada, se presenta una acción cáustica e irritante por la formación de albuminado soluble que genera una alteración en la permeabilidad del tracto gastrointestinal, esto favorece la absorción y por tanto la toxicidad. [9] La intoxicación ocasionada por la ingestión de pescado con altas concentraciones de metilmercurio es caracterizada por lesiones en el sistema nervioso central y periférico. Algunas de las manifestaciones neurológicas más frecuentes son: inhabilidad para coordinar voluntariamente los movimientos de los músculos, conocido como ataxia, temblores anormales repetitivos en el cuerpo (tremor), percepción de sensaciones anormales de la piel tales como adormecimiento, punzaciones y quemaduras, pérdida en el control del habla, disminución en la capacidad visual y auditiva, parálisis cerebral, entre otros efectos. [10]

✓ **Vía cutánea o absorción por contacto:**

Existe la posibilidad de que el mercurio metálico pueda atravesar la piel, sin embargo, este tipo de absorción no juega un papel muy importante en comparación con los otros tipos. Es más probable la penetración de mercurio en el organismo por

inhalación a causa de una piel contaminada con este elemento que a través de ésta.

[9]

Los síntomas de exposición al mercurio varían según la forma química y el tiempo al que se ha estado expuesto; si se ha estado expuesto a mercurio metálico, los síntomas son: salivación excesiva, dificultad para respirar y fatiga, bronquitis, temblores e irritabilidad, cambios en la personalidad, sensación en los dientes y dolor en los mismos, daño renal y respiratorio que puede conducir a la muerte. [2]

Si a la especie que se estuvo expuesto fue al mercurio orgánico, los síntomas son: deterioro irreversible en la formación del sistema nervioso del feto en caso de mujeres embarazadas, lo cual es traducido a: disminución de la capacidad de aprendizaje, reducción del coeficiente intelectual y en casos severos, retardo mental, disminución en la capacidad visual y auditiva, deficiencias en los sentidos del olfato, gusto y tacto, atrofia muscular, temblores involuntarios, alteraciones del aparato digestivo, pérdida del apetito y de peso, daños en los riñones y malformaciones. Además estos son teratógenos, y afectan fetos, con retardo mental y deficiencias neuromusculares. [9]

Los efectos del mercurio en los animales son daño en los riñones, trastornos en el estómago, daño en los intestinos, fallos en la reproducción y alteración del ADN. [2]

I.6 EL MERCURIO EN EL AMBIENTE

La principal incorporación de mercurio a las cadenas tróficas, es a partir del propio mercurio metálico, debido a su volatilidad y su evaporación a temperatura ambiente, lo que permite su fácil incorporación a la atmósfera en forma de vapor, pasando por procesos posteriores de transformación, en la especie soluble de Hg^{2+} .

[3] El mercurio, se presenta en las cadenas tróficas, en dos grupos de especies químicas con características toxicológicas diferentes, a saber, inorgánicas y

orgánicas. Las especies inorgánicas, están constituidas por el propio mercurio metálico, el óxido de mercurio y dos especies iónicas, el catión mercúrico (Hg^{2+}) y el mercurioso (Hg_2^{2+}); mientras que las especies orgánicas, son habitualmente tres: el dimetilmercurio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), el metilmercurio (CH_3Hg^+) y el fenilmercurio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$).
[11]

El catión mercurioso, se oxida con facilidad a mercúrico, y no es fácil que entre dentro de las cadenas tróficas, aunque sí que está presente en algunos procesos industriales. Por su parte, tanto el Hg metálico, como el óxido de mercurio en forma de partículas, se encuentran en la atmósfera, y son fuentes continuas de contaminación. De las especies orgánicas, el metilmercurio es acumulado por los animales marinos, por lo que es incorporado a las cadenas tróficas con facilidad. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las especies orgánicas son liposolubles y fácilmente absorbibles, acumulándose en glóbulos rojos produciendo alteraciones importantes en el sistema nervioso central. [11]

El mercurio orgánico aparece en los peces luego de la transformación del mercurio inorgánico en los ecosistemas acuáticos, mediante un proceso lento que se inicia cuando el mercurio proveniente de minas de oro entra en los ríos o lagos. Una vez depositado en los sedimentos, las bacterias presentes en el agua lo absorben y lo transforman en metilmercurio. [3] El metilmercurio del sedimento es tomado por organismos microscópicos (plancton) que a su vez son el alimento de los peces pequeños. Estos al ser consumidos por peces grandes, permiten que esta especie de mercurio viaje a través de la cadena alimenticia hasta alcanzar el hombre, en donde aparecen las concentraciones más altas. Este proceso es conocido con el nombre de "biomagnificación". Los peces carnívoros como los atunes grandes y los bagres, pueden tener en sus cuerpos concentraciones diez mil veces superiores a las del hábitat que los rodea. La mayoría de los trabajos publicados confirman que el metilmercurio excede entre el 80 y el 95% del contenido de mercurio total en peces, encontrándose las mayores concentraciones en las partes grasas del pez. [3]

Los seres humanos pueden ingerir niveles peligrosos de mercurio cuando consumen pescado contaminado con este metal. Debido a que el metilmercurio no tiene olor, ni sabor, no es fácil de detectar por lo que no puede ser eliminado descartando la piel u otras partes del pescado. En la mayor parte de las comidas el mercurio se encuentra mayoritariamente en la forma inorgánica, con niveles de concentración por debajo del límite de detección cuyo valor es de 20 µg de mercurio/Kg del peso fresco.^[12]

I.6.1 EFECTOS SOBRE EL AMBIENTE

El mercurio ingresa en el ambiente como resultado de la disolución de minerales que componen las rocas y suelos. La liberación del mercurio desde fuentes naturales ha permanecido constante a través de los años; sin embargo, en la actualidad las concentraciones de mercurio en el ambiente están creciendo debido a la actividad humana.

La contaminación más importante proviene de las industrias electrolíticas de producción de cloro y álcalis, lo que da lugar a una elevada concentración atmosférica de mercurio, del orden de 20 ng/m³. Sin embargo, las especies de Hg presentes en la atmósfera, son inorgánicas y por tanto, de menor toxicidad que las orgánicas, todo el mercurio que es liberado al ambiente eventualmente terminará en suelos o aguas superficiales. Las aguas superficiales ácidas pueden contener concentraciones significativas de mercurio. Una vez que este elemento alcanza las aguas superficiales o suelos, puede ser convertido en metilmercurio por algunos microorganismos. Los peces son organismos que absorben cantidades apreciables de metilmercurio de agua superficial cada día. Como consecuencia, el metilmercurio puede acumularse en peces y en las cadenas alimenticias de las que forman parte.

⁽¹⁾ Se estima que la concentración de mercurio en las aguas es del orden de 0,02-1,00 ng/mL en ríos y lagos; y de 0,3 ng/mL, en las aguas marinas; siendo mucho mayores, en las inmediaciones de las industrias de cloro o álcalis y en las papeleras.

[8]

I.7 RIESGO POR EL CONSUMO DE PESCADO CONTAMINADO

En muchas partes del mundo, el pescado es parte importante de la dieta humana. Este proporciona nutrientes, proteínas y ácidos grasos como omega-3, entre otros, difícilmente sustituibles. El mercurio representa una amenaza importante para este tipo de alimentación. Ciertamente, en igualdad a los demás factores, el pescado con bajos niveles de metilmercurio es intrínsecamente más saludable para los consumidores que el pescado con niveles más altos.^[1]

Algunos países y organismos internacionales han presentado datos sobre concentraciones de mercurio en peces. Las concentraciones de este elemento en varias especies de peces van de 0,05 a 1,4 mg de Hg/ Kg de tejido de pez, dependiendo de factores como el pH y el potencial redox del agua, así como de la especie, edad y tamaño del pez. Como el mercurio se biomagnifica en la cadena alimentaria acuática, los peces que se encuentran más arriba de la cadena alimentaria (en un nivel trófico superior) suelen tener niveles mayores de mercurio. Por eso, los peces depredadores más grandes, entre los que destacan la caballa gigante, el lucio, el tiburón, la sierra, la barracuda, el atún grande, el pez espada y el marlín, así como las focas y ballenas dentadas, contienen las concentraciones más altas de este elemento. Estas concentraciones han ocasionado que algunos países formulen recomendaciones sobre el consumo de pescado, en algunos casos, de mamíferos marinos, para que la población reduzca o evite el consumo de ciertos tipos de pescado provenientes de distintas aguas. No es probable que el consumo moderado de pescado con bajos niveles de mercurio ocasione exposiciones de consideración; en cambio, la población que consume grandes cantidades de pescados o mamíferos marinos contaminados puede quedar muy expuesta al mercurio y, por consiguiente, estas se encuentran en riesgo.^[13]

Un factor muy importante de los efectos del mercurio en el ambiente es su capacidad para acumularse en organismos y ascender por la cadena alimentaria. Hasta cierto punto, todas sus formas pueden llegar a acumularse, pero el

metilmercurio se absorbe y acumula más que otras. El mercurio inorgánico también puede ser absorbido, pero por lo general en menores cantidades y con menor eficiencia que el metilmercurio. La biomagnificación del mercurio es lo que más incide en los efectos para animales y seres humanos. Al parecer, los peces incorporan el metilmercurio; casi el 100% del mercurio que se bioacumula en peces depredadores es metilmercurio. La mayor parte del metilmercurio en tejidos de peces forma enlaces covalentes con grupos sulfhidrilo proteínico, con lo que la vida media de eliminación resulta larga, aproximadamente de dos años. Como consecuencia, se genera un enriquecimiento selectivo de metilmercurio, en comparación con el mercurio inorgánico cuando se pasa de un nivel trófico al siguiente nivel trófico superior.^[13]

En la mayor parte de las comidas el mercurio se encuentra mayoritariamente en la forma inorgánica y por debajo del límite de detección (20 µg de mercurio/ Kg del peso fresco). Los peces y sus productos son la fuente principal de metilmercurio en la dieta, donde se han encontrado niveles superiores a 1200 µg/Kg en partes comestibles de tiburón, pez espada y atún en el mediterráneo y niveles similares en aguas frescas contaminadas. En humanos se ha estimado, que se tiene una ingesta diaria de 2,4 µg de metilmercurio de todas las fuentes y una captación de aproximadamente 2,3 µg (Tabla 1).^[13]

El nivel de concentración de mercurio en los peces para el consumo humano aún a ingestas bajas de 10-20 g de pez/día podría afectar decisivamente la ingesta de metilmercurio. Con el consumo de 200 g de pescado conteniendo 500 µg/Kg de mercurio, se tendría una ingesta de 100 µg de mercurio, en la forma básicamente de metilmercurio. Esta cantidad es la mitad de la ingesta semanal recomendada como tolerable por la Organización Mundial de la Salud. Los niveles establecidos por la EPA (Agencia de Protección al Medio Ambiente) específica que el máximo permisible de mercurio total en el tejido de peces para consumo humano no deben exceder a 500 µg/Kg, siendo este límite para la Comunidad Europea entre 300-1000 µg/Kg. Para la Organización Mundial para la Salud (OMS) se ha establecido para

áreas no contaminadas, concentraciones de mercurio total en peces de agua dulce entre 100 y 200 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ sobre la base de un consumo diario de 60 gramos de pescado y para el metilmercurio una concentración 0,48 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de peso corporal del individuo. Mientras que para aguas contaminadas los niveles de mercurio en los peces pueden exceder 10.000 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, con una tendencia a incrementar estos niveles con el aumento del tamaño del pez, la edad del pez y su posición en la cadena alimentaria. En los peces la mayor acumulación de mercurio y metil mercurio se encuentra en el cerebro, riñones e hígado. ^[13]

Tabla 1. Ingesta diaria promedio y retención de mercurio y compuestos de mercurio ($\mu\text{g}/\text{día}$) estimada en la población general no expuesta.

Exposición	Vapor Hg Elemental	Compuesto Hg Inorgánico	Metilmercurio
Aire	0,030 (0,024)*	0,002 (0,001)	0,008 (0,0064)
Alimentos			
Peces	0	0,600 (0,042)	2,4 (2,3)
No Peces	0	3,6 (0,025)	0
Agua Potable	0	0,050 (0,0035)	0
Amalgamas Dental	3,8-21 (3-7)	0	0
Total	3,9-21 (3,1-17)	4,3 (0,3)	2,41 (2,31)

* Los valores entre paréntesis dan las cantidades estimadas retenidas en el cuerpo de un adulto ^[13]

I.8 BIOACUMULACIÓN Y BIOMAGNIFICACIÓN

El término bioacumulación significa la acumulación neta en un organismo de metales provenientes de fuentes bióticas u otros organismos o abióticas, suelos, aire, agua. Por otra parte, la biomagnificación significa la acumulación progresiva de ciertos metales pesados y otras sustancias persistentes de uno a otro nivel trófico sucesivo. Está relacionada con el coeficiente de concentración en los tejidos de un organismo depredador en comparación con el de su presa.

A diferencia de otros compuestos de mercurio, la eliminación del metilmercurio en peces es muy lenta. Bajo condiciones constantes, las concentraciones de mercurio en peces de determinada especie, tienden a aumentar con la edad, como consecuencia de la lenta eliminación del metilmercurio y una mayor ingesta debido a los desplazamientos en los niveles tróficos que suele haber a medida que el pez va creciendo. Debido a ello, es común que los peces más viejos tengan en sus tejidos concentraciones de mercurio más altas que los peces más jóvenes de la misma especie. ^[3]

Las concentraciones más bajas de mercurio se encuentran en peces pequeños no depredadores, estas pueden aumentar varias veces conforme se asciende en la cadena alimentaria. Además de la concentración en alimentos, existen otros factores que inciden en la bioacumulación del mercurio. Diversos parámetros del entorno acuático inciden en la metilación del mercurio y, por ende, en su biomagnificación. Aunque en general se sabe mucho sobre la bioacumulación y biomagnificación del mercurio, se trata de un proceso muy complejo en el que participan ciclos biogeoquímicos e interacciones ecológicas complicadas. Por consiguiente, aunque pueda observarse la acumulación/ biomagnificación, no es fácil predecir el grado de biomagnificación del mercurio en peces de diferentes sitios.

En los niveles superiores de la cadena alimentaria acuática se encuentran las especies piscívoras, como los seres humanos, aves marinas, focas y nutrias. Las especies silvestres más grandes como águilas y focas, se alimentan de peces que también son depredadores, como la trucha y salmón; mientras que las especies piscívoras más pequeñas, como el martín pescador, tienden a alimentarse de peces de forraje más pequeño. ^[3]

Entre las aves depredadoras del nivel superior de la cadena alimentaria acuática, están las aves de rapiña como el águila pescadora y el águila cabeza blanca. Así, el mercurio se transfiere y acumula de uno a otro nivel de la cadena alimentaria. Éstas cadenas alimentarias suelen tener más niveles que las terrestres,

en las que los depredadores de especies silvestres rara vez se alimentan unos de otros, por lo tanto, la biomagnificación acuática generalmente alcanza valores mayores.

Estudios recientes sugieren que el mercurio ocasiona una reducción de la actividad microbiológica vital para la cadena alimentaria terrestre en suelos de grandes partes de Europa, así como posiblemente muchos otros lugares del mundo con características edafológicas similares. A fin de prevenir los efectos ecológicos del mercurio en suelos orgánicos se han establecido límites críticos preliminares de 0,07-0,3 mg/Kg en la concentración de mercurio total en el suelo.^[3]

En el ámbito mundial, la región del Ártico ha atraído recientemente la atención debido al transporte a largas distancias del mercurio. Sin embargo, los efectos causados no son en absoluto exclusivos de la región Ártica. Las mismas características en la cadena alimentaria, así como una dependencia similar de una fuente de alimentación contaminada por mercurio, se observan en ciertos ecosistemas y comunidades humanas de muchas partes del mundo, sobre todo en lugares en los que el pescado es fuente principal de alimentación.^[3]

Por lo que se sabe del ciclo global del mercurio (figura 1), las liberaciones actuales se agregan a su valor de fondo global en la biosfera. Siendo un elemento, el mercurio es persistente. Los únicos depósitos de largo plazo para eliminación del mercurio de la biosfera son los sedimentos del fondo del mar, aunque también lo son hasta cierto punto, los vertederos controlados, cuando el mercurio está fisicoquímicamente inmovilizado permaneciendo sin alteración frente a la actividad antrópica o natural tanto de forma climática como geológica. Esto significa también que, aunque las liberaciones antrópicas de mercurio hayan sido eliminadas, la reducción de algunas concentraciones será muy lenta, seguramente de varias décadas. Sin embargo, puede haber mejoras más rápidas en lugares determinados o en regiones afectadas sobre todo por fuentes locales o regionales.^[3]

I.9 MINERÍA

Es una de las actividades más antiguas de la humanidad, esta corresponde a la actividad económica primaria, relacionada con la extracción de elementos. Dependiendo del tipo de material a extraer y beneficiar, la minería se divide en metálica y no metálica. La minería siempre implica la extracción física de materiales de la corteza terrestre, con frecuencia en grandes cantidades para recuperar sólo pequeños volúmenes del producto deseado. Por eso resulta imposible que la minería no afecte al ambiente, al menos en la zona de la mina. De hecho, algunos consideran que la minería es una de las causas más importantes de la degradación medioambiental provocada por los seres humanos. Por lo general, la minería tiene como fin obtener minerales o combustibles. ^[14, 15]

La actividad minera en Venezuela se desarrolla principalmente en el estado Bolívar, con la extracción del hierro, oro, diamante y bauxita. La práctica de la minería artesanal conlleva a la deforestación producida en los yacimientos explotados a cielo abierto, como el caso del mineral de hierro en el Cerro Bolívar y en El Pao. Para la extracción de oro y diamantes también se degradan grandes extensiones de bosques en las cuencas de algunos ríos como el Caroní, y el Paragua, entre otros.

Las cuencas de los ríos son invadidas por mineros y aventureros que además de la contaminación que ocasionan, ponen en peligro las reservas de agua del embalse del Guri y las plantas hidroeléctricas instaladas en el río Caroní. En las minas de oro de El Callao en el estado Bolívar, se utiliza el mercurio en el proceso de extracción del mineral. El mercurio es tóxico, y su uso indiscriminado ha contaminado tanto las aguas del río Yuruari, entre otros, como los suelos que se encuentran alrededor de la mina. Otro aspecto negativo de la utilización del mercurio en la explotación del oro es que afecta la salud de las personas que están en contacto con él. ^[15]

La minería artesanal es considerada como una de las actividades más perjudiciales para el ambiente, puesto que para que una mina pueda ser explotada es necesario deforestar, esto implica la destrucción del hábitat de muchas especies. [14]

La tecnología tradicionalmente empleada para la recuperación de las partículas finas de oro, se ha basado en la molienda del material rocoso seguida de la formación de una amalgama con mercurio, que por tener un peso específico mayor que el oro, puede ser recuperado manualmente. El paso siguiente del proceso involucra la separación del mercurio por medio del calor, para lo cual se suelen emplear sopletes con los que se alcanzan temperaturas elevadas que provocan la volatilización del mercurio. Durante el proceso de amalgamamiento, en el caso particular de la región amazónica, es utilizado un exceso de Hg, siendo alcanzadas relaciones de Hg: Au de 0,6 a 1,3. [16]

La minería artesanal agrupa a los mineros pequeños ilegales que emplean procesos rudimentarios para extraer el oro de los depósitos primarios y secundarios. Se han evaluado los niveles de contaminación en el estado Bolívar. Aún cuando existen evidencias de elevadas concentraciones mercuriales en las áreas mineras, son pocos los estudios sobre el fraccionamiento químico del mercurio. Disponer de información sobre las formas químicas mercuriales presentes y el comportamiento de las mismas, aporta elementos de análisis para la interpretación de la capacidad inmovilizadora y de almacenamiento, así como la predicción de la biodisponibilidad del contaminante. [16]

I.10 EL CALLAO

El Callao, es una ciudad del estado Bolívar, Venezuela (figura 2). La población se ubica en un valle, al cual se puede llegar de manera terrestre y fluvial por autopistas y por el río Yuruari, respectivamente. La temperatura es en promedio de 28 °C. La ciudad fue fundada entre las décadas de 1540 y 1550, por africanos,

ingleses, españoles y franceses que exploraban la zona, lo que explica, las varias lenguas y gastronomías presentes en la región.



Figura 2. Ubicación Geográfica de El Callao, Estado Bolívar, Venezuela. ^[17]

El nombre de El Callao proviene del primer filón de oro que se localizó en la zona. Las incalculables riquezas de oro convierten al lugar en uno de los puntos de mayor crecimiento del estado, con un alto índice de migración producto de la "fiebre del oro". Entre sus cuencas hidrográficas se tiene la cuenca del río Cuyuní, la cual posee 40.000 Km² en territorio venezolano y forma parte de la cuenca del río Esequibo y drena la vertiente nororiental del Escudo Guayanés. Su afluente principal en territorio venezolano es el río Yuruari; el cual posee una longitud de 290km. ^[17,18]



Figura 3. Río Yuruari. Estado Bolívar. ^[19]

I.11 MÉTODOS DE DETERMINACION DE MERCURIO

La determinación de metales en muestras ambientales y biológicas, es complicada como consecuencia de las diferentes formas orgánicas e inorgánicas de los metales que pueden estar presentes. Para mercurio, esta complicación es usualmente superada por la reducción de todas las formas de mercurio en la muestra a su estado iónico (Hg^{2+}) antes de la determinación. Esta solución no es apropiada cuando se desea información acerca de las distintas especies de mercurio.

El mercurio tiene un problema adicional y es ser relativamente volátil, lo que explica su fácil pérdida durante la preparación de muestras y su posterior determinación. A pesar de estas complicaciones, diversos métodos han sido desarrollados para la determinación de cantidades traza de mercurio en muestras biológicas y ambientales, incluso en los medios complejos, en la siguiente tabla se muestran algunas técnicas con sus respectivos límites de detección. ^[20]

Tabla 2. Técnicas para la determinación de mercurio total. ^[13]

Método	Límite de Detección
FI-CV-AAS	0,003 µg/L
FI-CV-AFS	0,1 µg/L
ICP-OES	0,05 µg/L
ICP-AFS	0,04 µg/L
MIP-OES	0,5 pg
ETA-AAS	0,001- 0,6 µg/L
ICP-MS	0,008- 2,2 µg/L

I.11.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos, cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbentes. En la espectroscopía de absorción atómica, la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una llama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la llama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor, pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura. Una vez que han sido formados los átomos, la llama tiene la misma función que una celda en espectroscopia visible

o Ultravioleta. Los átomos de la llama absorben radiación de acuerdo a la Ley de Beer si esta corresponde a la diferencia en energía entre los niveles energéticos de algunos de los átomos presentes, de lo contrario, la radiación pasa por la llama sin disminuir la potencia de haz como efecto de los átomos contenidos en ella. ^[20]

Los átomos de los diferentes elementos tienen líneas bien definidas que corresponden a transiciones entre diferentes niveles atómicos. Estas transiciones tienen anchos espectrales de décimas o hasta centésimas de nanómetro.

Cada elemento va a responder a la excitación de una radiación de longitud de onda muy específica ya que solo este elemento absorbe o emite tal tipo de radiación, porque esta corresponde a la diferencia en energía entre dos niveles particulares de ese átomo.

La idea de Alan Walsh sobre la Espectroscopia de Absorción Atómica fue la siguiente: los átomos absorben y emiten radiación de exactamente la misma frecuencia o longitud de onda, ya que absorben radiación al pasar del estado basal a un estado excitado y teóricamente emiten la misma frecuencia de radiación en el proceso inverso; por lo tanto si se tiene una fuente de excitación en donde el elemento excitado es el mismo que se va a analizar, la radiación emitida va a ser captada únicamente por el elemento que es idéntico al de la fuente luminosa.

Los componentes instrumentales de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica son los similares a los de un fotómetro o espectrofotómetro de llama, excepto que en EAA se requiere de una fuente de radiación necesaria para excitar los átomos del analito. La EAA es de costo relativamente bajo, pudiéndose aplicar a una gran variedad de muestras. ^[20]

I.11.1.1 COMPONENTES DE UN ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El espectrofotómetro de absorción atómica está constituido por los siguientes componentes:

1) Una fuente de radiación que emita una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.

2) Un nebulizador, que por aspiración de la muestra líquida, forme pequeñas gotas para una atomización más eficiente.

3) Un mechero, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución.

4) Un sistema óptico, que separe la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran en dicho sistema.

5) Un detector o transductor, que sea capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.

6) Un amplificador o sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.

7) Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente, sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar.

Un instrumento de Absorción Atómica acoplado a un horno de Grafito y a un generador de hidruros alcanzan límites de detección hasta de $\mu\text{g/L}$, lo cual lo hace indispensable en áreas como son: estudios de contaminación ambiental, análisis de alimentos, análisis de aguas potables y residuales, diagnóstico clínico, etc. ^[20]

Para el análisis de las muestras de peces se utilizó un Analizador de Mercurio Directo (figura 4), el cual determina la cantidad de mercurio mediante la espectroscopía de absorción atómica, a una longitud de onda de 254nm, sin necesidad de una previa digestión ácida de la muestra para generar el vapor atómico mediante una reacción química, en este caso, el vapor atómico de mercurio se genera por calcinación de muestras y patrones y su arrastre posterior a la celda de atomización. Con este equipo los resultados son rápidos, independientes de la matriz, poseen un alto rendimiento y una mayor sensibilidad. [21]

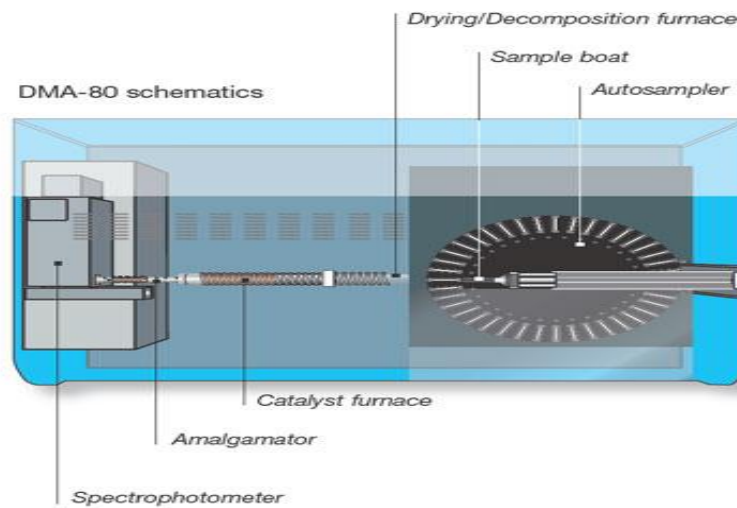


Figura 4. Vista Interna del Analizador Directo de Mercurio DMA-80. [21]

La versión estándar del equipo está dotada con dos celdas de medida, una lámpara de mercurio y un detector, como se puede observar en la figura 5, para la detección de mercurio en las diferentes muestras.

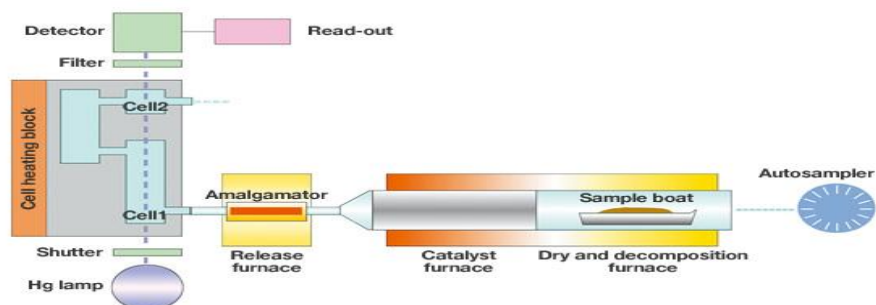


Figura 5. Diagrama funcional del Analizador Directo de Mercurio. [21]

I.11.1.2 FUNCIONAMIENTO DEL ANALIZADOR DIRECTO DE MERCURIO

Las muestras son pesadas y se colocadas en los botes o portamuestras respectivos. Al introducirse el bote de muestra, ésta es secada inicialmente y descompuesta térmicamente en un flujo continuo de oxígeno. Los productos de la combustión y descomposición son llevados a una cámara catalizadora caliente para la reducción del mercurio, los vapores de mercurio son atrapados en un amalgamador de oro, posteriormente desorbidos para la cuantificación. ^[21]

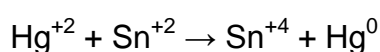
I.11.1.3 VENTAJAS

Entre los beneficios que se pueden encontrar con la utilización de este equipo se tienen:

- ✓ Alta recuperación > 98,5% en 1000 ng, en presencia de humedad.
- ✓ Fácil de usar.
- ✓ No presenta efecto memoria.

I.11.2 ESPECTROMETRÍA DE LA FLUORESCENCIA ATOMICA

La fluorescencia es un proceso de emisión, en lo que los átomos o las moléculas se excitan mediante la absorción de un haz de radiación electromagnética; la emisión radiante se produce cuando las especies excitadas regresan al estado fundamental. ^[20] Para la determinación de mercurio total en las muestras de agua y sedimentos se utilizó esta técnica, en la cual se hace reaccionar una muestra acuosa acidificada, que contiene el analito (el mercurio) en su forma iónica, con un agente reductor, como cloruro de estaño (SnCl_2), para llevarlo a su forma elemental, como se observa en la siguiente reacción ^[22]:



Esta reacción genera mercurio elemental, volátil a temperatura ambiente, el cual es transportado a un separador gas/líquido por un gas inerte (Argón). El gas de mercurio luego pasa a la celda de fluorescencia, en donde es irradiado con una lámpara de mercurio, cuya longitud de onda es 253,7 nm., los átomos excitados emiten la radiación absorbida para regresar a su estado fundamental, produciéndose la señal de fluorescencia. La señal es observada a un ángulo de 90 grados respecto al haz de excitación (figura 7).^[20]

El espectrómetro de fluorescencia atómica con vapor frío, como se observa en la figura 6, está constituido por : (AS) automuestrador, (S) separador gas-liquido, (P1) bomba de muestra, (V4) 4 grupos de válvulas, (V2) 2 grupos de válvulas, (G1) primer colector de oro, (BS) sensor de burbuja, (G2) segundo colector de oro, (ST) secador de la membrana, (AR) cilindro de argón, (P4) bombas de agentes reductores, (GB) control de gases, (R) reactor y (K) celda de fluorescencia.

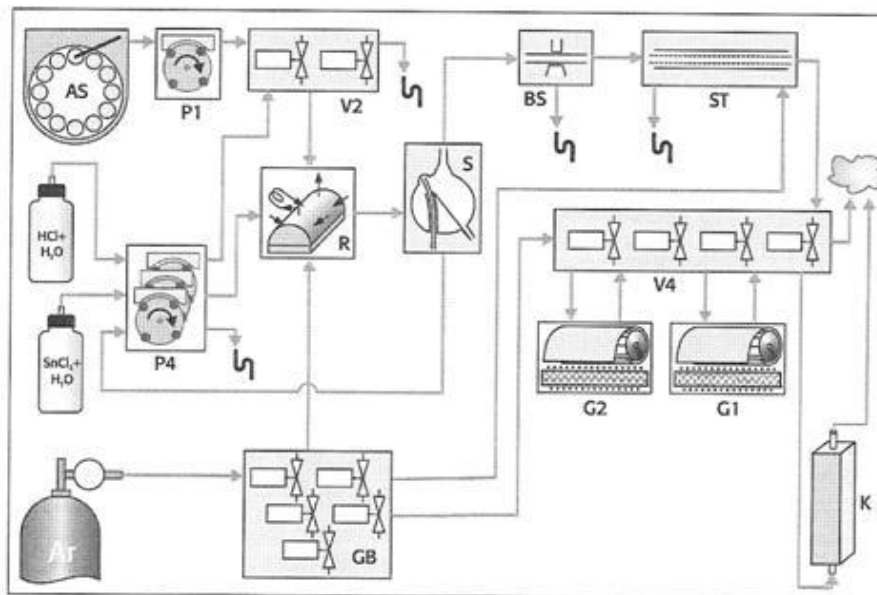


Figura 6. Diagrama funcional del equipo de fluorescencia de Mercurio.^[22]

En cuanto al proceso de detección de la señal del equipo se puede observar en la figura 7 que esta constituido por: (1) lámpara de baja presión de mercurio, (2) primer lente de cuarzo, (3) celda, (4) segunda lente de cuarzo y (5) detector.

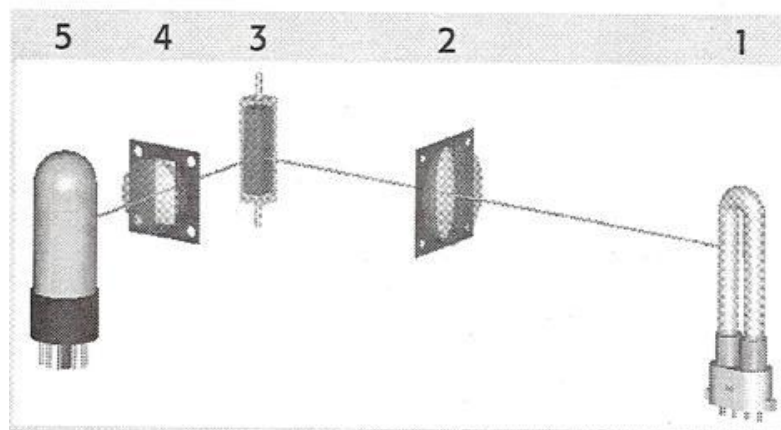


Figura 7. Esquema Óptico del Equipo. ^[22]

Lámpara de baja presión de mercurio: esta es la más utilizada para estos equipos. Usualmente está diseñada con una ventana de sílice fundida. Estas fuentes emiten líneas útiles para producir la excitación necesaria, las mismas están formadas por vapores de mercurio que producen un continuo de longitudes de radiación pero mayoritariamente, la línea de resonancia del mismo (253,7 nm) por lo que es muy útil para realizar el análisis cuantitativo de este elemento. ^[22]

Primera y segunda lente de cuarzo: estas lentes son utilizadas para colimar la radiación emitida tanto de la fuente como la que se produjo por la fluorescencia de la celda, tienen formas biconvexas para enfocar la radiación en el punto requerido. ^[22]

Celda: en general, las formas de las cubetas son cilíndricas o rectangulares, fabricadas con vidrio o sílice, lo más importante de estos portamuestras es que con su diseño se deben evitar pérdidas por dispersión de la radiación. Frecuentemente, y este es el caso, la cubeta tiene espejos en la parte de la superficie interna, de tal forma de reflejar la radiación producida. Otra ventaja de este arreglo espacial es que la radiación emitida es producida en dirección opuesta sirviendo como otra fuente que emite en la longitud de onda de interés, de esta forma se amplifica la señal. ^[22]

Detectores: como la señal de fluorescencia suele ser de baja intensidad, entonces es necesario que los detectores a utilizar posean una extremada sensibilidad. En

general, se utilizan tubos fotomultiplicadores, los cuales funcionan bajo el efecto fotoeléctrico, el cual postula que un haz de radiación puede arrancar electrones de una superficie metálica. Los electrones son dirigidos por una diferencia de potencial hacia otra superficie metálica y hace aumentar la señal de entrada. ^[22]

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Hylander y Col ^[23] en el 2003 estudiaron si los efectos de la concentración de mercurio en embalses construidos, tienen lugar también en un depósito de tierras tropicales cerca de los embalses. Las concentraciones de mercurio total en peces y varios parámetros de suelos y aguas, fueron determinados antes y después de las inundaciones en la planta de energía hidroeléctrica en el río Manso al oeste de Brasil. Las concentraciones de mercurio en el suelo y sedimento estuvieron dentro de los niveles de fondo en la región, el cual está entre 22-35 ng/g peso seco. Los peces predadores mostraron niveles de concentración de mercurio total entre 70 y 210 ng/g en los 7 años antes de las inundaciones y entre 72 y 755 ng/g durante las inundaciones, pero aumentaron entre 216 y 938 ng/g en especies piscívoras y carnívoras (*Pseudoplatystoma fasciatum*, cachara, y *Salminus brasiliensis*), 3 años después de la inundación.

Carrasquero ^[24] en 2003 realizó un estudio biogeoquímico del mercurio en la Serranía de Imataca, en el estado Bolívar, Venezuela. La presencia del metal pesado en el ambiente estuvo asociada a la actividad de minería artesanal en las localidades seleccionadas, las cuales fueron: El Callao, Bochínche y la mina Bizkaitarra. El método utilizado para la determinación de mercurio fue la Espectroscopía de Absorción Atómica con Vapor Frío, en muestras de suelo, sedimentos, plantas, agua, peces y cabellos humanos. Con respecto a los suelos y sedimentos, encontró un valor de línea base que variaba entre 0,1 y 0,2 µg/g. En la zona de El Callao fueron recolectadas muestras en las colas de algunos molinos donde las concentraciones variaban entre 0,27 y 17,2 µg/g, y muestras de sedimentos de río con concentraciones dentro del intervalo 0,35 y 2,08 µg/g. En la zona de Bochínche las concentraciones encontradas variaban entre 0,15 y 1,72 µg/g. En la zona minera de Bizkaitarra no se tomaron muestras de sedimentos.

Burger y Col. ^[25] en el 2004 determinaron los niveles de mercurio total en atún enlatado en Nueva Jersey desde 1998 hasta 2003. Esto con el fin de comparar sus resultados con los obtenidos por un estudio de la Administración de Alimentos y Drogas (FDA) realizado en 1991. Para ello se analizaron 168 latas para mercurio total. Estos autores encontraron que el atún blanco, tenía significativamente mayor cantidad de mercurio total con una media de 0,407 ng/g, que el atún ligero cuya media fue 0,118 ng/g. La máxima concentración de mercurio encontrada en una lata fue 0,997 ng/g.

Taylor y Col. ^[26] en el 2005 presentaron los resultados obtenidos durante la evaluación ambiental por contaminación de mercurio en la zona artesanal de extracción de oro de Rwamagasa, al noroeste de Tanzania. En el momento del muestreo, se detectaron concentraciones de mercurio menores a 0,05 mg/Kg en la mayoría de los suelos cultivados, no obstante que niveles superiores de Hg entre 0,05-9,2 mg/Kg fueron registrados en suelos que estuvieron afectados por agua contaminada con mercurio y de sedimentos derivados de las actividades minerales. Para algunas especies de peces, las concentraciones de mercurio se incrementaron alrededor de 0,006 mg/Kg. Muchas de las muestras de peces de Rwamagasa superaron las directrices para el consumo humano de 0,5 mg/Kg, así como los límites recomendados por la OMS de 0,2 mg/Kg.

Díaz ^[13] en el 2005 optimizó un método analítico que involucraba un tratamiento alcalino con de las muestras con hidróxido de sodio y una reducción selectiva con borohidruro de sodio y cloruro de estaño, para determinar el mercurio total e inorgánico respectivamente, utilizando la técnica de espectroscopía de absorción atómica con vapor frío con inyección de flujo. Este método fue aplicado a muestras de tejidos de peces provenientes de diferentes ríos del sur de Guayana, encontrando valores que variaban entre 149 a 2329 µg/Kg. Los límites de detección para el mercurio total e inorgánico fueron 0,1 y 0,007 µg/L respectivamente. Algunas de las concentraciones encontradas superaron los valores aceptados por la EPA para peces para el consumo humano (500 µg/Kg).

Bastos y col. ^[27] en el 2006 presentaron resultados de control de calidad sobre las concentraciones de mercurio en diferentes sedimentos fluviales del medio ambiente y muestras humanas de la parte baja del río Madeira, Amazonas, tomadas entre 2001 y 2003. El objetivo del estudio fue comparar las concentraciones de mercurio en las muestras ambientales con los reportados por otros autores que realizaron el estudio en años anteriores. Ellos indican que hace aproximadamente de 15 a 20 años, se detuvo la explotación minera, sin embargo, alrededor de 100 toneladas de Hg fueron liberados a la atmósfera y a los sistemas acuáticos en el región durante muchos años anteriores. Este estudio muestra que a pesar de la reducción de las emisiones de mercurio de la extracción de oro a la cuenca del río Madeira, las concentraciones en los peces y los humanos eran similares a los medidos durante los años de la fiebre del oro. Las concentraciones encontradas estuvieron dentro del intervalo de 26 y 115 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

Castilhos y Col. ^[28] en el 2006 investigaron los efectos del mercurio sobre los peces, así como evaluaron los riesgos que para la salud humana tiene este elemento en dos zonas de extracción de oro en la Indonesia: Tatelu (provincia de Sulawesi del Norte) y Galangan (distrito Katingan, en la provincia de Kalimantan Central). En Tatelu, fueron colectados 154 ejemplares de peces de 10 especies de agua dulce, igualmente se buscaron cinco especies marinas en un mercado. La concentración media de mercurio total en los músculos de los peces de agua dulce de esta zona, fue de $0,58 \pm 0,44 \mu\text{g}/\text{g}$, con más del 45% de los niveles de mercurio en peces por encima de las directrices de la OMS para el consumo humano cuyo valor es $0,2 \mu\text{g}/\text{g}$. Por su parte, en Galangan, fueron captados 263 ejemplares de peces de 25 especies, obteniendo un promedio de $0,25 \pm 0,69 \mu\text{g}/\text{g}$ de mercurio total en los músculos de los peces. Los investigadores observaron que los niveles de Hg en peces de Galangan eran de 2 a 4 veces inferiores a $0,5 \mu\text{g}/\text{g}$, mientras que, menos del 10% de los peces de Galangan superaron las directrices de la OMS. La técnica utilizada fue CVAAS con un nivel de precisión superior al 95%.

Gammons y Col. ^[29] en el 2006 reportaron una primera serie de datos sobre la concentración de mercurio en el tejido muscular de diversas variedades de peces (Pejerrey y Carachi) provenientes del lago Titicaca. Atendiendo a normativas de la EPA, aproximadamente el 27% de la especie Pejerrey y el 75% de la especie Carachi superaron los niveles de mercurio en los tejidos de peces. Esto basado en el criterio de calidad para agua cuyo valor es 0,30 µg/g. Un muestreo sinóptico del río Ramis - el más grande afluente del Lago Titicaca - se llevó a cabo en un intento de determinar si las emisiones de mercurio de la minería artesanal del oro podría ser una fuente importante de contaminación de mercurio en dicho lago. Aunque concentraciones muy elevadas de mercurio y otros metales pesados fueron documentados en las cabeceras cerca de los centros mineros de La Rinconada y Cecilia, la concentración de mercurio que entra al Lago Titicaca, que podría atribuirse a la minería en la cuenca Ramis, estuvo por debajo del límite cuantificable en su estudio realizado en julio de 2002. La concentración de mercurio en suelos, sedimentos y muestras de agua colectadas cerca de la mina La Rinconada en 2001 fue analizado por CVAAS. El límite de detección para el último lote de muestras fue de 34 ng/L. El nivel de detección en el análisis de mercurio en tejidos de peces fue de 0,005 µg/g.

Ullrich y Col. ^[30] en el 2007 estudiaron el impacto ambiental y el nivel de riesgo asociado con la contaminación de mercurio (Hg), cerca de una planta de cloro álcali abandonada en Pavlodar, norte de Kazajstán. Varias especies de peces fueron muestreados en el Lago Balkyldak, los niveles de concentración de mercurio en los peces se encontraron en el intervalo entre 0,16 y 2,2 mg/Kg, la mayoría de ellos superaron los criterios en términos de salud humana para exposición de Hg. Algunos peces de río y algunos lagos cercanos contuvieron entre 0,075 y 0,159 mg/Kg de Hg lo que permitió considerarlos como no contaminados. Estas muestras fueron analizadas por Espectrometría de Fluorescencia Atómica (CV-AFS). El límite de detección del método fue de 5 ng/L. El mercurio total en muestras de suelos y sedimentos fue determinado por CVAAS, después de su reducción con NaBH₄ y el límite de detección fue de 1,5 ng/g.

Abdelouahaba y Col. ^[31] en el 2008 estudiaron una población de 238 adultos en edades comprendidas entre 18 y 74 años, en Quebec, Canadá, que habían consumido peces locales en los últimos tres meses. Estos autores analizaron muestras de sangre y el cabello para medir concentraciones de mercurio. Los resultados mostraron que las personas que vivían en un ecosistema comían más pescado comparados con los que vivían en el otro ecosistema. La mediana del Hg total ingerido diariamente fue de 0,080 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ peso corporal/día para la primera comunidad y 0,141 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ peso corporal/día para la segunda. En general, el 59,5% del primer ecosistema y el 41,0% del otro, superaron la dosis de referencia de la EPA en los EEUU, el cual es de 0,1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ peso corporal/día; mientras que el 13,2% y 6,0%, respectivamente, superaron el nivel de ingesta diaria tolerable en Canadá de 0,47 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ peso corporal /día para adultos. La mayoría de las muestras fueron analizadas por CV-AAS, realizaron una serie de 12 repeticiones obteniendo concentraciones de mercurio de 240 ± 8 ng/g y 10 ± 4 ng/g. El límite de detección fue de 10 ng/g para una muestra de 300 mg, y el límite de cuantificación fue de 30 ng/g. Para algunas muestras adicionales de peces, las concentraciones de mercurio fueron medidas por CVAFS con un límite de detección de 2,0 ng/g para un peso de muestra de 100 mg y un límite de cuantificación de 6,0 ng/g.

Mieiro y Col. ^[32] en el 2009 determinaron el mercurio total en tejidos del pez “Liza aurata” capturados a lo largo de un estuario contaminado en Río de Aveiro, Portugal, observando que las concentraciones aumentaban de la siguiente forma: riñón> hígado> músculo> cerebro> branquias> sangre. El cerebro fue el tejido que obtuvo mayor grado de contaminación de mercurio, seguidos de cerca por el hígado y los músculos. El mercurio total disuelto en agua fue analizado por CV-AFS con reducción por SnCl_2 .

De los trabajos que se han reseñado se puede resaltar que el uso del mercurio en actividades industriales (Plantas de cloro-álcali), y la minería, puede aumentar los niveles de este elemento en el medio ambiente: aguas de río y lagos, suelos, sedimentos, peces, entre otros, pudiéndose de esta manera alcanzar niveles

de mercurio mayores a los recomendados por la OMS. Por lo tanto es importante realizar estudios de esta índole en Venezuela donde existe una actividad minera artesanal más o menos significativa.

CAPITULO III

En Venezuela existen varios yacimientos de oro, ubicados en el estado Bolívar; específicamente en la cuenca del río Cuyuní y en las regiones drenadas por los ríos Yuruarí, Botanamo, Caroní, Venamo y otros. ^[33] En ese sentido, es de sumo interés el poder obtener información sobre la posible afectación ambiental que puede causar el mercurio en estas zonas mineras, específicamente en la población de El Callao.

OBJETIVOS

III.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar los niveles de concentración de mercurio en peces, sedimentos y aguas del río Yuruari, en El Callao, estado Bolívar.

III.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Optimizar el método de determinación de la concentración de mercurio por Espectroscopía de Fluorescencia Atómica para muestras de agua y sedimentos de río, y por Espectroscopía de Absorción Atómica para muestras de peces.
- ✓ Optimizar el tratamiento de la muestra.
- ✓ Determinar la precisión, exactitud y límite de detección de las metodologías propuestas.
- ✓ Recolección de las muestras en diferentes viajes a la población de El Callao.
- ✓ Determinar la concentración de mercurio en las muestras de peces, sedimentos y aguas.
- ✓ Análisis de los resultados obtenidos.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 INSTRUMENTACIÓN

Para la determinación de mercurio en agua y sedimentos, se empleó un espectrofotómetro de fluorescencia atómica con generación de vapor modelo Mercur de AnalytikJena, equipado con un automuestreador AS51S y el programa WinAAS versión Mercur 3.22.0. En la figura 8 se muestra una foto del equipo y las condiciones experimentales se presentan en la tabla 3, mientras que las condiciones de análisis se muestran en las tablas 4 y 5.



Figura 8. Espectrofotómetro de Espectroscopia de Fluorescencia Atómica.

Tabla 3. Condiciones instrumentales para la determinación de la concentración de mercurio en agua y sedimentos por EFA-CV.

Longitud de onda	253.7 nm
Solución reductora	1.8% SnCl ₂ , 3,6% HCl
Solución ácida	1,8% HCl
Solución de limpieza	HNO ₃ /HCl 2%
Tipo de Lámpara	Hg-LP

Tabla 4. Condiciones de análisis para las muestras de agua.

Modo de operación	Sin enriquecimiento; Método FBR (Retorno de Referencia Rápida)
Voltaje del detector	396 V
Frecuencia de medidas	1 Ciclo blanco y 3 Ciclos de medidas
Modo de integración	Altura de pico
Tiempo de integración	27 s
Tiempo de carga	10 s
Tiempo de reacción	6 s
Tiempo de espera	5 s
Tiempo de limpieza 1	20 s
Tiempo de limpieza 2	10 s
Flujo de gas (tiempo de carga)	10 NL/h
Flujo de gas (tiempo de limpieza)	10 NL/h

Tabla 5. Condiciones de análisis para las muestras de sedimentos.

Modo de operación	Sin enriquecimiento; Método FBR (Retorno de Referencia Rápida)
Voltaje del detector	350 V
Frecuencia de medidas	1 Ciclo blanco y 3 Ciclos de medidas
Modo de integración	Altura de pico
Tiempo de integración	28 s
Tiempo de carga	10 s
Tiempo de reacción	5 s
Tiempo de espera	5 s
Tiempo de limpieza 1	20 s
Tiempo de limpieza 2	10 s
Flujo de gas (tiempo de carga)	10 NL/h
Flujo de gas (tiempo de limpieza)	10 NL/h

Por otro lado, para la determinación de los niveles de mercurio en las muestras de peces, se empleó un Analizador Directo de Mercurio, modelo DMA-80, marca Milestone, el cual se muestra en la figura 9.



Figura 9. Analizador Directo de Mercurio.

Tabla 6. Condiciones instrumentales de análisis para la determinación de mercurio en las muestras de peces.

Fuente de radiación	Lámpara de vapor de mercurio de baja presión
Longitud de onda	253,65 nm
Filtro de interferencia	254 nm, ancho de banda de 9 nm
Detector	Fotodetector Silicon UV
Gas de Arrastre	Oxígeno
Presión de entrada	4 bares (60 psi)
Caudal	~ 165 mL /min

Tabla 7. Condiciones de análisis para las muestras de peces

Temperatura de secado	90 segundos a 200°C
Tiempo de descomposición	210 segundos a 750°C
Temperatura en el catalizador	600°C
Tiempo de purga	60 segundos
Tiempo de amalgamación	12 segundos a 900 °C
Tiempo de lectura de la señal	60 segundos
Flujo de Oxígeno	120 mL/ min

IV.2 MATERIALES

Se empleo material volumétrico clase A constituido por: pipetas graduadas y balones aforados, así como micro pipetas, material plástico, envases para recolección de muestras de agua, peces y sedimentos.

IV. 3 REACTIVOS

Todos los reactivos usados en el estudio fueron de grado analítico.

En la preparación de todas las soluciones se utilizó: Agua desionizada de 18 mΩ. (Sistema Nanopure Barnstead) y grado Mili – Q (Milipore), ácido clorhídrico (HCl), 37% Riedel- de Haën, ácido nítrico (HNO₃) al 65% Riedel – de Haën, bromato de potasio (KBrO₃) al 99% Hopkin & Willians, bromuro de potasio (KBr) al 99% Riedel- de Haën, cloruro de estaño (SnCl₂) anhidro al 99% SIGMA, solución patrón de 100 mg/L de Hg en forma de [Hg (NO₃)₂] al 2% de HNO₃, cloruro de hidroxilamina (NH₂OH*HCl).

IV.4 MUESTRAS

Se analizaron muestras de agua, peces y sedimentos recolectadas en dos muestreos realizados en los meses de febrero y marzo de 2010.

IV.5 DESCRIPCION DE LA ZONA DE ESTUDIO

Las muestras fueron recolectadas en el río Yuruari, en las cercanías de El Callao, en el sitio de toma de agua para la planta de tratamiento de agua potable Puente Blanco (Figuras 10 y 11).



Figura 10. Planta de Tratamiento “Puente Blanco”



Figura 11. Entrada a la Planta de Tratamiento “Puente Blanco”

IV.6 RECOLECCIÓN, ALMACENAMIENTO Y CONSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la recolección de las muestras de agua fueron utilizadas botellas de vidrio color ámbar con capacidad para 250 mL, atadas a una cuerda, luego de la recolección de cada muestra se le agregó 0,5 mL de HNO_3 (c) para la conservación del mercurio, fueron tomadas dos (2) muestras por cada punto a muestrear; en el caso de los sedimentos y los peces, las muestras fueron almacenadas en bolsas plásticas, todas las muestras fueron refrigeradas hasta el momento de su análisis.

IV.7 LAVADO DEL MATERIAL

Las botellas para la recolección y todo el material de vidrio para la preparación de las muestras, fueron previamente lavados con detergente y abundante agua; posteriormente fueron sumergidos durante 24 horas en ácido nítrico al 10% (v/v). Seguidamente se lavaron con agua desionizada y se secaron a 60 °C en la estufa y/o a temperatura ambiente.

IV.8 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MERCURIO EN AGUA

Las muestras de agua se llevaron a temperatura ambiente, para luego tomar alícuotas de 10 mL, a éstas se le añadió 625 μL de ácido clorhídrico concentrado ($\text{HCl}_{(c)}$), deslizando el líquido por las paredes. Luego se añadió 500 μL de una solución de perbromato de potasio/ bromuro de potasio (KBr-KBrO_3), observándose una coloración amarilla debido a la liberación de bromo (g) y a la formación de compuestos de cloruro de bromo, se dejó reposar durante 30 minutos. Posteriormente, se le añadió 12,5 μL de solución de hidrocloreuro de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$) para eliminar el exceso de bromo. El color amarillo se desvaneció completamente. La solución se llevó a un volumen de 25 mL con agua desionizada. Cada muestra fue analizada por duplicado. De la misma manera, se realizó un blanco con todos los reactivos utilizados.

IV.8.1 CUANTIFICACIÓN DEL MERCURIO

La determinación de la concentración de mercurio se realizó por el método de calibración directa con el empleo de patrones acuosos acidificados en la misma concentración ácida que las muestras. A partir de una solución patrón de 1000 mg/L de Hg en forma de $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ al 2% de HNO_3 , se preparó una solución madre de 2 mg/L con una alícuota de 0,1 mL en un balón aforado de 50 mL, así como una solución de 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ con una alícuota de 0,2 mL en un balón de 100 mL y por último se elaboraron patrones de Hg de 50; 70; 100; 500 y 1000 ng/L de Hg. En la tabla 8 se presenta las cantidades de solución de mercurio y volúmenes de aforo utilizados en la preparación de los patrones.

Tabla 8. Preparación de patrones de Hg para muestras de agua.

Patrones de Hg (ng/L)	Alícuota (μL) de la solución de 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ Hg	Volumen de aforo (mL)
50	313	25
70	438	25
100	625	25
500	3125	25
1000	6250	25

IV.9 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACION DE MERCURIO EN SEDIMENTOS

Las muestras de sedimentos fueron secadas en una sala blanca a temperatura ambiente, luego fueron tamizadas primero por un tamiz de $> 35 \mu\text{m}$ y luego por uno de $> 120 \mu\text{m}$ para así garantizar obtener la parte más fina. Luego se pesó 0,5 g de muestra en un tubo de ensayo y se le agregó 0,5 mL de agua regia, se tapó el tubo de ensayo con papel parafinado y se sometieron a agitación mecánica para su homogeneización. Posteriormente se dejó por 24 horas para garantizar la

oxidación del mercurio, por último las muestras fueron llevadas a un volumen final de 15 mL con agua desionizada. Cada muestra se analizó por duplicado. De la misma manera, se realizó un blanco con todos los reactivos utilizados.

IV.9.1 CUANTIFICACIÓN DEL MERCURIO

La determinación de mercurio se realizó por el método de calibración directa, con el empleo de patrones acuosos con la misma concentración ácida que las muestras. A partir de una solución patrón de 1000 mg/L de Hg en forma de $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ al 2% de HNO_3 se preparó una solución madre de 2 mg/L con una alícuota de 0,1 mL en un balón aforado de 50 mL, así como una solución de 500 $\mu\text{g/L}$ con una alícuota de 12,5 mL en un balón de 25 mL y por último se elaboraron patrones de Hg de 0,5; 1; 3; 6 y 10 $\mu\text{g/L}$ de Hg. En la tabla 9 se presenta las cantidades de solución de mercurio y volúmenes de aforo utilizados en la preparación de los patrones.

Tabla 9. Preparación de patrones de Hg para muestras de sedimentos.

Patrones de Hg (ng/L)	Alícuota (μL) de la solución de 500 $\mu\text{g/L}$ Hg	Volumen de aforo (mL)
0,5	15	15
1	30	15
3	90	15
6	180	15
10	300	15

IV.10 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACION DE MERCURIO EN PECES

Las muestras se descongelaron, se tomo una parte representativa de la carne de los músculos del pez. Luego se pesó entre 0,1000 y 0,2000 g de muestra y se colocaron en las portamuestras (canoas) del equipo de medición. Cada muestra se analizó por duplicado.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIONES

V.1 OPTIMIZACIÓN

Para la determinación de los niveles de mercurio en las muestras de agua y sedimentos, se tomaron como base las condiciones dadas en el manual de operaciones del espectrofotómetro de fluorescencia atómica. Con el fin de optimizar las condiciones para las muestras en estudio, se varió la concentración de las soluciones empleadas (HCl, KBr-KBrO₃, NH₂OH*Cl) observándose que a concentraciones menores de las establecidas, la señal obtenida estaba por debajo del nivel de detección, mientras que a concentraciones mayores, la señal se saturaba. Además, se ensayó la modificación del flujo de gas y tiempo de reacción, para obtener una señal bien definida. Obteniéndose las condiciones presentadas en el capítulo IV, página 40.

V.2 FIGURAS DE MERITO

V.2.1 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Para calcular el límite de detección y de cuantificación se utilizó el método de Miller ^[34], este consiste en medir diez veces la señal del blanco, y se calcula el promedio y la desviación estándar de estas medidas. El límite de detección es la concentración que produce una señal igual al promedio de las medidas del blanco, más tres veces la desviación estándar del blanco ($S_b+3\sigma$); mientras que el límite de cuantificación, es la concentración que produce una señal igual al promedio de las medidas del blanco, más diez veces la desviación estándar del blanco ($S_b+10\sigma$). Los valores obtenidos en este estudio se muestran en la tabla 10 para cada matriz.

Tabla 10. Figuras de merito de los tres métodos para la determinación de Hg en agua, peces y sedimentos.

	Desviación Estándar	Promedio	Límite de detección	Límite de cuantificación
Agua (ng/mL)	1,3435E-05	0,0024	0,004	0,013
Sedimentos(µg/Kg)	0.00013	0,0188	0,01	0,04
Peces(ng de Hg)	-	-	0,005*	-

* Este valor corresponde al dado por el manual del equipo

En el caso de los peces, como se trabajó con un Analizador Directo de Mercurio, no se habla de límite de cuantificación sino de zonas de trabajo, puesto que este equipo posee 2 celdas de absorción, por lo que depende de la señal obtenida para determinar con cual de éstas se trabaja. Las zonas de trabajo son: 0 - 20 ng Hg (nivel bajo), o 20-1000 ng Hg (nivel alto).

V.2.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Con la finalidad de determinar la exactitud de los métodos, y considerando que no se contaba con estándares certificados para ello, se calculó el porcentaje de recuperación para las muestras de agua y sedimentos. En la tabla 11 se muestran los resultados obtenidos, observándose que los valores para los porcentajes de recuperación se encuentran dentro del rango permitido para muestras biológicas según la PNUMA, cuyos valores están entre 80 y 120%.^[3]

Tabla 11. Resultados de los porcentajes de recuperación para las distintas matrices.

	Concentración muestra	Concentración Agregada	Concentración muestra + agregado	% Recuperación
Agua (ng/mL)	0,3081 ±0,0003	0,070	0,3891 ±0,0003	115, 6
Sedimentos (µg/L)	8 ± 2	1	9 ± 1	100

n= 2

V.3 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron tomadas en los meses de febrero y marzo en el río Yuruari, en las inmediaciones de la bomba succionadora de la Planta de tratamiento “Puente Blanco”, observándose que para el primer muestreo había sequía y el nivel del agua estaba muy bajo (Figuras 12, 13 y 14), recolectándose ocho (8) muestras de agua; mientras que para el segundo muestreo, el nivel de agua y el cauce había aumentado aunque no había terminado la época de sequía (Figuras 15 y 16), esto debido a que por la ausencia de lluvias se agregó al río, agua proveniente de pozos subterráneos de la empresa Minerven, en este caso se recolectaron siete (7) muestras. Para los sedimentos, en el mes de febrero se recolectaron doce (12) muestras, estas fueron tomadas en los bordes del río, distanciadas una de otra; en el mes de marzo sólo se pudieron recolectar seis (6) muestras puesto que fue más difícil realizar el muestreo por la altura del agua.

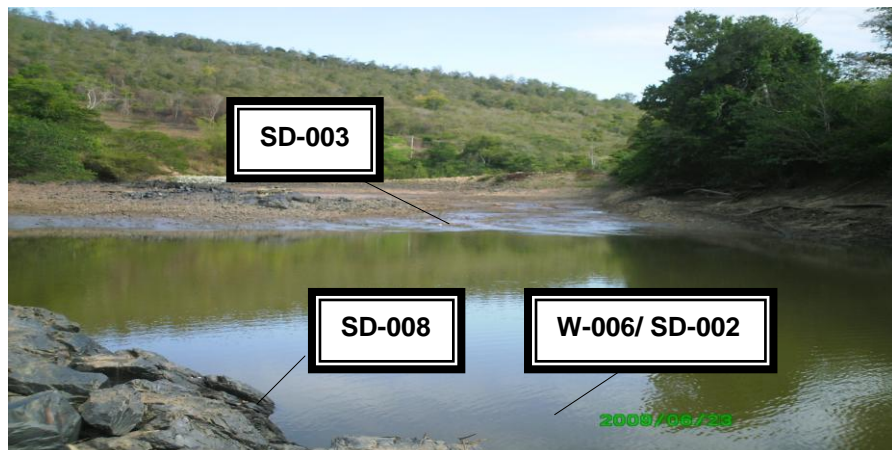


Figura 12. Lado izquierdo del río, febrero 2010.

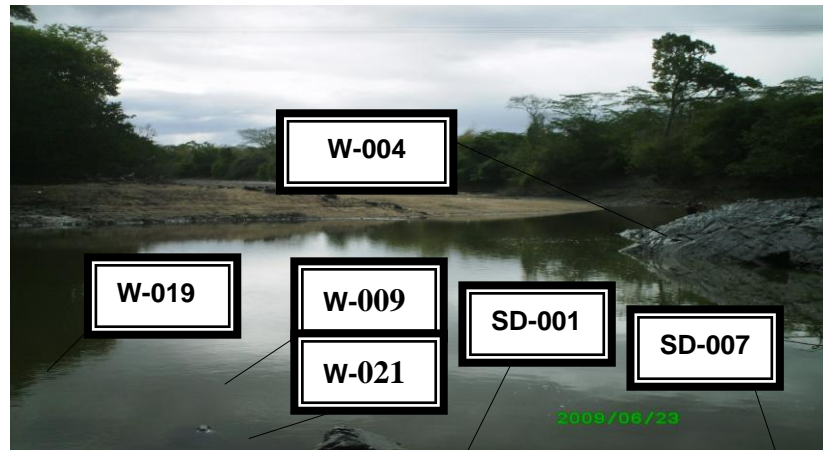


Figura 13. Parte central del río, febrero 2010.

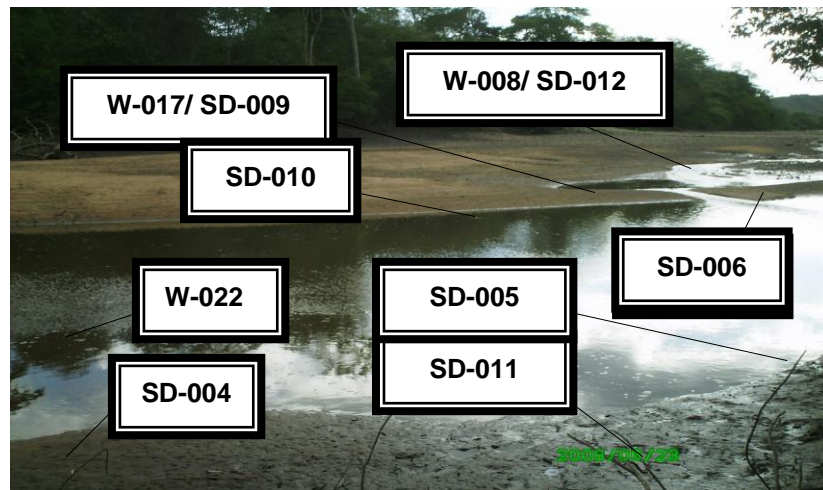


Figura 14. Lado derecho del río, febrero 2010.

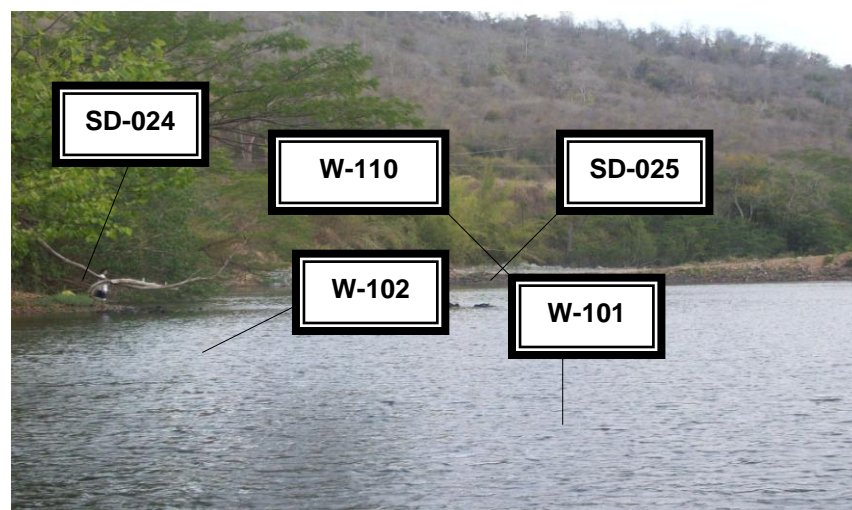


Figura 15. Lado izquierdo del río, marzo 2010.

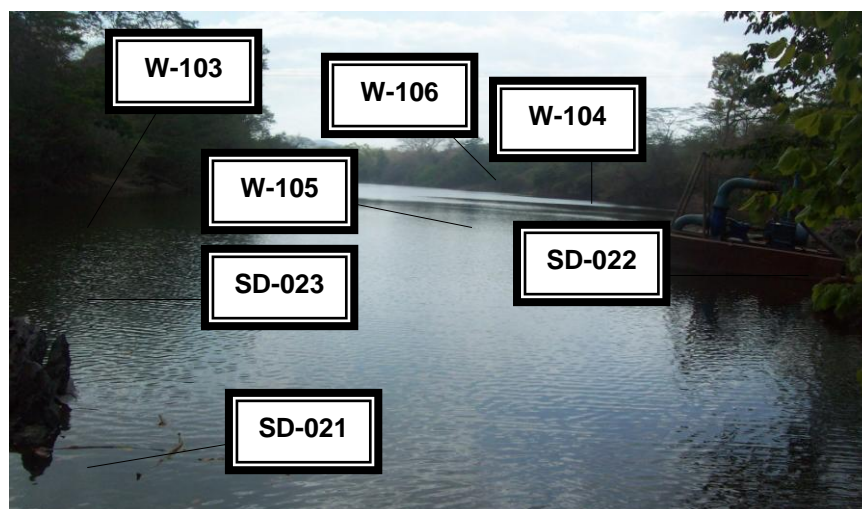


Figura 16. Parte central y lado derecho del río, marzo 2010.

Finalmente, sólo se lograron tomar nueve (9) muestras diferentes de peces en el mes de febrero, puesto que para el mes de marzo, no se pudo atrapar ningún pez durante el muestreo. Los tipos de peces recolectados se presentan en la tabla 12, observándose que se obtuvieron 3 peces de cada familia, con diferentes tamaños y pesos.

Tabla 12. Descripción de las muestras de peces tomadas en el mes de febrero en el río Yuruari en las inmediaciones de El Callao, estado Bolívar.

Muestra	Familia	Género	Especie	Nombre Común	Peso (± 0.01 g)	Tamaño (± 0.1 cm)
FD-001	Doradidae	Platydoras	Armatulus	Bagres	159,68	22
FD-002	Loricariidae	Cochilodon	Sp.	Corronchos	93,40	22
FD-003	Doradidae	Platydoras	Armatulus	Bagres	103,58	22
FD-004	Cichlidae	Geophagus	Grammepareius	Machaca	85,22	18
FD-005	Cichlidae	Geophagus	Grammepareius	Machaca	98,94	19
FD-006	Loricariidae	Cochilodon	Sp.	Corronchos	48,84	19
FD-007	Doradidae	Doras	Sp.	Bagres	35,00	15
FD-008	Cichlidae	Geophagus	Grammepareius	Machaca	82,71	17,2
FD-009	Loricariidae	Cochilodon	Sp.	Corronchos	99,99	22

V.4 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

V.4.1 AGUAS

Se determinó la concentración de mercurio en las muestras de aguas, utilizando el método de calibración directa, obteniéndose un coeficiente de correlación para la curva de calibración de 0,995. Las concentraciones de mercurio en las muestras de agua provenientes del río Yuruari y de la red de suministros al pueblo se presentan en la tabla 13 y 14 respectivamente, y se grafican en la figura 17.

En la tabla 13, se muestran los resultados obtenidos para cada replica y el promedio para cada muestra. Estos valores muestran una buena reproducibilidad entre replicas al observar que los valores en las concentraciones para cada una son iguales o muy cercanos, así como una buena reproducibilidad en el método, por lo tanto su desviación es muy pequeña.

Tabla 13. Concentración de Hg en Agua.

Muestra	Conc. Hg (ng/mL)	Promedio	Muestra	Conc. Hg (ng/mL)	Promedio
W-004.1	0,27± 0,06	0,268±0,003	W-101.1	1,49±0,03	1,4900±0,0005
W-004.2	0,27± 0,06		W-101.2	1,490±0,004	
W-006.1	0,07± 0,07	0,065±0,003	W-102.1	1,407±0,003	1,40±0,01
W-006.2	0,06± 0,07		W-102.2	1,4±0,1	
W-008.1	0,19±0,06	0,195±0,003	W-103.1	0,308±0,004	0,3081±0,0003
W-008.2	0,20±0,06		W-103.2	0,308±0,008	
W-009.1	0,09±0,06	0,094±0,001	W-104.1	1,3214±0,0005	1,327±0,008
W-009.2	0,10±0,06		W-104.2	1,33±0,02	
W-017.1	0,47±0,05	0,466±0,001	W-105.1	2,31±0,01	2,26±0,07
W-017.2	0,47±0,05		W-105.2	2,2±0,1	
W-019.1	0,13±0,06	0,131±0,003	W-106.1	1,242±0,003	1,26±0,02
W-019.2	0,13±0,06		W-106.2	1,30±0,02	
W-021.1	0,97±0,06	0,971±0,003	W-110.1	1,51±0,04	1,52±0,02
W-021.2	0,97±0,06		W110.2	1,5±0,1	
W-022.1	0,12±0,06	0,122±0,003			

W-022.2	0,12±0,06			
	Promedio	0,3 ± 0,3	Promedio	1,4 ± 0,6

Tabla 14. Concentración de Hg en las muestras de agua recolectadas de la red de suministro de agua potable al pueblo.

Muestra	Conc. Hg (ng/mL)	Promedio	Hora de Recolección
W-111.1.1	1,54±0,07	1,549±0,008	8:00 pm
W-111.1.2	1,56±0,07		
W-111.2.1	1,13±0,06	1,1261±0,0007	7:00 am
W-111.2.2	1,13±0,06		
W-111.3.1	1,15±0,06	1,477±0,005	8:00 pm
W-111.3.2	1,15±0,06		
	Promedio	1,4 ± 0,2	

Con el fin de saber si los valores promedios entre los muestreos del mes de febrero y el mes de marzo difieren significativamente, se realizó la prueba t, según lo explicado por Miller ^[34], obteniéndose los siguientes resultados mostrados en la tabla 15:

Tabla 15. Resultados de la prueba t.

Muestras	Promedio	S	Valor de t calculado	Valor de t experimental
Febrero	0,3	0,3	2,1254	2,201
Marzo	1,4	0,6		

n (Febrero)= 7 n (Marzo)=8

Con los resultados obtenidos se muestra que el valor obtenido para el t calculado es menor que el valor obtenido para el t experimental, por lo que se acepta la hipótesis nula de que los valores promedios de los 2 muestreos no difieren significativamente, también se puede observar que el valor promedio obtenido para las muestras recolectadas de la red de suministros tampoco difiere significativamente de los valores obtenidos en los muestreos del río, por lo que se

toman los valores de todas las concentraciones para obtener el valor de la media final, obteniéndose para la técnica analítica CV-AFS una mediana de 0,47 ng/mL con intervalo entre 0,07 y 2,26 ng/mL.

En la figura 17 se puede observar que las muestras del primer muestreo (mes de febrero) clasificadas con las siglas W-0xx presentan una tendencia de concentraciones más bajas de mercurio que las muestras del segundo muestreo, clasificadas con las siglas W-1xx. Algunas de las muestras del segundo muestreo se encuentran por encima de la concentración permitida para aguas de consumo humano establecido según Decreto Presidencial 1508 de fecha 15 de febrero de 2005 ^[35], así como lo establecido según las normas COVENIN, que indican una concentración de 1ng/mL. Las muestras W-111.1, W-111.2 y W-111.3 fueron tomadas en la instalación de suministros de agua potable a las casas del pueblo, observándose que los niveles encontrados están por encima de los niveles permitidos para aguas de consumo humano, del mismo modo que estas concentraciones se encuentran dentro del intervalo encontrado en las muestras provenientes del río Yuruari, por lo que se podría deducir que el tratamiento de las aguas no elimina eficientemente el mercurio contenido en las aguas del río.

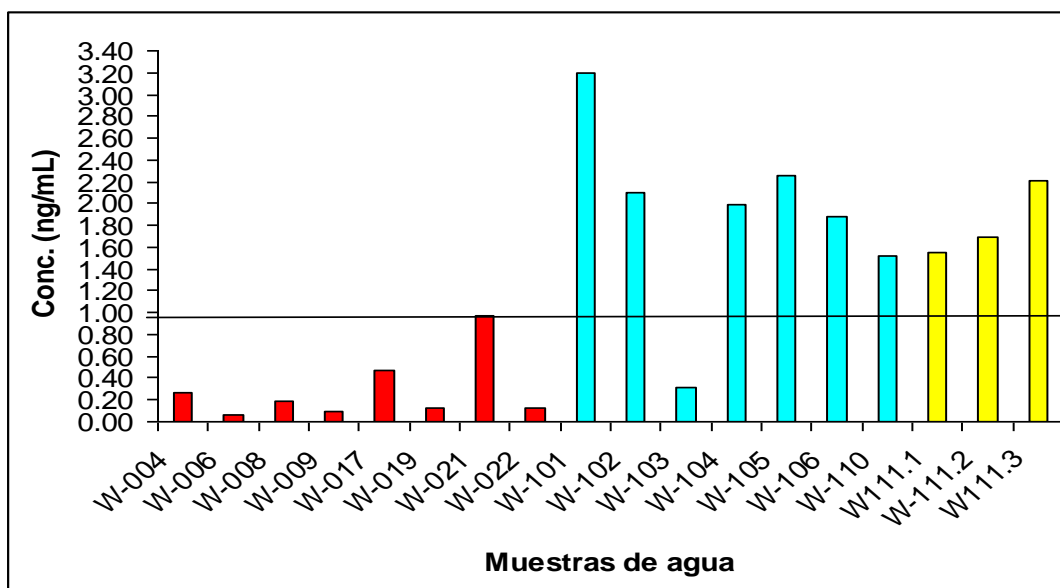


Figura 17. Concentración de mercurio en muestras de agua.

La serie W-Oxx (color rojo) corresponde al muestreo de febrero, la serie W-1xx (color azul) al muestreo de marzo y la serie W-11x (color amarillo) al muestreo de suministro de agua potable.

Los valores de las concentraciones de mercurio encontrados para agua, se pueden comparar con los resultados obtenidos por Ikingura ^[36] (2007) para muestras de agua de ríos, arroyos y estanques en algunos yacimientos de oro del Lago Victoria en Tanzania, África, donde las concentraciones están en un intervalo de 0,01 y 6,78 ng/mL con una media de 0,68 ng/mL, los cuales son valores mayores a los encontrados en este trabajo. Taylor y col. ^[26] (2005), encontraron que las muestras de agua tomadas en lagos de la zona de extracción de oro de Rwamagasa, también en Tanzania contenían concentraciones de mercurio entre 0,43 y 0,45 ng/mL, estos valores están por debajo de los encontrados en este trabajo. Estos autores concluyeron que las operaciones de procesamiento de algunos minerales no contaminaban las aguas superficiales y de poca profundidad, pero se necesitaba un manejo cuidadoso de las aguas residuales de pozos cercanos, por lo que era necesario implementar un control en depósitos de agua potable cercanos a las zonas de suministros.

V.4.2 SEDIMENTOS

La determinación de la concentración de mercurio se realiza en las fracciones más finas de los sedimentos, puesto que en esta fracción, las partículas de menor diámetro, favorecen las reacciones de adsorción superficial una vez que el Hg^0 se oxida por el efecto de las condiciones ambientales ^[37]. Debido a ello, los sedimentos luego de haber sido secados se pasaron a través de tamices, que al mismo tiempo se permitió la homogenización del material estudiado.

Se determinó la concentración de mercurio en las muestras de sedimentos por el método de calibración directa, con un coeficiente de correlación para la curva de calibración de 0,998. Las concentraciones de mercurio en las muestras de

sedimentos se muestran en la tabla 16 y se representan gráficamente en la figura 18.

Tabla 16. Concentración de Hg en Sedimentos.

Muestra	Conc. Hg ($\mu\text{g/Kg}$)	Muestra	Conc. Hg ($\mu\text{g/Kg}$)	Muestra	Conc. Hg ($\mu\text{g/Kg}$)
SD-001	154 \pm 11	SD-007	450 \pm 2	SD-021	252 \pm 12
SD-002	466 \pm 19	SD-008	124,00 \pm 0,02	SD-022	86 \pm 1
SD-003	169 \pm 6	SD-009	248 \pm 13	SD-023	361 \pm 36
SD-004	691 \pm 118	SD-010	372 \pm 9	SD-024	237 \pm 6
SD-005	166 \pm 10	SD-011	582,80 \pm 0,08	SD-025	146 \pm 2
SD-006	74 \pm 4	SD-012	192 \pm 3	SD-026	118 \pm 4

En la figura 18 se puede observar que 11 de las 18 muestras tienen concentraciones iguales o por encima de la concentración establecida como criterio de calidad por el Ministerio de Ambiente de Canadá de 170 $\mu\text{g/Kg}$ ^[37], lo que evidencia la contaminación del río causada por los desechos residuales de la minería artesanal. La mediana obtenida para la técnica analítica CV-AFS fue de 215 $\mu\text{g/Kg}$ con intervalo entre 74 y 691 $\mu\text{g/Kg}$.

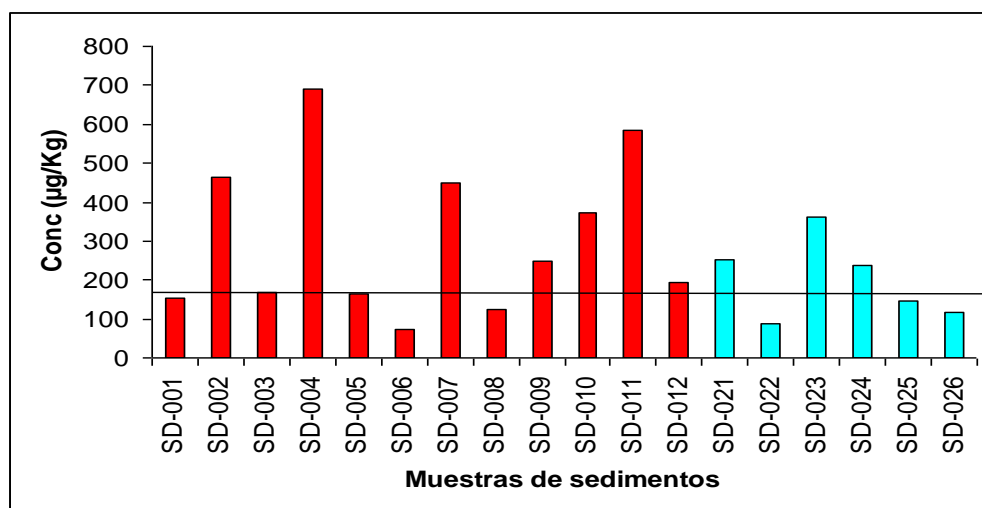


Figura 18. Concentración de mercurio en muestras de sedimentos.

La serie SD-Oxx (color rojo) corresponde al muestreo de febrero, la serie SD-1xx (color azul) al muestreo de marzo.

Quizás, las elevadas concentraciones de mercurio observadas, pueden ser atribuidas a la minería artesanal de oro, ya que los molineros que se encuentran en las adyacencias del mismo, descargan el material contaminado arrojándolo al río, lo cual favorece su dispersión ^[37]; no obstante que el mercurio se encuentra en su forma metálica, y la temperatura y las condiciones de humedad en la zona sur del país favorecen la oxidación para formar especies de mayor reactividad como Hg^{2+} , el cual tiene un tiempo de residencia en la atmosfera menor, por lo que puede acumularse en las zonas cercanas por medio de la precipitación con el agua de las lluvias. ^[5,6]

Las concentraciones obtenidas para las muestras de sedimentos en este estudio, pueden ser comparados con las concentraciones obtenidas por Carrasquero ^[24] (2003) para muestras de sedimentos tomadas a lo largo de río Yuruari, donde se encontraron concentraciones dentro del intervalo de 350 y 2080 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ con una mediana de 740 $\mu\text{g}/\text{Kg}$. Las altas concentraciones determinadas por Carrasquero se deben a que la mayoría de las muestras fueron tomadas en las cercanías de algunos molinos en El Callao, y a medida que la distancia a estos focos de contaminación va aumentando, la concentración de mercurio va disminuyendo. Por otro lado, Bastos y col. ^[27] (2006), encontraron concentraciones de mercurio que variaban entre 26 y 118 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ en diferentes zonas de la cuenca del río Madeira, en Brasil; atribuyendo estas concentraciones a la reducción de las emisiones de mercurio debidas a la extracción de oro, ya que en la zona hace 15 o 20 años aproximadamente se cesó la actividad minera; sin embargo, los valores obtenidos no difieren significativamente con los reportados en trabajos anteriores de otros autores realizados durante el tiempo que las minas estaban en funcionamiento.

V.4.3 PECES

Se determinó la concentración de mercurio en las muestras de tejidos de peces de 3 familias diferentes, tomadas en el río Yuruarí en las cercanías del pueblo de El Callao, en el estado Bolívar. Los peces recolectados pertenecen a las familias Doradidae, Cichlidae y Loricariidae.

Los peces de la familia Cichlidae tienen una alimentación que depende del lugar geográfico de procedencia, existen cíclidos omnívoros y herbívoros, en libertad generalmente se alimentan de pequeños crustáceos, algas, y pequeños peces. El género se distribuye de forma muy dispersa, desde el sur de Centroamérica a prácticamente toda Sudamérica, Panamá, Venezuela, Brasil, Colombia, Perú, Surinam, Guayana y Guayana Francesa, Argentina e incluso ha sido introducido en ríos y lagos de EE.UU., Australia y Singapur. ^[38]



Figura 19. Imagen de pez de la familia Cichlidae, especie Geophagus. ^[38]

Por otro lado, los peces de la familia Doradidae, son también conocidos como peces gato espinosos o bagres. Su nombre se deriva de la presencia de una serie de placas óseas laterales con espinas centrales curvadas y dirigidas hacia atrás, a manera de sierra, que pueden o no cubrir todo el cuerpo. Son de constitución robusta y poseen fuertes espinas en la aleta dorsal y pectoral que utilizan, al igual que los Loricáridos, como medio de defensa. Los Doradidos tiene

dietas variadas, desde netamente carnívoras (peces e invertebrados), hasta herbívoras (semillas, frutos). [39]



Figura 20. Imagen de pez de la familia Doradidae, especie Platydoras. [39]

Finalmente, la familia Loricariidae es la más numerosa de los siluriformes, con cerca de 600 especies en Centro América y Sur América. Comúnmente se conocen con nombres como "Cuchas", "Corronchos" o "Lapiceros, poseen un habito alimenticio herbívoro. El primer rayo de las aletas pectorales y dorsal, están endurecidos y les sirve de protección contra predadores, además de poseer un sistema de bloqueo de las aletas que les permite fijarse al sustrato en el cual se encuentran. [40]



Figura 21. Imagen de pez de la familia Loricariidae. [40]

Las concentraciones de mercurio en las muestras de peces se muestran en la tabla 17, y se grafican en la figura 22.

Tabla 17. Concentración de Hg en Peces.

Muestra	Familia	Conc. Hg ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	Muestra	Familia	Conc. Hg ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)
F-001	Doradidae	254 \pm 8	F-006	Loricariidae	78 \pm 18
F-002	Loricariidae	67 \pm 10	F-007	Doradidae	438 \pm 29
F-003	Doradidae	574 \pm 20	F-008	Cichlidae	396 \pm 25
F-004	Cichlidae	360 \pm 47	F-009	Loricariidae	95 \pm 24
F-005	Cichlidae	555 \pm 64			

En la figura 22 se puede observar que los valores para las familias de peces Doradidae y Cichlidae se encuentran muy cercanos, aunque algunos valores están por encima del establecido por la agencia de protección ambiental (EPA), el cual es de 500 μg de Hg/Kg de peso fresco ^[13], concentración aceptada para el consumo humano, mientras que los resultados para la familia Loricariidae (muestras F-002, F-006 y F-009) muestran que las concentraciones están muy por debajo del valor permitido.

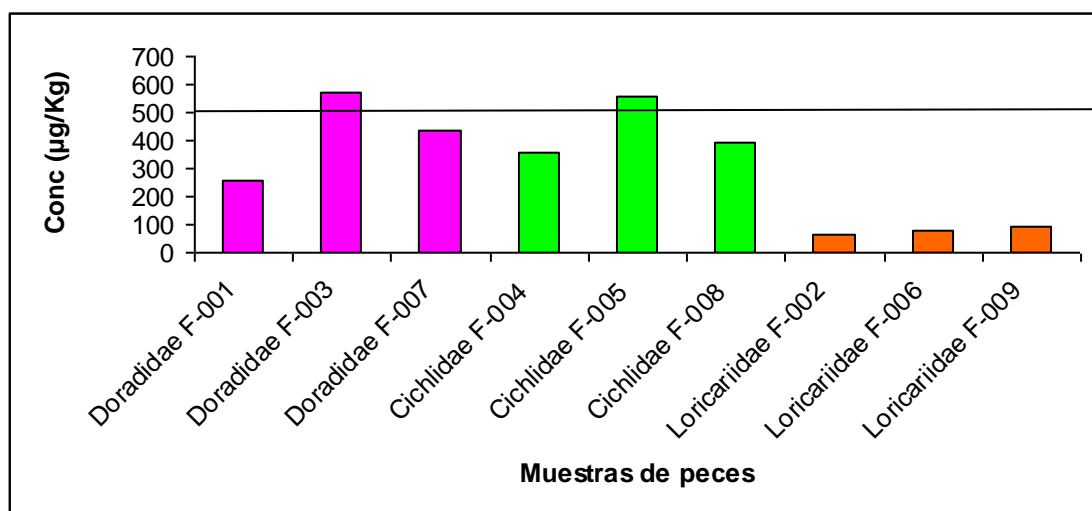


Figura 22. Concentración de mercurio en muestras de peces.

Estos resultados indican que los peces carnívoros y omnívoros analizados contienen una concentración mayor de mercurio que los peces herbívoros, comportamiento debido a que los primeros bioacumulan las concentraciones de mercurio, específicamente metilmercurio, entre los diferentes niveles tróficos. La mediana de las concentraciones de mercurio en las muestras de peces es de 360 $\mu\text{g/Kg}$ con intervalo de 67 y 554 $\mu\text{g/Kg}$. Estos resultados pueden compararse con los obtenidos por Gammons y col. (2006) para muestras de peces recogidas en el lago de Titicaca ^[29], quienes detectaron concentraciones en el intervalo de 60 y 630 $\mu\text{g/Kg}$. Estas concentraciones fueron atribuidas a las cargas mineras que provenían de ríos que desembocaban en el lago. Por otra parte, Castihlos y col. ^[28] (2006) en su investigación en zonas mineras de la Indonesia encontraron concentraciones para peces de 2 diferentes ríos, con un promedio de 580 $\mu\text{g/Kg}$ para el primero y 250 $\mu\text{g/Kg}$ para el segundo, valores muy cercanos a los detectados en este trabajo. Por último, Díaz ^[13] (2005), determinó los niveles de concentración de mercurio en varias especies de peces de la cuenca del bajo Caroní en la región de Guayana, encontrando concentraciones que varían desde 149 a 2329 $\mu\text{g/Kg}$, donde las altas concentraciones fueron atribuidas a contaminación por las actividades mineras que se realizan en la zona.

El porcentaje de humedad se determinó en todas las muestras como una medida de la condición en que se encontraban éstas, observándose resultados dentro del rango normal para tejidos musculares de peces frescos, entre 75 y 79% para las mismas.

CONCLUSIONES

En la optimización de los parámetros para la determinación de las muestras de agua y sedimentos, se logró una señal bien definida con el cambio del flujo de gas y del tiempo de reacción.

Los límites de detección encontrados fueron de 0,004 ng/mL, 0,01 µg/Kg y 0,005 µg/Kg para aguas, sedimentos y peces respectivamente. Estos se encuentran dentro del mismo orden que los reportados por otros autores.

Los resultados de los factores de recuperación del mercurio para las muestras de agua, peces y sedimentos estuvieron dentro del rango aceptado, lo cual indica una buena exactitud de los métodos utilizados.

El 50% de las muestras de agua presentan valores de la concentración de mercurio por encima del valor permitido según las normas COVENIN, y el decreto presidencial del año 2005. De igual manera la concentración de mercurio en las aguas de la red de agua potable en El Callao presenta valores ligeramente superiores a los permitidos por estas normas.

El 61,1% de las muestras de sedimentos presentan valores por encima del valor establecido como criterio de calidad según el Ministerio de Ambiente de Canada.

En el 22,2% de las muestras de peces se encontraron valores de la concentración por encima del valor permitido según la EPA.

Estos resultados indican que el río Yuruari en la zona donde surte agua a la población de El Callao, presenta concentraciones de mercurio en sus aguas, sedimentos y peces que indican una posible contaminación mercurial,

probablemente debida a la actividad minera realizada en la zona y que constituye un riesgo para la población.

RECOMENDACIONES

Realizar estudios con la finalidad de profundizar estos estudios preliminares y establecer con mayor precisión las fuentes, así como la comprensión de los mecanismos de transporte y de bioacumulación del mercurio en la cuenca del río Yuruari.

Estudiar si los aportes de mercurio con la minería artesanal son significativas en comparación con otras fuentes, para ello se podría hacer un estudio con muestreos continuos y periódicos de aguas, sedimentos y peces del río Yuruari y de las aguas subterráneas aledañas durante un año.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Hg.htm>
(Revisado en Agosto).
- [2] Monteagudo M. Evaluación de la contaminación por mercurio en población de mineros artesanales de oro de la comunidad de Santa Filomena- Ayacucho- Perú durante el periodo Agosto 2000- Septiembre 2001. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú. 2003.
- [3] Evaluación Mundial sobre el Mercurio. Publicado por PNUMA. Productos Químicos. Ginebra, Suiza. 2002.
- [4] <http://www.unicartagena.edu.co/mercurio.htm> (Revisado en Agosto).
- [5] Morel, Kraepiel, y Amyot. The Chemical cycle and bioaccumulation of Mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29. (1998) 543–66.
- [6] Martínez, X. El Mercurio como contaminante global. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona, España. 2004.
- [7] http://www.ucm.es/info/crismine/HTML_Almaden/Almaden_contaminacion.htm
(Revisado en Enero).
- [8] Mayasa. Documento Informativo para la Evaluación Mundial del Mercurio. 2002. P. 33.
- [9] Santiago, E. Toxicología del Mercurio. Actuaciones Preventivas en Sanidad Laboral y Ambiental. Jornada Internacional sobre el Impacto Ambiente del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica. Perú. P. 66. (2001).
- [10] <http://lic-tecnologia-ambiental.blogspot.com/2008/04/mercurio-en-peces-y-algas.html> (Revisado en Diciembre)
- [11] Villarejo, A. Ecotoxicología y Acción Toxicológica del Mercurio. Académico de Número de la Real Academia Nacional de Farmacia. P. 25.

- [12] Down, C. Macleod, L. Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish: a literature review. *Water, Air, Soil, Pollution*. 108 (1998)149-187.
- [13] Díaz Rodríguez, D. Contribución al desarrollo de métodos de análisis para la especiación de compuestos mercuriales en tejidos de peces. Magister Thesis, Universidad Central de Venezuela, Venezuela. 2005.
- [14] <http://es.wikipedia.org/wiki/Miner%C3%ADa> (Revisado en Agosto).
- [15] Carrasquero, A. y Melitón, A. Comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes de El Callao, Estado Bolívar, Venezuela. *Interciencia*. 27. (2002)191-194.
- [16] <http://www.monografias.com/trabajos59/hombre-y-ambiente/hombre-y-ambiente2.shtml> (Revisada en Octubre).
- [17] http://www.gobiernoenlinea.gob.ve/venezuela/perfil_geografia6.html (Revisado en Octubre).
- [18] [http://es.wikipedia.org/wiki/El_Callao_\(ciudad\)](http://es.wikipedia.org/wiki/El_Callao_(ciudad)) (Revisado en Octubre).
- [19] <http://commondatastorage.googleapis.com/static.panoramio.com/photos/original/20003465.jpg> (Revisado en Enero).
- [20] Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T. "Principios de Análisis Instrumental". Editorial Mc Graw Hill. 5º Edición. España 2001. P. 239-241.
- [21] <http://www.milestonesrl.com/analytical/products-mercury-determination-dma-80-and-dma-803.html> (Revisado en Mayo).
- [22] AnalytikjenaAG; Manual del espectrofotómetro de fluorescencia atómica con vapor frío, 2004.
- [23] Hylander L. D, Lindvall A. y Gahnberg L. Fish mercury increase in Lago Manso, a new hydroelectric reservoir in tropical Brazil. *Journal of Environmental Management*. (2006). 74-84.

- [24] Carrasquero Durán A. Ciclo Biogeoquímico del Mercurio en la Serranía de Imataca en el Estado Bolívar. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Venezuela. 2003.
- [25] Burger J. y Michael G. Mercury in canned tuna: white versus light and temporal variation. *Environmental Research*. 96 (2004) 239–249.
- [26] Taylor H, Appleton J.D, Lister R, Smith B, Chitamwebwa D, Mkumbo O, Machiwa J.F, Tesha A.L, Beinhoff C. Environmental assessment of mercury contamination from the Rwamagasa artisanal gold mining centre, Geita District, Tanzania. *Science of the Total Environment*. 343 (2005) 111 – 133.
- [27] Bastos W., Oliveira J.P, Cavalcante R., Almeida R., Nascimento E.L, Bernardi J. V., Drude de Lacerda L., Pfeiffer W. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment*. 368 (2006) 344– 351.
- [28] Castilhos Z., Rodrigues-Filho S., Rodrigues A., Villas-Bôas R., Siegel S., Veiga M. y Beinhoff C. Mercury contamination in fish from gold mining areas in Indonesia and human health risk assessment. *Science of the Total Environment*. 368 (2006) 320–325.
- [29] Gammons C., Slotton D., Gerbrandt B., Weight W., Young C., McNearny R., Cámac E., Calderón R. y Tapia H. Mercury concentrations of fish, river water, and sediment in the Río Ramis-Lake Titicaca watershed, Peru. *Science of the Total Environment*. 368 (2006) 637– 648.
- [30] Ullrich S., Ilyushchenkoy M., Tanton T. y Uskov G. Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant Part II: Contamination of the aquatic and terrestrial food chain and potential risks to the local population. *Science of the Total Environment*. 381 (2007) 290–306.
- [31] Abdelouahaba N., Vanier C., Baldwin M., Garceau S., Lucotte M., Mergler D. Ecosystem matters: Fish consumption, mercury intake and exposure among fluvial lake fish-eaters. *Science of the total environment*. 407 (2008) 154 –164.

- [32] Mieiro C., Pacheco M., Pereira M. E., y Duarte A. Mercury distribution in key tissues of fish (*Liza aurata*) inhabiting a contaminated estuary—implications for human and ecosystem health risk assessment. *Journal of Environmental Monitoring*. 11. (2009). 1014-1112.
- [33]http://www.mipunto.com/venezuelavirtual/mapas/mapa_recursos_min.html (Revisado en Noviembre).
- [34] Miller y J.N. Miller. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Prentice Hall, 4º Edición, 2002.
- [35] Decreto presidencial numero 1508,15 de febrero del 2005, P. 32.
- [36] Ikingura J.R, Mutakyahwa M., Kahatano J. Mercury and mining in Africa with special reference to Tanzania. *Water Air Soil Pollute*. 97 (1997) 223– 232.
- [37] Washington State Department of Ecology, *Mercury in Edible Fish Tissue and Sediments from Selected Lakes and Rivers of Washington State*, June 2003, Publication No. 03-03-026.
- [38] <http://www.aquaciclidos.net/magazine/abril407/page1.html> (Revisado Junio).
- [39]<http://www.elacuario.org/pecesOrnamentales/pecesdecolombia/caracteristicasfamiliadoradidae.php> (Revisado Junio).
- [40]<http://www.elacuario.org/pecesOrnamentales/pecesdecolombia/caracteristicasfamiliadoradidae.php> (Revisado Junio).
- [41]http://izt.ciens.ucv.ve/mbucv/peces/Imagenes/MBUCV_Primary%20types/LORICARIIDAE/Aphanotorulus_ammophilus_para (Revisado Junio).

APENDICE

Para la determinación de la concentración de mercurio en las muestras de agua se realizó una curva de calibración con patrones de 50; 70; 100; 500 y 1000 ng/L y la grafica se muestra en la figura 23.

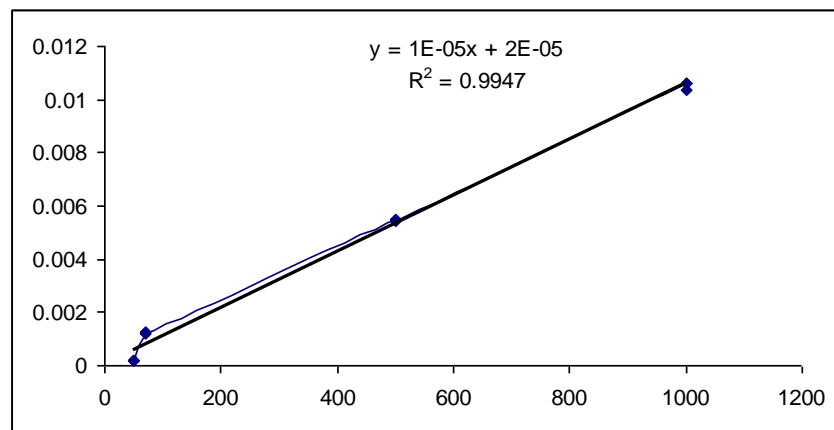


Figura 23. Curva de calibración.

Mientras que para la determinación de mercurio en las muestras de sedimentos se realizó una curva de calibración con patrones de 0,5; 1; 3; 6 y 10 $\mu\text{g/L}$ de Hg y se obtuvo la grafica de la figura 24.

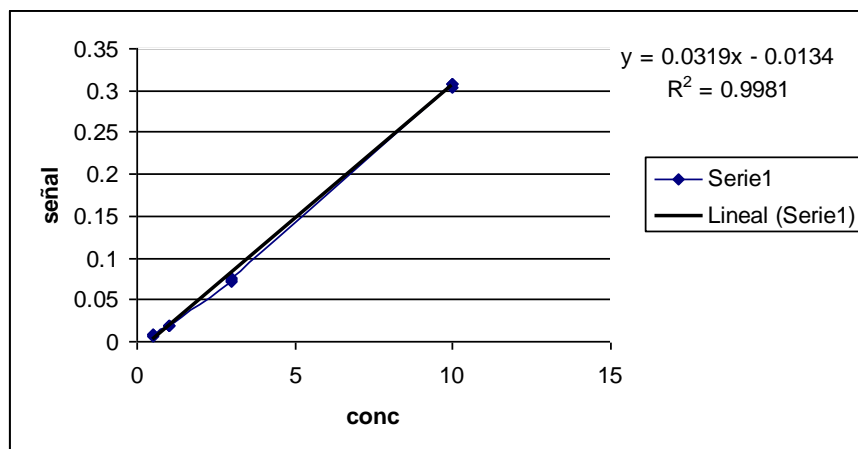


Figura 24. Curva de calibración.

Para calcular la concentración a partir de la curva de calibración de la figura 23, se tiene:

$$\text{Ecuación de la recta: } y = 1e10^{-5}x + 2e10^{-5}$$

Señal obtenida para la replica W-105.2a: 0.009287

Entonces, siendo "x" la concentración de mercurio en la muestra y "y" la señal obtenida se tiene:

$$x = \frac{y - 2e10^{-5}}{1e10^{-5}}$$

Se obtiene $x = \frac{0,009287 - 2e10^{-5}}{1e10^{-5}} = 926,7 \text{ ng/L}$,

pero este valor pertenece a una solución diluida de 25 mL, como fueron tomadas alícuotas de 10 mL, la concentración real de la muestra será:

$$x (10\text{mL}) = \frac{926,7 \text{ ng/L} * 25\text{mL}}{10 \text{ mL}} = 2316,75 \text{ ng/L} * \frac{1 \text{ L}}{1000\text{mL}} = 2,32 \text{ ng/ mL}.$$