

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA

E.A.P. DE FARMACOLOGÍA, BROMATOLOGÍA Y TOXICOLOGÍA

**Evaluación de la Contaminación por Mercurio en
población de mineros artesanales de oro de la comunidad
de Santa Filomena – Ayacucho – Perú. Durante el
periodo agosto 2000 – setiembre 2001**

TESIS

para optar el Título Profesional de Químico Farmacéutico

AUTOR

Monteagudo Montenegro, Fabricio Arturo

ASESOR

Rosalía Anaya Pajuelo

Lima – Perú

2001

RESUMEN

El presente informe reúne los resultados de la evaluación cuantitativa de niveles de mercurio en muestras de orina de 24 horas en trabajadores mineros artesanales de la comunidad de Santa Filomena ubicada en el distrito de Sancos, provincia de Lucanas, departamento de Ayacucho, a 600 Km. al sur de Lima.

En el estudio se encontró que del 100% (31 muestras) de la población evaluada el 67.74% (21 muestras) presentó niveles de mercurio incrementado en el rango de 41 a 90 $\mu\text{g/L}$. (valores referenciales provistos por OMS). Los grupos etáreos con más altos valores de contaminación fueron los **adultos jóvenes** de 24 a 34 años, y **los niños** de 2 a 12 años que representan el 29.03% y 19.35 % de la población total respectivamente, obtuvieron valores en el rango (40–90 $\mu\text{g Hg/L}$). De la misma forma se observa que del total de mujeres evaluadas, el 75% de ellas (6 muestras) presenta concentraciones de mercurio de 40 a 90 $\mu\text{g/L}$ y del total de varones 65.22% de ellos (15 muestras) presentan esta misma concentración. El 58.06% de la población en estudio, quienes se exponen de 0 a 7 horas por semana presentan una concentración de mercurio en orina en cantidad significativa (de 40 a 90 $\mu\text{g Hg /L}$).

SUMMARY

The present report reunites the results of the quantitative evaluation of mercury levels in samples of orina of 24 hours in artisan mining workers of the community of Santa Filomena located in district of Sancos, province of Lucanas, departament of Ayacucho, to 600 km to the south of Lima.

In the study one was that of 100% (31 samples) of the evaluated population the 67,74% (21 samples) presented/displayed mercury levels increased in the rank from 41 to 90 $\mu\text{g/L}$. (referential values provided by OMS). The etáreos groups with more high values of contamination were the young adults of 24 to 34 years, and the children of 2 to 12 years that represent 29,03 % and 19,35 % of the total population respectively obtained values in rank (40. 90 $\mu\text{g Hg / L}$). Of the same form is observed that of the total of evaluated women the 75% of them (6 samples) $\mu\text{g/L}$ presents/displays mercury concentrations from 40 to 90 and of the total of men 65,22% of them (15 samples) they present/display this same concentration. The 58,06% of the population in study, who expose themselves of 0 to 7 hours per week present/display a mercury concentration in orina in significant amount (from 40 to 90 $\mu\text{g Hg / L}$).

I. INTRODUCCION

La minería aurífera es una actividad económica, que a lo largo del tiempo ha ido cambiando de lugar e intensidad. La extracción artesanal del oro emplea procedimientos rudimentarios para su extracción. Usualmente, los depósitos de oro con partículas muy delgadas, necesitan del metal Hg para un buen recobro del mismo. Caius Plinius, en su Historia Natural, (50 D.C.) describe la técnica de extracción metalúrgica, en la que empleaba un proceso de amalgamación muy semejante al que se usa actualmente.

En el proceso de amalgamación, el oro es atrapado por el mercurio en el seno de una pulpa acuosa para formar una sustancia altamente viscosa y de color blanco brillante, denominada amalgama. La recuperación final del metal precioso se realiza mediante un fuerte calentamiento de la aleación (evaporación del mercurio) o la utilización de ácido nítrico (disolución del mercurio).⁽³⁾

La utilización inadecuada del mercurio en estos procesos conduce a la producción de altas pérdidas¹, tanto en forma de mercurio elemental durante el beneficio del mineral, como en forma de gas (vapor de mercurio) y compuestos inorgánicos durante la separación oro-mercurio.

¹ - Las minas primarias en Brasil y Bolivia que utilizan mercurio directamente en los molinos, para realizar molienda y amalgamación simultáneas pierden entre 5 kg a 10 kg de mercurio (en casos extremos hasta 25 kg) para recuperar 1 kg de oro.

Los riesgos sobre la salud y el medio ambiente no son tenidos en cuenta por la población minera que ignora los daños que puede ocasionar un mal manejo del mercurio.

La exposición a esta sustancia no se limita a los trabajadores, sino que se extiende a sus familiares, ya que en muchos casos los mineros y los comerciantes destilan la amalgama a fuego abierto (“quema de la amalgama”) en la cocina o en el patio de sus casas manipulando el mercurio metálico, sin ninguna protección, durante las diferentes etapas del proceso.⁽¹⁴⁾

Las diferentes formas y compuestos de mercurio tienen peculiaridades toxicocinéticas específicas. En este aspecto las propiedades químicas e interacciones biológicas de importancia son las siguientes:⁽²³⁾

- **El mercurio elemental (e-Hg)** es soluble en los lípidos, altamente difusible a través de las biomembranas y bio-oxidado intracelularmente a mercurio inorgánico (i-Hg).
- **El mercurio inorgánico (i-Hg)** es soluble en agua y menos difusible a través de las biomembranas que el e-Hg. Induce a la síntesis de proteínas del tipo metalotionina en el riñón, siendo la unión principal del mercurio a las proteínas, no estructurales.

- **Los compuestos de alquil-mercurio (al-Hg)**, principalmente el metilmercurio (me-Hg), son solubles en los lípidos, altamente difusibles a través de las biomembranas y es biotransformado muy lentamente en i-Hg.
- **Los compuestos mercuriales orgánicos (or-Hg) y (alox-Hg)** son solubles en los lípidos y rápidamente degradables en el organismo a i-Hg.

Siendo de mayor importancia para este estudio el **mercurio metálico e inorgánico**.

En el Perú, la expansión de la minería artesanal se inicia con la crisis de las empresas mineras de oro en la década del 70 – 80, la cual lleva a muchos empresarios a alejarse de la producción formal. Este fenómeno produce como consecuencia el abandono de las zonas mineras, las cuales pasan a ser explotadas por mineros artesanales quienes rudimentariamente empiezan a ubicarse y asentarse en estos lugares por diversas razones: La crisis económica y la búsqueda de nuevos empleos por cuenta propia, el abandono de la zona alta andina por la violencia, la inadecuada aplicación de la Reforma Agraria que lleva a agricultores a buscar otras ocupaciones y la privatización de las empresas públicas mineras.

En la actualidad, la minería artesanal ha llegado a constituirse al menos en el Perú en un productor significativo, conforme se aprecia en el Gráfico Nro. 1, en el cual se observa un incremento desde 1990 a 1999 de la producción minera artesanal, el declive en el porcentaje total se explica por el incremento considerable de la gran producción minera del oro de Yanacocha a partir de 1993.

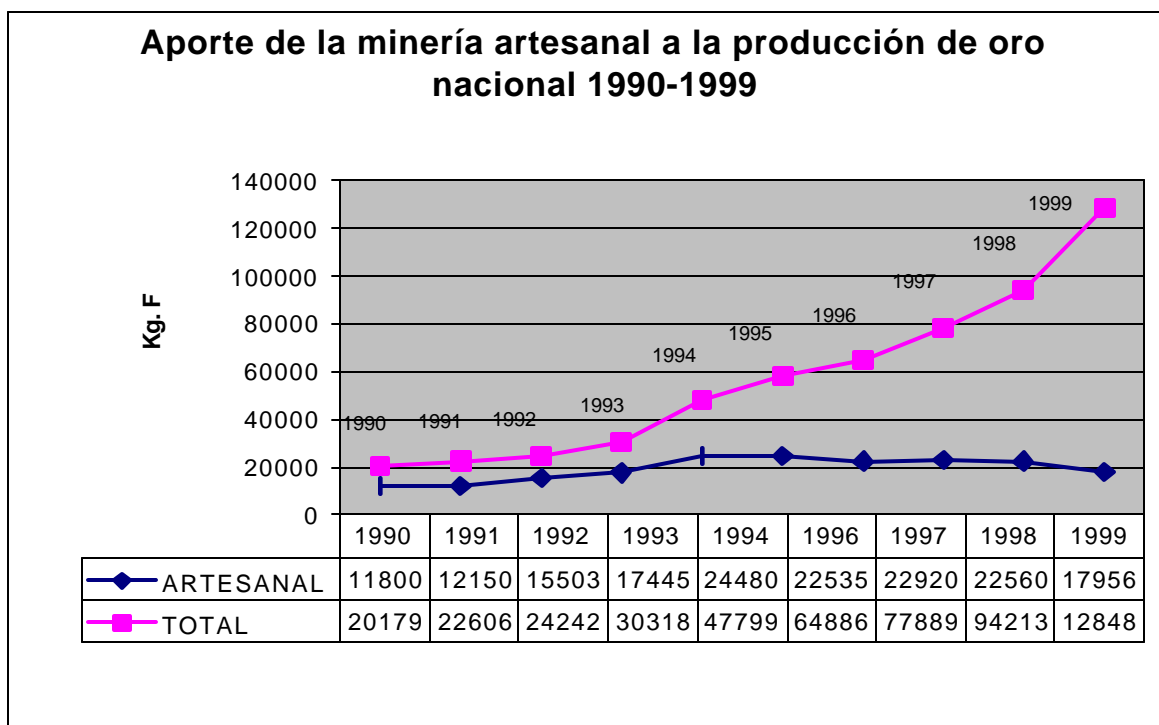


GRAFICO Nro. 1

PRODUCCION MINERA DE ORO EN Kg. FINOS EN PERU

Esta labor de extracción artesanal se realiza sin soporte tecnológico permanente ha tenido consecuencias negativas en la salud de sus trabajadores mineros, que en el caso son todos los miembros de la familia del minero, quienes manipulan

indiscriminadamente el mercurio metálico sin la precaución debida para evitar o por lo menos controlar la contaminación por este metal pesado. Situación que se repite en la localidad de Santa Filomena (Ayacucho) a la que se aplica este estudio, donde se hace necesario investigar *cuales son los niveles de mercurio en estos pobladores y así poder evaluar el grado de contaminación a la que están expuestos*, siendo por tanto uno de los impactos de este estudio la sensibilización de la población generando conciencia en ellos mismos sobre el grave riesgo que conlleva la manipulación negligente de mercurio.

Es necesario mencionar que el Ministerio de Energía y Minas (MEM) viene ejecutando el Proyecto Minería Artesanal y Pequeña Minería (MAPEM), que tiene como objetivo la promoción de "la retorta"² y la regularización para el otorgamiento de derechos mineros, hecho que ha desarrollado en la zona de la minería artesanal de la selva peruana, quedando pendiente el sur medio, región en la que se ubica nuestra zona sujeto de este estudio.

² La retorta es un equipo de quemado de la amalgama de oro que permite recuperar por condensación el 100% del mercurio evitando la dispersión de sus vapores al medio ambiente.

1.1.- HIPOTESIS

La población de mineros artesanales de la comunidad de Santa Filomena, presentan niveles de mercurio mayores que $40 \mu\text{g} / \text{L}$ de orina recolectada en 24 h.

1.2.- OBJETIVOS DEL ESTUDIO

1.2.1.- General:

- Determinar los niveles de mercurio excretado en muestra de orina de la población de Santa Filomena (Ayacucho – Perú)

1.2.2.- Específicos:

- Relacionar los niveles de mercurio por **edades encontradas**
- Relacionar los niveles de mercurio diferenciándolos por **Sexo**
- Relacionar los niveles de mercurio con **Tiempo de exposición**

II. GENERALIDADES

EL MERCURIO EN LA NATURALEZA

Análisis del contenido de mercurio en los meteoritos dan valores del orden de unas 100 veces superiores a los de la corteza terrestre. Como los meteoritos tienen una composición parecida a la de las capas más internas de la Tierra, esto nos indica que el mercurio debe estar concentrado en su interior. Algunos investigadores sugieren que el mercurio de los yacimientos más importantes, tales como Almadén, proviene del manto superior, a varias decenas e incluso centenas de kilómetros de profundidad.

Por tanto, el mercurio terrestre tiene un origen magmático, emanando como un producto de desgasificación a lo largo de fallas profundas, proceso que continúa en la actualidad. De este modo, el mercurio inicia su ciclo geoquímico pasando a la corteza terrestre y de esta al aire, al agua y suelos, para pasar posteriormente a las plantas y a los animales y por último, al hombre. Posteriormente el mercurio y sus compuestos reinician el ciclo en sentido inverso, en formas: sólidas, disueltas, absorbidas, gaseosa. Esto último se explica porque este metal posee algunas propiedades únicas que le permiten tener una gran y fácil movilidad en diferentes medios físicos y químicos. El mercurio se encuentra principalmente en la Naturaleza como cinabrio rojo (HgS) y también como

metacinabrio negro (sulfuro mixto). Estos dos sulfuros de mercurio pueden encontrarse en cantidades apreciables en yacimientos de otros sulfuros como piritas (sulfuro de hierro), rejalgar (sulfuro de arsénico), estibina (sulfuro de antimonio) y otros sulfuros de zinc, cobre y plomo. ⁽⁵⁾

2.1.- PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DEL MERCURIO

El mercurio es un metal brillante color plata, que a temperatura ambiente se encuentra en estado líquido: su temperatura de fusión es de $-38,9^{\circ}\text{C}$ y su temperatura de ebullición es $357,3^{\circ}\text{C}$. Su peso específico es $13,6\text{ g/cm}^3$ (0°C). Mercurio metálico debido a su alta presión de vapor ($163 \times 10^{-3}\text{ Pa}^3$), evapora fácilmente a temperatura ambiental: a 20°C su concentración en el aire puede alcanzar hasta $0,014\text{ g/m}^3$, y a 100°C hasta $2,4\text{ g/m}^3$. Generalmente se habla de vapor de mercurio cuando el mercurio elemental se encuentra presente en la atmósfera o de mercurio metálico cuando está en su forma líquida.

Un gran número de metales, y mayormente oro y plata, forman aleaciones con el mercurio metálico, que se denominan amalgamas. Esta propiedad lo hace atractivo para la recuperación de oro en la pequeña minería aurífera.

La solubilidad del mercurio en agua depende fuertemente de la temperatura: ⁽²⁷⁾

³ Unidades Pascal

60 mg/l	(20°C)
250 mg/l	(50°C)
1100 mg/l	(90°C).

La liposolubilidad (en aceite y grasas) oscila entre 5 y 50 mg/l

2.1.1.- Compuestos inorgánicos de mercurio

El mercurio metálico se disuelve fácilmente en ácido nítrico, y agua regia; en menor grado y solamente a temperaturas elevadas en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, formando sales de mercurio. El mercurio, además de mercurio metálico Hg^0 , puede existir en forma de iones Hg^{1+} y Hg^{2+} .

Los compuestos inorgánicos de mercurio pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

Sulfuros:	HgS
Óxidos:	HgO
Compuestos con halógenos:	Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , HgF_2 , HgBr_2 , etc.
Cianuros y tiocianatos	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$, etc.
Nitratos, sulfatos:	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, Hg_2SO_4 , HgSO_4 , etc.

Varios de los compuestos inorgánicos son químicamente inestables, y por lo tanto constituyen una fase intermedia en la formación de compuestos orgánicos.

2.2.- PRESENCIA DE MERCURIO EN DIFERENTES MEDIOS

Las fuentes principales utilizadas proceden de publicaciones del Grupo de Expertos-Mercurio, perteneciente a la Organización Mundial de la Salud (OMS).⁽¹⁹⁾

2.2.1.- Aire

La concentración de mercurio en aire varía mucho de unas zonas a otras, según sean rurales o urbanas, estén en las proximidades de puntos de emisión concentrada y que estas sean naturales o antropogénicas; pero salvo casos excepcionales, no superan los 50 nanogramos/m³. En el supuesto normal de que la ventilación diaria en una persona media es de 20 m³ y de que el 80% del mercurio inhalado se retiene, la ingesta por vía respiratoria sería de 1 microgramo / día.

No existe unanimidad en cuanto al umbral medio de toxicidad en el ser humano en general, no obstante haciendo extrapolaciones de los datos recabados en exposiciones ocupacionales hay autores que obtienen un valor de 50

microgramos / día como umbral de toxicidad. Otras fuentes sitúan este umbral en 160 microgramos / día. ⁽¹²⁾.

2.2.2.- Agua

En aguas que están situadas en áreas no influenciadas por la industrialización o por mineralizaciones de mercurio, la concentración media es de 50 nanogramos/litro. En regiones próximas a minas de mercurio e industrializadas, se reportan valores entre 400 y 700 nanogramos/litro. En la bahía de Minamata (Japón), coincidiendo con la intoxicación masiva que allí se produjo, se comunicaron valores entre 1.600 - 3.600 nanogramos/litro. El límite máximo recomendado de mercurio en agua potable es de 1 microgramo / litro (OMS) que permite ingestiones de hasta 2 microgramos / día. (ver anexo N°4) ⁽⁰²⁴⁾

2.2.3.- Piel y Mucosas

Otra posible vía de aporte de mercurio al ser humano es el contacto ocasional y la ingestión accidental de este metal. La absorción de mercurio a través de la piel y mucosas es tan pequeña que no se dispone de cifras cuantitativas. No obstante, se ha comprobado que la absorción de mercurio a través del tracto intestinal es inferior al 0,01%. Por tanto en estas situaciones los riesgos son mínimos.

2.2.4.- Presencia de Mercurio en alimentos

La ingesta media de mercurio a través de los alimentos se estima por el Comité Mixto FAO/OMS, inferior a los 20 microgramos / día principalmente en forma de metilmercurio (compuesto orgánico de mercurio). El propio Comité estima que no hay riesgo para la salud humana por esta ingesta.

El contenido de mercurio en los alimentos (ver anexo), con exclusión del pescado, oscila entre 3 y 20 microgramos/Kg. y en muy raras ocasiones supera los 60 microgramos/Kg. En los peces de agua dulce se citan valores entre 200-1.000 microgramos/Kg con la mayor parte de los valores entre 200-400 microgramos/Kg. En los peces oceánicos los valores se sitúan entre 0-500 microgramos/Kg. con la mayoría de los valores en torno a los 150 microgramos/Kg. La excepción a esta norma son las especies predadoras (**pez espada, atún, hipogloso**), que presentan valores entre 500 y 1.500 microgramos/Kg.

El mercurio en los peces, predomina en la forma de **metilmercurio** y las variaciones que se observan en cuanto a los contenidos, están condicionadas por la especie ictícola, la ubicación geográfica, la edad, peso, contenido graso y sexo.⁽¹³⁾

Los casos hasta ahora reportados de intoxicaciones en población general, siempre han estado asociadas a usos y manipulaciones del mercurio incorrectas y que han generado exposiciones a dosis tremendamente altas de mercurio (metilmercurio) que en condiciones normales es imposible que se den en la Naturaleza.

El Grupo de Expertos del Mercurio designado por la Organización Mundial de la Salud, en su última publicación en relación al mercurio, afirma: **“El riesgo mayor para la salud humana derivado de la presencia del mercurio en la Naturaleza se centra en la exposición ocupacional a este metal”**.⁴

⁴ F.H: de Canales, E.L. de Alvarado . OMS.

2.3.- TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO

El mercurio es un metal pesado y su presencia en el cuerpo humano resulta tóxica a partir de ciertos niveles críticos que dependen fundamentalmente, de un conocimiento de las relaciones dosis-efecto y dosis-respuesta. Asimismo, depende del conocimiento de las variaciones en la exposición, absorción, metabolización y excreción en cualquier situación dada. ^{(15) (8) (2)}

2.3.1 TOXICOCINETICA

2.3.1.1.- ABSORCIÓN

Las vías de ingreso del mercurio al organismo humano son:

2.3.1.1.1.- 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. 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. ⁽¹⁶⁾

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. ^{(9) (14) (12)}

Los efectos tóxicos de todas las formas de mercurio inorgánico puede decirse que son debidos al mercurio iónico, puesto que el Hg^0 no forma enlaces químicos.

2.3.1.1.2.- Vía Digestiva (absorción por ingestión)

El Hg^0 se absorbe muy poco en el tracto gastrointestinal, probablemente en cantidades inferiores al 0,01% . Para el Hg^{2+} la vía gastrointestinal si es muy importante, de forma que la intoxicación accidental o intencional por Cl_2Hg (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. ^{(10) (2)}

2.3.1.1.3.- Vía Cutánea (Absorción por contacto)

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 mas, parece

probable que penetre más mercurio en el organismo por inhalación a causa de una piel contaminada con mercurio que a través de esta. ⁽⁸⁾

2.3.2.- TRANSPORTE Y DISTRIBUCIÓN

Una vez absorbido, un 50% de mercurio inorgánico es vehiculizado por el plasma, unido a la albúmina. 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. ⁽¹⁴⁾

La distribución del mercurio en el organismo tiende a alcanzar un estado de equilibrio determinado por los siguientes factores: ⁽¹¹⁾

- 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 sulfhidrilos libres.
- f) Afinidad de los componentes celulares con el mercurio.
- g) Velocidad de asociación y disociación del complejo mercurio-proteína.

El vapor de mercurio presenta afinidad por el cerebro⁵. 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 hidrogeno (vía primaria de oxidación del vapor de mercurio en eritrocitos y demás tejidos), aunque permanece como Hg° 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.

El mercurio divalente se deposita en el 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 metalotionina, aunque previamente se había estimado que la concentración en los lisosomas renales ocurre en intoxicación crónica y no después de una exposición corta.

⁵ 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 mas elevados en ciertas neuronas del cerebelo, medula 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.

2.4.- MODELO TOXICOCINETICO DE ELIMINACIÓN

La orina y las heces son las rutas preferentes de eliminación para los compuestos inorgánicos, 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. ⁽²⁾

En el caso de los otros compuestos inorgánicos, la vida media para casi todos es de 40 días.

Considerando el organismo humano en conjunto, correspondiéndose con un modelo monocompartimental abierto, la vida media biológica reportadas para los distintos tipos de mercurio son:

COMPUESTO MERCURIO	VIDA MEDIA BIOLÓGICA ORGANISMO EN CONJUNTO	VIDA MEDIA BIOLÓGICA EN ÓRGANOS Y TEJIDOS
Mercurio inorgánico	Mujeres: 29 a 41 días Media : 37 días	Sangre: 20 a 28 días
	Hombres: 32 a 60 días Media: 48 días	
Mercurio elemental	35 a 90 días Media: 60 días	Pulmón: 1,7 días Riñón: 64 días Cerebro > 1 año

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.⁽¹¹⁾

La excreción de mercurio a través de la saliva, puede ser relativamente importante. Se han reportado valores que suponen $\frac{1}{4}$ de la concentración sanguínea y $\frac{1}{10}$ de la concentración urinaria⁽⁴⁾

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.⁽⁸⁾

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.⁽¹⁷⁾

2.5.- EFECTOS TÓXICOS.

2.5.1.- CLÍNICA DE LA INTOXICACIÓN MERCURIAL

En los casos en que se llega a un punto crítico en el balance entrada-eliminación de mercurio, aparecen los efectos tóxicos que se manifiestan de diferentes formas de intoxicación: aguda, subaguda y crónica.

2.5.1.1.- Intoxicación aguda por vapores de Hg

Es muy poco frecuente en el medio industrial, salvo accidentes. Si la vía de penetración es la respiratoria, aparece traqueobronquítis que siempre se acompaña de tos e hipertermia, posteriormente puede aparecer una neumonía difusa con edema intersticial y a veces un neumotorax bilateral. Por inhalación masiva de vapores de mercurio se han descrito algunos casos que cursan con mareos, ceguera súbita , espasmos musculares y temblor.

2.5.1.2.- Intoxicación subaguda

No es frecuente en el medio laboral, no obstante se ha descrito algunos casos con el siguiente cuadro: tos o irritación bronquial, vómitos, diarrea, estomatitis, ulceraciones en mucosa de la boca, eritrodermia mercurial y proteinuria.

2.5.1.3.- Intoxicación Crónica

Es la forma mas frecuente en el medio laboral y constituye el denominado “Hidrargirismo o Mercurialismo”. Dado que el presente trabajo evalúa la

exposición a vapores de mercurio inorgánico nos centraremos en explicar el cuadro por vapor y compuestos inorgánicos:

2.5.1.4.- Mercurio elemental (vapor y compuestos inorgánicos)

Mercurio elemental y compuestos inorgánicos: Habitualmente las causas de exposición al mercurio son los vapores de mercurio o combinaciones variadas de mercurio en estado gaseoso o en polvo. En la mayoría de los casos, la sintomatología de la intoxicación mercurial crónica, relatada en la literatura, no hace distinción entre las formas bajo las cuales el mercurio es inhalado.

La intoxicación se presenta en dos fases claramente delimitadas: ⁽¹⁵⁾

2.5.1.4.1.- Fase de absorción o impregnación en la que aparece una sintomatología poco precisa e inespecífica: Anorexia, astenia, pérdida de peso, cefaleas, vértigos, insomnio, dolores y parestesias en miembros inferiores y con menor frecuencia en superiores, masticación dolorosa.

2.5.1.4.2.- Fase de intoxicación propiamente dicha se caracteriza por:

2.5.1.4.2.1.- Alteraciones digestivas: náuseas, vómitos y diarrea. El hallazgo más significativo es la denominada “estomatitis mercurial” cuyo principal

síntoma es la sialorrea, a menudo acompañada de hipertrofia de la glándulas salivares. Posteriormente aparece gingivitis e incluso ulceraciones en la mucosa bucal. Hay caída prematura de los dientes y el paciente experimenta en ocasiones una sensación de alargamiento de los mismos. En las encías puede aparecer un ribete grisáceo-azulado que se diferencia del que aparece en el saturnismo (intoxicación por plomo), por ser más ancho. Los dientes pueden adquirir un color pardusco (diente mercurial de Letuelle) y el paciente nota una sabor metálico constante y molesto acompañado de aliento fétido.

2.5.1.4.2.2.- Alteraciones del Sistema Nervioso: Son las mas importantes, en una primera fase aparecen trastornos psíquicos tales como: irritabilidad, tristeza, ansiedad, insomnio, temor, perdida de memoria, excesiva timidez, debilidad muscular, sueño agitado, susceptibilidad emocional, hiperexcitabilidad o depresión. Todo ello constituye el denominado “Eretismo Mercurial” Estos trastorno pueden aparecer en personas con exposiciones bajas y provienen de perturbaciones de los centros corticales del Sistema Nervioso Central, acompañándose de modificaciones funcionales del aparato cardiovascular, urogenital y sistema endocrino. En ocasiones concurren alteraciones encefalíticas que conducen a un síndrome psico-orgánico definitivo susceptible de evolucionar hacia una demencia e incluso caquexia. ⁽¹⁸⁾ ⁽²⁰⁾

El gran síntoma del hidrargirismo es el temblor. Suele iniciarse en la lengua, labios, párpados y dedos de las manos en forma de temblor fino de más de 20 oscilaciones / minuto que puede interrumpirse por una extensión brusca de los dedos. Posteriormente se extiende a las manos en forma de temblor rítmico que se interrumpe por contracciones musculares bruscas; también puede aparecer en la cara produciendo tics. Un dato típico es su variabilidad, aparece por ondas y aumenta con la excitación. Tiende a ser intencional, lo que le diferencia del temblor de Parkinson que desaparece con el sueño.⁽²⁶⁾

2.5.1.4.2.3.- Alteraciones Renales: El efecto nefrotóxico del mercurio elemental y compuestos inorgánicos se manifiesta por daño en el glomérulo y en los túbulos renales.

2.5.1.4.3.- Micromercurialismo: Actualmente y cada vez con mayor frecuencia se observa este cuadro en trabajadores expuestos a niveles bajos de vapores de mercurio. La sintomatología observada es:

- Fasciculaciones con predominio en miembros superiores.
- Sensación de pesadez en miembros inferiores.
- Manifestaciones vegetativas:
 - Transpiración abundante
 - Dermografismo

- Inestabilidad emocional
- Neurosis secretoria estomacal
- Neurosis funcional (histérica , neurasténica)

2.6.- DIAGNOSTICO DE LA INTOXICACIÓN

El diagnóstico clínico no suele presentar dificultades cuando se realiza una correcta anamnesis laboral. En algunos casos puede haber problemas de diagnóstico diferencial con ciertas formas de esclerosis en placas, siendo necesario recurrir a la punción lumbar, que no revelará ninguna alteración en el líquido cefalorraquídeo en el hidrargirismo o mercurialismo, pues el mercurialismo se presenta como una contaminación por depósito y no como una infección viral.

El diagnóstico analítico se basa en la determinación de mercurio excretado por la orina durante 24 horas. Se recomienda la utilización de la técnica de Espectrofotometría de absorción atómica por formación de hidruros en vapor frío. Actualmente existe un criterio casi unánime, en utilizar los contenidos de mercurio en sangre y orina, recolectando una muestra puntual de ambos fluidos en condiciones basales a primera hora de la mañana. Estos deben ser comparados en relación directa entre la concentración de Hg y la función renal reflejada en la depuración de creatinina.

La información que existe en cuanto a contenidos de mercurio en fluidos biológicos es muy amplia y dispar, estableciéndose criterios muy diferentes,

según las fuentes que se consulten. Este estudio toma como referencia lo dispuesto por OMS y utilizado por CICOTOX

2.6.1.- VALORES REFERENCIALES

MINIMO	Hasta 40 ug/L de orina de 24 h
MAXIMO	Hasta 90 ug/L de orina de 24 h

PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- DISEÑO METODOLÓGICO DE LA INVESTIGACION

3.1.1.- Universo y muestra:

El universo de estudio esta dado por la población de Santa Filomena, que asciende a 320 habitantes, siendo la variable principal de estudio CONTINUA “Niveles de Hg en orina de 24 horas” y la población señalada FINITA al que se aplicó la siguiente formula para hallar el número de muestra:

$$n = \frac{\left(\frac{zs}{e\bar{x}}\right)^2}{1 + \frac{1}{N} \left(\frac{zs}{e\bar{x}}\right)^2}$$

Donde:

z : confiabilidad muestral	Considerada en 95%
e: error relativo	Considerado en 10 %
x : media	2.2
s : desviación estándar muestral	0.637302005
N: tamaño poblacional	320
n: tamaño de muestra	mínimo 29

Los valores de “x” y “s” respectivamente se obtuvieron de la prueba piloto realizada en el año 1998 en la Comunidad Minero Artesanal de Huanca, distrito

de Santa Lucía, departamento de Ayacucho, de similares características y aplicada en iguales condiciones.

Aplicando los valores del piloto a la población de Santa Filomena y considerando una confiabilidad muestral de 95% y un error relativo de 10% el tamaño de la muestra poblacional se obtuvo reemplazando los datos en la fórmula:

$$n = 29$$

De lo que se desprende que la selección de 31 muestras es estadísticamente correcta, confiable y aceptable.

3.1.2.- Métodos e instrumentos para la recolección de datos:

El trabajo utilizará los siguientes instrumentos de recolección de información :

- Cuestionario estructurado (encuesta)

Encuesta que nos permitió conocer los aspectos generales de la población en estudio, edad, sexo, tiempo de exposición, (Anexo N° 1)

- Análisis cuantitativo.

El dosaje de mercurio en muestras de orina en 24 horas.

- **Lista de chequeo .**

Se verifica la aplicación de pasos a seguir en la colecta, tratamiento y transporte de la muestra. (Anexo N°5)

- Guía de pasos para manipulación de muestras de mercurio en zonas rurales.
(Anexo N° 3)

3.1.3.- Procedimientos:

- Tramites de autorización de la población.
- Firma de la autorización de consentimiento por la población informada sujeto de estudio.
- Aplicación del cuestionario
- Colección de la muestras
- Aplicación de la lista de chequeo
- Lectura de muestras

3.1.1.- Parte experimental:

- Metodología y análisis
- Toma de muestra
- Tratamiento de la muestra
- Traslado
- Método a utilizar

3.1.4.- Plan de tabulación y análisis:

Para la tabulación de los resultados se utilizó el paloteo (medios mecánicos) , y para el análisis de los resultados los instrumentos de la estadística descriptiva (porcentajes).

3.1.5.- Informe final

Los datos se presentan en cuadros y gráficos que permiten la exposición clara y didáctica de los resultados hallados mediante la presente investigación.

3.2.- MATERIAL Y TECNICA OPERATORIA

3.2.1.- DETERMINACIÓN DE MERCURIO EN ORINA

3.2.1.1.- Método Utilizado: Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros en Frío.

3.2.1.2.- Fundamento:

Cuando la solución de Borohidruro de Sodio es utilizada como reductante. La reacción violenta y la liberación de hidrógeno ayuda a la descarga del mercurio metálico de la solución y éste a su vez es transportado por una corriente de Nitrógeno como vapor de mercurio a las celdas de cuarzo.

3.2.1.3.- Parámetros de Operación:

Elemento	Mercurio
Fuente	EDL Lámpara de Descarga Energética
<i>Longitud de Onda (nm)</i>	253.6
<i>Abertura (nm)</i>	0.7
Corrección Background	No
Reductante	3% NaBH ₄ en 1% NaOH
Flama	No

3.2.1.4.- Reactivos:

- H_2SO_4 grado analítico
- HNO_3 grado analítico
- Solución de KMnO_4 al 5%
- Borohidruro de Sodio
- Hidróxido de Sodio
- Agua desionizada

3.2.2.- CONDICIONES OPTIMAS PARA EL ANALISIS DE MERCURIO**3.2.2.1.- Utilizando NaBH_4 como reductante**

- SOLUCIÓN STOCK: Contiene 1000 $\mu\text{g/ml}$ Hg.
- SOLUCIÓN ESTÁNDAR: 1 μg Hg/ml (en 1.5% HNO_3 , estabilizada con la adición de unas gotas de KMnO_4 al 5 %)
 - Alícuotas para Calibración: 100, 200, 500 μL . Correspondientes a: 100, 200, 500 ng Hg.
 - Diluyente: HCl o HNO_3 al 1.5%
 - Volumen de calibración: 10 ml
- REDUCTANTE: NaBH_4 al 3% en NaOH al 1%

3.2.2.2.- Interferencias:

Si se produce espuma, se añade 0.5 ml – 1.0 de Tributil Fosfato (agente antiespumante)

3.2.2.3.- Solución Estándar:

1 µg Hg/ml (en mezcla ácida 1.5% de HNO₃, 1.5% H₂SO₄ con la adición de 5 gotas de solución de KMnO₄ al 5%).

3.2.3.- Equipo:

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 3300 con Sistema de Generación de Vapor Frío MHS – 10.
- SENSIBILIDAD: 4.60 ng Hg 1% Absorbancia
- VERIFICACIÓN DE LA SENSIBILIDAD: 10 ml de 0.025 µg/ml Hg (250 ng) dan una absorbancia de aproximadamente 0.2.

3.2.4.- Volumen de Muestra a preparar: 10 ml**3.3.- METODO OPERATORIO:**

La curva de calibración es establecida por volúmenes de la solución estándar correspondientes a 0.02 µg, 0.05µg y 0.1µg Hg en 10 ml de mezcla ácida (1.5% del HNO₃, 1.5% H₂SO₄).

1 ml de la alícuota de la muestra es dispensada en el frasco de reacción, al que se añade 5 gotas de la solución de KMnO_4 al 5%, se mezcla bien y se añade 9 ml de la mezcla ácida (1.5% de HNO_3 , 1.5% H_2SO_4). (028)

IV.- RESULTADOS**MERCURIO EN ORINA DE 24 HORAS**

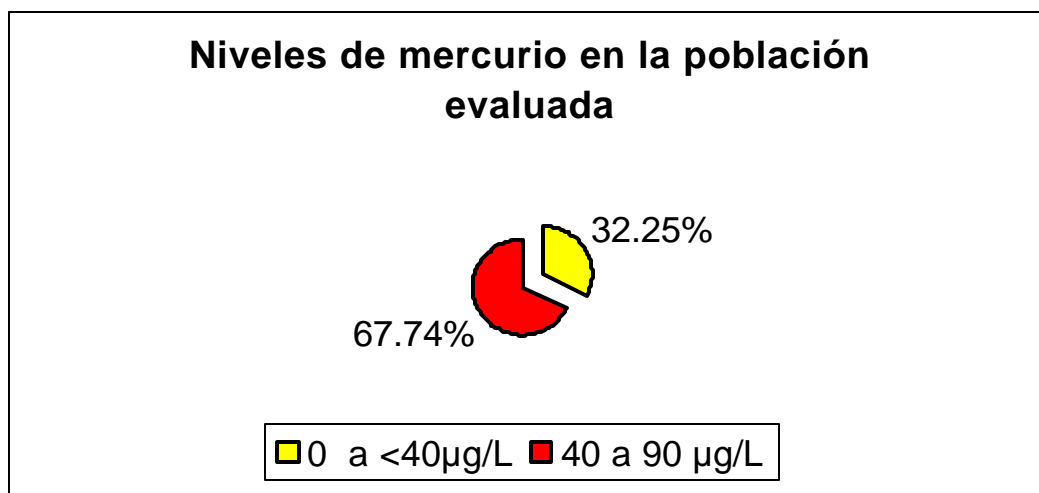
CODIGO	EDAD	SEXO	VALOR µg/L
MH001	34 AÑOS	M	70.0 ug /L
HC002	45 AÑOS	M	31.4 u /L
NM003	34 AÑOS	M	37.1 ug/L
DH004	23 AÑOS	F	85.7 ug/L
EM005	26 AÑOS	F	14.2 ug/L
FN006	24 AÑOS	M	86.4 ug/L
GS007	29 AÑOS	M	60.0 ug/L
YJ008	6 AÑOS	M	57.1 ug/L
CC009	6 AÑOS	F	54.3 ug/L
RA010	31 AÑOS	M	40.0 ug/L
AM011	9 AÑOS	F	60.0 ug/L
MA012	2 AÑOS	M	47.1 ug/L
EH013	4 AÑOS	M	28.5 ug/L
FC014	15 AÑOS	M	32.0 ug/L
JC015	10 AÑOS	M	37.1 ug/L
EM016	10 AÑOS	M	61.4 ug/L
SA017	45 AÑOS	M	41.1 ug/L
AB018	42 AÑOS	M	17.1 ug/L
DZ019	6 AÑOS	F	35.7 ug/L
MH020	31 AÑOS	M	47.1 ug/L
JC021	43 AÑOS	M	54.2 ug/L
LC022	27 AÑOS	F	45.7 ug/L
LP023	19 AÑOS	M	45.7 ug/L
HH024	30 AÑOS	M	12.8 ug/L
AT025	5 AÑOS	M	46.3 ug/L
JH026	27 AÑOS	M	65.7 ug/L
IC027	22 AÑOS	F	45.7 ug/L
SM028	30 AÑOS	F	60.0 ug/L
AC029	26 AÑOS	M	66.0 ug/L
JC030	11 AÑOS	M	28.5 ug/L
JF031	36 AÑOS	M	57.0 ug/L

4.1.- CUADROS ESTADISTICOS

CUADRO N° 1

NIVELES DE MERCURIO SEGÚN PROPORCION PORCENTUAL DE LA POBLACION EVALUADA EN TRABAJADORES, HOMBRES, MUJERES Y NIÑOS MINEROS EXPUESTOS A MERCURIO DE LA COMUNIDAD MINERA SANTA FILOMENA

CUADRO N ° 1		
Niveles de Hg	Porcentaje	Frecuencia
0 a <40µg/L	32.25%	10
40 a 90 µg/L	67.74%	21

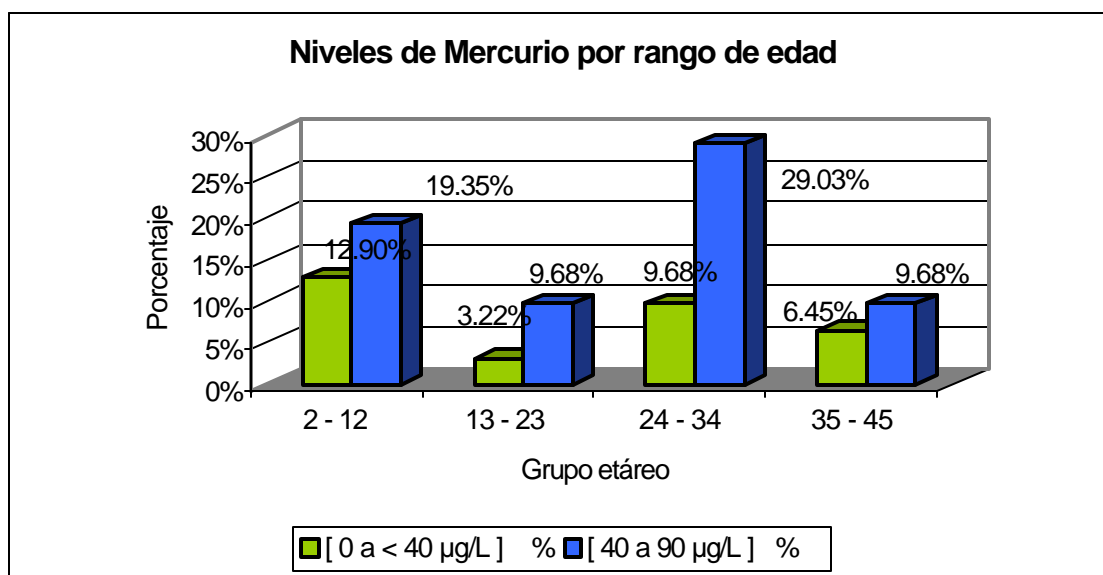


En el cuadro N°1, el 67.74 % de la población evaluada ha tenido como resultado luego de los análisis de Hg en orina de 24 horas concentraciones en el rango de 40 a 90 µg/L Hg, resultados por encima de los valores permisibles.

CUADRO N° 2

**NIVELES DE MERCURIO PRESENTADOS POR RANGOS DE EDAD
DE LOS TRABAJADORES, HOMBRES, MUJERES Y NIÑOS MINEROS
EXPUESTOS A MERCURIO EN LA COMUNIDAD MINERA SANTA
FILOMENA**

CUADRO N° 2 Niveles de mercurio por rango de edad				
Grupo etáreo	[0 a < 40 µg/L] %	Frecuencia	[40 a 90 µg/L] %	Frecuencia
2 - 12	12.90%	4	19.35%	6
13 - 23	3.22%	1	9.68%	3
24 - 34	9.68%	3	29.03%	9
35 - 45	6.45%	2	9.68%	3

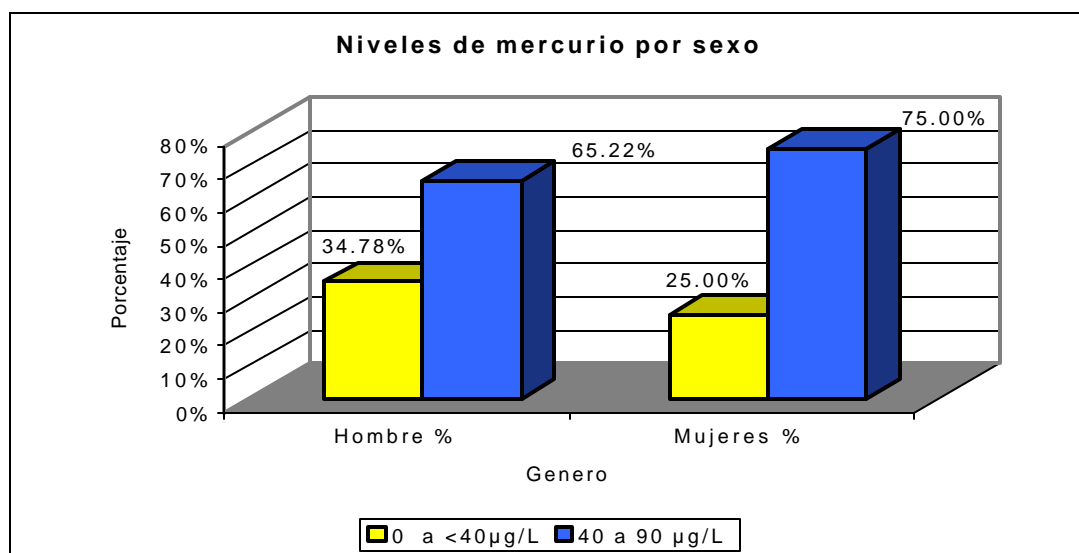


En el cuadro N° 2 muestra que el grupo etáreo con mayores niveles de mercurio en muestra de orina de 24 horas es el de 24 a 34 años representando el 29.03 % de la población evaluada, todos ellos en el rango de 40 a 90 µg/L de Hg.

CUADRO N° 3

**NIVELES DE MERCURIO ESPECIFICANDO EL SEXO EN
TRABAJADORES, HOMBRES, MUJERES Y NIÑOS MINEROS
EXPUESTOS A MERCURIO DE LA COMUNIDAD MINERA SANTA
FILOMENA**

CUADRO N° 3 Niveles de mercurio por sexo				
Niveles de Hg	Hombre %	F / Hombre	Mujeres %	F / Mujer
0 a <40µg/L	34.78%	8	25%	2
40 a 90 µg/L	65.21%	15	75%	6
TOTAL	100	23	100	8

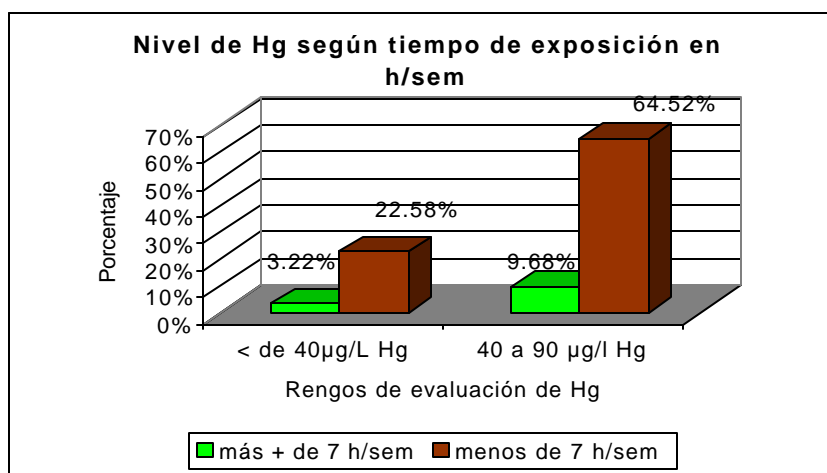


El gráfico N° 3 muestra que , del total de mujeres (8); el 75% presentan niveles de mercurio sobre el rango de 40 a 90 µg/L Hg. Sin embargo, cabe considerar que un alto porcentaje de varones 65.22% (15) presentan estos mismos valores.

CUADRO N° 4

**NIVEL DE MERCURIO EN HORAS / SEMANA EN LA QUEMA DE LA
AMALGAMA O EXPOSICIÓN DIRECTA DE LOS TRABAJADORES,
HOMBRES, MUJERES Y NIÑOS MINEROS EXPUESTOS A
MERCURIO EN LA COMUNIDAD MINERA SANTA FILOMENA**

CUADRO N° 4				
Nivel de Hg según tiempo de exposición en h/sem				
Nivel de Hg	< de 40µg/L Hg	Porcentaje	40 a 90 µg/l Hg	Porcentaje
más + de 7 h/sem	1	3.22%	3	9.68%
menos de 7 h/sem	7	22.58%	20	64.52%



El cuadro y gráfico N° 4 muestra que el 64.25 % de los evaluados que dedican menos de 7 h/sem a la labor de quemado de amalgama presentan valores de Hg en orina por encima de los límites permisibles.

V.- DISCUSIÓN

La población de Santa Filomena en su mayoría se encuentra contaminada con mercurio 67.74 % con valores mayores que los límites permisibles; a pesar de no presentar signos y síntomas agudos, esto podría tener relación con la metodología de diagnóstico, que utiliza criterios de evaluación muy amplios y poco específicos perdiendo sensibilidad en los resultados. Estudios realizados como los de Oscar Betancourt, Cesar Chalen, Cristina Merino, Marcos Maldonado y Alberto Narvaez, miembros de FUNSAD (Fundación Salud Ambiente y Desarrollo) titulados “La pequeña minería del oro, impactos en el ambiente y la salud humana en la cuenca del río Puyango. Sur de Ecuador 2001”, citado en la bibliografía, concluye que con la ayuda de pruebas neuroconductuales aplicadas a pacientes con exposición leve a moderada a focos de contaminación por mercurio se logra evidenciar claramente signos tempranos de alteración neurológica, que ayudarían a clasificar a los pacientes como contaminados siendo merecedores de servicios de atención de salud y en algunos casos a indemnizaciones. Cabe resaltar que el grupo etáreo de mayor contaminación corresponde al de edades comprendidas entre los 24 a 34 años quienes representan el 29.03 % de la población, condición relacionada con la proporción demográfica general de la población evaluada, sin embargo es propicio mencionar la carga familiar de la cual son responsables lo que daría menor

prioridad a la prevención de riesgos de contaminación sumados a la ignorancia sobre el particular versus obtención de recursos económicos. De igual manera se observa un alto porcentaje en el grupo de 2 a 12 años que representan el 19.35 % de la población obteniendo valores por sobre los límites, esto podría deberse a que el lugar de quemado de la amalgama generalmente son los propios domicilios de los mineros, siendo ésta una grave condición que concentra los vapores en estos recintos, donde inevitablemente también vive la familia del minero, causando el elevado porcentaje de niños contaminados.

En este proceso de quemado, quienes se exponen de 0 a 7 horas por semana presentan una concentración de mercurio en orina en cantidad significativa (de 40 a 90 $\mu\text{g Hg /L}$). Por encima de 7 horas el tiempo de exposición en horas semanales no influye en la producción de más casos de exceso de mercurio en orina, situación que puede tener relación con la curva que describe el proceso de contaminación y el fenómeno de depósito de lenta excreción, por lo tanto, la mayor intoxicación por mercurio está relacionada con el tiempo de quemado de la amalgama que se caracteriza por la intensidad del quemado en cortos períodos. Estudios realizados sobre este tema tales como el de Hruschka, F.W , Proyect-Consult GmbH, SDC, Quito, Ecuador; intitulado “Technical solutions for save amalgam burning within the cultural context of small scale miners”⁶; refiere que en la extracción de oro a pequeña escala, el proceso de amalgamación es el generalmente utilizado por su bajo costo y alta eficiencia, lo que

frecuentemente imposibilita su sustitución por otras técnicas que consideran el problema de contaminación medioambiental. También menciona que a partir de 1993 el Swiss Development Cooperation viene financiando proyectos de asistencia técnica a mineros artesanales, proporcionando como alternativa para disminuir el grado de contaminación en el proceso de quemado, la utilización de la retorta con excelentes grados de recuperabilidad de mercurio arriba del 95%, siendo muchos de estos equipos conocidos por los propios mineros, el impedimento que se encontró en la aplicación de estas técnicas, fueron que los mineros artesanales no confían en el cambio de color algunas veces negro del producto (oro) producido en la retorta, que reduce el precio en el mercado, la duración del quemado en la retorta es un poco mayor que el de quemado al aire libre, es más fácil controlar el momento de rompimiento de la amalgama “cracking” cuando el quemado se produce al aire libre, trazas de oro se pierden en la retorta como residuos impregnados en el fondo. Criterios que obstaculizan la implementación de técnicas más limpias.

Los valores menores que 40 $\mu\text{g} / \text{L}$ de orina encontrados en el presente trabajo 32.26% de la población evaluada pueden ser relacionados con sus respectivos valores de creatinina, evaluando función renal, como lo hiciera Mattos, S.V.M.; Werneck, G.A.F. y Col. En la región de Monseñor Horta en el distrito de Mariana Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, en su trabajo titulado Mercury Exposure in Golg Mine Workers descrito en la 5° Conferencia Internacional del

⁶ Mercury as Global Pollutions - 5° International Conference 1999 Brazil pag. 294

Mercurio, los autores evaluaron 100 muestras de orina por el método de Espectrofotometría de absorción atómica en vapor frío, dando los resultados en μg de Hg / g de creatinina obteniendo valores máximos de $100.1\mu\text{g/g}$ creatinina. Siendo el clearance renal un factor de influencia en la eliminación de Hg del organismo.⁷

⁷ Mercury as Global Pollutions - 5° International Conference 1999 Brazil pag. 367

VI.- CONCLUSIONES

Del 100% de la población evaluada el 67.74% presentaron absorción de mercurio incrementado de 41 a 90 $\mu\text{g/L}$. Son los adultos jóvenes de 24 a 34 años, el grupo con más altos valores de Hg en orina, resultados que sobrepasan los valores permisibles.

1. El 75% de la mujeres evaluadas presentaron concentraciones de mercurio mayores que 40n $\mu\text{g} / \text{L}$ de orina colectada en 24 h.
2. EL 65.22% de los varones evaluados han presentado valores de mercurio mayores que 40 $\mu\text{g} / \text{litro}$ de orina colectada en 24 h.

VII.- RECOMENDACIONES

1. Emplear suspensiones de la muestra para la posterior generación de hidruros, pues este detalle se presenta como alternativa para minimizar el tratamiento o manipulación de la muestra en su preparación y por lo tanto el riesgo de contaminación.
2. Realizar estudios adicionales direccionados a la identificación prematura de efectos tóxicos en la exposición a bajas concentraciones de vapores de Hg, en este contexto, las perturbaciones bioquímicas resultantes de la inhibición de algunas enzimas, bien pueden ser bases de monitorización biológica de la absorción de mercurio en trabajadores expuestos a niveles insuficientes para producir sintomatología de mercurialismo crónico. En ese contexto la implementación de técnicas de evaluación neuroconductuales se presentan como una alternativa ideal para tal evaluación.⁽²⁸⁾
3. Promover la implementación de futuros estudios en zonas geográficas y condiciones similares, con el objeto alimentar las escasas bases de datos. Y realizar una investigación enfocada al tiempo de exposición versus niveles de Hg.

4. Asegurar el abastecimiento de refrigerantes durante el transporte de la muestra hasta el laboratorio para garantizar la confiabilidad del análisis.

VIII.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- AMERICAN OF GOVERMENT INDUSTRIAL HYGIENISTS . 2001

- 2.- CARMEN CÁMARA / DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Cuaderno de ciencias y técnicas ambientales. Cámara de grafito y
generación de hidruros en absorción atómica 1990 vol. 2 pp. 237-290

- 3.- CENTRO PANAMERICANO DE ECOLOGÍA HUMANA Y SALUD /
PROGRAMA DE SALUD AMBIENTAL / OPS / OMS
Mercúrio en áreas de garimpos de ouro
México, 1993

- 4.- CERNICHIARI E./SANZ F./ ESPAÑOL S.
“Vida media del mercurio acumulado crónicamente en relación a su
eliminación en trabajadores expuestos al vapor de mercurio en Minas de
Almaden”.
Universidad de Rochester (USA) / Minas de Almadén (España) (1980)

- 5.- COTTON, FA. / WILKINSON, G.
“Química Inorgánica Avanzada” De. Limusa (1980).España 715-747
- 6.- CROSS, H.J. / M.V. SMILLIE / J.K. CHIPMAN / A.C. FLETCHER /
L.S. LEVY / A. SPURGEON.
Mercury and its inorganic divalent compounds. Criteria document for an
occupational exposure limit”
Institute of Occupational Health. University of Birmingham (England)
(1996).
- 7.- DEMARET LEON
“Los principales yacimientos de minerales de mercurio en el mundo”
Extrait des Annales des Mines de Belgique, Tome IX Bruxelles (1904)
- 8.- DOUGLAS, B.E. / MCDANIEL, D.H. / ALEXANDER, J.J.
“Conceptos y modelos de Química Inorgánica”.
De. Reverte (1987). Barcelona 605-606
- 9.- ESPAÑOL CANO, S.
“La metalurgia del mercurio en las Minas de Almadén. Aspectos
históricos, Sanidad Laboral y Ambiental”

Servicio de Prevención de Riesgos Laborales – Area Salud Laboral –

Minas de Almadén y Arrayanes S.A (1998)

10.- ESPAÑOL CANO, S.

Estudio sobre correlación de valores de mercurio en ambiente y fluidos biológicos con la aparición de sintomatología clínica en trabajadores de Minas de Almadén. Servicio Médico – Minas de Almadén y Arrayanes S.A (1990)

11.- ESPAÑOL CANO, S.

“El Mercurio. Unico metal liquido. Aspectos medioambientales”

Servicio Prevención Riesgos Laborales – Area Salud Laboral – Minas de Almadén y Arrayanes S.A // Centro de Salud Comarcal – Ministerio Sanidad (1995)

12 .- ESPAÑOL CANO, S.

“El Mercurio. Unico metal liquido. Aspectos de salud humana”

Servicio Prevención Riesgos Laborales – Area Salud Laboral – Minas de Almadén y Arrayanes S.A // Centro de Salud Comarcal – Ministerio Sanidad (1997)

13.- ESPAÑOL CANO, S.

“Niveles de mercurio en sangre y orina y su correlación con la morbilidad en una población no expuesta ocupacionalmente”

Servicio Prevención Riesgos Laborales – Area Salud Laboral – Minas de Almadén y Arrayanes S.A // Centro de Salud Comarcal – Ministerio Sanidad (1998)

14.- FERRARA R.-INSTITUTO DE BIOFISICA DE PISA (ITALIA)

“Concentraciones y flujos de mercurio en atmósfera en la comarca de Almadén”.

(1995)

15.- FOA, V. // BERTELLI, G.

“Indicadores biológicos para la valoración de la exposición a los compuestos químicos industriales : mercurio”

Comisión de las Comunidades Europeas (1993)

16.- GACE J.C.

“Distribución y excreción de vapor de mercurio inhalado”. (1971)

- 17.- GONZALEZ ENRIQUE -INSTITUTO NACIONAL SEGURIDAD E
HIGIENE EN EL TRABAJO (ESPAÑA)
“Toxicocinética y evaluación de riesgos para la salud producidos por la
exposición a mercurio metálico”. (1987)
- 18.- H.KIMIKO
“Mecanismo de transporte del metilmercurio por absorción intestinal”.
Facultad Medicina de Kumamoto (Japón) (1974)
- 19.- 5ª INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL
POLLUTANT- Río de Janeiro (Brasil) (1999). Resumen de
comunicaciones
- 20.- MARSH D./ ESPAÑOL S.-UNIVERSIDAD DE ROCHESTER-MINAS
ALMADEN (1980)
“Estudios neurológicos en trabajadores expuestos al vapor de mercurio en
Minas de Almadén”. España
- 21.- OPS/OMS F.H. DE CANALES, E.L. DE ALVARADO, E.B. PINEDA.
“Metodología de la Investigación” Manual para el desarrollo del personal
de Salud. México 1986.

- 22.- OSCAR BETANCOURT, CÉSAR CHALÉN, CRISTINA MERINO,
MARCOS MALDONADO, ALBERTO NARVÁEZ
FUNSAD FUNDACION SALUD AMBIENTE Y DESARROLLO
La pequeña minería del oro, impactos en el ambiente y la salud humana
en la cuenca del río Puyango sur del ecuador 2001.
- 23.- ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD
Mercurio inorgánico y salud humana. Aspectos cinéticos y toxicológicos.
(1991)
- 24.- PANTOJA FREDDY TIMARÁN, PH.D. COLOMBIA
Tecnologías Apropriadas Para Disminuir La Contaminación Ocasionada
Por Mercurio En La Minería Del Oro. 2001.
- 25.- PERKIN ELMER INC.
“Manual de Técnicas Analíticas” del Espectrofotómetro de Absorción
Atómica Perkin Elmer 3300 con Sistema de Generación de Vapor Frío
MHS – 10.
- 26.- PRADILLA G.-UNIVERSIDAD DE SANTANDER (COLOMBIA)
Estudio neuro-epidemiológico y neurotoxicológico de una población
minera (oro) con exposición crónica al mercurio. (1994)

27.- VERLAG CHEMIE. WEINHEIM

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1990.

28.- WENDEL DE JOODE, B., MERGLER, D., WESSELING, C., HENAO,
S., AMADOR, A., CASTILLO, L. Manual de Pruebas Neuroconductuales,
OPS/OMS,

Costa Rica, 2000.

IX.- ANEXOS**ANEXO N° 1**

TOMA DE MUESTRAS PARA DOSAJE DE MERCURIO EN ORINA DE 24 HRS.

CUESTIONARIO PARA PACIENTES

NOMBRE:	
CODIGO:	EDAD:
SEXO: (F) (M)	TIEMPO DE TRABAJO EN MINERIA:
ACTIVIDADES QUE CUMPLE EN LA MINERIA ARTESANAL:	

CUESTIONARIO:

Marque con un "X" en caso de que la respuesta o signo sea positivo:

SIGNO / SINTOMA	SI	NO
Presenta cefalea		
Presenta Dolor abdominal		
Tartamudea al hablar		
Presenta deficiencia de movimientos finos		
Presenta línea gris violácea característica en los dientes		

ANEXO N° 2**EXAMEN DE DOSAJE DE MERCURIO EN ORINA DE 24 HORAS****HOJA DE INSTRUCCIONES PARA EL PACIENTE**

Esta prueba se realiza con el objetivo de **controlar la cantidad de mercurio que puede haber en su organismo** por ello es importante que cumpla con las indicaciones que aquí le detallamos. Si tiene alguna pregunta consulte con la persona que le está realizando la prueba.

1. A usted se le ha entregado dos envases para que recolecte su orina durante un día completo, es decir, 24 horas.
2. Cada vez que usted tenga deseos de miccionar , utilizará los envases proporcionados. Es importante no desperdiciar nada.
3. Tenga cuidado de no mojar ni contaminar con tierra la boca de la botella que se le ha entregado. Realice la recolección con cuidado y limpieza.
4. Si se llena la botella ciérrela bien con el corcho que se le ha entregado, luego de taparlo guárdelo para entregarlo a la misma persona que le proporcionó los envases.
5. No olvide **usted deberá entregar sus muestras de orina mañana**
_____ a las _____ de la _____ en

**SI CUMPLE CON LAS INDICACIONES LOS RESULTADOS REFLEJARAN
SU REAL ESTADO DE SALUD**

ANEXO N° 3

PROTOCOLO DE TRATAMIENTO DE MUESTRA DE CAMPO

OBJETIVO:

Garantizar una muestra de orina, en cantidad y calidad, adecuada para dosaje de mercurio bajo el método de absorción atómica, desde el lugar de trabajo hasta el laboratorio, donde será procesada.

PROCEDIMIENTO:

1. Realizar la recolección de las botellas con la muestra de orina de 24 horas, si la muestra personal fuera más de un litro, entonces se realizará una homogenización en un recipiente especial, (muestra madre).
2. Cada vez que se utilice El recipiente de homogenización, deberá ser enjuagado con solución de ácido acético al 4%. Posteriormente enjuagado con agua destilada.
3. Verter aproximadamente 500 ml de muestra madre en los envases de transporte preparados. Utilice un embudo con pH neutro.
4. El embudo que se utilizará para cada procedimiento será descartado
5. Terminada esta acción sellar el envase con tapón hermético y luego cerrar con la tapa rosca para asegurar su correcto traslado
6. Todos los envases de transporte así tratados serán almacenados en una caja térmica, llenos de hielo para evitar la degradación de la urea, hasta llegar al laboratorio de análisis.

Laboratorio de Análisis

ANEXO N°4 VALORES LÍMITES DE MERCURIO

<http://www.acgih.org>

Medio		Valor	Organismo o país	Fuente
Agua	Agua potable	0,001 mg/l	OMS	LAU-BW, 1989 en: GTZ
		0,001 mg/l	Comunidad Europea, Canadá, Alemania	DVGW, 1985 en: GTZ
		0,001 mg/l	Japón	MERIAN, 1984 en: GTZ
		0,002 mg/l	EEUU / EPA: Safe drinking water act PL93-523 40 CFR 302.4	DVGW 1985 en GTZ;
		0,003 mg/l	Suiza	Merian 1984 en: GTZ
		0,005 mg/l	ex-USSR	Merian 1984 en: GTZ
	Agua Superficial	0,0005 mg/l	Comunidad Europea, Alemania [límite para tratamiento natural]	DVGW 1985 en: GTZ
		0,001 mg/l	Comunidad Europea, Alemania [límite para tratamiento físico y químico]	DVGW 1985 en: GTZ
	Riego	0,002 mg/l	Alemania	DVGW 1985 en: GTZ
Aire	Lugar de trabajo	0.01 mg/m3	ACGIH / EEUU [valor TWA para compuestos orgánicos]	ACGIH 1984 en: GTZ
		0,01 mg/m3	Alemania [valor MAK para compuestos orgánicos]	DFG 1994 en: GTZ
		0,025 mg/m3	ACGIH / EEUU [valor TLV]	ACGIH Threshold Limit Value (1994) en TEE
		0,03 mg/m3	EEUU [valor STEL para compuestos orgánicos]	MERIAN 1984 en: GTZ
		0,05 mg/m3	Japón, P.Bajos, Suecia, Finlandia	MERIAN 1984 en: GTZ
		0,1 mg/m3	Alemania [valor MAK para Hg metálico]	DFG 1994 en: GTZ
		0,1 mg/m3	OSHA / EEUU ["acceptable ceiling concentration"]	OSHA: 29 CFR 1910.1000 (1993) en: TEE
Suelo		0,3 mg/kg	P. Bajos	Terra Tech 6/94 en: GTZ
		0,8 mg/kg	Suiza	BAFUB 1987 en: GTZ
		1,0 mg/kg	Gran Bretaña [huertas]	Sauerbeck 1986 en: GTZ
		1,5 mg/kg	Gran Bretaña [jardines privados]	Sauerbeck 1986 en: GTZ
Alimentos	Límites para consumo humano	0,2 mg/sem.	OMS [consumo máximo semanal de Hg orgánico]	Clark, 1992 en: EDF
		0,3 mg/sem.	OMS [consumo máximo semanal de Hg total]	Clark, 1992 en: EDF
		0,021 mg/día	EEUU / US exposure limit	Eisler 1987 en: EDF
	Leche, queso	0.01 mg/kg	Alemania	Grossklaus 1989 en: GTZ
	Huevos, carne, pollo	0,03 mg/kg	Alemania	Grossklaus 1989 en: GTZ
	Embutidos	0,05 mg/kg	Alemania	Grossklaus 1989 en: GTZ
	Hígado, riñones	0,1 mg/kg	Alemania	Grossklaus 1989 en: GTZ
	Pescados y mariscos	0,3 mg/kg	Comunidad Europea	CE 1986 en: EDF

ANEXO N° 5**LISTA DE CHEQUEO**

PROCEDIMIENTOS	EJECUCIÓN DE ACTIVIDADES	
• Tramites de autorización a la población.	SI	NO
• Aplicación del cuestionario	SI	NO
• Colección de la muestras	SI	NO
• Aplicación de la lista de chequeo	SI	NO
• Lectura de muestras (análisis en laboratorio).	SI	NO

ANEXO N° 6**PILOTO HUANCA UTILIZADO PARA LA OBTENCION DE EL
NUMERO DE MUESTREO EN LA COMUNIDAD DE SANTA
FILOMENA**

N° de orden	Hg (ug/l)
1	1,2
2	1,6
3	1,6
4	1,8
5	1,8
6	2
7	2
8	2,2
9	2,2
10	2,4
11	2,4
12	3
13	3,2
14	3,4

Siendo :

Valor mínimo: 1.2 ug/L

Valor máximo: 3.4 ug/L

Media: 2.3

Desviación estándar DS: 0.6373020005

Ene N : 320

ANEXO N °7**CONSOLIDADO DE LA EVALUACION DE TIEMPO DE EXPOSICION****A MERCURIO**

CODIGO	EDAD	SEXO	T / MIN (años)	T / Hg (años)	HORAS /DIA	Veces/ SEM	Horas/ SEM
MH001	34 AÑOS	M	5	1.5	2.5 h	7	17.5
HC002	45 AÑOS	M	10	3	10 min.	3	0.49
NM003	34 AÑOS	M	10	4	45 min	7	5.25
DH004	23 AÑOS	F	5	5	2 h	7	14
EM005	26 AÑOS	F	4	1.5	3 h	3	9
FN006	24 AÑOS	M	3	3	30 min.	7	3.5
GS007	29 AÑOS	M	9	3	2 h	4	8
YJ008	6 AÑOS	M	1	1	-	-	-
CC009	6 AÑOS	F	-	-	-	-	-
RA010	31 AÑOS	M	5	1.5	1 h	7	7
AM011	9 AÑOS	F	3	1	30 min	2	1
MA012	2 AÑOS	M	-	-	-	-	-
EH013	4 AÑOS	M	-	4	-	-	-
FC014	15 AÑOS	M	1	1	3 h	5	15
JC015	10 AÑOS	M	1	0.5	20 min.	3	0.67
EM016	10 AÑOS	M	3	2	20 min	3	1
SA017	45 AÑOS	M	8	1	10 min.	1	0.16
AB018	42 AÑOS	M	4	3	30 min	3	2.5
DZ019	6 AÑOS	F	-	-	-	-	-
MH020	31 AÑOS	M	7	5	2 h	5	10
JC021	43 AÑOS	M	3	3	15 min.	7	1.75
LC022	27 AÑOS	F	5	5	5 min	1	0.08
LP023	19 AÑOS	M	3	4	40 min.	7	4.66
HH024	30 AÑOS	M	5	1	10 min	2	0.33
AT025	5 AÑOS	M	-	-	10 min.	7	1.16
JH026	27 AÑOS	M	-	3	10 min	7	1.16
IC027	22 AÑOS	F	1	1	30 min.	2	1
SM028	30 AÑOS	F	4	4	16 min	2	0.53
AC029	26 AÑOS	M	1.5	1.5	1.5 h	2	3
JC030	11 AÑOS	M	3	3	1	3	3
JF031	36 AÑOS	M	3	3	30 min.	2	1

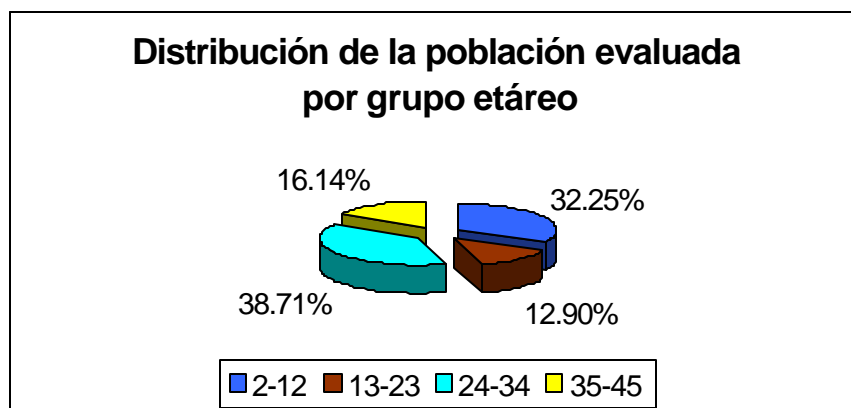
ANEXO N° 8
CONSOLIDADO DE LA APLICACIÓN DE LA ENCUESTA
SITUACION DE SALUD, SIGNOS Y SINTOMAS DE INTOXICACION
POR MERCURIO EN MINEROS (AS) ARTESANALES DE SANTA
FILOMENA AYACUCHO PERU

GENERO SIGNO / SINTOMA	CONDICION			TOTAL	% RESPECTO DE LA POBLACION ESTUDIADA
Presentan cefalea	SI	4	6	10	33.33%
	NO	4	17	21	67.67%
Presentan dolor abdominal	SI	3	6	9	39.13%
	NO	5	17	22	60.87%
Tartamudean al hablar	SI	0	0	0	0%
	NO	8	23	31	100%
Presentan deficiencia en movimientos finos	SI	0	1	1	3.22%
	NO	8	22	30	96.78%
Presentan línea gris violácea en los dientes	SI	0	0	0	0%
	NO	8	23	31	100%

ANEXO N° 9

DISTRIBUCION SEGUN GRUPO ETAREO DE LOS TRABAJADORES, HOMBRES, MUJERES Y NIÑOS MINEROS EXPUESTOS A MERCURIO EN LA COMUNIDAD MINERA SANTA FILOMENA

ANEXO N° 9 Distribución de la población evaluada según grupo etáreo		
grupo etáreo	Porcentaje	frecuencia
2-12	32.25%	10
13-23	12.90%	4
24-34	38.71%	12
35-45	16.14%	5

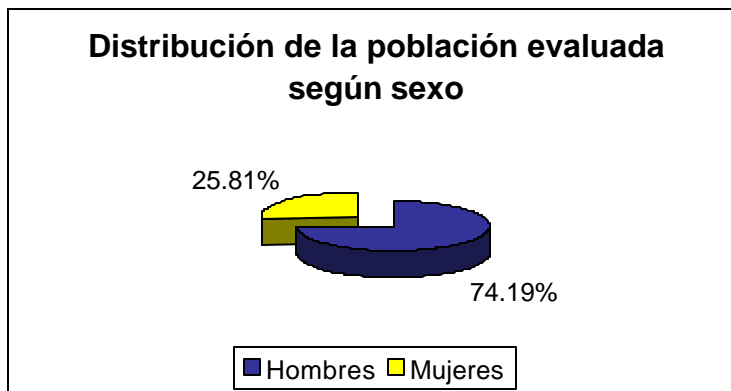


La población total evaluada sobre la base de **selección** a criterio del investigador fue de 31 personas agrupadas en cuatro segmentos de los cuales el cuadro denota dos grandes grupos poblacionales, el de púberes y adultos jóvenes (24 a 34 años) que representa el 38.71%. Y el de niños (2 a 12 años) que representa el segundo grupo en importancia con 32.25%.

ANEXO N° 10

**DISTRIBUCION SEGUN SEXO DE LOS TRABAJADORES, HOMBRES,
MUJERES Y NIÑOS MINEROS EXPUESTOS A MERCURIO EN LA
COMUNIDAD MINERA SANTA FILOMENA**

ANEXO N° 10		
Distribución de la población evaluada según sexo		
Sexo	Porcentaje	Frecuencia
Hombres	74.19%	23
Mujeres	25.81%	8
Total	100%	31

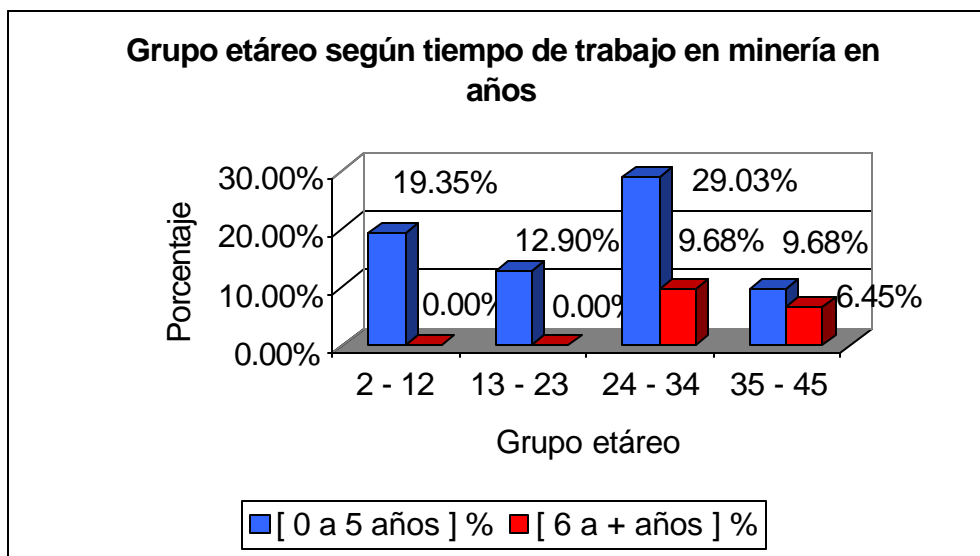


De la población total de estudio 31 (100%), el Cuadro y Gráfico N°1 muestran que los hombres representa el 74.19 % de la población evaluada.

ANEXO N° 11

GRUPO ETAREO SEGUN TIEMPO DE TRABAJO EN MINERIA EN AÑOS DE LOS TRABAJADORES, HOMBRES, MUJERES Y NIÑOS MINEROS EXPUESTOS A MERCURIO EN LA COMUNIDAD MINERA SANTA FILOMENA

ANEXO N°11				
Grupo etáreo según tiempo en años de trabajo en minería				
Grupo etáreo	[0 a 5 años] %	Frecuencia	[6 a + años] %	Frecuencia
2 – 12	19.35%	6	0.00%	0
13 - 23	12.90%	4	0.00%	0
24 – 34	29.03%	9	9.68%	3
35 – 45	9.68%	3	6.45%	2

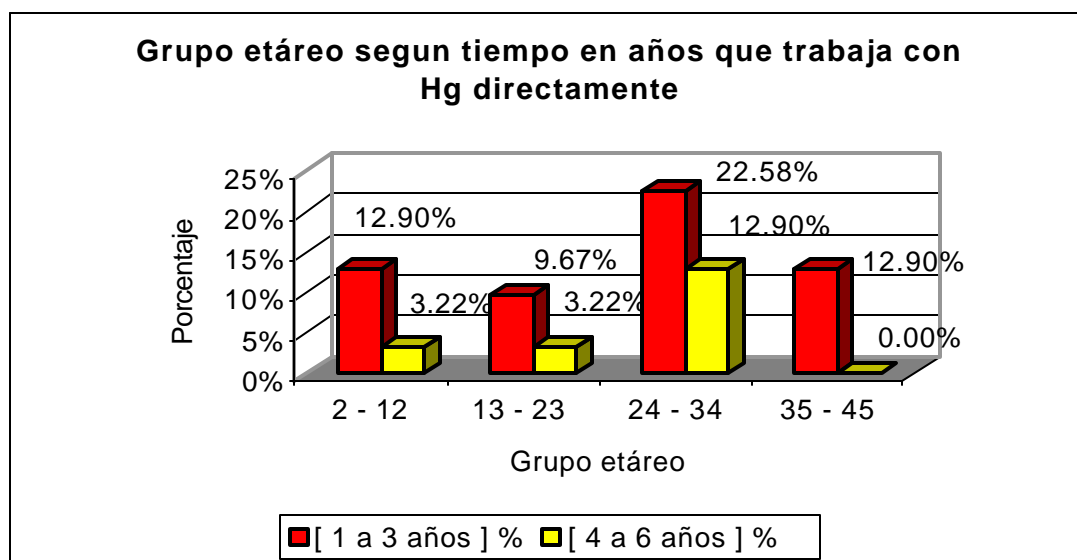


El cuadro y gráfico del anexo N° 11 muestra que del total de la población evaluada. Resaltan en el segmento 24 – 34 años con 9 personas que trabajan en minería de 0 a 5 años representando el 29.03 %. Le sigue el grupo de 2 a 12 años con 6 personas que trabajan en el mismo periodo de tiempo.

ANEXO N° 12

**GRUPO ETAREO SEGUN TIEMPO DE TRABAJO EN MINERIA EN
AÑOS QUE TRABAJA CON Hg DIRECTAMENTE DE LOS
TRABAJADORES, HOMBRES, MUJERES Y NIÑOS MINEROS
EXPUESTOS A MERCURIO EN LA COMUNIDAD MINERA SANTA
FILOMENA**

ANEXO N° 12				
Grupo etáreo según tiempo en años que trabaja con Hg directamente				
Grupo etáreo	[1 a 3 años] %	Frecuencia	[4 a 6 años] %	Frecuencia
2 - 12	12.90%	4	3.22%	1
13 - 23	9.67%	3	3.22%	1
24 - 34	22.58%	7	12.90%	4
35 - 45	12.90%	4	0.00%	0

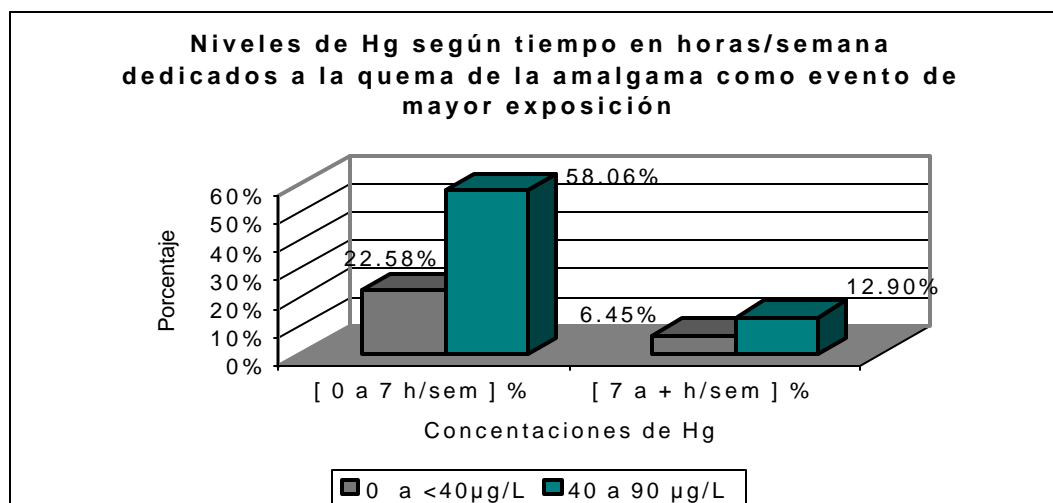


El grupo más expuesto en contacto con Hg es el de 24 a 34 años, representando el 22.58 % de la población evaluada, sin embargo todos ellos han trabajado con Hg no más 3 años

ANEXO N° 13

**NIVELES DE MERCURIO VERSUS TIEMPO DE EXPOSICION EN
HORAS /SEMANA DEDICADOS A LA QUEMA DE LA MALAGAMA
COMO EVENTO DE MAYOR CONTAMINACION EN
TRABAJADORES, HOMBRES, MUJERES Y NIÑOS MINEROS
EXPUESTOS A MERCURIO DE LA COMUNIDAD MINERA SANTA
FILOMENA**

ANEXO N° 13				
Niveles de mercurio según tiempo en horas/semana de exposición a la quema de la Amalgama como evento de mayor contaminación				
Niveles de Hg	[0 a 7 h/sem] %	Frecuencia	Frecuencia	[7 a + h/sem] %
0 a <40µg/L	22.58%	7	2	6.45%
40 a 90 µg/L	58.06%	18	4	12.90%



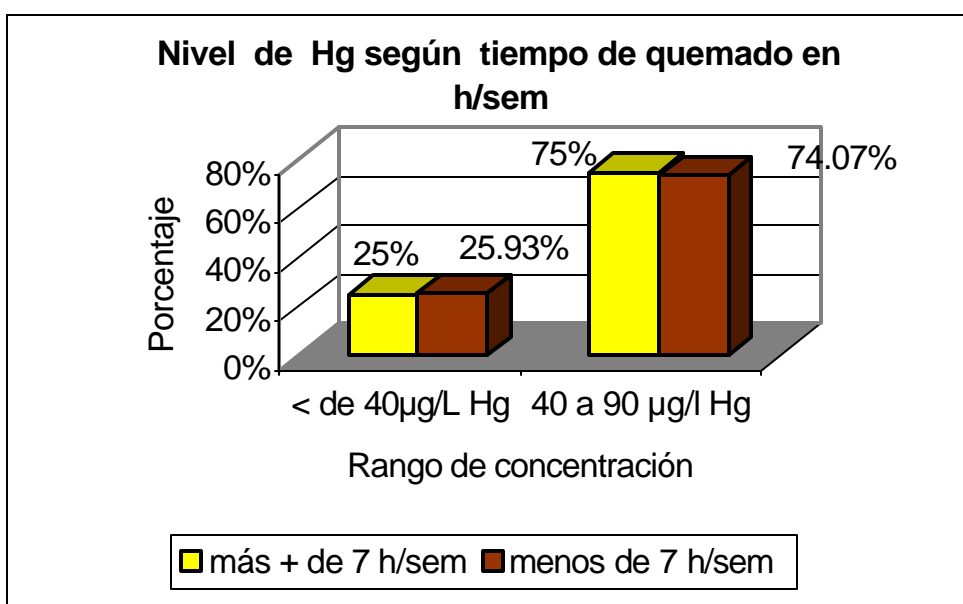
El grupo que trabaja 0 a 7 h/sem. en la quema de la amalgama posee valores de mercurio en muestra de orina en el rango de 40 a 90 µg/L de Hg y representan el 58.06 % de la población evaluada.

ANEXO N° 14

**NIVELES DE MERCURIO VERSUS TIEMPO DE EXPOSICION EN
HORAS /SEMANA DEDICADOS A LA QUEMA DE LA MALAGAMA
COMO EVENTO DE MAYOR CONTAMINACION**

CUADRO N° 14				
Porcentaje en h/sem que dedican a la quema de la amalgama				
h/sem Expo.	Porcentaje	Frecuencia	F 40 a 90 µg/L Hg	Porcentaje
más + de 7 h/sem	12.90%	4	3	75%
menos de 7 h/sem	87.10%	27	20	74.07%

Periodos	< de 40µg/L Hg	40 a 90 µg/l Hg
Más + de 7 h/sem	25%	75%
Menos de 7 h/sem	25.93%	74.07%



Se observa en el cuadro N° 14 que el 74 % de los que dedican menos de 7 h/sem al quemado de la amalgama presentan valores sobre los límites permisibles, al igual que los que dedican más de 7 horas/sem 75%.

ANEXO N ° 15

FUNDAMENTOS DE LA TECNICA OPERATORIA PARA LA DETERMINACION DE MERCURIO EN ORINA DE 24 HORAS

Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros en Vapor Frío

Técnica del Vapor Frío

La llamada generación del **vapor frío** de mercurio merece particular atención por ser éste el único elemento que se presenta en estado de vapor atómico a temperatura ambiente y tiene una tensión de vapor relativamente elevada en condiciones normales de presión y temperatura.

La determinación de ultratrazas de este elemento ha adquirido gran importancia en el campo de las ciencias ambientales, alimentación, medicina, etc., dadas sus características tóxicas.

La eficiencia de la generación de vapor atómico es mayor desde soluciones de Hg²⁺ por lo que antes de adicionar el agente reductor, se aconseja adicionar un exceso de oxidante, y a continuación eliminar el exceso de oxidante con la ayuda de un reductor sencillo (por ejemplo: clorhidrato de hidroxilamina o borohidruro de sodio).

La línea de resonancia más empleada para la determinación de mercurio es la 253.7 nm pero resulta ser poco sensible. La línea 184.9 nm es más sensible pero lógicamente muchas moléculas de gases absorben a esta longitud de onda. Todo ello hace que el empleo de la llama clásica para la determinación de Hg proporcione una sensibilidad realmente pobre con límites de detección de 0.1 1 ppm. El método de vapor frío permite la determinación de mercurio sin necesidad de emplear la llama u otro sistema de atomización (de ahí el nombre de técnica del vapor frío) con una sensibilidad superior a la obtenida por el método convencional de mercurio. El método puede realizarse de distintas formas:

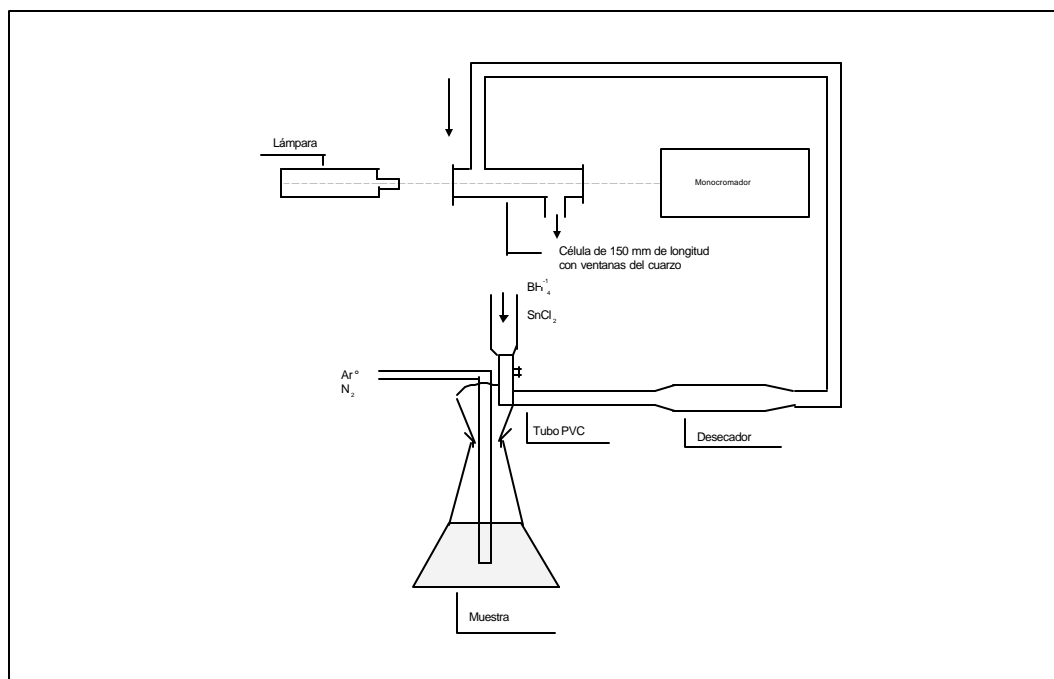
- **Reducción en sistema abierto:** La disolución se trata con un agente reductor apropiado y el vapor atómico de mercurio formado se transporta a la célula de atomización al igual que en la generación de hidruros.
- **Por pirólisis:** o combustión de la muestra con desprendimiento de Hg.^o
- **Amalgama electrolítica:** donde el Hg se deposita sobre un cátodo de Cu durante un proceso de electrólisis, y se libera a continuación por calentamiento adecuado del cátodo.
- **Amalgama directa:** se recoge el Hg por cementación sobre una varilla de Ag, o de Au y se libera por calentamiento. Este método se puede emplear como método de preconcentración junto al segundo y tercer método descrito antes.

De todos estos métodos, el más popular es el primero y el utilizado en el presente trabajo. En la actualidad los agentes reductores más empleados son el SnCl_2 y NaBH_4 . El primero es menos energético y se emplea fundamentalmente para la reducción de mercurio inorgánico (Hg) mientras que el NaBH_4 reduce también el Hg orgánico. La rapidez del proceso de reducción con NaBH_4 es superior que con $\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2$ de forma que el empleo de una u otras permitieran la posible determinación individual de Hg entre inorgánico y orgánico y por tanto evaluar la toxicidad global por la presencia de este elemento.

La instrumentación utilizada para la generación de vapor atómico de Hg es muy similar a la utilizada en la generación de hidruros, siendo de destacar que en este método no se precisa la aplicación de temperaturas elevadas en la célula de atomización. Sólo en ocasiones se aconseja utilizar temperatura de 200 °C con el fin de eliminar el posible vapor de agua que acompaña al vapor atómico de Hg y que pudiera dar lugar a absorciones no específicas.

DETERMINACIÓN DE MERCURIO POR LA TÉCNICA DEL VAPOR FRÍO

EN EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

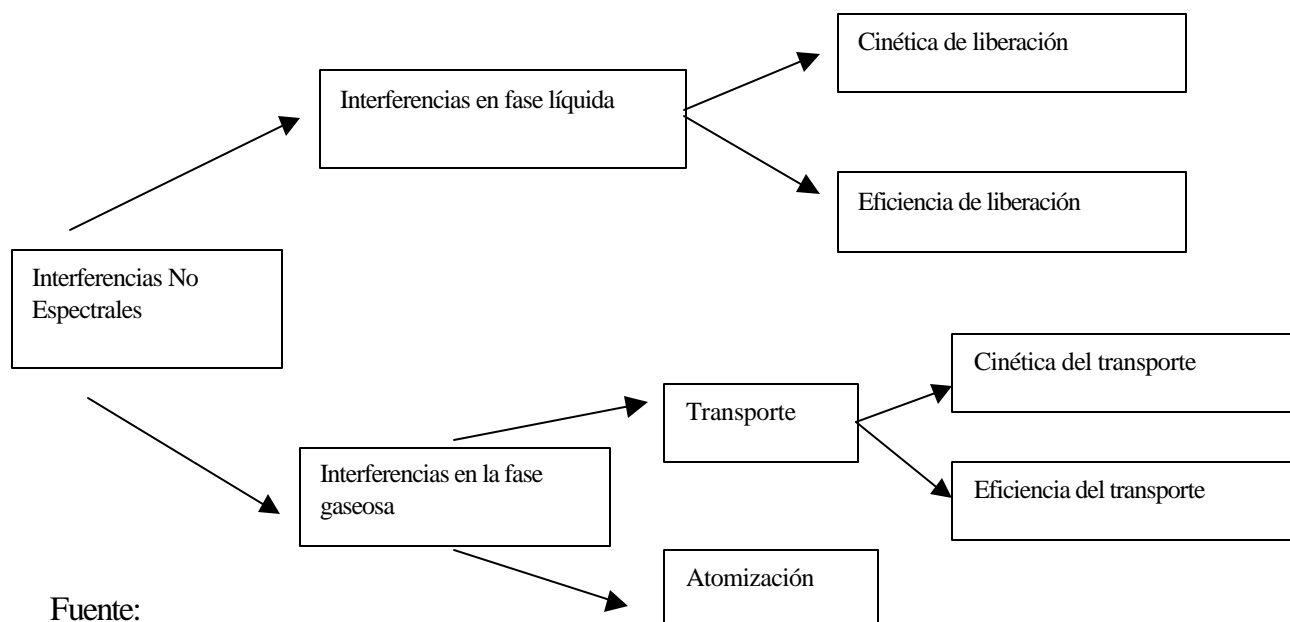


INTERFERENCIAS

Debido a que la técnica de generación de hidruros o del vapor frío los correspondientes analitos se separan del resto de la matriz, las interferencias espectrales en la mayoría de los casos son insignificantes. En algunos casos se producen absorciones del fondo (por ejemplo: en la determinación de selenio a 196 nm debida a la absorción del O₂ en esa zona), que aumenta con la

temperatura, pero en muy pocas ocasiones se hace necesario trabajar con el corrector de fondo.

CLASIFICACIÓN DE INTERFERENCIAS NO ESPECTRALES



Fuente:

Cuaderno de ciencias y técnicas ambientales 1990 Vol. 2
Carmen Camara. U. Complutense de Madrid

Las interferencias no espectrales tienen lugar fundamentalmente en el proceso químico de formación del hidruro y en su transferencia a la fase de vapor y por ello podrían clasificarse como se indica en el cuadro anterior.

Las interferencias en la FASE DE VAPOR pueden tener lugar en el volumen muerto del frasco de reacción, en el tubo de conexión o en el propio atomizador. Puede tener un efecto directo o de “memoria” según que sólo se produzca en presencia del interferente o en determinaciones sucesivas en ausencia del mismo.

Según sea su origen se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- **Interferencias de transporte:** que tienen lugar durante el tránsito del hidruro desde su formación hasta el atomizador originando un retraso (interferencias cinéticas de transporte) y/o pérdida del hidruro (interferencias de eficiencia de transporte).
- **Interferencias en el atomizador:** que dependen del mecanismo de atomización del hidruro o de transferencia del analito en el atomizador.

El grado interferente depende del método que se utilice en la generación del hidruro, así, cuando se emplea el flujo continuo las interferencias cinéticas de transporte no se manifiestan y las cinéticas de liberación del hidruro no influyen en la señal, si se adiciona suficiente exceso de NaBH_4 . En la generación por inyección en flujo las interferencias cinéticas de transporte existen al igual que cualquier otro método de generación manifestadas por la aparición de picos más anchos y de menor altura.

Las interferencias en FASE LIQUIDA pueden originar variaciones en la eficiencia y/o velocidad en la formación y liberación del hidruro. Un ejemplo típico lo constituye la presencia de Cu que, incluso en muy pequeñas concentraciones pueden llegar a inhibir la formación de hidruros de Se, Pb, etc. En numerosas ocasiones se puede realizar un control de las mismas variando la acidez del medio (por regla general los medios de mayor acidez, si bien son menos sensibles en la generación de hidruros, son más selectivos). Dichas

interferencias aparecen fundamentalmente cuando la generación del hidruro es lenta, de ahí que siempre se recomienda la generación en condiciones óptimas.

Pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- Según la forma química del analito en disolución: si el analito no se encuentra en la misma forma química de los patrones, la generación y liberación del hidruro puede variar significativamente; incluso aunque se realice el análisis por el método de la adición estándar los errores pueden ser serios. Un ejemplo muy conocido lo constituye el As (As III y As (V), metilarsénico, arsenobetáinas, etc.).
- Interferencias de matriz: Son las debidas al efecto de los componentes de la matriz en la generación del hidruro. Su efecto depende de la concentración del interferente y no del analito. El método de la adición estándar minimiza este tipo de interferencia, siendo las más estudiadas y extendidas las de naturaleza inorgánica (por ejemplo: interferencias debidas a los óxidos de nitrógeno y cloruro, son muy serias en la determinación de Se y la presencia de partículas de C, procedentes de una mineralización de las matrices biológicas, produce la absorción del Se sobre otras partículas).

La presencia de materia orgánica produce por regla general una disminución en la eficiencia de generación del hidruro correspondiente que se puede minimizar realizando una mineralización lo más completa posible de las muestras. ⁽²⁵⁾