

**DETERMINACIÓN DEL MERCURIO EN SUELOS DE BUCARAMANGA,
UTILIZANDO UN PIROLIZADOR ACOPLADO A UN DETECTOR DE MERCURIO
BASADO EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DIFERENCIAL
DE ZEEMAN**

**FABIO ALEXANDER MUÑOZ GUERRERO
JORGE EMERSON DELGADO BOHÓRQUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE CROMATOGRFÍA, CIBIMOL
BUCARAMANGA**

2006

**DETERMINACIÓN DEL MERCURIO EN SUELOS DE BUCARAMANGA,
UTILIZANDO UN PIROLIZADOR ACOPLADO A UN DETECTOR DE MERCURIO
BASADO EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DIFERENCIAL
DE ZEEMAN**

**FABIO ALEXANDER MUÑOZ GUERRERO
JORGE EMERSON DELGADO BOHÓRQUEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito
parcial para optar el título de Químico**

**Directora: Elena E. Stashenko,
Química, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE CROMATOGRFÍA, CIBIMOL
BUCARAMANGA**

2006

LISTA DE ACRÓNIMOS

| | |
|---------------------------------------|--|
| AAS | <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometría de absorción atómica). |
| ACPM | Aceite combustible para motores. |
| AES | <i>Atomic Emission Spectroscopy</i> (Espectroscopía de emisión atómica). |
| AFS | <i>Atomic Fluorescence Spectroscopy</i> (Espectroscopía de fluorescencia atómica). |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedad americana para ensayos y materials). |
| ASV | <i>Anodic Stripping Voltammetry</i> (Voltamperometría de redisolución anódica). |
| a.C. | antes de Nueva Era. |
| ADI | <i>Acceptable Daily Intake</i> (nivel de ingestión diaria aceptable). |
| ADN | Ácido desoxirribonucleico. |
| Ag | Plata. |
| ARN | Ácido ribonucleico. |
| As | Arsénico. |
| Av. | Avenida. |
| B | Bromo. |
| BAL | 2,3-Dimercaptopropanol. |
| Cd | Cadmio. |
| CDMB | Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga. |
| CE | <i>Capillary Electrophoresis</i> (Electroforesis capilar). |
| CH₃Hg⁺ | Metilmercurio. |
| (CH₃)₂Hg | Dimetilmercurio. |

| | |
|----------------------|--|
| CIBIMOL | Centro de Investigación en Biomoléculas. |
| Cl | Cloro. |
| Co | Cobalto. |
| COMND | Compuestos orgánicos de mercurio no dissociables. |
| Cra | Carrera. |
| CTQ | Centro Toxicológico de Québec. |
| Cu | Cobre. |
| CVAAS | <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectroscopía de absorción atómica de vapor frío). |
| CVAFS | <i>Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry</i> (Espectroscopía de fluorescencia atómica de vapor frío). |
| DL | <i>Detection Limit</i> (Límite de detección). |
| DMPS | 2,3-Dimercaptopropano-1-sulfonato de sodio. |
| DOC | Carbono orgánico disuelto. |
| e⁻ | Electrón. |
| E_a | Error absoluto. |
| ECD | <i>Electron Capture Detector</i> (Detector de captura de electrones). |
| EDTA | Ácido etilendiaminotetraacético. |
| EE.UU. | Estados Unidos. |
| e.g. | Por ejemplo. |
| EPA | <i>U.S. Environmental Protection Agency</i> (Agencia para la protección ambiental de los Estados Unidos). |
| E_r | Error relativo. |
| FDA | <i>The Food and Drug Administration</i> (Administración para las drogas y los alimentos). |
| Fe | Hierro. |
| FPXRF | <i>Field Portable X-ray Fluorescence</i> (Fluorescencia de rayos X para mediciones de campo). |
| GC | <i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases). |

| | |
|------------------------------------|---|
| GHS | Glutación. |
| HCl | Ácido clorhídrico. |
| HNO₃ | Ácido nítrico. |
| H₂SO₄ | Ácido sulfúrico. |
| Hg | Mercurio. |
| HgO | Óxido de mercurio. |
| HgS | Cinabrio (sulfuro de mercurio). |
| Hg(OH)₂ | Hidróxido de mercurio. |
| ICP | <i>Inductively–Coupled Plasma</i> (Plasma acoplado inductivamente). |
| K_d | Coeficiente de partición del sedimento o del suelo sobre el agua. |
| MAO | Monoaminoxidasa. |
| mg/kg | Miligramos por kilogramo. |
| min | Minutos. |
| Minsalud | Ministerio de Salud. |
| Mn | Magnesio. |
| Mo | Molibdeno. |
| MO | Materia orgánica. |
| MS | <i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas). |
| Na | Sodio. |
| Ni | Níquel. |
| OMS | Organización Mundial de la Salud. |
| Pb | Plomo. |
| PMA | Acetato de fenilmercurio. |
| ppb | Partes por billón. |
| ppm | Partes por millón. |
| ppt | Partes por trillón. |
| RfD | <i>Reference Dose</i> (Dosis de referencia). |
| RSD | <i>Relative Standard Deviation</i> (Desviación estándar) |

| | |
|-------------------------------------|--|
| | relativa). |
| SD | <i>Standard Deviation</i> (Desviación estándar del método). |
| -SH | Grupo sulfhidrilo. |
| Si | Silicio. |
| Se | Selenio. |
| SO₂ | Óxido de azufre. |
| Sn | Estaño. |
| SW | <i>Solid Waste</i> (Desechos sólidos). |
| TD | <i>Thermal decomposition</i> (Descomposición térmica). |
| TLV | <i>Threshold limit values</i> (Valores límites de umbral). |
| X-Hg-SR y Hg(SR₂) | Mercapéptidos. |
| ZAAS-HFM | <i>Zeeman Atomic Absorption Spectrometry–High Frequency Modulator</i> (Espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman, usando modulación de alta frecuencia). |
| Zn | Zinc. |

TABLA DE CONTENIDO

| | pág |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 22 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 29 |
| 1.1. HISTORIA DEL MERCURIO | 29 |
| 1.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS | 32 |
| 1.3. CICLO DEL MERCURIO | 34 |
| 1.4. VÍAS DE INGRESO DEL CONTAMINANTE | 36 |
| 1.4.1. El mercurio en la atmósfera. | 36 |
| 1.4.2. El mercurio en suelos. | 39 |
| 1.4.3. El mercurio en aguas terrestres. | 40 |
| 1.5. PRODUCCIÓN DEL MERCURIO | 41 |
| 1.5.1. Producción primaria del mercurio. | 41 |
| 1.5.2. Producción secundaria del mercurio. | 42 |
| 1.6. USOS DEL MERCURIO | 43 |
| 1.6.1. Industrias cloro-álcali con cátodo de mercurio. | 43 |
| 1.6.2. Baterías de mercurio. | 46 |
| 1.6.3. Medicina. | 46 |
| 1.6.4. Pinturas. | 47 |
| 1.6.5. Industria eléctrica. | 49 |
| 1.6.6. Amalgamas dentales. | 49 |
| 1.7. FUENTES DEL MERCURIO | 50 |
| 1.7.1. Fuentes naturales. | 50 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 1.7.1.1. | Origen volcánico. | 51 |
| 1.7.1.2. | Quema de bosques. | 51 |
| 1.7.1.3. | Emanaciones oceánicas. | 52 |
| 1.7.2. | Fuentes antropogénicas. | 52 |
| 1.7.2.1. | Fuentes puntuales. | 53 |
| 1.8. | ANTECEDENTES DE CONTAMINACIÓN POR MERCURIO | 58 |
| 1.9. | EL SUELO Y SUS COMPONENTES | 59 |
| 1.9.1. | Dinámica de los metales pesados en el suelo. | 61 |
| 1.9.2. | Factores del suelo que afectan su acumulación y disponibilidad. | 62 |
| 1.9.3. | Propiedades del mercurio en el suelo. | 65 |
| 1.9.3.1. | Los mecanismos de metilación del mercurio. | 67 |
| 1.9.4. | Especiación de mercurio en suelos y sedimentos. | 69 |
| 1.10. | EFFECTOS TÓXICOS DEL MERCURIO | 71 |
| 1.10.1. | Toxicocinética. | 71 |
| 1.10.1.1. | Absorción. | 71 |
| 1.10.1.2. | Transporte y distribución. | 76 |
| 1.10.2. | Fisiopatología. | 79 |
| 1.10.2.1. | Acción sobre sistemas enzimáticos. | 79 |
| 1.10.2.2. | Acción en la inducción de la metalotioneína. | 80 |
| 1.10.2.3. | Acción sobre reacciones inmunitarias. | 81 |
| 1.10.2.4. | Acción sobre los ácidos desoxirribonucleícos. | 81 |
| 1.10.2.5. | Acción sobre las membranas. | 81 |
| 1.10.3. | Biotransformaciones. | 82 |
| 1.10.4. | Modelo toxicocinético de eliminación. | 85 |
| 1.10.5. | Factores que modifican la toxicidad. | 88 |
| 1.10.6. | Tratamiento. Compuestos fijadores del mercurio. | 90 |
| 1.10.7. | Diagnóstico. | 94 |
| 1.11. | NORMATIVIDAD AMBIENTAL | 95 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1.12. | ESTADO DEL ARTE | 96 |
| 1.12.1. | Detección e identificación de mercurio. | 97 |
| 1.12.2. | Determinación de mercurio como constituyente principal. | 97 |
| 1.12.2.1. | Métodos gravimétricos. | 97 |
| 1.12.2.2. | Métodos volumétricos. | 98 |
| 1.12.3. | Determinación de mercurio en cantidades de trazas. | 99 |
| 1.12.4. | Métodos instrumentales modernos para la determinación de mercurio. | 99 |
| 1.12.5. | Nuevas tecnologías para el análisis. | 102 |
| 1.13. | ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA RA-915 ⁺ CON ADITAMENTO RP-91C PARA ANÁLISIS DE MUESTRAS SÓLIDAS | 104 |
| 1.13.1. | Atomizador. | 104 |
| 1.13.2. | Analizador. | 105 |
| 2. | PARTE EXPERIMENTAL | 108 |
| 2.1. | REACTIVOS | 108 |
| 2.2. | INSTRUMENTACIÓN | 109 |
| 2.3. | CALIBRACIÓN DEL MÉTODO | 110 |
| 2.3.1. | Analizador de mercurio RA-915 ⁺ . | 110 |
| 2.3.2. | Acoplamiento RA-915 ⁺ /RP-91C. | 110 |
| 2.3.2.1. | Determinación del coeficiente de calibración A. | 114 |
| 2.3.2.2. | Preparación de los patrones diluidos de suelos a partir de patrones certificados. | 114 |
| 2.4. | COMPARACIÓN INTER-MÉTODOS | 115 |
| 2.5. | ENSAYOS PRELIMINARES EN LOS SUELOS | 116 |
| 2.5.1. | Establecimiento de la profundidad de muestreo. | 116 |
| 2.5.2. | Efecto del calentamiento de los suelos sobre la concentración de mercurio. | 117 |
| 2.6. | LUGARES Y ESTRATEGIA PARA EL MUESTREO DE LOS SUELOS | 117 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 2.7. | ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE SUELO | 120 |
| 2.8. | CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS SUELOS | 122 |
| 2.8.1. | Determinación del contenido de humedad de los suelos. | 122 |
| 2.8.2. | Determinación del contenido de la materia orgánica de los suelos. | 122 |
| 2.8.3. | Determinación del pH de los suelos. | 123 |
| 2.9. | MEDICIONES DEL MERCURIO EN EL AMBIENTE Y EN DIFERENTES FUENTES DE EMISIÓN | 124 |
| 2.9.1. | Monitoreo de la concentración de mercurio en el aire del área metropolitana de Bucaramanga. | 124 |
| 2.9.2. | Monitoreo de mercurio en el aire de algunos parques del área metropolitana de Bucaramanga. | 127 |
| 2.9.3. | Monitoreo de mercurio en el gas natural de la cocina de un restaurante universitario. | 128 |
| 2.9.4. | Monitoreo de mercurio en el humo de combustión de un vehículo. | 128 |
| 3. | DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS | 129 |
| 3.1. | PARÁMETROS ANALÍTICOS DEL ANALIZADOR DE MERCURIO RA-915 ⁺ | 129 |
| 3.2. | PARÁMETROS ANALÍTICOS DEL ACOPLAMIENTO RA-915 ⁺ /RP-91C | 132 |
| 3.2.1. | Dependencia del coeficiente de calibración A con el tiempo de calentamiento de la unidad adjunta RP-91C. | 132 |
| 3.2.2. | Curvas de calibración. | 134 |
| 3.3. | COMPARACIÓN INTER-MÉTODOS | 140 |
| 3.4. | ENSAYOS PRELIMINARES | 143 |
| 3.4.1. | Profundidad de muestreo y efecto del calentamiento (temperatura) sobre la concentración de mercurio en los suelos. | 143 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.5. | CONTENIDO DE MERCURIO EN LOS SUELOS DE LOS PARQUES Y/O ZONAS VERDES DE BUCARAMANGA | 146 |
| 3.6. | PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS SUELOS ANALIZADOS | 154 |
| 3.6.1. | Correlación entre el contenido del mercurio y las características químicas de los suelos. | 154 |
| 3.7. | CONCENTRACIÓN DEL MERCURIO EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE BUCARAMANGA | 166 |
| 3.8. | MERCURIO EMITIDO POR LA COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL | 169 |
| 3.9. | EMISIONES DEL MERCURIO AL AMBIENTE DE LA CIUDAD, POR PARTE DE AUTOMOTORES | 170 |
| 4. | CONCLUSIONES | 172 |
| 5. | RECOMENDACIONES | 176 |
| | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 177 |
| | ANEXOS | 204 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|--|------|
| Tabla 1. Estudios realizados sobre la determinación de metales pesados en suelos urbanos de diferentes sitios en el mundo, entre 1979 y 2002. | 24 |
| Tabla 2. Producción del mercurio a nivel mundial. | 31 |
| Tabla 3. Reacciones del mercurio que ocurren en la atmósfera. | 38 |
| Tabla 4. Distribución del contenido corporal del mercurio. | 78 |
| Tabla 5. Vida media biológica para distintas formas del mercurio. | 87 |
| Tabla 6. Ensayos de color para la detección del mercurio. | 98 |
| Tabla 7. Métodos EPA para el análisis del mercurio en matrices sólidas o extractos acuosos del suelo. | 101 |
| Tabla 8. Concentración del mercurio en los patrones certificados de suelos y en los patrones de suelos preparados por dilución. | 113 |
| Tabla 9. Lugares seleccionados de la ciudad de Bucaramanga para la determinación del mercurio en sus suelos y su clasificación por zonas. | 118 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 10. Descripción de los parámetros de medición utilizados en el acoplamiento RA-915 ⁺ /RP-91C para el análisis de suelos. | 121 |
| Tabla 11. Descripción de los parámetros de medición del analizador de mercurio RA-915 ⁺ , utilizados para el análisis de aire. | 125 |
| Tabla 12. Valores determinados para los parámetros analíticos del analizador RA-915 ⁺ y parámetros de operación empleados. | 129 |
| Tabla 13. Valores determinados para los parámetros analíticos del acoplamiento RA-915 ⁺ /RP-91C y algunos parámetros de operación empleados. | 136 |
| Tabla 14. Comparación de los resultados obtenidos del análisis de cuatro patrones certificados de suelo empleando el acoplamiento RA-915 ⁺ /RP-91C y el método HG-AAS, con base en la precisión y la exactitud de las mediciones. | 141 |
| Tabla 15. Contenido del mercurio en los suelos analizados en la ciudad de Bucaramanga. | 147 |
| Tabla 16. Concentraciones del mercurio en suelos no contaminados, reportadas a nivel mundial. | 150 |
| Tabla 17. Concentración del mercurio presente en el aire de algunos parques de Bucaramanga. | 153 |
| Tabla 18. Propiedades químicas de los suelos analizados. | 155 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|--|------|
| Figura 1. Representación esquemática del ciclo del Hg. | 34 |
| Figura 2. Reacciones del proceso de obtención del mercurio a partir del mineral (cinabrio). | 42 |
| Figura 3. Representación de los usos del mercurio y la estimativa de su lanzamiento al medio ambiente. | 44 |
| Figura 4. Proceso de cátodo de mercurio. | 45 |
| Figura 5. Reacciones que ocurren en la celda de una batería de mercurio. | 46 |
| Figura 6. Mercuriclorofenoxiacetato de sodio (Novasuro). <chem>CC(=O)OC1=CC=C(C=C1)OC2=CC=CC=C2[Hg]Cl</chem> | 47 |
| Figura 7. Mercurio cromo (hidroximercuridibromofluoresceína). <chem>[Hg]BrOCC1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2</chem> | 47 |
| Figura 8. Acetato de fenilmercurio (PMA). <chem>CC(=O)OC1=CC=C(C=C1)[Hg]</chem> | 48 |
| Figura 9. Reacciones de obtención del cloruro de vinilo y del acetaldehído. | 48 |
| Figura 10. Transformaciones biológicas y químicas del mercurio en el suelo. | 66 |
| Figura 11. Mecanismo de metilación del mercurio, relacionado con la metilcobalamina. | 68 |

| | |
|--|-----|
| Figura 12. Compuestos presentes en las sustancias húmicas: (a) Ácido fúlvico; y (b) Ácido húmico. | 70 |
| Figura 13. Absorción por inhalación del vapor de mercurio y del mercurio orgánico. | 72 |
| Figura 14. Mecanismo de inhibición de la enzima MAO, por parte del mercurio. | 80 |
| Figura 15. Complejo GSH-Hg-GSH. | 83 |
| Figura 16. Reacción del BAL con el ion mercúrico. | 91 |
| Figura 17. Reacción del mercurio con el DMPS. | 92 |
| Figura 18. Estructura del Ácido 2,3-dimercaptosuccínico (DMSA). | 92 |
| Figura 19. D-Penicilamina (Ácido 2-amino-3-mercapto-3-metilbutanóico). | 93 |
| Figura 20. Principio físico de operación del analizador RA-915 ⁺ . | 106 |
| Figura 21. Analizador de mercurio RA-915 ⁺ con la unidad adjunta RP-91C (pirolizador). | 111 |
| Figura 22. Esquema general del analizador RA-915 ⁺ . | 112 |
| Figura 23. Estrategia utilizada para el muestreo de suelos. | 119 |
| Figura 24. Recorrido realizado para la medición del mercurio en el aire en | |

| | |
|--|-----|
| el área metropolitana de Bucaramanga. | 126 |
| Figura 25. Dependencia del límite de detección (DL) del analizador RA-915 ⁺ con el tiempo de adquisición de datos promedio t_{prom} . | 130 |
| Figura 26. Perfiles del ruido de fondo del analizador RA-915 ⁺ , observados durante 60 seg, para un tiempo t_{prom} igual a: a. 1 s; b. 2 s; c. 4 s y d. 8 s. | 131 |
| Figura 27. Dependencia del coeficiente de calibración A con el tiempo de calentamiento de la unidad adjunta RP-91C (pirolizador). | 133 |
| Figura 28. Curvas de calibración obtenidas a partir de patrones certificados de suelos, manteniendo constante la cantidad de muestra en cada una de ellas, a saber: a. 10 mg; b. 20 mg; c. 50 mg; d. 100 mg; e. 200 mg y f. 300 mg. | 135 |
| Figura 29. Variación de la RSD de cada uno de los datos utilizados en la construcción de las respectivas curvas de calibración, a saber: a. 10 mg; b. 20 mg; c. 50 mg; d. 100 mg; e. 200 mg y f. 300 mg. | 138 |
| Figura 30. Correlación entre los resultados obtenidos por el acoplamiento RA-915 ⁺ /RP-91C y el método HG-AAS para el análisis de cuatro patrones certificados de suelo. | 143 |
| Figura 31. (a) Selección de la profundidad de muestreo y (b) efecto del secado o calentamiento de los suelos, sobre la concentración de mercurio en los mismos. | 144 |
| Figura 32. Concentraciones de Hg determinadas en los suelos de diferentes parques y zonas verdes de Bucaramanga. | 149 |

| | |
|--|-----|
| Figura 33. Distribución de mercurio por zonas en la ciudad de Bucaramanga. | 151 |
| Figura 34. Contenido de mercurio de los suelos analizados en función del (a) pH y (b) del contenido de materia orgánica. | 156 |
| Figura 35. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración del mercurio en los parques ubicados en la zona Norte de la ciudad. | 158 |
| Figura 36. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Centro de la ciudad. | 159 |
| Figura 37. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Floridablanca. | 160 |
| Figura 38. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Girón y Piedecuesta. | 161 |
| Figura 39. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Sur. | 162 |
| Figura 40. Perfil de distribución del mercurio en el aire de la ciudad de Bucaramanga. | 167 |
| Figura 41. Perfil del mercurio emitido al ambiente por la combustión de la gasolina de un vehículo de servicio público. | 170 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág. |
|---|------|
| ANEXO A. Generalidades del mercurio. | 205 |
| ANEXO B. Distribución geográfica de la concentración del mercurio en los suelos de parques y/o zonas verdes del área metropolitana de Bucaramanga. | 208 |

TÍTULO: DETERMINACIÓN DEL MERCURIO EN SUELOS DE BUCARAMANGA, UTILIZANDO UN PIROLIZADOR ACOPLADO A UN DETECTOR DE MERCURIO, BASADO EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DIFERENCIAL DE ZEEMAN.*

MUÑOZ, F.A. y DELGADO, J.E.**

Palabras claves: Mercurio, suelos urbanos, pirólisis, espectrómetro de absorción atómica diferencial de Zeeman RA-915+.

Descripción:

Una forma muy eficiente de hacer el seguimiento a la contaminación ambiental de un lugar es la determinación de metales pesados en los suelos urbanos. En el presente estudio se determinaron los contenidos de mercurio en 26 muestras superficiales de suelos recolectadas a partir de algunas áreas verdes y parques de la ciudad de Bucaramanga (Santander, Colombia), con el fin de observar la distribución del metal en el ambiente urbano e identificar posibles fuentes de contaminación. Para las mediciones se utilizó un espectrómetro de absorción atómica diferencial de Zeeman (analizador de mercurio RA-915⁺) acoplado a un dispositivo de pirólisis (unidad RP-91C).

El rango de concentraciones del mercurio en los suelos analizados estuvo entre 0,042 y 0,27 mg/kg (de suelo seco). Algunos parámetros fisicoquímicos de los suelos (pH y contenido de materia orgánica) fueron determinados para observar su influencia sobre la concentración del mercurio. El mapa de la distribución geográfica de los niveles de mercurio en los suelos de Bucaramanga mostró que las zonas Norte y Centro presentaron los contenidos más altos de este metal en toda el área metropolitana, debido a emisiones vehiculares e industriales, principalmente. Esto fue corroborado por medio del monitoreo de la concentración del mercurio en el aire de la ciudad.

El rendimiento del método fue validado por comparación con el método de absorción atómica con generador de hidruros (HG-AAS), observando muy buenas concordancias entre estos dos métodos en el rango de concentraciones del mercurio en que fueron experimentados.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Dra. Elena Stashenko.

TITLE: DETERMINATION OF MERCURY IN BUCARAMANGA SOILS, USING A
PYROLYZER COUPLED TO MERCURY DETECTOR, BASED ON ZEEMAN
ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY.*

MUÑOZ, F.A. y DELGADO, J.E.**

Keywords: Mercury, urban soils, pyrolysis, Zeeman Atomic Absorption Spectrometer RA-915+.

Description:

A very efficient way of keeping track of environmental contamination of a certain place is to determine the existence of heavy metals in its urban soils. In this work the content of mercury on 26 topsoils samples collected from green areas and parks in the city of Bucaramanga (Santander, Colombia) was determined, with the purpose of observing the distribution of this metal in the urban environment and identifying possible contamination sources.

The value of mercury concentration in the soils analyzed range from 0.042 to 0.27 mg/Kg (of dry soil). Some of the chemical physics parameters of the soil (pH and organic matter content) were determined to observe their influence over mercury concentration. The geographic distribution map of mercury levels in the soils of Bucaramanga showed that northern and central regions had the highest content of this metal in the whole metropolitan area, mainly due to vehicle and industrial emissions. This was confirmed by monitoring mercury concentrations in the air of the city.

The performance of the method was validated by comparison with the hydrides generator atomic absorption spectroscopy (HG-AAS) method, observing very good concordance between these two methods within the mercury concentration range that were experienced.

* Grade Thesis.

** Faculty of Sciences, School of Chemistry, Dr. Elena Stashenko.

INTRODUCCIÓN

El mercurio es un metal pesado no esencial para los seres vivos y altamente tóxico [34, 46, 87, 95]. Se considera como contaminante ambiental debido a la facilidad con que éste es transportado en la atmósfera por grandes distancias, lejos de su fuente de emisión [234], siendo el Hg (0) la forma principal del mercurio encontrada en el aire (> 95%) [198]. Alrededor del 50-75% del total de las emisiones globales de mercurio (6000-7500 ton/año) corresponde a actividades antropogénicas [161, 198, 234]. Después de ser transportado en la atmósfera, el mercurio emitido retorna a la superficie de la Tierra por tres vías principales, las cuales se denominan deposición húmeda y seca de Hg (II) y Hg (0), respectivamente, y la deposición de mercurio particulado [26, 132, 198], ingresando más del 90% de éste al ecosistema terrestre, donde el suelo es su más grande “recipiente” [195, 234]. Se ha reportado que menos del 5% del mercurio total depositado, tanto por vía húmeda como seca, se encuentra en la forma de monometil mercurio (CH_3Hg^+), y se considera, que el mercurio restante que es adsorbido en la superficie del suelo, se encuentra principalmente como Hg (0), en una cantidad desconocida pero que contribuye significativamente a la deposición total de mercurio. Es importante resaltar que algunas especies del mercurio pueden ser reemitidas a la atmósfera de acuerdo con su volatilidad o codestiladas con la evaporación del agua del suelo [especialmente, Hg (0) y CH_3Hg^+] [198]. Una vez el mercurio es introducido en el suelo, éste puede sufrir diferentes procesos de transformaciones biológicas y químicas, tales como oxidación del Hg (0), reducción del Hg (II) o metilación, dependiendo del pH del suelo, la temperatura y el contenido húmico del suelo [26]. Ésto se debe a la actividad de microorganismos o por la interacción de los compuestos de mercurio con otros componentes del suelo [198]. Por ejemplo, se ha demostrado que los

ácidos húmicos juegan un papel importante en la fijación del mercurio (sin embargo, el transporte del Hg en suelos y sedimentos está controlado por los ácidos fúlvicos, los cuales lo fijan predominantemente) [198].

La determinación y cuantificación de metales pesados en los suelos urbanos ha mostrado ser una forma muy eficiente para hacer el seguimiento a la contaminación ambiental de un lugar [195]. Los suelos urbanos son aquellos que se encuentran formando parte, principalmente, de jardines públicos y parques en las diferentes ciudades. Estos suelos presentan características físicas especiales, tales como superficies impredecibles y estructura pobre (capas duras de suelo debajo de la superficie, agua estancada y erosión); además, allí se encuentran altas concentraciones de elementos traza, especialmente, metales pesados, provenientes de una gran variedad de fuentes que incluyen polvo y desechos industriales, emisiones de vehículos, quemado de aceites combustibles, desechos generados por la quema del carbón y muchas otras actividades realizadas por el hombre [25, 155, 195]. Cuando estas zonas verdes están sometidas a niveles de contaminación elevados, pueden representar un riesgo muy grande para la salud, ya que la inhalación o ingestión del polvo proveniente de sus suelos por parte de las personas que frecuentan estos lugares, particularmente niños, puede generar intoxicaciones [195].

En los últimos 30 años se han generado, en diferentes lugares del mundo, una gran cantidad de datos relacionados con el análisis de suelos urbanos, principalmente, en Europa y Asia (Véase **Tabla 1**). Pese a esto, las concentraciones de algunos elementos tóxicos, e.g. el mercurio, continúan aún muy poco documentadas. Con respecto a los países de América Latina, incluida Colombia, la información disponible acerca de este tema es mínima, y en lo que se refiere al mercurio, nula. Lo mencionado anteriormente generó el particular interés nuestro en realizar la primera investigación de este tipo en Bucaramanga, la cual,

Tabla 1. Estudios realizados sobre la determinación de metales pesados en suelos urbanos de diferentes sitios en el mundo, entre 1979 y 2002.

| Ciudad y/o país | Metales Analizados | | | | | | | | | | |
|---------------------|--------------------|----|----|----|----|----|----|----|---|----|----|
| | Hg | Pb | Zn | Cu | Cd | Cr | Co | Ni | V | Sb | Mn |
| Roma | | X | | | X | | | | | | |
| Pittsburg | X | X | | | X | | | | | | |
| Boston | | X | | | | | | | | | |
| Varsovia | | X | X | X | X | X | X | X | | | X |
| Hamburgo | | X | X | X | X | | X | X | | | X |
| Alcalá de Henares | X | X | X | | X | X | | X | X | | X |
| Salamanca | | X | | | X | | | | | | |
| Coruña | | X | X | X | X | X | X | X | | X | |
| Madrid central | | X | | | | | | | | | |
| Madrid | | X | X | X | | X | X | X | X | | X |
| Bangkok | | X | X | X | X | X | | X | | | X |
| Aberdeen | | X | X | X | | X | X | X | | | X |
| Birmingham | | X | | | | | | | | | |
| Glasgow | | X | X | X | X | | | | | | |
| Central London | | X | | | | | | | | | |
| Greater London | | X | | | | | | | | | |
| Outer London | | X | | | | | | | | | |
| Suburbio de Londres | | X | X | X | X | | | | | | |
| Londres | | X | X | X | X | | | | | | |
| Hong Kong | | X | X | X | X | | | | | | |
| Manila | | X | X | X | X | X | | X | | | X |
| Palermo (Sicilia) | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |

Tomado de: SALVAGIO D., ANGELONE M., BELLANCA A. and *et. al.* Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italia. *The Science of the Total Environment*, **2002**; 300: 229-243; GRANERO S. and DOMINGO J.L.. Levels of metals in soils of Alcalá de Henares, Spain: Human health risks. *Environment International*, **2002**; 28: 159–164.

a pesar de ser una ciudad poco industrializada, ha introducido tecnologías y procesos que actúan como fuentes de emisión de mercurio. Entre los más

importantes están la combustión de la gasolina (en los vehículos) y del gas natural, las lámparas de mercurio de alta y baja presión, que son partidas en los depósitos de basura domésticos e industriales, las industrias que fabrican algunos materiales de construcción (e.g. el cemento) y la minería.

Hasta hace varios años, se sugería que las contribuciones antropogénicas al mercurio global en el ambiente eran muy bajas, a pesar de la estimación increíblemente alta del nivel natural de fondo de este elemento. Ésto se debió a determinaciones erróneas que no consideraban la facilidad con que se presenta la contaminación “cruzada” en este caso y, además, que en ese tiempo no se contaba con instrumentación lo suficientemente sensible para medir el mercurio en suelo, agua y aire **[113]**. Lo anterior, generó el desarrollo de nuevas técnicas que implicaran menor tratamiento de las muestras y métodos de detección del mercurio selectivos y más sensibles **[34, 208, 224]**.

En la literatura se encuentran descritos varios métodos clásicos para la detección de mercurio en matrices sólidas **[108, 210, 224-228]**. Los métodos instrumentales pueden ser clasificados en dos grupos grandes. Uno de ellos son los denominados métodos espectrocópicos **[15, 110]**, caracterizados por sus límites de detección bajos y por requerir instrumentación costosa; además, estos métodos no pueden ser utilizados para realizar mediciones en campo (generalmente) **[34, 110]**. El segundo grupo corresponde a los métodos electroquímicos, los cuales presentan límites de detección altos y su instrumentación es mucho más económica, comparada con la del primer grupo **[34]**. En los procedimientos desarrollados por estos dos grupos de métodos se introduce una etapa de tratamiento químico a las diferentes muestras, previo a su análisis, con el fin de liberar el mercurio de la matriz y disolverlo en la fase acuosa **[108, 210, 227, 228]**, ésto los hace bastante tediosos y complicados.

La utilización de métodos térmicos acoplados a los sistemas de detección, surge como una alternativa a este problema, principalmente, para el análisis de muestras sólidas. Uno de estos métodos es la pirólisis, que consiste en la descomposición térmica de los compuestos de mercurio, por el calentamiento de la muestra a altas temperaturas (800 °C), liberando así el mercurio en su forma metálica, Hg (0) [25, 29, 30], para su posterior detección por los métodos espectroscópicos. De esta manera, se pueden hacer determinaciones de mercurio en matrices de composición compleja, tales como suelos, rocas, sangre, cabello, productos alimenticios, productos del petróleo, etc. [30, 204].

En el presente trabajo se determinó la cantidad de mercurio presente en 25 muestras de suelos superficiales, tomadas en diferentes puntos del área metropolitana de la ciudad de Bucaramanga (Véase **Anexo A**), durante el mes de noviembre del año 2004 (verano). Para realizar estas mediciones, se utilizó un analizador de mercurio RA-915⁺ (Lumex, San Petersburgo, Rusia), basado en espectroscopía de absorción atómica sin llama diferencial de Zeeman, con modulación de alta frecuencia de la polarización de la luz (AAS-HFM) [80, 201], acoplado a un aditamento de descomposición térmica, pirolizador RA-91C (Lumex, San Petersburgo, Rusia), cuyo método fue implementado y, además, validado por comparación con la técnica de absorción atómica con generador de hidruros; los datos obtenidos permitieron observar la distribución del mercurio en los suelos de la ciudad y discutir si las fuentes de emisión identificadas allí influyen de manera importante en su ambiente. El grado de contaminación de los suelos analizados fue establecido por comparación de los datos obtenidos con las concentraciones de mercurio reportadas para suelos naturales (no contaminados) a nivel mundial, ya que en Colombia no se cuenta con reportes de este tipo [48, 79] y, mucho menos con una normatividad ambiental, que haga referencia a los niveles máximos permisibles de este metal en los suelos, tanto urbanos como agrícolas.

En este estudio, se comprobaron también ciertas relaciones de dependencia entre la concentración de mercurio y algunas características físicas del suelo, tales como la acidez (pH) y el contenido de materia orgánica, que se encuentran descritas en la literatura [198], así como también la relación entre la cantidad de mercurio y la antigüedad de los suelos analizados.

Finalmente, se llevó a cabo el monitoreo directo del mercurio presente en la atmósfera (aire) de la ciudad, utilizando el analizador de mercurio RA-915⁺ (Lumex, San Petersburgo, Rusia), conectado a un computador personal portátil. Las mediciones fueron realizadas desde un vehículo en movimiento. Este monitoreo, permitió identificar las zonas que presentaban las concentraciones más altas del mercurio en el ambiente, sugerir su posible fuente de emisión (de acuerdo con la ubicación) y establecer una relación entre los reportes generados a partir del monitoreo de mercurio en aire y la concentración de este metal en los suelos analizados.

Los resultados parciales de este trabajo fueron presentados en el XIII Congreso Colombiano de Química, realizado en Cartagena, Colombia, del 15 al 17 de octubre del año 2004.

La presente investigación fue completamente financiada por el Laboratorio de Cromatografía, adscrito al Centro de Investigación en Biomoléculas (CIBIMOL) de la Universidad Industrial de Santander, con el propósito adicional de contribuir a los escasos trabajos desarrollados en América Latina relacionados con la determinación y cuantificación del mercurio en suelos urbanos.

El presente texto está dividido en cinco partes principales. La primera de ellas, el marco teórico, comprende las generalidades del mercurio (historia, propiedades físicas y químicas, ciclo, fuentes, normatividad ambiental, estado del arte, entre otras). En el siguiente capítulo, se describe de manera detallada la parte

experimental de este trabajo, la cual incluyó la calibración y la validación del método, los análisis de los suelos y su caracterización química, y algunas mediciones del mercurio en el ambiente y en diferentes fuentes de emisión. Posteriormente, se presenta la discusión de los resultados obtenidos (capítulo 3) y, por último, se exponen las conclusiones y recomendaciones que este trabajo arrojó durante su desarrollo. El material bibliográfico consultado se encuentra organizado al final del texto.

1. MARCO TEÓRICO

El mercurio es el único metal que se encuentra en estado líquido a la temperatura ambiente. Por debajo de su punto de fusión es un sólido blanco y por encima de su punto de ebullición es un vapor incoloro. Para evitar confusiones con idénticos nombres (metal, planeta y dioses) los griegos llamaron al metal "*hidrargiro*", palabra introducida por Aristóteles o por Teofrasto, que significa plata líquida y los romanos, concretamente Dioscórides, latinizaron esta palabra en "*hydrargyrum*", que quiere decir "plata viva". De esta denominación proceden el símbolo "Hg" del mercurio y el sustantivo "hidrargirismo", intoxicación producida por el vapor de mercurio o por algunos de sus compuestos. Posteriormente, los árabes utilizaron el término "azogue" que aun perdura en el lenguaje popular [68, 144].

Hoy los principales usos del mercurio metálico dependen de sus propiedades fisicoquímicas, tales como la expansión uniforme de volumen, conductividad eléctrica, y la habilidad para formar amalgamas (aleaciones) con casi todos los metales comunes diferentes al hierro [144].

1.1. HISTORIA DEL MERCURIO

El mercurio y su mineral principal, el cinabrio (HgS), son conocidos y utilizados desde tiempos remotos. En el desarrollo de sus primeras culturas, pueblos como China, Egipto y Asiria, ya conocían la existencia del cinabrio y su aplicación como pintura en forma de bermellón (polvo de cinabrio). Varias referencias aseguran que en China, hacia el año 1200 a.C., se extraía ya mercurio en las minas de

Kwichan. Los fenicios, 700 años antes de la Nueva Era, utilizaban el mercurio para extraer y purificar el oro. En la India, existía la creencia, que el mercurio tenía propiedades afrodisíacas, y como tal fue utilizado en ese país. Los Incas también conocían el cinabrio (al que denominaban “**Ilampi**”) y lo utilizaban como pintura. En Egipto, el mercurio fue empleado a partir de la XVIII–XIX dinastía faraónica (1600–1500 a.C.), como lo prueba el hecho de haber encontrado mercurio líquido en una vasija funeraria de dicha época. Los griegos y los romanos también utilizaron el cinabrio como pintura (bermellón) y algunos de sus más renombrados médicos, Hipócrates, por ejemplo, lo utilizaron en forma de ungüento al no considerarlo tóxico por vía dérmica **[144]**.

De este modo, durante más de veinte siglos, el mercurio había sido conocido y utilizado por diversas culturas a lo largo y ancho de todo el mundo. Sin embargo, su consumo hasta finales del siglo XV había sido escaso y casi exclusivamente como bermellón para la fabricación de pinturas, así como en medicina. Quien dió el primer impulso para el gran consumo de mercurio fué el sevillano Bartolomé Medina, al poner a punto en 1557 el método del “Beneficio del Patio” para la amalgamación en frío de los minerales de plata. A partir de ese momento, las aplicaciones del mercurio empezaron a multiplicarse. Así, Paracelso, en el siglo XVI, introdujo su empleo en el tratamiento de la sífilis; Torricelli, en 1643, lo utilizó en su barómetro; en 1720, Fahrenheit en su termómetro, o a Priestley, a quien sirvió de fundamento a finales del siglo XVIII para el análisis de gases **[146]**.

En el invierno de 1759–1760 el profesor Braune de San Petersburgo, Rusia, consiguió por primera vez congelar el mercurio, y este evento marcó la aceptación del mercurio como un metal. En 1799 Howard preparó fulminato de mercurio, usado como un detonador para explosivos, el cual ha jugado un rol importante en las guerras a lo largo de la historia de las naciones **[144]**.

El devenir histórico de este metal está muy ligado a la comarca de Almadén (España), ya que en esta región han aparecido los yacimientos de cinabrio más importantes, conocidos hasta la fecha. Se estima que Almadén ha producido aproximadamente la tercera parte del mercurio consumido por la Humanidad, habiéndose extraído de sus minas unos 7.500.000 frascos (un frasco de mercurio contiene 34,5 kg de metal). Para hacernos una idea de lo extraordinario que son los yacimientos de Almadén, incluimos una relación de los principales yacimientos mundiales y su producción total en frascos hasta la fecha (Véase **Tabla 2**).

Tabla 2. Producción de mercurio a nivel mundial.

| YACIMIENTOS DE CINABRIO | PRODUCCIÓN (frascos) |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Almadén (España) | 7.500.000 |
| Idria (Eslovenia) | 3.000.000 |
| Monte Amiata (Italia) | 2.000.000 |
| Huancavelia (Perú) | 1.500.000 |
| New Almaden (EE.UU.) | 1.100.000 |
| New Idria (EE.UU.) | 600.000 |
| Mc Dermitt (EE.UU.) | 400.000 |

Tomado de: ESPAÑOL C.S.. Toxicología del mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental. JORNADA INTERNACIONAL SOBRE EL IMPACTO AMBIENTAL DEL MERCURIO UTILIZADO POR LA MINERÍA AURÍFERA ARTESANAL EN IBEROAMÉRICA. LIMA, PERÚ. 26,27 Y 28 DE SEPTIEMBRE DE 2001. p: 2.

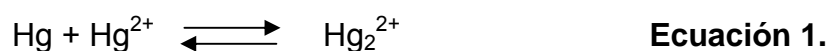
La cantidad producida por Almadén es dos veces y media superior a la producción de la segunda mina del mundo (Idria) y casi cuatro veces superior a la tercera (Monte Amiata). Actualmente todas estas minas están agotadas excepto la de

Almadén. Las minas de mercurio de Almadén, donde el mineral principal es el cinabrio (sulfuro de mercurio) con su característico color rojo bermellón, se vienen explotando desde la antigüedad, de modo que la extracción y el tratamiento del cinabrio ha participado en la civilización hispánica desde que se tienen noticias [68].

Como consecuencia del aumento de la demanda de azogue, Almadén pasó de ser un pequeño establecimiento estacional a un gran centro minero-metalúrgico, con continuidad en su funcionamiento hasta nuestros días [68].

1.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Además de su estado elemental (Hg^0 , mercurio metálico), el mercurio puede existir en dos formas oxidadas: 1+ (ion mercurioso, Hg_2^{2+}) y 2+ (ion mercúrico, Hg^{2+}), en las cuales un átomo ha perdido uno y dos electrones, respectivamente. El ión mercurioso, está constituido por la asociación de dos átomos de mercurio, cada uno habiendo perdido un electrón, lo que resulta una valencia aparente de 1+ [12]. Estas tres especies coexisten en equilibrio [159], según se muestra a continuación:



Las siguientes son algunas características del mercurio, a las cuales éste debe su importancia científica e industrial: posee un volumen de expansión uniforme a través de todo su rango líquido, el cual, en conjunto con su tensión superficial alta y la inhabilidad para mojar y adherirse al vidrio, lo hacen extremadamente útil para barómetros, manómetros y termómetros, así como para muchos otros dispositivos

de medida. Esta habilidad es también incrementada por el estado líquido del mercurio a temperatura ambiente. El mercurio también es propenso a formar aleaciones (a las cuales se refieren como amalgamas) con casi todos los demás metales, excepto el hierro, y aún con él, a elevadas temperaturas. La baja resistividad eléctrica del mercurio hace que éste sea considerado como uno de los mejores conductores eléctricos entre los metales. Su alta conductividad térmica también le permite actuar como un refrigerante [144].

El mercurio elemental es la especie más común en la naturaleza y posee una presión de vapor alta que lo hace ampliamente difundible en la atmósfera y muy poco soluble en agua. El mercurio monovalente y divalente no se encuentran bajo formas iónicas, pero están asociados a compuestos orgánicos de alta solubilidad en agua. Los compuestos inorgánicos más comunes corresponden a uniones de mercurio divalente con radicales OH^- , cloruros y sulfuros, formando los compuestos: hidróxido de mercurio $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$, cloruro de mercurio HgCl_2 y sulfuro de mercurio HgS . Por otra parte, los compuestos organomercuriales están representados por la asociación de mercurio con cadenas de carbonos, éstos son: monometilmercurio (HgCH_3^+) y dimetilmercurio $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$. Las especies orgánicas son las de más alta toxicidad por ser altamente solubles en soluciones acuosas y por ser incorporadas en la cadena trófica a partir de mecanismos de bioacumulación [19].

En el **Anexo A** está reunida la información sobre las propiedades atómicas, físico-químicas y toxicológicas del mercurio [39, 130, 220].

1.3. CICLO DEL MERCURIO

Se define como ciclo del mercurio, el flujo continuo de mercurio entre atmósfera, tierra y agua. Este ciclo está basado en el comportamiento del Hg en los diferentes medios, en las reacciones químicas implicadas, así como en parámetros de transporte y su destino final (Véase **Figura 1**) [88].

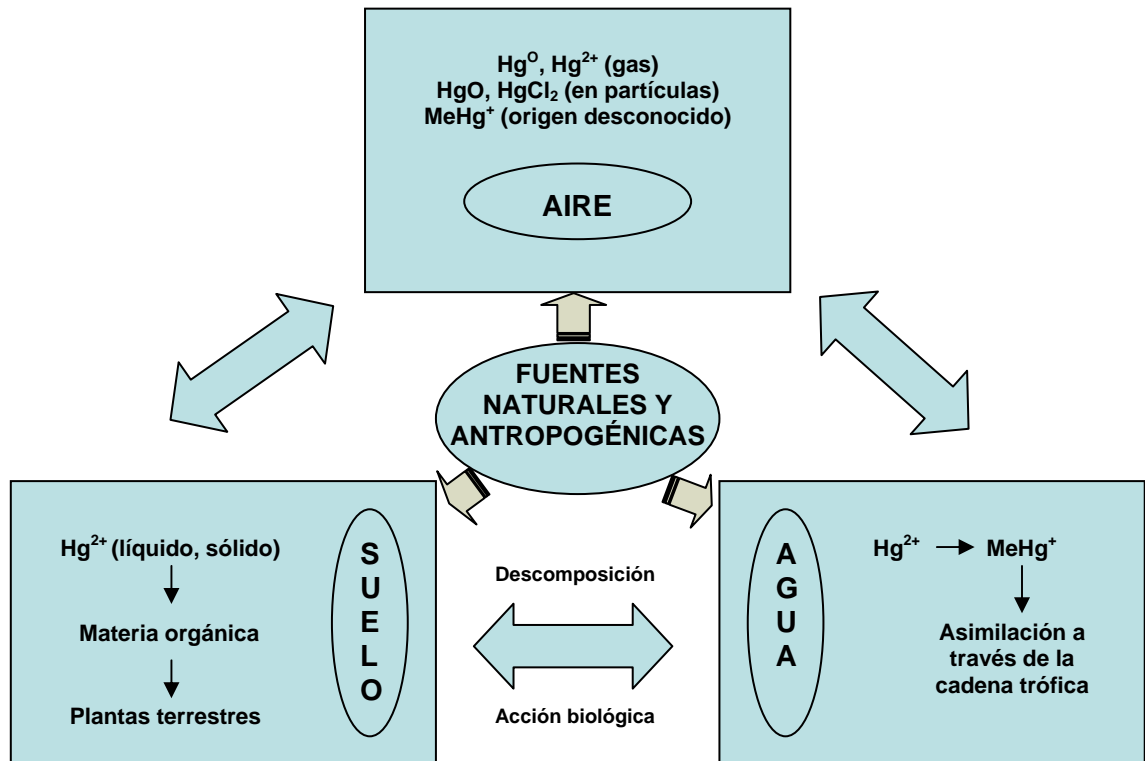


Figura 1. Representación esquemática del ciclo del Hg.

Tomado de: GOYCOCHEA J.C.. Evaluación de riesgo ambiental del mercurio en la actividad aurífera. Serie de informes técnicos de vigilancia epidemiológica de riesgos y daños. Ministerio de Salud. Lima, Perú. 2001. p 8-9. [citada en 10 MARZO de 2004]: Disponible en internet: <http://www.minsa.gob.pe/oge>.

En cualquier punto de la Tierra, la cantidad de mercurio presente será función de:

- El ciclo global natural;
- El ciclo global perturbado por la actividad humana;
- Fuentes regionales de mercurio;
- Fuentes locales de mercurio [12].

Para dar valores cuantitativos a este ciclo, es necesario conocer las cantidades de mercurio presentes en las diferentes reservas terrestres. Se ha estimado que los océanos son, con diferencia, los mayores reservas de mercurio, con alrededor de 10^{17} g de mercurio, principalmente, en forma de cinabrio (HgS). Las aguas oceánicas contendrían alrededor de 10^{13} g, la misma cantidad que suelos y sedimentos conjuntamente; la biosfera, principalmente, en forma de biota terrestre, contendría 10^{11} g; 10^8 g – la atmósfera y 10^7 g – las aguas terrestres. En este balance quedaría, sin embargo, excluido el mercurio presente en minas y otras reservas subterráneas [76].

Igualmente, se hace necesario aportar datos acerca de la presencia antropogénica de mercurio en el ambiente. Debido a la gran movilidad del mercurio dentro de su ciclo, esta cuantificación se hace especialmente difícil. Desde la comunidad científica se arrojan una gran cantidad de datos, muchos de ellos no demasiado concordantes entre sí. Estudios recientes indican, por ejemplo, que de las aproximadamente 200000 toneladas de mercurio emitidas a la atmósfera desde 1890, aproximadamente el 95% se encuentran en suelos terrestres, alrededor de un 3% en aguas oceánicas y un 2% en la atmósfera. También se estima que entre el 40 y el 75% del mercurio atmosférico actual tienen como origen fuentes antropogénicas [61, 147].

1.4. VÍAS DE INGRESO DEL CONTAMINANTE

El mayor porcentaje de mercurio presente en el ambiente obedece a procesos espontáneos de formación, relacionados con la meteorización de rocas ígneas y metamórficas, movimientos tectónicos y actividad volcánica, que se llevan a cabo en el seno de mares y tierras [98]. Las trazas de metal producidas por esta actividad sufren procesos de transformación química y son liberados desde la superficie de los cuerpos terrestres y acuáticos hacia la atmósfera en fase vapor o particulada [19, 139].

El mercurio puede ser encontrado en ambientes naturales bajo un gran número de formas físicas y químicas, con un amplio rango de propiedades. El conjunto de especies en que puede aparecer un metal pesado y su interacción biogeoquímica con el ambiente, determina sus propiedades de transporte, biodisponibilidad y toxicidad, gobernando su distribución en ciclos locales y globales [12, 103, 105, 153].

1.4.1. El mercurio en la atmósfera.

Los procesos que definen el transporte y destino del mercurio en la atmósfera son básicamente las emisiones, la transformación y transporte en la atmósfera y la deposición [153].

La emisión puede tener como origen procesos naturales o antropogénicos. Entre los primeros, se encuentran la volatilización del mercurio desde medios acuáticos y marinos, la volatilización a partir de la vegetación, la liberación de gases de materiales geológicos y las emisiones volcánicas. Es importante resaltar, que las

emisiones naturales de mercurio tienen lugar principalmente en forma de mercurio elemental. En cuanto a las emisiones antropogénicas, éstas están dominadas por procesos industriales y fuentes de combustión de contenido variable de mercurio, pudiendo darse tanto en forma gaseosa (Hg^0 u otras formas oxidadas), como en forma particulada. En este segundo caso, el mercurio suele encontrarse en alguna de sus formas oxidadas dada la elevada presión de vapor del mercurio elemental **[94, 146]**.

Una vez liberado a la atmósfera, el mercurio tiene un tiempo de residencia que varía bastante en función de la forma en que se encuentre. Así, el $\text{Hg}(0)$ tiene un tiempo de residencia medio de alrededor de un año, mientras que el mercurio oxidado $\text{Hg}(\text{II})$ tiene tiempos de residencia que oscilan entre horas y meses, ya que puede ser depositado con relativa facilidad tanto por vía húmeda, como por vía seca **[146]**.

En contraste con el mercurio inorgánico, el mercurio elemental no es susceptible a ninguno de los principales mecanismos de deposición seca, a la vez que presenta una muy baja solubilidad en agua. Sin embargo, el mercurio elemental puede ser depositado a través de una serie de mecanismos que implican su conversión a mercurio inorgánico en las propias gotas de las nubes **[146]**. Las reacciones del mercurio que ocurren en la atmósfera se muestran en la **Tabla 3**.

El mercurio depositado en ambientes terrestres proveniente de la atmósfera, es en su mayoría mercurio elemental, en cantidades menores aparece el mercurio divalente asociado a cloruros e hidroxilos y en un porcentaje muy escaso de formas metiladas y partículas con asociaciones mercuriales, sin embargo, en zonas industriales o de quema vegetal es posible que el mercurio particulado aumente sus niveles **[19]**.

La deposición seca puede ser definida como el transporte en fase gaseosa o particulada de mercurio desde la atmósfera hacia superficies terrestres o marinas, en ausencia de precipitación. Los factores gobernantes de este proceso son: el viento, las condiciones de estabilidad, naturaleza de las superficies y las características de las especies depositadas. Por otra parte, la deposición húmeda es considerada como un mecanismo de remoción del metal por causa de lluvia o nieve, concentrando el mercurio en ambientes acuáticos y terrestres, es un fenómeno episódico y depende de los cambios estacionales y la velocidad de precipitación. [19].

Tabla 3. Reacciones del mercurio que ocurren en la atmósfera.

| Tipo de reacción | Esquema general de la reacción |
|---|---|
| Oxidación de Hg^0 por O_3 | $\text{Hg}^0_{(ac)} + \text{O}_{3(ac)} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Hg}^{2+}_{(ac)} + \text{Productos}$ |
| Reducción de HgSO_3 a Hg^0 , por descomposición | $\text{HgSO}_{3(ac)} \xrightarrow{\text{descomp}} \text{Hg}^0_{(ac)} + \text{Productos}$ |
| Fotoreducción de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ | $\text{Hg}(\text{OH})_{2(ac)} \xrightarrow{h\nu} \text{Hg}^0_{(ac)} + \text{Productos}$ |
| Conversión de HgO a Hg^{2+} , por H^+ | $\text{HgO}_{(ac)} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Hg}^{2+}_{(ac)} + \text{Productos}$ |
| Oxidación del Hg^0 por el $\cdot\text{OH}$ | $\text{Hg}^0_{(ac)} \xrightarrow{2\text{OH}} \text{Hg}^{2+}_{(ac)} + \text{Productos}$ |

Tomado de: AZEVEDO F.A.. Toxicología do Mercurio. São Paulo, Brasil : RIMA, 2003. p 38.

1.4.2. El mercurio en suelos.

El mercurio es liberado en los ambientes terrestres por procesos de meteorización, los cuales pueden ser incrementados por los siguientes factores: degradación de material orgánico por ácidos producidos por actividad microbiana, que puede ser enlazado al mercurio formando vapores terrestres, actividad tectónica y lluvias ácidas que aumentan la velocidad de lixiviación del mercurio sobre las rocas. Luego, el mercurio producido o depositado en la tierra ingresa al agua por escurrimiento y filtración hacia los cuerpos porosos. La movilidad de las especies mercuriales dentro de la matriz terrestre está limitada por las condiciones de acidez y contenido de sustancias húmicas [92, 214, 234].

Una vez depositado en el suelo, las especies de Hg(II) están sujetas a un amplio abanico de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones del suelo (pH, temperatura, contenido de materia orgánica, etc) son normalmente favorables para la formación de compuestos inorgánicos de Hg(II) como HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ y compuestos inorgánicos de Hg(II) enlazados con aniones orgánicos. Sin embargo, no está todavía claro si el Hg en sedimentos se encuentra en forma de HgCl_2 ó $\text{Hg}(\text{OH})_2$, cuando se encuentra enlazado por sustancias orgánicas, o bien en las formas menos reactivas de HgS ó HgO (con una menor tendencia a la metilación, que las anteriores). Aunque algunos compuestos inorgánicos de Hg(II) son bastante solubles (y, en consecuencia, móviles), suelen formar complejos con la materia orgánica (sobretudo, con ácidos fúlvicos y húmicos) y arcillas de los suelos [242]. Este comportamiento limita en gran medida la movilidad del mercurio en suelos, haciendo que éstos actúen como grandes reservas de mercurio antropogénico [12, 52, 57, 177].

Una parte de Hg(II) puede, sin embargo, ser absorbido por ligandos orgánicos solubles u otras formas de carbono orgánico disuelto (DOC), facilitando la partición del mercurio hacia la fase acuosa [118, 135, 146].

Otra especie del 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 Hg(II), y que su proporción media respecto al total de mercurio presente en suelos y sedimentos suele ser inferior al 1%. Como es el caso de las especies de Hg(II), el metilmercurio presenta una gran afinidad por la materia orgánica, hecho que limita su movilidad en el medio ambiente [16, 146, 235].

1.4.3. El mercurio en aguas terrestres.

Existe una serie de vías a partir de las cuales el mercurio puede entrar en el dominio de las aguas terrestres. Hg(II) y metilmercurio pueden ser depositados directamente desde la atmósfera por vía húmeda o seca sobre cuerpos de agua terrestre; también pueden ser incorporados por acción de la lluvia (Hg complejado a suelo/humus en suspensión o a DOC); por otro lado, este lavado y arrastre de mercurio desde el suelo a las aguas terrestres puede realizarse a partir de corrientes de agua subterránea. Aunque los coeficientes de partición de sedimento o suelo sobre agua, K_d , son claramente favorables a la permanencia del Hg en la fase sólida ($10-100 \times 10^3$, 100×10^3 y $>100 \times 10^3$, respectivamente, para sedimento, suelo y materia en suspensión) una parte de este Hg(II) entrará en el sistema acuático, sobretodo, si existe una elevada concentración de materia orgánica disuelta en la columna de agua. Normalmente, las concentraciones de Hg total y de metilmercurio correlacionan positivamente con la concentración de DOC en agua de lagos [5, 146].

El Hg(0) también puede ser producido en aguas terrestres a partir de la reducción de Hg(II) por los ácidos húmicos presentes en suelos o sedimentos. Igualmente, la

demetilación del metilmercurio puede llevarse a cabo en presencia de luz solar. Una pequeña parte de este Hg^0 permanecerá disuelto, mientras que la mayoría pasará a la atmósfera por volatilización [12, 24, 146].

1.5. PRODUCCIÓN DEL MERCURIO

La producción de mercurio incluye no sólo su extracción de betas minerales (producción primaria), sino también la denominada secundaria, que viene dada por el reciclaje, la recuperación y la reutilización del mercurio en procesos industriales. En 1997, la producción secundaria de mercurio en el mundo suponía aproximadamente un 40% de la producción primaria [12, 146].

1.5.1. Producción primaria del mercurio.

La mayoría de depósitos minerales de mercurio se encuentran a niveles relativamente superficiales (desde unos pocos metros hasta 700 metros). La explotación de gran parte de estos depósitos es a partir de excavaciones subterráneas, pues los depósitos suelen ser demasiado pequeños e irregularmente distribuidos como para hacer rentables minas abiertas [146]. El método más utilizado para el procesado del mineral de mercurio es sencillo y barato: consiste en calentar el mineral a temperaturas en las que el cinabrio no es estable y se descompone, para dar mercurio y azufre volátiles. A continuación, el mercurio elemental se recupera por condensación. La extracción también puede ser lograda con cal (Véase **Figura 2**) [150].

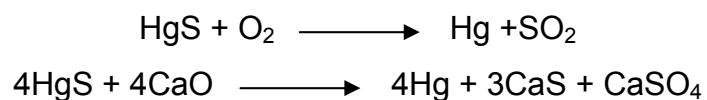


Figura 2. Reacciones del proceso de obtención del mercurio a partir del mineral (cinabrio).

Tomado de: MING Y.. Environmental Toxicology. Impacts of Environmental Toxicants on Living Systems. USA : LEWIS PUBLISHERS, 2001. p 167–174.

En aquellas minas en las que el mineral no es suficientemente rico en Hg, son necesarios algunos procesos de beneficiación, siendo la flotación el más utilizado [12].

1.5.2. Producción secundaria del mercurio.

Existen dos categorías básicas en la producción secundaria de mercurio: recuperación del mercurio líquido procedente del desmantelado de equipamiento e industrias obsoletas, y recuperación a partir de los desechos por técnicas extractivas. Desde el punto de vista de las cantidades, la del mercurio recuperado como mercurio líquido es mucho más grande que la del recuperado por técnicas extractivas.

Las tres áreas que contribuyen principalmente a la cantidad grande del mercurio líquido recuperado son:

- Desmantelado de industrias de cloro-álcali (proceso de cátodo de mercurio);
- Recuperación de los contadores de mercurio en tuberías de gas natural;
- Recuperación de rectificadores y manómetros de mercurio.

La segunda categoría comprende el tratamiento de productos de desecho, que contienen Hg, residuos industriales y fangos. El método más utilizado es el tratamiento térmico, donde los productos de desecho son sometidos a temperaturas de hasta 538°C para vaporizar el mercurio. Los vapores de mercurio son entonces recogidos en condensadores de agua. Por otro lado, el tratamiento químico abarca todos aquellos procesos que permiten el tratamiento de aguas contaminadas por mercurio (precipitación, técnicas de intercambio iónico, etc.) [146].

1.6. USOS DEL MERCURIO

El mercurio presenta un vasto campo de utilización. Más de 80 tipos de diferentes industrias lo utilizan de unas 3000 maneras diferentes [12]. En la **Figura 3** se muestran los diversos usos del mercurio y su contribución al medio ambiente.

1.6.1. Industrias cloro-álcali con cátodo de mercurio.

La producción de hidróxido de sodio está íntimamente relacionada con una de las industrias más importantes: la industria de cloro-álcali [20]. A lo largo de todos estos años, el cloro ha sido la especie que ha marcado el ritmo de producción de la industria de cloro-álcali, puesto que los productos finales que se obtienen, son los que poseen un mayor valor añadido. Así pues, el aporte al mercado internacional de NaOH ha venido muy influenciado por la demanda de este mercado hacia el cloro [146].

Aunque existan otros procesos para la síntesis de NaOH (como la caustificación del carbonato sódico), los tres principales procesos industriales de producción de sosa son electrolíticos, a saber: proceso de cátodo de mercurio, proceso de diafragma y proceso de membrana [20].

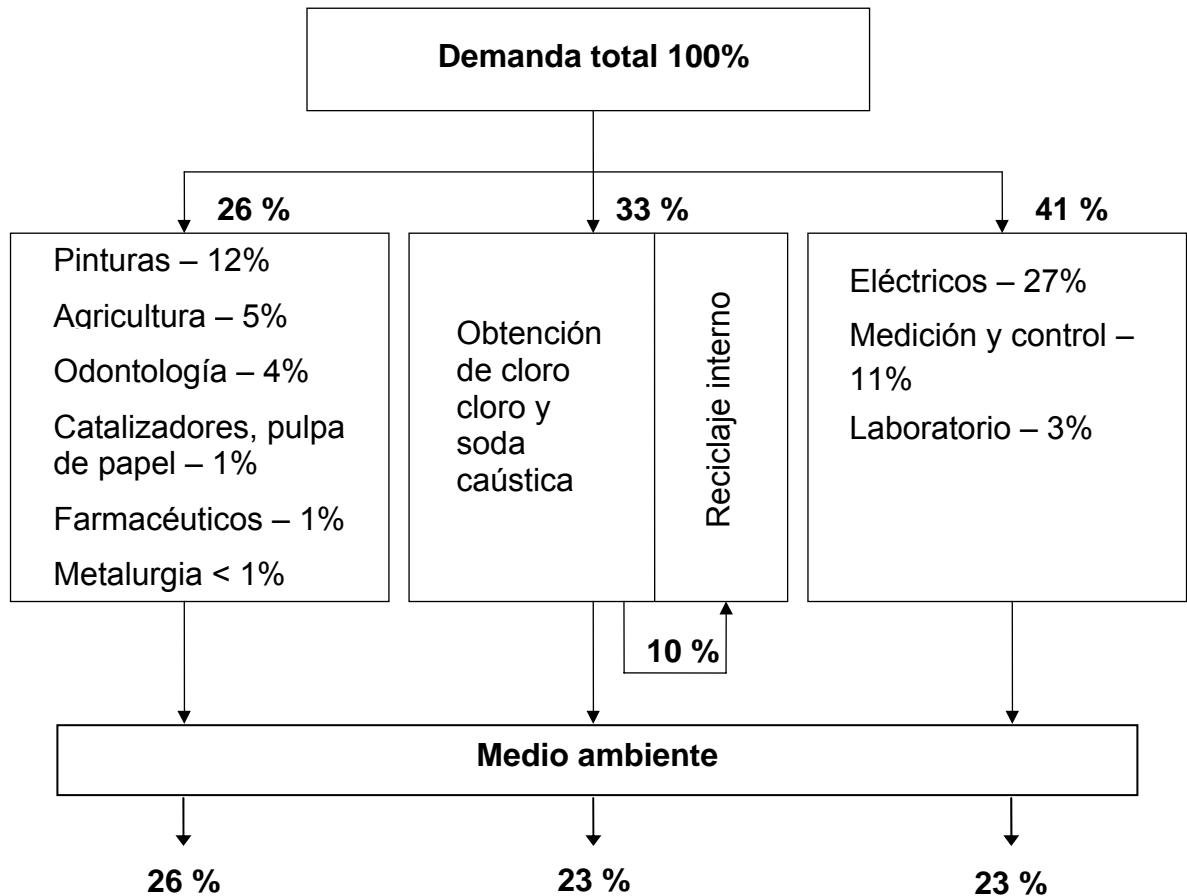


Figura 3. Representación de los usos del mercurio y la estimativa de su lanzamiento al medio ambiente.

Tomado de: AZEVEDO F.A. Toxicologia do Mercurio. São Paulo, Brasil : RIMA, 2003. p 49.

Estos procesos al ser electrolíticos, implican la presencia de un ánodo, en donde se oxidan unas especies y un cátodo donde se reducen otras. El proceso de cátodo de mercurio fue introducido a finales del siglo XIX por Castner–Kellner (1892), y el hecho, que lo diferencia de otros, es como su nombre indica, el cátodo es de mercurio. Este cátodo será el responsable de que la reducción que aquí se produzca sea la del Na^+/Na y no la del H^+/H_2 . Ello es debido, sobretodo, a los sobrepotenciales que se dan a la reducción de H^+/H_2 , y al hecho, que el sodio metálico formado da lugar a una amalgama muy estable con el mercurio líquido, actuando así como fuerza desplazante de la reacción. La segunda etapa del proceso es la reacción de la amalgama con agua para generar hidrógeno y soda (Véase **Figura 4**) [150].

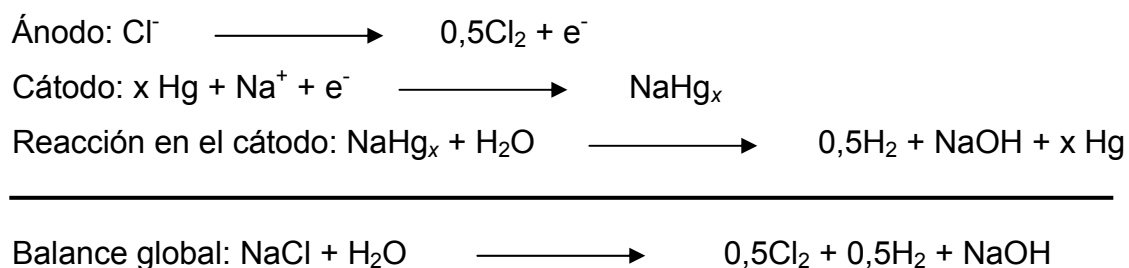


Figura 4. Proceso de cátodo de mercurio [146].

El trabajo con mercurio convierte a este tipo de industrias en potenciales focos de contaminación ambiental. Debido a las características del proceso, el mercurio puede ser liberado al medio a través del aire, del agua, de los residuos o también en el propio producto [26, 27].

1.6.2. Baterías de mercurio.

El uso de la batería de mercurio está muy extendido en medicina y en industrias electrónicas; esta batería resulta ser de costo más alto que la celda seca [146].

Contenida en un cilindro de acero inoxidable, la batería de mercurio consta de un ánodo de zinc (amalgamado con mercurio) en contacto con un electrolito fuertemente alcalino, que contiene óxidos de zinc y de mercurio (II). En la **Figura 5** se presentan las reacciones, que ocurren en la celda [47]:



Figura 5. Reacciones que ocurren en la celda de una batería de mercurio [47].

Tomado de: CHANG R. Química. Ed 4. México : McGRAW-HILL, 1992. p 794.

1.6.3. Medicina.

Otra de las industrias más importantes, que se ha servido del mercurio y sus derivados, es la farmacéutica: diuréticos (Véase **Figura 6**), antisépticos (bicloruro de mercurio, mercurio amoniacal, mercurio cromo (Véase **Figura 7**), merbromina, Thiomersal–Merthiolate[®]), desinfectantes (fenilmercurio), conservantes bactericidas (Thiomersal), espermicidas (nitrato de fenilmercurio), y otros medicamentos [12].

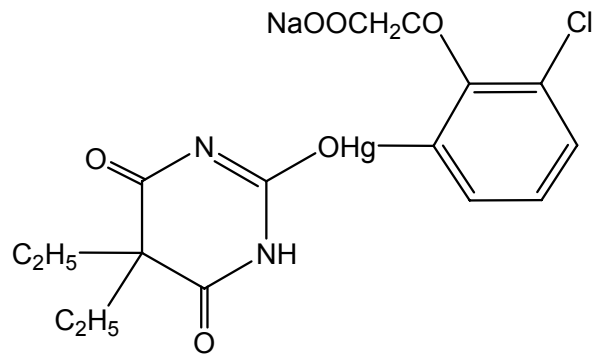


Figura 6. Mercuriclorofenoxiacetato de sodio (Novasurol).

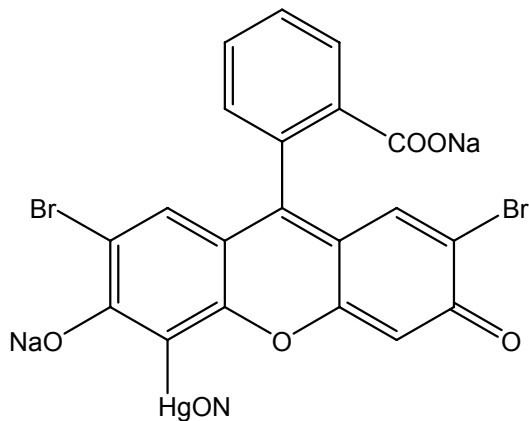


Figura 7. Mercurio cromo (hidroximercuridibromofluoresceína).

1.6.4. Pinturas.

Un gran número de compuestos de mercurio tienen actividad fungicida y han sido utilizados por ello en pinturas y como coberturas en depósitos de semillas. Este uso está ahora prohibido en muchos países, sobretodo, para los compuestos de metilmercurio [146].

Acetato, oleato o dodecilsuccinato de fenilmercurio (Véase **Figura 8**) son todavía usados en pinturas en algunos países para prevenir el crecimiento de los hongos y moho [146].

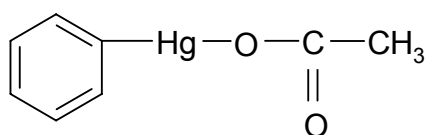


Figura 8. Acetato de fenilmercurio (PMA) [12].

Algunas sales de mercurio son empleadas como catalizadores en la industria para la producción de vinilo, acetato de vinilo y acetaldehído (Véase **Figura 9**), a partir del acetileno. En la última de las reacciones, el Hg(II) es reducido a Hg, aunque es regenerado a continuación con Fe(III). Uno de los desastres ecológicos y epidemiológicos más importantes de la historia, ocurrió precisamente a partir de la utilización de la segunda de las reacciones para la síntesis de acetaldehído en Minamata (Japón) [146].

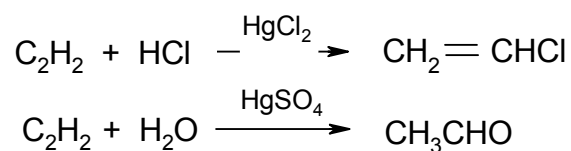


Figura 9. Reacciones de obtención del cloruro de vinilo y del acetaldehído.

1.6.5. Industria eléctrica.

Varios tipos de lámparas eléctricas, incluyendo las fluorescentes y las de descarga de alta densidad, tubos de rayos X, entre otras, contienen mercurio [38, 111, 121, 182, 193].

1.6.6. Amalgamas dentales.

Uno de los usos más extendidos del mercurio es el del relleno dental. Una aleación de Ag (66,7–74,5%), Sn (25,3–27,0%), Cu (0,1–0,6%) y Zn (0,1–1%) es mezclada con mercurio elemental (aproximadamente 1:1 en peso) para dar una amalgama dental. La matriz final es dura, resistente a la abrasión, se adhiere fuertemente al diente, tiene una baja solubilidad y es impermeable a la saliva. [12, 146]. Ya se ha medido el mercurio liberado de la amalgama dental y en teoría no excede los 50 µg diarios [102, 194].

Desde el punto de vista odontológico, se puede constatar, que el mercurio llega al cuerpo por cinco vías: (1). Desde la cavidad bucal y nasal llegan vapores de mercurio a la circulación sanguínea y a través de los nervios directamente al cerebro; (2). Los vapores del mercurio, al ser inhalados, penetran a los pulmones por las vías respiratorias, de allí pasan por el torrente sanguíneo, donde se transforma una parte del vapor de mercurio oxidándose y formando iones de mercurio ($\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{+2}$); de esta forma es almacenado en órganos como el hígado y el riñón; (3). Durante la práctica, el odontólogo genera vapor de mercurio al remover las amalgamas de restauraciones viejas, debido al *fresado* a altas velocidades, el cual puede penetrar al sistema respiratorio; (4). Al realizar las preparaciones de amalgamas pueden derramarse pequeñas cantidades de mercurio en la piel o permanecer en el ambiente, del cual el metal se evapora

contaminando el área de trabajo; (5). Se han realizado múltiples investigaciones que afirman, que el consumo de pescado y el número de amalgamas presentes en la boca están relacionados con la presencia de mercurio en el cuerpo [129, 152, 156, 194, 248].

En la mayoría de los países desarrollados, la utilización del mercurio se está viendo reducida drásticamente en casi todas las aplicaciones descritas, gracias a la concientización ambiental, pero, sobretodo, a las cada vez más estrictas leyes impuestas [12].

1.7. FUENTES DEL MERCURIO

El mercurio está presente en nuestro ambiente debido a fuentes naturales y antropogénicas. Hasta hace varios años, la estimación del nivel natural de fondo del mercurio era increíblemente alta debido a datos erróneos, dando la impresión que las contribuciones antropogénicas al flujo del mercurio global eran muy inferiores de lo que realmente son. La generación de estos datos erróneos se debió principalmente a que no se consideró la facilidad con la cual se presenta la contaminación “cruzada” y a la falta de instrumentación, suficientemente sensible, para medir el mercurio en suelo, agua y aire [113].

1.7.1. Fuentes naturales.

Debido a que el mercurio se encuentra naturalmente en el ambiente, su concentración de fondo es independiente de las emanaciones que genera el

hombre de este metal. Entre los estados de valencia y conjugaciones en que se encuentra el mercurio en la naturaleza están el Hg^0 (mercurio elemental), Hg^{2+} (disuelto en el agua lluvia o como el mineral cinabrio, HgS) y en compuestos organometálicos, e.g. “metilmercurios”, CH_3Hg^+ y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Sin embargo, como el mercurio cambia de una especie a otra por medio de reacciones químicas y biológicas naturales, éste puede llegar a ser alternativamente más o menos soluble en agua, tóxico y/o más o menos aprovechable biológicamente [65, 113].

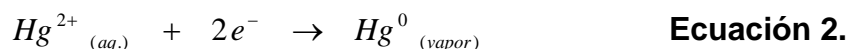
El mercurio que se encuentra en el ambiente de manera natural proviene de las fuentes, descritas a continuación.

1.7.1.1. Origen volcánico. El mercurio es liberado inicialmente a la biosfera a través de la actividad volcánica. Su concentración en la corteza terrestre es de 0,5 ppm. Debido a la prevalencia de azufre en los gases volcánicos, el mercurio pasa a la forma de sulfuro (HgS), tal como se encuentra depositado naturalmente en las minas de azufre rojo (cinabrio). Las fuentes volcánicas emiten un estimado total global de 60000 kg de mercurio por año [113, 175, 222].

1.7.1.2. Quema de bosques. La biomasa, particularmente los árboles y la maleza, albergan y acumulan una parte sustancial del mercurio de la biosfera. Cuando un bosque arde en llamas se alcanzan temperaturas superiores al punto de ebullición del mercurio (357°C), liberando el mercurio a la atmósfera en forma iónica, Hg^{2+} , o en forma elemental, Hg^0 (esta última especie puede ser oxidada con el tiempo hasta la forma Hg^{2+}). La forma iónica es hidrosoluble y cuando es emanada de esta manera también se disuelve en el agua, presente en el aire húmedo [113].

La quema de bosques y la lluvia son los responsables del transporte y de la deposición del mercurio en la mayor parte de la superficie terrestre, independientemente de su fuente [113].

1.7.1.3. Emanaciones oceánicas. El mercurio también se encuentra en los océanos y es liberado naturalmente a través de la evaporación del mercurio elemental que se encuentra en la superficie oceánica. Tanto el mercurio elemental, como en forma iónica, son solubles en agua, aunque el primero en un grado menor. Cuando el mercurio elemental, menos soluble en agua, se evapora, el equilibrio de la reacción entre estas dos especies es desplazado hacia la generación del mercurio elemental, el cual continúa liberándose a la atmósfera por evaporación. La reacción entre el mercurio iónico y el mercurio elemental se muestra a continuación:



El mercurio iónico puede formarse a través de la oxidación del mercurio elemental o de la demetilación del metilmercurio [113].

1.7.2. Fuentes antropogénicas.

Las emisiones antropogénicas del mercurio incluyen tanto fuentes puntuales, como fuentes difusas. Las primeras, representando casi el 98% de las emisiones antropogénicas, corresponden a aquellas emisiones asociadas a puntos geográficos bien definidos. Las segundas, mucho más extensas y, en ocasiones, difíciles de localizar, corresponderían a aquellas fuentes normalmente pequeñas y

muy numerosas que no pueden ser fácilmente asociadas con un punto geográfico concreto [113, 146].

1.7.2.1. Fuentes puntuales. Las fuentes puntuales de emisión antropogénica de mercurio pueden ser, a su vez, clasificadas en tres grupos: fuentes de combustión, fuentes de producción y fuentes diversas [146].

- **Fuentes de combustión.**

El mercurio existe de manera natural como elemento traza en combustibles fósiles y puede ser igualmente encontrado en materiales de desecho de origen muy diverso. Dada su gran volatilidad y a las temperaturas alcanzadas durante la combustión, puede ser fácilmente desechado junto a los gases de combustión como contaminante traza. La siguiente lista destaca las fuentes de combustión más importantes [146].

Las centrales eléctricas basadas en la quema de carbón:

Se sabe que el carbón contiene mercurio como resultado de pruebas realizadas al gas emitido por las chimeneas de las centrales eléctricas. Se estima, que la cantidad de mercurio liberada por el carbón quemado globalmente es del orden de 3000 toneladas por año, casi la misma cantidad producida en todos los procesos industriales. La concentración del mercurio en el carbón varía de niveles tan bajos como 70 ng/g (ppb) hasta por encima de 22,8 µg/g (ppm). Durante el quemado del carbón, el mercurio se descompone, inicialmente, a mercurio elemental, la mayor parte de éste es rápidamente oxidado a su forma iónica, Hg^{2+} , probablemente catalíticamente, debido a la presencia de otros metales en el gas [53, 164, 165, 218, 243, 244].

Combustión de la gasolina y el petróleo:

El petróleo crudo contiene pequeñas, pero medibles, cantidades de mercurio. No está claro si el mercurio presente en el petróleo crudo es vaporizado durante el proceso de refinación o si permanece en el petróleo refinado. Aún una concentración baja de mercurio representa una de las mayores fuentes de deposición atmosférica del metal debido a los volúmenes tan grandes de petróleo consumido [50, 113, 125,163, 185, 192].

Fundiciones:

La fundición de minerales para generar los metales puros, se libera algo de mercurio a la atmósfera. Se considera, que la mayoría de las minas de metales tienen concentraciones más altas de mercurio que el carbón, aunque los volúmenes de mineral, que son fundidos cada año, palidecen en comparación con el volumen de carbón quemado para la generación de energía [113].

Calderas:

Las calderas son utilizadas en un sinnúmero de procesos industriales, tanto para obtener electricidad, como para generar calor. Pueden ser alimentadas con carbón, petróleo, gas natural o una combinación entre ellos [36, 113, 213].

Incineradoras de residuos peligrosos:

Son utilizadas básicamente para el tratamiento de residuos orgánicos y/o acuosos, aunque algunas incineradoras tratan también cantidades importantes de agentes químicos [146]. En las incineradoras, los metales con presión de vapor baja se quedan retenidos en las escorias y algo en los precipitadores electrostáticos; pero los metales más volátiles, e.g. Hg, son emitidos en los gases de salida [3].

Crematorios:

La volatilización de mercurio procedente de empastes dentales durante la cremación de cuerpos humanos es una fuente potencial de emisión de mercurio al aire [141, 146].

- **Fuentes de producción.**

Las fuentes de producción incluyen tanto a aquellas, que utilizan el mercurio directamente, como las que producen mercurio como subproducto. La siguiente lista detalla las fuentes de producción más importantes [146]:

Minería:

La principal fuente antropogénica del mercurio es la minería, con un 50% del total. Durante los primeros procedimientos, el mineral se empaquetaba en vasijas de cerámica, que posteriormente eran cerradas y calentadas, produciéndose la disociación del cinabrio en mercurio y azufre. Al enfriar el horno y las vasijas, el mercurio se condensaba con una recombinación mínima con el azufre. Los hornos se desarrollaron gradualmente, lo que permitió la pirólisis del cinabrio a HgO y a SO₂ a una escala mucho mayor. Los gases del horno se introducían a través de largos tubos donde el mercurio se condensaba y se recuperaba [54].

Entre 1980 y 1990, el mercurio se explotó en algunas regiones de nuestro país. Algunas de las minas más importantes son La Nueva Esperanza (Caldas) y El Cinabrio (Tolima). También se reporta su presencia en Antioquia, Boyacá, Caldas, Cauca, Córdoba, Nariño, Quindío, Risaralda, Santander (Enciso, Carcasí, California, Los Santos y Piedecuesta), Sucre, Tolima y Valle [43].

Agricultura:

La utilización del mercurio en la agricultura, aunque a pequeña escala, comparada con el total, es importante, y debe tenerse en cuenta, debido a su inmediato

contacto con el hombre [91]. Los organomercuriales se empezaron a utilizar para combatir las enfermedades propias de los cereales (añublo del trigo, tizón de la cebada, estría de las hojas de la avena, estría de las hojas de la cebada, pie rojo del lino, rotura del tallo del lino, tizón de las semillas del lino y desecación del lino), aunque los organomercuriales se emplean con mayor frecuencia en las semillas almacenadas (para evitar la formación de moho), en los céspedes como herbicida, en cereales, patatas, remolachas y hortalizas, para curar enfermedades específicas de los frutales como el moteado del manzano y del peral y en las plantas ornamentales [146].

Tratamiento de aguas negras:

El tratamiento de aguas negras representa el punto de foco de las corrientes líquidas de desecho urbanas, industriales, comerciales y domésticas de hoy. El tratamiento secundario de las aguas negras involucra eliminar el agua, lo cual necesariamente concentra los sólidos y todos los contaminantes no volátiles, pero hace poco para tratar o remover los contaminantes inorgánicos disueltos. El mercurio es comúnmente encontrado en las aguas negras urbanas en fuentes puntuales de descarga de oficinas dentales y procesos de manufactura industrial, tales como la fabricación de baterías. Como a las aguas negras se les elimina el agua y los sólidos se concentran, el mercurio puede ser separado por el humus orgánico del lodo, o también ser liberado a la atmósfera en el proceso de secado, cuando el lodo se compacta [113].

Industria de cloro-álcali por proceso de cátodo de mercurio:

Aunque la mayoría de plantas cloro-álcali funcionan en la actualidad con celdas separadas por un diafragma, el proceso de cátodo de mercurio es aún utilizado en algunas instalaciones. Cada celda de mercurio contiene alrededor de 3 toneladas de mercurio, contabilizándose hasta un total de 100 celdas por cada planta. Por ello y, a pesar de los estrictos controles realizados, las plantas de cloro-álcali por

procesos de cátodo de mercurio son habitualmente catalogadas como principales fuentes de contaminación de mercurio [113, 146].

Producción de cemento:

Las principales fuentes de emisión de mercurio se dan en este caso en las etapas de precalentamiento del horno y precalcación por la utilización de combustibles fósiles [146].

Producción de pasta de papel y papel:

En la industria de papel, la pasta de madera es producida a partir de la madera original por medios químicos, mecánicos o combinación de ambos. Cuando se utilizan medios químicos, los reactivos utilizados en el proceso se recuperan para su reutilización dentro del mismo proceso. Los procesos de combustión localizados en el área de recuperación de estos reactivos, representan fuentes potenciales de emisión de mercurio [12].

Producción de instrumentos (termómetros):

El mercurio es utilizado en un gran número de instrumentos médicos e industriales para la medida y el control de diversos parámetros. Éstos incluyen termómetros, sensores de presión e instrumentos de navegación. Durante la producción de termómetros, la emisión de mercurio puede darse en las etapas de purificación y traslado de mercurio, en la etapa de rellenado del mercurio, o en accidentes como vertidos o roturas [12].

- **Fuentes diversas.**

Dentro de éstas, se encuentran aquellas fuentes no clasificadas como de combustión o de producción, o aquellas otras que emiten en circunstancias puntuales y no regularmente. Su incidencia, en comparación con las dos anteriores fuentes puntuales descritas, es muy pequeña. Incluyen plantas de

energía geotérmica, pigmentos, catalizadores de mercurio, explosivos, etc. [12, 146].

1.8. ANTECEDENTES DE CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

El uso industrial del mercurio, ha ocasionado tragedias como la ocurrida en la Bahía de Minamata, Japón, en 1953 [119, 146], en la cual los pescadores y las familias que vivían a orillas de la bahía, sufrieron los estragos de una enfermedad neurológica, conocida luego como mercurialismo. A consecuencia de esta enfermedad murieron 44 personas y muchos sobrevivientes quedaron paralizados de por vida. Los estudios epidemiológicos realizados indicaron que el punto común entre los afectados era la dieta, la cual consistía básicamente en pescado y moluscos de la bahía. Posteriormente, los análisis químicos realizados determinaron que se trataba de un compuesto orgánico del mercurio (metilmercurio). La responsabilidad de este incidente recayó sobre una fábrica de productos químicos, que producía acetaldehído utilizando mercurio como catalizador.

Otra tragedia por envenenamiento con mercurio ocurrió en Irak, en 1960, cuando se intoxicaron personas al consumir pan que había sido preparado con semillas expuestas a un fungicida que contenía mercurio [46, 146].

En los EE.UU., la intoxicación humana fue el resultado de la ingestión de carne de cerdos alimentados con granos tratados con un fungicida organomercurial [46, 87].

Nuestro país tampoco escapó de los problemas de contaminación por mercurio. En 1975 se descubrió en Cartagena que la planta Álcalis de Colombia estaba contaminando la bahía con este metal [43].

Todos estos desastres sensibilizaron a la comunidad internacional, de tal forma, que la Organización Mundial de la Salud (OMS) publicó en 1977 el primer libro de la serie *Environmental Health Criteria* dedicado exclusivamente al mercurio. A éste, le siguieron otros tres temas más dedicados al mercurio en el ambiente, al metilmercurio y al mercurio inorgánico [146].

El interés científico por el tema, quedó también reflejado por el inicio en 1990 de la serie de conferencias “*Mercury as a Global Pollutant*” (Mercurio como contaminante global). La séptima edición de esta serie de conferencias tuvo lugar en Ljubljana (Eslovenia) durante el pasado año (2004) [146].

1.9. EL SUELO Y SUS COMPONENTES

El término “suelo” designa generalmente la capa superficial de la tierra formada por componentes inorgánicos no consolidados y con diferente porcentaje de sustancias orgánicas [35].

Los componentes inorgánicos constituyen la parte principal de la fracción sólida de la gran mayoría de los suelos. Su aporte varía de 99,5 % en la superficie de los suelos en regiones muy secas a menos de 10 % en los suelos llamados orgánicos, derivados de pantanos. Los componentes inorgánicos representan la parte menos variable del suelo, aunque por efecto de la meteorización están experimentando cambios lentos [35].

Los minerales, que se encuentran en el suelo, se clasifican en dos grupos principales. Uno de ellos está constituido por los **minerales primarios** (son parte del material original a partir del cual se formó el suelo), que se encuentran en general en las fracciones más gruesas del material del suelo, la arena y el limo. Entre los minerales primarios están los silicatos (son los minerales más comunes en la corteza terrestre), los óxidos o hidróxidos, los carbonatos y los fosfatos. Su meteorización da origen al segundo grupo, los **minerales secundarios**, que corresponden a la fracción más fina de las partículas, que forman el suelo, es decir, las arcillas (son partículas con diámetro promedio inferior a 2 μm) [35].

En el suelo existen unos elementos minoritarios, que se encuentran en muy bajas concentraciones, y al evolucionar la vida, adaptándose a estas disponibilidades, ha ocurrido que las concentraciones más altas de estos elementos se han vuelto tóxicas para los organismos. Dentro de este grupo de elementos son muy abundantes los denominados metales pesados [81].

Dentro de los metales pesados hay dos grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
- Metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente, Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi.

El contenido de metales pesados en suelos, debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos que dan lugar al suelo. Pero la actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el suelo en cantidades considerables, siendo ésta, sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas [81].

1.9.1. Dinámica de los metales pesados en el suelo.

Los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro vías diferentes [81]:

- Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación;
- Pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas;
- Pueden pasar a la atmósfera por volatilización;
- Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

La toxicidad de un suelo debida a los metales pesados y elementos asociados es una consecuencia directa de sus concentraciones en las fases bioasimilables; es decir, la solución del suelo y las formas adsorbidas. Sería correcto indicar que la concentración en la fase asimilable es una medida directa de la peligrosidad real o presente, mientras que la concentración total es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura y sólo representa, de una manera indirecta y aproximada, la toxicidad real de un suelo [81].

No obstante, de todo lo ya anteriormente expuesto se deduce que para cada agente contaminante un sólo valor no puede representar el nivel de toxicidad válido para todos los tipos de suelos, para todos los cultivos y para todos los diferentes usos [81].

La concentración de los metales en los suelos varía considerablemente con la profundidad (como ocurre generalmente con todas las propiedades de los suelos) [81]. Además, los metales son poco móviles en esta matriz (excepto cuando los suelos presentan pH ácidos) y tienden a acumularse en la parte superficial, en el horizonte biológicamente más activo, lo que los hace más fácilmente accesibles para los vegetales [81].

1.9.2. Factores del suelo que afectan su acumulación y disponibilidad.

La toxicidad de un agente contaminante no sólo va a depender de sí mismo sino que las características del suelo, donde se encuentre, van a ser decisivas. La sensibilidad de los suelos a la agresión de los agentes contaminantes va a ser muy distinta dependiendo de una serie de características edáficas (pH, textura, estructura, materia orgánica, capacidad de intercambio, condiciones redox, carbonatos, salinidad, entre otros) [40, 81, 115].

Constituyentes del suelo como el carbono orgánico incrementan la capacidad de enlazamiento del suelo por los metales. Por lo tanto, el contenido de la línea de fondo de los metales tenderá a ser más alto en suelos con contenidos elevados de materia orgánica [69].

La movilidad de las especies mercuriales dentro de la matriz terrestre está limitada por las condiciones de acidez y contenido de sustancias húmicas [214].

El pH del suelo condiciona fuertemente la adsorción de los metales pesados y también su solubilidad. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido. El pH es un parámetro importante para definir la movilidad del catión, debido a que en medios de pH moderadamente altos se produce la precipitación como hidróxidos. En medios muy alcalinos, pueden nuevamente pasar a la solución como hidroxicomplejos. A excepción de pH ácidos, los metales son poco móviles en los suelos y tienden a acumularse en la parte superficial, en el horizonte biológicamente más activo, lo que hace que los metales estén fácilmente accesibles para los vegetales [3]. En general, los elementos catiónicos tienden a ser más móviles con la disminución del pH, mientras que los elementos aniónicos se movilizarán a valores de pH más altos [69, 217]

Por otra parte, la materia orgánica húmica en el suelo está formada por polímeros insolubles de compuestos alifáticos y aromáticos que contienen un gran número de grupos funcionales reactivos (carboxilo, carbonilo, amino, fenol, alcohol, sulfhidrilo), susceptibles de enlazarse por diversos mecanismos con los metales pesados. Esto hace que disminuya la probabilidad de que los elementos que han entrado al suelo a través del transporte aéreo y su posterior deposición, u otras vías, sean removidos por lixiviación [5]. Además, cuando el mercurio forma complejos orgánicos solubles, su migración es más efectiva hacia las capas de suelo más profundas (aproximadamente 20 cm). Todo lo contrario ocurre para las especies reactivas del mercurio (Hg^{+1} y Hg^{+2}) y para los complejos débiles de este metal, los cuales son retenidos fácilmente por los minerales en la capa de suelo superior (5 cm de profundidad) a través de su adsorción [26].

El contenido de materia orgánica es un factor muy importante en la determinación de la retención de los elementos, principalmente, en las formas catiónicas; para el Hg implica que varios mecanismos pueden controlar su retención. Por ejemplo, la retención del Hg en suelos es causado no solamente por la adsorción iónica, puede también ser controlada por la formación de enlaces covalentes con los

compuestos orgánicos o por la precipitación como los carbonatos, los fosfatos o sulfuros altamente insolubles [217].

En general, se considera que la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes subsuperficiales en muy pequeñas cantidades. Es por ello, que la presencia de altas concentraciones en el horizonte superficial, seguida de un drástico decrecimiento a los pocos centímetros de profundidad, es un buen criterio de diagnóstico de contaminación antrópica [81, 198].

Para suelos sin capa vegetal, la velocidad de evaporación del mercurio es más alta que para los respectivos suelos con vegetación en la superficie. Esto se explica, en primer lugar, a la reducción en el mezclado del aire que se encuentra en la superficie del suelo directamente con el aire sobrepuesto a la hierba que cobija el suelo. En segundo lugar, el sombreado de la superficie del suelo también contribuye en este aspecto, ya que disminuye la temperatura del suelo [195].

Otras propiedades cuyos gradientes influyen la transferencia de Hg a través de los límites aire-superficie son la temperatura, presión y humedad (los suelos emiten más Hg en estado húmedo). Además, cualquier condición, como la luz solar y la actividad bacteriana, que favorezca la conversión de especies oxidadas de mercurio (*i.e.* Hg^{2+}) a especies volátiles incrementan los flujos del metal a la atmósfera. También los procesos que aceleran el transporte a través de la capa límite incrementan el flujo de mercurio (viento, turbulencias, olas) [88, 99].

1.9.3. Propiedades del mercurio en el suelo.

El contenido elemental total por peso en el suelo seco se reporta en partes por millón (ppm), y es equivalente a microgramos del elemento por gramo de suelo ($\mu\text{g/g}$). Las siguientes aproximaciones pueden ser útiles en la conversión de datos reportados a unidades prácticas [149]:

1 ppm \cong 2 libras del elemento por acre de suelo (a 6 pulgadas de profundidad).

2 kilogramos del elemento por hectárea de suelo (a 15 centímetros de profundidad).

El mercurio se encuentra como el mineral cinabrio (HgS) en aquellas rocas que no están sometidas a la intemperie. En los ambientes del suelo, la forma catiónica Hg^{2+} , es la más común, ya que el estado de oxidación reducido (+1) tiene un rango de solubilidad limitada. La reducción a la forma elemental metálica, Hg^0 , se alcanza fácilmente en los suelos tanto por reacciones biológicas, como por químicas. El mercurio elemental es volátil, y el vapor es extremadamente tóxico para los organismos vivos. Bajo condiciones aeróbicas, los microbios del suelo metilan el mercurio, formando compuestos órganomercuriales volátiles que son bioaprovechables y presentan un riesgo para la salud. Al mismo tiempo, sin embargo, las condiciones anaeróbicas pueden convertir el Hg^{2+} al sulfuro extremadamente insoluble, HgS [149]. Algunas de las posibles transformaciones más importantes para el mercurio en suelo están resumidas en la **Figura 10**.

Debido a que la química del Hg es muy compleja, es difícil hacer afirmaciones generales acerca de su movilidad. Las condiciones oxidantes acídicas en los suelos tienden a estabilizar el estado de oxidación +2 (Hg^{2+}), el cual se compleja de una forma moderadamente fuerte con los grupos funcionales predominantes en la materia orgánica, *i.e.* los grupos fenólicos y carboxilatos. Sin embargo, el catión Hg^{2+} es un “ácido suave”, que puede enlazarse muy fuertemente con ligandos

“suaves”, tales como el sulfhidrilo y el sulfuro. El ligando sulfhidrilo (–SH) es un grupo funcional menor en el humus (éste contiene generalmente menos del 1% de azufre total) y, sin embargo, puede unirse a cationes metálicos, tales como Hg^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} . La movilidad del Hg^{2+} , es, probablemente, muy sensible a variaciones, siendo las trazas de Hg^{2+} inmóviles, pero a niveles más altos de concentración, pueden poseer una movilidad mucho más alta. En los ambientes de suelos reductores, la fuerte asociación del Hg con el sulfuro crea una situación de movilidad baja, aunque hay el peligro que las formas volátiles del elemento puedan conducir a mayor movilización [149].

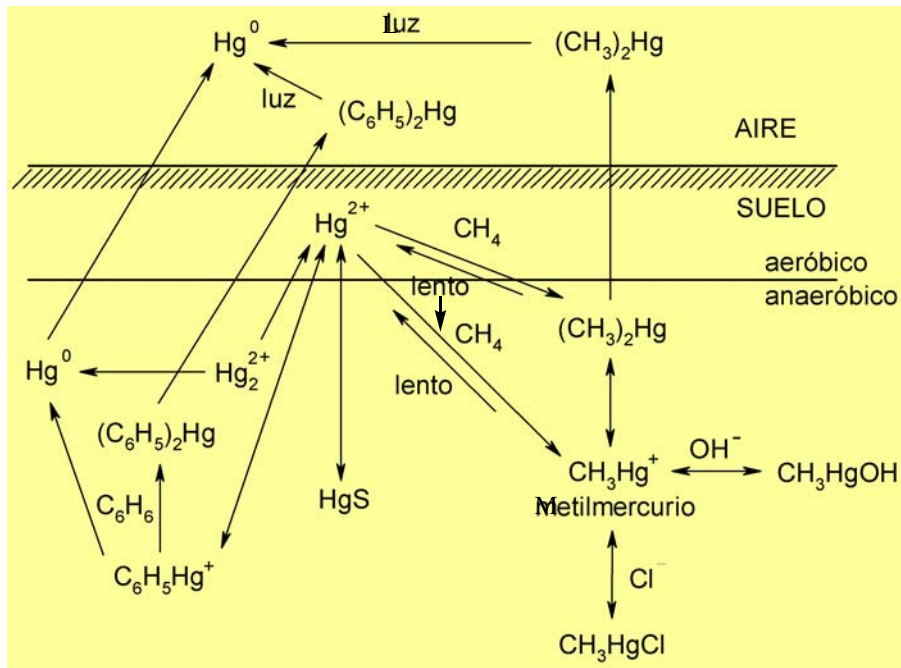


Figura 10. Transformaciones biológicas y químicas del mercurio en el suelo.

Tomado de: McBRIDE M.. Environmental Chemistry of Soils. New York, USA : OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1994. p. 325.

La adsorción de Hg^{2+} sobre arcillas de silicatos y óxidos es más favorable a pH más elevados, y la hidrólisis de Hg^{2+} origina la forma soluble dominante $\text{Hg}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} > 4$. La solubilidad de esta sustancia neutra es bastante alta, lo cual previene la precipitación del mercurio gracias a que se disminuye la solubilidad del metal en los suelos contaminados a nivel de trazas. Sin embargo, la precipitación de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ hace limitar la actividad del catión Hg^{2+} libre a valores extremadamente bajos en el rango de pH de neutro a alcalino [9, 148, 149].

La acumulación del mercurio en suelos tiende a relacionarse con el nivel de materia orgánica. Las concentraciones de Hg natural más altas han sido reportadas en suelos inundados y que contienen turba. La toxicidad a los organismos vivos se atribuye generalmente a las condiciones del suelo, que favorecen la producción de formas volátiles del Hg; evidentemente, los cationes Hg^{2+} interactúan fuertemente con el humus y las arcillas, limitando la disponibilidad de esta forma para las plantas y los animales [67, 149, 168].

1.9.3.1. Los mecanismos de metilación del mercurio. El mercurio inorgánico puede ser metilado en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, por dos mecanismos distintos, a saber: El biológico, mediado por microorganismos y hongos, principalmente, por la reacción con la metilcobalamina; y el químico, o abiótico, que puede ocurrir por tres vías principales: (a) vía reacción de transmetilación, (b) por medio de radiación ultravioleta en la presencia de compuestos orgánicos dadores de grupo metilo y, (c) por reacción con los ácidos fúlvico y húmico [14, 32].

Para explicar la formación de metilmercurio en condiciones bióticas, debe entenderse el mecanismo relacionado a la metilcobalamina. También conocida como B_{12} , este compuesto puede estar disponible en cantidades significativas en

el ambiente, porque ésta es una coenzima producida por las bacterias tanto aeróbicas como anaeróbicas, siendo más predominantes las primeras. Este compuesto es capaz de transferir un grupo metilo para un ión Hg^{2+} (Véase **Figura 11**). En este caso, ocurre una transferencia del grupo metilo como un ión carbanión y un radical metilo, para producir el metilmercurio o el dimetilmercurio en condiciones tanto aeróbicas como anaeróbicas **[32]**.

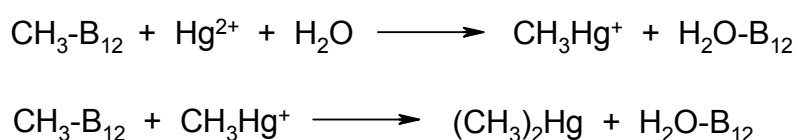


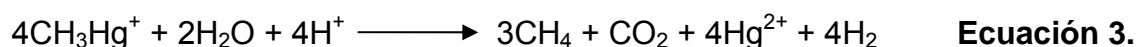
Figura 11. Mecanismo de metilación del mercurio, relacionado con la metilcobalamina.

Contrario a la metilación, también se tienen reacciones de descomposición del metilmercurio, que pueden ocurrir tanto biótica como abióticamente, siendo el balance de las reacciones de metilación/demetilación el proceso que regula la concentración de metilmercurio en las matrices ambientales **[32]**.

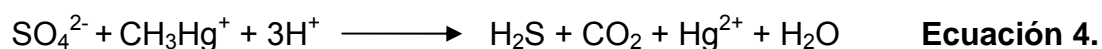
La degradación de metilmercurio en agua y sedimento puede, asimismo como la metilación, ser mediada microbiológicamente por bacterias aeróbicas y anaeróbicas. Los principales productos de esta degradación son el Hg^0 y el metano. La descomposición fotolítica, aparece como una vía principal de descomposición abiótica **[32]**.

A diferencia de la metilación del mercurio inorgánico, la demetilación bacteriana del metilmercurio se encuentra perfectamente caracterizada. Esta reacción ocurre en bacterias que oponen resistencia a los organomercuriales y es factible por la

presencia del gen organomercurial liasa que permite a la bacteria romper el enlace mercurio–carbono del metilmercurio [18]. Según se describe en la literatura [146], existen dos mecanismos principales para la degradación del metilmercurio, en función de la bacteria implicada en este proceso. Si la degradación viene dada por las bacterias metanogénicas, la reacción estequiométrica que ocurre es la expresada por la **Ecuación 3**, implicando la formación del metano.



El segundo grupo de bacterias es de las propias sulforeductoras, encargadas también de la metilación del mercurio inorgánico (**Ecuación 4**). En este caso, los productos finales son sulfuro y dióxido de carbono:



1.9.4. Especiación de mercurio en suelos y sedimentos.

La química de suelos y sedimentos es realmente complicada, lo que hace difícil la observación fidedigna de lo que ocurre con el mercurio a escala molecular. Muchos autores coinciden, sin embargo, en constatar que la química del mercurio en suelos y sedimentos está íntimamente ligada con la materia orgánica presente en ellos. Los ácidos húmicos y fúlvicos (Véase **Figura 12**), que se encuentran en la materia orgánica, tienen una gran capacidad para complejar el mercurio, tanto en sus formas inorgánicas como organometálicas, gracias sobretodo a la presencia de grupos tiol. Debido a la gran polarizabilidad del átomo de mercurio, éste se caracteriza como un ácido de Lewis suave, que formará enlaces covalentes fuertes con bases de Lewis suaves, entre las cuales se encuentran y destacan las formas reducidas del azufre. Esta relación marca también en gran

medida la solubilidad y, por lo tanto, la movilidad del mercurio, en función de la mayor o menor presencia de ácidos húmicos disueltos (hecho que depende, entre otras variables, del pH), o a la posibilidad de formación de fases coloidales [13, 100, 123, 146, 184].

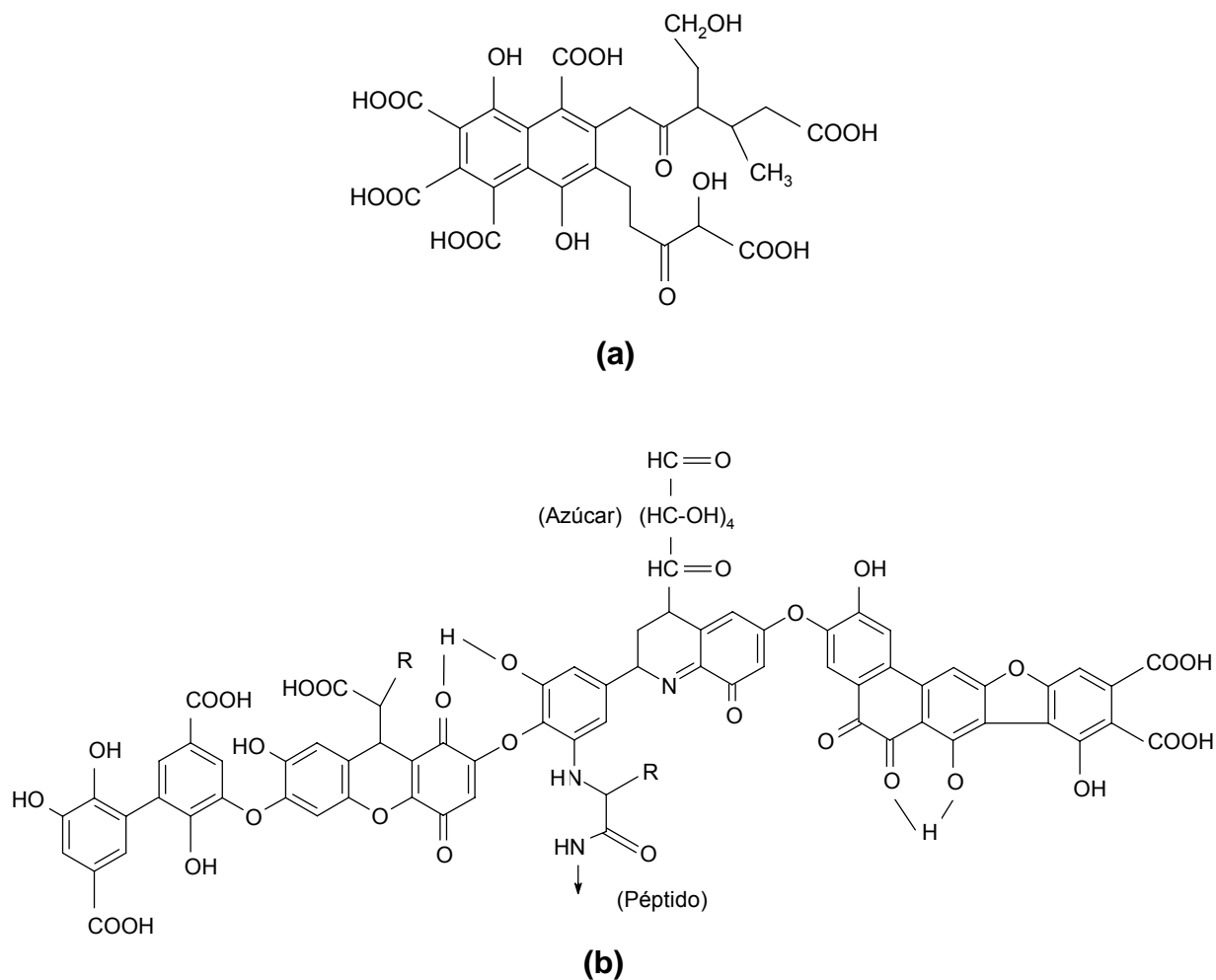


Figura 12. Compuestos presentes en las sustancias húmicas: **(a)** Ácido fúlvico; y **(b)** Ácido húmico.

Tomado de: PEÑA – MÉNDEZ E.M., HAVEL J. and PATOČKA J.. Review. Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine., *J. Appli. Biomed.*, **2004**; 3: N°1.

1.10. EFECTOS TÓXICOS DEL MERCURIO

La toxicidad depende de la vía de exposición, del tiempo de contacto con el compuesto tóxico que permita su absorción, del tiempo que permanezca éste dentro del organismo (debido a la propiedad, que tienen los metales de depositarse en órganos blanco o en los tejidos donde sean colocados), del tiempo que tarde la aplicación de un tratamiento adecuado y del estado físico y/o características de cada paciente (edad, peso, estado nutricional, enfermedades asociadas, etc.) [78, 95, 96, 179].

1.10.1. Toxicocinética.

1.10.1.1. Absorción. Las vías de entrada del mercurio al organismo humano son:

- **Vía respiratoria (absorción por inhalación).**

No es frecuente la absorción de los metales en estado de gas o vapor, excepto para el caso del mercurio, siendo probablemente el único caso en que la exposición a este metal en su forma elemental es de importancia en la práctica [146, 179].

El vapor de mercurio es no polar (no se disuelve en la membrana mucosa del tracto nasofaríngeo y traqueobronquial), fácilmente penetra la membrana alveolar y pasa a la sangre absorbiéndose un 80% de la cantidad inhalada. (Véase **Figura 13**). Este porcentaje es el resultado de la relación cuantitativa entre el volumen de inspiración y el espacio muerto fisiológico del pulmón [114, 146, 179].

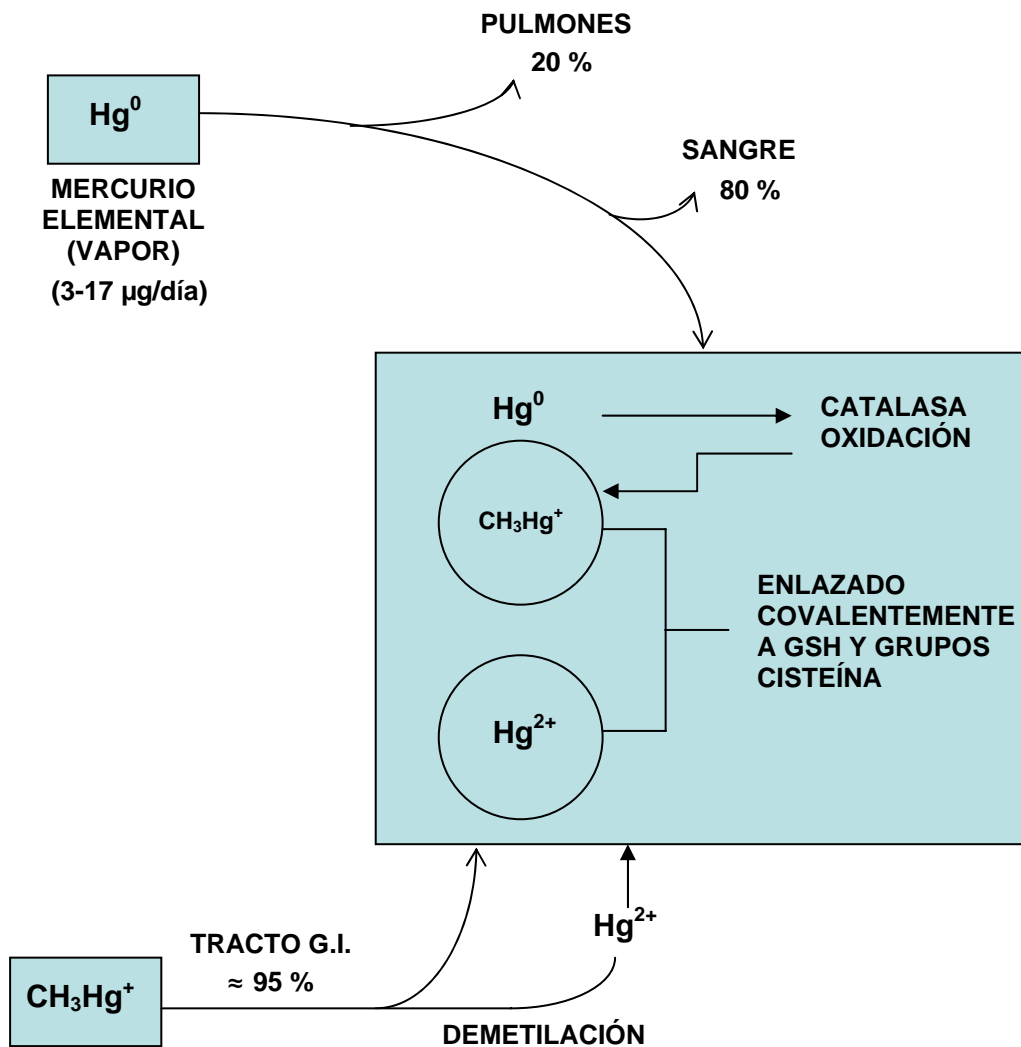


Figura 13. Absorción por inhalación del vapor de mercurio y del mercurio orgánico.

Tomado de: QUIG D.. Cysteine Metabolism and Metal Toxicity. *Altern. Med. Rev.*, 1998; 3 (4): 262-270.

Generalmente, los gases y vapores se depositan en el tracto respiratorio de acuerdo con su solubilidad en agua. 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. Dado que el vapor de mercurio elemental es ligeramente soluble en agua, puede esperarse que penetre profundamente en el árbol bronquial alcanzando el alvéolo [12, 68].

Experimentalmente se ha observado, que se deposita por igual en el árbol bronquial que en el alvéolo. Se estima, que la solubilidad del mercurio elemental en los lípidos del cuerpo está entre 0,5 y 2,5 mg/L. Considerando que la concentración de saturación del mercurio en aire puede ser sólo de 0,06 mg Hg/L a 40° C, el coeficiente de reparto entre el aire y los lípidos de la pared alveolar y sangre pulmonar es aproximadamente de 20 a favor del cuerpo. Este hecho sugiere que el mercurio elemental pasa fácilmente a través de la membrana alveolar por simple difusión [68].

Por medidas del contenido de mercurio en aire inspirado y espirado se ha encontrado que del 75 al 85% del mercurio, a concentraciones comprendidas entre 50 y 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ del aire inspirado, se encuentra retenido en el cuerpo humano. Esta retención disminuye al 50 ó 60% en personas que han consumido cantidades moderadas de alcohol, la acción del alcohol se debe a la inhibición de la oxidación del vapor en hematies y otros tejidos. Estos resultados se interpretan como coincidentes con la difusión del vapor de mercurio en la sangre vía membrana alveolar y se corroboran con los estudios en animales [68].

Por tanto, se tiene que del 75 al 85% del mercurio elemental entra por vía inhalación a través del pulmón obteniéndose aproximadamente un 80% de retención y un 100% de absorción. 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. Sin embargo, en los pulmones de los trabajadores expuestos se han encontrado niveles de mercurio elevados [44, 68].

En toxicología industrial ésta es la vía más importante. Los efectos tóxicos de todas las formas de mercurio inorgánico, puede decirse, se atribuyen al mercurio iónico, puesto que el Hg^0 no forma enlaces químicos [51, 68].

En lo que se refiere a los aerosoles de compuestos inorgánicos de mercurio, debe esperarse que sigan las leyes generales que gobiernan la deposición de la materia particulada en las vías respiratorias [68].

Respecto a los compuestos orgánicos de mercurio no dissociables (COMND) en el organismo, tales como el metil- y etilmercurio, los datos disponibles indican que en lo que se refiere a su comportamiento, va a ser similar. Estos compuestos pueden absorberse por inhalación, penetrando los vapores de sus sales fácilmente en las membranas del pulmón con una eficiencia del 80%. Teniendo una presión de vapor elevada, se va a favorecer la absorción, y su solubilidad en lípidos va a permitir el paso a través de las membranas biológicas [11, 68, 157].

- **Vía digestiva (absorción por ingestión).**

El Hg^0 se absorbe muy poco en el tracto gastrointestinal, probablemente, en cantidades inferiores del 0,01%. La razón puede estribar en los siguientes factores:

- Al contrario de lo que sucede en los pulmones, el mercurio ingerido no está en estado monoatómico;
- El Hg metal ingerido no presenta toxicidad importante debido a su incapacidad para reaccionar con moléculas biológicamente importantes;
- Su absorción se ve limitada por formar en el intestino grandes moléculas que dificultan la absorción;
- La superficie del tracto gastrointestinal se recubre rápidamente de una capa de S-Hg que impide la evaporación;

- Cuando se ingiere mercurio elemental, el proceso de oxidación en el tracto intestinal es demasiado lento para completarse antes de que el mercurio se elimine con las heces [68, 157].

La absorción por esta vía de los compuestos inorgánicos de mercurio (insolubles) es del 7% con valores comprendidos entre el 2 y el 15%, dependiendo de la solubilidad del compuesto ingerido [68].

Para el Hg^{2+} la vía gastrointestinal si es muy importante, de forma que la intoxicación accidental o intencional por HgCl_2 (sublimado corrosivo) no ha sido rara a través de la historia. Tras una ingestión elevada se presenta una acción cáustica e irritante por la formación de albuminato soluble, que genera una alteración en la permeabilidad del tracto gastrointestinal, que favorece la absorción y, por tanto, la toxicidad [68].

En el campo de salud pública, esta vía de absorción es la que tiene mayor importancia, ya que el aporte de mercurio (metilmercurio) a la población no expuesta ocupacionalmente procede fundamentalmente de los alimentos y, más concretamente, del pescado. La absorción del metilmercurio por esta vía es del orden del 95% de la dosis administrada, independientemente de si el radical metilmercurio está unido a proteínas o es administrado como sal en solución acuosa [11, 68].

- **Via cutánea.**

Es muy probable que el Hg^0 pueda atravesar la piel, pero no se dispone en la actualidad de cifras cuantitativas. Es dudoso, sin embargo, que esta vía de absorción juegue un papel importante en comparación con otras, es más, parece probable que penetre más mercurio en el organismo por inhalación a causa de una piel contaminada con mercurio que a través de ésta [2, 12, 17, 68, 122].

El metilmercurio es también muy probable que penetre por la piel. Se han descrito casos de intoxicación debida a la aplicación local de pomadas conteniendo metilmercurio y con los trabajos actuales no se puede estimar hasta qué punto hay absorción [68].

1.10.1.2. Transporte y distribución. Una vez absorbido, el transporte se realiza por los distintos constituyentes de la sangre. En el caso del vapor de mercurio la relación glóbulos rojos/plasma es entre 1,5–2, aproximadamente, estimándose en 2 en los primeros días de la exposición [68, 157]. Para las sales inorgánicas de mercurio, esta relación es mucho menor de 0,4. Se unen a los grupos tiol de las proteínas, como lo demuestra la alteración de la movilidad electroforética de aminoácidos (cisteína, lisina y arginina), y el aumento de la movilidad anódica de la albúmina y la hemoglobina [37, 68, 140].

El cociente hematies/plasma para el metilmercurio es aproximadamente 10. Penetra la membrana del eritrocito y se une a la hemoglobina. Tanto en humanos, como en animales de experimentación (conejo, ratón, rata) el metilmercurio se une al glutatión (GSH) en el glóbulo rojo [45, 68].

De forma general, puede afirmarse, que el 90% de los compuestos orgánicos se transportan en las células rojas. Un 50% de mercurio inorgánico es transportado por el plasma, unido a la albúmina [68].

La distribución del mercurio en el organismo tiende a alcanzar un estado de equilibrio determinado por los siguientes factores:

- a). Dosis;
- b). Duración de la exposición;

- c). Grado de oxidación del mercurio;
- d). Concentración de los compuestos de mercurio en los distintos compartimentos sanguíneos;
- e). Concentración en relación con los grupos sulfhidrilo libres;
- f). Afinidad de los componentes celulares con el mercurio;
- g). Velocidad de asociación y disociación del complejo mercurio–proteína **[157]**.

El vapor de mercurio presenta afinidad por el cerebro. Se oxida rápidamente a Hg^{2+} en los eritrocitos o después de la difusión en los tejidos, por acción de la catalasa, que descompone el peróxido de hidrógeno (vía primaria de oxidación del vapor de mercurio en eritrocitos y demás tejidos); aunque permanece como Hg^0 en la sangre durante un tiempo corto, pero suficiente para atravesar la barrera hematoencefálica. El paso a través de las membranas celulares está facilitado por su mayor liposolubilidad y por la ausencia de cargas eléctricas **[68, 127, 157, 179]**.

Un estudio de la distribución del mercurio elemental en el sistema nervioso central en ratas y ratones, reveló una mayor concentración de mercurio en la materia gris, que en la blanca, con los niveles más elevados en ciertas neuronas del cerebelo, médula espinal, médula, pedúnculos cerebrales y mesencéfalo. En el cerebro se observó una localización selectiva en las células de Purkinje y en las neuronas del núcleo dentado **[68, 157]**.

El mercurio divalente se deposita en riñón, siendo su principal sitio de acción las células del epitelio proximal tubular. Concretamente, se halla en las fracciones lisosómicas mitocondriales (lisosomas), tanto en hígado como en riñón, unido a la metalotioneína, aunque previamente se había estimado, que la concentración en los lisosomas renales ocurre en intoxicación crónica y no después de una exposición corta **[55, 146, 247]**.

La distribución del metilmercurio es más uniforme. La mayor parte va al cerebro, hígado y riñón; se ha detectado también en epitelio del tiroides, células medulares de las glándulas adrenales, espermatozoides, epitelio pancreático, epidermis y cristalino [46, 51, 95, 157, 179].

Se estima que el contenido normal de mercurio en el organismo humano varía entre 1–13 miligramos y, que el metilmercurio constituye el 10% del contenido total. La distribución del contenido corporal de mercurio se muestra en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Distribución del contenido corporal de mercurio.

| Órgano / Tejido | Mercurio total, % | Metilmercurio, % |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Músculo | 44 | 54 |
| Hígado | 22 | 19 |
| Riñón | 9 | - |
| Sangre | 9 | 15 |
| Pelo | 8 | - |
| Cerebro | 4 | 7 |
| Intestino | - | 3 |

Tomado de: ESPAÑOL, C.S. Toxicología del mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental. JORNADA INTERNACIONAL SOBRE EL IMPACTO AMBIENTAL DEL MERCURIO UTILIZADO POR LA MINERÍA AURÍFERA ARTESANAL EN IBEROAMÉRICA. Lima, Perú. 26, 27 y 28 de septiembre de 2001. p 2.

1.10.2. Fisiopatología.

El mercurio, bajo forma ionizada, se fija en los constituyentes orgánicos celulares, ricos en grupos –SH, afectando de esta manera a diversos sistemas metabólicos y enzimáticos de la célula y de su pared [12, 140].

1.10.2.1. Acción sobre sistemas enzimáticos. La acción tóxica del mercurio deriva, por un lado, de la inhibición que efectúa de los grupos sulfhidrilo de numerosas enzimas y, por otro, de que precipita las proteínas, en especial, las sintetizadas por las neuronas [23, 151].

El mercurio disminuye la producción energética celular y la actividad mitocondrial, sin duda, por inhibición de la síntesis de proteínas, que entran en las estructuras de las mitocondrias [68]. Además, disminuye la actividad de las fosfatasas alcalinas en las células tubulares proximales del riñón, en el cerebro y en los neutrófilos, por la presencia de este metal. El efecto diurético de las sales orgánicas de mercurio es probablemente la consecuencia de los efectos tóxicos sobre las células del tubulo proximal. El mercurio también perturba los sistemas de transporte del túbulo proximal: transporte de potasio y ATP-asa de membrana [68, 247].

El transporte activo de azúcares, aminoácidos y precursores de ácidos nucleicos en las proteínas de estructura y en las enzimáticas también se ve disminuido por el mercurio, provocando así la muerte celular. Las células más sensibles serían las neuronas del cerebro y cerebelo. Por ejemplo, la monoaminoxidasa, MAO, es una enzima que está presente en el metabolismo de las catecolaminas en la conversión del neurotransmisor central serotonina. La inhibición de la MAO por el mercurio implicará acumulación de serotonina en el sistema nervioso central

(Véase **Figura 14**); como consecuencia, generará perturbaciones neuropsíquicas. En cuanto al nivel del ácido 5-hidroxi-indolacético urinario, éste disminuirá [12]. Algunas de las enzimas inhibidas por la presencia de mercurio son: difosfo-piridin-nucleótido, trifosfo-piridin-nucleótido, galactoxidasa, catalasas plasmáticas, colinesterasa globular, glutatión-reductasa (globular y cerebral), entre otras [12, 37, 75, 190].

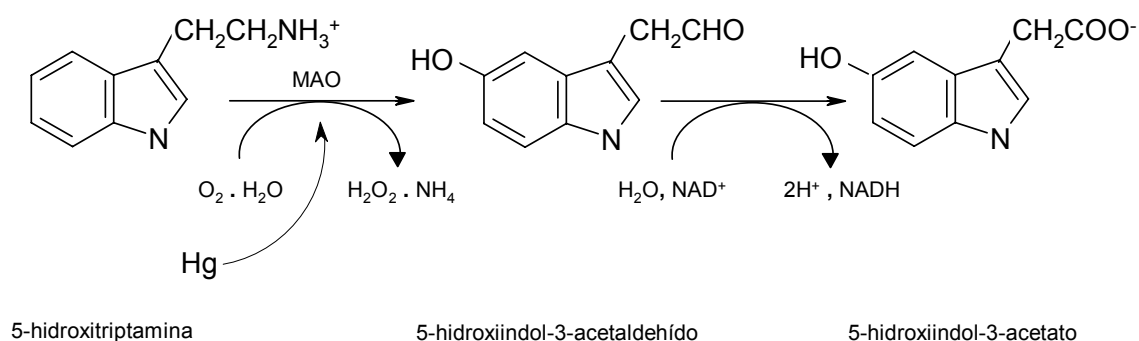


Figura 14. Mecanismo de inhibición de la enzima MAO, por parte del mercurio. Tomado de: AZEVEDO F.A. Toxicología do Mercurio. Sao Paulo, Brasil : RIMA, 2003. 7-187p.

1.10.2.2. Acción en la inducción de la metalotioneína. Al igual que el cadmio, el cobre y el cinc, el mercurio provoca la inducción de la metalotioneína en diversos órganos [154].

El mercurio acumulado en el riñón se une a un receptor proteico de bajo peso molecular, la metalotioneína. Al parecer sólo aparecen alteraciones orgánicas cuando tales receptores se sobresaturan. El contenido de metalotioneína del tejido renal se incrementa como consecuencia de la exposición repetida al mercurio, lo que sugiere un mecanismo de adaptación [12, 247].

1.10.2.3. Acción sobre reacciones inmunitarias. El metilmercurio provoca una disminución de los anticuerpos humorales. Se ha observado, que puede producirse un estímulo de la respuesta inmunitaria inicialmente tras cortas exposiciones [12].

1.10.2.4. Acción sobre los ácidos desoxirribonucleicos. El mercurio puede fijarse sobre los ácidos desoxirribonucleicos con desnaturalización bihelicoidal o asociaciones reversibles con las bases (adenina, timina), inducidas por las bases de Hg^{2+} . Esto puede explicar las aberraciones cromosómicas y anomalías congénitas observadas durante las intoxicaciones alimentarias con el metilmercurio [12, 160, 190].

1.10.2.5. Acción sobre las membranas. En la membrana citoplasmática se producen modificaciones en la electronegatividad, en la tensión superficial y perturbaciones enzimáticas; todo ello induce confusiones iónicas. En la membrana lisosomal, se liberan enzimas proteolíticas que son factores potenciales de necrosis celular [157].

La membrana celular es el primer punto atacado por los metales pesados. Esta hipótesis parece razonable desde el punto de vista topográfico. Además, se sabe que la membrana contiene grupos $-SH$ que son esenciales para las propiedades normales de permeabilidad y transporte de la membrana celular. Estos grupos $-SH$ tienen una elevadísima afinidad por el mercurio y sus compuestos. Se han realizado numerosos estudios experimentales, sin embargo, se debe admitir que la mayor parte de estos trabajos está basada en estudios *in vitro* de células y tejidos

aislados, razón por la cual aún queda por demostrar la función de la lesión de la membrana en la patogenia de la intoxicación por metales pesados [37, 74, 140].

La afinidad del mercurio por los grupos tiol en proteínas y en otras moléculas biológicas es muy superior a su afinidad por otros ligandos de origen biológico [12, 46]. El Hg inorgánico (II) tiende a formar complejos lineales coordinados con tioles, como lo son el glutatión (GSH) (Véase **Figura 15**), la cisteína y residuos de cisteinilo en proteínas. Cada uno de esos complejos pueden ser encontrados en el plasma. La afinidad de los cationes de mercurio por los grupos –SH de proteínas crea un grave problema logístico a quienes están interesados en aclarar los mecanismos de acción de los compuestos mercuriales. Aunque los compuestos mercuriales son altamente específicos en su afinidad por los grupos –SH, son sumamente inespecíficos en lo que respecta a las proteínas [12, 37, 140].

Casi todas la proteínas contienen grupos –SH, que reaccionan frente a metales pesados. Además, los grupos –SH tienen una importancia capital en un gran número de funciones proteínicas, los compuestos mercuriales pueden perturbar casi todas la funciones en las que participan las proteínas. Por tanto, casi todas las proteínas del organismo son receptoras potenciales [12].

1.10.3. Biotransformaciones.

Pueden resumirse en cuatro clases:

1. Oxidación del vapor de mercurio metálico a mercurio divalente;
2. Reducción del mercurio divalente a mercurio metálico;
3. Metilación del mercurio inorgánico;
4. Conversión del metilmercurio en mercurio inorgánico.

1. La oxidación, mediada por la hidrógeno peróxido-catalasa en peroxisomas, disminuye la liposolubilidad del vapor de mercurio. Esto dificulta la difusibilidad a través de la barrera hematoencefálica o placentaria, fácilmente atravesadas por la cantidad remanente de mercurio elemental disuelta en sangre. Si esta transformación sucede en los tejidos, se produce acumulación.

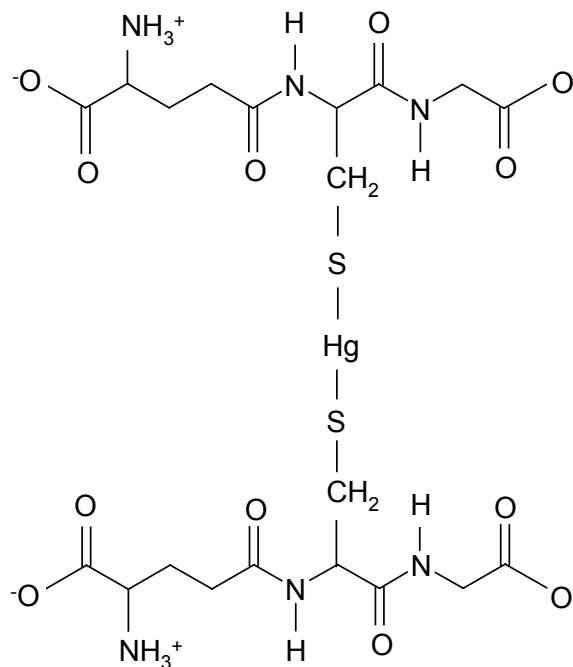


Figura 15. Complejo GSH–Hg–GSH.

Tomado de: CHANG L. Toxicology of Metals. Boca Ratón, Florida, USA : CRC PRESS, 1996. p.p. 92-96, 145-161, 1041-1057.

La acción de oxidación tiene grandes implicaciones en el metabolismo del Hg^0 y en la determinación de sus efectos sobre la salud. No solo determinará el tiempo de permanencia de vapor inhalado (potencial para alcanzar sitios sensibles), sino que

también permitirá la posibilidad de interacción con otras sustancias o estados genéticos que afecten la actividad de la catalasa **[68, 85, 157]**.

La afinidad de los grupos –SH con el Hg^{2+} varia en función de las estructuras adyacentes de la molécula de proteína. El Hg bivalente reemplaza al hidrógeno presente en los grupos sulfidrilo, formando mercáptidos del tipo X-Hg-SR y Hg(SR)_2 , donde X es un radical electronegativo y R una proteína. El Hg es capaz de unirse también con grupos fosforilos, carboxilo, amida y amina **[86, 87, 95]**. En presencia de Cl^- en concentraciones fisiológicas, la cantidad de Hg^{2+} enlazado a proteínas disminuye. Por el contrario, se ha demostrado que la cantidad letal de HgCl_2 para una bacteria puede incrementarse añadiendo glicina, aspartato, glutamato y muchísimo más añadiendo cisteína **[68, 75, 140, 157]**.

El trastorno fisiológico causado variará de acuerdo con el lugar del enlace y la función de la proteína. El enlace de Hg^{2+} con proteínas puramente estructurales, como la queratina del pelo y uñas, ocasionará desordenes funcionales mínimos, mientras que la unión con los grupos –SH del grupo prostético de una enzima puede causar el daño máximo o incluso el bloqueo total de la función en esta enzima. La actividad se regenera por adición en exceso de cisteína u otro aminoácido conteniendo grupos –SH **[4, 58, 68, 97, 140]**.

Las perturbaciones bioquímicas resultantes de la inhibición de algunas enzimas han sido investigadas como posibles bases de monitorización biológica de la absorción de mercurio en trabajadores expuestos a niveles insuficientes para producir sintomatología de mercurialismo crónico **[44, 68]**.

2. Se ha demostrado el proceso contrario en animales de experimentación (rata, ratón) y en humanos. Se lleva a cabo por la actividad del sistema xantina oxidasa **[45, 68]**.

3. En 1976 la OMS reconocía que hasta ese momento no había clara evidencia de la posibilidad de metilación *in vivo*, ya conocida en organismos inferiores. Aunque hay pocos estudios de biometilación de mercurio inorgánico en mamíferos, actualmente es conocida la existencia de dicho proceso en ratas. Un 0,05–0,26% del mercurio inorgánico administrado se convierte en metilmercurio. El lugar exacto de la metilación se desconoce, aunque varios autores suponen que puede ser el hígado. Del mismo modo, actualmente no hay evidencias que sustenten la posibilidad de que se produzca la síntesis de compuestos organomercuriales en tejidos humanos [68].

4. En contraposición, son numerosos los estudios realizados sobre la biodesmetilación *in vivo* de los compuestos orgánicos, en especial, del metilmercurio. Los resultados indican que el hígado es el órgano donde se realiza, aunque no el único, y que puede ser el resultado de la reacción química con grupos tiol de cisteína, glutatión o proteínas. Actualmente, se conoce el importante papel que desempeña el bazo como lugar principal de la biotransformación mediada por macrófagos [68].

En condiciones de exposición crónica, está comprobado que existe un proceso de desmetilación en el cerebro y en otros tejidos en el ser humano [23, 68, 158].

1.10.4. Modelo toxicocinético de eliminación.

La orina y las heces son las rutas preferentes de eliminación para los compuestos inorgánicos. La mayor parte del metilmercurio, hasta un 90%, se excreta en heces desde el hígado vía bilis, presentando el llamado “ciclo enterohepático”: durante su eliminación, el metilmercurio sufre la recirculación enterohepática pasando al tracto gastrointestinal de donde parte, es eliminado por las heces y parte

reabsorbido hacia el plasma, cerrándose este ciclo. Este proceso es el que determina su eliminación muy lenta, dando lugar a un riesgo elevado de acumulación [68, 157].

La cinética para el vapor de mercurio presenta dos fases: la primera es dosis dependiente y la segunda, más lenta, parece ser común a distintas dosis. La vida media de excreción urinaria es de 1,3 días para la primera fase y de 36,5 días para la segunda. En el caso de los otros compuestos inorgánicos, la vida media para casi todos es de 40 días [68]. En la **Tabla 5**, se reporta el tiempo de vida media para los distintos tipos de mercurio, tanto en el organismo humano como en algunos órganos individuales.

En la deposición renal del mercurio, parecen existir dos mecanismos: por un lado, la filtración glomerular que se cree toma parte cuando el mercurio entra primero en el torrente circulatorio, y por otro lado, puede ocurrir una absorción tubular a partir de la sangre. No hay conclusiones definitivas con respecto al mecanismo exacto por el cual el riñón excreta el mercurio en la orina, pero lo que si se admite es que bajo condiciones de estado estacionario la carga de mercurio en el riñón permanece, como media, constante. Por tanto la cantidad de mercurio excretado es igual a la cantidad que entra en el riñón, es decir, la mitad de la dosis total absorbida [68, 247].

La excreción de mercurio a través de la saliva puede ser relativamente importante. Se han reportado valores que suponen 1/4 de la concentración sanguínea y 1/10 de la concentración urinaria [68].

Tabla 5. Vida media biológica para distintos formas del mercurio.

| Compuesto de mercurio | Vida media biológica en humanos | Vida media biológica en órganos y tejidos |
|------------------------------|--|--|
| Mercurio inorgánico | Mujeres: 29 a 41 días Hombres: 32 a 60 días | Sangre: 20 a 28 días |
| Mercurio elemental | 35 a 90 días | Pulmón: 1,7 días Riñón: 64 días Cerebro: >1 año. |
| Metilmercurio | 110 a 190 días | Sangre: 70 días Cerebro: 240 días |

Tomado de: ESPAÑOL C.S. Toxicología del mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental. JORNADA INTERNACIONAL SOBRE EL IMPACTO AMBIENTAL DEL MERCURIO UTILIZADO POR LA MINERÍA AURÍFERA ARTESANAL EN IBEROAMÉRICA. Lima, Perú. 26, 27 Y 28 DE SEPTIEMBRE DE 2001. p 2.

La concentración de mercurio en sudor es lo suficientemente elevada como para tenerla en cuenta en el balance global de mercurio en trabajadores expuestos al vapor de mercurio elemental [68].

La exhalación de mercurio observada en animales luego de la exposición al vapor elemental, también ha sido confirmada en el hombre. Esta vía de excreción puede representar hasta el 7% de la excreción total de mercurio [68, 157].

1.10.5. Factores que modifican la toxicidad.

Las relaciones dosis–efecto y dosis–respuesta pueden ser modificadas por distintos factores como edad, sexo, estado nutricional, etc, según el tipo de compuesto de mercurio de que se trate [12].

Hay que mencionar el papel del selenio en la toxicología del mercurio. Se ha demostrado en animales de experimentación que el selenio afecta a la distribución del Hg^{2+} y disminuye su toxicidad. Los puntos a resaltar en la interacción con el mercurio divalente, cuando se administran simultáneamente en dosis equimolares, son una disminución del contenido de mercurio en riñón, aumento en otros tejidos y formación de HgSe , sobre todo en el sistema reticuloendotelial. Una de las consecuencias de la unión es la inhibición del transporte de ambos elementos a través de la placenta [68].

El efecto protector contra la nefrotoxicidad del mercurio es diferente para los distintos compuestos de selenio. El selenio presente en la dieta es menos eficaz que el selenito; éste modifica la distribución del mercurio aumentando su contenido en cerebro e hígado, y disminuyéndolo en riñón [68, 211].

Se ha sugerido que el efecto destoxicador del ion selenio es debido a la formación de selenio–proteínas que reducen la toxicidad del mercurio por unión a éste [12].

Estudios celulares han demostrado un efecto protector del selenio sobre la citotoxicidad inducida por el mercurio concomitante, con un incremento de la cantidad de mercurio complejado, no tóxico, en los lisosomas [68].

La acción protectora del ión selenio en el caso del metilmercurio no implica un aumento en la excreción de mercurio, sino que origina una alteración en su distribución con incremento de la concentración de mercurio en el cerebro [12, 68].

Su efecto sobre la toxicidad del metilmercurio se basa en la inhibición del daño que éste ejerce sobre la membrana celular. En el mecanismo de acción está implicado el GSH (glutación), que rompe la unión Hg–Se, reduce el selenio IV a selenio II y favorece la formación del bismetilmercurio–selenio II. Una vez en los tejidos, se descompone acelerándose la desmetilación del metilmercurio **[12, 68, 154]**.

El selenio presenta también un efecto protector durante el embarazo y, aunque los resultados no son concluyentes, puede afirmarse que la deficiencia de selenio aumenta la fetotoxicidad del metilmercurio **[68, 211]**.

Otros factores, que modifican la toxicidad, son la vitamina E y el alcohol. El efecto protector de la vitamina E se debe a su poder antioxidante y está demostrado que aumenta la tolerancia al metilmercurio. El etanol modifica el balance redox del mercurio inorgánico en los tejidos ya que inhibe la acción de la catalasa y potencia los efectos del metilmercurio **[12, 68]**.

Algunos estudios sugieren que aumenta la retención y toxicidad del metilmercurio en el riñón a concentraciones que no modifican su neurotoxicidad. Esta modificación del metabolismo del mercurio bajo la influencia del alcohol, tiene consecuencias importantes en la retención de mercurio en los órganos; tal es así que hay una disminución considerable de la retención pulmonar con un crecimiento de la carga de mercurio en el hígado y, en menor grado, en el cerebro **[68]**.

1.10.6. Tratamiento. Compuestos fijadores del mercurio.

Hay que partir de la premisa, que un tóxico como el mercurio, produce lesiones irreversibles a nivel del sistema nervioso. Cualquier tratamiento que se realice en un periodo florido de la enfermedad, tendrá pocas posibilidades de éxito. Por tanto, la actuación correcta debe tener un marcado carácter preventivo [22, 74].

Existen una serie de pautas terapéuticas en la literatura, que se sintetizan a continuación.

Las tentativas por tratar la intoxicación por mercurio han comprendido en general, el uso de antídotos que reducen la cantidad de mercurio en el tejido receptor, ya sea formando un complejo inactivo con mercurio o facilitando la eliminación del metal de los tejidos [7, 68]. Los antídotos, como es natural, se complementan con una terapia general de apoyo [74].

Teóricamente, el antídoto debiera tener una afinidad suficientemente elevada por el mercurio, de modo que las dosis atóxicas puedan eliminar el mercurio de las localizaciones titulares. El quelato de mercurio así formado, debe ser menos tóxico que el mercurio y conviene que se elimine rápidamente. El agente debe ser metabólicamente estable, de modo que la dosificación no sea demasiado frecuente, administrándose preferentemente por vía oral. Estos antídotos son más eficaces cuando se administran inmediatamente después de la exposición al mercurio. Evidentemente, la eliminación del mercurio carece de utilidad si ya se han producido lesiones irreversibles [143].

El primer antídoto eficaz, el 2,3-dimercaptopropanol (BAL), es un compuesto que contiene azufre (una molécula de ditiol que posee una afinidad muy elevada por el mercurio iónico divalente) y su uso se basa en la afinidad que el mercurio y otros metales pesados tienen por los grupos –SH (Véase **Figura 16**). Este compuesto

puede salvar la vida del individuo en los casos de intoxicación aguda con el cloruro de mercurio, alivia los síntomas de dosis excesivas de diuréticos mercuriales y mitiga algunos síntomas de acrodinia. El BAL está contraindicado en la intoxicación por alquilmercurio, porque aumenta los niveles cerebrales de mercurio [71].

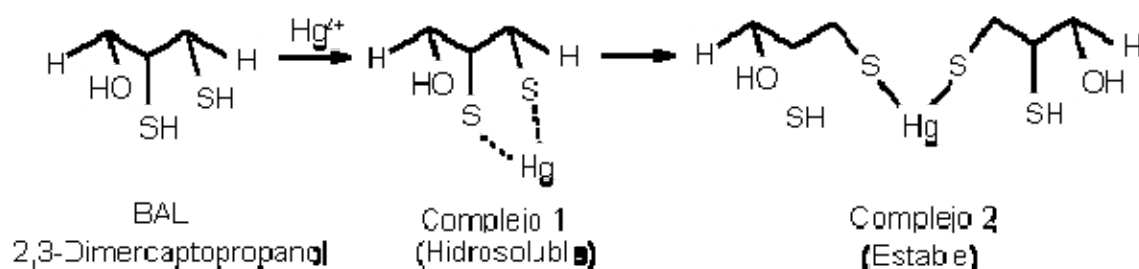


Figura 16. Reacción del BAL con el ion mercúrico.

Tomado de: AZEVEDO F.A. Toxicología do Mercurio. Sao Paulo, Brasil : RIMA, 2003. 7-187p.

El DMPS (2,3-Dimercaptopropano-1-sulfonato de sodio) es una base de Lewis débil y liga metales que son ácidos de Lewis, por ejemplo, el ión mercúrico [8, 12]; es un derivado del BAL soluble en agua que, al parecer, es más eficaz en la movilización del mercurio (Véase **Figura 17**). Además, el DMPS no produce una redistribución al cerebro. Se ha utilizado en tratamientos para intoxicaciones de origen profesional [7].

El DMPS es hidrosoluble. Con esto, se logra una movilización y excreción del mercurio que está depositado en el espacio intercelular. Es muy poco liposoluble, por lo que prácticamente no atraviesa la barrera cefaloraquídea, aunque si es capaz de remover los depósitos dentro del sistema nervioso central debido a su acción removedora de los depósitos intersticiales que con cada inyección (o dosis)

se van eliminando a través de la orina. Luego, este espacio se va llenando de nuevo con Hg y así sucesivamente, por lo que el efecto del DMPS es parecido al de una "aspiradora" [12, 89].

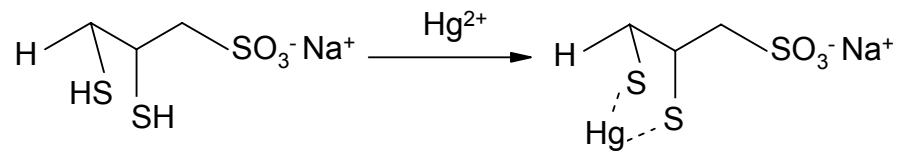


Figura 17. Reacción del mercurio con el DMPS.

Tomado de: AZEVEDO F.A. Toxicología do Mercurio. Sao Paulo, Brasil : RIMA, 2003. 7-187p.

El DMSA (Ácido 2,3–dimercaptosuccínico) es una molécula con dos grupos sulfhidrilo que tienen una fuerte afinidad con el mercurio y que tienden a eliminarlo en los dos sitios en que se compleja (Véase **Figura 18**). Es bastante especial entre los agentes quelantes, pues atraviesa la barrera hematocefálica, asimismo, es capaz de eliminar el mercurio del cerebro [12, 89].

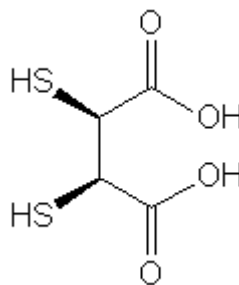


Figura 18. Estructura del Ácido 2,3–dimercaptosuccínico (DMSA).

Las penicilaminas, D-penicilamina (Véase **Figura 19**) y N-acetil-D,L-penicilamina, aumentan la excreción de mercurio luego de la exposición a vapores de mercurio y alivian los síntomas de la intoxicación crónica por vapor de mercurio [7].

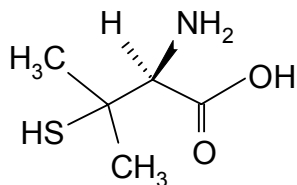


Figura 19. D-Penicilamina (Ácido 2-amino-3-mercapto-3-metilbutanóico).

Existen referencias, donde se indica que las penicilaminas pueden movilizar mercurio de los tejidos y aumentar la excreción de mercurio en casos de intoxicación por metilmercurio en el hombre. Por tanto, parece que las penicilaminas tienen ventajas en relación con el BAL, por cuanto son eficaces por vía oral, resultan menos tóxicas y son efectivas en el tratamiento de la intoxicación por vapor de mercurio y, probablemente, de la intoxicación por alquilmmercurio cuando se administran inmediatamente después de la exposición [68].

Se ha empleado mercaptodextrano de alto peso molecular en el tratamiento de la intoxicación por cloruro de mercurio en animales de experimentación. Este agente no penetra en los espacios intracelulares y elimina el mercurio sin redistribución. Sin embargo, su eficacia está limitada por el tiempo de administración, ya que dos horas después de la exposición es ineficaz [68].

Otro enfoque terapéutico, es administrar en la dieta un compuesto fijador del mercurio no absorbible, con el fin de atrapar el mercurio secretado en la bilis,

prevenir su reabsorción y aumentar su eliminación fecal. Se ha demostrado que una resina de poliestireno que contiene grupos –SH fijados, aumenta la excreción de mercurio en animales de experimentación a los cuales se les había administrado metilmercurio. Se utilizó en pacientes que sufrieron intoxicación por metilmercurio en el episodio de Irak, con resultados diversos [68].

En la intoxicación por metilmercurio, se ha propuesto la siguiente técnica: combinar simultáneamente la complejación regional extracorporeal con la hemodiálisis, para la eliminación del tóxico directamente de la sangre [68].

1.10.7. Diagnóstico.

El diagnóstico depende de la forma de exposición, aguda o crónica; de la clase de mercurio responsable de la intoxicación, de la cantidad absorbida y de las manifestaciones clínicas variables [95].

Los valores de referencia para Colombia son los recomendados por el Instituto Nacional de Salud (Ministerio de Salud) [171]. Estos valores en población no expuesta expresados como mercurio total, son:

Sangre: $\leq 20 \mu\text{g/L}$ (según el Centro Toxicológico de Québec, CTQ).

Orina: $\leq 50 \mu\text{g/L}$ (según el Centro Toxicológico de Québec, CTQ).

Cabello: $\leq 5 \mu\text{g/g}$ (según la Organización Mundial de la Salud, OMS).

Agua: Nivel permisible: $1 \mu\text{g/L}$. Decreto 1594/84, Minsalud, Colombia.

La determinación de la concentración de mercurio en sangre total y en orina son los indicadores más usados por el laboratorio analítico toxicológico; su cuantificación se hace por espectrometría de absorción atómica [95].

1.11. NORMATIVIDAD AMBIENTAL

En Colombia, la normatividad ambiental en cuanto a contaminación por mercurio la fija el Decreto 1594 de 1984 y para metilmercurio simplemente no existe **[181]**.

Internacionalmente, existen dos entidades que se han encargado de investigar las concentraciones de metilmercurio nocivas para el ser humano. Éstas son la EPA (*Environmental Protection Agency*), que define la RfD (*Reference Dose* o nivel de exposición que no causa efectos adversos en la salud) como 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso del cuerpo por día, con el fin de proteger a los fetos humanos de desarrollar efectos perjudiciales, y la FDA (*The Food and Drug Administration*), que define la ADI (*Acceptable Daily Intake* o nivel de ingestión diaria aceptable) como 0,47 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso del cuerpo por día, con el fin de proteger al adulto promedio que es capaz de tolerar los niveles más altos de metilmercurio **[181]**.

Hasta el momento, en Colombia no se ha encontrado ningún tipo de documento que haga referencia a los niveles máximos permisibles de mercurio en suelos. Sin embargo, a nivel internacional se han establecido los siguientes rangos de concentraciones **[149]**:

Hg en suelo (intervalo de promedios global) = 0,02 a 0,41 ppm;

Hg en suelo (intervalo de promedios en Estados Unidos) = 0,04 a 0,28 ppm

1.12. ESTADO DEL ARTE

En la llamada química “húmeda” existen diversos métodos de análisis para la determinación de mercurio, siendo los métodos volumétricos los preferidos, particularmente, la titulación con tiocianato (método Volhard). Los métodos gravimétricos también son empleados para este fin, pero presentan menor utilidad, debido, principalmente, a la volatilidad tanto del mercurio como de la mayoría de sus compuestos a temperaturas moderadamente bajas, y, por tanto, no pueden ser calentados hasta peso constante [210].

La determinación de cantidades pequeñas y trazas de mercurio puede llevarse a cabo por los métodos colorimétricos. Pero la creciente demanda de análisis generada a comienzos de los años 60's, a partir de la importancia lograda por el mercurio y sus compuestos como contaminantes del aire, agua y tejidos animales y vegetales, no podía manejarse empleando únicamente tales métodos. De esta forma, se estimuló la investigación de métodos que fueran parcial o totalmente automatizados, resultando así los métodos instrumentales, en particular, la espectrofotometría de absorción atómica (AAS), como herramienta importante en el análisis de trazas [210].

Existen diferentes procedimientos físicos y químicos que deben aplicarse a la muestra, previos a la determinación de mercurio por cualquiera de los métodos que se mencionan en las Secciones 1.12.1 – 1.12.5, dependiendo del tipo de matriz con que se trabaje y del método utilizado.

Uno de ellos, consiste en la **descomposición de la muestra**, donde pueden utilizarse algunos ácidos inorgánicos concentrados, tales como el clorhídrico (HCl), nítrico (HNO₃) y el sulfúrico (H₂SO₄), con el fin de digerir el material orgánico y solubilizar el mercurio en la fase acuosa. Otro de los procedimientos empleados es

la **separación del metal**, la cual puede realizarse por diferentes procesos, tales como la volatilización del mercurio, la precipitación de metales, la extracción del mercurio y la adsorción, por medio de técnicas cromatográficas y de intercambio iónico [210].

1.12.1. Detección e identificación de mercurio.

El mercurio puede ser detectado por espectroscopía de emisión de arco, ya que su espectro contiene dos líneas intensas a $\lambda = 4358,35$ y $2536,52 \text{ \AA}$ [130, 208, 210].

Para la detección de mercurio por medio de ensayos de coloración, los reactivos utilizados no son suficientemente específicos. Por este motivo, es necesario realizar algunas separaciones previas a la aplicación de determinadas pruebas [210]. En la **Tabla 6** se presentan algunos de los ensayos más empleados.

1.12.2. Determinación de mercurio como constituyente principal.

1.12.2.1. Métodos gravimétricos. Entre los más frecuentemente utilizados están la electrodeposición y la precipitación (principalmente, en forma de sulfuro mercúrico o cloruro mercurioso). Hay dos modalidades principales del método electrolítico: (1). El mercurio es pesado cuando se deposita; (2). El mercurio es volatilizado después de la deposición y su peso es tomado como la pérdida en la volatilización [210].

Tabla 6. Ensayos de color para la detección del mercurio.

| Reactivo | Ensayo para | Resultado | Límite de identificación ^{a, b} |
|-----------------------|-------------------|--|--|
| Difenilcarbazona | Hg (I) o Hg (II) | Color azul a violeta | 1,0 |
| Ditizona | Hg (I) o Hg (II) | Color amarillo Hg (I), color naranja Hg (II) en CCl ₄ | 0,25 |
| Yoduro de cobre (I) | Hg (II) solamente | Color naranja a rojo | 0,003 |
| Nitrito más ión plata | Hg (I) solamente | Color negro | |

^a Expresado en µg de Hg.

^b La sensibilidad de la mayoría de estos ensayos puede ser reducida por aniones, como los haluros, tiocianato, tiosulfato y cianuro, que forman complejos con el Hg (II).

Tomado de: SNELL F.D. and ETTRE L.S.. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Vol 16. New York. USA : JOHN WILEY & SONS, 1972. p. 18-19.

1.12.2.2. Métodos volumétricos. La titulación complejométrica con tiocianato (método Volhard) es la preferida entre los diversos procedimientos de titulación que han sido propuestos. Otros métodos dignos de consideración son la titulación complejométrica con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la valoración yodométrica; para el Hg (I), se emplea la valoración oxidimétrica con el ión férrico [210].

1.12.3. Determinación de mercurio en cantidades de trazas.

Los métodos para la determinación de mercurio en cantidades de trazas (concentraciones menores de 100 ppm, [191]) pueden ser clasificados en fotométricos, micrométricos, polarográficos, cromatográficos, potenciométricos (electrodos selectivos de iones) y análisis de activación. Los métodos colorimétricos incluyen colorimetría (visible y ultravioleta), espectrografía (espectroscopía de emisión) y AAS [64, 210].

En la AAS, el vapor de mercurio absorbe fuertemente a las $\lambda = 253,7$ y $185,0$ nm, pero esta última, pese a ser más sensible, rara vez es utilizada debido a que la atmósfera absorbe a longitudes de onda bajas [210].

Históricamente, los métodos colorimétricos han sido preferidos para la determinación de pequeñas cantidades de mercurio (y de otros elementos), y a pesar del desarrollo de las técnicas instrumentales, ellos aún conservan su utilidad. Entre los reactivos más empleados en colorimetría se encuentran la ditizona (difentiotiocarbazona), el ácido fosfomolibdico, el sulfuro de hidrógeno, cobre (II) con iones sulfito y yoduro, y el azul de metilxilenol [210].

1.12.4. Métodos instrumentales modernos para la determinación de mercurio.

Todos los métodos analíticos disponibles para la determinación de mercurio total, inorgánico y orgánico en diferentes sustratos presentan una mejora considerable al método original colorimétrico de la ditizona. El método de activación neutrónica se considera como el más exacto y sensible, pero requiere acceder a equipos muy

costosos y especializados; generalmente, es empleado como método de referencia [108, 208, 210].

La cromatografía gas-líquido con detector de captura de electrones (GC-ECD) ha sido empleada para medir selectivamente el metilmercurio en tejidos de pescado, en presencia de otros compuestos de mercurio [83, 232].

La AAS ha sido el método más ampliamente utilizado durante casi medio siglo para la determinación de elementos en muestras analíticas [49, 110, 120, 142, 208].

Entre los métodos de detección de mercurio más utilizados en la actualidad figuran la espectrometría de fluorescencia (AFS) [84, 174, 239], absorción (AAS) [25, 54, 104] y emisión (AES) [73] atómicas, y el plasma acoplado inductivamente (ICP), con detectores de espectrometría de masas (MS) [56, 134] y ópticos [73, 84]. Tanto las técnicas cromatográficas (líquida y gaseosa), como la electroforesis capilar (CE), emplean los anteriores sistemas de detección en análisis de especiación del mercurio en muestras ambientales (agua, principalmente) y materiales biológicos [54, 59, 232, 239]. Los métodos más utilizados para la medición de mercurio, tanto en matrices líquidas como sólidas, se resumen en la **Tabla 7**, los cuales aparecen identificados en el índice de métodos EPA y SW-846 [225, 229].

Cada una de estas técnicas tiene sus propias ventajas, pero también muestran algunos problemas comunes, tales como baja reproducibilidad, análisis prolongado y “adaptabilidad” limitada a las muestras [30]. Pero la principal dificultad que presentan los métodos analíticos para la determinación de mercurio y de cualquier metal en las diferentes matrices, es el tratamiento de la muestra. Infortunadamente, muchos materiales de interés, tales como tejidos animales, minerales y derivados del petróleo, no son solubles en los disolventes comunes, y,

Tabla 7. Métodos EPA para el análisis del mercurio en matrices sólidas o extractos acuosos del suelo.

| Método | Tecnología analítica | Tipo de mercurio analizado | Rango de concentración aproximado |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------------|--|
| SW-7471B | CVAAS | Mercurio inorgánico y orgánico | 10–2000 ppb |
| SW-7472 | ASV | Mercurio inorgánico y orgánico | 0,1–10000 ppb |
| SW-7473 | TD, amalgamación y AAS | Mercurio inorgánico y orgánico | 0,2–400 ppb |
| SW-7474 | AFS | Mercurio inorgánico y orgánico | 1 ppb–ppm |
| EPA 1631 | CVAFS | Mercurio inorgánico y orgánico | 0,5–100 ppt |
| EPA 245.7 | CVAFS | Mercurio inorgánico y orgánico | 0,5–200 ppt |
| EPA 6200 | FPXRF | Mercurio inorgánico | > 30 mg/kg |

Tomado de: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Innovative Technology Verification Report. Ohio Lumex's RA-915⁺/RP-91C Mercury Analyzer. Las Vegas, Nevada. USA : EPA, 2004. p 5.; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Test Methods SW-846 On-line. [consultada el 29 de junio de 2005]: Disponible en internet: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>.

con frecuencia, requieren un tratamiento previo laborioso, con ácidos concentrados y calentamiento, para obtener una disolución del analito adecuada para la atomización. Generalmente, esta etapa de descomposición y disolución es

la que consume más tiempo y donde el trabajo se hace más intenso; además, es cuando frecuentemente se presenta la contaminación ambiental, o la pérdida de las especies volátiles de mercurio, y se introducen más errores que en la propia medida espectroscópica [30, 208].

En general, una desventaja de los métodos de detección espectroscópica, es que requieren que la muestra se encuentre disuelta en medio acuoso, para que pueda ser introducida, posteriormente, a la fuente de excitación [208]; ésto se logra aplicando procedimientos que implican digestión ácida y calentamiento [224, 227].

La técnica de vapor frío es un método de atomización aplicable a la determinación de mercurio, ya que es el único elemento metálico que tiene una presión de vapor apreciable a temperatura ambiente (Véase **Anexo A**). Pero esta técnica ha sido un problema para los usuarios de absorción atómica, pues requiere únicamente de la óptica del equipo (se utiliza sin llama), y la reacción externa (donde se libera el mercurio de la matriz) se lleva a cabo en un generador de hidruros, con celdas y reactores diferentes a los empleados con los demás metales que se analizan por este método [208].

1.12.5. Nuevas tecnologías para el análisis.

El método de pirólisis acoplado a la AAS proporciona una alternativa muy atractiva para la determinación de mercurio [25, 30, 204, 205]. Un análisis de rutina requiere solamente 5 min, ya que no es necesario la preparación de la muestra o procesos de derivatización, sino que el análisis se realiza directamente sobre las muestras sólidas, que pueden ser de naturaleza diversa [28, 30, 204]. Los instrumentos que emplean este método son portátiles y fáciles de operar. También, la técnica es ideal para realizar una exploración rápida de muestras

sólidas, tanto en el laboratorio como en el campo, y algunos dispositivos permiten distinguir las diferentes formas o fases enlazadas de mercurio en los suelos, modificando gradualmente la temperatura del pirolizador [25, 29].

En los métodos de absorción atómica se presentan dos tipos de interferencias, a saber: 1. Las interferencias espectrales, que se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulta imposible; 2. Las interferencias químicas, que se producen como consecuencia de diversos procesos químicos, que ocurren durante la atomización y alteran las características de absorción del analito [208].

Para corregir las interferencias espectrales debidas a los componentes de la matriz, se han desarrollado varios métodos, dentro de los cuales se destaca el de la corrección de fondo basado en el efecto Zeeman [72, 83], el cual ha sido introducido en algunas tecnologías recientes que emplean el método de pirólisis para la determinación del mercurio [203, 204].

La tecnología que se utilizó para realizar el presente estudio consistió de un nuevo espectrómetro de absorción atómica, analizador de mercurio con corrección de Zeeman RA-915⁺ (manufacturado por Lumex Ltda., San Petersburgo, Rusia), con modulación de alta frecuencia y luz polarizada, acoplado al aditamiento de pirólisis RP-91C. Este equipo ha sido utilizado en diversas investigaciones alrededor del mundo, en las que se pone a prueba su robustés al ser sometido a diferentes tipos de matrices. Los trabajos realizados con este equipo abarcan temas relacionados con la determinación del mercurio en ambientes contaminados [117], muestras biológicas [104], productos medicinales [30, 117], gas natural [192], entre otros.

1.13. ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA RA-915⁺ CON ADITAMENTO RP-91C PARA ANÁLISIS DE MUESTRAS SÓLIDAS

La determinación de mercurio en suelos, que puede realizarse en este equipo, se basa en la atomización del mercurio contenido en la muestra por medio de un aditamento de pirólisis (RP-91C) y la subsiguiente determinación de mercurio en el analizador RA-915⁺ por espectrometría de absorción atómica (AAS) sin llama. El analizador hace la corrección del fondo (debido a interferencias espectrales), basada en el efecto Zeeman [203, 204]. En este caso, la preparación de la muestra consta de la recolección, almacenamiento, homogeneización y pesado de los suelos, etapas que se encuentran, normalmente, en cualquier determinación analítica; además, no se requiere la acumulación previa del mercurio sobre algún adsorbente (este es un paso que involucran los métodos tradicionales de análisis del mercurio) [136].

A continuación, se describen brevemente los principios de operación del atomizador y del analizador.

1.13.1. Atomizador.

El principio de operación del aditamento RP-91C se fundamenta en la destrucción térmica de la matriz de la muestra y la reducción del mercurio de un estado enlazado a un estado atómico.

El atomizador consta de dos secciones, las cuales son calentadas a 800 °C independientemente¹. La muestra se coloca en una “navecilla” (portamuestra) y se inserta en la primera sección del atomizador. En él, los compuestos de mercurio no volátiles se disocian durante el calentamiento y los compuestos volátiles (e.g. los compuestos orgánicos del mercurio) son evaporados y permanecen sin disociar, produciendo una gran cantidad de humo y otras sustancias, los cuales incrementan la absorción de fondo de la radiación de resonancia del mercurio. Posteriormente, todos los compuestos gaseosos formados se transportan hacia la segunda sección del atomizador por un gas portador (generalmente aire), donde todas las sustancias de mercurio residuales se disocian completamente; el humo y los otros compuestos interferentes son calcinados hasta formar agua y dióxido de carbono, principalmente. Después del atomizador, el flujo de gas entra a la celda analítica del aditamento. El efecto de algunos compuestos residuales es eliminado con la corrección de fondo, que hace el analizador [138].

El aditamento de pirólisis RP-91C hace posible la determinación de mercurio en muestras con matrices complejas, tales como suelos, rocas, sangre, cabello, productos alimenticios, productos del petróleo, etc., sin pretratamiento de la muestra [136, 138].

1.13.2. Analizador.

En el analizador se realiza la determinación de la cantidad de mercurio elemental, formado previamente en el pirolizador (aditamento RP-91C). Su sistema de operación se basa en la espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman, usando modulación de alta frecuencia (ZAAS-HFM) de la polarización de la luz (Véase **Figura 20**).

¹ Todos los compuestos de mercurio pueden disociarse a altas temperaturas, pero inferiores a 600 °C.

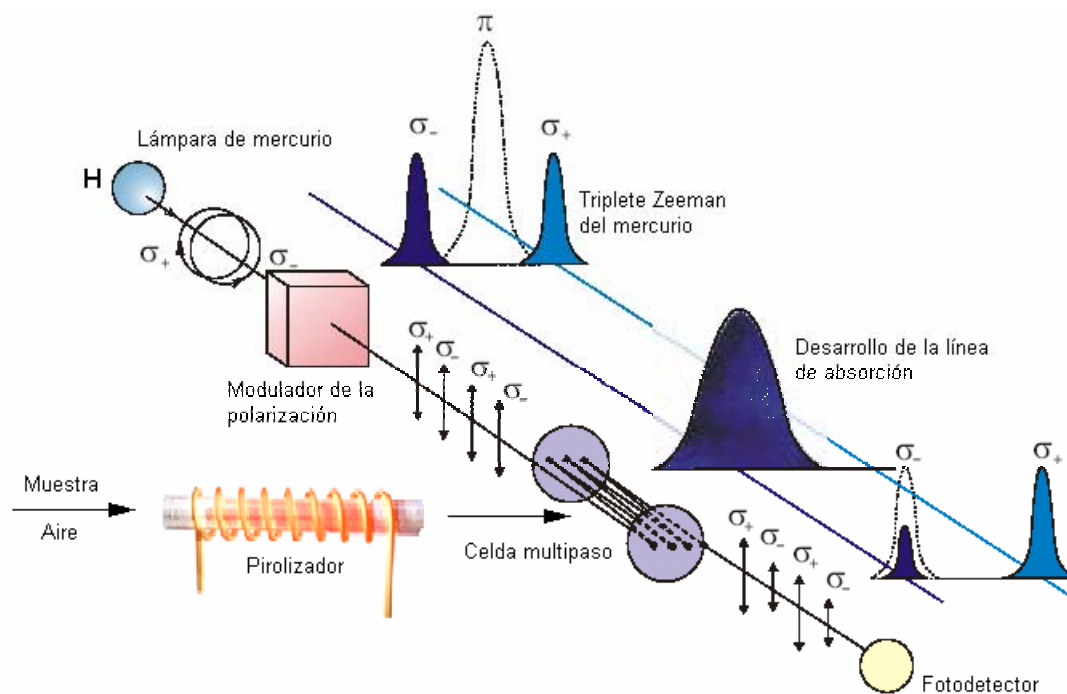


Figura 20. Principio físico de operación del analizador RA-915⁺.

Tomado de: LUMEX. Mercury analyzer RA-915⁺. User's Manual. Lumex. p.p. 2-8.

Una lámpara de mercurio es colocada en un campo magnético permanente, H. La línea de resonancia del mercurio ($\lambda = 254 \text{ nm}$) es dividida en tres componentes polarizadas de Zeeman (π , σ_- y σ_+ , respectivamente). Cuando la radiación se propaga a lo largo de la dirección del campo magnético, un fotodetector detecta únicamente la radiación de las componentes σ , una de éstas cae dentro del perfil de las líneas de absorción del mercurio y la otra se sitúa por fuera. Cuando el vapor de mercurio está ausente en la celda analítica, las intensidades de la radiación de las dos componentes σ son iguales. Cuando los átomos absorbentes aparecen en la celda, la diferencia entre las intensidades de los componentes σ se incrementa conforme crece la concentración del vapor de mercurio [137].

Las componentes σ son separadas temporalmente por el modulador de polarización. Los componentes interferentes no afectan las lecturas del analizador, ya que el desplazamiento espectral de las componentes σ es significativamente más pequeño en comparación con los anchos de las bandas de absorción molecular y del espectro de dispersión que presenta la absorción de fondo de estos compuestos. Cuando la concentración de mercurio en la muestra analizada es muy baja, la sensibilidad del análisis se mejora utilizando una celda multipaso con una longitud efectiva de 10 m aproximadamente. De esta forma, se logra aumentar el porcentaje de átomos de mercurio que absorben la radiación σ en la celda analítica [137].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Bucaramanga es conocida en el ámbito nacional como “la ciudad de los parques”, por la cantidad de éstos sitios de esparcimiento que aportan belleza e importancia histórica. Su área metropolitana esta conformada por Girón, Piedecuesta y Floridablanca. El área municipal es de 165 km², su altura sobre el nivel del mar es de 959 m y sus pisos térmicos se distribuyen en cálido (55 km²), medio (100 km²) y frío (10 km²). Su temperatura media es de 23°C y su precipitación media anual es de 1041 mm [231].

De acuerdo con un estudio hecho de los suelos y bosques de Colombia [108], los suelos de la ciudad de Bucaramanga tienen muy bajo contenido de materia orgánica (1-0,5% de carbono orgánico). En cuanto a la constitución mineralógica, se encuentran minerales primarios asociados más comúnmente encontrados en la corteza terrestre: cuarzo (tectosilicato SiO₃), feldespato (ortosa KAlSi₃O₈), anfíboles, micas (biotita K(Mg,Fe)₃(AlSi₃)O₁₀(OH)₂ y alterados (este término hace referencia a las reservas minerales movilizables que determinan la fertilidad potencial del suelo).

2.1. REACTIVOS

Para la cuantificación del mercurio en las muestras de suelos se emplearon los siguientes patrones certificados: ГOCT 2507–83 (CYT–1), S. Pet. Rusia; ГOCT 2508–83 (CYT–2), S. Pet. Rusia; ГOCT 2509–83 (CYT–3), S. Pet. Rusia; CRM021–100.

También se emplearon soluciones tampón certificadas pH 4,01 y 7,00 ($\pm 0,02$) (producidas por Mettler–Toledo GmbH Analytical, CH–8603, Schwerzenbach, Suiza) para los procedimientos de calibración del pHmetro.

Finalmente, en la determinación del contenido de materia orgánica de los suelos se empleó sacarosa (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) como sustrato oxidable para la elaboración de la curva de calibración, y una mezcla de dicromato de potasio (Carlo Erba, Milán, Italia) y ácido sulfúrico al 95–97% (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania), como agentes oxidantes.

2.2. INSTRUMENTACIÓN

- Analizador de mercurio RA–915⁺/RP–91C (manufacturado por Lumex Ltd, St. Petesburgo, Rusia).
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin–Elmer Instruments AAnalyst 300 (Wellesley, MA, USA).
- Espectrofotómetro UV–VIS JENWAY 6300 (Bortoworld Scientific, T/As Jenway, Dunmow, Inglaterra).
- Balanza analítica METTLER TOLEDO AG285 ($\pm 0,01$ mg) (Cambridge Scientific Products, USA.).
- Horno de convección FISHER (Suwanee, GA, USA).
- Medidor de pH/conductividad METTLER TOLEDO MPC227 (Columbus, USA).

2.3. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

Para la calibración del método, se determinaron los parámetros analíticos más importantes tanto del analizador de mercurio RA-915⁺ como del acoplamiento RA-915⁺/RP-91C, empleados en los análisis de aire y suelos, respectivamente.

2.3.1. Analizador de mercurio RA-915⁺.

Los límites de detección (DL) y de cuantificación (QL) del analizador RA-915⁺ se determinaron con base en el promedio (\bar{x}) de 20 mediciones del ruido del equipo (cada una realizada durante 60 seg), la desviación estándar (SD) de las mediciones, usando las siguientes expresiones:

$$DL = \bar{x} + 3 \times t \left(SD / \sqrt{n} \right) \quad \text{Ecuación 5.}$$

$$QL = \bar{x} + 10 \times t \left(SD / \sqrt{n} \right) \quad \text{Ecuación 6.}$$

Donde t es el parámetro “ t de Student”, que, en este caso, tiene un valor de 2,09 para un nivel de confianza del 95% y 19 grados de libertad, y n es el número de réplicas, que en este caso fueron 20. El número de grados de libertad es $n-1$.

2.3.2. Acoplamiento RA-915⁺/RP-91C.

Un analizador de mercurio RA-915⁺ (Lumex Ltda, St Petesburgo, Rusia), equipado con una unidad adjunta de pirólisis fue usado para la determinación del mercurio (Véase **Figura 21**).

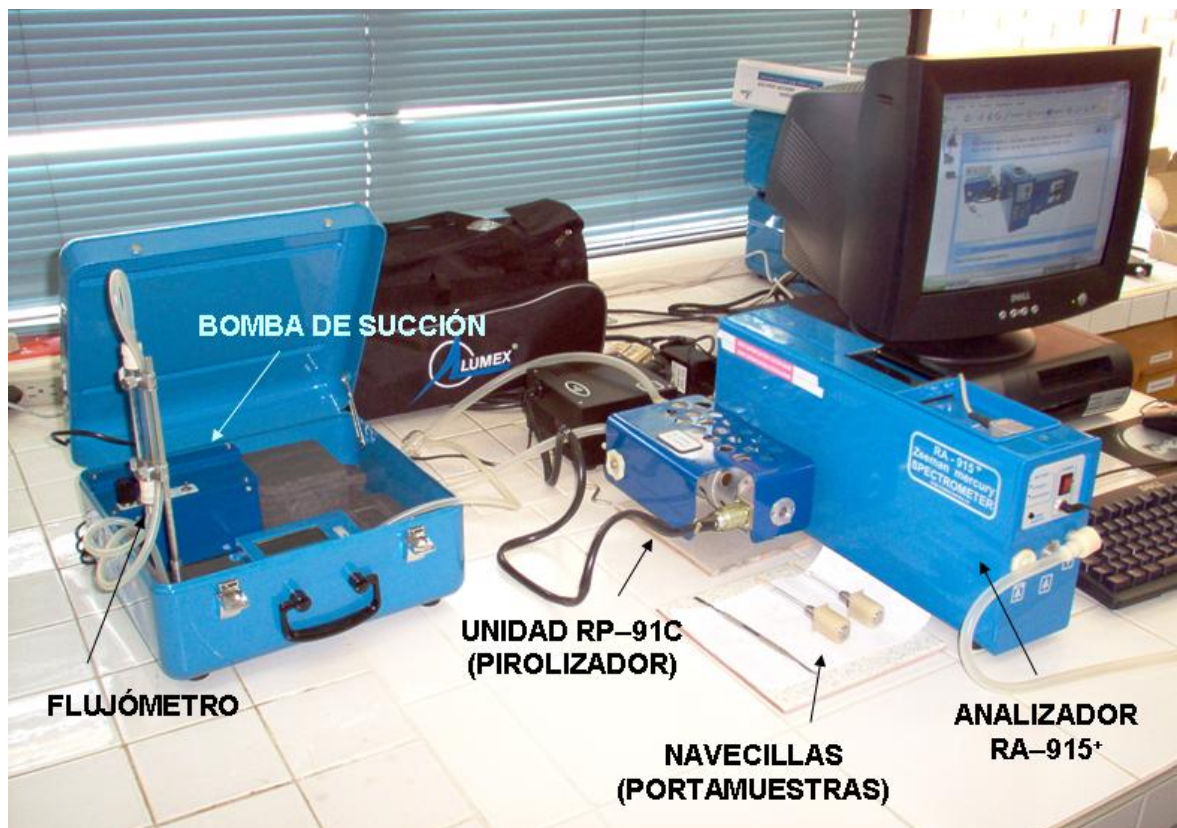


Figura 21. Analizador de mercurio RA-915⁺ con la unidad adjunta RP-91C (pirolizador).

Un esquema del equipo se muestra en la **Figura 22**. Durante el análisis, la muestra sólida es puesta en una navecilla (portamuestra) (Sección 1), la cual es insertada en la primera parte del atomizador (Sección 2), donde el calentamiento de la muestra ocurre a unos 700°C. A estas condiciones, los compuestos de mercurio se evaporan y una parte queda dissociada en átomos de mercurio. Posteriormente, los compuestos restantes son directamente llevados a la Sección 3 (segundo atomizador), junto con el flujo de aire, donde la temperatura es cercana a los 800°C. Allí, ocurre la disociación total de estos compuestos de mercurio. La mezcla aire-mercurio va directamente del atomizador hacia la celda analítica externa (Sección 4). La detección de los átomos de mercurio es realizada

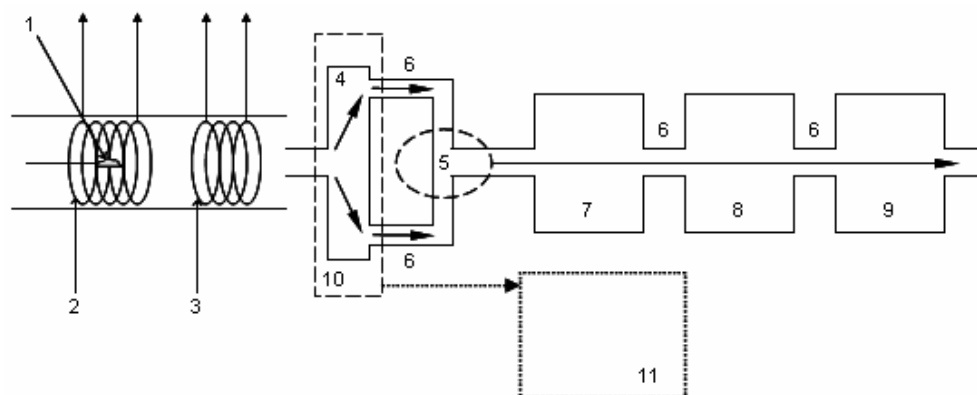


Figura 22. Esquema general del analizador RA-915⁺.

Tomado de: BIN C., XIAORU W., LEE F.S.. Pyrolysis coupled with atomic absorption spectrometry for the determination of mercury in Chinese medicinal materials. *Anal. Chim. Acta*, **2001**; 447:161-169.

por el analizador RA-915⁺ (Sección 10) y los resultados son procesados y mostrados en un computador (Sección 11). Por último, la mezcla aire-mercurio pasa progresivamente a través de una unión de vidrio en forma de “t” (Sección 5), tubos de conexión en silicona (Sección 6), filtro de absorción de mercurio (Sección 7) y un rotámetro (Sección 8). La bomba de aire (Sección 9) es usada para bombear aire a través del atomizador y la celda analítica.

Previo a la determinación de los parámetros analíticos de este acoplamiento, se estableció la dependencia del coeficiente de calibración A del equipo con el tiempo de calentamiento de la unidad adjunta RP-91C (Véase el Numeral 2.3.2.1.).

Entre los parámetros determinados en el analizador RA-915⁺, acoplado al aditamento de pirólisis RP-91C, fueron el rango dinámico lineal del detector, para el cual se realizaron seis curvas de calibración para el mercurio, manteniendo constante la cantidad de muestra para cada curva y utilizando patrones de suelo

certificados de diferentes concentraciones de mercurio (Véase, la **Tabla 8**). Este parámetro es determinado teniendo en cuenta las variaciones en la sensibilidad (pendiente de la recta) del analizador para los diferentes rangos de concentraciones de mercurio trabajados. Las cantidades de muestra empleadas para la construcción de las curvas de calibración fueron 10, 20, 50, 100, 200 y 300 mg. Para el análisis de los suelos véase el Numeral 2.7. de la parte experimental.

Tabla 8. Concentración del mercurio en los patrones certificados de suelos y en los patrones de suelos preparados por dilución.

| Nombre del patrón de suelo | Concentración |
|-------------------------------------|----------------------|
| ГОСТ 2507–83 (CYT–1), S. Pet. Rusia | 41 ± 7 ppb |
| ГОСТ 2508–83 (CYT–2), S. Pet. Rusia | 180 ± 20 ppb |
| ГОСТ 2509–83 (CYT–3), S. Pet. Rusia | 420 ± 60 ppb |
| Dilución 1 (CRM021–100) | 1,06 ± 0,088 ppm |
| Dilución 2 (CRM021–100) | 2,00 ± 0,17 ppm |
| CRM021–100 | 4,68 ± 0,39 ppm |

Posteriormente, se establecieron los límites de detección y cuantificación de este acoplamiento, utilizando las mismas expresiones matemáticas del Numeral 2.3.1., con la diferencia que se realizaron 10 mediciones del ruido del instrumento, utilizando para cada una 10 mg de suelo libre de mercurio; el tiempo de medición fue de 60 segundos (el mismo tiempo utilizado para el análisis de los suelos). Se empleó un valor de t de 2,26 para un nivel de confianza del 95% y 9 grados de libertad ($n = 10$).

2.3.2.1. Determinación del coeficiente de calibración A. Para esta determinación se siguió el procedimiento descrito en el Numeral 2.7., haciendo las siguientes modificaciones. El aditamento RP-91C se dejó calentar solo durante 30 min, se ajustó el flujo de aire en la bomba a 1 L/min (manteniéndola constante durante las mediciones) y, a continuación, se dio inicio a las mediciones, analizando 200 mg del patrón de suelo CYT-3 cada 20 min, durante 2 horas. Para cada una de estas determinaciones, se calculó el coeficiente de calibración A (dependencia del contenido de mercurio en la muestra, q , con la integral de la señal analítica S , el área), utilizando la **Ecuación 7**, y se relacionó con el respectivo tiempo de calentamiento del pirolizador por medio de una gráfica de A Vs t .

$$A = q/S \quad \text{Ecuación 7.}$$

El tiempo a partir del cual se observó un valor constante en la magnitud de este coeficiente se seleccionó como el tiempo de acondicionamiento del pirolizador previo a la realización de las mediciones de mercurio en los suelos.

2.3.2.2. Preparación de los patrones diluidos de suelos a partir de patrones certificados. Se prepararon dos diluciones a partir del suelo certificado CRM021-100. Para hacer las diluciones se utilizaron los residuos de pirólisis de los suelos, generados en análisis previos; estos residuos fueron totalmente libres de mercurio y de humedad. Para la preparación, se combinaron cantidades conocidas del respectivo suelo patrón y del residuo, hasta obtener un suelo de consistencia homogénea. La concentración final de mercurio se calculó por medio de la siguiente expresión:

$$[Hg]_{suelo} = \frac{W_{Hg}}{W_{suelo\ patrón} + W_{residuo}}$$

Ecuación 8.

Donde $[Hg]_{suelo}$ es la concentración de mercurio en el suelo “diluido”, que se desea preparar, en ng/g; W_{Hg} es la cantidad de mercurio presente en el suelo patrón pesado, en ng; y $W_{suelo\ patrón}$ y $W_{residuo}$ son los pesos de los suelos patrón y del residuo, respectivamente, en g.

2.4. COMPARACIÓN INTER-MÉTODOS

Se analizaron cuatro patrones diferentes de suelos certificados (Véase **Tabla 8**) empleando el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C, para realizar las curvas de calibración. Además, se estableció la exactitud y la precisión de la técnica empleada por medio del cálculo del error relativo (E_r) con respecto a la concentración conocida de cada uno de los patrones, y por la determinación de la desviación estándar (SD) y la desviación estándar relativa (RSD) de las mediciones, las cuales se realizaron por triplicado. Las expresiones, utilizadas para el cálculo, se presentan a continuación:

$$E_r = \frac{(|\mu - \bar{x}|)}{\mu} \times 100$$

Ecuación 9.

$$R.S.D. = \left(\frac{S.D.}{\bar{x}} \right) \times 100$$

Ecuación 10.

Donde μ es el valor conocido de la concentración del suelo patrón.

Los resultados obtenidos por el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C se compararon con la técnica de AAS con generador de hidruros (Norma Perkin-Elmer 309-A4). Estos análisis fueron realizados en el laboratorio de suelos de la Corporación Autónoma regional para la defensa de la meseta de Bucaramanga (CDMB), ubicado en la finca “La Esperanza” (zona rural del municipio de Floridablanca, Santander).

Para la determinación del mercurio total, se tomó una masa de suelo (x), la cual fue digerida en 20 ml agua regia por 30 min a 90°C, utilizando un sistema de digestión. La determinación se hizo por el método de AAS con generador de hidruros, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer Instruments AAnalyst 300.

2.5. ENSAYOS PRELIMINARES EN LOS SUELOS

2.5.1. Establecimiento de la profundidad de muestreo.

Se seleccionó un terreno de la Universidad Industrial de Santander (ubicado sobre la plazoleta principal del edificio Camilo Torres) y se procedió a realizar el muestreo del suelo a dos profundidades diferentes: 0-2 cm (superficie) y 8-10 cm. Posteriormente, se realizó la determinación de mercurio para cada una de las muestras recolectadas, utilizando el analizador de mercurio RA-915⁺/RP-91C. La recolección y el análisis de las muestras se describen detalladamente en los Numerales 2.6. y 2.7. de la parte experimental, respectivamente.

2.5.2. Efecto del calentamiento de los suelos sobre la concentración de mercurio.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el numeral anterior, se seleccionó la muestra de suelo que presentó la mayor concentración de mercurio y se procedió a tomar por separado tres porciones de ésta. La primera de ellas, trabajada en forma húmeda, se analizó directamente por el método de pirólisis y, a continuación, se determinó su contenido de humedad (Véase el Numeral 2.8.1.). La segunda muestra, se dejó secar a temperatura ambiente en un desecador, hasta obtener peso constante, y se procedió a su respectivo análisis. Por último, la tercera muestra fue secada en una estufa a 105 °C durante 24 horas, previamente a su análisis. En todos los casos, la concentración de mercurio en los suelos fue reportada con relación al peso de suelo seco.

2.6. LUGARES Y ESTRATEGIA PARA EL MUESTREO DE LOS SUELOS

Se seleccionaron un total de 26 lugares para este estudio (Ver **Tabla 9**), correspondientes a algunas zonas verdes y parques públicos del área metropolitana de Bucaramanga y se recolectaron sus respectivas muestras “compuestas” de suelo superficial (0–2 cm de profundidad), teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el Numeral 2.5.1. Cada muestra fue obtenida por la combinación de varias submuestras de suelo tomadas uniformemente a lo largo de todo el lugar, como se muestra en la **Figura 23**. El número de submuestras varió entre 30 y 200 dependiendo de la extensión del terreno estudiado. Adicionalmente, cada submuestra estaba constituida por 5 puntos de suelo distribuidos en forma de “X” en un área aproximada de 1m².

Tabla 9. Lugares seleccionados de la ciudad de Bucaramanga para la determinación de mercurio en sus suelos y su clasificación por zonas.

| ZONAS | PARQUES | CÓDIGOS DE REGISTRO |
|----------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Norte | Ecológico del Norte | 1 |
| | Universidad Industrial de Santander | 2 |
| | Los Pinos | 3 |
| | San Francisco | 4 |
| | De los Niños | 5 |
| Centro | Antonia Santos | 6 |
| | Bolívar | 7 |
| | Santander | 8 |
| | Centenario | 9 |
| | García Rovira | 10 |
| | El Bosque | 11 |
| | Cultural del Oriente | 12 |
| | San Pío | 13 |
| | Las Palmas | 14 |
| | Turbay | 15 |
| | Herrera | 16 |
| | Romero | 17 |
| | La Concordia | 18 |
| Sur | Ecológico la Flora | 19 |
| | Mirador de las Hormigas | 20 |
| | Nuestra Señora de las Cigarras | 21 |
| Floridablanca | De la Salud | 22 |
| | Jardín Botánico Eloy Valenzuela | 23 |
| | Central de Floridablanca | 24 |
| Girón | Central de Girón | 25 |
| Piedecuesta | Central de Piedecuesta | 26 |

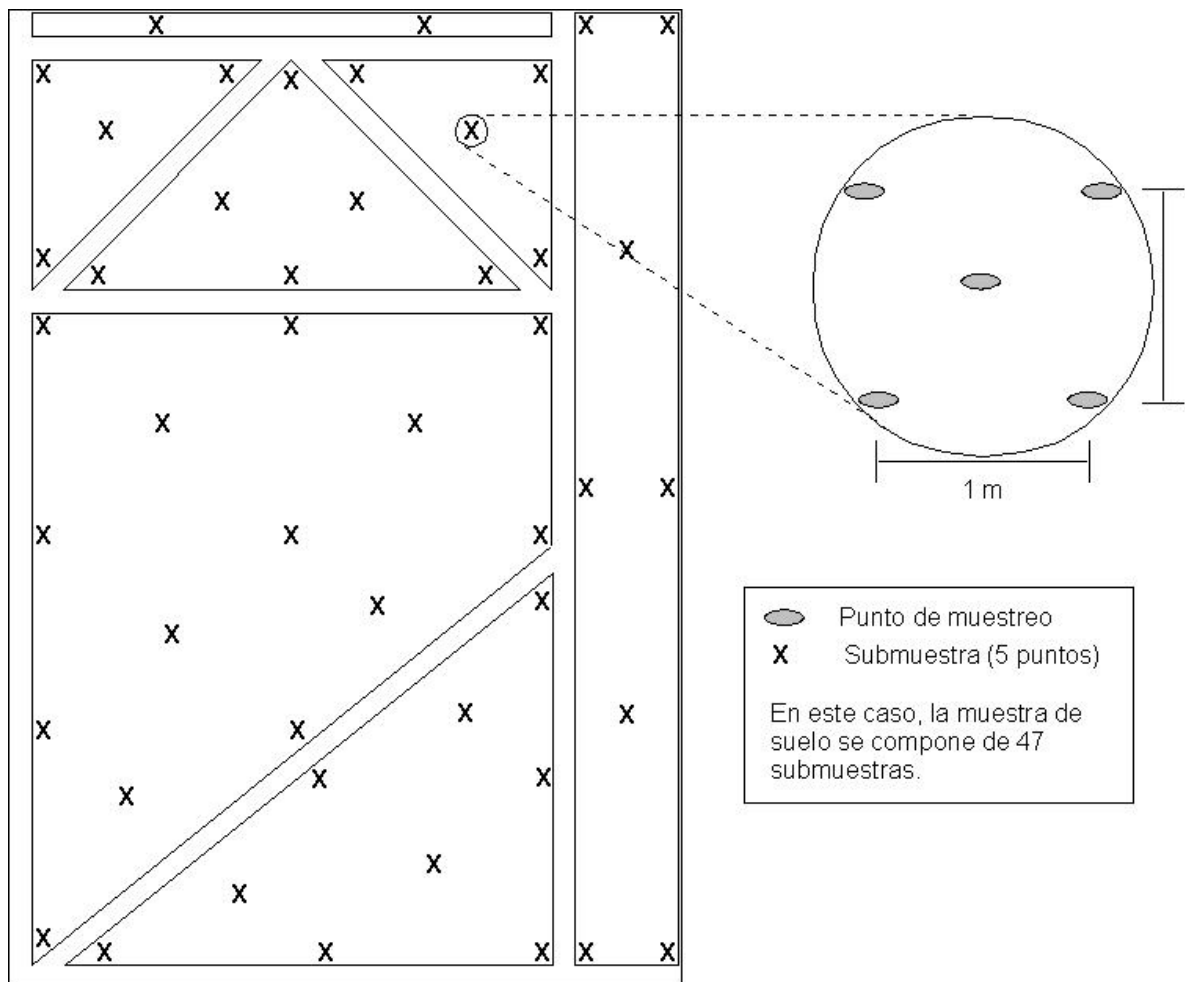


Figura 23. Estrategia utilizada para el muestreo de suelos.

Todas las muestras de suelo húmedas fueron trituradas y homogeneizadas en un mortero hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 1mm de diámetro (se utilizó un tamiz con este tamaño de poro). A continuación, las muestras fueron almacenadas en bolsas de aluminio plastificadas y refrigeradas a 4°C hasta el momento del análisis.

2.7. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Para el análisis de mercurio en suelos, el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C fue conectado al puerto COM del computador PC por medio de un cable de interfase, luego se encendió el computador PC y se inició el programa del equipo en el modo “*Complex*” (muestras sólidas o complejas). Se corrió la gráfica y se esperó por 60 segundos para observar que el valor de la señal del PMT (*Photo-multiplier tube*) fuera mayor de 8000 o que el valor de RSD estuviera por debajo del 15%, esto garantizó la limpieza de las ventanas de vidrio ubicadas en la celda analítica del pirolizador y la estabilización de la radiación generada por la lámpara de mercurio. Posteriormente, se comprobó el óptimo funcionamiento del analizador de acuerdo con el manual de operación [137]. Luego, se dejó calentar el accesorio RP-91C durante 120 min (de acuerdo con los resultados obtenidos en el Numeral 2.3.2.1.) y, a continuación, se ajustó la velocidad de la bomba de aire a 1 L/min manteniéndola constante durante las mediciones. Los parámetros de medición del equipo empleados para el análisis de suelos se presentan en la **Tabla 10**.

Se colocaron 50 mg del suelo respectivo en el portamuestras de cuarzo. Se dio inicio a la integración de la señal analítica a través del programa computacional del RA-915⁺ y se introdujo el portamuestras en el pirolizador. Cuando transcurrieron 60 s se finalizó el proceso de integración y se registró el área bajo la curva reportada por el *software*. Finalmente, se extrajo el portamuestras del pirolizador y se desechó el remanente del suelo (residuos). Cada una de las muestras de suelo fue analizada por triplicado.

Tabla 10. Descripción de los parámetros de medición utilizados en el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C para el análisis de suelos.

| Parámetro | Descripción y/o valor |
|---|------------------------------|
| ANALIZADOR: | |
| Celda analítica | Externa |
| Posición del puente óptico | I |
| Temperatura del pirolizador | 800 °C |
| Flujo de aire en la bomba de succión | 1 L/min |
| Longitud de onda (λ) de la radiación | 254 nm |
| SOFTWARE*: | |
| <i>Common Parameters</i> | |
| <i>Axis X, Maximum</i> | 300 s |
| <i>Graph, Interval</i> | 1 s |
| <i>Liquid Parameters</i> | |
| <i>Baseline, T zero aver.</i> | 10 s |
| <i>Monitoring Parameters</i> | |
| <i>Measure, Duration</i> | 0 s |
| <i>Measure, Delay</i> | 0 s |
| Tiempo de integración | 60 s |
| * Los valores de los demás parámetros del <i>software</i> se dejaron por defecto. | |

2.8. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS SUELOS

2.8.1. Determinación del contenido de humedad de los suelos.

Inmediatamente después del análisis de mercurio, se pesaron aproximadamente 20 g del respectivo suelo en cajas de aluminio y se determinó el contenido de humedad (%) por el método de diferencia de pesos, siguiendo la norma ASTM D2216–05 [10]. La expresión utilizada para su cálculo se presenta a continuación:

$$\% \text{Humedad} = \frac{(W_h - W_s)}{W_s} \times 100 \% \quad \text{Ecuación 11.}$$

Donde W_h es la masa del suelo húmedo y W_s es la masa del suelo seco. En el proceso de pesada se utilizó una balanza analítica METTLER TOLEDO AG285 ($\pm 0,01$ mg).

2.8.2. Determinación del contenido de la materia orgánica de los suelos.

Esta característica de los suelos fue determinada utilizando el método colorimétrico [107], basado en la determinación del ácido crómico reducido a una longitud de onda de 585 nm, el cual se forma por la oxidación de los compuestos orgánicos del suelo con $K_2Cr_2O_7$ en ácido sulfúrico concentrado. Para las mediciones se utilizó un espectrofotómetro JENWAY 6300 (Bortoworld Scientific, T/As Jenway, Dunmow, Inglaterra). Previo a las determinaciones, se realizó una curva de calibración, utilizando sacarosa (como sustrato oxidable) en diferentes

concentraciones. El contenido de materia orgánica (% M.O.) fue calculado por medio de las siguientes expresiones:

$$\% C = \frac{C \times 100 \times 1,3}{W_{muestra}}$$

Ecuación 12.

$$\% M.O. = 1,724 \times \% C$$

Ecuación 13.

Donde % C es el porcentaje de carbono que contiene la muestra problema; C es la cantidad de carbono presente en la muestra, en mg; $W_{muestra}$ es el peso de la muestra, en mg; 1,3 es el rendimiento de la reacción; y 1,724 es la relación entre el contenido de materia orgánica de cualquier suelo y el contenido de carbono.

2.8.3. Determinación del pH de los suelos.

Se utilizó el método potenciométrico para la determinación del pH de los suelos [128], el cual consistió en la medición del pH de los respectivos sistemas suelo:agua en relación 1:1 (% p/v), empleando un medidor de pH/conductividad METTLER TOLEDO MPC227 (Columbus, USA). Previo a las determinaciones del pH, el instrumento de medida fue calibrado utilizando soluciones tampón de pH 4,01 y 7,00 ($\pm 0,02$), las soluciones fueron trazadas con un estándar internacional certificado (CSRM, NIST) (producidas por Mettler-Toledo GmbH, *Analytical*, CH-8603 *Schwerzenbach, Suiza*).

2.9. MEDICIONES DEL MERCURIO EN EL AMBIENTE Y EN DIFERENTES FUENTES DE EMISIÓN

Para el monitoreo de mercurio en aire se utilizó el analizador de mercurio RA-915⁺, conectado a un computador portátil. En este caso, el aire fue bombeado continuamente a través del equipo a una velocidad de 20 L/min, por medio de una bomba interna de succión que éste posee, obteniéndose un registro continuo de la concentración de mercurio en el ambiente a través del tiempo, es decir, la cinética.

Para los monitoreos de mercurio en aire, el analizador RA-915⁺ fue conectado al puerto COM del computador por medio de un cable de interfase, se encendió el computador y se inició el *software* del equipo en el modo “*Air*” (muestras gaseosas y aire). A continuación, se comprobó su óptimo funcionamiento de acuerdo con el manual de operación [137]. Se corrió la gráfica y se esperó por 60 seg para observar que el valor de la señal del PMT (*Photo-Multiplier Tube*) fuera mayor de 8000 o que el valor de RSD estuviera por debajo del 15%, lo cual garantizó la estabilización de la radiación generada por la lámpara de mercurio del analizador. Los parámetros de medición del equipo utilizados en los monitoreos se muestran en la **Tabla 11**.

2.9.1. Monitoreo de la concentración de mercurio en el aire del área metropolitana de Bucaramanga.

La medición se realizó desde un vehículo en movimiento, en el que fueron ubicados tanto el analizador de mercurio como el computador portátil. Estos dos equipos poseen un tiempo de independencia de la fuente de energía de 3,5 y 4 h, respectivamente (con baterías internas), permitiendo así realizar el monitoreo

durante 3,5 h de manera continua. La velocidad del vehículo varió entre 30 y 60 km/h. Los detalles del análisis de aire se describen brevemente en el Numeral 2.9 y en el Manual de Operación del RA-915⁺ [137]. El recorrido realizado se describe brevemente a continuación (Véase **Figura 24**).

Tabla 11. Descripción de los parámetros de medición del analizador de mercurio RA-915⁺, utilizados para el análisis de aire.

| Parámetro | Descripción y/o valor |
|--|----------------------------|
| ANALIZADOR: | |
| Celda analítica | Multipaso |
| Posición del puente óptico | III |
| Flujo de aire en la bomba de succión | 20 L/min |
| Longitud de onda (λ) de la radiación | 254 nm |
| SOFTWARE*: | |
| Modo de operación | Manual y/o <i>Hand off</i> |
| <i>Common Parameters</i> | |
| <i>Axis X, Maximum</i> | 300 s |
| <i>Graph, Interval</i> | 1 s |
| <i>Liquid Parameters</i> | |
| <i>Baseline, T zero aver.</i> | 20 s |
| <i>Monitoring Parameters</i> | |
| <i>Measure, Duration</i> | 300–14000 s |
| <i>Measure, Delay</i> | 10 s |

* Los valores de los demás parámetros del *software* se dejan por defecto.

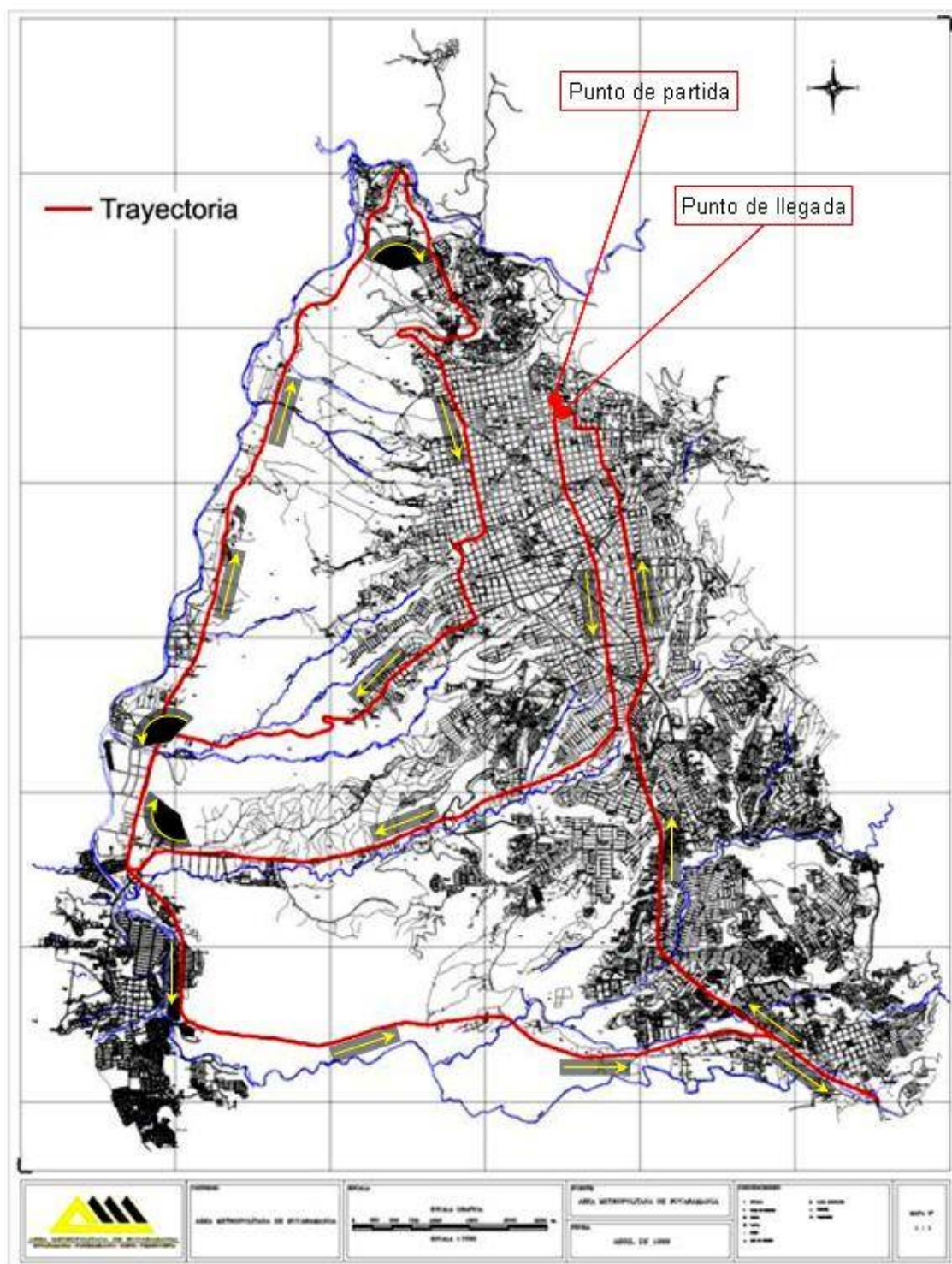


Figura 24. Recorrido realizado para la medición del mercurio en el aire en el área metropolitana de Bucaramanga.

El punto de partida fue la Calle 10 con Carrera 27 (paradero de buses). Posteriormente, el recorrido continuó por toda la Carrera 27 hasta la puerta del sol, donde se tomó la vía Girón (zona industrial) desviando por el intercambiador el Palenque hacia la vía que conduce al barrio Café Madrid. Luego, el recorrido continuó por la empresa Bavaria S.A. hasta alcanzar la Carrera 15 con Calle 1. Seguidamente, se recorrió toda la Carrera 15 hasta alcanzar la Avenida Quebradaseca. El recorrido continuó posteriormente por la Carrera 9 hasta conectar con la Calle 45, la cual nos condujo hacia Girón por la vía nueva a Chimitá. Una vez en la zona industrial, retomamos el anillo vial para dirigirnos hasta el municipio de Floridablanca, retornando por la autopista principal hacia Bucaramanga. Posteriormente, continuamos el recorrido por el viaducto García Cadena, el intercambiador del barrio Conucos y la Carrera 33, pasando por el Hospital Universitario de Santander, hasta alcanzar la Villa Olímpica (velódromo Alfonso Flórez Ortiz y estadio Alfonso López). Finalmente el circuito terminó por la Calle 12 con Carrera 27, en la parte posterior de la clínica La Merced, así como se indica en la **Figura 24**.

2.9.2. Monitoreo de mercurio en el aire de algunos parques del área metropolitana de Bucaramanga.

Teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones de mercurio en el que se encontraron distribuidos los suelos analizados, se seleccionaron 5 parques en las zonas verdes muestreadas para monitorear el mercurio ambiental (el equipo fue trasladado hasta cada uno de los parques seleccionados para hacer la respectiva medición). En cada parque, la medición se efectuó caminando por sus alrededores hasta llegar nuevamente al sitio de partida. Los detalles del análisis de aire se describen brevemente en el Numeral 2.9. y en el Manual de Operación del RA-915⁺ [137].

2.9.3. Monitoreo de mercurio en el gas natural de la cocina de un restaurante universitario.

Inicialmente, se efectuó la medición de mercurio en el ambiente externo de la cocina y, a continuación, se realizó su determinación en el interior del lugar para dos situaciones diferentes: la primera, en la que todas las estufas estaban apagadas, y la segunda, cuando todas las estufas estaban encendidas. El tiempo de cada medición fue de 60 seg. Además, se midió la concentración de mercurio directamente en el gas natural (sin hacer combustión). Los detalles del análisis de aire se describen brevemente en el Numeral 2.9 y en el Manual de Operación del RA-915⁺ [137].

2.9.4. Monitoreo de mercurio en el humo de combustión de un vehículo.

En este caso, se midió la concentración de fondo de mercurio en un ambiente exterior (previamente se realizó la medición del aire del recinto donde se encontraba el automotor) y, posteriormente, se hizo la determinación en el humo de combustión de un vehículo encendido durante 40 seg, a 50 cm del exhosto, aproximadamente. Los detalles del análisis de aire se describen brevemente en el Numeral 2.9. y en el Manual de Operación del RA-915⁺ [137].

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. PARÁMETROS ANALÍTICOS DEL ANALIZADOR DE MERCURIO RA-915⁺

Los parámetros tanto analíticos como de operación del analizador RA-915⁺, para el análisis de mercurio en matrices gaseosas se registran en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Valores determinados para los parámetros analíticos del analizador RA-915⁺ y parámetros de operación empleados.

| Parámetro analítico y/o de operación | Magnitud |
|---|------------------------|
| Límite de detección, DL (95% L.P.*) | 0,87 ng/m ³ |
| Límite de cuantificación, QL (95% L.P.*) | 3,1 ng/m ³ |
| Flujo de aire en la bomba de succión (constante) | 25 L/min |
| Longitud de onda (λ) de la radiación (fuente) | 254 nm |
| Tiempo de adquisición de datos | Indefinido |

* L.P. significa intervalo de confianza.

El analizador RA-915⁺ realiza las mediciones de la concentración de mercurio en muestras gaseosas de manera continua, en función del tiempo. Cuando se presentan los datos gráficamente, cada punto de la gráfica corresponde al promedio de los datos adquiridos durante determinado intervalo de tiempo (t_{prom}), el cual puede ir de 1 a 300 seg. Ésto se logra gracias a la capacidad que tiene el

software del analizador de acumular estadísticamente los datos generados (señal analítica) durante este tiempo y presentar su promedio.

Para la determinación del límite de detección (DL) del equipo, se realizó la medición de su ruido de fondo utilizando un t_{prom} de 1 seg, obteniéndose un valor de $0,87 \text{ ng/m}^3$ para este parámetro. Cuando se realizan mediciones empleando valores más grandes de t_{prom} , el DL del analizador decrece en función de este tiempo (ver **Figura 25**). La dependencia entre estos dos parámetros se describe por la **Ecuación 14**.

$$DL(t_{prom}) = \frac{DL_1}{\sqrt{t_{prom}}} \quad \text{Ecuación 14.}$$

Donde DL_1 corresponde al límite de detección determinado para un t_{prom} de 1 seg.

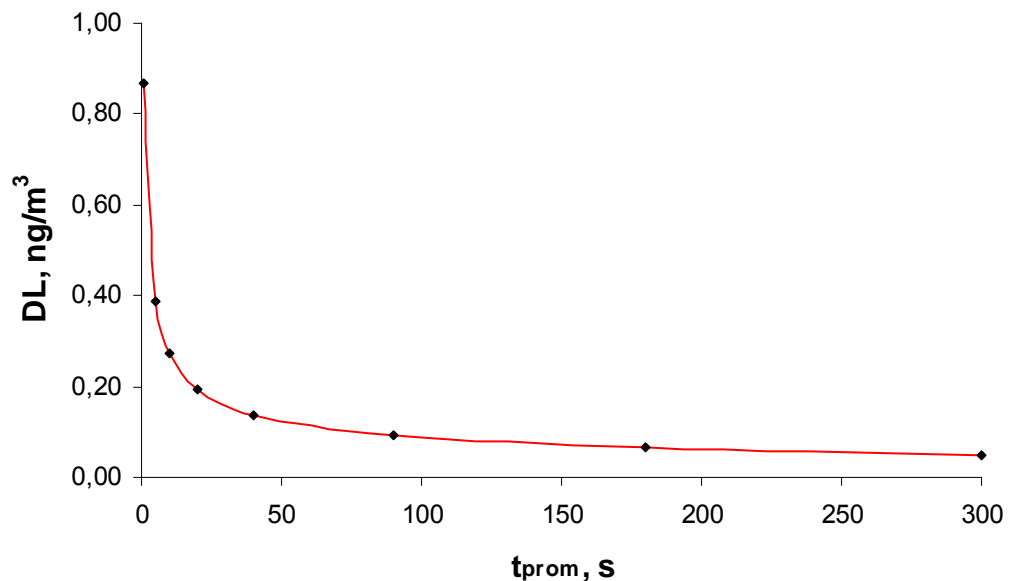


Figura 25. Dependencia del límite de detección (DL) del analizador RA-915⁺ con el tiempo de adquisición de datos promedio t_{prom} .

Este comportamiento se explica con base en el hecho de que a medida que se acumula un mayor número de mediciones (cuyos valores corresponden a cantidades positivas y negativas distribuidas aleatoriamente), su valor promedio tiende a ser intermedio y el DL tiende a ser cada vez más bajo (ver **Figura 26**), gracias a su relación directa con este valor promedio (Véase la definición empleada del DL en el Numeral 2.3.1.).

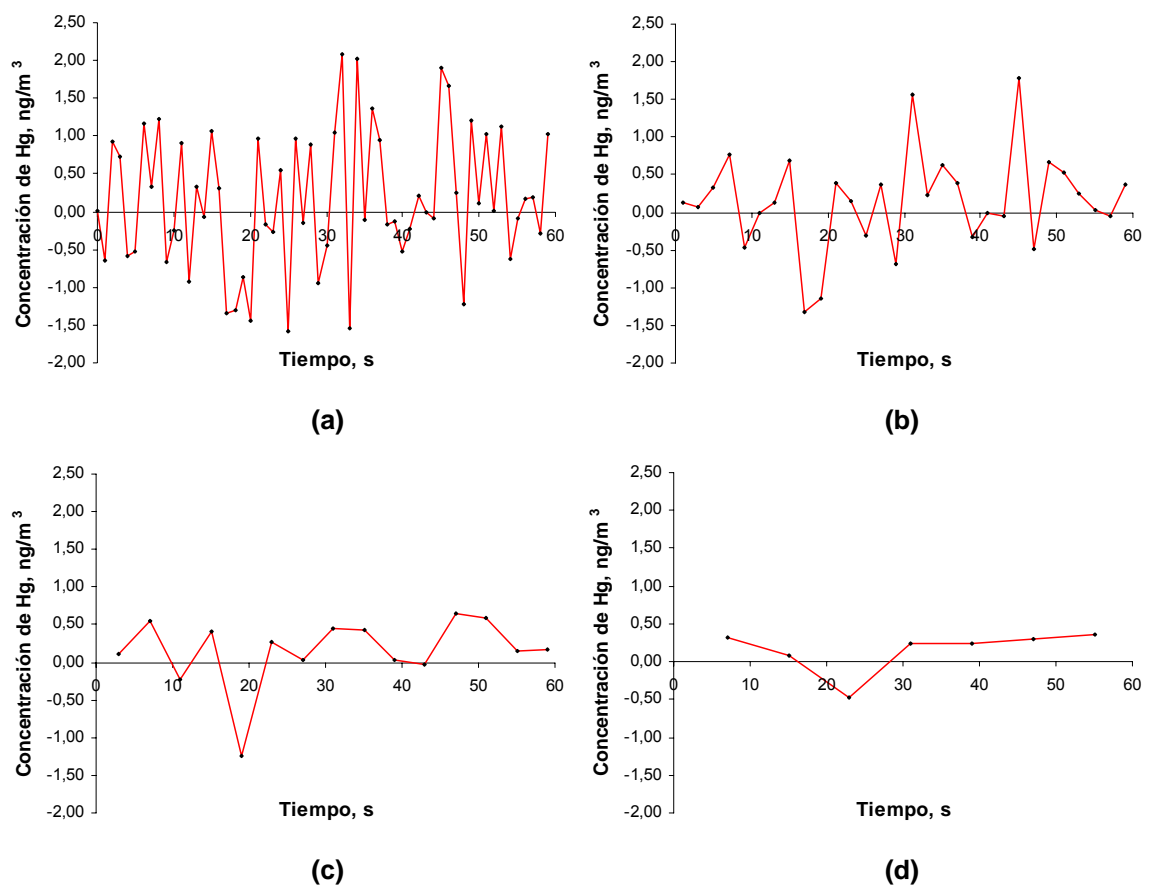


Figura 26. Perfiles del ruido de fondo del analizador RA-915⁺, observados durante 60 seg, para un tiempo t_{prom} igual a: **a.** 1 s; **b.** 2 s; **c.** 4 s y **d.** 8 s.

Los tiempos t_{prom} superiores a un segundo son utilizados cuando se realizan monitoreos en aire o en cualquier matriz gaseosa durante largas jornadas de tiempo (dos o más días). Esto permite ahorrar memoria en el computador sin perder información importante, ya que en algunas ocasiones la capacidad de almacenamiento del ordenador podría ser una limitante al efectuar este tipo de monitoreos. El tiempo t_{prom} se selecciona de acuerdo con la duración de la medición, se fija y se mantiene constante hasta que ésta termina.

3.2. PARÁMETROS ANALÍTICOS DEL ACOPLAMIENTO RA-915⁺/RP-91C

3.2.1. Dependencia del coeficiente de calibración A con el tiempo de calentamiento de la unidad adjunta RP-91C.

En la **Figura 27** se muestra cómo el coeficiente de calibración A, determinado para el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C (Véase la **Ecuación 7**, Numeral 2.3.2.1.), cambia con el tiempo de calentamiento del aditamento de pirólisis.

Experimentalmente, se observó una disminución progresiva en la respuesta del detector (área) durante los primeros 110 min de calentamiento del pirolizador, pese a que la cantidad de mercurio en el suelo analizado fue aproximadamente la misma en todas las determinaciones (lo anterior implica que durante este proceso se presenta una disminución en la sensibilidad del método). A partir de este momento la respuesta del detector se estabiliza, indicando que el aditamento de pirólisis alcanzó su temperatura máxima (ca. 800 °C).

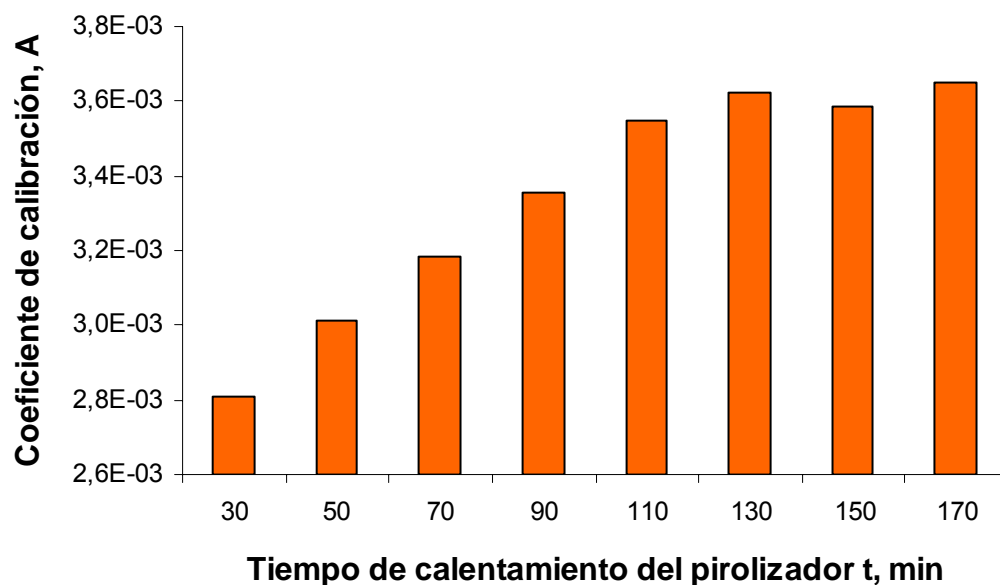


Figura 27. Dependencia del coeficiente de calibración A con el tiempo de calentamiento de la unidad adjunta RP-91C (pirolizador).

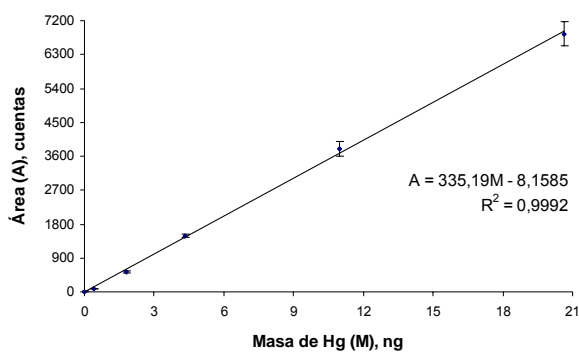
Este hecho se explica con base en dos aspectos importantes que tienen lugar durante el proceso de calentamiento, a saber: 1). La disminución de la densidad del aire dentro de la celda analítica con el aumento de la temperatura en el pirolizador, teniendo presente que el flujo de aire que conduce el vapor de mercurio hacia la celda analítica se mantiene constante durante todas las mediciones (1 L/min); y 2). La dependencia de la respuesta del detector con la densidad de átomos de mercurio presentes en la celda analítica. Cuando se analizan las muestras, el aire que entra al pirolizador se combina con el vapor de mercurio generado gradualmente durante el proceso de pirólisis de los suelos. Esta mezcla gaseosa, que se encuentra a la temperatura del pirolizador, es conducida hacia la celda analítica donde el mercurio será detectado. A medida que la temperatura del aditamento aumenta con el tiempo, la densidad de la mezcla aire-Hg disminuye dentro de la celda analítica hasta cuando la temperatura del pirolizador alcanza su valor máximo. En este momento, la

densidad de la mezcla gaseosa es casi constante, lo cual hace que la respuesta del detector se comporte de la misma manera alcanzando un coeficiente de calibración estable.

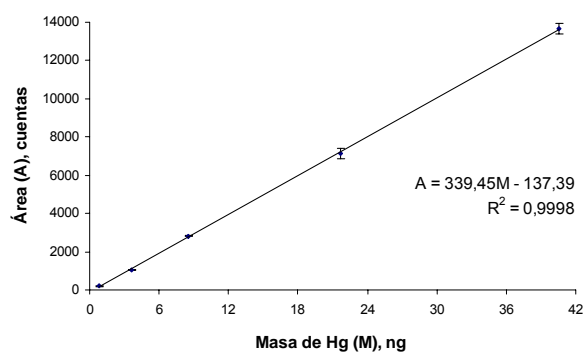
3.2.2. Curvas de calibración.

Tal como se observa en la **Figura 28**, las curvas de calibración se obtuvieron manteniendo constante la cantidad de suelo analizado. Esto se hizo con el fin de eliminar el efecto de la matriz sobre la respuesta del detector en cada una de las curvas. En nuestro caso, cuando se determina la concentración de mercurio en una muestra problema, se deben emplear aproximadamente las mismas cantidades de suelo que fueron utilizadas en cualquiera de las curvas de calibración: para concentraciones altas de mercurio, se utilizan las curvas elaboradas con pequeñas cantidades de suelo, y para concentraciones bajas, se hace lo contrario.

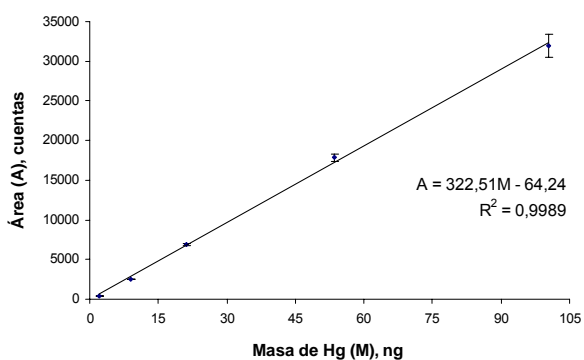
El efecto de matriz consiste en la disminución de la respuesta del detector (señal analítica, S, cuando se aumenta la cantidad de muestra (suelo) y cuyo contenido de mercurio es el mismo. Este efecto se explica teniendo en cuenta el sistema de detección empleado por el analizador de mercurio (Ver Numeral 1.13.2.). Cuando se analiza una muestra de suelo, los dos haces de radiación σ^- y σ^+ que llegan al detector disminuyen su intensidad debido a su interacción con los compuestos generados durante el proceso de pirólisis (se presenta dispersión de la radiación), esto ocurre en el interior de la celda analítica. Entre mayor es la cantidad de suelo que se analiza, mayor es el humo y el vapor generado que contribuyen a la dispersión de las radiaciones σ^- y σ^+ . Ahora, si también se tiene en cuenta que en este caso la fracción de la radiación σ^- absorbida por los átomos de mercurio



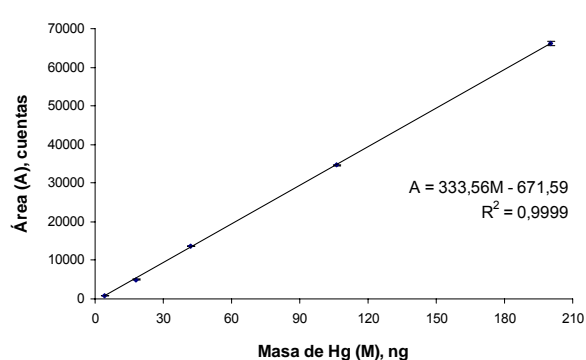
(a)



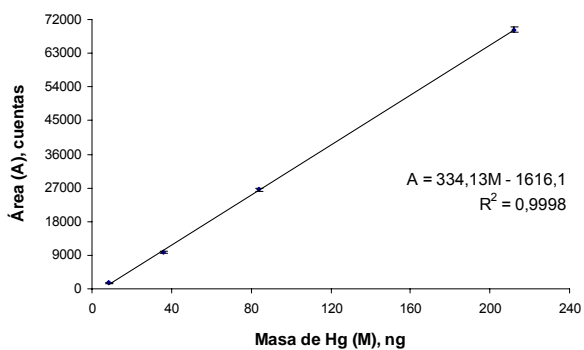
(b)



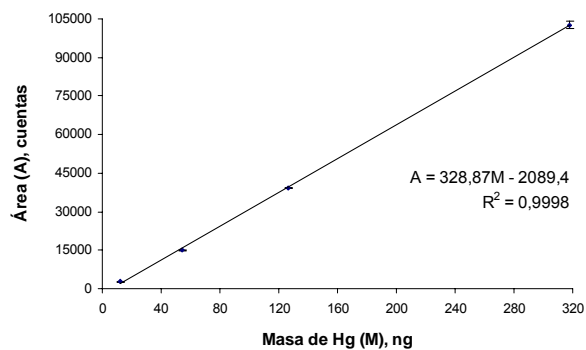
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 28. Curvas de calibración obtenidas a partir de patrones certificados de suelos, manteniendo constante la cantidad de muestra en cada una de ellas, a saber: **a.** 10 mg; **b.** 20 mg; **c.** 50 mg; **d.** 100 mg; **e.** 200 mg y **f.** 300 mg.

presentes en la fase gaseosa es la misma, y que el cálculo de la señal analítica para el caso del analizador RA-915⁺ se hace relacionando las intensidades de las radiaciones σ^- (I_{σ^-}) y σ^+ (I_{σ^+}) de acuerdo con la **Ecuación 15**, se hace entonces comprensible que se presente el efecto de matriz sobre la respuesta del analizador, así:

$$S = - \ln \frac{I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+}} \quad \text{Ecuación 15.}$$

En la **Tabla 13** se registran los parámetros tanto analíticos como de operación del analizador RA-915⁺ acoplado al aditamento RP-91C para el análisis de mercurio en matrices sólidas. Los parámetros analíticos fueron determinados utilizando las curvas de calibración elaboradas anteriormente (Ver Numeral 2.3.2.).

Tabla 13. Valores determinados para los parámetros analíticos del acoplamiento RA-915⁺/RP-91C y algunos parámetros de operación empleados.

| Parámetro analítico y/o de operación | Magnitud |
|---|--------------------------|
| Límite de detección, DL (95% L.P.*) | 0,207 ng |
| Límite de cuantificación, QL (95% L.P.*) | 0,689 ng |
| Rango dinámico lineal, RDL | 0,207–318 ng |
| Sensibilidad (promedio) | 332, 28 ng ⁻¹ |
| Tiempo de calentamiento mínimo del pirolizador | 150 min |
| Flujo de aire en la bomba de succión (constante) | 1 L/min |
| Temperatura de la cámara de pirólisis | 800°C |
| Longitud de onda (λ) de la radiación (fuente) | 254 nm |
| Tiempo de adquisición de datos | 1 min |
| Cantidad de muestra utilizada | < 400 mg |

* L.P. significa intervalo de confianza.

Observando las ecuaciones obtenidas para las curvas de calibración, vemos que el valor de las pendientes varía entre el 2,2 y el 2,9% con respecto a su valor promedio ($332,28 \text{ ng}^{-1}$). Esto permite concluir, que la respuesta del detector para el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C se comporta de manera lineal en el rango de masas de mercurio trabajado de 0,207 a 318 ng (más de tres órdenes de magnitud).

De acuerdo con la **Figura 28**, en cada una de las curvas de calibración se observa un aumento progresivo en las desviaciones estándar (SD) de los grupos de datos generados a partir de los respectivos patrones de suelos, desde la menor concentración de mercurio (41 ppb) hasta su concentración más alta (2,00 y 1,06 ppm, según la curva); además, se observa cómo estas desviaciones disminuyen a medida que se aumenta la cantidad de suelo empleado para la elaboración de las curvas.

Las dos observaciones anteriores hacen referencia a la reproducibilidad del método. En la primera situación, el aumento progresivo de las SD es solamente “aparente”, ya que si se tiene en cuenta que el método utilizado introduce aproximadamente el mismo error en todas las determinaciones correspondientes a cada curva, se puede concluir que la SD (que pone de manifiesto el error introducido por el método) es proporcional y conserva su relación con respecto a la cantidad de analito que se analiza.

En la **Figura 29** se presenta la desviación estándar relativa (RSD) para cada uno de los puntos utilizados en las respectivas curvas de calibración, con el fin de dar una visión más clara de lo mencionado anteriormente y también de dar respuesta a la segunda situación planteada con respecto a la reproducibilidad del método. En estas gráficas se observa que cuando se utiliza la cantidad más pequeña de suelo en la construcción de las curvas (10 mg), se tienen los datos más dispersos con respecto al cero; a medida que se aumenta la cantidad de suelo analizado, la

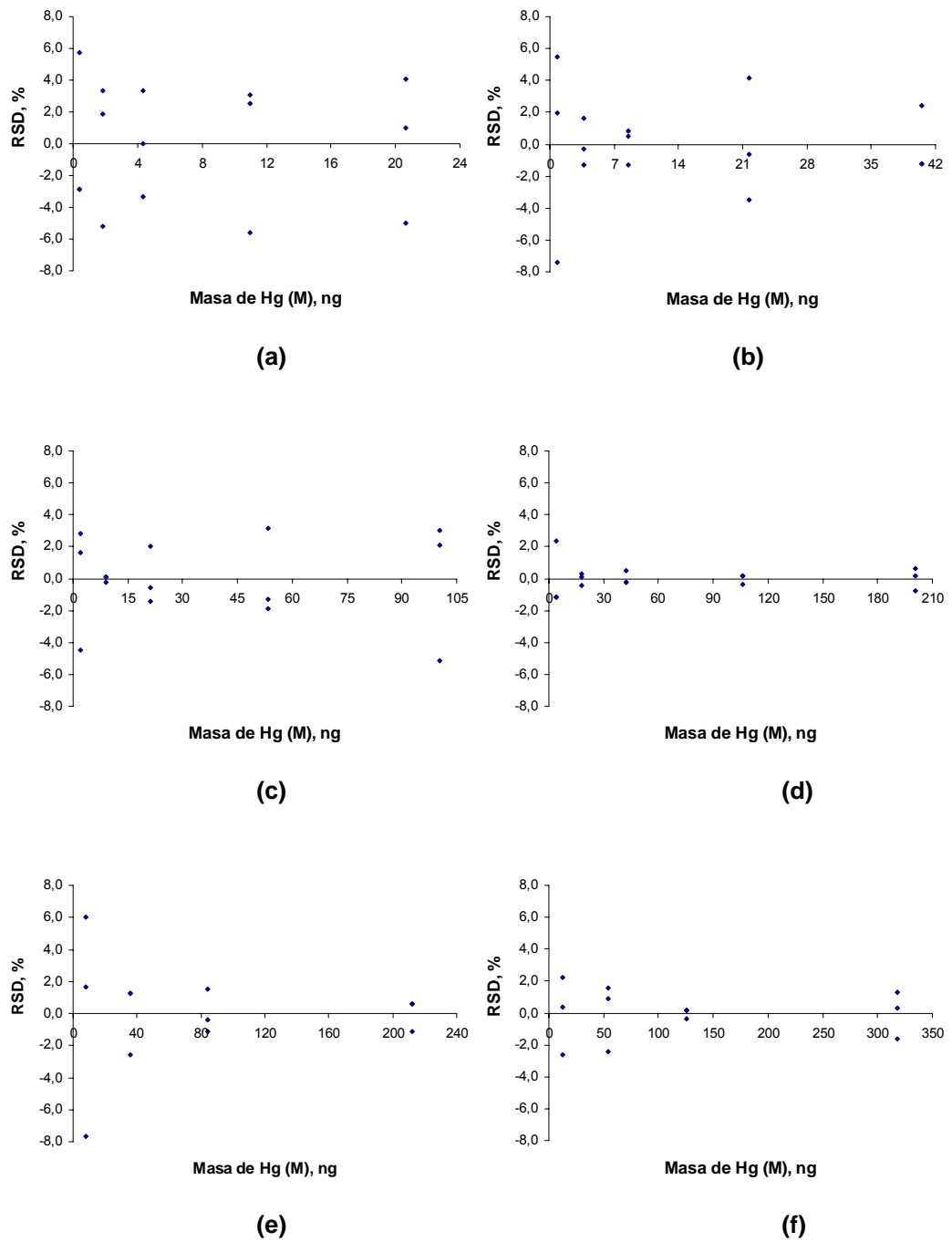


Figura 29. Variación de la RSD de cada uno de los datos utilizados en la construcción de las respectivas curvas de calibración, a saber: **a.** 10 mg; **b.** 20 mg; **c.** 50 mg; **d.** 100 mg; **e.** 200 mg y **f.** 300 mg.

dispersión de los datos disminuye considerablemente. Esto se explica en la disminución de la representatividad de la muestra cuando se analizan pequeñas cantidades de suelo patrón y en la introducción del error cuando se realiza el proceso de pesada. A medida que se trabaja con cantidades progresivamente más grandes de los suelos certificados (e.g. 20, 50, 100 mg, etc.) empiezan a minimizarse los efectos anteriores, haciendo que los datos sean más cercanos entre si.

En este caso, los valores de RSD fueron calculados por medio de la siguiente expresión:

$$R.S.D. = \left(\frac{A_0 - \bar{A}}{\bar{A}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 16.}$$

Donde \bar{A} es el valor promedio de las áreas obtenidas para cada patrón certificado de suelos y A_0 es cada una de las áreas correspondientes a los replicados.

Otro aspecto muy importante que se debe resaltar a partir de la **Figura 29** es que los valores de la RSD para todas las mediciones realizadas estuvieron por debajo del 10%, mostrando que el método empleado para la determinación de mercurio en suelos es bastante reproducible.

En este caso, el proceso de pesada es la etapa del análisis que probablemente introduce la mayor parte de los errores del método, los cuales pueden minimizarse realizando una excelente calibración de la balanza analítica.

3.3. COMPARACIÓN INTER-MÉTODOS

En la **Tabla 14** se presentan los resultados obtenidos del análisis de cuatro patrones certificados de suelos empleando el método de pirólisis (acoplamiento RA-915⁺/RP-91C) y el método de generador de hidruros (HG-AAS), con el cual se realizó la comparación.

Teniendo en cuenta los valores de RSD y E_r de las mediciones realizadas, se pueden hacer las siguientes observaciones con respecto a la reproducibilidad y la exactitud de cada método.

Para el caso del método HG-AAS las mediciones fueron muy precisas (valores de RSD < 5%), sin embargo, se pudo observar cómo su reproducibilidad disminuyó cuando la concentración de mercurio determinada era pequeña. Ésto se explica en el hecho que cuando se trabaja con concentraciones muy pequeñas de Hg, el valor de la desviación estándar (S) es comparable con la concentración medida, lo que se traduce en valores de RSD un poco más altos. Haciendo referencia a la exactitud, se observó que el método HG-AAS no fue tan exacto ($E_r = 12\%$) cuando se analizó el patrón de suelo cuya concentración de Hg era la más alta. Ésto puede explicarse por una posible introducción de errores sistemáticos durante la preparación de la muestra, específicamente en la etapa de digestión de la muestra, la cual pudo llevarse a cabo de una manera incompleta en este caso. Para las demás determinaciones puede decirse que el método fue exacto, ya que las concentraciones halladas están dentro del margen de error especificado para las concentraciones de los patrones de suelos.

Para las mediciones realizadas con el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C se observó que la reproducibilidad de los datos fue muy buena (RSD < 4%). Considerando la magnitud de las desviaciones estándar, se puede afirmar que su precisión se

Tabla 14. Comparación de los resultados obtenidos del análisis de cuatro patrones certificados de suelo empleando el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C y el método HG-AAS, con base en la precisión y la exactitud de las mediciones.

| Patrones de suelos | Concentración nominal de Hg, ng/g ^a | HG-AAS | | | RA-915 ⁺ /RP-91C | | |
|--------------------|--|---|---------|--------|---|---------|--------|
| | | Concentración de Hg, ng/g (<i>n</i> = 2) ^{a, b} | RSD (%) | Er (%) | Concentración de Hg, ng/g (<i>n</i> = 3) ^{a, b} | RSD (%) | Er (%) |
| C4T-1 | 41 ± 7 | 43 ± 2,0 | 4,7 | 5 | 39 ± 1,0 | 2,6 | 5 |
| C4T-2 | 180 ± 20 | 170 ± 1,9 | 1,1 | 6 | 180 ± 6,8 | 3,8 | 0 |
| C4T-3 | 420 ± 60 | 450 ± 2,1 | 0,5 | 7 | 420 ± 10 | 2,3 | 0 |
| CRM021-100 | 4680 ± 390 | 4110 ± 36 | 0,9 | 12 | 4720 ± 93 | 2,0 | 1 |

^a Promedio ± S.

^b *n* se refiere al número de réplicas por muestra.

conservó en todo el rango de concentraciones trabajado, ya que no se presentaron variaciones considerables en este parámetro. Por otra parte, el método de pirólisis demostró ser muy exacto, presentando un E_r de 5% cuando se determinó la concentración más baja de mercurio y mejoró sustancialmente su exactitud para las concentraciones superiores a 100 ng/g ($E_r \leq 1\%$). La anterior observación pone de manifiesto la posibilidad mínima de introducir errores sistemáticos en las mediciones realizadas por el método de pirólisis, gracias a la poca manipulación que las muestras sufren antes de ser analizadas.

Los datos obtenidos por las dos técnicas mencionadas anteriormente se compararon por medio de una gráfica de dispersión XY (Ver **Figura 30**), ubicando en el eje X las concentraciones determinadas por el método usado como referencia (HG–AAS) y en el eje Y las concentraciones obtenidas por el método de pirólisis que se valida. Allí se puede observar que los datos se ajustan muy bien a una línea recta ($R^2 = 0,9997$). La buena correlación de los datos se explica gracias a la precisión alta que presentaron las mediciones por ambos métodos. Sin embargo, el valor de la pendiente estuvo por encima de la unidad, lo cual es un indicador de la presencia de errores sistemáticos en alguna(s) de las mediciones realizadas. En este caso, la medición errónea fue identificada en la discusión hecha anteriormente con respecto a la exactitud de las mediciones realizadas por cada método.

Teniendo en cuenta los valores de RSD y de E_r calculados para las mediciones realizadas, se puede afirmar que los datos obtenidos presentan poca dispersión con respecto a su valor promedio ($RSD < 4\%$) y además, que las diferencias entre las concentraciones medidas y las concentraciones nominales son bastante pequeñas ($E_r \leq 5\%$). En otras palabras, que el método analítico utilizado para la determinación de mercurio en suelos es reproducible y exacto en el rango de concentraciones en que fue experimentado.

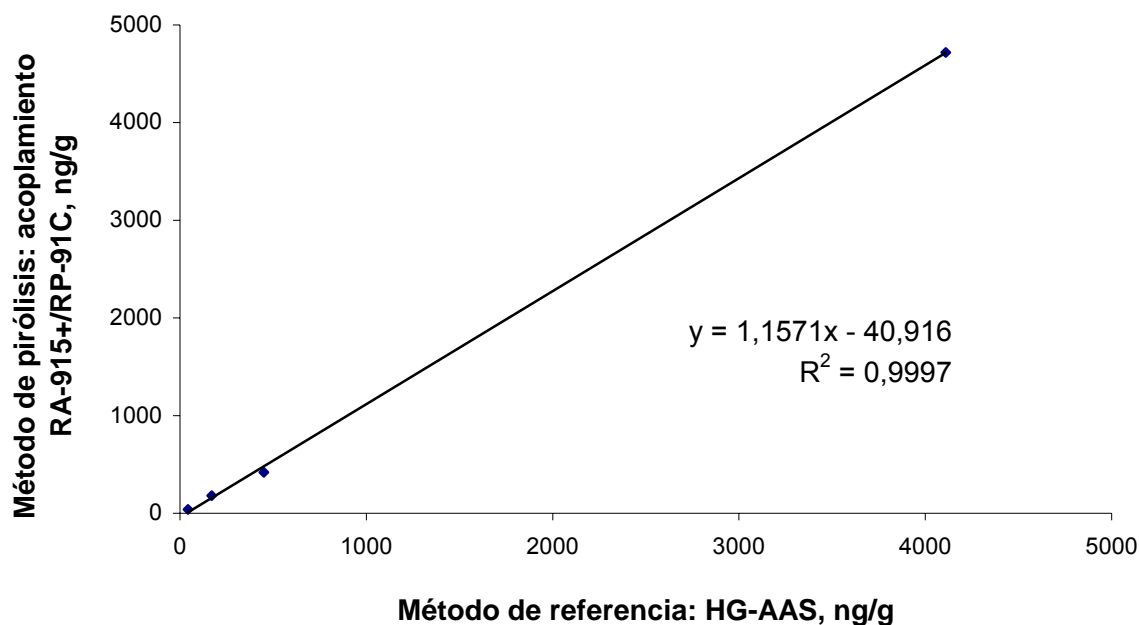


Figura 30. Correlación entre los resultados obtenidos por el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C y el método HG-AAS para el análisis de cuatro patrones certificados de suelo.

3.4. ENSAYOS PRELIMINARES

3.4.1. Profundidad de muestreo y efecto del calentamiento (temperatura) sobre la concentración de mercurio en los suelos.

En la **Figura 31a**, se observa que el mercurio se encuentra disponible en la capa superficial de los suelos, tal como lo ha descrito la literatura actual sobre la biodisponibilidad del mercurio en esta matriz [1, 195]. Por esta razón, en este estudio se seleccionó la profundidad de 0-2 cm para el muestreo de los parques.

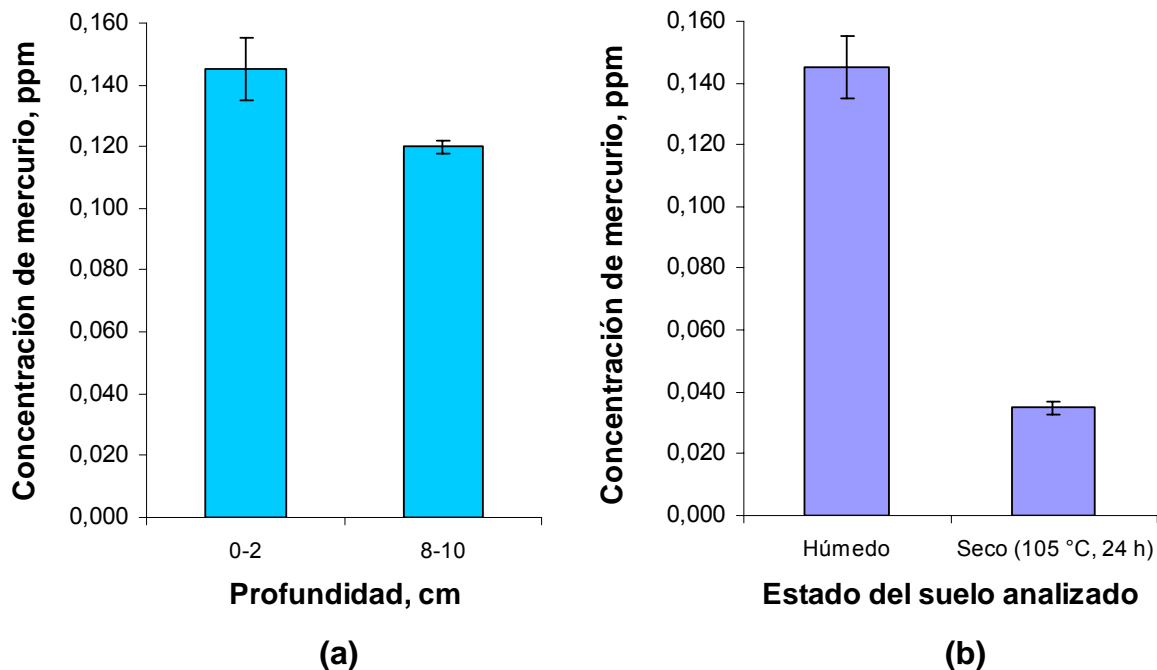


Figura 31. (a) Selección de la profundidad de muestreo y **(b)** efecto del secado o calentamiento de los suelos, sobre la concentración de mercurio en los mismos.

La presencia de mercurio en la superficie del suelo, probablemente demanda de diferentes fuentes, una de ellas concierne al mercurio recientemente depositado sobre la superficie del suelo por deposición húmeda y seca (incluye Hg^0 y Hg^{2+} en el aire). Factores como el intercambio de mercurio aire–suelo, la temperatura del suelo y los compuestos y/o elementos que pueden fijar el mercurio al suelo, son importantes para explicar este comportamiento de fijación del mercurio en el suelo [1, 3, 41, 93, 116, 133].

La distribución del mercurio en perfiles del suelo sugiere que la migración del mercurio a capas más profundas del suelo (aproximadamente 20 cm) sea más eficaz si el mercurio está enlazado a los complejos orgánicos solubles, mientras

que el mercurio reactivo o los complejos débiles del mercurio son retenidos efectivamente en la capa superior del suelo (5 cm) por la absorción en superficies minerales [26].

En general, se considera que la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes subsuperficiales en muy pequeñas cantidades. Es por ello, que la presencia de mercurio en concentraciones en el horizonte superficial seguida de un drástico decrecimiento a los pocos centímetros de profundidad es un buen criterio de diagnóstico de contaminación antrópica [145].

La **Figura 31b**, representa el efecto de la temperatura sobre el secado de los suelos. Al analizar este factor, se observa como los suelos húmedos retienen más mercurio que los suelos que fueron sometidos a calentamiento durante 24 horas (105°C). Esto se debe básicamente a que los compuestos de mercurio débilmente enlazados con el suelo, y compuestos volátiles de mercurio, pueden ser liberados por efecto de la temperatura.

Mediciones de campo de las velocidades de evaporación del mercurio mostraron variaciones que dependían del período de día y de las estaciones del año, siendo las velocidades más altas en verano y durante las horas del día, y más bajas en invierno y por la noche. Esto probablemente se debe al incremento en la presión de vapor de los diferentes compuestos de mercurio, especialmente aquellas especies que son altamente volátiles, tales como el Hg^0 y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, y una disminución en la absorción por el suelo debido al incremento en el movimiento térmico. Además, cuando el aire del suelo se expande al elevarse la temperatura, ésto aumenta y contribuye a la evaporación del mercurio en el suelo. El incremento de la temperatura también causa un aumento en las velocidades de

reacción y en la actividad microbiológica resultando en una formación más intensiva de especies de mercurio volátiles [21, 112, 195].

Los resultados obtenidos para la situación en la cual la muestra de suelo fue secada a temperatura ambiente en un desecador no se presentan aquí, ya que al cabo de 5 días de haber iniciado este proceso no se logró eliminar el agua del suelo completamente (el peso de la muestra continuaba disminuyendo, nunca se mantuvo constante).

3.5. CONTENIDO DE MERCURIO EN LOS SUELOS DE LOS PARQUES Y/O ZONAS VERDES DE BUCARAMANGA

La metodología empleada para el muestreo de los suelos garantiza la representatividad de las muestras recolectadas y hace posible la determinación de mercurio “promedio” en cualquier suelo que se analiza. Se utilizaron bolsas de aluminio plastificadas ya que se encontró en la literatura que el mercurio se difunde muy poco en este tipo de material [124].

En la **Tabla 15** se reportan los valores de mercurio encontrados para cada uno de los parques en estudio. La desviación estándar calculada para este caso, además de contener el error propio del método, también introduce el error que se comete al calcular una concentración a partir de una curva de calibración.

Se observa que el método empleado introduce un error más grande cuando se determinan concentraciones bajas de mercurio, tal como se observó en el proceso de validación. Es importante tener en cuenta que a pesar de homogeneizar

Tabla 15. Contenido de mercurio en los suelos analizados en la ciudad de Bucaramanga.

| Parque y/o zona verde | Concentración de mercurio*, mg/kg | RSD, % |
|-------------------------------------|--|---------------|
| Antonia Santos | 0,27 ± 0,016 | 5,9 |
| Universidad Industrial de Santander | 0,27 ± 0,016 | 5,9 |
| Barrio Los Pinos | 0,27 ± 0,017 | 6,3 |
| Santander | 0,24 ± 0,015 | 6,2 |
| Centenario | 0,24 ± 0,016 | 6,7 |
| Turbay | 0,23 ± 0,016 | 7,0 |
| García Rovira | 0,22 ± 0,015 | 6,8 |
| Parque de Los Niños | 0,20 ± 0,017 | 8,5 |
| Bolívar | 0,19 ± 0,016 | 8,4 |
| Romero | 0,18 ± 0,015 | 8,3 |
| Mirador de Las Hormigas | 0,18 ± 0,015 | 8,3 |
| El Bosque | 0,14 ± 0,017 | 12,1 |
| San Francisco | 0,14 ± 0,015 | 10,7 |
| Herrera | 0,14 ± 0,015 | 10,7 |
| Central de Girón | 0,13 ± 0,015 | 11,5 |
| Central de Floridablanca | 0,13 ± 0,016 | 12,3 |
| San Pío | 0,13 ± 0,016 | 12,3 |
| La Concordia | 0,12 ± 0,014 | 11,7 |
| Las Palmas | 0,11 ± 0,017 | 15,5 |
| Central de Piedecuesta | 0,10 ± 0,018 | 18,0 |
| De La Salud | 0,083 ± 0,017 | 20,5 |
| Ecológico La Flora | 0,076 ± 0,017 | 22,4 |
| Cultural del Oriente | 0,073 ± 0,012 | 16,4 |
| Ecológico del Norte | 0,069 ± 0,014 | 20,3 |
| Nuestra Señora de las Cigarras | 0,067 ± 0,015 | 22,4 |
| Jardín Botánico Eloy Valenzuela | 0,042 ± 0,003 | 7,1 |

* Promedio ± S (réplicas por muestra = 3).

previamente las muestras para su análisis, la distribución del mercurio no es tan uniforme como el caso de los suelos patrón, ya que las muestras son homogeneizadas y analizadas aún estando húmedas para evitar pérdidas de mercurio en el proceso de secado. Sin embargo, la concentración final de mercurio en el suelo es reportada con base en el peso seco de la muestra.

En la **Figura 32**, se muestran los parques ubicados de mayor a menor concentración de mercurio medido.

En los suelos estudiados los contenidos de mercurio son muy variables de acuerdo con cada sitio, extendiéndose de 0,042 hasta 0,27 mg/kg. Al comparar este intervalo de concentraciones obtenido, se puede afirmar que todos los parques de Bucaramanga presentaron niveles que no superan la mayoría de los rangos de concentraciones de mercurio reportados para suelos no contaminados (Véase **Tabla 16** y **Figura 32**).

En el **Anexo B**, se presenta la ubicación geográfica de los suelos estudiados en el mapa de Bucaramanga, identificando las respectivas concentraciones de mercurio por medio de una escala de colores, donde cada color representa un intervalo de concentraciones específico.

Con respecto a la concentración de mercurio se puede concluir que los parques ubicados en la zona Centro y Norte de la ciudad presentaron concentraciones de mercurio por encima de 0,14 mg/kg (Véase **Figura 33**). Esto se debe a que gran parte de estos parques están ubicados en zonas de elevado flujo vehicular, donde el mercurio emanado por la combustión de los carros a base de gasolina y ACPM, puede llegar a ser biotransformado en el aire y ser un depósito importante de mercurio para los suelos. Además, los parques de la zona Norte pueden recibir

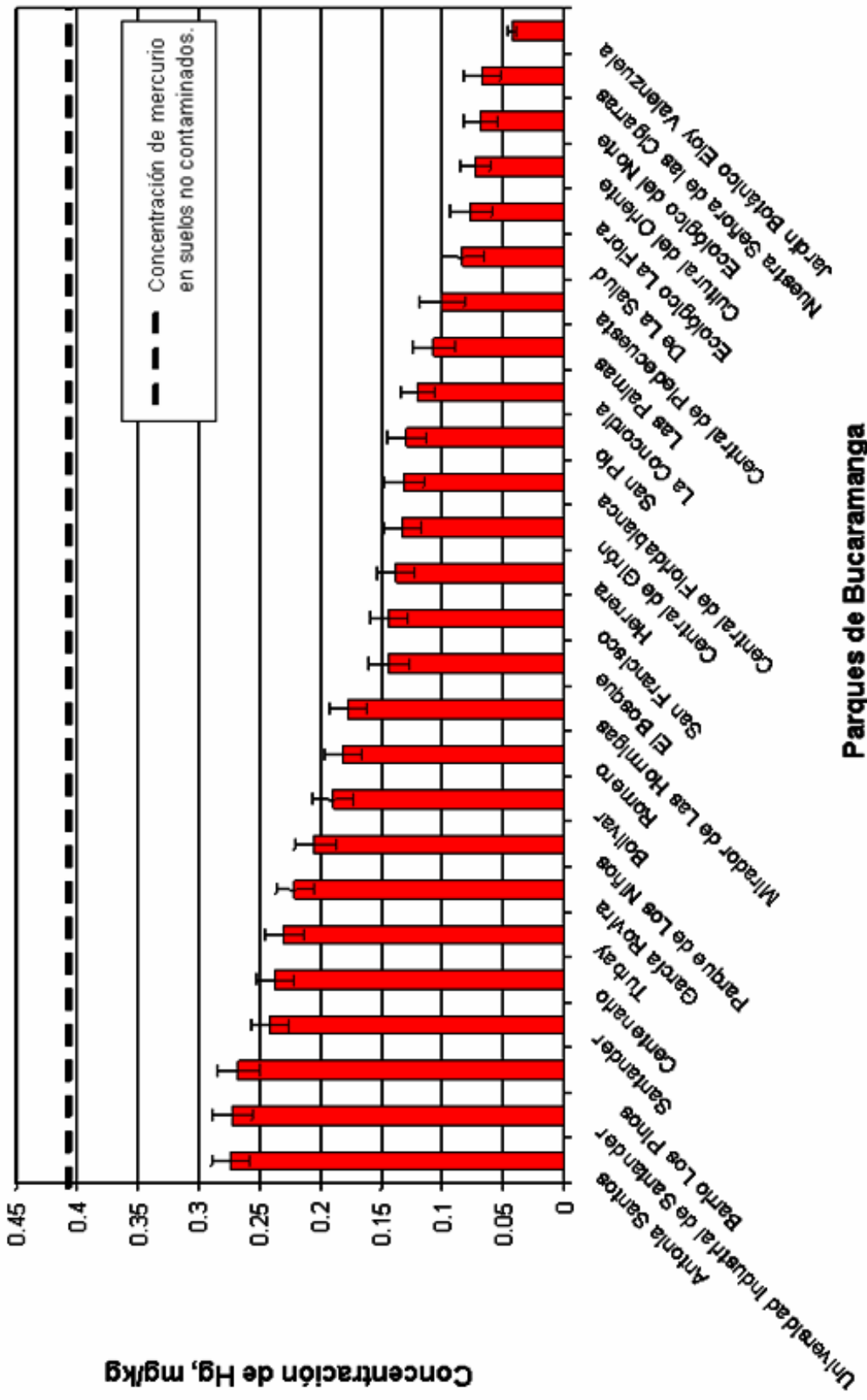


Figura 32. Concentraciones de Hg determinadas en los suelos de diferentes parques y zonas verdes de Bucaramanga.

Tabla 16. Concentraciones de mercurio en suelos no contaminados, reportadas a nivel mundial.

| Ciudad y/o país | Concentración de mercurio (mg/kg) |
|--|-----------------------------------|
| Palermo (Sicilia), Italia ^a | 0,066 |
| Estados Unidos ^b | 0,04–0,28 |
| Chonqing, China ^c | 0,233 |
| China (Noreste) ^d | 0,037 |
| Nivel mundial ^a | 0,05–0,1 |
| Nivel mundial ^b | 0,02–0,41 |

Tomado de: ^a SALVAGIO D., ANGELONE M., BELLANCA A. and *et. al.* Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italia. *The Science of the Total Environment*, **2002**; 300: 229-243; ^b Tomado de: McBRIDE M. Environmental Chemistry of Soils. New York : OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1994. p.p. 308-309, 325-326, 333-334.; ^c Tomado de: FANG F., WANG Q. and LI J.. Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China: source, cycle and fate. *Science of the Total Environment*, **2004**; 330: 159-170.; ^d Tomado de: WANG D., SHI X. and WEI S.. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *The Science of the Total Environment*, **2003**; 304: 209-214.

contaminación debido a las industrias cementera y, a unos cuantos kilómetros, la minera, las cuales se sabe que son fuente de emisión de mercurio. Además, también se puede notar que las concentraciones de mercurio de las zonas Centro y Norte superan los niveles de mercurio presentados por las demás zonas.

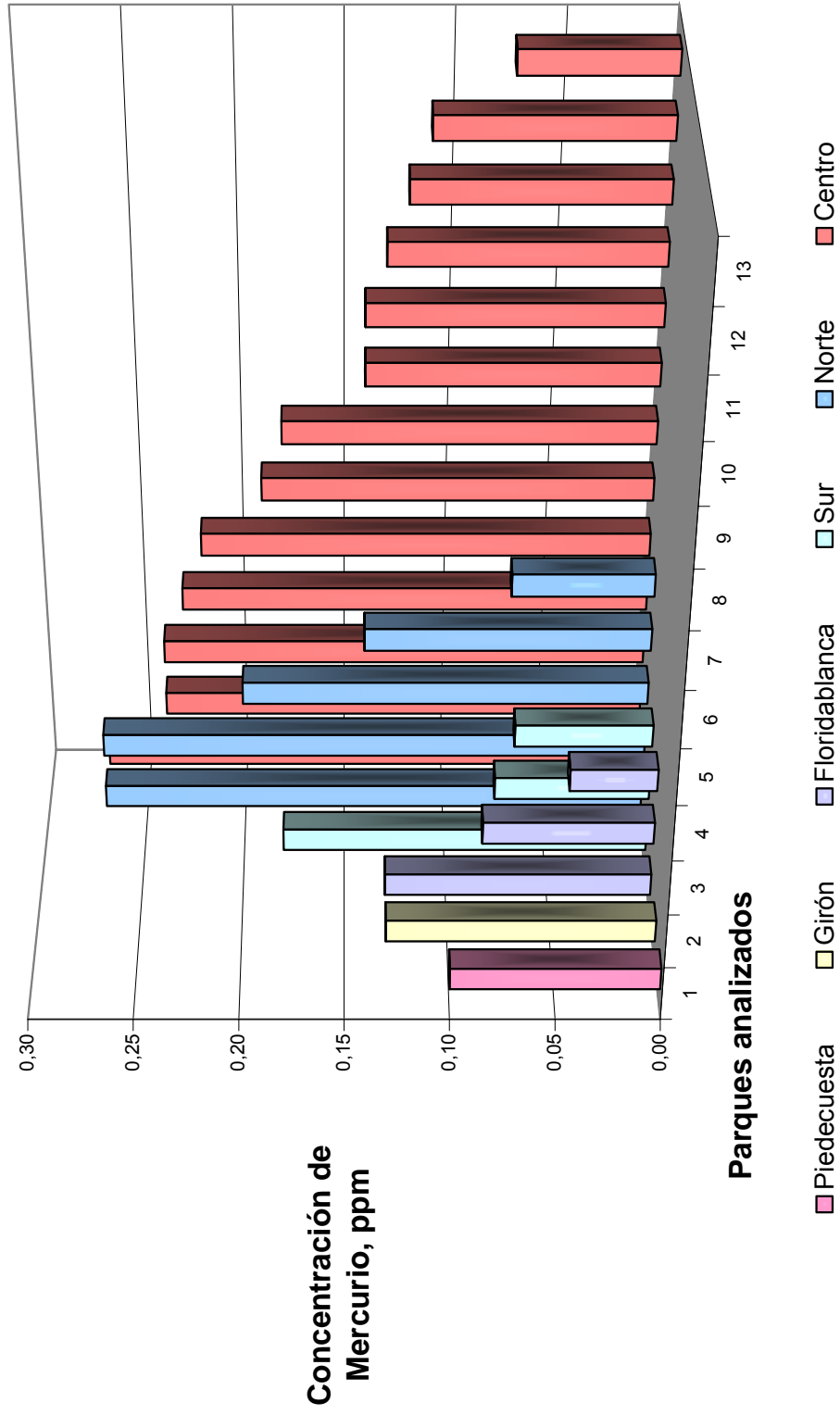


Figura 33. Distribución de mercurio por zonas en la ciudad de Bucaramanga.

Otro aspecto importante es la antigüedad de los parques. Las concentraciones de mercurio más bajas se encontraron en los parques que han sido fundados y recuperados recientemente, a partir del año 1999 hacia adelante (parque de la Salud, la Flora, las Cigarras, Cultural del Oriente), posiblemente debido al tiempo corto de exposición a las diferentes fuentes posibles de contaminación por mercurio en la ciudad. Contrario se observa para los parques que tienen una fecha de fundación más antigua (parque Antonia Santos, los Pinos, Centenario, la UIS, Santander, García Rovira) y tienen un periodo de tiempo de exposición mayor y, por lo tanto, presentan una concentración de Hg mayor.

Sin embargo, por los resultados obtenidos, también se puede concluir que los parques con menor nivel de contaminación con mercurio están ubicados en zonas relativamente exentas de contaminación tanto vehicular, industrial, entre otras, o inclusive, zonas aisladas de toda fuente de emisión, como el Jardín Botánico, que presentó la menor concentración de mercurio. Los parques que poseen los niveles de mercurio más elevados están ubicados en zonas que se encuentran rodeadas de urbe y tienen elevado flujo de vehículos, y que además de su antigüedad, han sido sometidos durante mucho tiempo a estas posibles fuentes de contaminación (algunos por casi 80 años, como los ubicados en la zona Centro, principalmente). Se debe tener en cuenta que las variaciones en la concentración del mercurio en los suelos también van asociadas a los cambios climáticos, la temperatura, y a otros fenómenos que afectan el movimiento y la disponibilidad del mercurio en el suelo del parque. Por ejemplo, los factores meteorológicos que pueden tener un efecto sobre la evaporación de mercurio del suelo son la humedad del aire, la velocidad del viento y el mezclado turbulento de las masas de aire sobre la superficie del suelo afectando el intercambio de mercurio a través de la interfase suelo/atmósfera [195].

Al comparar los niveles de mercurio en el aire de algunos parques (Véase **Tabla 17**), se puede observar que las concentraciones de mercurio son bajas (entre 1 y 2 ng/g). Los aportes de mercurio realizados por el ambiente en ese momento, no reportan una cantidad de mercurio apreciable. Sin embargo, el monitoreo a espacio abierto es bastante complejo, debido a las fluctuaciones que hay entre el viento y otras condiciones, que pueden llegar a afectar la medición. Además, este valor medido es relativo, ya que el aire está en continuo movimiento, dando una medición puntual o específica, por lo cual, probablemente, si se realizan mediciones en diferentes días, provoquen variaciones en los niveles medidos. Además, cuando los carros pasan rodeando aquellos parques donde existe flujo vehicular, se notó que la concentración de mercurio en el aire aumentaba debido al humo emitido al ambiente por la combustión de la gasolina en los vehículos, siendo ellos la fuente puntual de emisión de mercurio. Este hecho se comprobó cuando se realizó la medición del mercurio en el humo liberado por el exhosto de un automotor (Ver Numeral 3.9).

Tabla 17. Concentración de mercurio presente en el aire de algunos parques de Bucaramanga.

| Parque | Concentración de mercurio en el aire, ng/m³ |
|---------------------|---|
| Antonia Santos | 2 |
| Jardín Botánico | 2 |
| Las Palmas | 1 |
| Parque de los Niños | 2 |
| San Francisco | 2 |

El depósito del vapor de mercurio atmosférico en los suelos se puede producir o bien del propio vapor de mercurio en estado metálico, o bien de mercurio en forma iónica, debido al efecto oxidante de la atmósfera sobre el vapor. En el primer caso, no suele plantear mayores problemas, puesto que el mercurio metálico es, como ya se ha mencionado, poco reactivo. Sin embargo, el depósito de mercurio en forma de Hg^{2+} o Hg_2^{2+} sí que representa un factor importante de riesgo, puesto que bajo estas formas el elemento se incorpora con facilidad a compuestos orgánicos, o se transforma en complejos solubles, que se incorporan a las plantas [3, 42, 101, 131]. En definitiva, según la forma en la que se encuentre el metal retenido en el suelo, así será la disponibilidad relativa y, por tanto, la incorporación en los organismos.

3.6. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS SUELOS ANALIZADOS

En la **Tabla 18** se reportan los valores encontrados para cada una de las propiedades medidas a los suelos en estudio.

3.6.1. Correlación entre el contenido del mercurio y las características químicas de los suelos.

Tanto el pH como el contenido de materia orgánica fueron evaluados en este estudio para correlacionarlos con la concentración del mercurio presente en los suelos.

Tabla 18. Propiedades químicas de los suelos analizados.

| Parque y/o zona verde | Concentración de mercurio, mg/kg | pH | Materia orgánica, M.O., % |
|-------------------------------------|----------------------------------|------|---------------------------|
| Antonia Santos | 0,27 | 5.90 | 3.77 |
| Universidad Industrial de Santander | 0,27 | 6.85 | 4.03 |
| Barrio Los Pinos | 0,27 | 6.85 | 4.42 |
| Santander | 0,24 | 6.17 | 3.57 |
| Centenario | 0,24 | 7.05 | 2.77 |
| Turbay | 0,23 | 5.53 | 4.42 |
| García Rovira | 0,22 | 6.42 | 4.05 |
| Parque de Los Niños | 0,20 | 5.93 | 3.23 |
| Bolívar | 0,19 | 6.14 | 4.08 |
| Romero | 0,18 | 6.78 | 2.38 |
| Mirador de Las Hormigas | 0,18 | 6.27 | 3.73 |
| El Bosque | 0,14 | 6.79 | 4.29 |
| San Francisco | 0,14 | 6.11 | 4.90 |
| Herrera | 0,14 | 5.40 | 4.97 |
| Central de Girón | 0,13 | 6.53 | 3.49 |
| Central de Floridablanca | 0,13 | 6.05 | 5.01 |
| San Pío | 0,13 | 6.65 | 2.91 |
| La Concordia | 0,12 | 5.86 | 2.82 |
| Las Palmas | 0,11 | 5.48 | 4.27 |
| Central de Piedecuesta | 0,10 | 6.32 | 4.44 |
| De La Salud | 0,083 | 6.68 | 4.62 |
| Ecológico La Flora | 0,075 | 7.01 | 2.49 |
| Cultural del Oriente | 0,073 | 5.43 | 3.45 |
| Ecológico del Norte | 0,069 | 7.31 | 3.92 |
| Nuestra Señora de las Cigarras | 0,067 | 6.09 | 5.29 |
| Jardín Botánico Eloy Valenzuela | 0,042 | 5.82 | 2.15 |

Los pH de los suelos estuvieron en un rango que va desde los moderadamente ácidos hasta los neutros (entre 5,4 y 7,3). Como no se presentaron valores de pH lo suficientemente ácidos o básicos que afectaran significativamente la

disponibilidad del mercurio (Véase **Figura 34a**), se puede afirmar que para todos los suelos de los parques estudiados este metal presentó baja movilidad, quedando retenido en la capa superficial de los mismos y, además, que las diferencias encontradas en cuanto a las concentraciones del mercurio serán atribuibles en gran parte al contenido de materia orgánica de los suelos y al grado de exposición a fuentes importantes de contaminación.

Los contenidos de materia orgánica (% MO) variaron en un porcentaje de 2,15%, hasta un 5,29% (Véase **Figura 34b**). El contenido de materia orgánica de un suelo varía entre 0,5 y 10%, según la literatura [3]. Así pues, los parques presentaron unos niveles medios de contenido de materia orgánica, factor determinante para enlazar y formar complejos con el mercurio [5, 77].

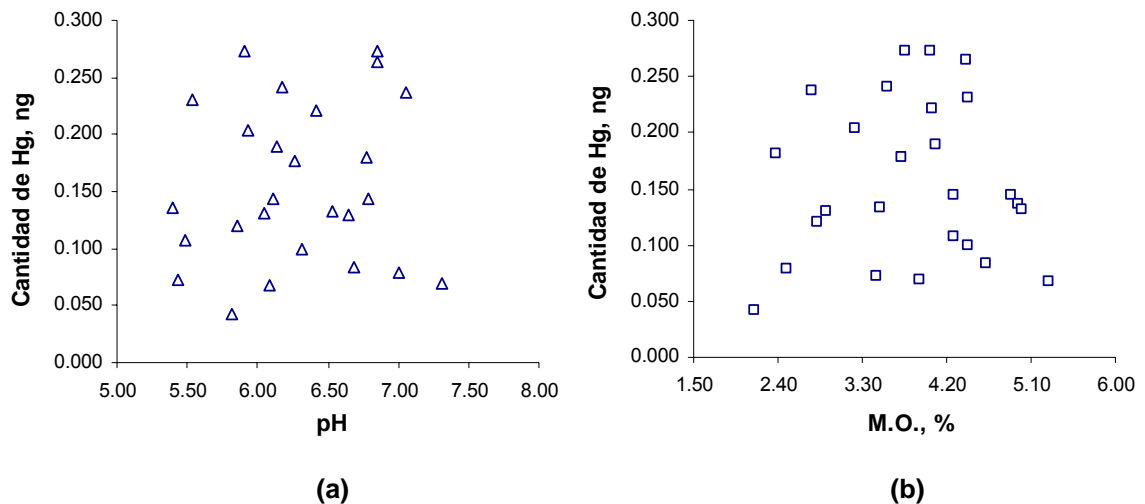
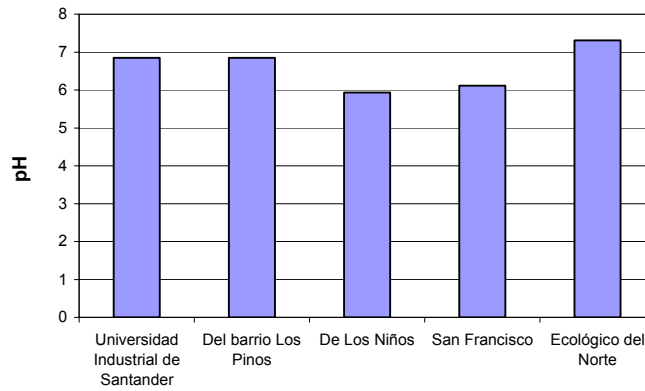


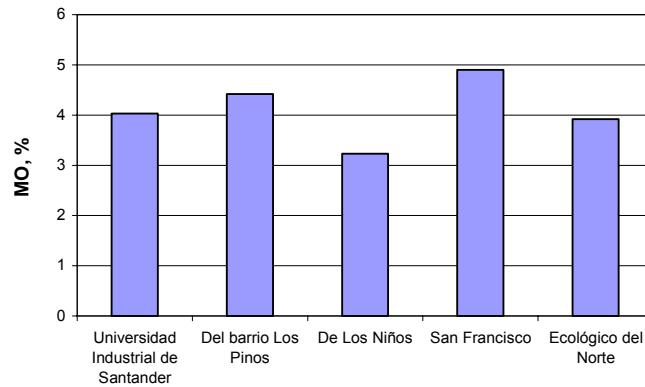
Figura 34. Contenido de mercurio de los suelos analizados en función del (a) pH y (b) del contenido de materia orgánica.

En las **Figuras 35-39** se presentan las relaciones entre la concentración de mercurio en los suelos y algunas propiedades fisicoquímicas que fueron tenidas en cuenta en este estudio (el pH y el contenido de materia orgánica de los suelos), para cada una de las zonas de Bucaramanga. Como se puede observar en las gráficas, las tendencias generadas para cada una de las relaciones establecidas son diferentes entre zona y zona. Algunas de ellas coinciden con las relaciones que se describen en la literatura (Véanse Numerales 1.9.1. – 1.9.3.), pero en su gran mayoría esto no ocurre, debido a que cada uno de los parques está sometido a condiciones específicas de temperatura, cantidad de vegetación, sombreado de la superficie del suelo, fuentes de contaminación, entre otros factores, que afectan tanto la velocidad de evaporación como la cantidad del mercurio presente en los suelos [26, 198]. En otras palabras, estos factores dificultan el establecimiento de una tendencia general para todos los suelos analizados, cuando se relacionan cada una de las variables con la concentración de Hg medida.

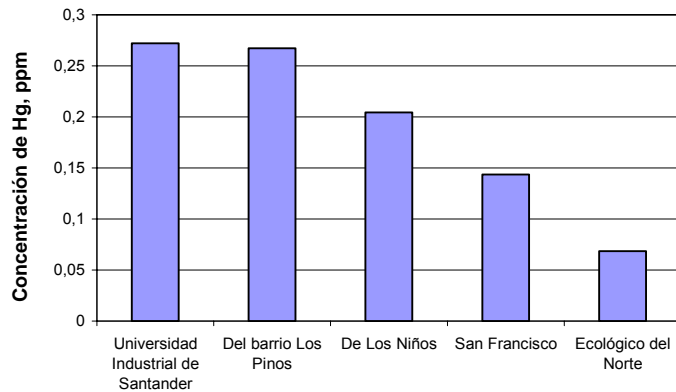
En la zona Norte se presentaron dos de las concentraciones más altas de mercurio en suelos determinadas en este estudio y sus contenidos de materia orgánica fueron intermedios (3 – 5%). Uno de estos suelos fue el parque del barrio Los Pinos, el cual, a pesar de no poseer una fuente de contaminación cercana y tangible, podría estar siendo afectado por el ambiente de la carretera que comunica con Cúcuta. Esta vía se encuentra muy cerca de allí y su flujo vehicular es bastante alto las 24 horas del día. La segunda área que presentó un contenido elevado de mercurio fue la Universidad Industrial de Santander (UIS). Esta contaminación pudo haber sido aportada principalmente por suelos que hasta hace algunos años (más de 6 años) estaban destinados para la acumulación de basuras de la universidad (*i.e.* la parte posterior del edificio de Bienestar Universitario), donde seguramente se depositaban los residuos de lámparas partidas y residuos de odontología que son fuente de este elemento; además, no se evidencian otras posibles causas de contaminación por mercurio en esta área.



Parques y/o zona verde



Parques y/o zona verde



Parques y/o zona verde

Figura 35. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Norte de la ciudad.

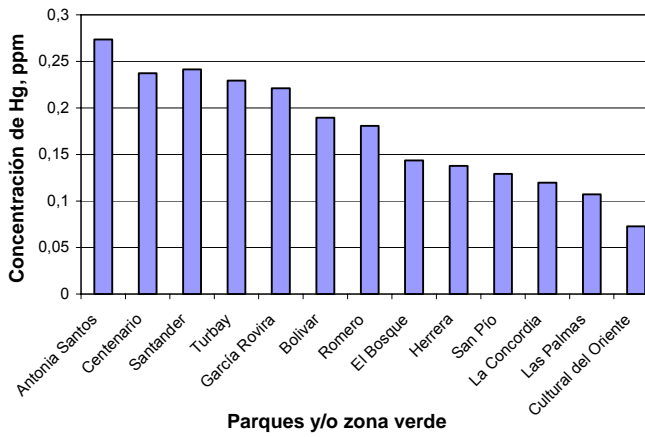
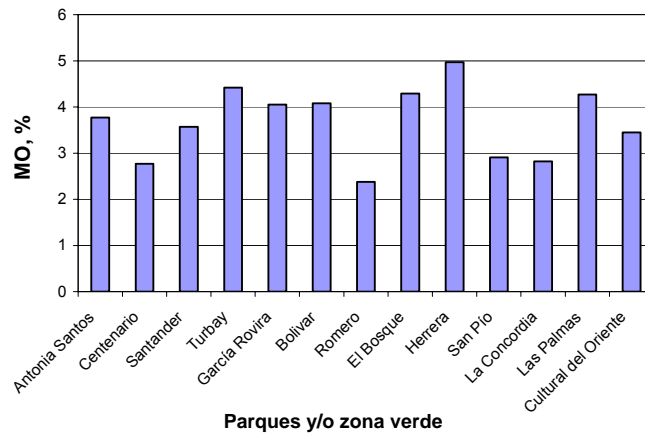
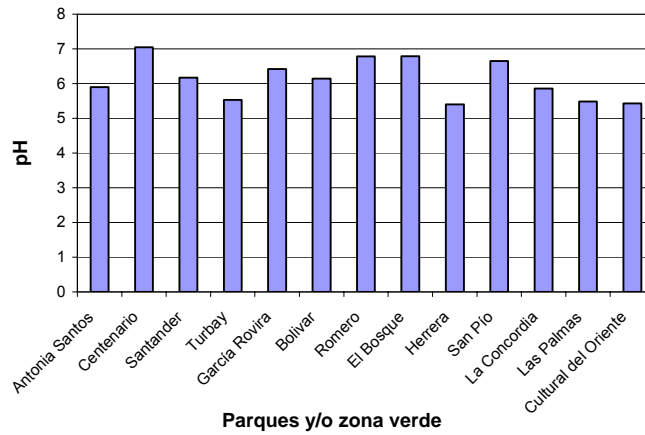


Figura 36. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Centro de la ciudad.

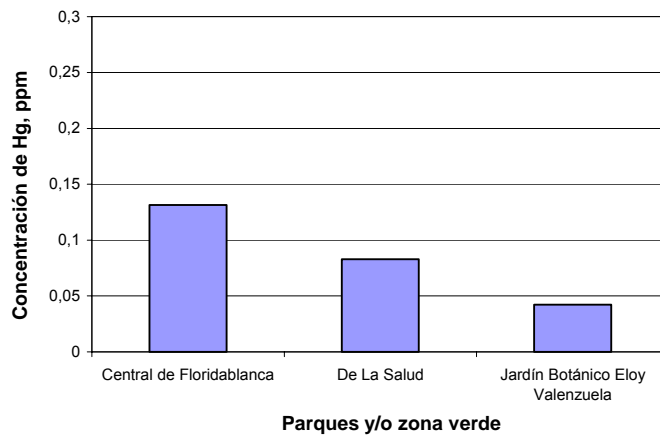
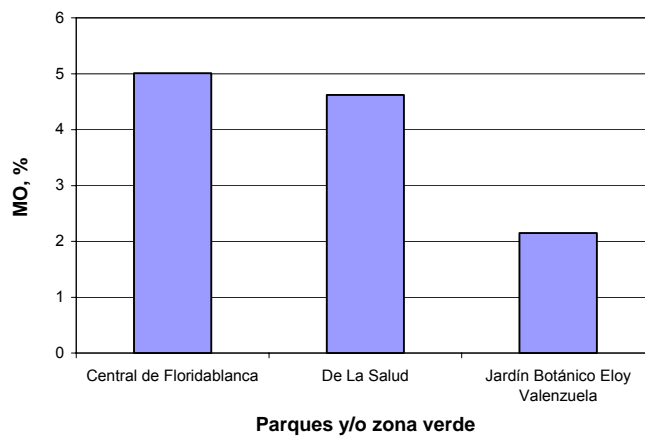
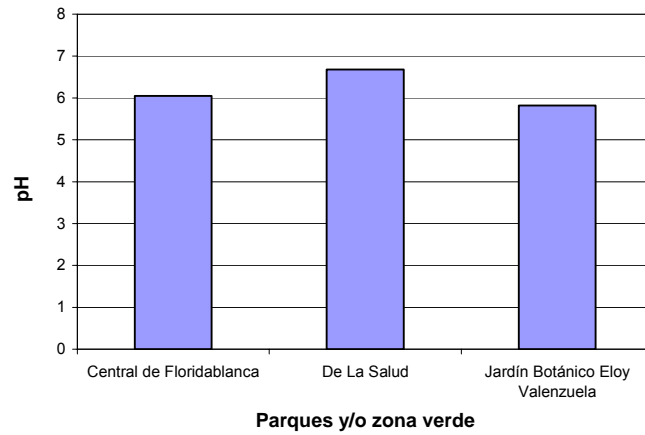
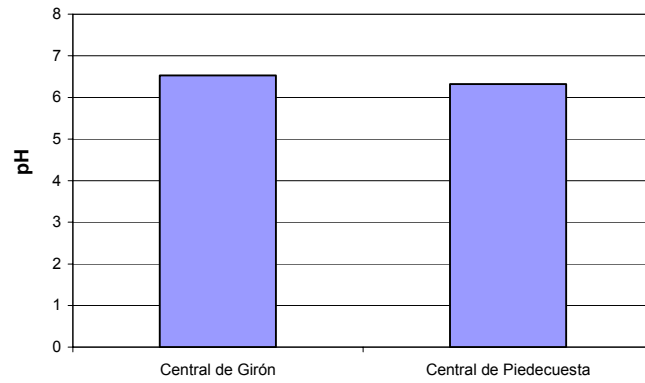
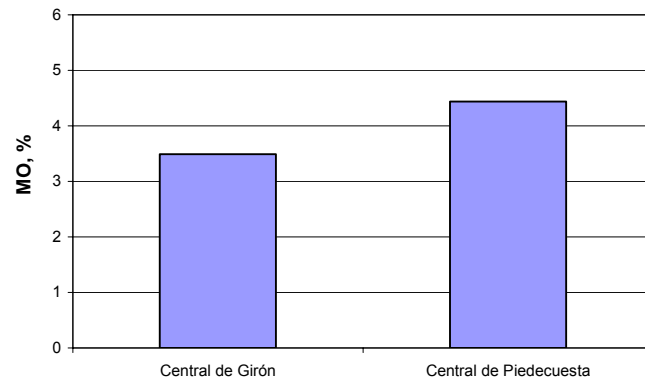


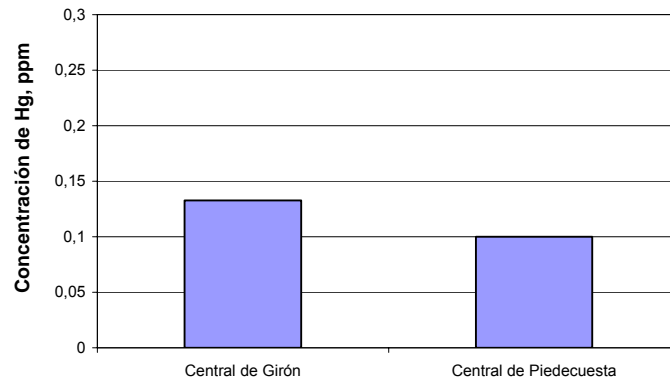
Figura 37. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Floridablanca.



Parques y/o zona verde



Parques y/o zona verde



Parques y/o zona verde

Figura 38. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Girón y Piedecuesta.

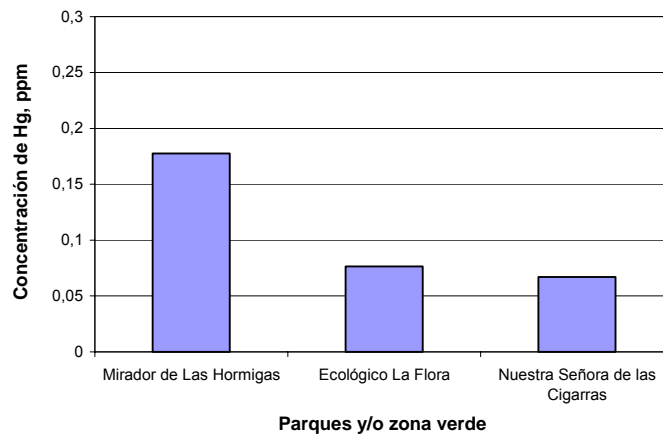
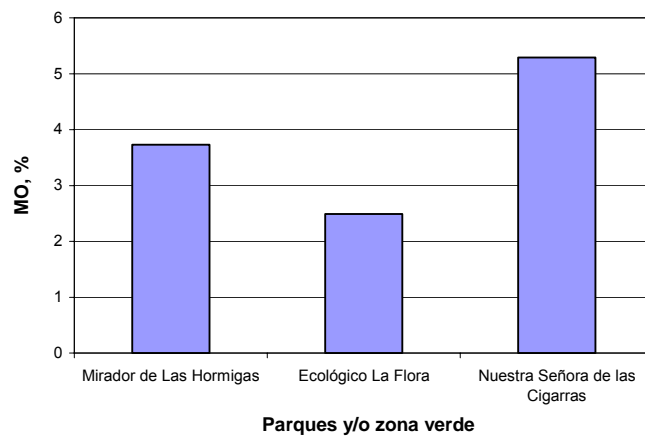
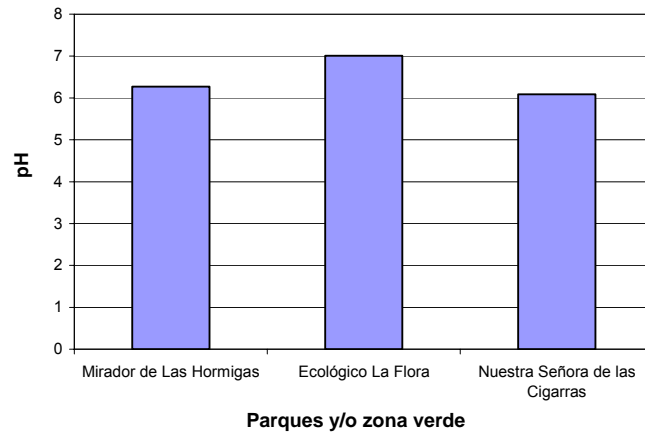


Figura 39. Relación entre las propiedades químicas del suelo y la concentración de mercurio en los parques ubicados en la zona Sur.

Por otra parte, la concentración baja de mercurio determinada para el parque Ecológico del Norte se explica en que es un parque recientemente fundado y además, presenta escasa vegetación, lo cual favorece la evaporación de las especies volátiles del mercurio por la exposición solar del suelo.

Sin embargo, parques como el de las Cigarras o Florida, que, a pesar de tener elevados porcentajes de materia orgánica en sus suelos, presentaron niveles de mercurio relativamente bajos debido a que son parques que están poco expuestos a focos puntuales de emisiones de mercurio. Además, el parque de las Cigarras fue fundado hace menos de 8 años y su vegetación es escasa, esto último hace que la temperatura en la superficie del suelo sea mayor que en los suelos donde hay sombra, favoreciendo la evaporación de las formas volátiles del mercurio.

Por otra parte, el Jardín Botánico presentó tanto el menor porcentaje de materia orgánica como la menor concentración de mercurio en el suelo. Observando los alrededores del parque se puede afirmar que, probablemente, el nivel de mercurio encontrado en este suelo fue originado naturalmente y no generado por una fuente puntual de contaminación por mercurio.

En promedio, las concentraciones de mercurio más elevadas de todas las zonas estudiadas se presentaron en la zona Centro, a pesar que el contenido de materia orgánica para algunos de los parques no fue tan alto. La explicación radica principalmente en que estos parques son los más influenciados por el mercurio proveniente de la combustión de la gasolina en autos y buses (es la zona que presenta mayor congestión vehicular). También cabe resaltar, que en esta zona se encuentran ubicados los parques más antiguos de la ciudad. Por consiguiente, sus suelos presentan un tiempo mayor de exposición a la contaminación por este elemento que aquellos parques recientemente fundados, e.g. el Cultural del

Oriente. De ahí, las diferencias encontradas en cuanto a las concentraciones de mercurio determinadas en esta zona.

Para la zona de Floridablanca se observó una correlación directa entre la concentración del mercurio y el contenido de materia orgánica de los suelos, sin embargo, los demás factores mencionados anteriormente (temperatura del suelo, vegetación, etc.) pudieron favorecer también esta tendencia. Los parques de la Salud y el Jardín Botánico presentaron los niveles de Hg más bajos de este estudio, posiblemente a que son parques que no tienen una fuente contaminante directa de mercurio.

En la zona Girón están ubicados complejos industriales que aumentan los niveles de Hg en el ambiente y, por consiguiente, en sus suelos, gracias a la quema de combustibles fósiles como fuente de energía. Pese a ello, la concentración de mercurio en el suelo del parque principal fue relativamente baja, a pesar de su contenido intermedio de materia orgánica. Lo anterior puede explicarse, posiblemente, porque la temperatura promedio en esta zona durante la realización del muestreo (verano) superaba los 30°C. Esta condición y la escasez de lluvias en la zona favorecen la evaporación de los compuestos volátiles del mercurio presentes en el suelo, reduciendo considerablemente su concentración en esta matriz.

La situación para la zona Piedecuesta difiere de la anterior en que allí el área industrial es mínima; además, las condiciones de temperatura y humedad de la zona favorecen la retención de las especies del mercurio en el suelo. A pesar de esto, la concentración de mercurio determinada en el suelo de su parque central fue una de las más bajas encontradas en este estudio. Esto quiere decir que la influencia de las fuentes de contaminación de mercurio en esta zona es bastante reducida.

Por último, la zona Sur de la ciudad mostró niveles bajos de mercurio para los parques Ecológico la Flora y las Cigarras, a pesar que las características del suelo estudiadas (pH y contenido de materia orgánica) favorecían la disponibilidad del mercurio en la capa superior del suelo. Ésto se explica, principalmente, porque estos parques fueron recién fundados, por lo tanto, su tiempo de exposición al contaminante es menor en comparación con otros parques más antiguos de la ciudad. Además, estos dos parques están relativamente retirados de fuentes puntuales de contaminación por mercurio. Todo lo contrario ocurrió con el parque Mirador de las Hormigas, el cual presentó la concentración de mercurio en suelos más alta de esta zona, a pesar de ser fundado hace menos de 6 años. La razón que explica este hecho es su ubicación junto al intercambiador vial de la Puerta del Sol, donde el flujo vehicular es muy alto, convirtiéndose la combustión de la gasolina en su principal fuente de contaminación.

En términos generales, la cantidad de mercurio en suelos con gran contenido de materia orgánica varía mucho más que en suelos con más bajo contenido de materia orgánica. Esto refleja la capacidad de enlazamiento de estos componentes del suelo por el metal. El mercurio es incorporado al sistema del suelo a través del transporte y la deposición aéreas, o lanzado con el desgaste de los minerales del suelo por la acción atmosférica, y será conservado más probablemente en suelos con contenidos altos de materia orgánica. Con respecto al pH, rangos amplios de la cantidad de Hg en los suelos se presentan a valores de pH elevados, reflejando una tendencia alta de enlazamiento en esos suelos [3].

3.7. CONCENTRACIÓN DEL MERCURIO EN EL AIRE DE LA CIUDAD DE BUCARAMANGA

El circuito realizado incluyó vías internas principales (con flujo vehicular elevado), autopistas y zonas urbanas e industriales. La concentración de mercurio en el aire varió dependiendo del ambiente que estaba siendo monitoreado, obteniéndose valores que estuvieron en el rango de 3 hasta 70 ng/m³ (Véase **Figura 40**). Estas concentraciones se pueden considerar que son relativamente bajas comparadas con los niveles del valor límite de umbral o TLV (*Threshold limit values*) reportados por la OMS (Organización Mundial para la Salud) para las concentraciones de mercurio en el aire natural (1–4 ng/m³) y en el aire de ambientes interiores (300 ng/m³).

De acuerdo con el gráfico obtenido puede observarse claramente que la mayoría del mercurio liberado al aire corresponde a actividades humanas, entre las que se destacan la combustión de la gasolina por parte de los automotores y las emisiones industriales por el uso de calderas o turbinas movidas a base de carbón y por la combustión de residuos sólidos (industria cementera, principalmente). Estas actividades se convierten en las principales fuentes de contaminación por mercurio del aire de la ciudad de Bucaramanga y su área metropolitana.

Como un caso particular, los desechos de centros hospitalarios y clínicas pueden convertirse también en focos puntuales de contaminación por mercurio si estos son manipulados incorrectamente. Esta fue la situación encontrada, coincidentalmente, en la parte posterior de la clínica La Merced. Cuando se pensó en finalizar el recorrido por la ciudad, justo en este punto, se observó un incremento abrupto en la concentración de mercurio en el ambiente (Véase **Figura 40**, entre 9000 y 10000 s). La señal provenía de un garaje cerrado perteneciente a

la clínica en mención, por donde son sacados momentáneamente los desechos que allí se generan. Los desechos que generalmente se producen en estos centros hospitalarios y que posiblemente fueron la fuente puntual de contaminación de mercurio en este lugar, podrían provenir de lámparas fluorescentes partidas, termómetros quebrados, así como del tratamiento y eliminación inapropiados de residuos generados en odontología.

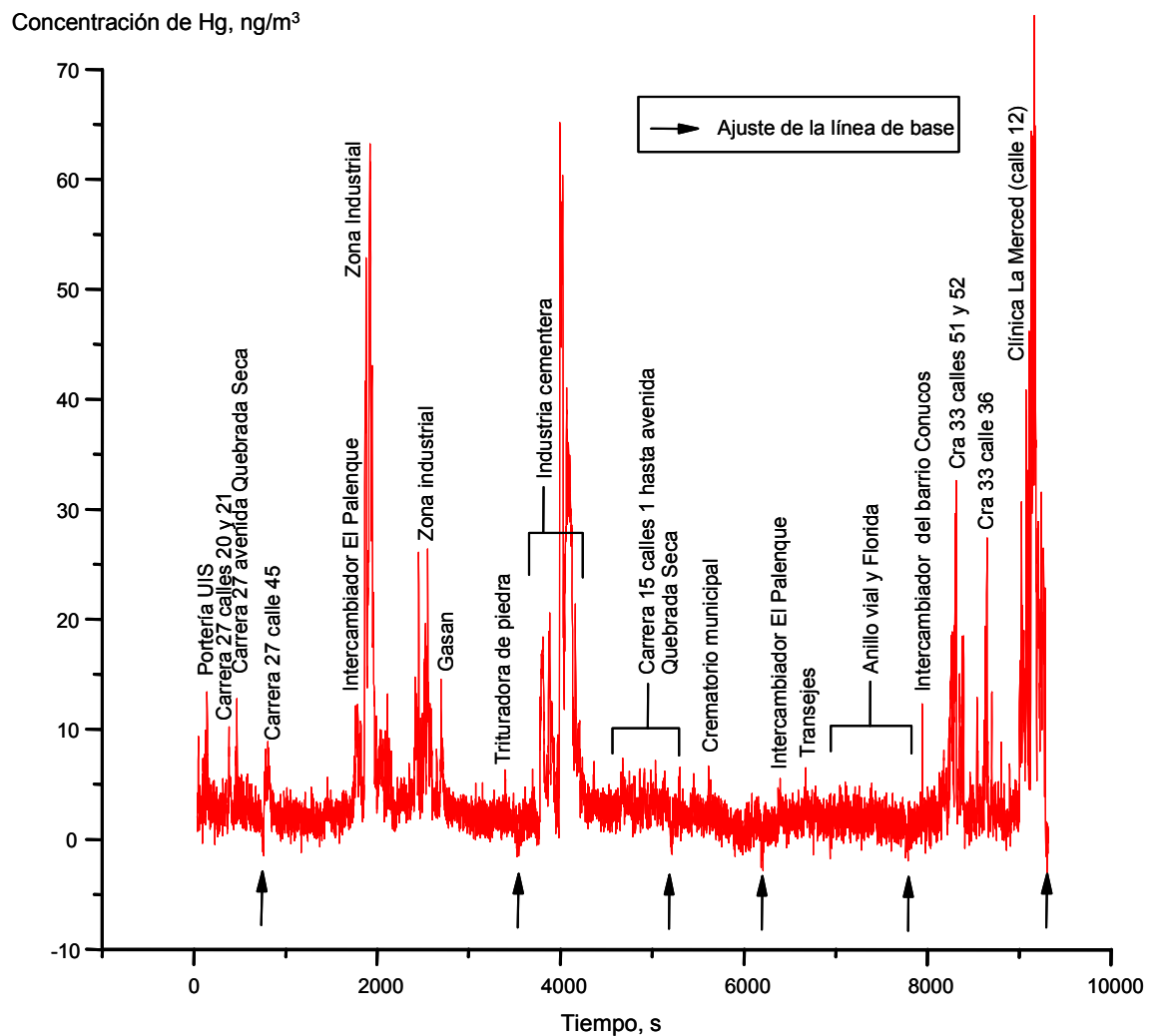


Figura 40. Perfil de distribución del mercurio en el aire de la ciudad de Bucaramanga.

El mercurio en estos objetos e instrumentos (termómetros, lámparas fluorescentes) está atrapado y usualmente no causa ningún problema de salud. De cualquier manera, cuando un termómetro o lámpara se rompe una exposición significativamente alta al mercurio ocurre a través de la respiración (esto ocurrirá por un periodo de tiempo corto mientras éste se evapora), lo cual puede causar daño a los nervios, el cerebro y los riñones, irritación de los pulmones, irritación de los ojos, reacciones en la piel, vómitos y diarreas [126], sobre las personas que constantemente frecuentan este lugar.

Se deben aclarar dos aspectos importantes de esta determinación en particular. Primero, que en el momento del monitoreo no habían desechos acumulados en el lugar y sin embargo, allí se registró un incremento en la concentración de mercurio en el ambiente, seguramente porque aún quedaban algunos restos de mercurio en este sitio. Esto es un indicio de que se está realizando un mal manejo de los residuos que contienen mercurio. Segundo, como se observa en la **Figura 40**, la concentración de mercurio determinada en este caso fue comparable con los niveles encontrados en la zona industrial y en las cercanías de una industria cementera en el norte de la ciudad. Esto se explica porque el monitoreo en mención fue realizado directamente en el ambiente donde se encontraba la fuente de contaminación, de ahí que la señal fuera tan alta. Por consiguiente, se debe considerar que este es un lugar contaminado con mercurio, cuyas posibles fuentes de contaminación ya fueron mencionadas antes.

Por otra parte, la concentración elevada de mercurio mostrada en las cercanías de una industria cementera (c.a. 2 o 3 Km), ubicada en la zona norte de Bucaramanga no fue determinada directamente en el foco de emisión. La misma situación se presentó en la zona industrial de Girón, exactamente a menos de 1 Km del intercambiador vial del Palenque, donde se registró un incremento en los niveles de mercurio en el ambiente. En este punto no se observó claramente cuál

podría ser la fuente de contaminación ya que el lugar estaba un poco despejado. Sin embargo, a varios kilómetros a la redonda se encuentran ubicadas diferentes tipos de industrias que son fuentes importantes de emisión de mercurio. Como es sabido, el mercurio gaseoso y particulado puede ser transportado grandes distancias por el viento [60]. En estos dos casos, la dirección del viento (que transporta el mercurio) probablemente coincidió con la trayectoria del monitoreo.

Los aportes provenientes de la combustión de la gasolina y el ACPM (Aceite combustible para motores o diesel corriente) de los automotores son bastante importantes en zonas donde se presenta un gran flujo vehicular a diferentes horas del día (carreras 15, 27, 33 e intercambiadores viales) y representan un importante fuente puntual de contaminación del aire, ya que pueden emitir formas de mercurio que posteriormente se transforman, y pasan a formar parte del ciclo de este elemento.

Por último, las trituradoras de piedra y el crematorio también emiten mercurio al ambiente pero no representaron una fuente de contaminación importante de este elemento.

3.8. MERCURIO EMITIDO POR LA COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL

Al realizar las mediciones del mercurio presente en el gas natural de las cocinas industriales del servicio de comedores de la universidad, no se observó un aumento en el nivel de mercurio con respecto al nivel de fondo en el ambiente. En la literatura se reporta que la concentración de mercurio en el gas natural varía en un rango de cero a $0,2 \text{ ng/m}^3$ [192]. Estos valores están por el orden de

concentración del límite de detección del analizador, lo cual explica la situación anterior.

3.9. EMISIONES DEL MERCURIO AL AMBIENTE DE LA CIUDAD, POR PARTE DE AUTOMOTORES

En la **Figura 41** se observa que la concentración promedio de mercurio medida en el humo de combustión de un vehículo fue de 50 ng/m^3 , superando de lejos los niveles de mercurio permisibles en espacios abiertos ($0,5$ a 5 ng/m^3).

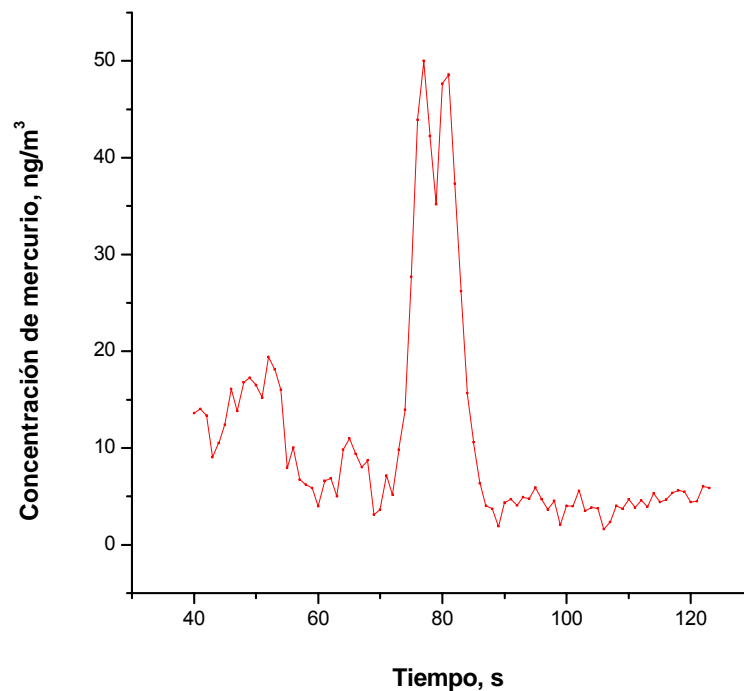


Figura 41. Perfil del mercurio emitido al ambiente por la combustión de la gasolina de un vehículo de servicio público.

Es de esperarse, que al aumentar el número de autos también aumente la concentración de mercurio en el ambiente. Esta fue la situación observada cuando se realizó el monitoreo por algunas de las vías principales que presentan elevado flujo vehicular en Bucaramanga (Véase **Figura 40**).

4. CONCLUSIONES

1. Se determinaron los límites de detección y cuantificación para el analizador de mercurio RA-915⁺; sus valores fueron 0,87 y 3,1 ng/m³, respectivamente. Los valores obtenidos para estos dos parámetros analíticos son comparables con los niveles de fondo reportados para este metal en el aire (1–4 ng/m³). Lo anterior nos permitió observar con facilidad los cambios en la concentración del mercurio presente en el aire de la ciudad, debido a las diferentes fuentes de emisión de este elemento identificadas en este estudio.
2. Se establecieron los parámetros analíticos del acoplamiento del analizador y el pirolizador RA-915⁺/RP-91C. El límite de detección del analizador fue de 0,207 ng y el de cuantificación 0,689 ng. Se encontró que el rango dinámico lineal para este acoplamiento supera los tres órdenes de magnitud (entre 0,207 y 318 ng). Previamente a estos experimentos, se determinó la dependencia del coeficiente de calibración A con el tiempo de calentamiento del pirolizador, estableciéndose como tiempo mínimo de calentamiento de esta unidad 130 min, ya que a partir de este momento el valor del coeficiente se estabiliza, es decir, la sensibilidad del detector no cambia significativamente con el tiempo.
3. El método de pirólisis empleado por el acoplamiento RA-915⁺/RP-91C se validó satisfactoriamente por comparación con el método de generador de hidruros (HG-AAS), llevando a cabo la determinación de las concentraciones de mercurio de cuatro patrones certificados de suelos por ambos métodos. Se encontró que las mediciones realizadas por el método de pirólisis concordaron con los resultados obtenidos por el método de referencia; además, las mediciones realizadas para cada uno de los suelos patrón presentaron poca dispersión con respecto a su

valor promedio ($RSD < 4\%$) y las diferencias con respecto a las concentraciones nominales de estos patrones fueron bastante pequeñas ($E_r \leq 5\%$). Estas características de exactitud y reproducibilidad del método analítico fueron garantías suficientes para validar el uso del acoplamiento RA-915⁺/RP-91C para la determinación de mercurio en suelos.

4. Se implementó un método analítico rápido y confiable para la determinación de mercurio en suelos, con el que se estableció su concentración en algunas zonas verdes y parques del área metropolitana de Bucaramanga y así observar su distribución. Las concentraciones variaron entre 0,042 y 0,27 mg/kg. En su gran mayoría, los parques de la zona Centro y zona Norte fueron los que presentaron los niveles de mercurio más elevados de toda el área metropolitana. Esto se debe principalmente al sometimiento constante de estas zonas a dos focos puntuales de contaminación, a saber: el elevado flujo vehicular que hace aportes importantes de mercurio en el ambiente, y por la influencia de las zonas industriales sobre ellos. A pesar que los suelos de nuestra ciudad no están contaminados, los aportes encontrados por estas fuentes de emisión son importantes a la hora de predecir, en un futuro, un aumento en los niveles de mercurio en los suelos, ya que éstos son en últimas los depósitos de este elemento.

5. Los contenidos de materia orgánica de los suelos estudiados variaron en un porcentaje de 2,15% hasta un 5,29%, considerándose suelos medianamente ricos en carbono orgánico, condición que se relacionó con los niveles de mercurio en esta matriz. Además, el pH de los suelos analizados (entre 5,4 y 7,3) le permitía a este elemento estar biodisponible en las capas superficiales del suelo, y, de esta manera, hacerlo poco móvil.

- 6.** Factores como la antigüedad de los parques, el grado de exposición a fuentes de contaminación, la cantidad de vegetación, la humedad y la temperatura de los suelos, hicieron bastante difícil encontrar una correlación clara y definida entre los parámetros tenidos en cuenta para este estudio (pH y contenido de materia orgánica) y la concentración de mercurio en los suelos.
- 7.** Se consideró que la mayor fuente del mercurio en los suelos de Bucaramanga es el depósito atmosférico. De acuerdo con el monitoreo de la concentración del mercurio en el aire de la ciudad, las fuentes de emisión más importantes son la combustión de la gasolina de los automóviles y las emisiones industriales en la zona Norte (donde se destaca la industria cementera, principalmente) y en el parque industrial de Girón.
- 8.** La concentración de mercurio emitida por el tráfico vehicular constituye una fuente puntual de emisión de este elemento al ambiente, ya que, de acuerdo con la medición realizada, un solo vehículo puede llegar a emitir de 10 a 50 veces la concentración de mercurio encontrada normalmente en espacios abiertos (1 a 4 ng/m³).
- 9.** El manejo inadecuado de los desechos que contienen mercurio por parte de centros hospitalarios y clínicas pueden generar contaminación en los lugares donde estos se almacenan, poniendo en riesgo la salud de las personas que tienen acceso a estas áreas, que generalmente son cerradas.
- 10.** La concentración del mercurio en el gas natural monitoreado estuvo por debajo del límite de detección del analizador RA-915⁺. Por tanto, no fue posible comprobar el aporte que esta fuente de emisión hace a la atmósfera.

11. A pesar del impacto directo de los contaminantes sobre el suelo, en este caso el mercurio, el interés social sobre la protección (y aún más, sobre la recuperación) de este recurso siempre ha estado relegado a un segundo plano, en comparación con la preocupación mostrada por las autoridades ambientales por el aire y el agua, probablemente porque los efectos de esta contaminación no son tan evidentes (se ponen de manifiesto más a largo plazo).

5. RECOMENDACIONES

Durante la construcción de las curvas de calibración se observó que cuando se analizan diferentes cantidades de suelos patrones con idéntico contenido de mercurio, la respuesta del detector es diferente. Esto se explicó como un posible efecto de la matriz. Para contrarrestarlo, se recomienda utilizar para la calibración la misma cantidad de diferentes patrones de suelos y, a su vez, de las muestras que se analizan.

Comprobar si existen emisiones de mercurio a partir de vehículos que funcionen a base de gasolina (Extra, Corriente y Ecológica), ACPM y gas natural, con el fin de tener una idea más precisa del impacto real de esta fuente puntual de emisión sobre el medio ambiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAHAMAS P.W.. Review Soils: their implications to human health. *The Sci.Total. Environ.*, **2002**; 291: 1-32.
2. ADAMS R.B.. Occupational Skin Disease. New York. USA : GRUNE & STATTON, 1983. p.p. 223-225.
3. AGUILAR R.J.. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Enero 1999. [consultada el 13 junio de 2005]: Disponible en internet: <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/residuos/inorganicos.pdf>
4. AGUSA T., KUNITO T., IWATA H., MONIRITH I., TANA T.S., SUBRAMANIAN A., TANABE S.. Mercury contamination in human hair and fish from Cambodia: levels, specific accumulation and risk assessment. *Environ. Poll.*, **2005**; 13: 479–86.
5. AMIRBAHMAN A., REID A., HAINES T., KAHL S., CEDRIC A. Association of Methylmercury with Dissolved Humic Acids. *Environ. Sci. Technol.*,**2002**; 36: 690-695
6. AMYOT M., AUCLAIR J.C., POISSANT L.. *In situ* high temporal resolution analysis of elemental mercury in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, **2001**; 447: 153–159.
7. APOSHIAN H.V., MAIORINO R.M., GONZALEZ D., ZUNIGA C.M., XU Z.F., HURLBUT K.M., *et al.*. Mobilization of heavy metals by newer, therapeutically useful chelating agents. *Toxicology*, **1995**; 97: 23-38.
8. APOSHIAN H.V., MAIORINO R.M., RIVERA M., BRUCE D.C., DART R.C., HURLBUT K.M., *et al.* Human studies with the chelating agents, DMPS and DMSA. *J. Toxicol. Clin. Toxicol*, **1992**; 30: 505-528.

9. ARIAS M., BARRAL M. T., DA SILVA J., MEJUTO J. C, and RUBINOS D.. Interaction of Hg (II) with kaolin-humic acid complexes. *Clay Minerals*, **2004**; 39: 35– 45.
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass. Method D2216-05. West Conshohocken, USA : ASTM, 2005. 7p.
11. AUGER N., KOFMAN O., KOSATSKY T., ARMSTRONG B.. Low-Level Methylmercury Exposure as a RiskFactor for Neurologic Abnormalities in Adults. *Neurotoxic.*, **2005**; 26: 149–15.
12. AZEVEDO F.A. Toxicologia do Mercurio. Sao Paulo, Brasil : RIMA, 2003. 7-187p.
13. AZEVEDO M.L., FERRACCIÚ L.R., GUIMARÃES L.R.. Review: Biosolids and Heavy Metals in Soils. *Sci. Agric.*, **2003**; 60(4): 793-806.
14. BACKSTROM M., MARTEN D., KARLSSON S., BERT A.. Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. *Sci.Total. Environ.*, **2003**; 304: 257-268.
15. BALARAMA M., KRISHNA V., RANJIT M., KARUNASAGAR D.. A rapid ultrasound-assisted thiourea extraction method for the determination of inorganic and methyl mercury in biological and environmental samples by CVAAS. *Talanta.*, **2005**, 67(1): 70– 80.
16. BALOGH S.J., NOLLET Y.H., OFFERMAN H.J.. A comparison of total mercury and methylmercury export from various Minnesota watersheds. *Sci. Total. Environ.*, **2005**; 340: 261– 270.
17. BANDMAN H.J., DOHN W. Y ROMITI N.. Las pruebas epicutáneas. Madrid. España : CIENTÍFICO-MÉDICA, 1973. 6p.
18. BARKAY T., MILLER S.M., SUMMERS A.O.. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiol. Reviews*, **2003**; 27: 355-384.

19. BASELICE A., GARCÍA R., SAAVEDRA I. y GINER G.. Análisis de la distribución y el transporte del mercurio en ríos bajo explotación minera con aplicación a la cuenca del Caroní. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.*, **2002**; 17(2): 83 – 95.
20. BEAL M.G.. Modern Chlor-Álcali Technology. (Volume 6), R. W. Curry (Ed), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
21. BERG T., SEKKESETER S., STEINNES E., VALDAL A.K., WIBETOE G.. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304: 43-51.
22. BERNARD S., ENAYATA I., REDWOOD L., ROGER H., BINSTOCK T.. Autism: a novel form of mercury poisoning. *Medical Hypotheses*, **2001**; 56(4): 462–471.
23. BERTOSSI M., GIROLAMO F., ERREDE M., VIRGINTINO D., ELIA G., AMBROSI L., RONCALI L.. Effects of Methylmercury on the Microvasculature of the Developing Brain. *Neurotoxic.*, **2004**; 258: 49–857.
24. BERZAS J.J. GARCÍA L.F., RODRÍGUEZ R. C.C.. Distribution of mercury in the aquatic environment at Almadén, Spain. *Enviro. Poll.* ,**2003**; 122 :261-271.
25. BIESTER H. and MÜLLER G.. Determination of Hg-Phases in Contaminated Soils and Sediments by Solid-Phase Hg-Pyrolysis. *Les Colloques*; **1997**, 85: 12p.
26. BIESTER H., MULLER G., SCHOLER H.F.. Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Sci. Total Environ.*, **2002**; 284: 191-203.
27. BIESTER H., MULLER G., SCHOLER H.F.. Estimating distribution and retention of mercury in three different soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants: part I. *Sci. Total Environ.*, **2002**; 284: 177-189.

28. BIESTER H. and NEHRKE G. Quantification of Mercury in Soils and Sediments - Acid Digestion *versus* Pyrolysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**; 358: 446-452.
29. BIESTER H. and SCHOLZ C.. Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis *versus* Sequential Extractions. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**; 31: 233-239.
30. BIN C., XIAORU W., LEE F.S.. Pyrolysis coupled with atomic absorption spectrometry for the determination of mercury in Chinese medicinal materials. *Anal. Chim. Acta*, **2001**; 447:161-169.
31. BINDLER R.. Estimating the Natural Background Atmospheric Deposition Rate of Mercury Utilizing Ombrotrophic Bogs in Southern Sweden. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**; 37: 40-46.
32. BISINOTI M.C. e JARDIM W.F.. O Comportamento do Metilmercúrio (MetilHg) no Ambiente., *Quim. Nova*, **2004**; 27(4): 593-600.
33. BJORNBERG K.A., VAHTER M., GRAWE K.P., BERGLUND M.. Methyl mercury exposure in Swedish women with high fish consumption. *Sci. Total Environ.*, **2005**; 341(1): 45-52.
34. BONTIDEAN I., MORTARI A., LETH S., BROWN N.L., KARLSON U., LARSEN M.M., VANGRONSVELD J., CORBISIER P., REGI E.. Biosensors for detection of mercury in contaminated soils. *Environ. Poll.*, **2004**; 131: 255-262.
35. BORNEMISZA E.. Introducción a la química de suelos. Serie de Química, Monografía N° 25. Washington. USA : SECRETARIA GENERAL DE LA ORGANIZACIÓN DE LOS ESTADOS AMERICANOS, 1982. 3-19. **p.p.**
36. BOUYSSIERE B., BACO F., SAVARY L, and LOBINSKI R.. Analytical Methods for Speciation of Mercury in Gas Condensates. Critical Assessment and Recommendations. *Oil Gas Sci. Technol.*, **2000**; 55(6): 639-648.

37. BRIDGES C.C., ZALUPS R.K., Molecular and ionic mimicry and the transport of toxic metals. *Toxicol. Appli. Pharm.*, **2005**; 204(3): 274–308.
38. BURM K.T.A.L., Continuum radiation spectroscopy in a high-pressure argon–mercury lamp. *J. Quantit. Spectro. Radioactive Transfer*, **2005**; 95(1): 93–100.
39. BURRIEL F., LUCENA F., ARRIBAS S., HERNANDEZ J.. Química analítica cualitativa. 18 ed. Madrid. España : PARANINFO, 2001. 437–441. **p.p.**
40. CALACE N., CIARDULLO S., PETRONIO B.M., PIETRANTONIO M., ABBONDANZI F., CAMPISI T., CARDELLICCHIO N.. Influence of chemical parameters (heavy metals, organic matter, sulphur and nitrogen) on toxicity of sediments from the Mar Piccolo (Taranto, Ionian Sea, Italy). *Microchem. J.*, **2005**; 79: 243– 248.
41. CARPI A and CHEN Y.F.. Gaseous Elemental Mercury Fluxes in New York City. *Water, Air Soil Poll.*, **2002**; 140: 371–379.
42. CARPI A., LINDERBERG A.. Sunlight-Mediated Emission of Elemental Mercury from Soil Amended with Municipal Sewage Sludge. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, 31: 2085-2091.
43. CARREÑO E.W.. Entrada y circuito del mercurio en el ecosistema debido a la minería aurífera – Caso río Suratá, Santander (Colombia). Bucaramanga, 2000. p.p. 3-6, 10, 17-23. Monografía (Especialista en Ingeniería Ambiental). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Físico-Químicas. Especialización en Ingeniería Ambiental.
44. CARRIER G., BOUCHARD M., BRUNET R.C., and CAZA M.. A Toxicokinetic Model for Predicting the Tissue Distribution and Elimination of Organic and Inorganic Mercury Following Exposure to Methyl Mercury in Animals and Humans. II. Application and Validation of the Model in Humans. *Toxicol. Appli. Pharm.*, **2001**; 171: 50.-60.
45. CARRIER G., BRUNET R.C., CAZA M., and BOUCHARD M.. A Toxicokinetic Model for Predicting the Tissue Distribution and Elimination of

- Organic and Inorganic Mercury Following Exposure to Methyl Mercury in Animals and Humans. I. Development and Validation of the Model Using Experimental Data in Rats. *Toxicol. Appli. Pharm.*, **2001**; 171: 38.49.
46. CHANG L.. Toxicology of Metals. Boca Ratón, Florida. USA : CRC PRESS, 1996. 92-96, 145-161, 1041-1057. **p.p.**
 47. CHANG R.. Química. Ed 4. México : McGRAW-HILL, 1992. 794.**p.**
 48. CLEMENT R.E. and YANG P.W.. Environmental Analysis. *Anal. Chem*, **2001**; 73: 2761-2790.
 49. COLLASOL A., POZEBON D., MAIA S.M.. Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment. *Anal. Chim. Acta*, **2004**; 518:157-164.
 50. CONAWAY C.H., MASON R.P., STEDING D.J., RUSSELL F.A.. Estimate of mercury emission from gasoline and diesel fuel consumption, San Francisco Bay area, California. *Atmosph. Environ.*, **2005**; 39: 101–105.
 51. COUNTER S.A. and BUCHANAN L.H.. Mercury exposure in children: a review. *Toxic. Appli. Pharm.*, **2004**; 198: 209– 230.
 52. CRAW D.. Potential anthropogenic mobilisation of mercury and arsenic from soils on mineralised rocks, Northland, New Zealand. *J. Environ. Managem.*, **2005**; 74: 283–292.
 53. DAJNAK D., CLARK K.D., LOCKWOOD F.C., REED G.. The prediction of mercury retention in ash from pulverised combustion of coal and sewage sludge. *Fuel*, **2003**; 82: 1901–1909.
 54. DIETZ C. *et. al.*. The Capillary Cold Trap as a Suitable Instrument for Mercury Speciation by Volatilization, Cryogenic Trapping, and Gas Chromatography Coupled with Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, **2000**; 72: 4178-4184.
 55. DOADRIO A.V.. Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio. [consultada el 13 junio de 2005]: Disponible en internet: <http://www.ranf.com/pdf/anales/2004/vol4/cap05.pdf>.

56. DOLAN S., NORTRUP D., BOLGER P.M. and CAPAR S.G.. Analysis of Dietary Supplements for Arsenic, Cadmium, Mercury and Lead Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **2003**; 51: 1307-1312.
57. DOMMERGUE A., FERRARI C, PLANCHON F., BOUTRON C.F. Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in grenoble suburban air (France). *Sci. Total Environ.*, **2002**; 297: 203–213.
58. DÓREA J.G., DE SOUZA J.R., RODRÍGUEZ P., FERRARI Í., and BARBOSA A.C.. Hair mercury (signature of fish consumption) and cardiovascular risk in Munduruku and Kayabi Indians of Amazonia. *Environ. Res.*, **2005**; 97: 209–219.
59. DO VALLE C.M., SANTANA G.P., AUGUSTI R., EGREJA F.B., WINDMOLLER C.. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, **2005**, 58: 779–792.
60. DUSEK L., SVOBODOVA Z., JANOUSKOVA D., VYKUSOVA B., JARKOVSKY J., SMID R., PAVLIS P.. Bioaccumulation of mercury in muscle tissue of fish in the Elbe River (Czech Republic):multispecies monitoring study 1991–1996. *Ecotoxic. Environ. Safety*, **2005**; 61(2): 256–267.
61. EBINGHAUS R., KOCK H.H., COGGINS A.M., SPAIN T.G., JENNINGS S.G., TEMME Ch. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmosph. Environ.*, **2002**; 36: 5267–5276.
62. ELLENHOM J. and BARCELOUX D.G.. Chemical Products: Mercury. En: Ellenhom J. y Barceloux D.G., Medical Toxicology. New York. USA : ELSEVIER, 1988. 1048-1053. **p.p.**
63. EMSLEY J.. The Elements. 2 ed. Londres. Gran Bretaña : CLARENDON PRESS, 1991. 116-117. **p.p.**

64. ENGEL U., BILGIC A.M., HAASE O., VOGES E and BROEKAERT J.A..A Microwave-Induced Plasma Based on Microstrip Technology and its Use for the Atomic Emission Spectrometric Determination of Mercury with the Aid of the Cold-Vapor Technique *.Anal. Chem.*, **2000**; 72:193-197.
65. ENGLE M.A., SEXAUER M.G., ZHANG H.. Quantifying natural source mercury emissions from the Ivanhoe Mining District, north-central Nevada, USA *.Atmosph. Environ.*, **2001**; 35: 3987–3997.
66. Environmental Protection Agency (SITE program). Innovative Verification Report. Field Measurement Technology for Mercury in Soil and Sediment. Ohio Lumex's RA-915⁺/RP-91C Mercury Analyzer. Washington, DC. : EPA, 2004. 69p.
67. ERICKSEN J.A., GUSTIN M.S.. Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations. *Sci. Total Environ.*, **2004**; 324: 271.279.
68. ESPAÑOL C.S.. Toxicología del mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental. JORNADA INTERNACIONAL SOBRE EL IMPACTO AMBIENTAL DEL MERCURIO UTILIZADO POR LA MINERÍA AURÍFERA ARTESANAL EN IBEROAMÉRICA. Lima, Perú. 26, 27 Y 28 DE SEPTIEMBRE DE 2001. [consultada el 8 de febrero de 2004]: Disponible en internet:: <http://www.gama-peru.org/jornada-hg/espanol.pdf>
69. EVANS L.J.. The chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol*, **1989**; 4: 1046-1056.
70. FANG F., WANG Q., LI J.. Urban environmental mercury in Changchun, a metropolitan city in Northeastern China: source, cycle, and fate. *Sci. Total Environ.*, **2004**; 330:159-170.
71. FERGUSON C.L., CANTILENA L.R.. Mercury clearance from human plasma during in vitro dialysis: screening systems for chelating agents. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* **1992**; 30: 423

72. FERNÁNDEZ F., MYERS S. and SLAVIN W.. Background Correction in Atomic Absorption Utilizing the Zeeman Effect. *Anal. Chem.*, **1980**; 52: 741-746.
73. FERNÁNDEZ R.. Suelos contaminados. Madrid. España. INSTITUTO GEOMINERO DE ESPAÑA, 1996.. 21-25. **p.p**
74. FERRER A.. Intoxicación por metales .*ANALES del Sistema Sanitario de Navarra.* ,**2003**; 26 (1): 141-153.
75. FITSANAKIS V.A., ASCHNER M.. The importance of glutamate, glycine, and γ -aminobutyric acid transport and regulation in manganese, mercury and lead neurotoxicity. *Toxic. Appli. Pharm.*, **2005**; 204 (3): 343-354.
76. FITZGERALD, W.F., Mason, R.P., and Vandal, G.M.. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid- continental lacustrine regions. *Water, Air Soil Poll.*, **1991**; 56: 745-768.
77. FÖRSTNER, U.. Metal speciation – general concepts and applications. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**; 51: 5-23. In: TACK, F., VANHAESEBROECK, T., VERLOO, M., VAN ROMPAEY, K., VAN RANST, E., Mercury baseline levels in Felmish soils (Belgium). *Environ. Poll.* **2005**; 134: 173-179.
78. FUTATSUKA M., KITANO T., SHONO M., FUKUDA Y., USHIJIMA K., INAOKA T., NAGANO M., WAKAMIYA J., MIYAMOTO K.. Health surveillance in the population living in methyl mercury polluted area over a long period. *Environ. Res.* **2000**; 83(2): 83–92.
79. GALEANO H. y CALDERON M.. Bibliografía nacional de suelos 1930-1980. 0 ed. Bogotá. Colombia: INSTITUTO GEOGRÁFICO “AGUSTÍN CODAZZI”, 1981. 376p.
80. GANEEV A.A., SHOLUPOV S.E., SLYADNEV M.N.. Zeeman modulation polarization spectrometry as a version of atomic-absorption analysis: potential and limitations. *J. Anal. Chem.*, **1996**; 51(6): 788-796.

81. GARCÍA I. Y DORRONSORO C.. Contaminación por metales pesados [consultada el 1 de marzo 2004]: Disponible en internet <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.htm>:
82. GERLACH R.W., GUSTIN M.S., VAN EMON J.M.. On-site mercury analysis of soil at hazardous waste sites by immunoassay and ASV. *Appli. Geochem.*, **2001**; 16: 281-290.
83. GLEISNER H., EICHARDT K., WELZ B.. Optimization of analytical performance of a graphite furnace atomic absorption spectrometer with Zeeman-effect background correction using variable magnetic field strength. *Spectrochim. Acta Part B*, **2003**; 58: 1663–1678.
84. GNAMUS A., BYRNE A., and HORVAT M.. Mercury in the Soil-Plant-Deer-Predator Food Chain of a Temperate Forest in Slovenia. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**; 34: 3337-3345.
85. GOCHFELD M.. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotoxic. Environ. Safety*, **2003**; 56: 174–179.
86. GOMEZ J.L., GARCÍA T., LORENZO F., BERNAL V., VILLEGAS M.J., OLIVEIRA V.. Use of mass spectrometry techniques for the characterization of metal bound to proteins (metallomics) in biological systems. *Anal. Chim. Acta*, **2004**; 524: 15-22.
87. GOODMAN A., LIMBIRD. L. Las bases farmacológicas de la terapéutica, 8 ed. Nueva Anzures. México : MÉDICA PANAMERICANA, 1991. p.p. 1543.
88. GOYCOCHEA J.C.. Evaluación de riesgo ambiental del mercurio en la actividad aurífera. Serie de informes técnicos de vigilancia epidemiológica de riesgos y daños. Ministerio de Salud. Lima, Perú. 2001. p 8-9. [consultada el 10 de MARZO de 2004]: Disponible en internet: <http://www.minsa.gob.pe/oge>.
89. GRAHAM N.G., ROGER C.P., JURGEN G., GAVIN A.B., BONNER D., HUGH H.H, and PICKERING I.J.. Mercury Binding to the Chelation Therapy

- Agents DMSA and DMPS and the Rational Design of Custom Chelators for Mercury. *Chem. Res. Toxicol*, **2004**; 17: 999-1006.
90. GRANERO S. and DOMINGO J.L.. Levels of metals in soils of Alcalá de Henares, Spain: Human health risks. *Environ. Intern.*, **2002**; 28: 159–164.
 91. GRANT N.. Mercury in the Environment. *Environment.*, **1971**; 13: 2-15.
 92. GUSTIN M.S.. Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report. *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304: 153-167.
 93. GUSTIN M.S., ERICKSEN J.A., SCHORRAN D.E., and COLEMAN J.S.. Application of Controlled Mesocosms for Understanding Mercury Air-Soil-Plant Exchange. *Environ. Sci. Technol*, **2004**; 38: 6044-6050.
 94. GUSTINA M.S., SAITO L., PEACOCK M.. Anthropogenic impacts on mercury concentrations and nitrogen and carbon isotope ratios in fish muscle tissue of the Truckee River watershed, Nevada, USA. *Sci. Total Environ.*, **2005**; 347(1): 282–295.
 95. GUTIÉRREZ M.. Efectos tóxicos del mercurio. *Revista de la Facultad de Medicina*, UNAL. **1997**; 45 (3): 139-143.
 96. HALEY B.. The Relationship of Toxic Effects of Mercury to Exacerbation of the Medical Condition classified as Alzheimer’s Disease. [consultada el 13 de junio de 2005]: Disponible en internet: [http://autismone.org/uploads/Haly% 20 Boyd2.doc](http://autismone.org/uploads/Haly%20Boyd2.doc).
 97. HARADA A.M., NAKANISHIB J., YASODAB E., PINHEIROC M.N., OIKAWAC T., GUIMARA G., CARDOSOC B., KIZAKID T., OHNOD H.. Mercury pollution in the Tapajos River basin, Amazon Mercury level of head hair and health effects. *Environ. Intern.*, **2001**; 27: 285–290.
 98. HAUCK S.A., DOMBARD A.J., PHILLIPS R.J., SOLOMON S.C.. Internal and tectonic evolution of Mercury. *Earth Planet. Sci. Letters*, **2004**; 222: 713– 728.
 99. HERNÁNDEZ P.A., PÉREZ N.M., SALAZAR J.M., FERRELL R., ÁLVAREZ C.E.. Soil volatile mercury, boron and ammonium distribution at Cañadas

- caldera, Tenerife, Canary Islands, Spain. *Appli. Geochem.*, **2004**; 19: 819–834.
100. HIGUERAS P., OYARZUN R., BIESTER H., LILLO J., LORENZO S.. Abstract. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *J. Geochem. Explor.*, **2003**; 80: 95–104.
 101. HLADÌKOVÀ V., PETRÌK J., JURSA S., URSÌNKOVÀ M.. Atmospheric mercury levels in the Slovak Republic. *Chemosphere*, **2001**; 45: 801-806.
 102. HOL P.J.. Trace elements in persons with dental amalgam. The role of a chelating agent. University of Bergen, Norway, 2003. [consultada el 13 de junio de 2005]: Disponible en internet: <http://www.uib.no/People/oodph/jobbb/Sammendrag%20doktoravhandling.pdf>.
 103. HOPKE P.K., LIU W., HAN Y.j., YI S.M., HOLSEN T.M., CYBART S., MILLIGAN M.. Measured summertime concentrations of particulate components, Hg⁰, and speciated polycyclic aromatic hydrocarbons at rural sites in New York State. *Environ. Poll.*, **2003**; 123: 413–425.
 104. HUANG R.J., ZHUANG Z.X., WANG Y.R., HUANG Z.Y., LEE F.S.. An analytical study of bioaccumulation and the binding forms of mercury in rat body using thermolysis coupled with atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **2005**; 538: 313.321.
 105. HYLANDER L.D., MEILI M.. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304: 3-27.
 106. INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO. Algunos aspectos del análisis de suelos. Vol. 22. N° 4-8. s. I. : ICA, 1966. 8-13. **p.p.**
 107. INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTÍN CODAZZI. Métodos analíticos de laboratorio de suelos. 5 ed. Bogotá. Colombia : IGAC, 1990. **p ____.**
 108. INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTÍN CODAZZI. Suelos y bosques de Colombia. Bogotá. Colombia : IGAC, 1988. 45-47, 49-55, 57-63. **p.p.**

109. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Mercury Contamination in Man and his Environment. Technical reports series N^o 137. Vienna. Austria : IAEA, 1972. 1-3, 43-47, 111-130, 137-141, 146-147. **p.p.**
110. JACKSON K.W. and CHEN G.. Atomic Absorption, Atomic Emission, and Flame Emission Spectrometry. *Anal. Chem*, **1996**; 68: 231R-256R.
111. JANG M., HONG S.M., PARK J.K. Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps. *Waste Manag.*, **2005**; 25: 5–14.
112. JOHNSON D.W., BENESCH J.A., GUSTIN M.S., SCHORRAN D.S., LINDBERG S.E., COLEMAN J.S.. Experimental evidence against diffusion control of Hg evasion from soils . *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304: 175–184.
113. JONES A.B. and SLOTTON D.G.. Mercury Effects, Sources and Control Measures. 1996. [consultada el 3 de junio de 2005]: Disponible en internet: http://www.sfei.org/rmp/reports/mercury/mercury.html#mercury_sources.
114. JORGENSEN E., GRANDJEAN P., JORGENSEN P.J., WEIHE P. and KEIDING N.. Association between mercury concentrations in blood and hair in methylmercury-exposed subjects at different ages. *Environ. Research*, **2004**; 95: 385–393.
115. KARLSSON T., SKYLLBERG U.. Bonding of ppb Levels of MethylMercury to Reduced Sulfur Groups in Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol*, **2003**; 37: 4912-4918.
116. KIM K.H., KIM M.Y., LEE G.. The soil-air exchange characteristics of total gaseous mercury from a large-scale municipal landfill area. *Atmosph. Environ.*, **2001**; 35: 3475-3493.
117. KINSEY J.S., ANSCOMBE F.R., LINDBERG S. E., SOUTHWORTH G.R.. Characterization of the fugitive mercury emissions at a chlor-alkali plant: overall study design, *Atmosph. Environ.*, **2004**; 38: 633–641.
118. KLINCK J.I, DUNBAR M., BROWN S., NICHOLS J., WINTER A., HUGHES C., PLAYLE R.C.. Influence of water chemistry and natural organic matter

- on active and passive uptake of inorganic mercury by gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aq. Toxic.*, **2005**; 72: 161-175.
119. KONDO, K.. Congenital Minamata disease: warnings from Japan experience. *J. Child Neurol.* **2000**; 15 (7): 458–464.
 120. KRATA B.A., BULSKA E.. Critical evaluation of analytical performance of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry for mercury determination. *Spectrochim. Acta Part B*, **2005**; 60(3): 345–350.
 121. KRUGLENYA P.A., MASLENNIKOV O.Y., Advanced structure of cathode for gas discharge lamp of super high pressure. *Applied Surface Science*, **2003**; 215: 101–104.
 122. LACHAPELLE J.M., Manual de dermatología profesional. Barcelona. España : MASSON, 1985. 50-71. **p.p.**
 123. LAMBORG C.H., FITZGERALD W.F., SKOOG A., VISSCHER P.T., The abundance and source of mercury-binding organic ligands in Long Island Sound. *Marine Chem.*, **2004**; 90:151– 163.
 124. LEERMAKERS M., BAEYENS W., QUEVAUVILLER P., HORVAT M., Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. *Trends Anal. Chem.*, **2005**; 24(5): 383–393.
 125. LEE S.J., SEO Y., JURNG J., HONG J., PARK J., HYUN J., LEE T.G., Mercury emissions from selected stationary combustion sources in Korea. *Sci. Total Environ.*, **2004**; 325: 155–161.
 126. LEGRAND M., ARP P., RITCHIE C., CHAN H.M., Mercury exposure in two coastal communities of the Bay of Fundy, Canada. *Environ. Research*, **2005**; 98: 14–21.
 127. LEIVA P.A., CAPDEVILA M. and GONZÁLEZ D.P., Mercury (II) binding to metallothioneins. Variables governing the formation and structural features of the mammalian Hg-MT species. *Eur. J. Biochem*, **2004**; 271: 4872–4880.

128. LEÓN G.. Laboratorio de suelos agrícolas. Bucaramanga : EDICIONES UIS, _____. 3, 6-9. **p**
129. LEVY M., SCHWARTZ S., DIJAK M., WEBER J.P., TARDIF R., and ROUAH F., Childhood urine mercury excretion: dental amalgam and fish consumption as exposure factors. *Environ. Research*, **2004**; 94: 283–290.
130. LIDE D. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78 *ed.*, Boca Ratón, Florida. USA: CRC PRESS, 1997.
131. LINDBERGA S.E., DONGA W., MEYERSC T., Transpiration of gaseous elemental mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. *Atmosph. Environ.*, **2002**; 36: 5207–5219.
132. LIU S., NADIM F., PERKINS C., CARLEY R.J., HOAG G.E., LIN Y., CHEN L.. Atmospheric mercury monitoring survey in Beijing, China. *Chemosphere*, **2002**; 48: 97–107.
133. LODENIUS M., TULISALO E., SOLTANPOUR A., Exchange of mercury between atmosphere and vegetation under contaminated conditions. *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304:169–174.
134. LONG S. and KELLY R., Determination of Mercury in Coal by Isotope Dilution Cold-Vapor Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, **2002**; 74: 1477-1483.
135. LOUX N.T.. An assessment of mercury-species-dependent binding with natural organic carbon. *Chem. Speci. Bioavail.*, **1998**; 10(4): 127-136.
136. LUMEX. Determination of mercury in soil, bottom sediments and geological materials using RA–915⁺ mercury analyzer with RP–91C, Attachment. 2. **p.p.**
137. LUMEX. Mercury analyzer RA–915⁺. User’s Manual. Lumex. 2-8. **p.p.**
138. LUMEX. RP–91C Attachment for Mercury analyzer RA–915⁺. User’s Manual. Lumex. 2-5. **p.p.**
139. LUTHY R.G., RICHELLE. M., SALLY. B., OZAMBAK. D., and MALONE. L.. Bioavailability of contaminants in soils and sediments. Processes, tools and

- applications. THE NATIONAL ACADEMIES PRESS. Washington, D.C. 2003. [consultada el 13 de junio de 2005]: Disponible en internet: <http://books.nap.edu/catalog/10523.html>.
140. LYN P., Review: Mercury Toxicity and Antioxidants: Part I: Role of Glutathione and alpha-Lipoic Acid in the Treatment of Mercury Toxicity. *Altern. Med. Rev.*, **2002**; 7(6):456-471.
 141. MALONEY S.R., PHILLIPS C.A., MILLS A., Mercury in the hair of crematoria workers. *Lancet*, **1998**; 352:160-162.
 142. MAGALHÃES C.E., KRUG F.J., FOSTIER A.H. and BERNDT H.. Direct Determination of Mercury in Sediments by Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectr.*, **1997**; 12: 1231–1234.
 143. MANN K.V., TRAVERS J.D.. Succimer, an oral local chelator. *Clin. Pharm.* **1991**; 10: 914.
 144. MARK H.F., McKETTA Junior J.J., and OTHMER D.F. Encyclopedia of Chemical Technology. 2 ed. Vol 13. New York, USA: JOHN WILEY & SONS, 1967. p.p. 218-234.
 145. MARTÍNEZ R.F., LOREDO J., ORDÓÑEZ A., RUCANDIO M.I.. Distribution and mobility of mercury in soils from an old mining area in Mieres, Asturias (Spain). *Science of the Total Environment*, **2005**; 346(1): 200–212.
 146. MARTÍNEZ X.G., El mercurio como contaminante global. Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente. TESIS DOCTORAL. Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de Química, **2004**.
 147. MASON R.P., FITZGERALD W.F. and MOREL F.M., Aquatic biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**; 58: 3191-3198.
 148. MATLOCK M.M., HOWERTON B.S., ATWOOD D.A.. Irreversible binding of mercury from contaminated soil. *Advan. Environ. Research*, **2003**; 7: 347.352.

149. McBRIDE M.. Environmental Chemistry of Soils. New York, USA : OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1994. p.p. 308-309, 325-326, 333-334.
150. MING Y.. Environmental Toxicology. Impacts of Environmental Toxicants on Living Systems. USA : LEWIS PUBLISHERS, 2001. p 167-174.
151. MIRZOIAN A. and LUETJE CH.W.. Modulation of Neuronal Nicotinic Acetylcholine Receptors by Mercury. *J. Pharm. Exper. Therap.* **2002**; 302(2): 560-566.
152. MORALES I., REYES R.. *Review: Mercurio y salud en la odontología. Rev Salud Pública* ,**2003**; 37(2): 266-272.
153. MOREL F.M., KRAEPIEL A.M., AMYOT M., The Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* **1998**; 29: 543–66.
154. MORIN I., CUILLEL M., LOWE J., CROUZY S., GUILLAIN F., MINTZ E.. Cd²⁺- or Hg²⁺-binding proteins can replace the Cu⁺-chaperone Atx1 in delivering Cu⁺ to the secretory pathway in yeast. *FEBS Letters*, **2005**; 579: 1117–1123.
155. MUKHERJEE A.B., ZEVENHOVEN R., BRODERSEN J., HYLANDER L.D., BHATTACHARYA P.. Mercury in waste in the European Union: sources, disposal methods and risks. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2004**; 42:155-182.
156. MUTTER J., NAUMANN J., SADAGHIANI C., WALACH H., DRASCH G., Amalgam studies: Disregarding basic principles of mercury toxicity. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **2004**; 207: 391-397.
157. NASCIMENTO E., CHASIN A.A.. Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos (Cadernos de referência ambiental). SALVADOR, CRA, 2001, Brasil, 176p.
158. OLIVERO J., JOHNSON B., ARGUELLO E., Human exposure to mercury in San Jorge river basin, Colombia (South America). *Sci. Total Environ.*, **2002**; 289: 41-47.
159. OLIVERO V.J., RESTREPO B.J.. El lado gris de la minería del oro. La contaminación con mercurio en el norte de Colombia. Universidad de

- Cartagena. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 2002. Disponible en internet. http://www.reactivos.com/images/LIBRO_MERCURIO_-_Olivero Johnson-Colombia.pdf
160. ONYIDO I., NORRIS A. and BUNCEL E., Biomolecule-Mercury Interactions: Modalities of DNA Base-Mercury Binding Mechanisms. Remediation Strategies. *Chem. Rev*, **2004**; 104: 5911-5929.
 161. PACYNA E.G., PACYNA J.M., PIRRONE N., European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmosph. Environ.*, **2001**; 35: 2987–2996.
 162. PAGLIAI M., VIGNOZZI N., PELLEGRINI S.. Soil & Tillage Soil structure and the effect of management practices. *Research*, **2004**; 79: 131–143.
 163. PAVAGEAU M.P., MORIN A., SEBY F., GUIMON C., KRUPP E., PÉCHEYRAN C., POULLEAU J and DONARD O.. Partitioning of Metal Species during an Enriched Fuel Combustion Experiment. Speciation in the Gaseous and Particulate Phases. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**; 38:2252-2263.
 164. PAVAGEAU M.P., MORIN A., SEBY F., GUIMON C., KRUPP E., PÉCHEYRAN C., POULLEAU J., and DONARD O., Volatile Metal Species in Coal Combustion Flue Gas. *Environ. Sci. Technol*, **2002**; 36:1561-1573.
 165. PAVLISH J.H., SONDREAL E.A., MANN M.D., OLSON E.S., GALBREATH K.C., LAUDAL D.L., and BENSON S.A., Status Review of Mercury Control Options for Coal-Fired Power Plants. *Fuel Proces. Techn.*, **2003**; 82(2-3): 89-165.
 166. PÉCHEYRAN C., LALÉRE B., DONARD O., Volatile Metal and Metalloid Species (Pb, Hg, Se) in a European Urban Atmosphere (Bordeaux, France) *Environ. Sci. Technol.*, **2000**; 34: 27-32.
 167. PELLERANO R., VÁZQUEZ F.A. and BATTAGLINI F., Determinación de Vestigios de Mercurio Hg(II) en Aguas Naturales, por Técnicas de Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) con Electrodo de Oro.

- Buenos Aires, Argentina. [consultada el 13 de junio de 2005]: Disponible en internet: <http://www1.unne.edu.ar/cyt/exactas/e-026.pdf>.
168. PEÑA-MÉNDEZ E.M., HAVEL J. and PATOČKA J.. Review. Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine., *J. Appli. Biomed.*, **2004**; 3: N°1.
 169. PICAZO J.E., FERNANDEZ J.M., Los mercuriales. Historia, Toxicología, Toxicocinética y Fisiopatología. [consultada el 13 de junio de 2005]: Disponible en internet: <http://www.actualidaddermatol.com/art31094.pdf>.
 170. PIRRONE N., COSTA P., PACYNA J.M., FERRARA.R., Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmosph. Environ.*, **2001**; 35: 2997–3006.
 171. PODLESKY E. Determinación de trazas de metales en muestras biológicas y ambientales. Manual de procedimientos. Sanidad del ambiente, Instituto Nacional de Salud. Bogotá, Colombia. 1992. Citado por: GUTIÉRREZ M.. Efectos tóxicos del mercurio. UNAL. *Revista de la Facultad de Medicina*, **1997**; 45 (3): 143.
 172. POGAREV S.E., RYZHOV V.V., MASHYANOV N.R and SOBOLEV M.B., Mercury Values in Urine from Inhabitants of St. Petersburg. *Water. Air. Soil Poll.*, **1997**, 97: 193-198.
 173. PORTO J.I., ARAUJO S.O. and FELDBERG E., Mutagenic effects of mercury pollution as revealed by micronucleus test on three Amazonian fish species. *Environ. Research*, **2005**; 97: 287–292.
 174. PORVARI P., VERTA M., MUNTHE J., and HAAPANEN M., Forestry Practices Increase Mercury and Methyl Mercury Output from Boreal Forest Catchments. *Environ. Sci. Techn.*, **2003**; 37: 2389-2393.
 175. PYLE D.M., MATHER T.A., The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmosph. Environ.*, **2003**; 37:115–5124.

176. QIAN J., Mercury Species in Environmental Samples Studied by Spectroscopic Methods. Doctoral Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences Umeii, 2001. [consultada el 13 de junio de 2005]: Disponible en internet: <http://diss-epsilon.slu.se/archive/00000030/01/91-576-6085-9.fulltext.pdf>.
177. QIAN J., SKYLLBERG U., FRECH W., BLEAM W.F., BLOOM P.R., and PETIT P.E.. Bonding of methyl mercury to reduced sulfur groups in soil and stream organic matter as determined by X-ray absorption spectroscopy and binding affinity studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2002**; 66(22): 3873-3885.
178. QIU G., FENG X., WANG S., SHANG L.. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China. *Applied Geochem.*, **2005**; 206: 27–638.
179. QUIG D., Cysteine Metabolism and Metal Toxicity. *Altern. Med. Rev.*, **1998**; 3(4): 262-270.
180. RAHMAN G.M. and KINGSTON H.M.. Application of Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry to Evaluate Extraction Methods for Determining Mercury Speciation in Soils and Sediments. *Anal. Chem*, **2004**; 76: 3548-3555.
181. RAMOS C., ESTÉVEZ S. y GIRALDO E.. Nivel de contaminación por metilmercurio en la región de La Mojana. Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental. Centro de Investigaciones en Ingeniería Ambiental (CIIA). Universidad de los Andes. Bogotá. Colombia. 2000.
182. RAPOSO C., WINDMOLLER C.C., DURAO W.A., Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis. *Waste Manag.*, **2003**; 23: 879–886.

183. RASMUSSEN L.D., SORENSEN S.J., Effects of mercury contamination on the culturable heterotrophic, functional and genetic diversity of the bacterial community in soil. *FEMS Microbiol. Ecology*, **2001**; 36: 1-9.
184. RAVICHANDRAN M.. Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, **2004**; 55: 319–331.
185. REED G.P., ERGUDENLER A., GRACE J.R., WATKINSON A.P., HEROD A.A., DUGWELL D., KANDIYOTI R., Control of gasifer mercury emissions in a hot gas filter: the effect of Temperature. *Fuel*, **2001**; 80: 623-634.
186. RENNEBERG A.J., DUDAS M.J., Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. *Chemosphere*, **2001**; 45: 1103-1109.
187. RICHARDSON .S.D., Environmental Mass Spectrometry. *Anal. Chem*; **2000**; 72: 4477-4496.
188. RIEDIKER M., WILLIAMS R., DEVLIN R., GRIGGS T. and BROMBERG P., Exposure to Particulate Matter, Volatile Organic Compounds, and Other Air Pollutants Inside Patrol Cars. *Environ. Sci. Techn.*, **2003**; 37: 2084-2093.
189. RISHER J.F. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. World Health Organization. Geneva, 2003. [consultada el 13 de junio de 2005]: Disponible en internet: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad50.htm>.
190. RODGERS J.S., HOCKER J.R., HANAS R.J., NWOSU E.C., HANAS J.S.. Mercuric ion inhibition of eukaryotic transcription factor binding to DNA. *Biochem. Pharm.*, **2001**; 61: 1543–1550.
191. RUBINSON K. y RUBINSON J. Análisis instrumental. Madrid, ESPAÑA : PEARSON EDUCACIÓN S.A., 2001. 142-143. **p.p.**
192. RYZHOV V.V., MASHYANOV N.R., OZEROVA N.A., POGAREV S.E., Regular variations of the mercury concentration in natural gas. *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304: 145–152.

193. SAFTY I.A., SHOUMAN A.E. and AMIN N.E.. Nephrotoxic Effects of Mercury Exposure and Smoking Among Egyptian Workers in a Fluorescent Lamp Factory. *Arch. Med. Research*, **2003**; 34: 50–55.
194. SALDAÑA A.F. Toxicidad de la amalgama dental. Revisión bibliográfica. *Rev. ADM*, **1996**; 53(6): 277-281.
195. SALVAGIO D.M., ANGELONE M., BELLANCA A., NERI, R., SPROVIERI, M., Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci. Total Environ.*, **2002**; 300: 229–243.
196. SANTOS A.C. and JOEKES I.. Hair color changes and protein damage caused by ultraviolet radiation. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **2004**; 74: 109–117.
197. SCERBO R., RISTORI T., STEFANINI B., DE RANIERI S., BARGHIGIANI C., Mercury assessment and evaluation of its impact on fish in the Cecina river basin (Tuscany, Italy). *Environ. Poll.*, **2005**; 135: 179–186.
198. SCHLÜTER K., Review: Evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environ. Geol.*, **2000**; 39: 249-271.
199. SCHOFIELD K., Let them eat fish: hold the mercury. *Chem. Phys. Letters*, **2004**; 38: 665–69.
200. SCHOLTZ M.T., VAN HEYST B.J., SCHROEDER W.H., Modelling of mercury emissions from background soils., *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304: 185–207.
201. SEIGNEUR C., LOHMAN K., VIJAYARAGHAVAN K., SHIA R.L., Contributions of global and regional sources to mercury deposition in New York State. *Environ. Poll.*, **2003**; 123: 365–373.
202. SEXAUER M., COOLBAUGH M.F., ENGLE M.A., FITZGERALD B.C. KEISLAR R.E., LINDBERG S.E., NACHT D.M., QUASHNICK J., RYTUBA J.J., SLADEK C., ZHANG H., ZEHNER R.E., Atmospheric mercury emissions from mine wastes and surrounding geologically enriched terrains. *Environ. Geology*, **2003**; 43: 339–351.

203. SHOLUPOV S.E. and GANEEV A.A., Zeeman absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization. *Spectrochim. Acta*, **1995**; 50B: 1227-1236.
204. SHOLUPOV S., POGAREV S., RYZHOV V., MASHYANOV N. and STROGANOV A., Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915⁺ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Proces. Techn.*, **2004**; 85: 473– 485.
205. SHOLUPOV S., POGAREV S., RYZHOV V., STROGANOV A., MASHYANOV N. and SIPERSTEIN J. Multifunctional Zeeman Mercury Analytical System RA–915⁺: Practical experience and future trends. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, **2004**. 4p.
206. SINGHVI R., TURPIN R., KALNICKY D.J., PATEL J., Comparison of field and laboratory methods for monitoring metallic mercury vapor in indoor air. *J. Hazard. Mater.*, **2001**; 83: 1-10.
207. SIMONEAU M., LUCOTTE M., GARCEAU S., LALIBERTE D., Fish growth rates modulate mercury concentrations in walleye (*Sander vitreus*) from eastern Canadian lakes. *Environ. Research*, **2005**; 98: 73–82.
208. SKOOG D.A., HOLLER F.J. and NIEMAN T.A., Principios de análisis instrumental. 5 ed.. Madrid. España : McGRAW-HILL / INTERAMERICANA, 2001. p.p. 219-241.
209. SLOAN J.J., DOWDY R.H., BALOGH S.J., and NATER E., Distribution of Mercury in Soil and its Concentration in Runoff from a Biosolids-Amended Agricultural Watershed. *J. Environ. Qual*, **2001**; 30: 2173-2179.
210. SNELL F.D. and ETTRE L.S., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Vol 16. New York. USA: JOHN WILEY & SONS, 1972. p.p. 10-53.
211. SOUZA A.P., SOUZA J.E., SHIHOMATSU H.M., SARKIS R.C.. Mercury and selenium concentrations in fish samples from Cachoeira do Piriá Municipality, Pará State, Brazil. *Environ. Research*, **2005**; 97:236–244.

212. SONESTEN L.. Fish mercury levels in lakes—adjusting for Hg and fish-size covariation. *Environ. Poll.*, **2003**; 125: 255–265.
213. SPIRIC Z., MASHYANOV N.R.. Mercury measurements in ambient air near natural gas processing facilities. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**; 366(5): 429-432.
214. STEIN, M., COHEN, Y. and WINER, A. Environmental Distribution and Transformation of Mercury Compounds. *Critical Rev. Environ. Sci. Techn.*, **1996**; 26: 1-43.
215. STERN A.H., A review of the studies of the cardiovascular health effects of methylmercury with consideration of their suitability for risk assessment. *Environ. Res.*, **2005**; 98:133–142.
216. STORELLI M., STORELLI A., STUFFLER R.G., MARCOTRIGIANO G.O., Mercury speciation in the muscle of two commercially important fish, hake (*Merluccius merluccius*) and striped mullet (*Mullus barbatus*) from the Mediterranean sea: estimated weekly intake. *Food Chem.*, **2005**; 89: 295–300.
217. TACK M.G., VANHAESEBROECK T., VERLOO M.G., ROMPAEY K.V., VAN RANST E., Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environ. Poll.*, **2005**; 134: 173–179.
218. TAN Y., MORTAZAVI R., DUREAU B., DOUGLAS M. A.. An investigation of mercury distribution and speciation during coal combustion. *Fuel*, **2004**; 83: 2229–2236.
219. TAYLOR H., APPLETON J.D., LISTER R., SMITH B., CHITAMWEBA D., MKUMBO O., MACHIWA J.F., TESH A.L., BEINHOF C., Environmental assessment of mercury contamination from the Rwamagasa artisanal gold mining centre, Geita District, Tanzania. *Sci. Total Environ.*, **2005**; 343(1–3): 111–113.
220. The Merck Index. 11 Ed. Rahway, New Jersey. USA: MERCK & CO, 1989. p.p. 5805.

221. TOBON J.H.. Cómo tomar una buena muestra de suelo. Boletín de divulgación N° 27. 2 Ed. Bogotá. Colombia : ICA, 1979. p.p. 5-12.
222. TOMIYASU T., OKADA M., IMURA R., SAKAMOTO H.. Vertical variations in the concentration of mercury in soils around Sakurajima Volcano, Southern Kyushu, Japan. *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304: 221–230.
223. TROMBINI C., FABBRI D., LOMBARDO M., VASSURA I., ZAVOLI E., HORVAT M., Mercury and methylmercury contamination in surficial sediments and clams of a coastal lagoon (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). *Contin. Shelf Res.*, **2003**; 23:1821–1831.
224. TSUI M., XIONG W., Temperature influences on the accumulation and elimination of mercury in a freshwater cladoceran, *Daphnia magna*. *Toxicol.*, **2004**; 70: 245-256.
225. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Innovative Technology Verification Report. Ohio lumex's RA–915⁺/RP–91C Mercury Analyzer. Las Vegas, Nevada. USA : EPA, 2004. p 5.
226. UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. Method 7473. USA : EPA, 1998. p.p. 4.
227. UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. Method 3051. USA : EPA, 1994. p.p. 1-14.
228. UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. Method 3052. USA : EPA, 1996. p.p.1-20.
229. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Test Methods SW–846 On–line. [consultada el 29 de junio de 2005]: Disponible en internet: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>.
230. VALLE C.M., SANTANA G.P., AUGUSTI R., FILHO F.B., WINDMOLLER C.C.. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and

- Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere*, **2005**; 58: 779–792.
231. VANGUARDIA LIBERAL. La ciudad. [consultada el 14 de abril de 2006]: Disponible en Internet: <http://www.bucaramanga.com/ciudad/datos/htm>.
232. VEGA L.O., ARIAS J.A., BELTRÁN G., CASTRO O., MORE O..Validación de un método para determinar metilmercurio en tejido de pescado por cromatografía de gases. *Rev. Cub. Aliment. Nutr.*, **2000**; 14(2): 104-108.
233. VUPPUTURI S., LONGNECKER M.P., DANIELS J.L., GUO X, and SANDLER D.P., Blood mercury level and blood pressure among US women: results from the National Health and Nutrition Examination Survey 1999–2000. *Environ. Res.*, **2005**; 97: 195–200.
234. WANG D., SHI X., WEI S.. Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Sci. Total Environ.*, **2003**; 304: 209-214.
235. WANG D.Y., QING C.L., GUO T.Y, and GUO Y.J.. Effects of Humic Acid on Transport and Transformation of Mercury in Soil-Plant Systems. *Water, Air, Soil Poll.*, **1997**; 95: 35–43.
236. WANG Q., SHEN W. and MA Z., Estimation of Mercury Emission from Coal Combustion in China. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**; 34: 2711-2713.
237. WEECH S.A., SCHEUHAMMER A.M., ELLIOTT J.E., CHENG K.M.. Mercury in fish from the Pinchi Lake Region, British Columbia, Canada. *Environ. Poll.*, **2004**; 131: 275-286.
238. WILHELM M.. Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**; 35(24): 4704-4710.
239. YAN X., YIN X-B., JIONG D-Q., and HE X-W., Speciation of Mercury by Hydrostatically Modified Electroosmotic Flow Capillary Electrophoresis Coupled with Volatile Species Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. *Anal. Chem.*, **2003**; 75: 1726-1732.
240. YIN Y., ALLENT H., and HUANG C.P., Kinetics of Mercury (II) Adsorption and Desorption on Soil. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**; 31: 496-503.

241. YIN Y., IMPELLITTERI C., YOU S., ALLEN H., The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *Sci. Total Environ.*, **2002**; 287: 107-119.
242. YOON S.J., DIENER L.M., BLOOM P.R., NATER E.A., and BLEAM W. F.. X-ray absorption studies of CH₃Hg⁺-binding sites in humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2005**; 69(5): 1111–1121.
243. YUDOVICH Y.E., KETRIS M.P.. Mercury in coal: a review Part 1. Geochemistry. *Intern. J. Coal Geolog.*, **2005**; 62(3): 107–134.
244. YUDOVICH Y.E., KETRIS M.P.. Mercury in coal: a review Part 2. Coal use and environmental problems. *Intern. J. Coal Geolog.*, **2005**; 62(3): 135–165.
245. YU L.P., YAN X.P., Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage. *Trends Ana. Chem.*, **2003**; 22(4): 245-2453.
246. ZAMBRANO B., Consideraciones generales sobre el mercurio, el timerosal, y su uso en vacunas pediátricas. *Rev. Med. Uruguay* , **2004**; 20: 4-11.
247. ZALUPS R., Molecular Interactions with Mercury in the Kidney. *Pharm. Rev.*, **2000**; 52(1): 113-144.
248. ZIMMER H., LUDWIG H., BADER M., BAILER J., EICKHOLZ P., STAEHLE H., TRIEBIG G., Determination of mercury in blood, urine and salive for the biological monitoring of an exposure from amalgam fillings in a group with self-reported adverse health effects. *J. Hyg. Environ. Health*, **2002**; 205: 205-211.

ANEXOS

ANEXO A. Generalidades del mercurio.

PROPIEDADES ATÓMICAS

| | |
|---|--------|
| Símbolo químico | Hg |
| Número atómico | 80 |
| Masa atómica relativa ($^{12}\text{C}=12.0000$) | 200,59 |

Isótopos:

El valor que se presenta entre paréntesis corresponde a la abundancia natural del isótopo.

^{202}Hg (26,65 %), ^{200}Hg (23,13 %), ^{199}Hg (16,84 %), ^{201}Hg (13,22 %), ^{198}Hg (10,02 %), ^{204}Hg (6,85 %), ^{196}Hg (0,146 %).

Se conocen isótopos en un rango de masas desde 178 a 206.

Distribución:

| | |
|-------------------------|----------|
| En la corteza terrestre | 0,05 ppm |
| En el agua | variable |
| En el aire | variable |

Formas químicas en las que se encuentra:

| | |
|--|---|
| Elemental | Hg^0 |
| Inorgánico (Hg^{+1} , Hg^{+2}) | Hg_2F_2 , HgO |
| Orgánico | CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, |

Minerales que poseen mercurio:

| | |
|---------------|------------------------------------|
| Cinabrio | HgS |
| Corderoíta | $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ |
| Livingstonita | HgSb_4S_7 |
| Motroidita | HgO |
| Calomel | HgCl |

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

| | |
|---------------------------------------|--------------|
| Sistema cristalino | Rombohédrico |
| Densidad, g/cm ³ , a 25 °C | 13,534 |
| Temperatura de fusión, °C | -38.9 |
| Temperatura de ebullición, °C | 356,9 |
| Presión de vapor, Pa, a 25 °C | 0,3 |

Reactividad:

El Hg puro y a temperatura ambiente no se oxida, sin embargo, al calentar cerca de su punto de ebullición, si lo hace, aunque lentamente, formando HgO.

Forma aleaciones con muchos metales, excepto hierro (solo a temperaturas muy altas) y con azufre se combina a temperatura ambiente.

Reacciona con HNO₃ y H₂SO₄ caliente, sin embargo, no lo hace con HCl, ni con H₂SO₄ frío o álcalis. Reacciona con disoluciones de amoníaco en presencia de aire para generar Hg₂NOH (base de Millon).

El mercurio entra en ignición en presencia de una corriente de cloro a 200-300 °C. Lo mismo sucede con el diyodo-fosfuro de boro en presencia de vapores de mercurio.

Este metal reacciona violentamente con bromo o acetiluro de sodio. Con sodio, rubidio y potasio la reacción es violenta y exotérmica. La formación de amalgamas con calcio, también es violenta.

Algunos metales como Cu, Fe o Zn precipitan el metal de disoluciones neutras o ligeramente ácidas de sales de mercurio.

Mezclas de mercurio con acetileno, amoníaco, dióxido de cloro, metil-azida, cloratos, nitratos y ácido sulfúrico caliente pueden resultar explosivas.

En general, es incompatible con halógenos y agentes oxidantes fuertes.

Potenciales estándar de reducción (E⁰), V:

| | | | |
|-----------------|------------------|-------------------------------|----|
| | II | I | 0 |
| | | 0,8535 | |
| Solución ácida | Hg ⁺² | Hg ₂ ⁺² | Hg |
| | -0,9110 | 0,7960 | |
| Solución básica | HgO | Hg | |
| | | 0,0977 | |

Potenciales de ionización, V:

| | |
|------------------|-------|
| Primer electrón | 10,43 |
| Segundo electrón | 18,75 |

TOXICOLOGÍA

Niveles en humanos:

| | |
|----------------------------------|------------|
| Músculos, ppm | 0,02-0,7 |
| Huesos, ppm | 0,45 |
| Sangre, mg/dm ⁻³ | 0,0078 |
| Ingestión en la dieta diaria, mg | 0,004-0,02 |
| Ingestión tóxica, mg | 0,4 |
| Ingestión letal, mg | 150-300 |

DL₅₀ (oral rata) de diferentes compuestos de mercurio, mg/kg:

| | |
|--|----|
| Yoduro de mercurio (HgI ₂) | 18 |
| Sulfato de mercurio (HgSO ₄) | 57 |
| Óxido de mercurio (HgO) | 18 |
| Cloruro de mercurio (HgCl ₂) | 1 |

Tomado de: EMSLEY J.. The Elements. 2 ed. Londres. Gran Bretaña : CLARENDON PRESS, 1991. p.p. 116-117, y de Reactivos Productos químicos, 2002. Frankfurter. Alemania : MERCK, 2002. p.p. 688-691.

Anexo B. Distribución geográfica de la concentración del mercurio en los suelos de parques y/o zonas verdes del área metropolitana de Bucaramanga.