



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

## Estudio de la Contaminación por Mercurio de Trabajadores Mineros en el Estado de Querétaro

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUÍMICO BIÓLOGO  
PRESENTA  
**Arturo Torres Espinosa**  
QUERÉTARO, QRO. 1977

No. Reg. H53574

TS

Clas. 615.925 663

T693e

Con Amor y Cariño a:

MARIA ESPINOSA L. y

ARTURO TORRES G.

por lo que ellos son: MIS PADRES.

y en agradecimiento a ellos por sus  
sabios consejos e infinito apoyo en  
la realización de mis estudios pro-  
fesionales.

A mis hermanos con cariño.

A mis maestros.

A mis compañeros de generación.

A todos mis amigos.

A la facultad de Química.

A Martha Aurora.

A los mineros extractores de mercurio en la  
República Mexicana.

Y a todas aquellas personas que omito de  
nombre pero que de alguna manera directa  
o indirectamente, me brindaron sus cono-  
cimientos y apoyo para la realización de  
este trabajo.

Donde hay fé, hay Amor.

Donde hay Amor, hay Paz.

Donde hay Paz, está Dios.



I.3 BIOTRANSFORMACION Y TRANSPORTE - - - - -	56
I.4 RETENCION Y RIESGO DE ACUMULACION POR EXPOSICION CONTINUA - - - - -	61
I.5 EXCRECION - - - - -	
I.6 SINTOMATOLOGIA CLINICA - - - - -	63
I.7 PRINCIPALES ZONAS PRODUCTORAS DE MERCURIO EN LA REPUBLICA MEXICANA - - - - -	66
2. METODOS DE EXTRACCION DE MERCURIO UTILIZADOS EN LA REPUBLICA MEXICANA - - - - -	69
3. METODOS PARA CUANTEAR TRAZAS DE MERCURIO EN MATE RIAL BIOLOGICO - - - - -	71
3.1 Descripción general de los diferentes métodos para determinar la presencia de mercurio en muestras biológicas - - - - -	71
3.2 Métodos de análisis para mercurio elemental, total y mercurio inorgánico - - - - -	72
3.3 Consideraciones de diferentes investigadores sobre el pelo como material de biopsia - - - - -	73
3.4 ESPECTROFOTOMETRIA POR ABSORCION ATOMICA - - - - -	75
INTRODUCCION - - - - -	75
FUNDAMENTO - - - - -	75
VENTAJAS - - - - -	78
DESVENTAJAS - - - - -	79
4. SELECCION DE MUESTRAS - - - - -	80
4.1 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS - - - - -	86
4.2 LAVADO - - - - -	88
4.3 DIGESTION - - - - -	89
5. RESULTADOS. INTERPRETACION - - - - -	91
6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS - - - - -	97
BIBLIOGRAFIA - - - - -	100

## INTRODUCCION :

La primera parte de este trabajo incluye información general; describe la historia del elemento mercurio desde las épocas -- más remotas en que fué conocido y utilizado por el hombre. Señala las propiedades físicas y químicas, minerales y aplicaciones que este metal tiene en la industria, las estimaciones generales calculadas en diferentes partes del mundo sobre la presencia del mercurio en la naturaleza. También hace referencia a las fuentes de origen de este metal y al ciclo biogeoquímico, así como a las transformaciones que sufre.

Además trata los casos considerados como los más importantes ocurridos por la contaminación por mercurio en el mundo hasta hoy; Irak, por haber incluido un número mayor de víctimas humanas; el de la Bahía de Minamata y el de Niigata, en Japón. En Suecia, particularmente en aves y peces; y finalmente se exponen brevemente casos importantes de contaminación por mercurio ocurridos en los Estados Unidos y Canadá.

La segunda parte, describe la toxicidad de los diferentes compuestos de mercurio, sus efectos en el medio ambiente y sobre todo en la salud humana. Describe los métodos que se utilizan comúnmente para extraer este metal, así como la exposición de los trabajadores mineros a los vapores de mercurio.

Señala los métodos analíticos utilizados para determinar la -- presencia de mercurio en material biológico, haciendo énfasis en el método de Espectrofotometría por Absorción Atómica sin flama. Finalmente se exponen los resultados, conclusiones y sugerencias de este trabajo.

a) Antecedentes.

Uno de los resultados del estudio llevado a cabo por el Centro de Investigación de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México sobre la Metalurgia extractiva del mercurio en la República Mexicana, fué que hasta la fecha, salvo algunos medianos mineros, la producción de mercurio ha sido obtenida por pequeños mineros y gambusinos de escasos recursos económicos y consecuentemente aún se usa el método de hornos de retorta. Este consiste en colocar el mineral en tubos de hierro, -- que son tapados con barro. Cuando aumenta la temperatura, los tapones de barro se resecan, se agrietan y originan la fuga de gran parte del metal; los vapores restantes son dirigidos hacia un cuarto de condensación donde se colecta el metal; las consecuencias de este proceso son:

- 1) Exposición del elemento humano a los vapores de mercurio, -- consecuentemente una intoxicación paulatina de los mineros dedicados a la extracción de este metal.
- 2) Contaminación del medio ambiente.
- 3) Pérdida de un material considerado como recurso no-renovable.
- 4) Un aumento considerable de precio en la producción.

Surge la necesidad por lo tanto de evaluar los siguientes puntos:

- 1) El grado de exposición de los mineros a los vapores de mercurio.
- 2) De qué forma se vé afectada la salud.

Puntos por los cuales se planteó el objetivo de este trabajo.



## b) Objetivo.

El objetivo de esta tesis, es comprobar que la gente que trabaja en la extracción de mercurio, y en particular en los hornos llamados de retorta, está expuesta a los vapores de mercurio - que se fugan por las instalaciones inadecuadas para su extracción.

Se seleccionó como material de biopsia el pelo por ser éste un material más fácilmente disponible, fácil de transportar y que no causa daño al cortarse.

En caso de que los resultados de las pruebas efectuadas resulten positivas, habrá la necesidad de estudiar a fondo la solución a este problema.

De una manera personal, opino que una de las soluciones al problema es el diseño, la construcción y un adecuado manejo de un nuevo tipo de horno que evite al mínimo la fuga de los vapores de mercurio y proteja al elemento humano, objetivo por el cual ha sido elaborada la presente tesis.

## PRIMERA PARTE: EL MERCURIO EN EL MEDIO AMBIENTE.

### I. GENERALIDADES

#### I.I HISTORIA

El mercurio llamado también azogue, fué conocido por el hombre desde épocas prehistóricas. Los arqueólogos lo han hallado como pigmento en ruinas del antiguo Egipto, Babilonia y en Mojenho Daro en Pakistán. Las muestras de mercurio que han sido encontradas en tumbas egipcias, datan de 1,500 a 1,600 años A.C.

Los griegos conocían la forma de obtener el mercurio a partir del cinabrio ( sulfuro de mercurio ). Plinio lo llamó Hidrargirum, nombre latino que significa plata líquida, de donde proviene el actual símbolo Hg para representarlo químicamente. -- También se le denomina azogue, un derivado de la traducción latina Argentum Vivum (plata viva ), llamado así por su movilidad, forma líquida y brillo argéntico.

Desde la época de Aristóteles hasta la edad media, existen evidencias escritas de la prominencia del uso del mercurio y de sus sales en medicina. Se atribuye a Paracelso el uso médico del mercurio; disolviendo mercurio en ácido sulfúrico, lo destiló con alcohol y lo utilizó para curar la sífilis. También Hipócrates prescribió el sulfuro de mercurio como medicina y éste fué probablemente el primer uso de un compuesto metálico que se aplicara terapéuticamente.

Durante los siglos XVII y XVIII fueron descubiertas las propiedades físicas y químicas del mercurio. A mediados del siglo XVIII aún no estaba universalmente clasificado entre los meta-

les, debido a su naturaleza líquida.

Este concepto fué desaprobado en San Petersburgo, Rusia, durante el invierno de 1759-1760 ( uno de los fríos más intensos -- sentidos en esa época ), cuando el mercurio en un termómetro -- se hizo sólido durante un experimento efectuado por Lomonósov -- quién estableció el punto de solidificación del mercurio en -- aproximadamente  $-38.9^{\circ} \text{C}$ .

En cuanto a la naturaleza tóxica del mercurio, ésta fué reportada por Hipócrates, Plinio, Galeno y Avicena.

Sin embargo, es a Ulrich Ellenbog, en 1473, a quién se le atribuye haber sido el autor del primer trabajo sobre higiene industrial y la descripción de los síntomas del envenenamiento -- por los vapores del mercurio.

En 1533, Paracelso escribe un libro sobre enfermedades ocupacionales y describió en detalle el envenenamiento de los mineros por causa del mercurio.

Las descripciones del envenenamiento por mercurio hechas por -- Paracelso y Agrícola en el siglo XVI, por Ramazzini a principios del siglo XVIII, por Kussmaul a mediados del siglo XIX y por Thompson en el siglo XX son muy semejantes. Todos describen los síntomas característicos: temblor, gingivitis y eretismo como las principales manifestaciones presentadas por los enfermos.

Quando Van Hoffmann en 1843 y Frankland en 1850 sintetizaron -- compuestos orgánicos de mercurio, inauguraron la era de la toxicología industrial.

Entre las ocupaciones que causan un riesgo de exposición al  $\pm$  mercurio están: las de los electroplateadores, extractores de oro, plata; fabricantes de: amalgama para barómetros, de instrumentos de calibración, de cloro y sosa cáustica, de desinfectantes, de aparatos eléctricos, explosivos, de fungicidas, de pinturas, de papel, impresores textiles, trabajadores de curtiduría, preservadores de madera, de pieles y otras. Pero sin duda, más peligrosa, es la de los mineros extractores de mercurio.

## I.2 . PROPIEDADES FISICAS.

Símbolo y fórmula	Hg
Estado de oxidación	2
Peso Atómico	200.59
Número Atómico	80
Peso específico ( 20 ° C )	113.546
Densidad ( gr/ml )	13.6
Punto de fusión ( ° C )	-38.4
Punto de ebullición ( ° C )	356.9
Estructura electrónica	5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Estructura cristalina	Romboedro
Color	Plateado
Radio covalente ( Å )	1.49
Radio Atómico ( Å )	1.57
Radio iónico ( Å )	1.10
Volúmen Atómico ( cm <sup>3</sup> /Atomo·gr )	14.8
Primera energía de ionización ( Kcal/mol·gr )	24I
Calor específico ( cal/gr/°C ) ( 20 ° C )	0.0334
Conductividad térmica ( cal/cm <sup>2</sup> /cm/°C/seg )	0.020I

Conductividad eléctrica ( ohms/cm ) ( 20 ° C )	9.58 x 10 <sup>-5</sup>
Calor de fusión ( Kcal/Kg ) ( 20 ° C )	2.7
Calor de vaporización ( Kcal/Kg )( 20 ° C )	73.267
Electronegatividad ( Pauling's )	1.9
Dilatación cúbica ( coef.x 10 <sup>6</sup> )	182
Potencial de electrodo ( Volts )	0.854
Calor de atomización (Kcal/Atomo.gr) (25 ° C)	14.54

De estas propiedades, la conductividad, la expansión térmica uniforme, la alta densidad, tensión superficial y el hecho de que el mercurio sea líquido a temperatura ambiente, resultan propiedades muy útiles para el empleo industrial de este metal.

Actualmente se sabe que el mercurio es el único metal que a temperatura ambiente es líquido en la naturaleza. Sin embargo, esta característica no es peculiar, ya que a temperatura de 83.3 ° C y 85.6 ° C , el cesio y el galio se transforman en líquidos. El mercurio es un líquido muy denso que pesa aproximadamente 13.6 veces más que el agua; esta propiedad llevó a Torricelli a diseñar el barómetro alrededor del año 1644. El hecho de que el mercurio permanezca líquido a un rango bastante amplio de temperaturas ( desde su punto de fusión -38.9 ° C, al punto de ebullición a 356.9 ° C ), y la característica de su coeficiente constante de calor de expansión sobre un rango de temperaturas desde 0 ° C hasta 300 ° C es lo que permite su gran uso en los termómetros.

Otra propiedad física peculiar es la capacidad que posee para disolver todos los metales comunes a excepción del hierro y el platino, con los que forma aleaciones. Estas aleaciones -

llamadas amalgamas pueden ser sólidas o líquidas. Probablemente la propiedad más característica de les amalgamas de mercurio, es que bajan la actividad química del metal disuelto. Esta propiedad ha sido explotada en la industria, en la cual se utiliza el método de la celda de mercurio para producir sosa cáustica y cloro. El mercurio metálico no es buen conductor - del calor comparado con otros metales comunes, pero es relativamente buen conductor de la electricidad, y esto explica sus amplios usos en la industria eléctrica y de instrumentos de - control.

Respecto a la contaminación por mercurio en el medio ambiente, probablemente su propiedad física más importante es su volatilidad. Debido a su relativa alta presión de vapor, el mercurio se evapora fácilmente en la atmósfera, asegurándose su -- desplazamiento en el medio ambiente.

### I.3 PROPIEDADES QUIMICAS.

El mercurio es atacado por el azono, así como por los halógenos. A temperatura ordinaria, el oxígeno seco no se combina - con el mercurio; cuando el oxígeno está húmedo, se combina -- muy lentamente.

El nitrógeno, así como el fósforo, el boro y el carbono, no - actúan sobre el mercurio.

Mezclado con el azufre forma sulfuro de mercurio negro que a temperatura superior se sublima dando la variedad roja o cinabrio.

Los ácidos lo atacan como oxidantes y ni el agua ni los álcalis reaccionan con él.

Los anhídridos sulfuroso y sulfúrico, el bióxido de carbono y el óxido de nitrógeno no lo atacan.

Reduce el ácido vanádico en presencia de ácido clorhídrico o sulfúrico. En cambio, el mercurio líquido reacciona con muchas disoluciones alcalinas, como la del permanganato de potasio a temperatura ordinaria; pero si se calienta a ebullición, se forma el óxido mercúrico.

El mercurio forma sales monovalentes y divalentes. Sin embargo se ha demostrado que los compuestos monovalentes contienen el grupo  $\text{Hg}_2^{2+}$  ( o  $^+\text{Hg} - \text{Hg}^+$  ), con dos átomos de mercurio unidos por covalencia, por lo tanto, a estos se les considera divalentes. Las sales monovalentes o mercurosas, a excepción de las de nitrato, son muy poco solubles, y las sales mercúricas o divalentes son muy solubles, excepto las de yoduro y sulfuro de mercurio.

El mercurio tiene una gran capacidad de formar compuestos con radicales orgánicos.

La capacidad del mercurio de formar compuestos, complejos, de oxidarse y de transformarse a estados químicos, explica en parte la amplia migración geoquímica de este elemento en el medio ambiente.

#### I.4 PRINCIPALES MINERALES.

Cinabrio ( HgS )

Es el mineral más importante por su abundancia. Es un sulfuro de color rojo brillante, por lo general se presenta en una condición granular maciza; pero a veces también se encuentra formando cristales que pertenecen al sistema romboidal. Tiene raspadura roja y fractura concoidea. Su dureza varía de 2.0 a 2.5 y su gravedad específica es de 8.0 a 8.2. Contiene 86 % de mercurio. También se presenta en menas silíceas, calcita, masas de caliza alterada, rocas permeables, brechas volcánicas y lavas andesíticas de origen siluriano a plioceno.

#### Metacinabrio ( HgS )

Generalmente se conoce como metacinabrita. Es un sulfuro negro de mercurio con la misma composición química que el cinabrio. Cristaliza en tetrahedros del sistema isométrico, pero a veces es amorfo.

#### Calomel ( Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> )

Es un cloruro mercurioso que se encuentra en Ydra-Yugoeslavia, en Italia y en Almadén, España, como uno de los minerales de menor importancia. Tiene lustre adamantino, fractura concoidea, color blanco ligeramente amarillento o gris. Tiene dureza de 1.0 a 2.0 .

#### Mercurio nativo ( Hg )

Es algo raro. Pequeños glóbulos se encuentran diseminados en el cinabrio o en la roca de la matriz, principalmente en Almadén, España, Idra, Carniola en Yugoeslavia y Monte Amiata en Italia donde hay criaderos de mercurio.

#### Amalgama de plata

Usualmente solo llamada amalgama ( contiene proporciones variables de plata y mercurio ); se ha encontrado en ciertas minas



de Chile y se dice que se presenta en el Palatinado, Alemania, en las minas de mercurio. Está presente también en los minerales de plata y de cobalto en Ontario, Canadá.

### Tetrahedrita

Es realmente una variedad de mineral de cobre, algunas veces es fuente comercial de mercurio ( como en Bosnia, Turquía y en el Palatinado, Alemania ), pero más bién es visto como un mineral raro. Su dureza es de 3.0 y su gravedad específica 7.81; - su fractura es subconcoidea o desigual, de una raspadura negra y posee un lustre metálico.

### Livingstonita ( $HgSb_4S_7$ )

Es un sulfuro de antimonio y mercurio que se presenta en cristales prismáticos de color gris acero en forma maciza columnar. Es el mineral de mercurio primario, en Huitzuco, Guerrero, en donde se ha explotado por largo tiempo. Se encuentra también - mezclado con yeso y azufre en Guadalcázar, San Luis Potosí.

### Barcenita

Es un mineral secundario complejo, derivado de la livingstonita, y se ha encontrado únicamente en Huitzuco. En el siglo pasado fué considerado como una mezcla de óxido de antimonio. - Se presenta en masas de color gris oscuro o casi negro, con raspadura gris ceniza, ligeramente verdosa. Dureza de 5.5 .

### Guadalcazarita

Este mineral es de composición semejante a la metacinabrita, - pero tiene zinc de 2 a 4 % y cantidades mayores de selenio. Se presenta en masas con cinabrio, barita y cuarzo en Guadalcázar San Luis Potosí.

### Terlinguaita ( $\text{Hg}_2\text{ClO}$ )

Se presenta en forma de pequeños cristales de color amarillo - de azufre. Su color se oscurece al contacto con el aire y pasa a verde olivo. Su dureza es de 2 a 3 .

### Eglestonita ( $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$ )

Se encuentra en cristales pequeños de color amarillo parduzco. Su lustre resinoso oscurece rápidamente al exponerse al sol. - Su dureza es de 3 .

### Kleinita

Es un mineral secundario y se encuentra con la terlinguaita. - Es principalmente un cloruro de mercurio y amonio que cristaliza en el sistema hexagonal. El color varía de amarillo a anaranjado que se oscurece a la intemperie. Su dureza es de 3 a 4.

Otros minerales raros de mercurio son: la tlemanita (  $\text{HgSe}$  ), coloradoita (  $\text{HgTe}$  ) y la yodirita, yoduro raro de plata y mercurio encontrado solamente en Chile.

## I.5 USOS.

En el mercado se utiliza en aplicaciones eléctricas, químicas, sanitarias y en industrias como las del papel, tejidos, cueros fabricación de termómetros y espejos, en la industria fotográfica, aplicaciones en medicina. Al nitrato de mercurio se le emplea en la fabricación de sombreros de fieltro, así como en la refinación del petróleo. Sustituye el platino como ánodo, - en la elaboración de álcalis cáusticos usados en la fabricación de la seda artificial así como en amalgamas dentales.

## 2. FUENTES DE EMISION.

El mercurio encontrado en el medio ambiente proviene principalmente de dos fuentes: una de origen natural y otra de origen industrial o tecnológico.

Una fuente de origen natural la constituyen los depósitos minerales de mercurio.

El mercurio tiende a evaporarse; por lo tanto, el aire existente sobre los depósitos minerales naturales de mercurio, generalmente presenta altas concentraciones de este metal.

En áreas no mineralizadas se han encontrado pequeñas cantidades de mercurio en el aire, mientras que comparativamente en el aire existente en el océano, las cantidades de mercurio de origen natural son prácticamente insignificantes.

La lluvia lava al mercurio de la atmósfera; cálculos llevados a cabo en Suecia, indican que el agua de lluvia regresa aproximadamente 0.5 gr de mercurio por acre, que es casi la misma cantidad de mercurio que se acumula por aderezos en las semillas con fines agrícolas. La mayor parte de mercurio que regresa al suelo por causa de la lluvia se deposita en la franja superior de éste y por causa de la lixiviación de las sales solubles de mercurio, éste es transportado hacia las corrientes de agua.

En aguas subterráneas generalmente se presentan cantidades relativamente altas de mercurio, debido a que tienen un mayor contacto con depósitos minerales. Los vapores procedentes de origen volcánico también contribuyen a altas concentraciones na

turales de mercurio en el medio ambiente.

Como resultado de la utilización y explotación del mercurio en la industria, grandes cantidades de este elemento han sido arrojadas de forma directa o indirecta al medio ambiente. Las formas directas de contaminación industrial en el medio ambiente, se pueden prevenir o detener en sus respectivos orígenes a través de la aplicación de sistemas apropiados de abatimiento de la contaminación.

Este tipo de contaminación directa sucede cuando cantidades mínimas de mercurio son arrojadas a ríos y corrientes de agua a través de aguas de desperdicios, o cuando se liberan en el aire cantidades de éste que no es económicamente recuperable en operaciones de manufactura. Los fungicidas y lamicidas se consideran dentro de las formas directas de contaminación ya que se hacen expresamente para ser aplicados en el medio ambiente.

Todos los usos del mercurio dentro de la agricultura son formas directas de contaminación, como el aderezo de semillas, rociadores para follaje, etc. De igual forma, son formas directas de contaminación las aplicaciones industriales de los compuestos del mercurio en lavanderías comerciales para evitar el crecimiento de hongos, en la industria de la pulpa y el papel para suprimir el moho y el crecimiento de bacterias.

Las formas indirectas de contaminación son aquellas formas inadvertidas o accidentales de liberación de mercurio en el medio ambiente, resultantes de su mal uso y de los productos industriales de consumo con contenido de mercurio.

Un ejemplo de formas inadvertidas de contaminación de mercurio

que han sido causa de graves accidentes, como el ocurrido en Irak en 1971 y en Pakistán en 1961, es el uso de fungicidas en las semillas que han sido tratadas para ser sembradas y no consumidas por el hombre. El fungicida en sí, como se mencionó anteriormente es una forma directa de contaminación porque se elabora específicamente para ser aplicado en el medio ambiente. Sin embargo, a través de su aplicación en las semillas, se constituye en una forma indirecta de contaminación para el hombre.

Ya que el mercurio se incorpora a muchos productos de consumo general como pinturas, farmacéuticos, productos de papel, lámparas fluorescentes, baterías de mercurio y muchos otros, el uso de éstos por una gran mayoría de población no advertida de los efectos que causa la disposición indiscriminada de éstos, representa una ruta importante de contaminación ambiental; especialmente en ríos, corrientes y lagos. El contenido total de mercurio existente en los sistemas de drenaje es resultado de todos los usos incidentales del mercurio y de los productos que contienen mercurio, por industrias, hospitales y particulares tales como cosméticos, termómetros que se rompen, amalgamas para relleno de dentaduras, desinfectantes, etc.

Otra fuente importante de contaminación son los humos de vapor de mercurio arrojados al medio ambiente como consecuencia de la fundición del cinabrio para extraer el mercurio metálico. Una pérdida simplemente del orden del 3 %, significa una cantidad aproximadamente de 31 toneladas de mercurio arrojadas hacia la atmósfera en un año.

Aunque no existe suficiente información sobre la cantidad exacta de mercurio arrojado durante el proceso de la quema de pe-

tróleo y combustible hacia el medio ambiente, ésta se considera otra de las fuentes de contaminación. Klein, afirma que en la actualidad, no se puede hacer una evaluación aproximada de las cantidades exactas de mercurio existentes en el medio ambiente. Sin embargo, se calcula que tanto los procesos naturales de erosión y de transporte, así como la acción industrial del hombre, han contribuído en igual medida a la acumulación total de éste. Dichas cantidades se consideran ser 5,000 toneladas de origen natural y 5,000 toneladas de origen industrial arrojadas anualmente.

### 3. CICLO BIOGEOQUIMICO DEL MERCURIO.

Durante millones de años el mercurio ha circulado en la litósfera, hidrósfera y la atmósfera de acuerdo con leyes naturales y en concentraciones consideradas normales, como se indica en la Fig. I. Los metales pesados como el mercurio, circulan en el medio ambiente a través de sus ciclos naturales de las rocas hacia el suelo y sedimentos acuáticos, de aquí a los organismos. Del agua, circula hacia la atmósfera por evaporación y también por consecuencia de la actividad volcánica. Por precipitación en la lluvia, regresa de nuevo al agua y a los suelos.

En los últimos mil años, el hombre ha causado alteraciones en este ciclo natural, aumentando la concentración de mercurio en el medio ambiente, debido a los múltiples usos que le ha dado, distribuyéndolo ampliamente sobre la tierra.

Cada etapa en el ciclo del mercurio requiere de mucho tiempo para llevarse a cabo. Por lo cual, la contaminación de metales pesados en el medio ambiente en comparación con la corta escala de vida en el hombre, se puede decir que es permanente.

Desafortunadamente, se carece de suficiente información para poder hacer una adecuada estimación de este ciclo y de sus efectos en la salud humana, ya que se desconoce la forma ( metálica, inorgánica u orgánica ), en que el mercurio se encuentra en las diferentes etapas del ciclo, o la velocidad de conversión de una a otra forma química en el medio ambiente, con exactitud.

Se han efectuado extensos estudios sobre las concentraciones en la hidrósfera que han incluido áreas de los principales rí-

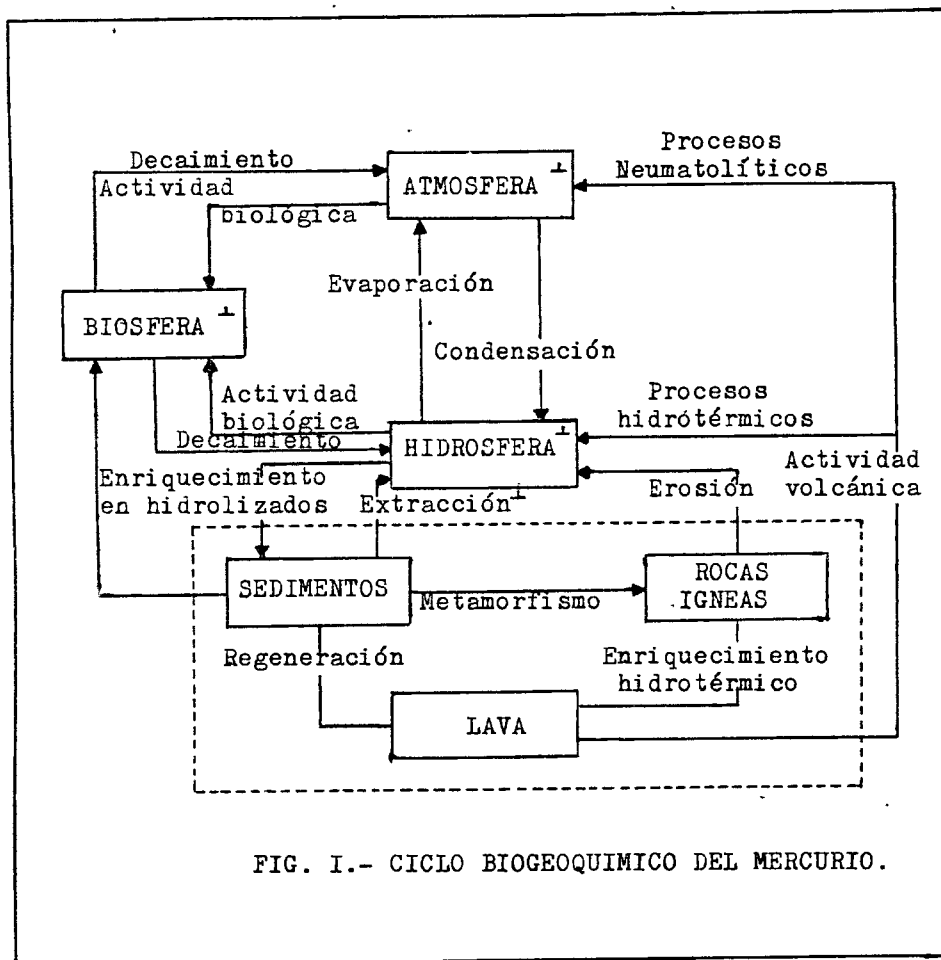


FIG. I.- CICLO BIOGEOQUIMICO DEL MERCURIO.

† Indica los puntos en donde pueden ocurrir alteraciones provocadas por el hombre.



os de Europa Oriental, así como también del Mar Negro, del Mar Azov y en varias partes del mar mediterráneo, del Océano Atlántico y del Océano Indico y las concentraciones encontradas han sido del orden de 0.090 a 2.8 ppb.

En Estados Unidos de América prácticamente no se le había prestado atención a las concentraciones de mercurio en la hidrosfera hasta 1970. Por lo tanto, aquí es muy difícil evaluar las concentraciones naturales o normales de mercurio en el agua. Sin embargo, entre los valores encontrados en algunos ríos considerados exentos de cualquier origen de contaminación industrial son del orden de 3.0 ppb.

En la atmósfera, el mercurio se presenta en forma de vapor y en partículas, sin embargo, la información respectiva en cuanto a concentraciones normales se desconoce en realidad. Pero es razonable suponer que por su alta presión de vapor, el mercurio está presente en toda la atmósfera terrestre simplemente por el ciclo que éste sigue en la naturaleza. Las concentraciones consideradas como naturales en la atmósfera, a veces son muy bajas y requieren de métodos muy sensibles para su determinación.

Al llegar a la biósfera, la concentración es diferente conforme aumenta el nivel trófico de los animales presentes en la cadena alimentaria; la concentración es cada vez mayor, sin embargo, bajo condiciones naturales se considera normal una concentración de 1.0 ppm. En la Fig. 2 se muestran las descargas producidas por el hombre hacia el ciclo biogeoquímico del mercurio.

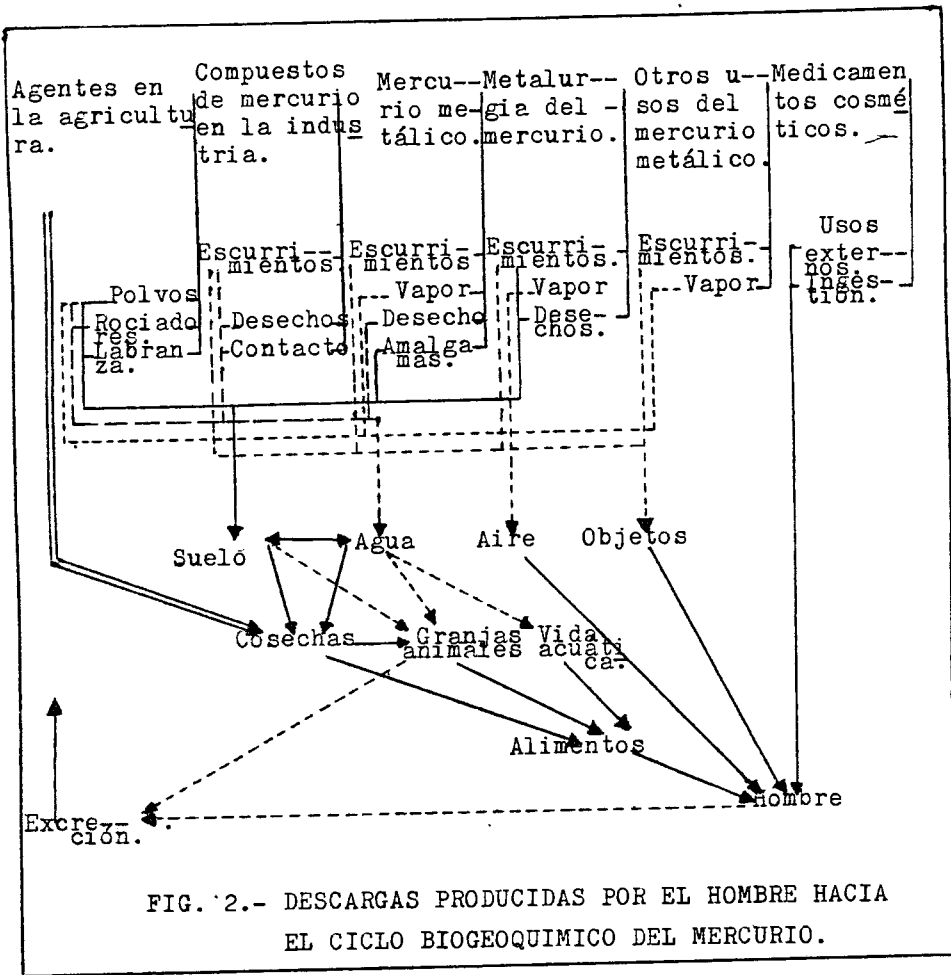


FIG. 2.- DESCARGAS PRODUCIDAS POR EL HOMBRE HACIA EL CICLO BIOGEOQUIMICO DEL MERCURIO.

### 3.I TRANSFORMACION DEL MERCURIO EN EL MEDIO AMBIENTE.

Los principales compuestos de mercurio de uso comercial y que son arrojados hacia el medio ambiente, así como sus fuentes - de origen son los siguientes:

- 1) Mercurio metálico,  $Hg^0$  ( plantas fabricantes de clorálcalis y de instrumentos ).
- 2) Mercurio inorgánico divalente,  $Hg^{2+}$  ( plantas de clorálcalis ).
- 3) Fenil-mercurio,  $C_6H_5-Hg^+$  ( plantas de pintura, de pulpa y - de papel ).
- 4) Metil-mercurio,  $CH_3-Hg^+$  ( agricultura ).
- 5) Metoxi-etil-mercurio,  $CH_3-CH_2-CH_2-Hg^+$  ( agricultura ).

La geoquímica del mercurio metálico e inorgánico incluye numerosas transformaciones e interconversiones. El mercurio generalmente está presente ya sea como complejos húmicos e inorgánicos o como el compuesto estable no ionizado de sulfuro de mercurio ( $-HgS'$ ), el principal componente del cinabrio. Sin embargo, bajo condiciones oxidantes, el sulfuro de mercurio se convierte a sulfato de mercurio ( $HgSO_4$ ), que se disocia mucho más fácilmente liberando mercurio inorgánico en la red de interacciones geoquímicas.

Las condiciones oxidantes también favorecen la conversión del mercurio metálico ( $Hg^0$ ), a mercurio inorgánico, particularmente si existe material como suelo o lluvia, en donde el mercurio inorgánico tiende a unirse firmemente. Los compuestos de mercurio que alcanzan la superficie de la tierra, generalmente se degradan a mercurio metálico y se evaporan bajo condiciones solares. Por otra parte, la mayoría de los compuestos que alcanzan los sedimentos de ríos y lagos, si prevalecen condi--

ciones anóxicas ( por ejemplo, cuando el sulfuro de hidrógeno está presente ), entonces estos compuestos mercuriales serán - convertidos al compuesto insoluble de sulfato mercurico.

Dentro de este esquema general hay que tomar en cuenta los estudios llevados a cabo por Jensen y Jernelöv sobre la metilación del mercurio inorgánico, llevada a cabo por microorganismos o sistemas biológicos capaces de formar metil-mercurio y - dimetil-mercurio en los sedimentos de ríos y lagos bajo condiciones anóxicas; tales transformaciones químicas contribuyen a la liberación del mercurio de los sedimentos hacia el agua, ya que el metil-mercurio tiene menor capacidad de unión que el -- mercurio inorgánico, asimismo, el dimetil-mercurio ( sin carga) es liberado también pudiendo llegar hasta la atmósfera.

El metil y dimetil-mercurio son fácil y rápidamente retenidos por organismos acuáticos tales como los peces. En solución ácida, el dimetil-mercurio es muy inestable, y bajo tal condición este compuesto se puede descomponer a metil-mercurio. Sin embargo, el dimetil-mercurio liberado hacia la atmósfera generalmente se convierte a vapor de mercurio junto con el metano y - etano. La fotólisis del dimetil-mercurio es una reacción que - ha sido estudiada ampliamente siendo utilizada como método clásico por los químicos para obtener radicales metilo y etilo. - En cuanto a las transformaciones químicas del fenil-mercurio y el metoxi-etil-mercurio, que también ocurren, se tiene menos - información.

En la Fig. 3 se presentan los pasos más importantes de interconversiones químicas del mercurio y sus compuestos en la naturaleza. Algunas generalizaciones sobre este diagrama son las siguientes:

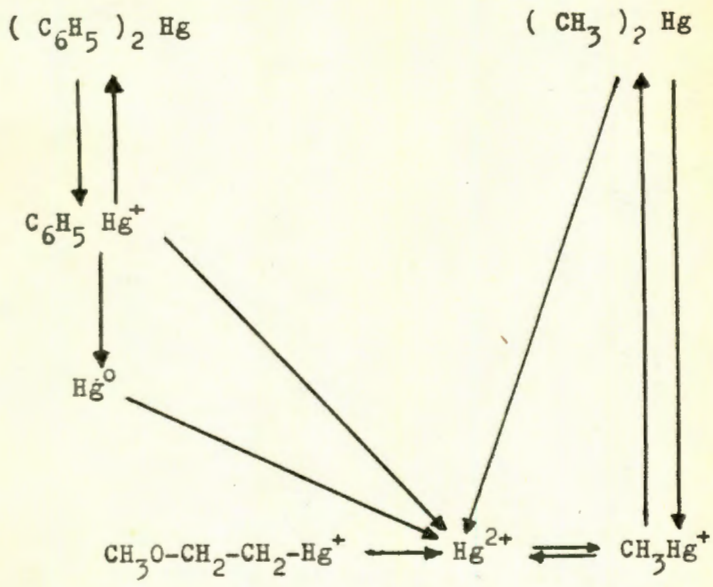


FIG. 3.- CONVERSION DE MERCURIO INORGANICO Y  
 ALGUNOS COMPUESTOS DE MERCURIO A ME  
 TIL Y DIMETIL MERCURIO EN EL MEDIO.

- 1) El mercurio, en cualquier forma química que se presente es potencialmente intercambiable entre las fases de agua, aire y tierra.
- 2) El mercurio, en cualquier forma química que se presente y a partir de cualquier fase, puede ser retenido por los animales sobre todo acuáticos en forma de metil-mercurio y dimetil-mercurio.
- 3) En un sistema acuático, el metil-mercurio se puede formar directamente a partir de mercurio inorgánico (  $Hg^{+2}$  ) bajo condiciones anóxicas.
- 4) Bajo condiciones anóxicas permanentes, el mercurio tiende a acumularse en el fondo de los sedimentos, ya sea como sulfuro de mercurio o mercurio metálico y entonces la cantidad de metil y dimetil-mercurio que se forma es más baja.
- 5) El metil y dimetil-mercurio pueden formarse indirectamente a partir de sulfuro de mercurio o de mercurio metálico en la presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes.
- 6) Las condiciones alcalinas en un ecosistema acuático favorecen la liberación del mercurio vía dimetil-mercurio.

### 3.2 METILACION DEL MERCURIO EN SEDIMENTOS ACUATICOS.

En 1967 Jensen y Jernelöv demostraron que el mercurio inorgánico podía ser metilado en los sedimentos contenidos en acuarios de agua dulce para formar metil y dimetil-mercurio.

En extractos celulares y células vivas de Metanobacterium omelianskii se ha demostrado que ocurre una transferencia enzimática de grupos metilo, para unirse con el mercurio inorgánico a partir de la metil cobalamina (  $CH_3-I_2$  ) en condiciones anóxicas. Lander, en 1971, describió la metilación enzimática del

mercurio unido a la homocisteína o cisteína como una síntesis equivocada de la metionina en Neurospora sp y en el mismo estudio se obtuvo una buena correlación entre la resistencia a la alta concentración de mercurio en el substrato y la capacidad del organismo para metilar mercurio.

Se han hecho suposiciones de que el mercurio al ser metilado - por los organismos representa una forma de desintoxicación y - que los microorganismos no buscan al mercurio, sino que cuando éste se encuentra presente en sus alimentos en forma de partículas o de substancias orgánicas disueltas, éstos se ocupan de él, convirtiéndolo químicamente a metil-mercurio.

La capacidad para metilar mercurio no parece estar restringida a un pequeño grupo de microorganismos. Organismos de muy diferentes grupos, como bacterias aeróbicas y anaeróbicas, así como hongos, se han identificado como capaces de metilar el mercurio, y se ha podido concluir de todos estos estudios, que la velocidad de metilación en el sedimento vá en correlación con la actividad microbiológica de los microorganismos presentes.

Los factores que influyen sobre la velocidad de metilación son la temperatura, el pH y el contenido de nutrientes en el substrato.

La velocidad de metilación aumenta, al aumentar la temperatura. Esto significa que la velocidad de metilación se duplica cada vez que la temperatura aumenta en 10 ° C.

Asimismo, la velocidad de metilación depende también del pH. A mayor pH, se forma dimetil-mercurio y a menor pH, metil-mercurio.

En cuanto a la influencia de los nutrientes sobre la velocidad de metilación del mercurio, a mayor cantidad de éstos, aumenta la velocidad de metilación; y a menor cantidad de nutrientes, - más baja la velocidad.

El resultado de la metilación biológica puede ser metil y dimetil-mercurio.

Cuando se forma metil-mercurio, éste es liberado en el agua, y debido a su gran estabilidad y atracción para unirse a las proteínas, éste se acumula en los organismos como algas, peces y otros.

Cuando se forma dimetil-mercurio, éste tiene una tendencia a evaporarse y por lo tanto, a moverse con burbujas de gas en el agua hacia la superficie, liberándose hasta llegar a la atmósfera.

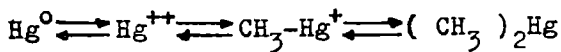
Una temperatura de 94 ° C favorece su volatilización debido a su bajo punto de ebullición. Esto contribuye a que el dimetil-mercurio pase menos tiempo en el agua y no se acumule en los - organismos.

Se han hecho también experimentos sobre la influencia del oxígeno sobre la velocidad de metilación del mercurio, y se ha demostrado que la formación de metil-mercurio y su consiguiente acumulación en organismos como en los peces es mayor cuando la concentración de oxígeno en el medio es baja.

Cuando se encuentra presente el mercurio en forma metálica y - iónica, la reacción de oxidación que ocurre comunmente en el agua dulce es la siguiente:

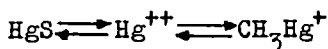


# BIBLIOTECA CENTRAL



Existe una forma especial de mercurio divalente, el sulfuro de mercurio, que tiene que ser oxidado antes de que ocurra la metilación; el sulfuro de mercurio no actúa igual que el mercurio metálico. El sulfuro de mercurio tiene muy baja solubilidad en el agua.

Para que el mercurio divalente esté listo para la metilación, tiene que ocurrir una oxidación del grupo sulfuro a sulfato. - Este es un proceso químico-biológico; ya sea que tengamos mercurio metálico o sulfuro de mercurio, la metilación biológica se lleva a cabo en dos pasos:



Sin embargo, la velocidad de metilación es más rápida cuando se tiene mercurio elemental.

Respecto a la actividad microbológica, Tonumura, Kanzaki y Furukawa, aislaron una cepa de bacterias Pseudomonas, cuyo crecimiento era inhibido solo a concentraciones de mercurio mil veces mayores que aquella concentración que inhibía el crecimiento de Escherichia Coli y de Penicillium aeruginosa.

La inhibición del crecimiento se observó a una concentración de 450 ppm de cloruro mercúrico; a 120 ppm de acetato de fenilmercurio y 20 ppm de fosfato de etil-mercurio.

Las células que crecían en la presencia de acetato de fenilmercurio, adherían el material a la superficie de la célula y después reaccionaban de tal forma que causaban la evaporación

del mercurio. El organismo es capaz de descomponer el acetato de fenil-mercurio, el fosfato de etil-mercurio y el cloruro de metil-mercurio para formar mercurio metálico, benceno, etano y metano, que fueron identificados por cromatografía de gases durante la descomposición de los respectivos compuestos de mercurio.

Además del papel de los sistemas microbiológicos en la circulación del mercurio en la biósfera, existen sistemas microbiológicos en la flora intestinal de las aves y mamíferos que pueden estar involucrados en el metabolismo de los compuestos de mercurio.

Según Kurman, las gallinas convierten una baja proporción de compuestos de mercurio como hidróxido de fenil-mercurio, hidróxido de metoxi-etil-mercurio y nitrito de mercurio a metil-mercurio que aparece en los órganos de las gallinas y en los huevos. En la actualidad no se ha establecido bien si el proceso de metilación puede ocurrir en los mamíferos. Sin embargo, los sistemas microbiológicos en los mamíferos, parecen estar involucrados en el metabolismo del metil-mercurio.

### 3.3 CADENAS ALIMENTARIAS.

Los organismos vivos en una comunidad acuática representan un conjunto de grupos, que de acuerdo con la utilización de los materiales alimenticios, se clasifican dentro de un determinado nivel trófico.

El tamaño de la comunidad acuática depende de los materiales alimenticios disponibles y de su transporte a través de los di-

ferentes grupos.

Las sustancias básicas nutricionales son los materiales inorgánicos y orgánicos disueltos.

El fitoplancton y las plantas superiores son los principales organismos para llevar a cabo la conversión de éstos materiales básicos en sustancias asimilables por los demás organismos. Por lo tanto, a éstos se les denomina productos primarios del sistema, ya que los demás organismos dependen de éstos para su existencia.

Aquellos organismos que se alimentan de las plantas como el zooplancton, insectos, caracoles y pequeños peces, se denominan consumidores primarios. Los consumidores secundarios se alimentan de los consumidores primarios y éstos están representados por los grandes peces como la trucha, el pez lucio, el salmón y otros.

Cada organismo dentro de la comunidad acuática, ya sea por causa de muerte o por descomposición, contribuye directamente a aumentar la cantidad de material disuelto que puede ser consumido como alimento por otros organismos. Los microorganismos son los responsables de la degradación de materiales orgánicos y de la liberación de materiales disueltos para su utilización.

En la Fig. 4 se representa el flujo de materiales a través de una red alimentaria acuática.

Aunque el mercurio no se considera como un material esencial para los organismos, éste es incorporado en su cuerpo simplemente por estar presente en el agua.

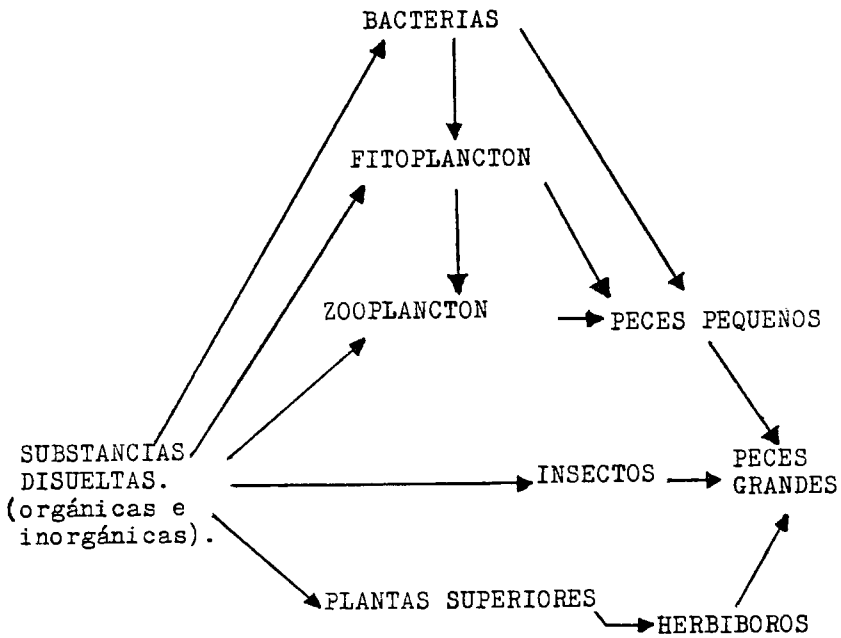


FIG. 4.- FLUJO DE MATERIALES A TRAVES DE UNA RED ALIMENTARIA ACUATICA.

Jensen y Jernelöv, han demostrado que gran parte de los desechos orgánicos e inorgánicos del mercurio procedentes de afluentes industriales son convertidos a metil y dimetil-mercurio por microorganismos anaeróbicos, como se indicó anteriormente. El metil-mercurio siendo soluble en el agua, es fácilmente incorporable a los tejidos del cuerpo de los organismos en el medio ambiente acuático y después en el de los organismos depredadores terrestres, como el hombre.

El metil-mercurio tiende a acumularse en los tejidos vivos en concentraciones que pueden ser extremadamente tóxicas.

La concentración del mercurio en los organismos vivos puede ocurrir a través de la cadena alimentaria o por asimilación directa del medio ambiente. En cualquier caso, cuando el mercurio se introduce en una cadena alimentaria, se vuelve disponible para todos los organismos de la cadena.

El mercurio en el medio ambiente acuático tiene efectos muy graves en los productos primarios; pero aún no se ha podido llegar a un acuerdo en los niveles que son tóxicos. Los estudios de North y Clendenning, indican que 100 ppb de cloruro de mercurio causó un 50 % de inactivación fotosintética en la especie Macrocyctis Pyrifera ( alga marina gigante ), durante una exposición de 4 días. Y una concentración de 500 ppb causó un 15 % de decaimiento en la actividad fotosintética en un solo día y completa desactivación en 4 días.

Ukeless, indica que 0.6 ppb de fosfato de etil-mercurio es el límite de concentración que inhibe al fitoplancton marino, y que 60 ppb es una concentración letal para todas las especies marinas. Borrows y Combs concluyeron que el fosfato de etil-

mercurio era un algicida efectivo a 1000 ppb.

Estos estudios de la acumulación de mercurio ilustran un importante principio ecológico. Los organismos acuáticos y el hombre, concentran el mercurio en sus organismos cuando la velocidad de ingestión excede la velocidad de eliminación. El resultado de esto provoca una acumulación con el tiempo hasta el grado de que el mercurio acumulado se vuelve tóxico y finalmente letal.

Rucker y Amend, estudiaron la acumulación en peces exponiendo a la especie salmo gairdneri ( trucha de río ), durante una hora al día a concentraciones no letales de fosfato de etil-mercurio. Después de 10 días se sacrificaron varios peces y se analizaron sus tejidos para ver el contenido de mercurio.

Los resultados de dichos estudios fueron los siguientes:

<u>Tejido</u>	<u>Mercurio</u> ( ppb )
sangre	22,800
riñón	17,300
hígado	16,700
cerebro	10,100
gónadas	4,100
músculo	4,000

Los peces que no se sacrificaron se colocaron en agua libre de mercurio.

Los autores encontraron después de un período de 45 semanas -- que el mercurio había sido eliminado de los tejidos a excep--

ión del hígado y del riñón, donde las concentraciones se estabilizaron en 1,800 y 12,300 ppb respectivamente.

En estudios efectuados en peces por Jernelöv y Lann, se planteó la siguiente pregunta: ¿ Qué tanto de la cantidad encontrada de metil-mercurio en los peces se origina del alimento que ingieren, o del agua que los rodea ?. Parece ser que la acumulación de mercurio a través de una cadena alimentaria causa una concentración básica en los peces depredadores, la cual es de la misma magnitud que aquélla de su presa, y además, a ese " nivel básico " de mercurio, ellos incorporan otra cantidad - del agua, por acumulación directa.

Hamilton ha demostrado que los niveles de mercurio en organismos que se alimentan de peces, aumenta a cada nivel trófico de la cadena alimentaria generalizada. En la Fig. 5 se ilustra el cuadro generalizado de la cadena alimentaria.

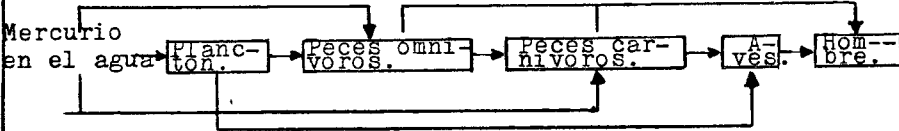
Hacer un análisis crítico de las cadenas alimentarias y el papel biológico que desempeñan en la dinámica del mercurio, es muy complicado, debido al gran número de compuestos de este metal que existen en el medio ambiente y a la capacidad de éstos de transformarse en otros compuestos de mercurio bajo condiciones apropiadas.

Hartung afirma que los factores básicos que son capaces de causar la concentración de un tóxico en una cadena alimentaria -- son:

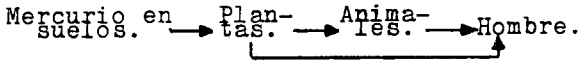
I) Absorción y eficiencia de absorción.

Contribuyen a la ingestión de tóxicos a través de los alimentos y a la carga total de concentración de éstos en el organismo.

HIDROSFERA-BIOSFERA



PEDOSFERA-BIOSFERA



ATMOSFERA-BIOSFERA

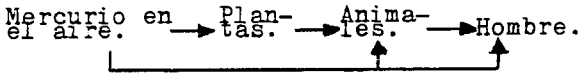


FIG. 5.- CUADRO GENERALIZADO DE LA CADENA ALIMENTARIA.



## 2) Factor de concentración.

Es la relación entre el grado de concentración total de tóxicos en el organismo, respecto a la cantidad de tóxicos ingeridos a través de los alimentos.

## 3) Vida media.

Es la descripción empírica derivada de la velocidad de excreción y metabolismo de un tóxico en el organismo.

El concepto de vida media biológica, significa el tiempo requerido para eliminar la mitad del compuesto del organismo.

## 4) Estructura de la comunidad ecológica.

Identificación de las cadenas alimentarias y del grado de dependencia entre los diferentes niveles tróficos.

Otra teoría sugiere que el metil-mercurio y las bacterias que lo producen, son consumidos por organismos bentónicos, los que a su vez, son ingeridos por los peces del fondo, siendo éstos a su vez presa de animales piscívoros. El mecanismo de acumulación de mercurio no está muy claro, pero es obviamente, de acuerdo con Hamilton una función de una o más de las siguientes causas:

La velocidad metabólica de los peces, las diferencias en la selección de alimentos conforme madura el pez y diferencias en la superficie epitelial de éste.

De acuerdo con D'Itri, existe la posibilidad de que este mecanismo de acumulación de mercurio sea una compleja combinación de todos estos parámetros.

Los peces pueden clasificarse de acuerdo a su capacidad para almacenar mercurio. En la categoría I están los peces que acumulan las cantidades más altas de mercurio. Estos son generalmente depredadores e incluyen entre otros al pez lucio y a la

lobina.

En la categoría II se incluye al pez de agua dulce, que contiene menos mercurio que los peces de la categoría I.

Finalmente los peces catalogados en la categoría III; generalmente tienen una menor tendencia a acumular mercurio y éstos son los que se alimentan en el fondo del mar.

Hasta ahora no hay datos precisos sobre el efecto del calor en el problema del mercurio en el medio ambiente.

Debido a que todos los procesos ecológicos son hasta cierto punto controlados térmicamente, el hecho de introducir agua caliente en un ecosistema acuático, puede llegar a tener efectos de gran alcance en cuanto al problema ambiental del mercurio.

A pesar de que no hay datos para predecir el efecto de un aumento de temperatura del agua sobre la velocidad a la cual el mercurio y el metil-mercurio son biológicamente asimilados por los organismos acuáticos, las evidencias observadas hasta ahora son las siguientes:

1.- La temperatura afecta directamente la fisiología de todos los organismos acuáticos; y este efecto, se manifiesta generalmente a través del aumento en la velocidad del metabolismo. Esta velocidad más alta del metabolismo puede también acelerar la velocidad a la cual los organismos acuáticos acumulan mercurio y compuestos organo-mercuriales.

2.- El agua caliente no solo puede estimular el crecimiento primario del alimento de los peces, sino que además puede extender la duración de las actividades alimenticias durante los meses fríos. Ya que los niveles de metil-mercurio en los peces

van en relación directa con el tamaño del pez, es de esperarse niveles más altos de mercurio en esos peces.

3.- El aumento de temperatura en el agua estimula el crecimiento de las bacterias. Por lo tanto, si la metilación biológica de mercurio está en función de la concentración de bacterias - se deben esperar mayores niveles de metil-mercurio en organismos bénticos que se alimenten de bacterias.

4.- Las interconversiones químicas de varias formas de mercurio y del ión mercúrico son favorecidos a altas temperaturas.- Por lo tanto, el ión mercúrico requerido para la metilación -- biológica será más fácilmente proporcionado.

5.- Todas las formas de mercurio, especialmente de metil-mercurio, son muy solubles a altas temperaturas y por lo tanto, son más fácilmente presentadas para los organismos acuáticos.

Por lo tanto, se requieren de estudios científicos para poder determinar los efectos de la introducción de calor en un ecosistema acuático sobre la velocidad a la cual los organismos - en el agua acumulan mercurio y se ven afectados por éste y especialmente por compuestos organo-mercuriales.

#### 4. PRINCIPALES CASOS DE CONTAMINACION POR MERCURIO EN EL MUNDO.

De los casos de contaminación ocurridos en el mundo debido al mal uso y descuidado manejo de compuestos organo-mercuriales, el que mayor número de víctimas humanas ha causado, fué el acontecido en Irak a fines de 1971.

Varios casos de envenenamiento se han dado en otros países como Pakistán y Guatemala, debido a la ingestión de harina de trigo y semillas tratadas con compuestos organo-mercuriales.

En cuanto a la contaminación por ingestión de alimentos, está el caso de la Bahía de Minamata, que fué el primer indicio de que el metil-mercurio representaba un peligro para la salud humana.

Existe otro caso muy importante en el que no ha habido víctimas humanas, pero sí un gran número de animales, aves en particular, en Estocolmo, Suecia.

Otro de los problemas causado por el mercurio en alimentos ha sido en el atún y en el pez espada que ha afectado a los Estados Unidos y Canadá principalmente.

##### 4.I Irak

Tres casos de contaminación por mercurio han ocurrido en Irak. El primero en 1956, otro en 1960 y el más grave habiendo causado el envenenamiento de 6,530 personas a fines de 1971. Además

de los 6,530 casos de envenenamiento registrados en los hospitales de provincia en el país, se reportaron 459 muertos.

Las causas de estas epidemias fueron semillas de trigo tratadas con un fungicida de un alto contenido en metil-mercurio. - El trigo tratado había sido importado de México en donde se trataron a las semillas con este compuesto. Las semillas eran para siembra y no para elaborar pan directamente. Por este motivo fueron pintadas con un colorante rosa como advertencia. - Sin embargo, los labriegos ignorantes del peligro que implicaba el manejo inadecuado de dichas semillas y faltos de información por parte de las autoridades, elaboraron su pan directamente con ellas. Fueron más de 60,000 toneladas métricas de semillas de trigo repartidas en las provincias de Irak.

El contenido de mercurio en las semillas fué analizado por cromatografía de gases, siendo de 3.7 a 14.9 mg/gr. Conteniendo una sola muestra, 30.6 mg/gr.

Además de metil-mercurio, también se detectó la presencia de otros compuestos en menor cantidad como fenil-mercurio, etil y dimetil-mercurio.

Se tomaron varios cientos de muestras de sangre y pelo, así como de tejidos obtenidos de autopsias. En todas estas muestras el compuesto predominante fué metil-mercurio.

Muestras de pacientes a los que se les tomó pelo con una longitud hasta de 40 cm y el cual fué analizado por segmentos, permitió una clara observación de las diferentes concentraciones del metil-mercurio antes y después de la epidemia. Por medio de dichas muestras se intentó obtener el dato del tiempo en --

que ocurrió la exposición, su duración y las formas químicas - de mercurio presentes.

Todas las evidencias de los resultados demuestran que la epidemia fué causada por compuestos de metil-mercurio.

El mercurio en las semillas tratadas puede entrar al organismo como resultado de la ingestión oral, por inhalación o por contacto de la piel.

La ingestión oral pudo haber incluido:

- a) Pan preparado con semillas de trigo y cebada tratadas.
- b) Ingestión de carne o de cualquier otro producto animal al - que se le hubiese alimentado con semillas de trigo o cebada -- tratadas con mercurio.
- c) Por ingestión de vegetales que hubieran crecido en suelo -- contaminado con mercurio, o que hubieran sido almacenados en - sacos que hubieran contenido los granos tratados.
- d) Por ingestión de aves alimentadas de esas semillas en el -- campo..
- e) Por peces capturados en ríos, canales y lagos en donde los granos tratados hubiesen sido arrojados por los labriegos.
- f) En los recién nacidos; una causa muy importante pudo haber sido la transmisión del compuesto de mercurio en la leche ma-- terna.

De igual forma, la inhalación y el contacto con la piel pudieron haber sido factores muy importantes que contaminaran a las personas, como por ejemplo, a través de los polvos que se sueltan a la hora de la molienda de las semillas.

Todos los casos de contaminación ocurrieron en familias que ingirieron pan preparado en su propia casa, siendo casi todas familias rurales.

48 % hombres y 52 % mujeres de todas las edades fueron afectadas. Niños menores de un año y gente anciana.

La severidad de los síntomas y manifestaciones clínicas eran dependientes de la cantidad de pan consumido. Aquellos que lo ingirieron por un corto período de tiempo presentaban parestesia. Los que ingirieron pan por un largo período de tiempo presentaban manifestaciones tales como: dificultad al moverse, -- falta de coordinación en los movimientos, constricción visual, disartria, etc.

Los efectos del metil-mercurio se hacen detectables en pacientes con una acumulación de 25 a 40 mg de mercurio en el orga--nismo. Con esta concentración existe la probabilidad de que -- uno de cada veinte individuos, presente síntomas de parestesía.

La cantidad de mercurio se estimó en pacientes con un peso a--proximado de 51 kg. Esta cantidad es muy importante ya que sirve como guía para saber el grado de peligrosidad de la inges--tión de compuestos de metil-mercurio en la dieta.

A continuación se exponen las conclusiones a las que se llegaron en este trabajo:

- 1) El metil-mercurio fué el agente causante de la epidemia.
- 2) La concentración de metil-mercurio en la sangre es el mejor indicador de la concentración total de mercurio en el organismo.
- 3) La medición de la concentración de metil-mercurio en segmen

tos consecutivos de pelo, es la mejor forma de recapitular la historia de la exposición.

- 4) La velocidad a la cual el mercurio se elimina de la sangre varía de acuerdo con cada individuo.
- 5) El metil-mercurio se transfiere a través de la leche materna en concentraciones que igualan al 3 % la concentración en la sangre. Esta cantidad puede causar concentraciones peligrosas en el bebé que se está alimentando con leche materna, sobre todo si la concentración de mercurio en la sangre de la madre es alta.
- 6) El período de tiempo en el que los síntomas de envenenamiento por metil-mercurio se hacen evidentes, depende de la concentración total del mercurio en el organismo. Pero el síntoma -- que generalmente se presenta primero es parestesia o parálisis del organismo, seguida por ataxia, disartria y defectos de audición conforme la concentración es mayor.
- 7) Alguna recuperación funcional ocurre después de 2 a 3 meses que cesó la ingestión de mercurio.
- 8) Las mediciones electrofisiológicas no proporcionan un medio específicamente sensible para detectar el envenenamiento por metil-mercurio. Más bien este tipo de mediciones sirven para identificar la naturaleza y localización de la lesión en el sistema nervioso.

Este estudio sigue en proceso de investigación, ya que incógnitas como: la velocidad y el grado de recuperación después del envenenamiento por metil-mercurio, el destino metabólico del mercurio en el organismo humano y la reacción a este tipo de compuestos, quedan aún por aclararse.



## 4.2 Japón: Minamata y Niigata

El mundo comenzó a preocuparse realmente del problema de la toxicidad de este metal después del descubrimiento de una misteriosa alteración neurológica, como se le denominó al principio por desconocer las causas de su origen y que afectó a una serie de gentes, habitantes de la Bahía de Minamata en Japón.

La industria principal de la comunidad la constituye una fábrica de fertilizantes, la compañía Shin-Nihon Chisso Hiryo. En 1949 esta fábrica comenzó a producir cloruro de vinilo y acetaldéhidó por medio de la conversión catalítica del acetileno, utilizando sulfato de mercurio como catalizador. Como resultado de estas operaciones, los catalizadores fueron metilados en una reacción secundaria formando cloruro de metil-mercurio altamente tóxico, el cual fué descargado a través de las aguas de desecho hacia la corriente de la Bahía de Minamata.

El metil-mercurio presente en la bahía comenzó a contaminar a los peces y crustáceos de allí. Ya que la Bahía de Minamata -- provee el alimento del mar a muchas familias que viven a lo largo de sus playas, un número relativamente grande de gente -- fué gradualmente envenenada.

En 1956, fué reportado un paciente con padecimientos y síntomas neurológicos de causa desconocida. Se llevó a cabo una supervisión general del distrito de Minamata, donde el paciente residía, y descubrieron una serie de pacientes más, en el mismo estado. Por registros médicos y con el testimonio de los habitantes, se descubrió que esta enfermedad había atacado ya a muchas personas desde 1953.

La gente temerosa de la desconocida enfermedad creía que era contagiosa como una epidemia y tenía miedo de divulgarla; por tal motivo los pacientes eran secretamente hospitalizados en cuarteles municipales, aislados especialmente para enfermedades contagiosas. Los médicos que llevaban a cabo la investigación aún sin saber las causas de la enfermedad, reportaron como diagnóstico encefalitis típica y apoplejía cerebral o pérdida súbita del sentido.

En Septiembre de 1956, un grupo de investigadores de la Universidad de Kumamotó comenzó a estudiar la enfermedad. En el reporte elaborado, se indicó que esta perturbación, no se trataba de una enfermedad contagiosa sino de una intoxicación provocada por la ingestión de productos marinos tomados de la Bahía de Minamata.

A fines de 1958, Takeuchi había caracterizado ya los rasgos patológicos principales de la enfermedad. Y los encontró idénticos a los síntomas de intoxicación por compuestos organo-mercuriales reportados en la bibliografía científica existente.

En 1959, dos años y medio después de que había comenzado la investigación, el agente causante fué identificado como un compuesto organo-mercurial. La investigación posterior estableció que el sulfuro de metil-mercurio y el cloruro de metil-mercurio estaban presentes en los peces y moluscos de la Bahía de Minamata. Estos compuestos produjeron síntomas idénticos en animales de experimentación.

El origen de los compuestos de metil-mercurio fué determinado como ser proveniente de la fábrica de fertilizantes Chisso.

Finalmente, en 1964, once años después de que el primer caso - fué diagnosticado, concluyeron los investigadores que durante la conversi3n catalítica del acetileno a cloruro de vinilo, -- parte del catalizador de cloruro de mercurio utilizado era con vertido a un compuesto de metil-mercurio por una reacci3n desconocida. Este compuesto era transportado a la Bahía de Minama ta en el efluente drenaje de la fábrica. Consecuentemente, el compuesto de metil-mercurio era concentrado biológicamente por los peces y moluscos de la bahía, y era además traspasado a la gente del área cuando se alimentaban de éstos. Desde la inspecci3n de la enfermedad en 1953 hasta 1971, fueron reportados - 121 casos de enfermedad con 46 muertes y en Diciembre de ese - aña, 47 víctimas fueron oficialmente registradas.

Goldwater, respecto a este caso de contaminaci3n afirma que aparentemente dos factores tuvieron que ver en el problema: La corriente ya en sí contaminada, que provenía de la fábrica Chisso, con contenido de metil-mercurio, y el mercurio elemental de la corriente misma, que fué a su vez metilado por micro organismos presentes en el lodo en la parte más profunda de la bahía. Esta conversi3n fué nutrida por el enriquecimiento del agua con altas concentraciones de mercurio y los contaminantes orgánicos que promovieron el crecimiento de bacterias metilantes. El resultado fué la acumulaci3n de metil-mercurio en los peces en concentraciones hasta de 50 ppm, que representa 100 - veces más la cantidad de concentraci3n de mercurio que actualmente es admitida en los Estados Unidos y Canadá.

El efecto tóxico de los peces en las familias, fué además complementado por el hecho de que las dietas de éstas consistían en gran parte de pescado que obtenían de la bahía y pudieron -

haber estado deficientes en otros nutrientes esenciales. Se sabe que las deficiencias dietéticas agravan los efectos adversos de los agentes tóxicos.

El mismo problema se comenzó a dar en 1965 en Niigata, otra de las islas de Honshu, al sur de Japón. Así como en Minamata, casi todas las víctimas de Niigata vivían cerca de una fuente de agua, el Río Agano, y además eran consumidores de pescado local. Basados en la experiencia de Minamata, los investigadores encontraron una alta concentración de compuestos de mercurio en los peces y crustáceos del Río Agano. En este caso, el agente responsable era una fábrica de sustancias químicas, la planta Kanose de Showa Denko, localizada aproximadamente 60 Kilómetros hacia arriba de la corriente del río.

Los síntomas de la enfermedad de Niigata al igual que la de Minamata se caracterizaron en las personas por: constricción del campo visual, ataxia incluyendo perturbaciones al hablar y al caminar, dificultad para oír, etc. El primer caso de la enfermedad había sido determinado en Agosto de 1964. Para Enero de 1972, 102 pacientes, incluso 7 muertos, habían sido confirmados. En 1966, el gobierno japonés finalmente ordenó la inspección de todas las operaciones manufactureras que utilizaran catalizadores de mercurio, para que fueran vigilados constantemente los niveles de mercurio en el agua, así como en los alrededores de la fábrica.

Sin embargo, en 1970, niveles de mercurio hasta de 9,300 ppm fueron encontrados en los sedimentos de los ríos Jintsu y Kumano, de la jurisdicción de Toyama. Estos niveles de mercurio eran aproximadamente un 50 % más altos que aquellos encontrados en Niigata. Estos fueron atribuidos a un efluente de una compa

ñía farmacéutica en el río Kumano.

#### 4.3 Estocolmo, Suecia

En contraste con el problema del Japón que resultó de la metilación inadvertida del mercurio, el problema en Suecia resultó del uso de compuestos alquilo-mercuriales en pesticidas.

En Suecia, no se reportaron casos de muertes humanas, salvo -- ciertos casos de intoxicación por consecuencia de la elaboración de fórmulas para el aderezo de semillas. Las fórmulas para el tratamiento de semillas contienen aproximadamente 1.5 % de mercurio.

El uso de mercurio para tratar semillas de cereal comenzó en 1920 y fué utilizado rutinariamente hasta 1930. Diversas especies de Fusarium, Helminthosporium, Ustilago y Septoria son algunos de los organismos parásitos que les producen enfermedades a los cereales y el mercurio se ha utilizado para controlar esas enfermedades.

El polvo organo-mercurial con acetato de metil-mercurio y silicato de metoxi-etil-mercurio como ingredientes activos fué introducido con mayor frecuencia en el mercado para el aderezo de las semillas de cereal. Subsecuentemente, las preparaciones líquidas para las semillas, que contenían compuestos alquilo-mercuriales, principalmente metilo-mercuriales y, en cierto -- grado, etilo-mercuriales, fueron introducidas en 1940. Estos -- no solo mostraron ser más efectivos debido a su aumentada toxi

cidad, sino que fueron mucho más fáciles de ser aplicados. Además de las aplicaciones en las semillas, los compuestos organo mercuriales fueron también utilizados para las raíces de las cosechas y tratamiento del suelo, así como para rociadores de hojas vegetales y ciertas frutas.

Respecto a la utilización de compuestos de mercurio para rociar las hojas de algunos vegetales, Johnels afirma que al hacer una aplicación foliar del compuesto, sucede una transmutación del compuesto hacia otras partes de la planta; sin embargo, dice que este compuesto mercurial no es capaz de producir altos niveles de contaminación en el grano ya cosechado.

A fines de 1940 y principios de 1950, naturalistas como Rosenberg, empezaron a notar una disminución de la población de ciertos pájaros comedores de semillas, tales como el gorrión y el pájaro del estío. En ese mismo año, al llegar el invierno, Rosenberg observó que en los nidos había huevos, pero las crías no salían del cascarón.

La reproducción de muchas aves en Suecia se ha visto seriamente afectada y reducida en número. Esto se ha comprobado tanto en el campo como en el laboratorio por Tejning, en 1967, quien encontró una notable reducción en la producción y en la apertura de los huevos de gallina a las que se les había alimentado la mitad de su dieta, únicamente con semillas que ya habían sido tratadas con compuestos de mercurio. Las aves tendían a poner sus huevos fuera del nido. Borg, en 1969, encontró que cuando se alimentaban a faisanes con semillas tratadas por un período de 9 días, no había rotura de los huevos.

Observaciones posteriores indicaron que aves depredadoras de las aves comedoras de semillas como el halcón y otras, empezaron a disminuir notablemente en su población. Se efectuaron -- los análisis correspondientes con los animales muertos, y se -- encontró que considerables cantidades de mercurio estaban presentes en los tejidos de las aves comedoras de semillas, así -- como en sus respectivos depredadores. Los residuos de mercurio han sido encontrados principalmente acumulados en el hígado y en los riñones de las aves. Con aves alimentadas experimentalmente con una dieta a base de semillas aderezadas con mercurio se encontró, cuando se les dió muerte para examinarlas, que habían acumulado de 30 a 130 ppm en los faisanes, de 70 a 115 -- ppm en la corneja y de 50 a 200 ppm en la urraca. El nivel en los músculos del faisán iba de 20 a 45 ppm; residuos de 30 ppm o más en las aves indica un estado crítico de exposición y quizá ya pueda significar hasta la muerte misma. Los niveles normales se consideran no sobrepasar el límite de 1 ppm.

Posteriormente se hicieron estudios con peces y animales marinos, como la foca. Respecto a esta última, se hicieron estudios en Pusa hispida saimensis, de cuya especie quedan únicamente 250 individuos. Una de ellas fué encontrada en el lago Saimaa, en Finlandia, enferma y atáxica. Cuando se le examinó, se encontró que contenía 197 ppm en sus músculos y 210 ppm en el hígado. Sin embargo, los niveles de mercurio en los peces de la localidad eran bajos.

Tillander, asegura que las pruebas han demostrado que esta especie de foca desaloja el mercurio a una velocidad mucho más lenta que cualquier otro mamífero.

Con esta pérdida tan lenta, cualquier nivel de mercurio por bajo que sea en la dieta, puede causar una seria acumulación.

En 1966, 0.5 ppm de mercurio fué la cantidad propuesta por el Instituto Nacional de Salud Pública en Suecia, como el nivel de seguridad para el mercurio en los peces de agua dulce. La cifra 0.5 ppm fué establecida porque era 100 veces menor que el nivel reportado de 50 ppm encontrado en Minamata, Japón.

Poco tiempo después, se encontró que la mayoría de los peces en el lago Vänern tenían un rango de 0.5 ppm de mercurio. Consecuentemente, en 1967, el nivel de seguridad aumentó a 1 ppm en Suecia. Esto trajo como consecuencia la prohibición por completo de la pesca en ciertas áreas contaminadas, mientras que en otras áreas se permitió pescar si los peces tenían mercurio en menos de 1 ppm. Además de esto, el Instituto Nacional de Salud Pública recomendó que no se comiera pescado más de una vez por semana.

En 1967, había datos que aseguraban la acumulación de mercurio en peces tomados de las aguas de Suecia como consecuencia de la cadena alimentaria natural. En general, los peces que presentaban más altos niveles de mercurio eran pescados en áreas de fuerte contaminación industrial.

El número de fuentes de origen de contaminación por mercurio era extenso, pero la mayoría de ellas provenían de las fábricas de papel y pulpa, de la industria del cloro, eléctrica, de la combustión de combustibles fósiles o petróleo y del mercurio contenido en el desague doméstico.



El problema ambiental se intensificó cuando se descubrió por experimentación en el laboratorio, que el mercurio inorgánico podía ser convertido biológicamente a metil y dimetil-mercurio. El proceso aún no está bien entendido; se necesitan estudiar más las condiciones que permiten la metilación y dimetilación, así como las velocidades a las cuales estos procesos ocurren en la naturaleza.

Fueron Jensen y Jernelöv quienes encontraron en condiciones artificiales, en su laboratorio, que organismos microscópicos convertían al mercurio elemental y a los compuestos de mercurio en metil-mercurio. Los cambios químicos involucrados son probablemente responsables de la gran movilización del mercurio, de los sedimentos del fondo, al medio ambiente en general.

#### 4.4 Estados Unidos y Canadá.

A pesar de que los científicos de los Estados Unidos habían estado atentos a las experiencias del Japón y de Suecia en cuanto al problema de la contaminación por mercurio, no fué sino hasta 1969 y principios de 1970 cuando este problema realmente captó la atención pública y de las autoridades.

En los Estados Unidos uno de los casos más graves causados por alimentos contaminados con mercurio, fué el de la familia Huckleby, en Alamo Gordo, Nuevo México. Ernest Huckleby, un campesino de este lugar, compró unas semillas de sobrante que supuestamente servían para ser sembradas, pero no para ser ingeridas por animales o humanos. Estas semillas habían sido tratadas con un compuesto llamado " Panogen " que contenía metil-

mercurio. A pesar de que el producto traía una etiqueta de advertencia para que no fuera ingerido, el Sr. Huckleby hizo caso omiso de ésta, y le dió los granos a los puercos para alimentarlos. Después de un tiempo él y su familia comieron carne de éstos puercos ya contaminados, durante tres meses, diariamente. Inmediatamente después de ese tiempo, la familia empezó a sufrir las consecuencias. Tres de los niños fueron severamente afectados. Uno de ellos perdió la vista, se quedó sin poder hablar y perdió el control de sus músculos.

Doctores de la Universidad de Texas encontraron que la causa -- había sido el metil-mercurio que se había acumulado en el organismo de los puercos y de éste había pasado a las personas que comieron de su carne.

Por otra parte, una investigación llevada a cabo durante 2 años en materia de contaminación por mercurio, trajo como consecuencia la suspensión de la pesca en el lago Ontario en Canadá.

Se demostró que el pez lucio contenía hasta 7 ppm de mercurio en su organismo, lo cual lo hacía no comestible; posteriormente, los reportes de laboratorio mostraron 1.36 ppm, siendo esta cantidad tres veces mayor que el nivel considerado como aceptable en el pescado para que éste pudiera ser exportado por Canadá a los Estados Unidos.

Posteriormente, las autoridades de Michigan hicieron inspecciones en el lago St. Clair y el lago Erie, ambos contaminados -- por las descargas de las plantas fabricantes de clorálcalis. -- En estos lagos se encontraron niveles de 7 ppm de mercurio.

Las autoridades de Canadá y Estados Unidos empezaron a considerar que al problema del mercurio se le debía de dar una importancia a nivel internacional. Se necesitaba elaborar un inventario de los usos del mercurio para poder determinar la concentración de desperdicio de éste que se arrojaba de las industrias hacia el medio ambiente, y además el muestreo debería ser continuado para definir el problema completamente.

En 1970, algunos investigadores en Michigan, anunciaron que altos niveles de mercurio, cadmio, cobre y níquel fueron encontrados en almejas y ostras sacadas del río Clinton, una vertiente que fluye hacia el lago St. Clair; el prejuicio económico de la contaminación fué indicado cuando dos pescadores y una firma pesquera hicieron una demanda de 21.5 millones de dólares por daños causados por la contaminación en aguas para --pescar en el sureste de Michigan, provocada por la Corporación de la Compañía Química Wyandott y la Compañía Dow de Canadá.

En 1970, el Departamento de Agricultura contribuyó a detener -el problema de la contaminación por mercurio en las aguas de -la Nación, a través del cancelamiento federal del registro de 48 compuestos utilizados en la industria para controlar las algas, el moho y hongos viscosos.

Jarvis, afirma que la ingestión de mercurio en alimentos diarios puede llegar a ser tan apreciable como si se comiera pescado contaminado. Las mediciones de mercurio en alimentos seleccionados al azar en los Estados Unidos, dieron los siguientes resultados: pan blanco 0.23 ppm, harina 0.14 a 0.38 ppm, tallarines 0.11 ppm, polvo de leche 0.058 a 0.11 ppm, hamburguesas 0.31 ppm, huevos 0.020 ppm, manzanas 0.27 ppm, nueces y almendras 0.37 ppm.

Kleid, afirma que la ingestión de mercurio en las personas de los Estados Unidos es de 300 a 750 microgramos, por semana dependiendo de la dieta.

En 1970, el primer producto contaminado con mercurio venenoso registrado en los Estados Unidos provenía de 25,000 píldoras de hígado de foca. La Federación de Alimentos y Drogas de los Estados Unidos, dió crédito de este registro en 9 estados después de que los inspectores encontraron 60 veces el nivel de seguridad establecido por la Federación, de 0.5 ppm para los alimentos.

Las píldoras de hígado de foca habían sido elaboradas por la Compañía de Productos Nutritivos Randal de Santa Rosa, Cal. y vendidas como fortalecedoras de la sangre y laxantes ligeros. Las píldoras fueron hechas con hígados de focas capturadas en las islas Pribilof al sureste de Alaska en 1964. La Federación reportó que los hígados fueron congelados por la Compañía Randal para almacenamiento y después los utilizaron durante los últimos 6 años para elaborar 1,250,000 píldoras.

Harry, afirma que aún se desconoce como es que las focas se contaminaron, ya que éstas emigran hacia arriba y abajo de la costa del Pacífico. Se pensó que probablemente ingirieron el mercurio procedente de alguna descarga industrial. Al encontrar contaminación en la focas, fué el primer descubrimiento de cantidades significativas de mercurio en peces del océano y en mamíferos.

Por otra parte, McDuffie, analizó el contenido de mercurio en

el atún ya empacado en lata, y encontró una concentración mayor de 75 ppm.

Edward, anunció que aproximadamente el 23 % de 900 millones de latas de atún empacadas en los Estados Unidos durante 1970 contenían mercurio en exceso de 0.5 ppm, el máximo establecido por las autoridades federales. El atún contaminado provenía de todos los lugares de pesca en el mundo y las compañías de alimentos habían acordado retirar del mercado todas las latas de atún que estuvieran sobrepasando el límite recomendado por la Federación de Drogas y Alimentos.

Wodicka, afirmó que la agencia no podía explicarse como es que el metal se introdujo en el atún. Afirmó que era muy poco probable que el mercurio procediera de un solo origen, ya que había muchas marcas de atún y varias especies de peces en el mundo que se habían encontrado contaminadas. La federación supervisó 139 lotes empacados. La industria estimó que un total de 30,000 lotes habían sido empacados conteniendo cada uno 600 latas. En un total de 32 lotes fueron encontradas concentraciones de mercurio en el nivel límite de 0.5 ppm, pero el promedio general de concentración fué de 0.37 ppm y se llegaron a encontrar niveles hasta de 1.12 ppm.

Un oficial de la Federación de Drogas y Alimentos, estimó que había una pérdida de 84 millones de dólares dentro de la industria enlatadora de atún como resultado del retiro de marcas del mercado.

En los Estados Unidos, se producen alrededor de 22 millones de latas de atún, más de 200 millones de kilos por año. Alrededor de la mitad es pescado por barcos americanos y el resto por --

barcos japoneses, de Taiwan y Corea del Sur. Ya que el atún -- que se pesca se encuentra lejos de las zonas contaminadas, los científicos estiman que los océanos tienen alrededor de 50 millones de toneladas de mercurio, que resulta generalmente de los procesos naturales de erosión. Se ha analizado el contenido de mercurio en especies de atún preservados en museos que datan de 1878 a 1909. En los resultados de las especies recientemente analizadas se han encontrado 0.95 ppm y el contenido de las especies recién capturadas ha sido de 0.91 ppm. De esto tan solo se puede concluir que el nivel de mercurio en el atún no ha cambiado considerablemente durante 90 años.

Investigadores japoneses describieron un método biológico para deshacerse de los compuestos orgánicos de mercurio en aguas de desecho. En 1968, se encontró que una cepa de bacterias Pseudomonas K-62 no se morían con los compuestos de mercurio, sino -- que al contrario, se enriquecían de ellos. En experimentos de laboratorio, el 90 % de los compuestos de mercurio en solución fueron removidos por las bacterias en 30 minutos.

Para poder aplicar el método japonés para limpiar las corrientes canadienses y americanas, se requeriría que cada contaminante industrial, fuera mantenido por medio de un sistema cerrado en el que las bacterias, Pseudomonas, pudieran desintegrar a los compuestos de mercurio en estanques y lagunas.

SEGUNDA PARTE: EXPOSICION DE MINEROS AL MERCURIO.  
IDENTIFICACION EN EL PELO.

I. TOXICOLOGIA DEL MERCURIO.

I.I INTRODUCCION. .

Desde el punto de vista toxicológico, la actividad farmacológica del mercurio, difiere grandemente según se trate de mercurio metálico, sales inorgánicas de mercurio o de los compuestos organo-mercuriales; su absorción y el grado de afección -- que causan en el organismo humano es muy diferente.

El mercurio y sus compuestos se han clasificado para referirse a sus propiedades toxicológicas en: Mercurio orgánico e inorgánico.

El mercurio inorgánico incluye la forma elemental y las sales mercurosas y mercúricas, así como aquellos complejos en que -- los iones mercúricos están unidos de forma reversible a ligaduras de los tejidos como las de los grupos tioles en las proteínas.

Aquellos compuestos en que el mercurio está directamente ligado a un átomo de carbón por covalencia, se consideran clasificados dentro de los compuestos organo-mercuriales y por lo tanto el mercurio en este estado se describe como " mercurio orgánico "

La distribución de las diferentes formas de los compuestos del mercurio en los tejidos animales, está en función del proceso metabólico del animal. Además los efectos tóxicos y la actividad farmacológica del mercurio están determinados por la forma y la cantidad en que sus compuestos sean administrados en el organismo, sin embargo, como ocurre con cualquier sustancia tóxica, la dosis por sí sola determina la naturaleza dañina de la sustancia.

El mercurio y sus compuestos pueden ser absorbidos a través de la piel, el tracto gastrointestinal y los pulmones. La forma química del mercurio considerada como la más importante causa de intoxicación y envenenamiento ocupacional, es el vapor de mercurio o el mercurio elemental.

## I.2 ABSORCION DEL VAPOR DE MERCURIO.

Generalmente, los gases y vapores se depositan en el tracto respiratorio de acuerdo a su solubilidad en el agua. Los gases altamente solubles en el agua se disuelven en la membrana mucosa o en el fluido de la parte superior del tracto respiratorio mientras que los gases menos solubles en el agua, penetran hasta el tronco bronquial llegando hasta los alvéolos, ya que el mercurio metálico es poco soluble en el agua, este penetra hasta los alvéolos.

Berlin, Nordberg y Serenius, en 1969, demostraron en un estudio autorradiográfico que el mercurio se deposita en el tronco bronquial y los alvéolos con baja predominancia en los bronquios pequeños. Así mismo, demostraron que tan solo el 30 % de



la concentración total de mercurio en el organismo se encontraba en el pulmón después de un corto período de tiempo a la exposición, significando esto que el resto de mercurio había sido transferido por la sangre a través de la membrana alveolar.

Dicha difusión ocurre rápidamente como lo demostró Magos, en ratas, en 1968. El encontró que el 20 % del mercurio metálico radioactivo, era exhalado de los pulmones en 30 segundos y una alta concentración de mercurio se depositaba en el cerebro.

En el hombre no se han hecho mediciones directas de la acumulación del mercurio en el pulmón, sin embargo, en base a los estudios realizados por Matthes, Teng y Brennan, en 1959; Tennant, Johnston y Wells, en 1961, en autopsias de personas expuestas a la inhalación de altas concentraciones de vapor de mercurio, se encontró que la acumulación de éste era principalmente en el tronco bronquial y en el tejido periférico del pulmón.

Matthes, en 1958, encontró altas concentraciones de mercurio de 6.3 y 9.3 ppm en los pulmones de 2 niños que murieron a los 4 y 7 días después de haber estado expuestos a altas concentraciones de vapor de mercurio.

Por mediciones llevadas a cabo del contenido de mercurio en el aire expirado y exhalado, Teisinger y Fiserova-Bergerova, así como Nielsen-Kudsk, en 1965, encontraron que del 75 al 85 % del mercurio en concentraciones de 50 a 350 microgramos·Hg/m<sup>3</sup> del aire inhalado era retenido en el organismo.

Nielsen-Kudsk, también encontraron que la retención del mercurio en el organismo disminuía del 50 al 60 % en personas que habían consumido cantidades moderadas de alcohol etílico.

Hasta ahora no existen datos precisos de la absorción del mercurio a través de la piel, sin embargo las evidencias demuestran que ocurre una cierta penetración directa del mercurio metálico a través de ésta.

El mercurio metálico era ampliamente utilizado como compuesto en ungüentos para el tratamiento de la sífilis y enfermedades dermatológicas. Una forma de terapia era cubrir al paciente -- con el ungüento y después colocarlo en una cámara de calor para propiciar la absorción de mercurio en el organismo. El mercurio absorbido en el cuerpo era obviamente el causante de síntomas en el paciente, como gingivitis, salivación, disturbios gastrointestinales y temblor que generalmente se presentaba -- después del tratamiento.

La estimación de la exposición de mercurio a la que está sujeto un minero, generalmente se evalúa midiendo la concentración de vapor de mercurio en el aire del cuarto o lugar donde trabaja. Sin embargo, además de la exposición que recibe del aire -- que respira, se encuentra sujeto a la exposición de mercurio -- después de sus actividades de trabajo.

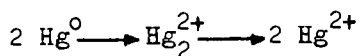
West y Lim, en las investigaciones que llevaron a cabo con mineros, encontraron que algunos de ellos se exponían a mayores cantidades de mercurio, siendo la ropa de trabajo la causa de esta exposición, ya que la ropa de uso en el trabajo y las botas se quedaban impregnadas de gotas de mercurio, causando la contaminación por este metal en sus casas, al portar consigo -- la misma ropa.

En cuanto a la absorción de mercurio metálico a través de la -- placenta no existen evidencias experimentales, pero se supone

que esta forma de mercurio atravieza la barrera placentaria más fácilmente que los iones mercurícos divalentes. En 1928, Lomholt afirmó que el mercurio podía ser detectado en los bebés de madres que habían sido tratadas con unguentos de mercurio contra la sífilis.

### I.3 BIOTRANSFORMACION Y TRANSPORTE.

Los efectos tóxicos del mercurio inorgánico en el organismo humano se deben principalmente a la acción del mercurio iónico, ya que el mercurio elemental, (  $\text{Hg}^0$  ), no puede formar uniones químicas. El mercurio iónico se presenta en la forma mercuriosa (  $\text{Hg}_2^{2+}$  ) y mercuríca (  $\text{Hg}^{2+}$  ). El vapor de mercurio por tanto, produce su efecto tóxico en el organismo después de haber sido oxidado a ión mercurioso y mercuríco de acuerdo a la siguiente reacción:



El ión mercurioso es inestable y se disocia a ión mercuríco.

La actividad biológica del mercurio en el organismo humano, se debe principalmente a la gran afinidad del ión mercuríco con los grupos sulfhidrilo o tioles, -SH. Los grupos sulfhidrilo abundan en el organismo, principalmente presentes en las proteínas.

La afinidad del mercurio iónico para los diferentes grupos sulfhidrilo, varía según las estructuras adyacentes de las moléculas proteicas. Si dos grupos sulfhidrilo yacen adyacentes en u

nión peptídica a un intervalo conveniente, el ión mercurio se une en ambos lados sin causar deformación alguna de la cadena. También ocurre que el ión mercurio puede combinarse con dos -- grupos sulfhidrilo pertenecientes a 2 proteínas diferentes, uniéndolas entre sí, como muestra la Fig. 6.

Según la afinidad del ión mercurio para las diferentes ligaduras, éste formará cadenas de diferente fuerza química. Asimismo habrá competencia entre las diferentes ligaduras para captar al mercurio existente. De acuerdo con Hughes, ésta es la base para la transferencia de mercurio de un sitio de unión a otro. La alteración fisiológica causada por la unión del mercurio en una proteína variará de acuerdo con el sitio de unión y con la función de la proteína.

La unión del mercurio a proteínas únicamente estructurales, tales como la queratina del pelo, causa alteraciones mínimas, -- mientras que si el mercurio se une a los grupos sulfhidrilo en un grupo prostético de una enzima, la alteración es mucho mayor, pudiendo incluso bloquear totalmente la función de esa enzima.

Numerosas enzimas pertenecientes a los mamíferos han sido estudiadas in vitro, para conocer la dependencia que guardan con los grupos sulfhidrilo para su actividad. Se ha visto que su actividad se bloquea al agregar mercurio iónico, sin embargo -- su función se regenera al agregar un exceso de cisteína o bien un aminoácido que contenga grupos -SH en el sistema que tenga afinidad con el mercurio.

La unión del mercurio con los grupos tioles es la explicación de los efectos tóxicos del mercurio en los tejidos y en los ór

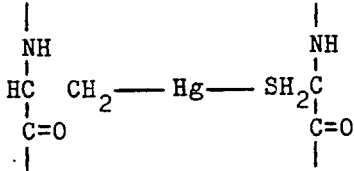


FIG.6. - MERCURIO FORMANDO LA UNION ENTRE DOS - GRUPOS LATERALES DE CISTEINA EN DOS CA DENAS PROTEICAS.

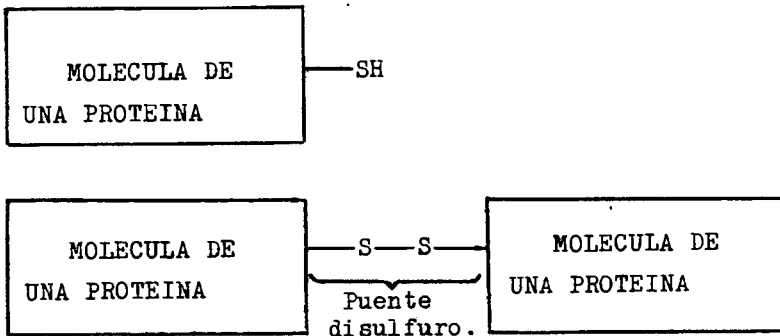


FIG.6.I- A LOS GRUPOS SULFHIDRILOS SE LES LLAMA MER- CAPTANOS.

ganos donde ejerce su acción. Esto también sugiere las razones de las diferentes formas de ser absorbido y transportado en el organismo humano, así como la excreción de éste en sus diferentes formas químicas. Por lo tanto, la velocidad de absorción del mercurio metálico en los lípidos se explica por su gran solubilidad lipídica y su relativa rápida penetración hacia las células del sistema nervioso central por difusión a través de las membranas celulares ricas en lípidos, la cual no se impide por su falta de carga eléctrica.

Una vez que ha entrado en las células, el mercurio elemental se oxida a la forma iónica el cual se une a las proteínas intracelulares y después de este paso le resulta muy difícil que salga de las células.

Las investigaciones de Clarkson, Gatzky y Dalton, en 1961, sentaron las bases para la conclusión de que el vapor de mercurio es oxidado a mercurio mercuríco en la sangre.

Después de exponer sangre a vapor de mercurio in vitro, encontraron:

- 1) Que después de 30 minutos de exposición no se encontraba mercurio en la fracción ultrafiltrable.
- 2) Una mayor cantidad de mercurio se absorbía en la sangre, que la cantidad de mercurio que podía ser disuelto físicamente en la forma elemental.
- 3) El mercurio era absorbido más rápidamente por la hemoglobina en solución y por la sangre en general, que por el plasma.

De estos estudios los autores también concluyeron que el vapor de mercurio una vez que llega a la sangre se oxida rápidamente a la forma mercuríca y que por lo tanto, no deben existir dife

rencias en la distribución o en la toxicidad entre el vapor de mercurio exhalado y las sales mercurícas absorbidas. Sin embargo, observaciones posteriores llevadas a cabo en ratones por Berlin y Johansson, en 1964; Berlin, Jerksell y Von Ubisch, en 1966, y Magos, en 1967, en ratas, conejos y changos, demostraron que había una mayor absorción en el cerebro, en las células sanguíneas y en el miocardio después de la exposición a vapor de mercurio, que por inyección de sales mercurícas administradas a dichos animales. Esto indica que el estado químico del mercurio en la sangre varía dependiendo del tipo de exposición. Berlin, en 1966, observó que el mercurio en los glóbulos rojos, después de la exposición a vapor de mercurio, no se encontraba tan firmemente unido a éstos, como después de la exposición a sales mercurícas y propuso que los glóbulos rojos podían servir como " acumuladores y generadores " de mercurio metálico, capaz de sufrir una interconversión de  $Hg^0$  a  $Hg^{2+}$ , y afirmó que: " El mercurio elemental ( $Hg^0$ ) fácilmente difusible liberado por los eritrocitos era el causante de la gran penetración del mercurio hacia el cerebro después de la exposición a vapor de mercurio.

Magos, en 1967, estudió la absorción de mercurio en el plasma y en los glóbulos rojos después de la exposición de éstos, in vitro, a vapor de mercurio y físicamente separó el mercurio metálico disuelto, del mercurio oxidado por medio de diferentes velocidades de volatilización a partir de las soluciones.

Cuando las muestras de sangre diluídas habían sido expuestas a vapor de mercurio in vitro a  $37^{\circ} C$ , 8 % del mercurio retenido se encontraba en la forma elemental después de 5 minutos de exposición, y un 4 % después de 15 minutos de exposición. Si estas cifras se ajustan para medio minuto de exposición, se pue-

de extrapolar, que casi todo el vapor de mercurio que penetra en el organismo, debe existir en su forma elemental durante este corto período de tiempo.

Como el total de tiempo de circulación de la vena yugular a la arteria carótida es de aproximadamente 22 segundos en el hombre y un poco menos en los animales, se puede asumir que gran parte del mercurio absorbido por la sangre en su paso a través de los pulmones, se encuentra en su forma elemental aún hasta que la sangre circulante penetra en los vasos sanguíneos del cerebro.

Las observaciones autoradiográficas llevadas a cabo por Nordberg y Serenius de más altas concentraciones de mercurio alrededor de los pequeños vasos sanguíneos en el cerebro, reafirman el hecho de la relativa facilidad con la cual el mercurio se difunde de los vasos sanguíneos del cerebro hacia las células cerebrales después de exposición a los vapores de mercurio.

Aunque el mercurio puede encontrarse temporalmente en la sangre en su forma elemental, éste es finalmente convertido a mercurio iónico. El proceso exacto de oxidación se desconoce pero es muy probable que en éste intervenga la participación de sistemas enzimáticos activos como los mencionó Nielsen-Kudsk, en 1969.

El mercurio en la forma elemental se disuelve en los flúidos del cuerpo y penetra las membranas biológicas fácilmente. Su distribución en el organismo parece ser afectada por factores de solubilidad. Obviamente y como se mencionó anteriormente, la difusión del mercurio a través de las membranas alveolares y de la sangre a los tejidos, es mucho más fácil para el mercurio



rio elemental que para el mercurio iónico. En los tejidos, el mercurio metálico es oxidado a mercurio iónico, contribuyendo esta oxidación a su permanencia en éstos, ya que una vez en la forma iónica, le es más difícil su reentrada al torrente sanguíneo.

#### I.4 RETENCION Y RIESGO DE ACUMULACION POR EXPOSICION CONTINUA.

Después de una exposición aguda o de una administración de sales de mercurio inorgánico en los animales y el hombre, el órgano en donde se ha encontrado el nivel más alto de concentración, es el riñón y después el hígado; se dice que el riñón en este caso es el órgano crítico. Sin embargo, cuando se trata de una exposición a vapor de mercurio, la acumulación es en el cerebro y por lo tanto el órgano que presenta primero las alteraciones o perturbaciones, es el sistema nervioso central.

La eliminación del mercurio alojado en el cerebro es lenta y la acumulación de este ocurre en el tejido nervioso. La acumulación del mercurio elemental en el cerebro y su lenta eliminación se hacen más peligrosas cuando la exposición al vapor de mercurio es continua.

La vida media del mercurio en el cerebro ha sido estudiada por Berlin y Ullberg ( 1963 ), por Magos ( 1968 ), así como por Gage ( 1961 ). En estos estudios se encontró que aproximadamente el 20 % del mercurio permanecía en el cerebro por seis meses - después de la exposición, mientras que el valor correspondiente para el riñón era alrededor del 1.5 %.

Parece ser que la diferencia en el patrón de distribución del mercurio en las diferentes partes del cerebro, además de su -- lenta eliminación en algunas estructuras, indica que existen - lugares específicos donde el mercurio tiende a acumularse en u na concentración mayor después de una exposición continua. Por lo tanto, después de una exposición crónica a los vapores de - mercurio como la que sufren los trabajadores mineros, el órga- no crítico de afección es el cerebro. Sin embargo, los datos - hasta ahora existentes sobre las propiedades de retención en - estructuras específicas del cerebro no son aún precisos para - poder determinar el grado de su acumulación y los niveles crí- ticos de ingestión.

#### I.5 EXCRECION.

Independientemente de la forma como penetre en el organismo el mercurio, éste se excreta por el riñón, el hígado, la bilis, - por la mucosa intestinal, las glándulas sudoríparas, los pulmo- nes, el pelo, las uñas, las heces fecales y a través de la --- piel, ya sea por volatilización o por descamación.

A pesar de que el mercurio puede ser eliminado del organismo - por diferentes rutas, la principal vía de excreción es la ori- na.

La excreción renal del mercurio ha sido objeto de numerosas in- vestigaciones por varias razones. Primeramente, la excreción - renal es una vía importante de eliminación tanto en el hombre como en muchos otros mamíferos; segundo, el hecho de que el ri- ñón acumule mayor cantidad de mercurio por unidad de peso que

otro órgano después de la inhalación de vapor de mercurio o de la administración de sales inorgánicas de mercurio y de compuestos organo-mercuriales, ha sido demostrada en varias especies animales.

Por lo tanto, la velocidad a la que los riñones extraen el mercurio de la sangre debe tener un efecto regulador significativo en el nivel de mercurio en ésta y, consecuentemente en la distribución de mercurio en el cuerpo. Tercero, la orina es una muestra de excreción humana que se colecta fácilmente y se siguen haciendo intentos por utilizar los niveles de mercurio encontrados en la orina como una guía práctica de absorción y de concentración de mercurio en el cuerpo, sobre todo en personas expuestas a este metal por causas de trabajo. Sin embargo, hasta ahora se han encontrado muchas limitaciones para este objetivo.

## I.6 SINTOMATOLOGIA CLINICA.

El envenenamiento causado por cualquier forma de mercurio inorgánico, se separa en 2 grupos clínicos:

- I) Envenenamiento agudo, causado por la inhalación de altas -- concentraciones de vapores de mercurio o causado por la ingestión de sales mercúricas.
- 2) Envenenamiento crónico, causado exclusivamente por largos -- períodos de exposición continua a los vapores de mercurio o -- bién a sus sales inorgánicas.

Por Hidrargirismo se entiende la intoxicación aguda o crónica causada por el mercurio y sus sales.

Entre los compuestos inorgánicos del mercurio más utilizados - en la industria y que son tóxicos están: el cloruro mercuríco o sublimado (  $\text{Hg Cl}_2$  ), el cloruro mercurioso o calomel (  $\text{HgCl}$  ) el sulfuro mercuríco o cinabrio (  $\text{HgS}$  ), el óxido mercuríco (  $\text{HgO}$  ), el nitrato mercurioso ácido ( que se utiliza en la industria del cuero ), el nitrato mercuríco, el cianuro y el oxicianuro de mercurio.

Los compuestos orgánicos del mercurio sumamente tóxicos son: - el metil y dimetil-mercurio, utilizados generalmente en la agricultura como antimicóticos de las semillas de trigo.

La exposición al mercurio ocurre de diferentes maneras: puede ser por causa de trabajo en las industrias, en la minería, por presencia de éste en el medio ambiente en general o bien también puede haber exposición por causa de usos terapéuticos del mercurio.

El uso industrial del mercurio elemental y de las sales de mercurio causan la exposición a los vapores de mercurio.

Las sales de mercurio son utilizadas en diversos procesos industriales y su manejo puede causar la exposición a polvo de mercurio.

Los compuestos orgánicos de mercurio son utilizados en la industria química y como se mencionó anteriormente en la agricultura.

La intoxicación crónica por mercurio se presenta más frecuentemente en la industria, en los mineros que se exponen en forma prolongada a excesivas concentraciones de vapor de mercurio, o

a los polvos de las sales de mercurio.

También este tipo de intoxicación se presenta entre los dentistas y sus pacientes con los rellenos de amalgamas de mercurio y en los investigadores de laboratorio.

Con el envenenamiento crónico de mercurio, los siguientes síntomas pueden aparecer, pero comunmente la muestra de éstos es lenta y engañosa. Además son extremadamente variables e incluyen:

1) Sistema Nervioso Central.

Dolor de cabeza, vértigo, alteración vasomotora, ataxia, -- neuritis periférica, dolores musculares y falta de control en las extremidades.

2) Sistema Gastrointestinal.

Aumento de salivación, estomatitis, gingivitis con la línea azul característica en las encías, pérdida del apetito, pérdida de peso, náuseas, vómitos, diarrea, hinchazón de las glándulas salivales, afloramiento de las encías, sabor metálico, daño ocasional del hígado.

3) Sistema Genitourinario.

Proteinuria, hematuria, anuria y nefritis, daño renal progresivo que llega a la falla renal aguda con anuria.

4) Vías Respiratorias.

Inflamación de la nariz, pérdida del olfato ( anosmia ), -- tos y fiebre.

5) Piel.

Irritación, erupción eritematosa, lesiones de la vesícula y urticaria progresiva hasta que la piel se vuelve viscosa.

6) Ojo.

Constricción de los campos visuales y mercurialentis, debido a que el mercurio se deposita en las superficies anterior -

y posterior del cristalino.

7) Sistema muscular.

Debilidad general y fatiga.

8) Eretismo.

Así se denomina a una forma peculiar de alteración física - que resulta de la intoxicación crónica de mercurio. Se caracteriza porque la persona presenta una irritabilidad anormal. Los síntomas incluyen: tartamudeo, enrojecimiento, timidez, ansiedad, insomnio, resentimiento de crítica, inquietud, pérdida de la confianza en sí mismo, miedo de perder el trabajo, pérdida de concentración, pérdida de la memoria, pérdida del control - propio, de energía y de interés, olvido, melancolía, alucinaciones, evidencia de deterioro mental, depresiones mentales y transpiración excesiva.

Cronológicamente, el mercurialismo crónico comienza con un entorpecimiento progresivo de las extremidades y generalmente de las caderas y de la lengua. Esto es seguido de ataxia, entorpecimiento de las manos, disartria, disfagia, sordera y nublamiento de la visión. Insomnio, agitación, hipomanía y la pérdida del control emocional son frecuentemente observados. El estupor y el estado de coma predomina en algunos pacientes.

Las manifestaciones del envenenamiento crónico por mercurio es tan asociados con ciertos hechos patológicos propios del sistema nervioso.

## I.7 PRINCIPALES ZONAS PRODUCTORAS DE MERCURIO EN LA REPUBLICA MEXICANA.

Las principales zonas productoras de mercurio en el país se localizan generalmente en la parte central de la República Mexicana, en donde se han encontrado los yacimientos más ricos; existe otra zona como lo es la Costa del Pacífico, donde ha destacado la producción del estado de Guerrero.

En general, los depósitos de mercurio más importantes están asociados en México con rocas sedimentarias como calizas cretácicas y en otros casos con areniscas como en Saín Alto, Zacatecas. Otros depósitos de menor importancia se relacionan con riolitas tal como Villa García ( canoas ), Sierra del Escritorio y Sierra Chapultepec, en Zacatecas, así como en el municipio de El Moral, Jalisco.

Los cuerpos mineralizados pueden tener forma de vetas y vetillas, bolsas, mantos, etc. y en general consisten de cinabrio y en casos muy especiales de mercurio nativo. En otros casos como en Huitzuc, Guerrero, se han explotado sulfuros de antimonio y mercurio ( livingstonita ) y en Hahuaxtla, metacinabrta.

Existen otros depósitos en que el mercurio se encuentra asociado a minerales de cobre, plata, etc., cerca de la superficie, como Arcelia, Guerrero y en Aramberri, Chihuahua.

Para jerarquizar en grado de importancia las zonas productoras de mercurio en el país, sería necesario contar con algún conocimiento o control sobre las producciones, pero no existe y por lo tanto, las estadísticas no señalan sino volúmenes anuales producidos de acuerdo con estimaciones hechas por la Secretaría de Industria y Comercio con base al pago de impuestos. - Esto es debido a que el mercurio está sujeto en general a un -

alto tráfico dentro del país. Existen actualmente centros importantes de comercio, aunque también numerosos compradores ambulantes que compran en los patios de las minas o transportan de un centro a otro fuertes volúmenes de mercurio.

Actualmente, Querétaro es el principal centro comercial de mercurio; se calcula un promedio de 400 frascos semanales provenientes de las regiones productoras del estado como: San Joaquín, Pinal de Amoles y Río Blanco, así como de Huitzuco, Huahuaxtla y Taxco, Guerrero; de algunas regiones de Zacatecas, - Durango y de otros centros conocidos como San Luis Potosí, Torreón, Saltillo, en Coahuila.

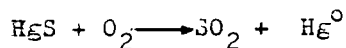


## 2. METODOS DE EXTRACCION DE MERCURIO UTILIZADOS EN LA REPUBLICA MEXICANA.

En México actualmente los métodos convencionales para tratar el mineral de mercurio, es decir, el cinabrio, son muy rudimentarios ( Fig. 7 ). El método usado por la mayoría de los mineros, consiste en colocar el mineral en tubos de hierro, los cuales se tapan con lodo y se calientan; pasadas una hora, estos tapones se resecan y se agrietan fugándose gran parte del metal, hasta un 60 % del producto; los vapores de mercurio restante son dirigidos hacia un cuarto de condensación donde es recogido el mercurio. Tanto los quemadores usados en estos hornos como los vapores de mercurio que se fugan de las conexiones, contaminan la atmósfera, trayendo como inevitable consecuencia una intoxicación paulatina del ambiente y poniendo en peligro la vida de los mineros, ya que el tracto respiratorio es la vía principal a través de la cual penetran los vapores de mercurio en el organismo.

El mercurio se extrae exclusivamente del cinabrio, o bien, procede de pequeñas bolsas donde se encuentra nativo. El proceso para su obtención es sencillo por la gran volatilidad del mercurio. Se reduce únicamente a la tostación de la mena, seguida de la condensación de los vapores.

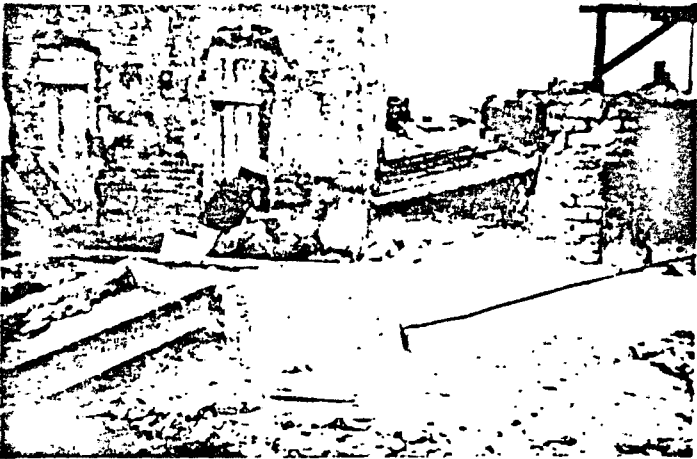
Las reacciones que se efectúan durante el proceso son :



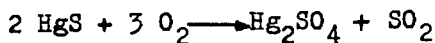
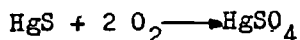
A los 580° C, la presión de vapor del cinabrio es igual a la presión atmosférica: por consiguiente, la tostación del cina-



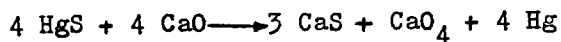
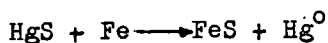
FIG. 7 .-- METODOS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DEL CINABRIO.



brío tiene que llevarse a cabo a una temperatura superior a ésta. Además de otros inconvenientes, existe el que se fôrma:



Otras veces el cinabrio, en vez de sufrir una tostación, se trata, o bién por torneaduras de fierro, o por el óxido de calcio ( CaO ); entonces:



El mineral de mercurio se trata en la instalación minera, siendo expedido el líquido en recipientes. Las operaciones mineras se realizan a poca profundidad, extrayéndose mineral en reducidos contingentes, ya que no se presenta en grandes cantidades, sino en vetas dispersas.

Hasta la fecha, salvo por algunos medianos mineros, la producción nacional de mercurio ha sido obtenida por pequeños mineros gambusinos de escasos recursos económicos que por su misma situación económica, les es imposible adquirir hornos importados cuyo costo aproximado es de un millón de pesos. Asimismo - los pequeños mineros no están afiliados a la Cámara nacional - Minera, ni a ninguna otra institución que los pueda proteger - contra los riesgos ocupacionales a los que los expone su trabajo.

### 3. METODOS PARA CUANTEAR TRAZAS DE MERCURIO EN MATERIAL BIOLOGICO.

#### 3.1 Descripción general de los diferentes métodos para determinar la presencia de mercurio en muestras biológicas.

De acuerdo con D'Itri, la mayoría de los métodos utilizados para analizar mercurio, ya sea en agua, suelo, aire y material biológico, generalmente han sido diseñados para cuantificar el contenido total de mercurio orgánico e inorgánico presente en las muestras y pocos son los métodos que han sido diseñados para analizar la concentración relativa de los compuestos de mercurio por separado. Entre éstos últimos se encuentra el de Giovanoli-Jakubzak en donde se hace un análisis de espectrofotometría por absorción atómica sin flama, para determinar por separado los compuestos de mercurio en muestras biológicas como el pelo.

Para analizar muestras biológicas, uno de los principales problemas que se presenta, es la liberación de mercurio de la materia orgánica. De acuerdo con Smith, para llevar a cabo la separación de mercurio de sus cadenas con el azufre y el carbón en las moléculas orgánicas, la materia orgánica puede ser destruída por combustión o digestión ácida. La forma más frecuente de llevar a cabo la oxidación, es con permanganato de potasio en una solución de ácido sulfúrico; existen otras formas de digestión donde se emplea ácido nítrico, ácido perclórico, o peróxido de hidrógeno. Se deben tomar precauciones para eliminar la pérdida de mercurio por volatilización.

Smith hace una clasificación de los métodos utilizados para analizar la cantidad de mercurio presente en una muestra, afirmando que esta clasificación es arbitraria, y es la siguiente:

### 3.2 Métodos de análisis para mercurio elemental, total y mercurio inorgánico.

a) Análisis de activación ( activación neutrónica ).

b) Absorción Atómica y fluorescencia

I.- Volatilización por flama y calentamiento, métodos sin flama, análisis directo en aire por fotometría de rayos ultravioleta, etc.

2.- " Vapor-frío ", son los métodos para medir mercurio -- después de la reducción del mercurio divalente (  $Hg^{++}$  ) a vapor de mercurio.

c) Análisis por cromatografía ( papel, capa delgada, líquida y Ionofóresis ).

d) Colorimetría ( espectrofotométrico ).

I.- Ditizona

2.- Reactivos sin ditizona ( además se incluyen los métodos fluorimétricos ).

e) Electrométricos ( polarográficos, amperométricos, etc. )

f) Gravimétricos.

g) Radiométricos.

h) Espectrográficos ( emisión ).

i) Micrométricos.

j) Rayos-X ( fluorescencia ).

k) Métodos diversos.

### 3.3 Consideraciones de diferentes investigadores sobre el pelo como material de Biopsia.

El pelo, según Hammer, está considerado por sus características como un tejido ideal para llevar a cabo un estudio epidemiológico. El pelo, es una muestra fácilmente removible, no causa dolor al cortarse, es asimismo manuable, sencillo de transportar, desechable y se puede analizar rápidamente según el método que se emplee para su determinación. La concentración de metales tales como el cadmio, plomo, zinc y mercurio han sido cuantificados en el pelo, considerándose éste como un dosímetro práctico para cuantificar también otros contaminantes metálicos en el medio ambiente.

La concentración de mercurio en el pelo, excluyendo la cantidad que se deposita externamente, constituye un índice del tiempo en que el folículo del pelo fué expuesto a este metal o sus compuestos en un determinado medio ambiente.

De acuerdo con Giovanoli-Jakubczak, el mercurio se acumula en la fibra del pelo durante el crecimiento de éste, y por lo tanto, es un tejido que resulta ser un excelente indicador retrospectivo en los casos de envenenamiento agudo por mercurio y de exposición continua a los compuestos de este metal. El método más conveniente para trazar la historia de exposición de un individuo a los compuestos de mercurio, es analizando el cabello por segmentos y cortándolo desde la raíz.

Birke ha demostrado que existe una relación lineal entre el nivel de mercurio presente en el pelo y en la sangre.

Cuando una persona está expuesta a una determinada cantidad de mercurio diariamente, la sangre que transporta al metal, causa la acumulación progresiva de éste, en el folículo piloso.

Por lo tanto, al analizar el pelo por segmentos el resultado reflejará el nivel de concentración en que el mercurio ha estado presente en la sangre por un tiempo dado. En un trabajo llevado a cabo entre la Universidad de Bagdad, Irak y la Universidad de Rochester, Nueva York, en el período de Febrero a Agosto de 1972, se demostró que la medida de concentraciones del metil-mercurio en el cabello humano, analizado por segmentos consecutivos, es el mejor y más efectivo método de poder recapitular la historia de exposición de un individuo durante un período determinado.

Clarkson afirma que el pelo refleja la concentración total de algunos elementos presentes en el organismo, más eficazmente que la sangre y la orina. Para el caso particular del metil-mercurio, Miettinen demostró que el pelo refleja trescientas veces la concentración de mercurio presente en la sangre.

Harrison afirma que a través del análisis de la concentración de los metales como el mercurio en el pelo, se puede estimar si existen niveles anormales presentes en el organismo humano.

La mayoría de los métodos utilizados para el análisis de los metales presentes en el pelo han sido con finalidades de carácter forense, a través de métodos como el de activación neutrónica. Perkons y Jervis por este método encontraron un número de 18 elementos presentes en el pelo humano. El método más rápido y eficaz de cuantificar la presencia de elementos metálicos en el pelo, es el de Espectrofotometría de Absorción Atómica.

### 3.4 ESPECTROFOTOMETRIA POR ABSORCION ATOMICA.

#### INTRODUCCION:

La Espectroscopía por Absorción Atómica puede ser definida como un método para la determinación de la concentración de un e elemento, midiendo la absorción de radiación por la muestra en forma de vapor atómico a una longitud de onda específica y característica del elemento en consideración.

El principio básico de la Absorción Atómica se describe, de acuerdo a Kahn, como el inverso de los métodos de emisión para determinar metales.

Podemos decir que la Espectroscopía de Absorción Atómica constituye un método en el cual se pueden efectuar análisis elemental de soluciones y es de gran utilidad en la determinación de trazas de metales. Se obtiene el contenido total del metal independientemente del estado molecular en que se encuentre. Este método es tan sensible que permite detectar distintos elementos a concentraciones muy bajas del orden de 1 ppm.

Esta técnica ha tenido una amplia aceptación en las áreas de - investigación, análisis industrial, análisis ambiental, química clínica y agricultura.

#### FUNDAMENTO:

En todas las técnicas de emisión ( flama, arco y chispa, fluorescencia de rayos-X y activación por neutrones ), la muestra es de algún modo excitada a dar una radiación de interés. Al -



mismo tiempo, no se puede evitar que la muestra emita radiaciones que no son de interés, por lo que es necesario el empleo de un sistema de filtros para seleccionar la radiación que el analista desea, la intensidad de radiación es medida y por comparación con estándares se encuentra la concentración del elemento deseado en la muestra.

En Espectroscopía de Absorción Atómica sucede el proceso opuesto, es decir, es el estudio de la absorción de la energía radiante por átomos. En un proceso analítico, se tiene la conversión de los elementos combinados a átomos, y la absorción de la energía radiante por estos átomos. Aquí, el elemento de interés en la muestra no es excitado, sino solamente es disociado de sus enlaces químicos y convertido a un estado no excitado o basal disociado. Este es entonces capaz de absorber radiaciones de líneas discretas de estrecha longitud de onda que deberán ser las mismas líneas que serían emitidas si el elemento fuera excitado.

La literatura describe numerosas maneras de disociar los elementos de interés de sus enlaces químicos y aquí en Absorción Atómica, la disociación es siempre ejecutada quemando la muestra en la flama, aunque hay algunas excepciones.

En Absorción Atómica las líneas espectrales de emisión son proporcionadas por medio de fuentes de luz, como lo es el empleo de lámparas de cátodo hueco. Esta lámpara está llena de neón ó argón a una presión baja, teniendo además un cátodo con el elemento que se pretende determinar. La lámpara vá a emitir líneas muy estrechas comparadas con la línea de absorción que vá a ser medida. Después un monocromador aísla la línea que vá a ser medida de todas las otras líneas resonantes en el espectro

de la fuente de luz, y un fotodetector mide únicamente la línea de resonancia disminuída por la absorción de la muestra.

En la determinación de mercurio, la absorción se mide en la línea de resonancia de  $2537 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , en la región ultravioleta del espectro.

A continuación se ilustra lo que sucede en un Espectroscopio de Absorción Atómica ( Figs. 8 y 9 ):

A) Emisión del espectro de una lámpara de cátodo hueco cuyas líneas de emisión son aproximadamente de  $0.02 \overset{\circ}{\text{Å}}$  de ancho; el elemento considerado en la muestra debe ser capaz de absorber solamente la línea de resonancia, cuya longitud de onda corresponde a la transición de un estado de mínima energía a un nivel más alto.

B) La muestra absorbe una cantidad " X ", que corresponde a la concentración del elemento que interesa determinar.

C) Después de su paso a través de la flama, la línea de resonancia es reducida considerablemente, mientras que las otras líneas quedan igual.

D) Para ocultar las emisiones no deseadas, la radiación pasa ahora a través de un filtro o monocromador que deja pasar la línea de interés pero oculta las otras.

E) El fotodetector vé entonces solamente la línea de resonancia disminuída.

La parte de Absorción Atómica de un procedimiento analítico se lleva generalmente menos de un minuto. Sin embargo, éste método de determinación, requiere generalmente una preparación de la muestra.

Los métodos de análisis para determinar la presencia de mercu-

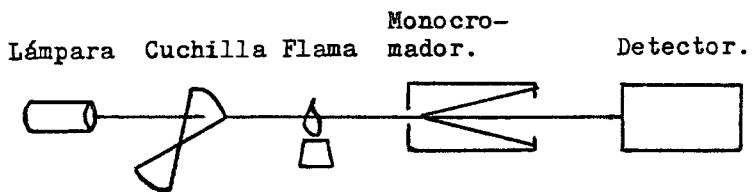


FIG. 8 .- SISTEMA DE UN SOLO HAZ DE LUZ; COMUN-  
MENTE UTILIZADO PARA ABSORCION ATOMI-  
CA SIN FLAMA.

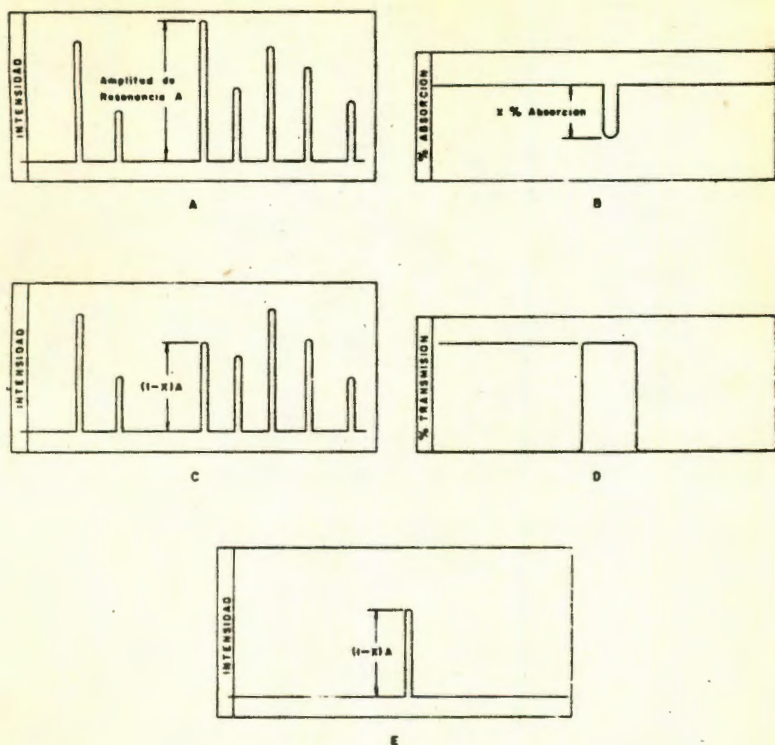


FIG. 9.- A) La lámpara de cátodo hueco emite la línea -- del espectro del elemento a determinar. B) La muestra a-- absorbe energía a la línea de resonancia. C) Espectro re-- resultante después de la absorción de la muestra. D) Mono-- cromador que aísla la longitud de onda del elemento que -- se está determinando. E) Fotodetector que permite ver la línea de resonancia disminuída por la absorción de la --- muestra.

rio en muestras biológicas, varían en sensibilidad y precisión.

Berglund dá la siguiente definición para sensibilidad:

" Límite de detección o sensibilidad, se define como la cantidad más pequeña que un método es capaz de determinar "; ( si es poca o limitada la cantidad que se tiene de la muestra, la sensibilidad se refiere a la mínima concentración que el método puede determinar ).

De acuerdo con D'Itri, sensibilidad es la concentración del metal en solución que es capaz de producir una señal de absorción de 1 %; esta definición es la misma que dá Slavin.

Este valor de sensibilidad define la inclinación de la gráfica de calibración lineal de la absorción contra la concentración.

#### VENTAJAS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA.

a) SENSIBILIDAD: La técnica en sí es altamente sensitiva ya -- que muchos elementos pueden ser determinados a niveles de ppm o menos. Debido a ésto, el método resulta menos competitivo -- con cualquier otro procedimiento analítico usado para análisis elemental.

b) EXACTITUD Y PRECISION: Con la ayuda de curvas de calibración se obtiene gran exactitud y precisión. La tarea de hacer válidas las curvas de calibración es más fácil que en otros -- procesos analíticos porque las señales de absorción son considerablemente libres de interferencia. Se pueden utilizar soluciones estándar sin dificultad.

c) POCAS INTERFERENCIAS: Los dos tipos de interferencias más -- comúnmente encontrados son químicas y espectrales. Estas interferencias son más fácilmente controladas por este método.

- d) SIMPLICIDAD: El equipo comercial es comparativamente simple en cuanto a su operación. Solo es necesario poco adiestramiento para manipular el instrumento a diferencia de otras técnicas analíticas como lo son análisis de fluorescencia de Rayos-X o activación de neutrón.
- e) COSTO: El costo del aparato no es muy alto.

#### DESVENTAJAS DE ESPECTROSCOPIA POR ABSORCION ATOMICA.

Todas las técnicas analíticas son limitadas en algunos aspectos, Absorción Atómica no es la excepción; las más notables de estas limitaciones son:

- a) LIMITE DE APLICACION: Cerca de 70 elementos ( excluyendo -- tierras raras ) han sido detectados por este método.
- b) ATOMIZACION DE FLAMA: Formación de óxidos. Los equipos comerciales usan atomizadores de flama, los cuales para muchas -- muestras, son satisfactorios y baratos, sin embargo, esto se -- limita al tipo de muestra líquida. Además, algunos metales for -- man óxidos estables en las flamas. Una pérdida de átomos neu -- tros resulta con una correspondiente pérdida en la sensibili -- dad. Estos problemas pueden reducirse controlando las condicio -- nes de la flama.
- c) ANALISIS SIMULTANEOS: No es posible efectuar análisis simu -- táneos en una misma muestra, por lo que esto resulta una limi -- tación, particularmente cuando sólo una pequeña cantidad de -- muestra es disponible.
- d) INTERFERENCIAS: Aunque el procedimiento es notablemente li -- bre de interferencias, algunas han sido notadas como las causa -- das por los aniones. Para cualquier catión dado, aniones dife -- rentes forman compuestos con diferentes estabilidades. Esto a -- fecta directamente la producción de átomos neutros en la etapa de reducción.

#### 4. SELECCION DE MUESTRAS.

Se analizaron un total de 20 muestras de pelo tomadas al azar de trabajadores mineros, en cinco diferentes minas productoras de mercurio, pertenecientes éstas al municipio de San Joaquín, Estado de Querétaro. A continuación se describen los datos de los mineros a quienes se tomaron dichas muestras:

##### I. Edad: 70 años

Color del cabello: blanco

Trabajo que desempeña: en los hornos

Tiempo de exposición: 16 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba un año sin trabajar en la mina )

Sintomatología: temblor en las manos, reumas, dolor en el pulmón.

Peso de la muestra analizada: 0.106 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 38.01 ppm

##### 2. Edad: 45 años

Color del cabello: negro con canas

Trabajo que desempeña: en los hornos

Tiempo de exposición: 5 años

Sintomatología: inflamación de las encías, molestias respiratorias, dolor en el pecho y estómago.

Peso de la muestra analizada: 0.106 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 3.89 ppm

##### 3. Edad: 45 años

Color del cabello: negro

Trabajo que desempeña: en los hornos

Tiempo de exposición: 3 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba un año sin trabajar en la mina ).

Sintomatología: inflamación de las encías  
Peso de la muestra analizada: 0.103 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 0.96 ppm.

4. Edad 40 años

Color del cabello: negro con canas  
Trabajo que desempeña: quebrando mineral.  
Tiempo de exposición: 5 años  
Sintomatología: inflamación de las encías, caída de los --  
dientes, molestias respiratorias.  
Peso de la muestra analizada: 0.100 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 1.80 ppm.

5. Edad: 35 años

Color del cabello: negro  
Trabajo que desempeña: en los hornos  
Tiempo de exposición: 7 años  
Sintomatología: inflamación de las encías, caída de los --  
dientes, dolor en las manos.  
Peso de la muestra analizada: 0.100 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 5.40 ppm.

6. Edad: 32 años

Color del cabello: negro  
Trabajo que desempeña: en los hornos  
Tiempo de exposición: 15 años  
Sintomatología: inflamación de las encías, caída de los --  
dientes, dolor en el pulmón.  
Peso de la muestra analizada: 0.116 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 30.93 ppm.



7. Edad: 30 años  
Color del cabello: negro  
Trabajo que desempeña: en los hornos  
Tiempo de exposición: 18 años  
Sintomatología: inflamación de las encías, caída de los --  
dientes, insomnio, molestias respiratorias.  
Peso de la muestra analizada: 0.100 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 48.85 ppm.
8. Edad: 65 años  
Color del cabello: blanco  
Trabajo que desempeña: quebrando mineral y en los hornos.  
Tiempo de exposición: 20 años ( cuando la muestra fué toma  
da, había dejado de trabajar en las minas desde hacía casi  
30 años ).  
Sintomatología: tos, molestias respiratorias.  
Peso de la muestra analizada: 0.103 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 1.83 ppm.
9. Edad: 52 años  
Color del cabello: blanco  
Trabajo desempeñado: dentro y fuera de la mina, quebrando  
el mineral.  
Tiempo de exposición: 19 años ( cuando la muestra fué toma  
da, llevaba sin trabajar 5 años en la mina ).  
Sintomatología: sin malestar  
Peso de la muestra analizada: 0.105 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 2.16 ppm.
10. Edad: 40 años  
Color del cabello: negro  
Trabajo desempeñado: quebrando mineral y en los hornos.

Tiempo de exposición: 8 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba sin trabajar 2 años en la mina ).

Sintomatología: sin malestar

Peso de la muestra analizada: 0.109 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 1.73 ppm.

II. Edad: 30 años

Color del cabello: negro

Trabajo desempeñado: quebrando el mineral

Tiempo de exposición: 5 años

Sintomatología: sin malestar

Peso de la muestra analizada: 0.105 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 1.35 ppm.

I2. Edad: 24 años

Color del cabello: negro

Trabajo desempeñado: en los hornos

Tiempo de exposición: 6 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba 3 años sin trabajar en la mina ).

Sintomatología: sofocaciones, malestares respiratorios

Peso de la muestra analizada: 0.100 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 0.99 ppm.

I3. Edad: 43 años

Color del cabello: negro con canas

Trabajo desempeñado: sacando el mineral de la mina y en los hornos.

Tiempo de exposición: 5 años

Sintomatología: inflamación de las encías, dificultad al respirar.

Peso de la muestra analizada: 0.111 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 3.10 ppm.

I4. Edad: 39 años

Color del cabello: negro

Trabajo desempeñado: quebrando el mineral

Tiempo de exposición: 15 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba 2 años sin trabajar en la mina ).

Sintomatología: inflamación de las encías

Peso de la muestra analizada: 0.106 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 1.20 ppm.

I5. Edad: 35 años

Color del cabello: negro

Trabajo desempeñado: en los hornos

Tiempo de exposición: 2 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba casi un año sin trabajar en la mina ).

Peso de la muestra analizada: 0.108 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 5.32 ppm.

I6. Edad: 26 años

Color del cabello: negro

Trabajo desempeñado: quebrando el mineral

Tiempo de exposición: 2 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba 1 año sin trabajar en la mina ).

Sintomatología: inflamación de las encías

Peso de la muestra analizada: 0.102 gr.

Nivel de mercurio encontrado: 1.81 ppm.

I7. Edad: 20 años

Color del cabello: negro

Trabajo desempeñado: quebrando el mineral

Tiempo de exposición: 5 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba 2 años sin trabajar en la mina ).

Sintomatología: inflamación de las encías

Peso de la muestra analizada: 0.103 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 2.90 ppm.

18. Edad: 70 años

Color del cabello: negro con canas  
Trabajo desempeñado: quebrando mineral y en los hornos.  
Tiempo de exposición: 15 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba casi 20 años sin trabajar en la mina ).  
Sintomatología: reumas, inflamación de las encías, tos.  
Peso de la muestra analizada: 0.107 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 2.14 ppm.

19. Edad: 46 años

Color del cabello: negro con canas  
Trabajo desempeñado: sacando mineral y en los hornos  
Tiempo de exposición: 8 años ( cuando la muestra fué tomada, llevaba 4 años sin trabajar en la mina ).  
Sintomatología: temblor en las manos, molestias respiratorias.  
Peso de la muestra analizada: 0.107 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 2.14 ppm.

20. Edad: 26 años

Color del cabello: negro  
Trabajo desempeñado: quebrando el mineral  
Tiempo de exposición: 5 años  
Sintomatología: inflamación de las encías  
Peso de la muestra analizada: 0.112 gr.  
Nivel de mercurio encontrado: 1.81 ppm.

#### 4.I TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS.

Se siguió el procedimiento utilizado por Hatch y Ott para la determinación de sub-microorganismos de mercurio en materia orgánica, a través del método de Espectrofotometría por Absorción Atómica con algunas variantes.

Este método es sensible para la determinación de mercurio en cantidades hasta de 1.0 ppb en solución; y se ha utilizado en la determinación de metales como el cobalto y el níquel, así como para analizar muestras de roca y suelo que contienen materiales orgánicos.

El mercurio es reducido a su estado metálico o elemental,  $Hg^0$ , por medio de una oxidación ácida. El mercurio se airea de la solución en un sistema cerrado. En seguida, éste pasa a través de una celda de cuarzo en donde se lleva a cabo la absorción en un espectrofotómetro de absorción atómica donde se mide la concentración. El procedimiento queda libre de interferencias que se pueden presentar debido a la presencia de materia orgánica u otro componente volátil en la muestra.

El aparato utilizado fué el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 403, equipado con un registro automático de lectura. Una lámpara de cátodo hueco llena de gas argón.

En vez de utilizar el quemador aire-acetileno, se empleó un aditamento conocido como analizador de mercurio sin flama ( fig IO ). Este aditamento consiste de una celda de borosilicato de aproximadamente 10 cm de longitud, con dos ventanillas de cuar

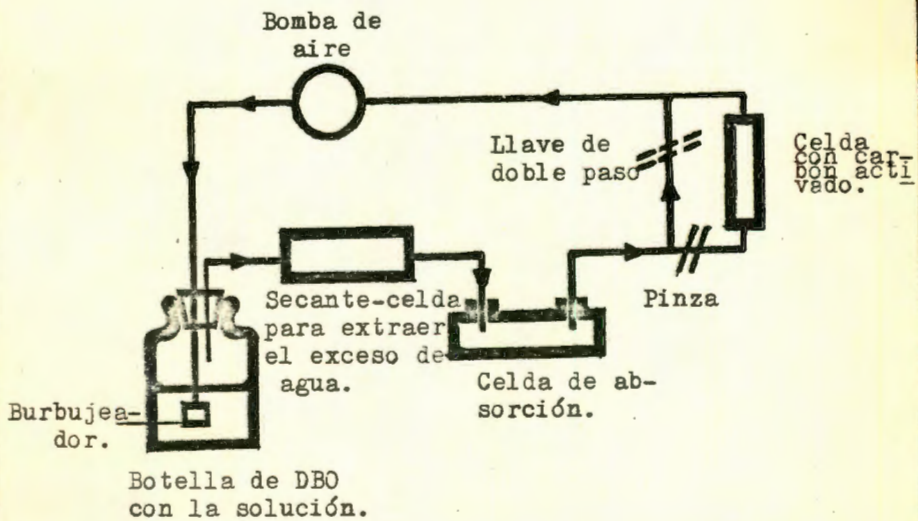


FIG. 10.- ADITAMENTO UTILIZADO PARA LA DETERMINACION DE MERCURIO POR EL METODO DE ESPECTROFOTOMETRIA POR ABSORCION ATOMICA SIN FLAMA.

zo o borosilicato, que se instala precisamente en el camino óptico del instrumento. Se emplea también, una botella utilizada comunmente para la determinación de demanda bioquímica de oxígeno y una bomba de tipo peristáltico. A través de este dispositivo, los vapores de mercurio son llevados por una corriente de aire hacia la celda donde es medida su concentración. La -- bomba, vá a dar el aire que por medio de un burbujeador vá a -- extraer al mercurio que se encuentra en la solución de la muestra contenida en la botella de demanda bioquímica de oxígeno. Este burbujeador, está conectado hacia las celdas, formando un circuito cerrado donde durante el análisis de la muestra, se -- mantiene una corriente constante de vapores de mercurio entre la solución y la celda de absorción.

Una vez tomada la lectura en el aparato, por medio de la abertura de una llave de doble paso, los vapores son descargados -- hacia un filtro de carbón activado donde son absorbidos, dejando listo el sistema para el siguiente análisis.

La recuperación de mercurio o eficiencia del método, está entre 85 % y 90 %.

El aparato se calibra, encendiéndolo para que la lámpara de -- mercurio, emita radiaciones de cierta longitud de onda dentro del espectro del mercurio.

Por medio del monocromador, se selecciona la longitud de onda, 2537 Å, y se estiman las absorbancias de una serie de patrones que se preparan según se exponen a continuación:

I) La solución estándar a patrón concentrada de mercurio, se -- prepara con cloruro mercúrico, agua desionizada, ácido sulfúrico 1:1 y permanganato de potasio al 5 %.

$$\frac{\text{P.M. HgCl}_2}{\text{P.A. Hg}} \times 1000 = \frac{271.52}{200.59} \times 1000 = 1353.607 \text{ aforados a 1 litro.}$$

2) Por diluciones sucesivas se obtiene una solución de trabajo de 100 microgr./lt que se prepara diariamente añadiendo 2.5 ml de ácido sulfúrico ( 0.5 % ), y permanganato de potasio como preservativo.

La calibración del aparato la proporciona la lectura de las siguientes soluciones:

Blanco: 2 ml de ácido sulfúrico, más 2 ml de cloruro estano. A las soluciones estándar y al blanco, se les agrega dos gotas de permanganato de potasio en solución, para llevar a cabo la oxidación completa y un mililitro más de ácido sulfúrico para tener bien oxidado el mercurio.

Leídas las absorbancias de las muestras a determinar, las muestras estándar se vuelven analizar para ver el margen de error.

#### 4.2 LAVADO.

Las muestras colocadas en vasos de precipitado, se enjuagan, - cada una tres veces con ácido nítrico concentrado, durante unos segundos.

El ácido nítrico arrastra toda partícula de mercurio adherida a la muestra superficialmente.

Se deja secar la muestra sobre papel filtro.



Se pesan 100 mg de pelo aproximadamente.

Se enjuagan con agua desionizada dos veces.

Después una sola vez con alcohol etílico y se decanta.

Nuevamente las muestras se dejan secar sobre papel filtro.

Se pesan definitivamente.

#### 4.3 DIGESTION. .

Se colocan las muestras en matraces Erlenmeyer de 250 ml.

Se les agrega 25 ml de ácido sulfúrico concentrado, libre de mercurio.

Se tapan y se llevan a un baño maria, a una temperatura constante entre 50 y 60 grados centígrados durante dos horas.

Se les agrega un mililitro de peróxido de hidrógeno gota a gota para destruir la materia orgánica; si no se destruye, se agregan 3 ml más como máximo.

Se hace un calentamiento para eliminar el peróxido de hidrógeno, durante media hora, a una temperatura no mayor de 50 ° C.

En una probeta se colocan 75 mililitros de agua desionizada.

A cada muestra se les agregan 50 ml de agua desionizada.

Se toman las muestras de los matraces Erlenmeyer y se transfieren a las botellas de demanda bioquímica de oxígeno.

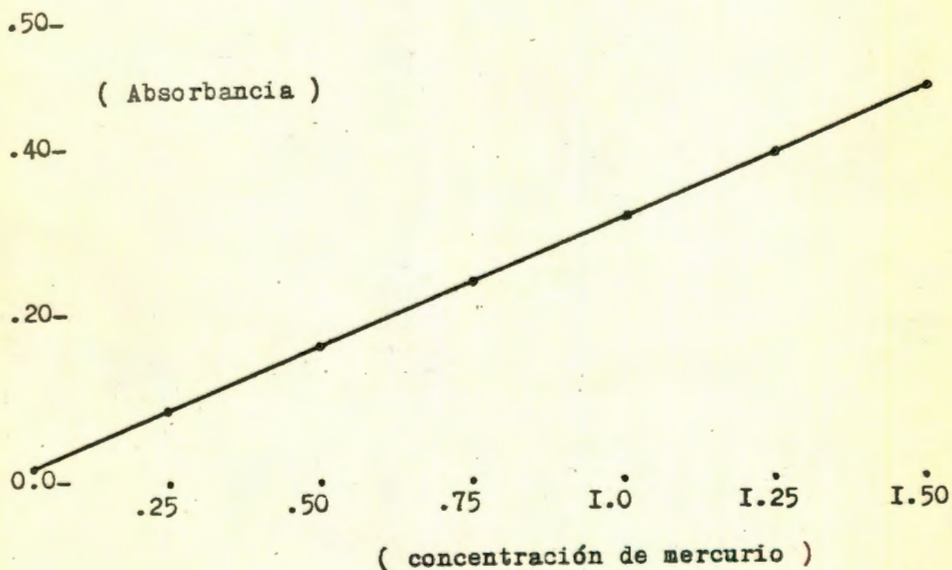
Se les agrega los 25 ml restantes en la probeta. Este paso se hace en dos lavadas para quitar residuos. Se colocan las botellas en un recipiente con hielo. Se tapan y se dejan enfriar.

Se les agrega un poco de permanganato de potasio en polvo hasta que el contenido de la botella vire a rosa y desaparezca la espuma.

## 5. RESULTADOS. INTERPRETACION.

Los resultados promedio para la curva de calibración fueron -- los siguientes: ( gráfica I ).

Concentración de mercurio ( microgr/lt )	Absorbancia
0	0.011
0.25	0.081
0.50	0.152
0.75	0.221
1.00	0.290
1.25	0.361
1.50	0.431



Los niveles de concentración de mercurio en el pelo de una población "normal" son del orden de 0.30 a 2 ppm aproximadamente. Por "normal" se entienden los niveles de mercurio en el pelo de individuos no expuestos por causa ocupacional a altas cantidades de mercurio.

Sin embargo, los valores de 48.85, 38.01 y 30.01 ppm encontrados en el pelo de tres mineros (Tabla I), se alejan considerablemente de los niveles de concentración considerados como normales y, por lo tanto, demuestran claramente una exposición anormal al mercurio.

Por otra parte, considerando que la mayoría de los valores encontrados son del orden de 0.96 a 5.40 ppm, y que se aproximan al rango de concentraciones consideradas como normales, éstos pueden atribuirse a diferentes factores.

Primeramente, los valores más bajos, de 0.96 a 1.83 ppm, son muestras pertenecientes a individuos que dejaron de trabajar por un considerable período de tiempo en relación con el tiempo a que estuvieron expuestos al mercurio. El valor de 1.83 ppm, corresponde a un minero de 65 años de edad que trabajó 20 años en la mina y que dejó de trabajar 30 años.

El de 0.96 ppm, corresponde a un minero de 45 años de edad que trabajó durante 3 años en la mina y cuando se le tomó la muestra había dejado de trabajar un año.

Prácticamente todos los valores bajos encontrados en los resultados, pertenecen a mineros cuya ocupación era quebrar el mineral.

TABLA I.

DATOS DE LAS MUESTRAS DE PELO ANALIZADAS.

Individuo	Edad	Tiempo de exposición	Tiempo pasado a partir de la última exposición	Concentración ( ppm )
I	70 años	16 años	1 año	38.01
2	45 años	5 años	XXXXX	3.89
3	45 años	3 años	1 año	0.96
4	40 años	5 años	XXXXX	1.80
5	35 años	7 años	XXXXX	5.40
6	32 años	15 años	XXXXX	30.93
7	30 años	18 años	XXXXX	48.85
8	65 años	20 años	30 años	1.83
9	52 años	19 años	5 años	2.16
10	40 años	8 años	2 años	1.73
11	30 años	3 años	XXXXX	1.35
12	24 años	6 años	3 años	0.99
13	43 años	15 años	XXXXX	3.1
14	39 años	15 años	2 años	1.20
15	35 años	2 años	1 año	5.32
16	26 años	2 años	1 año	1.81
17	20 años	5 años	2 años	2.90
18	70 años	15 años	20 años	2.14
19	46 años	8 años	4 años	2.14
20	26 años	5 años	XXXXX	1.81

XXXXX = seguían trabajando en la mina cuando se les tomó la muestra.

En cambio los valores más altos, de 48.85 y 30.01 ppm corresponden a mineros que habían estado expuestos diariamente a los vapores de mercurio y aún seguían expuestos cuando se les tomó la muestra. El que presentó 38.01 ppm había dejado de trabajar un año.

Esto quiere decir que la diferencia de concentraciones de mercurio encontradas en el pelo de los mineros puede deberse a -- circunstancias como:

- 1) Tipo de ocupación ( directamente en los hornos, quebrando el mineral o dentro de la mina ).
- 2) Cambio de ocupación.
- 3) Tiempo de exposición.

y factores como:

- 4) Velocidad de decaimiento o vida media del vapor de mercurio en el organismo.
- 5) Edad.
- 6) Dieta alimenticia, cuya influencia en la acumulación del mercurio en el organismo y la forma en que el pelo puede reflejar esta acumulación aún se desconoce.

Entre las primeras medidas de higiene establecidas para controlar la exposición de los trabajadores al vapor de mercurio en las industrias de los Estados Unidos, se recomendó como valor límite de exposición la cantidad de 0.1 mg Hg/m<sup>3</sup>. Esto fué en 1946 en la Conferencia Americana de Higiene Industrial. En 1971 este valor se redujo a 0.05 mg Hg/m<sup>3</sup>. Este dato es muy importante para la interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo.

Los mineros analizados presentaban síntomas característicos de

hidrargirismo, como temblor, inflamación de las encías, caída de algunos dientes, dificultades respiratorias y reumatismo.

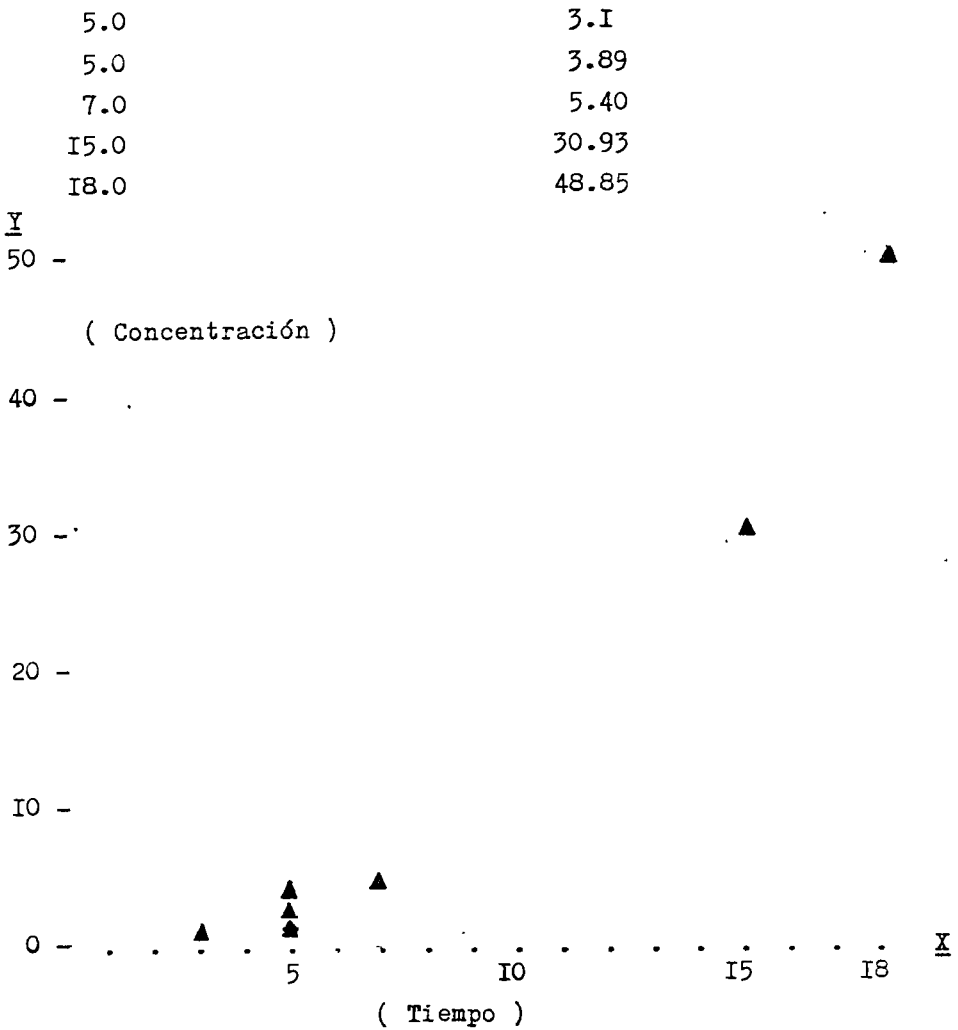
Estos síntomas fueron observados por Smith, en estudios efectuados en trabajadores sujetos a exposiciones menores a  $0.01 \text{ mg Hg/m}^3$  en el aire, lo cual significa que los mineros probablemente están sujetos a concentraciones semejantes o incluso mayores, por la gran fuga de vapores de mercurio de los hornos y por los síntomas presentados.

En cuanto a las concentraciones de mercurio encontradas en el pelo de los mineros, éstas demuestran una exposición que dista mucho de ser considerada como normal; sin embargo, aún no se puede establecer una correlación que permita afirmar que a determinada concentración de mercurio encontrada en el pelo se van a presentar determinados síntomas en las personas, ni tampoco se puede afirmar cuál es la concentración de mercurio en el organismo del individuo.

Por otra parte, se trató de encontrar si existía una correlación entre el tiempo de exposición a los vapores de mercurio y la concentración encontrada en ppm en el pelo de los mineros. Se hizo lo siguiente:

Del total de muestras, se descartaron 12 valores. Se graficaron únicamente 8 correspondientes a las personas que seguían trabajando cuando se llevó a cabo el muestreo ( gráfica 2 ). Los valores que se graficaron fueron los siguientes:

X ( tiempo )	Y ( concentración de mercurio en ppm )
3.0	1.35
5.0	1.80
5.0	1.81



La gráfica 2 muestra una correlación que resulta un dato muy interesante, ya que muestra que a mayor tiempo de exposición, mayor concentración de mercurio en el pelo.



## 6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

Se comprobó que los mineros tienen concentraciones de mercurio en el pelo que están consideradas fuera del nivel normal.

Las manifestaciones físicas presentadas por algunos de los mineros, como temblor, reumatismo, inflamación de las encías, caída de dientes, así como también la descripción personal de sus síntomas como dolor en el pecho, falta de respiración, dolores estomacales, son todos estos síntomas y manifestaciones clínicas características del hidrargirismo.

El pelo debe ser lavado antes de ser analizado para remover todo rastro de contaminación superficial. El método de lavado empleado en este trabajo aparentemente resulta ser efectivo, sobre todo para los fines de determinación de mercurio inorgánico.

Para que en futuras investigaciones se pueda tener una estimación de la cantidad de mercurio en el pelo de los mineros, a partir de la cual se presentan los síntomas característicos del mercurialismo, se sugiere realizar muestreos de las cantidades de mercurio presentes en el aire del ambiente en que trabaja y vive el minero, el número de horas de exposición en este ambiente, y durante el mismo período de tiempo, realizar análisis de las concentraciones de mercurio en el pelo, en la sangre y en la orina, además de un examen médico que permita llevar un registro periódico de la sintomatología clínica del minero.

Este tipo de estudio también permitirán derivar conclusiones -

como las que se pretendieron con la gráfica 2, de que a mayor o menor tiempo de exposición a los vapores de mercurio, mayor o menor concentración de mercurio habrá en el organismo de los mineros.

Otra observación interesante se podría verificar si al dejar de estar expuestos los mineros a los vapores de mercurio, los niveles de mercurio en pelo, sangre y orina, bajan.

Es de interés señalar, en cuanto a medidas de protección para los trabajadores mineros de mercurio, lo siguiente: una forma de disminuir la cantidad de exposición de los mineros al mercurio, es aumentando los sistemas de ventilación en la mina. De esta manera los niveles de concentración de mercurio en el aire, bajan considerablemente evitando la saturación de éste. Asimismo, es conveniente implantar un horario de trabajo que les permita menos horas de exposición.

Varios autores han enfatizado la importancia de la higiene personal y de la limpieza en la ropa de trabajo.

Las ropas de trabajo sólo deben ser usadas durante éste. Se recomienda que después del trabajo, el minero tome un baño antes de cambiarse a su ropa de uso común. Se recomienda que el baño sea con agua caliente y jabón. La ropa debe ser en forma de sobretodo evitando que haya pliegues y dobleces donde pueda depositarse el mercurio, así como puños de las mangas. También deben usarse botas y cubiertas para los zapatos, que sean lavables.

Los derrames de mercurio deben limpiarse inmediatamente usando para ello una aspiradora, equipada con filtros de carbón para

evitar la descarga del vapor de mercurio en el aire; o también utilizando un depresor como el polisulfuro de calcio, que ha dado buenos resultados para controlar, durante la producción, los derrames de vapor de mercurio.

Los recipientes que contengan mercurio, deben de cubrirse perfectamente, o se puede colocar una capa de agua sobre el mercurio para evitar su evaporación.

Los suelos o superficies de las áreas donde se trabaja con mercurio no deben tener grietas o hendiduras. Además de estar provistos de declives que conduzcan hacia drenajes equipados con trompas de agua para almacenar el mercurio hasta que sea recolectado nuevamente.

Cualquier clase de alimento o tabaco debe excluirse por completo de las áreas de trabajo. El aseo de las manos de los mineros antes de ingerir cualquier alimento, es esencial. Por lo cual, el área de trabajo debe estar provista de este tipo de facilidades como lavamanos cercanos para su protección.

Como último punto de este trabajo, cabe señalar que las instalaciones utilizadas actualmente en el estado de Querétaro para tratar el mineral de mercurio, son muy deficientes, ocurriendo fugas de los vapores de mercurio a partir de los hornos utilizados para la tostación del cinabrio y que ocasionan grandes pérdidas del producto. Estos vapores no solo contaminan la atmósfera, sino que también provocan la intoxicación paulatina de los trabajadores mineros de mercurio.

- BIBLIOGRAFIA -

- (1) Tratado de Química Inorgánica.  
M. Bargalló.  
Edit. Porrúa; Mex. 1962 pag. 984-985-993-997
- (2) Studies on humans exposed to methylmercury through fish -  
consumption.  
G. Birke; A.G. Johnels; L.O. Plantin; B. Sjöstrand.  
Arch. Environ Health, 25. 1972 pag. 77-91
- (3) Methylmercury in fish, a toxicologic-epidemiologic evalua-  
tion of risks report from an expert group.  
F. Berglund; M. Berlin; G. Birke; L. Friberg; E. Johnson;  
C. Ramel; A. Swensson; S. Tejning.  
1971 pag. 37-62-65-336
- (4) La situación de la minería en México.  
J.A. Careaga; S. Cendejas; C.C. Rodríguez; C.H. Rodríguez  
Centro de Investigación de Materiales. UNAM.  
1974 pag. I-4
- (5) Mercury levels in Canadian fish; ponencia presentada en -  
la Conferencia de la Real Sociedad de Canadá.  
E.G. Blight.  
Ottawa, Canadá. Febrero 15-16, 1971 pag. 87
- (6) Studies on the equilibration of mercury vapour with blood  
T.W. Clarkson; J. Gatzky; C. Dalton.  
Rochester, N.Y., UR-582, 1961 pag 55-62

- (7) Human Ecology.  
R.P. Ehrlich; H.A. Ehrlich; P.J. Holdren.  
W. H. Freeman and Company, San. Fco. 1972 pag. 860
- (8) The structure and action of proteins.  
R.E. Dickerson; I. Geis.  
Harper and Row Publishers, 1969 pag. 37-39
- (9) Environmental mercury contamination.  
R. Hartung; B. Dinman.  
Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc.  
1972 pag. 83-91
- (10) Biological Methylation of mercury in Aquatic Organisms.  
S. Jensen; A. Jernelöv.  
Nature, 225. 1969 pag. 753-754
- (11) Mercury accumulation in food chains.  
A. Jernelöv; H. Lann.  
Oikos 22 : 3, Copenhagen, 1971 pag. 403-406
- (12) Absorption and excretion of mercury in man.  
M.M. Joselow; R. Ruiz; L.J. Goldwater.  
Arch. Environ Health, 17 1968 pag. 35-38
- (13) Principles and practice of Atomic Absorption.  
H. Kahn.  
Perkin-Elmer, Norwalk, Conn., Reprinted from: Advances -  
in chemistry series, No. 73  
1968 pag. 184-185-186-194-195
- (14) Determination of total and inorganic mercury in hair by -

flameless Atomic Absorption, and of methylmercury by gas chromatography.

Giovanoli-Jackubczak; T. ; M.R. Greenwood; J.C. Smith; T. W. Clarkson.

Clin. Chem. Acta, 20:2 1974 pag. 222-229

(15) Trace elements in human hair.

C.L. Bate; F.F. Dyer.

Nucleonics National Laboratory: Oak Ridge, Tenn.

1965 pag. 74-81

(16) Measurement of mercury in human hair.

Giovanoli-Jackubczak, T. ; G.G. Berg.

Arch. Environ. Health, 28 1974 pag. 139-144

(17) Histología de los órganos

R.C. Leeson; S.T. Leeson

Edit. Interamericana, 1967 pag. 228-233-234

(18) Mercury in the environment. (1a Ed.)

L. Friberg; J. Vostal

Cleveland, Ohio; Chemical Rubber Co.

Press. 1972 pag. 29-30-31-37

(19) México: El mejoramiento del medio ambiente; una perspectiva de la nación.

Ponencia presentada por la Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente a la 1a. Convención Nacional de la Salud.

México, D.F., Julio 1973 pag. 4-5-6

(20) Reporte Nacional del Gobierno Japonés (1971), para la Conferencia Internacional de las Naciones Unidas sobre el Me

dio Ambiente Humano.

Estocolmo, Suecia. Junio 5-16 1972 pag. I4-I7

(21) El Mercurio en México.

D. Segura.

Secretaría de la Economía Nacional, Dirección General de  
Minas y Petróleo. 1941 pag. 7-8-9

(22) Atomic Absorption Spectroscopy..

W. Slavin.

The Perkin-Elmer Corporation, John Wiley and Sons Inc.,  
N.Y., 1968 pag. 59

(23) Absorción Atómica.

Manuel Nuño.

Internacional Científica, S.A., Mex. D.F.

1977 pag. 47-48-49-50-61-62-86