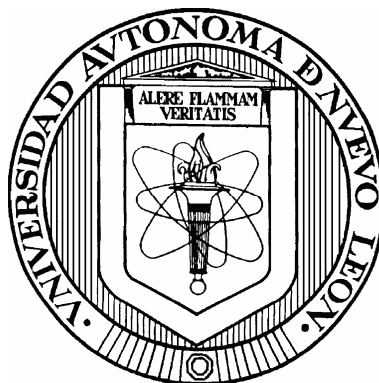


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN SEDIMENTO DE LA CUENCA

HIDROLÓGICA DEL RÍO SAN JUAN MEDIANTE

LC Y CV-AAS

Por

ROBERTO MACÍAS MEDRANO.

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Química Analítica Ambiental

Diciembre, 2007

**ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN SEDIMENTO DE LA CUENCA
HIDROLÓGICA DEL RÍO SAN JUAN MEDIANTE
LC Y CV-AAS**

Aprobación de la Tesis

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa.
Asesor de la Tesis

- Nombre -
Evaluador de la Tesis

- Nombre -
Evaluador de la Tesis

Dra. Ma. Teresa Garza González.
Subdirector de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

A Dios Nuestro Señor por darme vida y permitirme terminar esta etapa de mi vida.

A mi asesor el Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa por su orientación y valiosos consejos que me permitieron culminar este trabajo, además de brindarme su tiempo y amistad.

A mi esposa Lupita por su amor, paciencia, aliento y apoyo durante todo este tiempo que duraron los estudios de la Maestría.

A mis padres, por su amor y su apoyo en cada etapa de mi vida, motivándome a seguir siempre adelante en cada proyecto que emprendo.

A mis hermanos por su apoyo brindado antes, durante y después de la terminación de mis estudios.

A mi nueva familia, gracias también por el apoyo brindado durante mis estudios.

A todos mis profesores por haberme transmitido sus conocimientos y contribuir así a mi formación académica, pero sobre todo, por brindarme su amistad, en especial a la M. C. Perla Elizondo Martínez y la Dra. Blanca Najera.

A la Facultad de Ciencias Químicas por haberme otorgado el apoyo económico para la realización de mis estudios.

A todos los compañeros que trabajan en el Laboratorio de Química Analítica Ambiental, en la División de Estudios de Posgrado, por su apoyo y amistad. En especial a Ladislao Sandoval Rangel y Daisy Irania Barajas Herrera.

A la Agencia Internacional de Energía Atómica por facilitarnos el Material de Referencia sin costo alguno, en especial a Sabine Azemard, gracias por todo.

Al Ing. Pedro Garza Treviño, Gerente Regional de la CNA, por el permiso brindado para realizar el muestreo de agua y sedimento en los ríos Santa Catarina, San Juan y la Presa el Cuchillo.

A mis compañeros y amigos del programa de posgrado de la Facultad de Ciencias, por todos los momentos inolvidables que pasamos, en especial al QFB David Melgoza, por su amistad desde el primer día de mis estudios.

A todas las personas que por un descuido me olvidara de citar, mis más sinceras gracias.

Dedico la presente Tesis a:

Mi amada esposa María Guadalupe Farfán
A mi padre Pablo Macías que me espera con Dios
A mi madre Reynalda Medrano y mis hermanos
A mi nueva familia
Y a mis amigos.

RESUMEN

Roberto Macías Medrano.

Fecha de Graduación: Diciembre, 2007

**Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas**

Título del Estudio: ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN SEDIMENTO DE LA CUENCA HIDROLÓGICA DEL RÍO SAN JUAN MEDIANTE LC Y CV-AAS.

Número de páginas: 141

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental.

Propósito y Método del Estudio: El mercurio está considerado como metal pesado. Su especie más conocida y considerada más tóxica es el metilmercurio, el cual puede estar presente en el cuerpo de agua y de ahí ser ingerido por un ser vivo llegando a toda la cadena alimenticia ya que se bioacumula y biomagnifica. El propósito de esta investigación es desarrollar un método apropiado que nos permita no sólo determinar mercurio total, sino poder hacer una diferenciación de las especies presentes en el sedimento de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan, principalmente dentro de la Zona Metropolitana de Monterrey, hasta la Presa El Cuchillo. Esta última es la principal fuente abastecedora de agua potable a la ciudad de Monterrey. Los métodos en los cuales se basó el desarrollo de la metodología fueron el método EPA 3052, para mercurio total, y el método EPA 3200, para las especies del metal. Ambas metodologías asistidas por Microondas. La cuantificación se realizó por Vapor Frío y Cromatografía Líquida.

Contribuciones y Conclusiones: Con este estudio, se logró diseñar y validar un método de cuantificación por CV-AAS para mercurio total con un límite de detección de 1.0 µg/L y un límite de cuantificación de 3.3 µg/L en solución. Se diseñó y construyó un muestreador de sedimento en acrílico, el cual permitió realizar la toma de muestras del sedimento a once puntos de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan y poder analizar la concentración de mercurio total y su especiación a diferentes profundidades del sedimento. El porcentaje de recuperación se calculó analizando un material de Referencia Certificado de concentración conocida para el mercurio total, el porcentaje de recuperación fue de 98 % con un coeficiente de variación del 10 %. El método desarrollado para la especiación de mercurio, basándose en el procedimiento de la EPA 3200 resultó conveniente para la especiación de mercurio, lográndose separar el mercurio total en las siguientes fracciones: mercurio extraíble, mercurio semi-móvil y mercurio no-móvil. Este último representó más del 50 % del mercurio total del sedimento. El análisis de las muestras de sedimento obtenidas demuestra que todas exceden el límite permisible para mercurio total de un residuo peligroso (0.2 mg/kg) según la NOM-052-SEMARNAT-1993. El análisis de agua para mercurio total señala que ningún punto muestreado sobrepasó el límite mínimo permisible como promedio mensual (5 µg/L), según la NOM-001-SEMARNAT-1996.

FIRMA DEL ASESOR: _____
Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del Problema.	1
2 ANTECEDENTES	3
2.1 Metales Pesados	3
2.2 Mercurio Introducción General	4
2.3 Ciclo del Mercurio	5
2.3.1 Aire	7
2.3.2 Agua.	8
2.3.3 Suelo y Sedimento	10
2.4 Especiación de Mercurio	12
2.4.1 Mercurio Elemental	14
2.4.2 Especies Inorgánicas de Mercurio	14
2.4.3 Especies Organometálicas de Mercurio	15
2.5 Toxicología	15
2.5.1 Absorción, Biotransformación, Distribución y Eliminación	17
2.5.1.1 Mercurio Elemental	17
2.5.1.2 Sales Inorgánicas de Mercurio	17
2.5.1.3 Compuestos Organometálicos de Mercurio	18
2.5.2 Intoxicación	20
2.5.2.1 Intoxicación Aguda	21
2.5.2.2 Intoxicación Crónica	21
2.5.3 Tratamiento	22
2.5.4 Metilación del Mercurio	24
2.6 Usos del Mercurio	26
2.7 Fuentes de Contaminación	26
2.8 Producción	28
2.8.1 Producción Internacional	28
2.8.2 Producción Nacional	30
2.9 Legislación, Reglamentos y Normas	32
2.10 Cuenca Hidrológica del Río San Juan	34
2.11 Antecedentes al Estudio	35

3	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	38
3.1	Hipótesis	38
3.2	Objetivos	38
3.2.1	Objetivo General	38
3.2.2	Objetivos Particulares	38
4	METODOLOGÍA	39
4.1	Desarrollo y Validación de la Curva de Cuantificación	40
4.2	Estudios Preliminares	47
4.2.1	Toma de Muestra	50
4.2.2	Análisis de Mercurio Total en Agua	52
4.3	Diseño del Muestreador de Sedimento	54
4.4	Muestreo Final	55
4.4.1	Análisis de Agua	58
4.4.2	Análisis de Sedimento	58
4.4.2.1	Determinación de Mercurio Total	59
4.4.2.2	Especiación de Mercurio	59
4.4.2.2.1	Separación de Mercurio Extraíble del No Extraíble	60
4.4.2.2.2	Análisis de las Especies Orgánicas e Inorgánicas	61
4.4.2.2.3	Separación y Análisis de Mercurio Semi- Móvil	65
4.4.2.2.4	Separación y Análisis de Mercurio No - Móvil	65
4.4.3	Pérdida al Secado	68
4.4.4	Pruebas Complementarias	68
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
5.1	Desarrollo y Validación de la Curva de Calibración	69
5.1.1	Elaboración de la Curva de Calibración	69
5.1.1.1	Primer Ensayo	70
5.1.1.2	Segundo Ensayo	71
5.1.1.3	Tercer Ensayo	73
5.1.2	Validación de la Curva de Calibración	75
5.2	Resultados de los Estudios Preliminares	77
5.3	Resultados del Muestreo Final	79
5.3.1	Análisis de Agua	80
5.3.2	Análisis de Sedimento	81
5.3.2.1	Determinación de Mercurio Total	82
5.3.2.2	Análisis de Especiación de Mercurio	83
5.3.2.2.1	Cromatografía Líquida	83
5.3.2.2.2	Especiación y Análisis por CV-AAS	93
5.3.3	Resultados de Humedad del Sedimento	97

5.4 Resultados de Pruebas Complementarias	98
5.4.1 Coloración del Sedimento	98
5.4.2 Resultados de Correlación entre Variables	99
6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	103
6.1 Conclusiones	103
6.2 Recomendaciones	106
7 BIBLIOGRAFÍA	107
APÉNDICES	117
APÉNDICE A. ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA VALIDACIÓN	118
APÉNDICE B. INSTRUCCIONES PARA LOCALIZAR UN PUNTO EN LOS MAPAS SEGÚN EL FORMATO DEL INEGI	123
APÉNDICE C. HOJA DE CAMPO DEL MUESTREO	125
APÉNDICE D. DIAGRAMAS DE FLUJO PARA LA PREPARACIÓN DE LA SCF, ENSAMBLAJE Y ACONDICIONAMIENTO DE LA COLUMNA DE VIDRIO PARA LA LC	127
APÉNDICE E. SISTEMA DE COLORACIÓN MUNSELL	130
APÉNDICE F. ECUACIONES DE LOS MODELOS ESTADÍSTICOS DEL ANOVA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS 2 ³ Y GRÁFICAS DE LOS RESIDUALES GENERADAS CON TALES ECUACIONES	135

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Especies Químicas Mayoritarias en Muestras Ambientales y Biológicas	13
2	Algunos Límites Permisibles para el Mercurio	16
3	Toxicología del Mercurio	23
4	Emisiones de Mercurio en México	28
5	Producción Mundial de Mercurio (1991-2002)	30
6	Producción de Mercurio en México	31
7	Algunas Leyes y Normas que Consideran al Mercurio y su Regulación	33
8	Parámetros de Medición del Sistema CV-AAS	43
9	Localización de los Puntos Muestreados en el Muestreo Preliminar	52
10	Localización de los Puntos del Muestreo Final	58
11	Factores y Niveles del Diseño de Experimentos 2^3	62
12	Condiciones Instrumentales para el HPLC	64
13	Resultados del Análisis del CRM "IAEA-433"	76
14	Resultados de las Variables Físicoquímicas Tomadas <i>In Situ</i> en el Agua en los Puntos de Muestreo del Estudio Preliminar.	77
15	Resultado de Mercurio Total en Agua del Estudio Preliminar .	78

16	Resultados de las Variables Fisicoquímicas Tomadas <i>In Situ</i> en el Agua en los Puntos del Muestreo Final	79
17	Resultados de Mercurio Total en Agua del Muestreo Final	80
18	Concentración Total de Mercurio en Sedimento	82
19	Resultados del Diseño de Experimento 2 ³	84
20	Efecto, Sumatoria al Cuadrado y Porcentaje de Contribución de los Factores y sus Interacciones	84
21	Resultados del Anova para las Fuentes de Variación: A, B, C y AB	87
22	Resultados del Anova para las Fuentes de Variación: A, C y AB	87
23	Concentración de Mercurio Total, Extraíble, Semi-Móvil y No-Móvil de las Muestras de Sedimento	95
24	Porcentaje de Humedad de las Muestras de Sedimento	97
25	Coloración del Sedimento en Base Humeda y Seca	98
26	Análisis de Correlación entre Variables	102

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Cinabrio (HgS)	4
2	Ciclo Biogeoquímico del Mercurio según UMEÅ University	6
3	Ciclo Biogeoquímico del Mercurio según International Programme On Chemical Safety.	6
4	Captación Intestinal y Distribución del Metilmercurio en el Ser Humano	19
5	Acción de la Metilcobalamina en la Metilación del Mercurio	25
6	Producción Mundial Anual de Varios Metales Desde 1700 Hasta 1983	29
7	Consumo Aproximado de Mercurio en México en 1998, por Sector	32
8	Diagrama General que Muestra las Etapas del Estudio	40
9	Diagrama del Sistema CV-AAS Usado en el Presente Trabajo	42
10	Diagrama de Flujo para la Determinación de Mercurio Total Basado en el Método EPA 3052	46
11	Equipo de Microondas y Accesorios	47
12	Porción del Área de Estudio de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan	49
13	Localización del Punto RSC-6	50
14	Localización de los Puntos PC-1 y PC-2	51
15	Localización del Punto RSJ-2	51

16	Diagrama para Determinar la Concentración Total de Mercurio en Muestras de Agua	53
17	Representación Gráfica del Diseño del Sacatestigo Empleado para la Toma de Muestra de Sedimentos	55
18	Localización de los Puntos RSC-1, RSC-2, RSC-3, REC-4, RSC-5, RSC-6 y RLS-1	56
19	Localización del Punto PC-1	57
20	Localización de los Puntos RSJ-1, RSJ-2 y RSJ-3	57
21	Fracciones de Mercurio y sus Especies Según el Procedimiento EPA 3200	60
22	Diagrama de Flujo para Separar el Mercurio Extraíble del Mercurio No-Extraíble	61
23	Diagrama para la Separación de las Especies Orgánicas e Inorgánicas a Partir de la Fracción de Mercurio Extraíble . . .	63
24	Diagrama para el Análisis por HPLC	64
25	Sistema LC	65
26	Diagrama de Separación de la Fracción de Mercurio Semi-Móvil	66
27	Diagrama de Extracción de la Fracción de Mercurio No-Móvil .	67
28	Curva de Calibración del Primer Ensayo	70
29	Curvas de Calibración del Segundo Ensayo	72
30	Cinética de Reacción para Determinar el Tiempo al cual se Deberán Tomar las Lecturas en un Futuro	74
31	Curva de Calibración del Tercer Ensayo	75
32	Gráfica de Probabilidad Normal por Mitad para la Respuesta “Área”	85
33	Gráfica de Pareto para la Respuesta “Área”	86
34	Gráfica de Probabilidad Normal por Mitad para la Respuesta “Tiempo de Retención”	89

35	Cromatograma de la Fase Orgánica de Metilmercurio para la Corrida Número Siete del Diseño de Experimentos	90
36	Cromatograma de la Fase Orgánica de Cloruro de Mercurio . .	91
37	Curva de Calibración por HPLC para el Metilmercurio	92
38	Gráfica para Mercurio Total, sus Fracciones y la Sumatoria de Estas en Sedimento	96

ABREVIATURAS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorción Atómica)
Abs	Absorbancia
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
ANOVA	Analysis of Variance (Análisis de Varianza)
B.H.	Base Húmeda
B.S.	Base Seca
conc	Concentrado
CRM	Certified Reference Material (Material de Referencia Certificado)
CV	Coeficiente de Variación
CV-AAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy (Vapor Frío acoplado a Espectroscopia de Absorción Atómica)
E	Potencial Óxido - Reducción
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental)
FDA	Food and Drug Administration (Administración de Alimentos y Drogas)

g	Gramo
g/L	Gramo por litro
h	Horas
Hg Ext	Mercurio Extraíble
Hg N-M	Mercurio No - Móvil
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida de Alta Resolución)
Hg S-M	Mercurio Semi - Móvil
IAEA	International Atomic Energy Agency (Agencia Internacional de Energía Atómica)
I.C.	Intervalo de Confianza
<i>in situ</i>	En el momento
INE	Instituto Nacional de Ecología
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geográfica e Informática.
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).
kg	Kilogramo
km	Kilómetro
LC	Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida)
LOD	Limit of Detection (Límite de Detección)
LOQ	Limit of Quantification (Límite de Cuantificación)
M	Molaridad
µg/kg	Microgramo por kilogramo

mg/kg	Miligramo por kilogramo
mg/L	Miligramo por litro
mg/m ³	Miligramo por metro cúbico
min	Minuto
mm	Milímetro
μl	Microlitro
μm	Micrometro
μS/cm	Microsimens por centímetro
mL	Mililitro
mL/min	Mililitro por minuto
mV	Milivolts
MΩ/cm	Megaohms por centímetro
NA	No aplica
ND	No disponible
ng/mL	Nanogramos por mililitros
NIOSH	The National Institute for Occupational Safety and Health (Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional)
nm	nanómetros
NOM	Norma Oficial Mexicana
OMS	Organización Mundial de la Salud
OSHA	Occupational Safety and Health Administration (Administración de Salud y Seguridad Ocupacional)
PEMEX	Petróleos Mexicanos

psi	Pound Square Inches (Libra por Pulgada Cuadrada)
p/v	Relación peso / volumen
rpm	Revoluciones por minuto
SCF	Sulfidryl Cotton Fiber (Fibra de Algodón Sulfatada)
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SLI	Solución Intermedia
SNC	Sistema Nervioso Central
Ton/año	Toneladas por año
v/v	Relación volumen / volumen
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey
λ	Longitud de onda

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del Problema

El mercurio está considerado dentro del grupo de los metales pesados y su mineral principal el cinabrio (HgS), es conocido y utilizado desde hace tiempo, por lo que su liberación al medio ambiente se ha visto afectada por las actividades que le ha dado el ser humano para su beneficio y en otros casos por liberación secundaria debida a la extracción de otros metales, donde el mercurio es un desecho de la minería.

El mercurio circula libremente entre la atmósfera, el suelo, el agua y el sedimento, actuando este último como un reservorio natural del metal en sus diferentes formas químicas, reflejando en mayor medida el grado de contaminación de los cuerpos de agua.

El mercurio ha tomado gran interés toxicológico debido a que al ingerirlo, éste se bioacumula y biomagnifica en los organismos, transportándose a todos los eslabones de la cadena alimenticia.

Monterrey es una ciudad con alta densidad industrial donde el mercurio puede ser generado como desecho por algunas industrias tales como la cementera, la petrolera, la vidriera, la papelera, la de fabricación de lámparas fluorescentes y cloro-álcali entre otras, y por lo mismo puede ser incorporado a los cuerpos de agua. El Río Santa Catarina atraviesa la ciudad de Monterrey por lo cual está expuesto a las descargas de las industrias establecidas en la región, uniéndose más adelante con el cauce del Río San Juan, principal río abastecedor de la Presa el Cuchillo, la cual a su vez, es la principal fuente de suministro de agua de la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM).

Hoy en día en México existe muy poca literatura con respecto a la especiación de metales, incluido el mercurio. De la misma forma no existen normas que precisen de manera más clara el control y liberación del metal.

Por lo que, en este trabajo de Tesis se llevó a cabo la especiación de mercurio en muestras de sedimento provenientes de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan y así conocer el grado de contaminación de una cuenca cuya agua es altamente aprovechada para el consumo del área metropolitana de Monterrey.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Metales Pesados

El ser humano siempre ha estado expuesto a los metales pesados en el entorno. En zonas con concentraciones altas, la contaminación de los alimentos y el agua fue tal vez lo que ocasionó las primeras intoxicaciones causadas por estos metales^[1].

La minería y la industria son las principales fuentes causantes de introducir cada vez más metales en diversos ambientes^[2].

Los metales pesados tienen tendencia a formar asociaciones, con sustancias minerales (carbonatos, sulfatos, etc.) y en mayor grado con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, adsorción, quelación, formación de combinaciones químicas, entre otros, por lo que se acumulan en el medio ambiente, principalmente en los sedimentos de los cuerpos de agua^[3], actuando como reservorios y bajo ciertos cambios de las condiciones ambientales del sistema acuático, provocados por variaciones^[3, 4]

de pH, potencial redox, oxígeno disuelto, así como la presencia de agentes quelatantes, pueden ser liberados a la columna del agua^[2,3].

2.2 Mercurio Introducción General

El mercurio está considerado dentro del grupo de los metales pesados^[5, 6], su símbolo químico es “Hg”(por su antiguo nombre *Hydrargyrum* que significa plata líquida, del griego: *hydrárgyros*: de *hýdor*, agua y *árgyros*, plata)^[7, 8, 9]. Es el único metal líquido a temperatura ambiente, su color es brillante y plateado, en su condición elemental es volátil convirtiéndose en vapor sin olor ni color; este elemento también es conocido como azogue. Se encuentra en la naturaleza asociado con azufre formando una piedra de color rojizo denominada cinabrio^[10], que es estable por debajo de los 315 °C^[11]. La Figura 1 muestra una fotografía de este compuesto.



Figura 1. Cinabrio (HgS)^[12]

El mercurio no es un metal abundante en la corteza terrestre, su concentración se estima en unos 0.5 mg/kg ^[13,14].

El mercurio presenta dos estados de oxidación (+1 y +2)^[15] los cuales determinan los diferentes compuestos químicos que se pueden formar.

2.3 Ciclo del Mercurio

El Mercurio (Hg) es liberado a la hidrosfera, atmósfera y biosfera como consecuencia de procesos naturales y antropogénicos ^[16].

El ciclo del mercurio en el medio ambiente involucra una serie de transformaciones químicas y físicas que se presentan en el aire, suelo y cuerpos acuáticos ^[17].

En las figuras 2 y 3 se muestra el ciclo biogeoquímico desde dos puntos de vista, en la primer figura se observa más claramente la interacción del metilmercurio con los seres vivos y su acumulación en las cadenas alimenticias^[17] y en la segunda figura se observa el impacto que generan las industrias al desechar vapor de mercurio, el cual en suma con el mercurio liberado de forma natural, puede estar presente tanto en aire, suelo o agua, y donde el sedimento actúa como reservorio, depositándose el metal, principalmente, en la forma de HgS^[18].

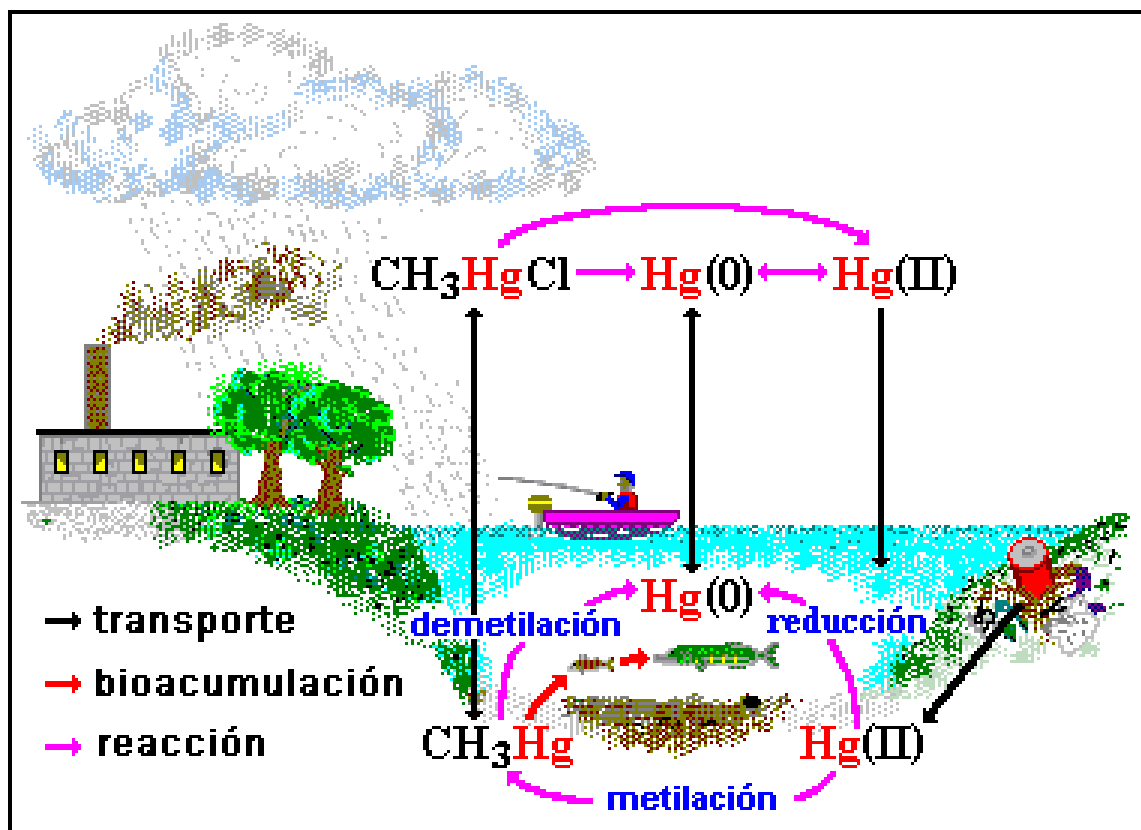


Figura 2. Ciclo Biogeoquímico del Mercurio según UMEÅ University^[19].

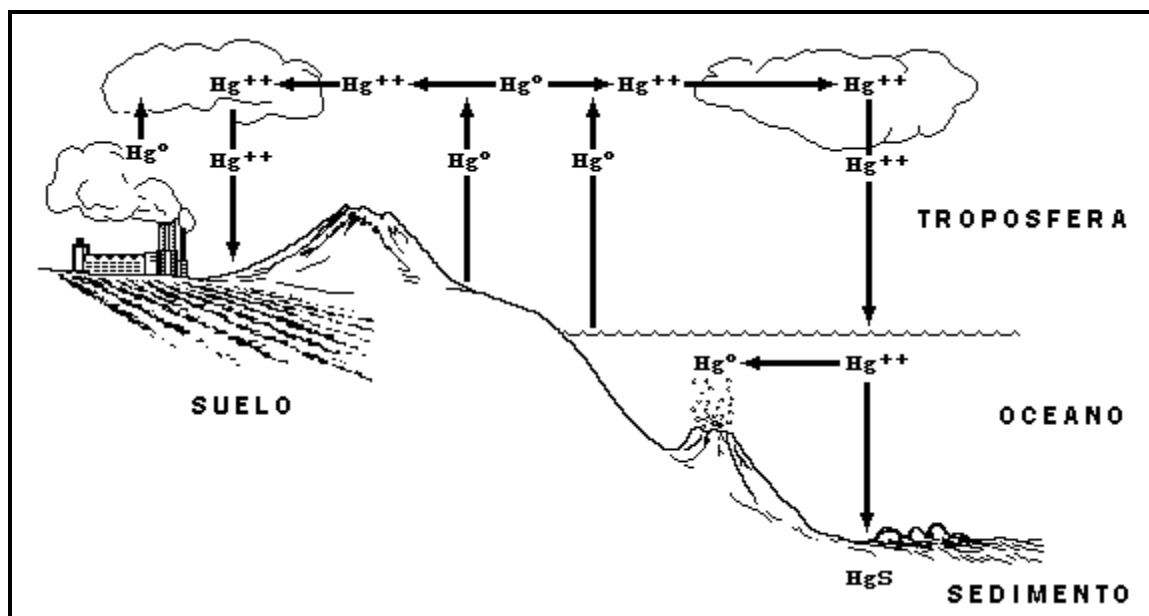


Figura 3. Ciclo Biogeoquímico del Mercurio según International Programme On Chemical Safety^[18].

El mercurio se puede encontrar en el medio ambiente como:

- Mercurio elemental
- Compuestos inorgánicos de mercurio.
- Compuestos orgánicos de mercurio^[16].

De los cuales, los compuestos inorgánicos son los compuestos dominantes de la química del mercurio^[20].

2.3.1 Aire

En la atmósfera el mercurio se encuentra principalmente como mercurio elemental (Hg^0)^[17]. Los procesos involucrados con la contaminación de la atmósfera por mercurio son básicamente las fuentes de emisión, la transformación química que sufre, el transporte a través de la atmósfera y la subsiguiente deposición^[21].

La emisión puede tener como origen procesos naturales o bien antropogénicos. En cuanto a las emisiones antropogénicas, éstas están dominadas por procesos industriales y fuentes de combustión de contenido variable en mercurio^[21], pudiendo estar tanto como vapor elemental (Hg^0) o alguna otra forma volátil como el metilmercurio^[16].

El mercurio elemental en la atmósfera puede transformarse en formas inorgánicas de mercurio, lo que abre una significativa vía para la sedimentación de mercurio elemental emitido^[22].

Una vez liberado a la atmósfera, el mercurio tiene un tiempo de residencia que varía bastante en función de la forma en la que se encuentre. Así, el Hg^0 tiene un tiempo de residencia medio de alrededor de un año, mientras que el mercurio oxidado (Hg^{2+}) tiene tiempos de residencia que oscilan entre horas y meses, ya que puede ser depositado con relativa facilidad^[21].

El mercurio puede ser transportado grandes distancias a través de la atmósfera a áreas remotas. En el Canal de Georgia, Canadá, ya se ha demostrado la contaminación por mercurio de fuentes distantes^[23], en el sedimento del Lago Ártico en Nanavut, Canadá^[24] y en un glaciar en Wyoming, USA^[25] también se logró atribuir la contaminación por mercurio a eventos tales como erupciones volcánicas y la Segunda Guerra Mundial, por mencionar algunos, gracias a un análisis cronológico realizado a diferentes profundidades a la muestra.

2.3.2 Agua

La contaminación de sistemas acuáticos con mercurio por transporte atmosférico y acuoso de fuentes tanto naturales como antropogénicas, seguido por la acumulación del mercurio en los sedimentos y la biota, es un serio

problema mundial^[24], debido a que el mercurio, particularmente el metilmercurio, presenta una clara acumulación en las cadenas alimenticias^[21].

Existe una serie de vías a partir de las cuales el mercurio puede entrar en el dominio de las aguas terrestres. El Hg^{2+} y metilmercurio pueden ser depositados directamente desde la atmósfera, también pueden ser incorporados por acción de la lluvia, por arrastre desde el suelo a partir de corrientes de agua subterránea, también puede ser producido en aguas terrestres a partir de la reducción de Hg^{2+} por los ácidos húmicos presentes en los suelos o sedimentos^[21]. El mercurio elemental es la principal especie volátil en cuerpos de aguas^[26].

Para aguas costeras, por ejemplo, estuarios contaminados por Hg, la principal fuente de este contaminante puede llegar a ser la descarga de contaminantes al medio acuático y no la deposición atmosférica. Los flujos de mercurio de estas aguas incluyen, por orden de importancia: la sedimentación del Hg, el flujo hacia el océano y la evaporación a la atmósfera. En el caso de las aguas oceánicas, el aporte de Hg antropogénico es mucho menor que el descrito para las aguas costeras. Para estas aguas, el aporte de Hg tiene lugar por deposición desde la atmósfera y por flujos desde las aguas costeras^[21].

El mercurio elemental puede ser encontrado en forma líquida o disuelta en sistemas acuáticos. Como resultado de la fotoreducción del Hg^{2+} , el Hg^0 disuelto usualmente muestra alta concentración cerca de la superficie, el Hg^0 en

forma líquida es raramente observado, debido a su rápida oxidación en solución oxigenada en presencia de cloruro, pero puede ser encontrado cerca de fuentes locales, por ejemplo las actividades mineras de oro que liberan el mercurio a los ríos y estuarios^[26].

Las especies iónicas no-volátiles en el agua de mar son transformadas a especies volátiles^[27].

Las actividades químicas y microbianas que se llevan a cabo en sistemas acuáticos pueden transformar parte del mercurio inorgánico a metilmercurio^[28] (el apartado 2.5.4 aborda el tema con más detalle), sin embargo, el metilmercurio puede ser también demetilado, dando lugar a mercurio elemental que satura las capas superiores y acaba finalmente volatilizándose a la atmósfera^[21].

A escala global, la principal especie química de mercurio emitido del océano por evaporación es el mercurio elemental, el cual contribuye con cerca del 40 % del mercurio total presente en la atmósfera^[26].

2.3.3 Suelo y Sedimento

En lagos y arroyos, el mercurio puede acumularse en el sedimento, donde este puede permanecer por un gran periodo de tiempo^[29]. Generalmente la

cantidad de mercurio en sedimento es significativamente más alta que aquella encontrada en el agua^[30].

Una vez depositadas en el suelo, las especies de Hg^{2+} están sujetas a un amplio abanico de reacciones químicas y biológicas^[21]. En la mayoría de los suelos y sedimentos, el mercurio está presente principalmente como ion inorgánico (Hg^{2+}) y como metilmercurio^[31]. Algunos compuestos inorgánicos de Hg^{2+} son bastante solubles en la fase acuosa del sedimento, y en consecuencia, móviles; suelen formar complejos con la materia orgánica, como lo son los ácidos fúlvicos, húmicos y las arcillas de los suelos. Este comportamiento limita en gran medida la movilidad del mercurio en los suelos, haciendo que éstos actúen como grandes reservas del mercurio antropogénico^[21].

Por otra parte el Hg^{2+} puede sin embargo, ser adsorbido por ligandos orgánicos solubles u otras formas de carbono orgánico disuelto, facilitando la partición del mercurio hacia la fase acuosa^[21].

Como en el caso de las especies de Hg^{2+} , el metilmercurio presenta una gran afinidad por la materia orgánica, hecho que limita, en parte, su movilidad en el medio ambiente^[21].

El metilmercurio en sedimento se encuentra en muy bajos porcentajes con respecto al mercurio total presente en el sedimento, en valores inferiores al 2 %^[32].

Los datos del sedimento proveen una mejor evidencia de contaminación antropogénica debida al transporte del mercurio en la atmósfera. Más aún, los sedimentos muestran un patrón de enriquecimiento reciente por mercurio que es espacial y temporalmente coherente y que no es fácilmente explicado por un proceso o fuente geológica local^[33].

El sedimento de lagos, pantanos y suelos puede ser usado como un indicativo de contaminantes transportados por el aire^[33].

2.4 Especiación del Mercurio

El análisis de las especies de los metales pesados ayuda a entender el comportamiento de éstos^[34]; su solubilidad, transporte y biodisponibilidad pueden ser utilizados como una herramienta para diseñar estrategias de remediación del sitio contaminado en cuestión^[35].

En la Tabla 1 se observan las especies químicas mayoritarias en muestras ambientales y biológicas de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

TABLA 1
ESPECIES QUÍMICAS MAYORITARIAS EN MUESTRAS AMBIENTALES
Y BIOLÓGICAS^[16]

Mercurio Elemental		Hg ⁰
Especies Inorgánicas	Ion Mercúrico	Hg ²⁺
	Ion Mercuroso	Hg ⁺
	Sulfuro de Mercurio	HgS
Especies Orgánicas	Metilmercurio	CH ₃ Hg ⁺
	Etilmercurio	C ₂ H ₅ Hg ⁺
	Fenilmercurio	C ₆ H ₅ Hg ⁺
	Dimetilmercurio	(CH ₃) ₂ Hg

Según la IUPAC, la especiación química es la clara identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real^[21].

En la práctica esta identificación suele ser complicada y la especiación suele realizarse clasificando a las especies según características que comparten en común los diferentes compuestos. Un ejemplo muy característico al respecto, es el procedimiento descrito por Tessier y colaboradores en 1979 donde las especies se clasifican dentro de las fracciones^[36]:

- Intercambiable.
- Unida a fase carbonatada.
- Unida a óxidos de hierro y manganeso.

- Unida a materia orgánica.
- Residual.

La especiación desempeña un papel importante en la evaluación de la toxicidad y exposición al mercurio de organismos vivos. La especiación también incide en el transporte del mercurio dentro de cada compartimiento medioambiental y entre uno y otro, como la atmósfera y los océanos. Por otro lado, los suelos superficiales de la tierra, las aguas y los sedimentos de fondo se consideran los principales depósitos biosféricos de mercurio^[22].

2.4.1 Mercurio Elemental

El mercurio elemental es líquido a temperatura ambiente, su color es brillante y plateado^[9], a temperatura ambiente alguna cantidad se evapora al aire y forma vapores, los cuales son incoloros e inodoros^[37].

El mercurio elemental es la forma pura del mercurio, es el típico líquido metálico usado en termómetros y en algunos interruptores eléctricos^[37].

2.4.2 Especies Inorgánicas de Mercurio

Las especies de mercurio inorgánico se producen cuando el mercurio se combina con elementos tales como el cloro, azufre u oxígeno. Estos compuestos de mercurio se llaman sales de mercurio. La mayoría de los compuestos de mercurio inorgánico son polvos blancos o cristales, excepto el

sulfuro de mercurio (cinabrio), que es de color rojo y se vuelve negro por exposición a la luz^[37]. El mercurio inorgánico disuelto es fuertemente acomplejado por ligandos orgánicos, especialmente aquellos que contienen el grupo funcional tiol^[38].

2.4.3 Especies Organometálicas de Mercurio

Cuando el mercurio se combina con hidrocarburos, los compuestos que se forman se llaman compuestos de mercurio orgánico u organomercuriales. Hay potencialmente un gran número de compuestos de mercurio orgánico; sin embargo, el más común y más estudiado es el metilmercurio, también llamado monometilmercurio^[37].

2.5 Toxicología

El mercurio es conocido y usado desde la Antigua Roma^[39]. Su uso ha disminuido en años recientes debido a la conciencia que se tiene de lo que el mercurio le causa al ambiente^[40].

Debido a que el mercurio se encuentra de forma natural en el ambiente, cualquier persona está expuesta al mercurio en el aire, agua y los alimentos al inhalarlo o ingerirlo^[37]. Sin embargo, la intoxicación por exposición ocupacional y ambiental sigue siendo un aspecto preocupante para la salud humana^[1].

La Tabla 2 muestra algunos límites permisibles del mercurio que manejan algunas organizaciones y su campo de aplicación.

TABLA 2
ALGUNOS LÍMITES PERMISIBLES PARA
EL MERCURIO^[12, 37, 41, 42, 43, 44]

Organización	Sistema y/o medio	Límite
EPA	Agua potable	2 µg/L
EPA	Sedimento	1 mg/kg
OSHA	Aire (Hg orgánico)	0.1 mg/m ³ /8 h
OSHA	Aire (Vapores de Hg)	0.5 mg/m ³ /8 h
NIOSH	Aire (Vapores de Hg)	0.05 mg/m ³ /10 h
FDA	Mariscos	1 mg/kg
OMS	Agua potable	1 µg/L
SEMARNAT	Residuo Peligroso	0.2 mg/kg
SEMARNAT	Agua potable	1 µg/L

El mercurio forma fácilmente enlaces covalentes con el azufre y esta propiedad es la que explica la mayor parte de las propiedades del metal. Cuando el azufre está en la forma de grupo sulfhidrilo, el mercurio divalente reemplaza al átomo de hidrógeno para formar mercapturos, X-Hg-SR y Hg(SR)₂, donde X es un radical electronegativo y R una proteína. Incluso en bajas concentraciones, los compuestos de mercurio, orgánicos e inorgánicos, pueden inactivar las enzimas sulfhidrúlicas y así interferir en el metabolismo y funciones de las células. El mercurio también se combina con otros ligandos de importancia fisiológica, como el grupo fosforilo, carboxilo, amidas y amino^[1].

2.5.1 Absorción, Biotransformación, Distribución y Eliminación

2.5.1.1 Mercurio Elemental.

No es particularmente tóxico si se ingiere, porque es poco lo que se absorbe de él en vías gastrointestinales; ello se debe a la formación de gotitas y a que este elemento no reacciona con moléculas biológicamente importantes. Sin embargo, los vapores inhalados se absorben por completo en los pulmones, donde se oxidan hasta dar el catión mercuríco divalente, por reacción de la catalasa eritrocítica^[1].

El Hg^0 , puede penetrar la membrana celular y atravesar importantes barreras de difusión en el cuerpo, tales como la barrera hematoencefálica y la placenta, dañando cerebro, riñones y sistema inmune^[45]. En término de horas, el depósito de vapor de mercurio inhalado semeja el que ocurre después de ingerir las sales mercurícas, con una diferencia importante: dado que los vapores cruzan la membrana con mayor facilidad que el mercurio divalente, una cantidad importante de ellos penetra en el encéfalo antes de oxidarse. Por lo tanto, la toxicidad que causa sobre el SNC es más notable después de exposición a vapores mercurícos que a las formas divalentes del metal^[1].

2.5.1.2 Sales Inorgánicas de Mercurio.

Las sales inorgánicas solubles (Hg^{2+}) llegan a la circulación después de ingeridas. La absorción en vías gastrointestinales es de alrededor del 10 % de la cantidad digerida, y una porción notable puede quedar unida a la mucosa

gástrica y el contenido intestinal. Los compuestos mercuriosos inorgánicos insolubles, como el calomel (Hg_2Cl_2), pueden ser oxidados en cierto grado para dar compuestos solubles que se absorben con mayor facilidad. El mercurio inorgánico tiene una distribución extraordinariamente irregular después de absorbido^[1].

La mayor concentración de mercurio Hg^{2+} se encuentra en los riñones, órganos en los que el metal se retiene por más tiempo que en otros tejidos. Las sales inorgánicas no cruzan fácilmente la barrera hematoencefálica ni la placenta^[1].

El metal se excreta por la orina y las heces, con una vida media de 60 días; estudios en animales de laboratorio indican que la excreción por heces es cuantitativamente más importante^[1].

Cabe mencionar que los compuestos inorgánicos son las especies que dominan la química del mercurio^[20].

2.5.1.3 Compuestos Organometálicos de Mercurio.

Los compuestos de este tipo se absorben en forma más completa en vías gastrointestinales que las sales inorgánicas, porque son más liposolubles y menos corrosivos que la mucosa intestinal, cruzan la barrera hematoencefálica y la placenta con mayor facilidad, y por consiguiente, producen más efectos

neurológicos y teratogénicos^[1]. La captación intestinal y distribución del metilmercurio se ilustran en la Figura 4.

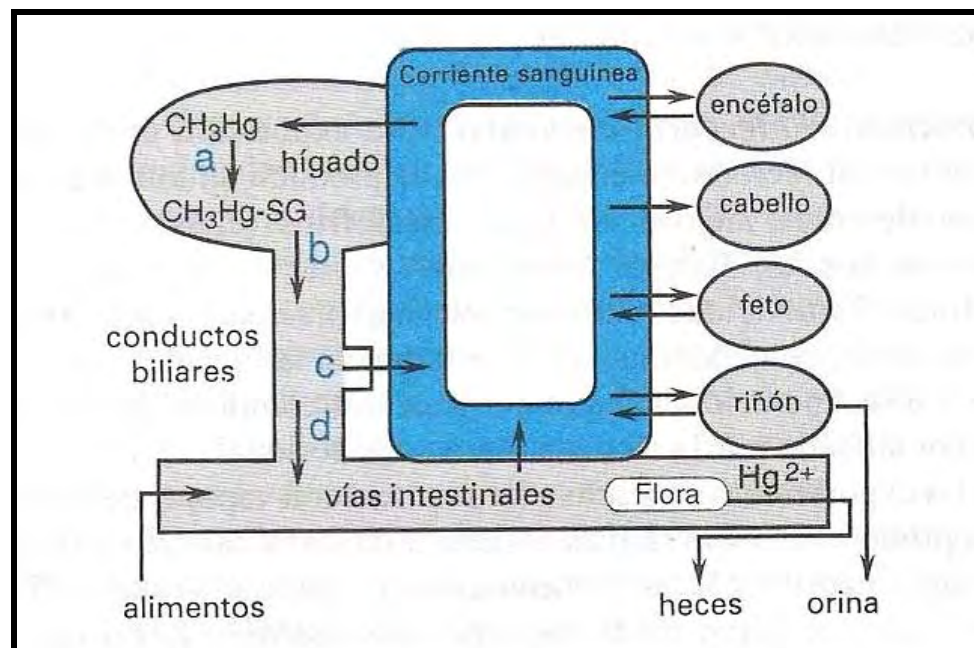


Figura 4. Captación Intestinal y Distribución del Metilmercurio en el ser Humano

- a) conjugación con glutatión (GSH), señalada por $CH_3-Hg-SG$
- b) secreción de producto conjugado en la bilis
- c) resorción en la vesícula;
- d) el mercurio restante pasa a las vías intestinales^[1].

Los compuestos organomercúricos se distribuyen con mayor uniformidad en los tejidos que las sales inorgánicas^[1]. Particularmente, la forma de metilmercurio es más tóxica que la especie inorgánica^[32, 45].

El mercurio se concentra en el cabello por su alto contenido de grupos sulfhidrido. El enlace carbono mercurio ($C - Hg$) de algunos organomercúricos se rompe después de la absorción; en el caso del metilmercurio la ruptura o desdoblamiento son muy lentos. En el ser humano el metilmercurio se excreta

en su mayoría en las heces, conjugado con el glutatión; en la orina aparece menos del 10 % de una dosis. La vida media del metilmercurio en la sangre de seres humanos va de 40-105 días^[1].

2.5.2 Intoxicación

El patrón de intoxicación clínica por mercurio depende en gran parte de la forma química de éste^[46, 47, 48, 49], así como de la dosis, la duración de la exposición, la ruta de la exposición (inhalación, ingestión, inyección, dérmica), las características específicas de la persona como por ejemplo la edad, condición de salud, raza, entre otros^[37, 50].

Casi todos los datos toxicológicos sobre los efectos de los organomercuriales se refieren al metilmercurio, y se han reunido como resultado desafortunado de diversos accidentes a gran escala^[1], entre los que destacan el desastre de La Bahía de Minamata en Japón entre los años de 1950 – 1960^[7]; Niigata, Japón entre 1964 y 1965; Québec, Canadá entre los años de 1961 y 1970^[39] e Irak en los años de 1971 y 1972^[7,17].

La exposición a metilmercurio a través del consumo de agua y pescado es considerada la principal fuente de contaminación en salud pública^[33].

2.5.2.1 Intoxicación Aguda.

La inhalación aguda de vapores de mercurio elemental puede causar neumonitis y edema pulmonar no cardiogénico. La gingivoestomatitis aguda puede ocurrir y también se pueden presentar secuelas neurológicas. La ingestión de sales de mercurio inorgánicas tal como cloruro mercúrico (HgCl_2) puede desencadenar una gastroenteritis hemorrágica, corrosiva y potencialmente amenazante para la vida, seguida en un periodo de días de una necrosis tubular aguda y una insuficiencia renal oligúrica^[47].

Los derivados organomercuriales no suelen producir intoxicaciones agudas, y cuando éstas ocurren son irrecuperables y producen la muerte del individuo^[13].

2.5.2.2 Intoxicación Crónica.

La intoxicación crónica por inhalación de vapores de mercurio resulta en una triada clásica de temblor, gingivoestomatitis, con pérdida de dientes en algunos casos, y trastornos neuropsiquiátricos como lo son la pérdida de memoria, fatiga, insomnio y anorexia^[47].

La intoxicación por metilmercurio afecta principalmente al Sistema Nervioso Central (SNC) y resulta en parestesias, disartria y constricción progresiva del campo visual. Los signos o síntomas pueden aparecer por primera ocasión semanas o meses después de que la exposición inicie. El metilmercurio es una toxina que produce retraso mental y parálisis cerebral en la descendencia

prenatal^[47]. El metilmercurio se absorbe casi al 100 % en el tracto gastrointestinal^[51].

Además de los efectos antes mencionados, también se encuentran: daño al ADN^[52], daño en el esperma, abortos y es conocido que causa mongolismo^[53], inflamación pulmonar, sabor metálico y aumento en la salivación^[54].

La Tabla 3 resume la toxicología de las especies de mercurio.

2.5.3 Tratamiento

Para el caso de los vapores de mercurio, la ventilación es necesaria, en el caso de especies inorgánicas de mercurio el inducir el vómito puede resultar útil si la persona está consciente, después de 30 a 60 minutos resulta inútil el inducir el vómito. Para ambos casos la administración de quelantes como el dimercaprol y la penicilamina pueden utilizarse para tratar la intoxicación^[1].

Para el caso de metilmercurio, el dimercaprol está contraindicado ya que se ha observado que incrementa las concentraciones cerebrales en animales de experimentación. La penicilamina facilita la eliminación de metilmercurio del cuerpo^[1].

TABLA 3
TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO^[47]

Forma química	Vía principal de absorción	Distribución	Efectos clínicos principales	Aspectos clave del mecanismo	Metabolismo y eliminación
Mercurio elemental	Tracto respiratorio	Tejidos blandos especialmente riñón, SNC.	SNC: comportamiento (eretismo); gingivostomatitis; neuropatía periférica; neumonitis (altas dosis).	Inhibe enzimas; altera membranas.	Hg elemental convertido en Hg ²⁺ , orina (principal); heces (menor).
Inorgánico (Hg ⁺ menos tóxico; Hg ²⁺ más tóxico)	Gastrointestinal, Piel (menor)	Tejidos blandos especialmente riñón	Necrosis tubular aguda; gastroenteritis; efectos en SNC (raros)	Inhibe enzimas; altera membranas.	Orina
Orgánico (alquil aril)	Gastrointestinal, Piel, Respiratorio (menor)	Tejidos blandos	Efectos en el SNC; defectos de nacimiento	Inhibe enzimas; altera estructura neuronal.	Desacilación Fecal (alquil, principal); orina (Hg ²⁺ después de desacilación (menor).

2.5.4 Metilación del Mercurio

La preocupación ambiental por el Mercurio está asociada principalmente con el metilmercurio^[55], reconocido como la especie más importante toxicológicamente^[56], cuyo análisis es necesario debido a su bioacumulación^[57], biomagnificación^[39, 56] y posterior incorporación a las cadenas tróficas^[13].

El Hg^{2+} se metila en aguas continentales o litorales, bien por *metilación aeróbica* en numerosos microorganismos y bacterias, producida por metilación del complejo homocisteina-Hg en los procesos celulares que normalmente producen metionina, o por *metilación anaerobia* de bacterias metanogénicas o por derivados de metilcobalamina (coenzima que surge de la transformación de la vitamina B₁₂)^[13].

Bajo condiciones ácidas o neutras, el metilmercurio tiende a formarse, pero bajo condiciones de pH básico, el dimetilmercurio puede formarse^[58].

En la Figura 5 se muestra el mecanismo de reacción de la metilcobalamina en la metilación aeróbica del mercurio^[13].

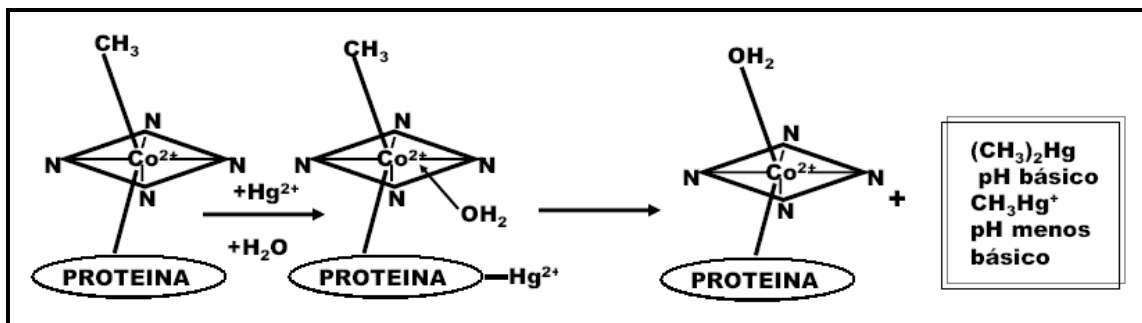


Figura 5. Acción de la Metilcobalamina en la Metilación del Mercurio. La Formación de Metilmercurio (CH₃Hg⁺) o del Dimetilmercurio ((CH₃)₂Hg), es Función del pH del Medio, Siendo la Especie Predominante a pH muy Básico el Dimetilmercurio. Figura adaptada del autor^[13].

La síntesis de metilmercurio en sedimentos acuáticos anaeróbicos fue reportada por primera vez en 1969. El sedimento es considerado como el sitio más importante donde se efectúa la metilación microbiana del mercurio^[17], donde la disponibilidad de HgS sugiere ser el sustrato de los microorganismos^[59].

Hoy en día se sabe que el proceso de metilación también se ve afectado principalmente por la temperatura, la salinidad, la concentración de sulfatos, la especie de microorganismo^[17, 58], el contenido de ácidos húmicos y fúlvicos^[60], el potencial redox, la especie de mercurio a ser metilada^[58].

Así como existen microorganismos capaces de llevar a cabo la metilación del mercurio hay otros capaces de realizar la demetilación, y producir metano y mercurio elemental a partir de metilmercurio^[39]. Existe una amplia variedad de procesos microbianos que resultan tanto en la metilación como en la

demetilación del mercurio en el medio ambiente^[61]. Sin embargo, el proceso de la metilación es un proceso más eficiente que la demetilación^[39].

2.6 Usos del Mercurio

El mercurio fue utilizado por los egipcios, griegos y romanos con fines estéticos en cosméticos, en preparaciones médicas y en amalgamas^[62].

El mercurio se usa en una gran variedad de productos y procesos industriales^[40], entre las que se incluye la manufactura de baterías, termómetros, esfigomanómetros, interruptores eléctricos, sensores térmicos y eléctricos, lámparas fluorescentes, amalgamas dentales^[51], se utiliza además en las plantas de cloro-álcali y en la producción de cloruro de polivinilo, acetaldehído, explosivos, en la industria farmacéutica y en prácticas religiosas y culturales^[9, 62].

2.7 Fuentes de Contaminación

Los aportes de mercurio en la Tierra involucran fuentes naturales y antropogénicas^[13,17].

Dentro de las fuentes naturales de emisión de especies de mercurio se encuentran:

- La actividad volcánica.
- Los deslaves de tierra, que pueden depositar las especies en los lagos y mares.
- Los combustibles fósiles, como carbono y petróleo pueden contener Mercurio.
- Las plantas que al secarse o quemarse también pueden contener al metal y depositarlo en el suelo^[9].
- La exhalación de Géiseres^[39].

Y dentro de las fuentes antropogénicas se encuentran:

- La minería^[5,12].
- La incineración del carbón para la producción de electricidad.
- La fabricación de cemento.
- La incineración de desechos peligrosos y biológicos infecciosos.
- La producción electrolítica de cloro mediante celdas de mercurio.
- La fundición primaria y secundaria de metales como oro, plata y cobre^[6].
- La producción de medicamentos^[63].
- La producción de fungicidas, herbicidas y conservadores de cereales.
- La fabricación de pinturas y pilas^[13].

El Instituto Nacional de Ecología (INE), ha llevado a cabo estudios sobre emisiones de mercurio en México, los resultados se muestran en la tabla siguiente.

TABLA 4
EMISIONES DE MERCURIO EN MÉXICO^[64]

Fuente	Ton/año
Minería oro/mercurio y refinación	20.936
Industria de cloro-alcali	4.902
Procesos de combustión	2.189
Fundidoras ferrosas y no ferrosas	1.892
Refinación de petróleo	0.68
Otras manufacturas	0.667
Incineradores de residuos peligrosos	0.027
Total	31.293

Las emisiones de mercurio debidas a actividades antropogénicas dominan por un orden de magnitud o más a las emisiones naturales^[5]. Un estudio reciente a una muestra de hielo glacial demostró que durante los últimos 270 años la contaminación antropogénica contribuyó con un 52 % de mercurio total y tomando en cuenta los últimos 100 años esa contribución aumentó a 70 %^[25].

2.8 Producción

2.8.1 Producción Internacional

La producción, no solo de mercurio, sino también de otros metales, creció rápidamente a partir de la revolución industrial^[5].

La Figura 6 muestra el crecimiento de la producción mundial de varios metales a través de los años.

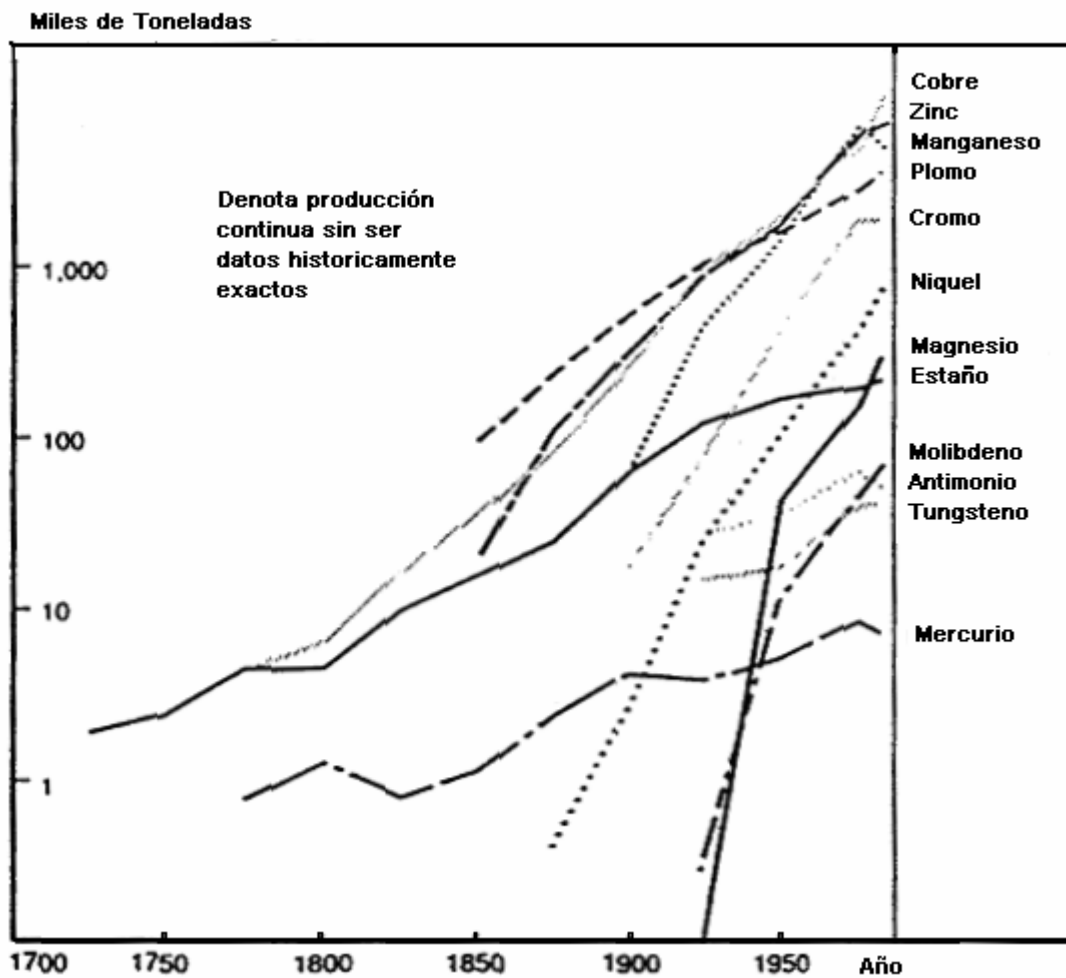


Figura 6. Producción Mundial Anual de Varios Metales Desde 1700 Hasta 1983^[5].

Un análisis más detallado de la producción internacional para años recientes se muestra en la tabla 5.

TABLA 5
PRODUCCIÓN MUNDIAL DE MERCURIO (1991-2002)^[62]

Año	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Producción (toneladas)	10,488	ND	ND	1,759	2,805	2,785	2,726	2,320	2,300	ND	1,400	1,420

ND: No disponible

Fuente: Consejo de Recursos Minerales 2003.

Cabe mencionar que hasta su cierre en mayo de 1992, Almadén, un Distrito de España, producía más del 30 % del mercurio total a nivel mundial^[12].

2.8.2 Producción Nacional

La extracción de mercurio en México se realiza desde 1891, alcanzó un máximo de 1,118 toneladas en 1942 y a partir de entonces, ha disminuido de manera continua hasta una producción de 11 toneladas en el año de 1994^[65, 66].

Los minerales de mercurio se encuentran localizados principalmente en las siguientes entidades federativas: Aguascalientes, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo, México, Morelos, Nuevo León, Querétaro, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tamaulipas, Tlaxcala y Zacatecas, ubicándose los principales yacimientos en los estados de: San Luis Potosí, Zacatecas, Querétaro, Guanajuato y Guerrero^[62].

Oficialmente desde 1995 en México no hay producción de mercurio primario, es decir, aquel que se obtiene como producto principal de la minería. Generalmente el mercurio que se consume es de origen secundario, aquel que se extrae de otros procesos donde se encuentra como desecho^[64].

La Tabla 6 refleja la producción de mercurio en México durante el periodo de 1990 a 1999.

TABLA 6
PRODUCCIÓN DE MERCURIO EN MÉXICO^[62]

Año	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Producción (toneladas)	735	340	21	12	11	0	0	0	0	0

Fuente: Consejo de Recursos Minerales 2002.

La producción secundaria de mercurio en México en el año de 1996 fue de entre 30 y 33 toneladas procedente de las actividades de reciclado de plata en los jales depositados durante la colonia en las afueras de la Ciudad de Zacatecas^[64].

La Figura 7 muestra el consumo de mercurio en el año de 1998 en México.

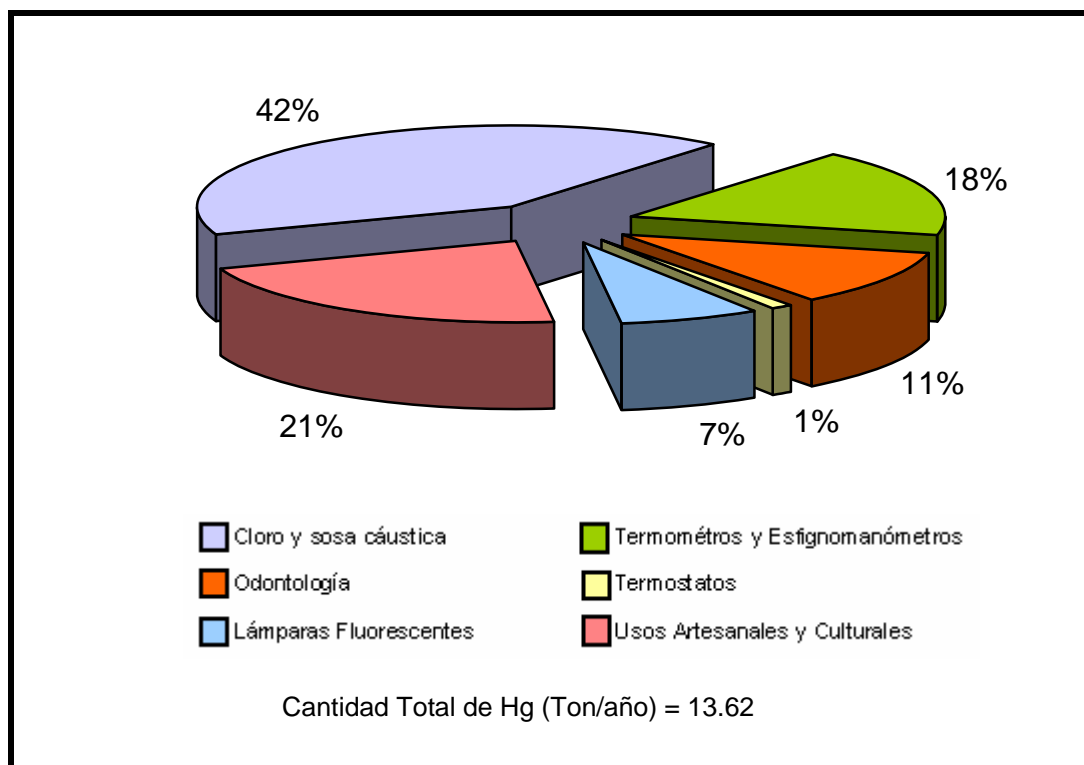


Figura 7. Consumo Aproximado de Mercurio en México en 1998, por Sector^[64].

2.9 Legislación, Reglamentos y Normas.

La percepción de los riesgos del mercurio no es muy generalizada en México, y aún no se han formulado normas lo bastante precisas, sin embargo, hay elementos que permiten regular este contaminante, la Tabla 8 presenta algunas leyes y normas que consideran al mercurio. La entidad encargada de vigilar el cumplimiento de estas normas, es la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y cuenta con las oficinas generales en la Ciudad de México y representaciones en cada estado de la República Mexicana^[6].

TABLA 7
ALGUNAS LEYES Y NORMAS QUE CONSIDERAN AL MERCURIO Y SU REGULACIÓN^[6]

Ley	Reglamento	Normas Oficiales Mexicanas
Ley de Aguas Nacionales	Reglamento de Aguas Nacionales	NOM-001-SEMARNAT-1996
Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente.	Reglamento de Residuos Peligrosos	NOM-052-SEMARNAT-1993 NOM-053-SEMARNAT-1993
Ley Federal del Trabajo	Reglamento de Seguridad, Higiene y Medio Ambiente del Trabajo.	NOM-010-STPS-1994
Ley de Industrias Mineras	Reglamento para Actividades Mineras	No existe un reglamento oficial mexicano. Sin embargo, el Art. 41 indica que el fulminato de mercurio está sujeto a los reglamentos de la Secretaría de la Defensa Nacional.

2.10 Cuenca Hidrológica del Río San Juan

La cuenca hidrológica del Río San Juan es la principal fuente de abastecimiento del agua de la ZMM, los ríos principales de esta cuenca son: el Río Santa Catarina, Pilón, Ramos, Pesquería y el propio Río San Juan^[67]. La mayor parte de esta cuenca, 19,804.911 km², queda dentro del estado de Nuevo León, por lo que su estudio es muy importante para la entidad, corresponde al 32.91 % de la superficie estatal^[68, 69].

El Río San Juan es uno de los ríos más importantes de Nuevo León, pues su drenaje promedio anual de 800 millones de metros cúbicos lo hacen el segundo mayor tributario de aguas mexicanas del Río Bravo^[67, 70]. Tiene su origen en el arroyo La Chueca y de aquí, corre en dirección sureste hasta la presa La Boca, con capacidad de 40 millones de m³ y construida para satisfacer parcialmente las necesidades de agua en Monterrey, y de aquí continua con el nombre de Río San Juan, recibiendo por la izquierda las aportaciones del Río Santa Catarina^[68, 71].

El Río Santa Catarina nace en la sierra de San José de Boquillas, ramificación de la Sierra Madre Oriental^[71], atraviesa la ZMM y por lo tanto está expuesto a descargas tanto de origen industrial como doméstico, lo cual constituye un riesgo potencial para la calidad de agua que posteriormente se almacenará en la Presa El Cuchillo^[67], el Río Santa Catarina confluye por su margen derecho con el Río La Silla al pie del monte del mismo nombre^[71]. Más

adelante el Río San Juan recibe aportaciones de otros ríos hasta que finalmente llega a la Presa El Cuchillo, una de las tres presas del estado que juntas contribuyen con el 54.57 % de abastecimiento de agua limpia a la ZMM^[72].

La Presa El Cuchillo, la más grande de Nuevo León^[70], cuya capacidad es de 1,123 millones de metros cúbicos^[73] se inauguró en el año de 1993 y garantiza el suministro al menos por 20 años más para la ZMM y surte a otras localidades de Nuevo León y Tamaulipas, así como al distrito de riego Las Lajas localizado en el mismo estado neoleonés^[72].

2.11 Antecedentes al Estudio

Villanueva y Páez-Osuna, en 1996, efectuaron una recopilación de diversos trabajos realizados en México, desde 1973 hasta 1995, en los cuales se analizan las concentraciones de diferentes metales pesados, entre ellos el mercurio, en agua, sedimentos y organismos (moluscos, crustáceos y peces) presentes en lagunas y ríos de los estados de Tamaulipas, Veracruz, Tabasco y Campeche. Sin embargo, los datos presentados en dichos trabajos se refieren al mercurio inorgánico total.

Existe sólo un trabajo, realizado por Figueroa en 1986, en el cual se determina la concentración de metilmercurio en la mojarra prieta (*Cichlasoma guttulatum*) y en los sedimentos de los ríos Coatzacoalcos y Uxpanapa, en Veracruz; los resultados obtenidos indicaron que el metilmercurio no se

encontraba presente ni en los organismos ni en los sedimentos analizados en concentraciones de 0.5 a 20 mg/g, el cual fue el intervalo de detección de la técnica empleada^[17].

El Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) en un estudio financiado por el INE en 4 ríos de la República, aportó que entre los contaminantes más frecuentes se encontraba el mercurio, esto en el periodo de 1984 a 1994^[6, 66].

En el estado de Nuevo León, trabajos previos han demostrado el alcance y distribución de los metales pesados en los sedimentos del lecho del Río Santa Catarina^[74], en lo referente al estudio del mercurio, se han realizado algunos estudios, destacan los realizados por Barbarín-Alfaro-Haurand-Zúñiga-Staub-Knöchel y la Tesis de Licenciatura de Enrique Valdez, ambos aplicados a muestras de agua de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan. La determinación de mercurio fue para mercurio total y la técnica usada en ambos casos fue Vapor Frío acoplado a Espectroscopia de Absorción Atómica (CV-AAS)^[67, 70] descrita en 1968 por Hatch y Ott y que hoy en día todavía es muy usada debido al bajo límite de detección que ofrece^[75].

A nivel mundial existe más información con respecto al estudio de mercurio total y la especiación de dicho metal, tanto en muestras provenientes de agua, suelo, aire, plantas, por mencionar algunas.

Las técnicas para el análisis del mercurio son variadas, para el caso de mercurio total se han usado CV-AAS^[41, 42, 76, 77, 78, 79, 80, 81], Vapor Frío acoplado a Espectroscopia de Fluorescencia Atómica (CV-AFS)^[28, 32, 82, 83], Análisis por Activación de Neutrones (NAA)^[80, 81, 84] y Plasma Inductivamente Acoplado a Espectrometría de Masas (ICP-MS)^[85] por mencionar algunas.

En el caso de la especiación de mercurio también se ha utilizado CV-AAS^[86], CV-AFS^[12, 28, 32, 84, 87, 88], ICP-MS^[24, 27, 31, 60], Rayos-X^[35, 48], Cromatografía de Gases^[40, 45, 57, 61, 83, 89, 90, 91, 92], Cromatografía de Líquidos^[31, 34, 46, 49, 91, 93, 94], entre otras. Algunas técnicas ofrecen mejor límite de detección que otras, pero por el contrario unas son capaces de detectar mayor cantidad de especies del metal como es el caso de la cromatografía, que comparada con la Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) es capaz de diferenciar varias especies. Sin embargo, la técnica de CV-AAS ha sido la más popular para la determinación de mercurio, además de ser la técnica que mejor límite de detección ofrece. Cabe mencionar que para llevar a cabo la especiación, los autores tuvieron que llevar a cabo un proceso de extracción adecuado o derivatización a la muestra para eliminar interferencias y lograr separar las especies mercúricas de su interés.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La combinación de las técnicas LC y CV-AAS proporciona resultados confiables para la determinación de especies de mercurio en sedimentos.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo General

Desarrollar una técnica por LC combinada con CV-AAS para la especiación de mercurio en sedimento, aplicado a muestras provenientes de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan.

3.2.2 Objetivos Particulares

1. Analizar muestras de sedimento de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan.
2. Desarrollar un método de extracción apropiado para las especies del metal.
3. Evaluar la exactitud y precisión del método.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

La presente investigación se desarrolló con la finalidad de presentar una técnica válida para la determinación de las fracciones de mercurio según el método EPA 3200 haciendo uso de la Cromatografía Líquida (LC) y la Generación de Vapor Frío acoplada a la Espectroscopia de Absorción Atómica (CV-AAS) apoyados en la Extracción por Microondas.

La validación de la técnica se fundamentó en determinar la linealidad, el límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ) y la exactitud haciendo uso de un Material de Referencia Certificado (CRM) con valores para mercurio total y metilmercurio.

La metodología desarrollada se aplicó al análisis de especies de mercurio en muestras de sedimento provenientes de una porción de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan especialmente dentro de la ZMM y la Presa el Cuchillo ya que esta contribuye con la mayor cantidad de agua potable a la ciudad.

La metodología que se siguió en este trabajo se muestra en el siguiente diagrama:

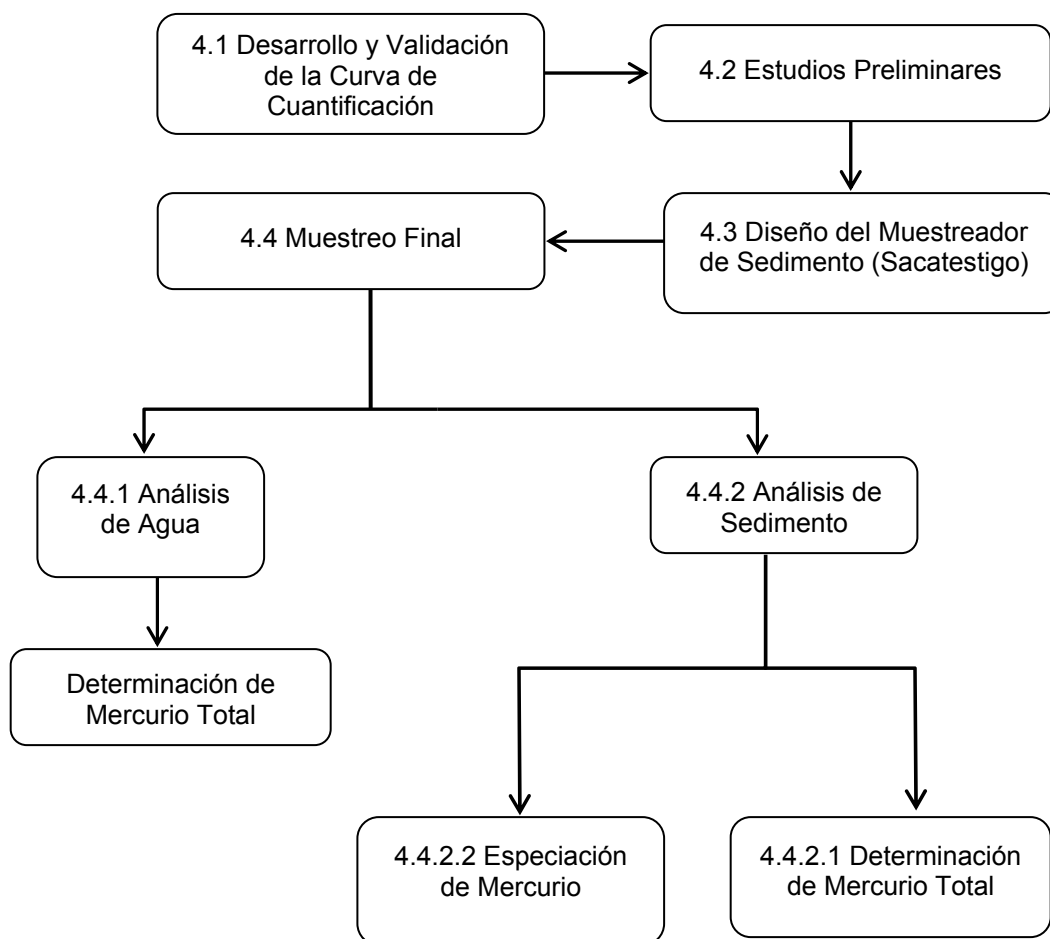


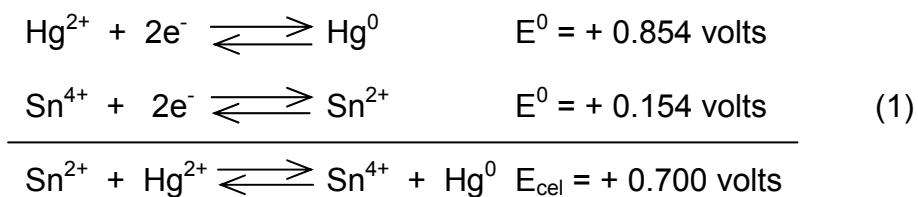
Figura 8. Diagrama General que Muestra las Etapas del Estudio

4.1 Desarrollo y Validación de la Curva de Cuantificación

La medición de mercurio se llevó a cabo en un equipo de absorción atómica (Varian modelo SpectrAA-5) usando una lámpara de cátodo hueco (Starna). El

generador de vapor frío utilizado fue un equipo de flujo continuo (Varian modelo VGA-77).

La reducción de los iones de mercurio se llevó a cabo por acción del cloruro de estaño como reductor (SnCl_2) para después ser leídos a 253.7 nm. El siguiente sistema de ecuaciones muestra las reacciones que ocurren dentro del sistema CV-AAS.



Ec 1. Semireacciones y Reacción Global de la Reducción de Mercurio con Estaño.

La figura 9 muestra el diagrama del sistema CV-AAS usado en el presente trabajo, donde las soluciones son mezcladas con la ayuda de un gas inerte dentro de una espiral de reacción, posteriormente pasan al separador gas-líquido donde la fase líquida es removida, el vapor de mercurio elemental pasa a través de una celda de cuarzo colocada dentro de la ruta del haz de la lámpara de cátodo hueco para ser cuantificado.

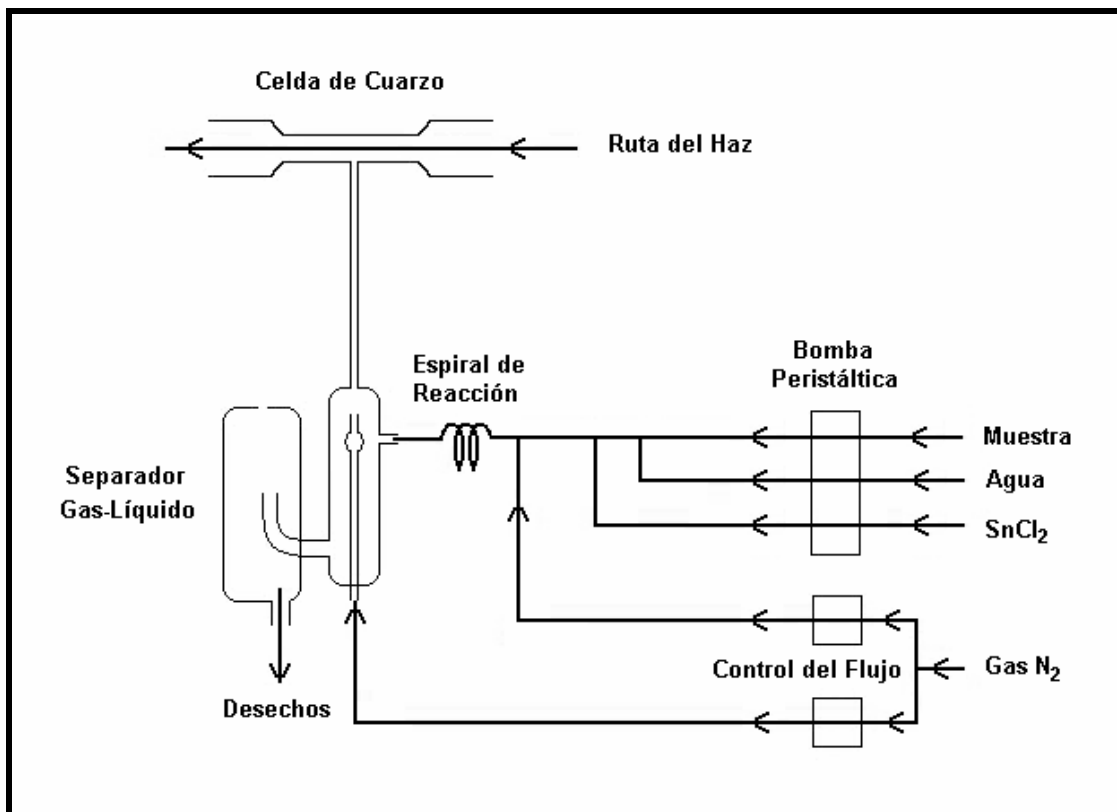


Figura 9. Diagrama del Sistema CV-AAS Usado en el Presente Trabajo^[95].

Un punto crítico para la reproducibilidad de los resultados fue adecuar la presión sobre las líneas para lograr el flujo requerido, esta condición se logró ajustando el par de tornillos que generan dicha presión sobre los conductos. El flujo deseado para cada línea se logró midiendo el volumen de succión al término de un minuto.

Cuando el sistema no se encontró en uso, la presión de los conductos debió ser liberada para minimizar la deformación y prolongar la vida de trabajo de las líneas, lo que llevó a la calibración del equipo en cada sesión de trabajo.

Los parámetros instrumentales utilizados para la cuantificación del mercurio elemental generado por el sistema CV-AAS se muestran en la Tabla 8. Para algunos casos, especialmente durante el desarrollo de la curva de cuantificación, algunos parámetros variaron, los cuales se retoman en el apartado correspondiente.

TABLA 8
PARÁMETROS DE MEDICIÓN DEL SISTEMA CV-AAS

λ =	253.7 nm
Slit=	0.5 nm
Corriente de Lámpara=	4 mA
Gas acarreador=	Nitrógeno (99.998%)
Presión del gas acarreador=	50 psi
Flujo del ácido \approx	1 mL/min
Flujo del reductor \approx	1 mL/min
Flujo de la muestra \approx	7 mL/min
Tiempo de reacción=	1 min
Tiempo de toma de lectura=	1, 1.5 y 2 min
Reductor=	SnCl ₂ al 10% (p/v) en HCl al 20% (v/v)
Ácido=	Agua nanopura, 18 M Ω /cm

Para el desarrollo de la curva se partió de información proporcionada por el manual del generador de vapor^[95], así como de varios autores^[30, 96].

El desarrollo de la curva de cuantificación involucró los siguientes reactivos:

- ❖ Solución estándar de mercurio (Fluka) de concentración de 1,000 mg/L.

- ❖ Ácido nítrico concentrado, HNO_3 , (Fisher Scientific).
- ❖ Ácido clorhídrico concentrado, HCl , (J. T. Baker).
- ❖ Cloruro de estaño dihidratado, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Fisher Scientific).
- ❖ Agua nanopura, $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ (Sistema Nanopure Bransted/Thermolyne).

Durante el desarrollo de la curva se prepararon varios estándares intermedios por dilución de la solución estándar de mercurio de $1,000 \text{ mg/L}$. A los estándares con concentraciones menores a 100 ng/mL se les adicionó ácido (HNO_3 , HCl o ambos) para estabilizar las soluciones ya que soluciones diluidas tienden a ser inestables^[95], la curva de calibración se preparó diariamente a partir de la solución estándar de $1,000 \text{ mg/L}$.

El desarrollo de la curva requirió varias pruebas, los resultados se pueden consultar en el siguiente capítulo. A cada prueba, se le determinó la linealidad, la ecuación de la recta, LOD y LOQ como se describe en el Apéndice A.

Al final de las pruebas se llegó a establecer la manera de preparar la curva de cuantificación. A cada estándar de la curva con concentración inferior a 100 ng/mL se le añadió HNO_3 hasta obtener una concentración de $4 \% \text{ v/v}$, la curva se preparó diariamente. Los puntos de los que constó la curva fueron: 0.0 , 1.0 , 2.0 , 4.0 , 10.0 y 20.0 ng/mL , a todo punto de la curva se le adicionó un volumen conocido de una solución intermedia (SLI) de $5,000 \text{ ng/mL}$ de mercurio para obtener una concentración final de 10 ng/mL adicional a la mencionada

anteriormente, es decir, el estándar de 2 ng/mL en realidad fue de 12 ng/mL. Tanto a los estándares como a las muestras se les adicionó el estándar intermedio antes de su aforo final.

Para completar la validación se midió la concentración de mercurio total de un material de referencia certificado (CRM) de sedimento marino, IAEA-433, basándose en el procedimiento de la EPA 3052^[97] como se muestra en la figura 10, sin embargo, fue necesario realizar algunas modificaciones a este procedimiento. Al término del tratamiento con microondas la muestra se llevó a un volumen de aproximadamente 1-2 mL por calentamiento para asimilar las condiciones de la curva, otra modificación fue la velocidad de centrifugación, que fue de 3,300 rpm ya que la centrífuga Fisher Centrific, modelo 228 que se usó en este trabajo solo manejaba esa velocidad. La solución restante se recuperó y le fue adicionado el estándar intermedio, llevándose al aforo para finalmente ser leída.

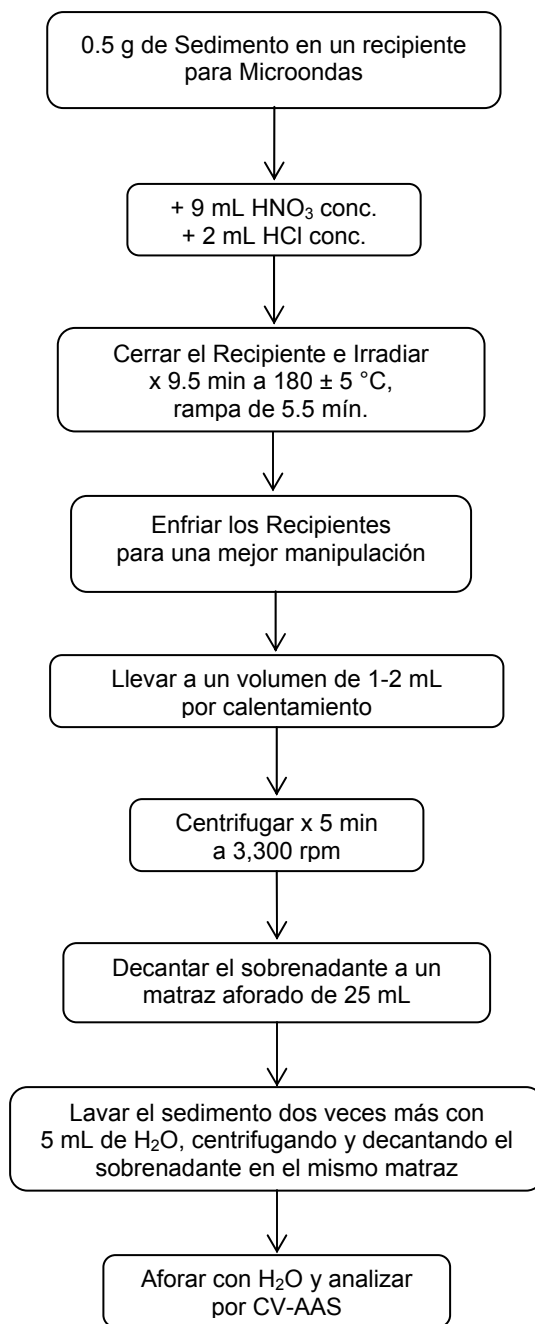


Figura 10. Diagrama de Flujo para la Determinación de Mercurio Total Basado en el Método EPA 3052.

El equipo de Microondas utilizado en el presente trabajo correspondió a la marca CEM modelo MSP-1000, la figura 11 muestra una imagen del equipo y sus accesorios.

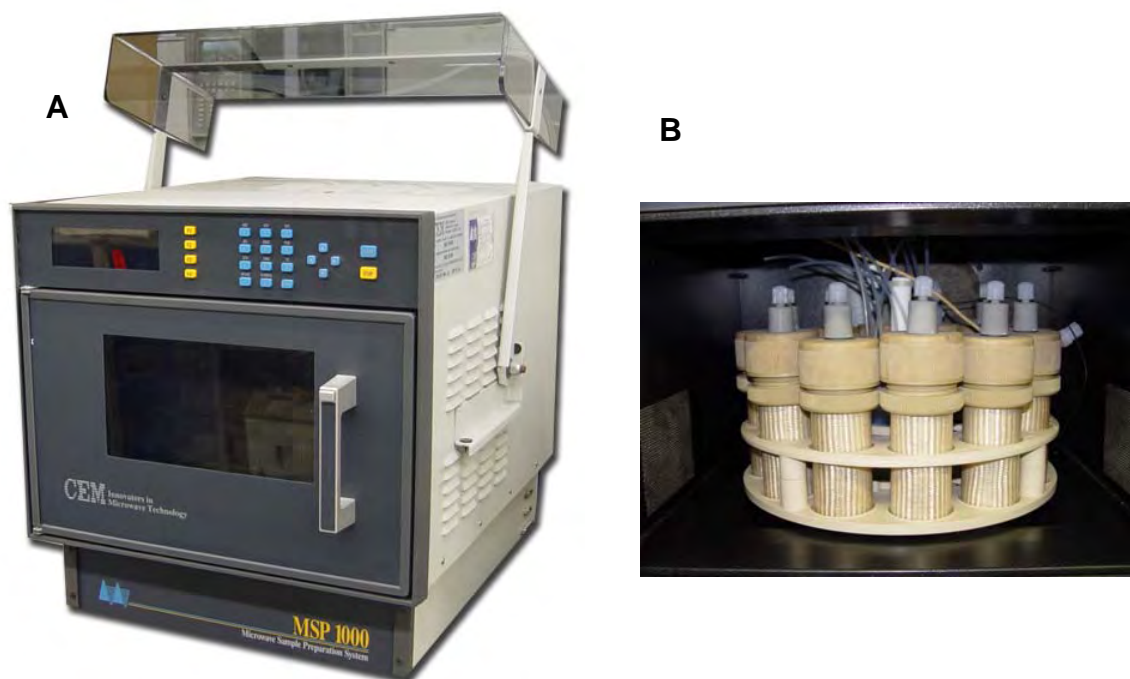


Figura 11. Equipo de Microondas y Accesorios.
a) Microondas CEM, modelo MSP-1000.
b) Carrusel y Recipientes para las Muestras.

4.2 Estudios Preliminares

Se llevó a cabo un muestreo inicial, el día 13 de mayo del 2006, con la finalidad de reconocer el área de estudio, y así determinar los puntos que se tomarían para el muestreo final de sedimento.

La atención del estudio se enfocó en la porción ubicada dentro de la ZMM, Río San Juan y Presa El Cuchillo, debido a que esta última provee la mayor cantidad de agua potable a la ZMM.

Los criterios que se utilizaron para definir los puntos de muestreo fueron:

- ❖ Fácil acceso al cuerpo de agua.
- ❖ Presencia de sedimento en las orillas del cuerpo de agua.
- ❖ Riesgo a la salud por el contacto con la población.
- ❖ Experiencia de muestreos previos.

En la figura 12 se presenta el área de estudio dividida en cuatro cuadrantes. El cuadrante A presenta la ZMM, la Ciudad Benito Juárez, la Ciudad de Cadereyta Jiménez y la Refinería PEMEX a un costado de Cadereyta, los ríos que se muestran en dicho cuadrante son el Río la Silla y Río Santa Catarina. El cuadrante B muestra la Ciudad de China y la Presa El Cuchillo abastecida por el Río San Juan. En el cuadrante C se puede apreciar el Arroyo La Chueca, la Presa Rodrigo Gómez (La Boca), el Río San Juan y parte del Río Santa Catarina antes de unirse al Río San Juan. Finalmente el cuadrante D muestra al Río San Juan que recibe aportaciones de agua de los ríos Garrapatas, Pílon y Mohinos, contribuyendo al aumento del caudal del Río San Juan hasta desembocar en la Presa El Cuchillo, también se observa al poblado de San Juan entre otros.

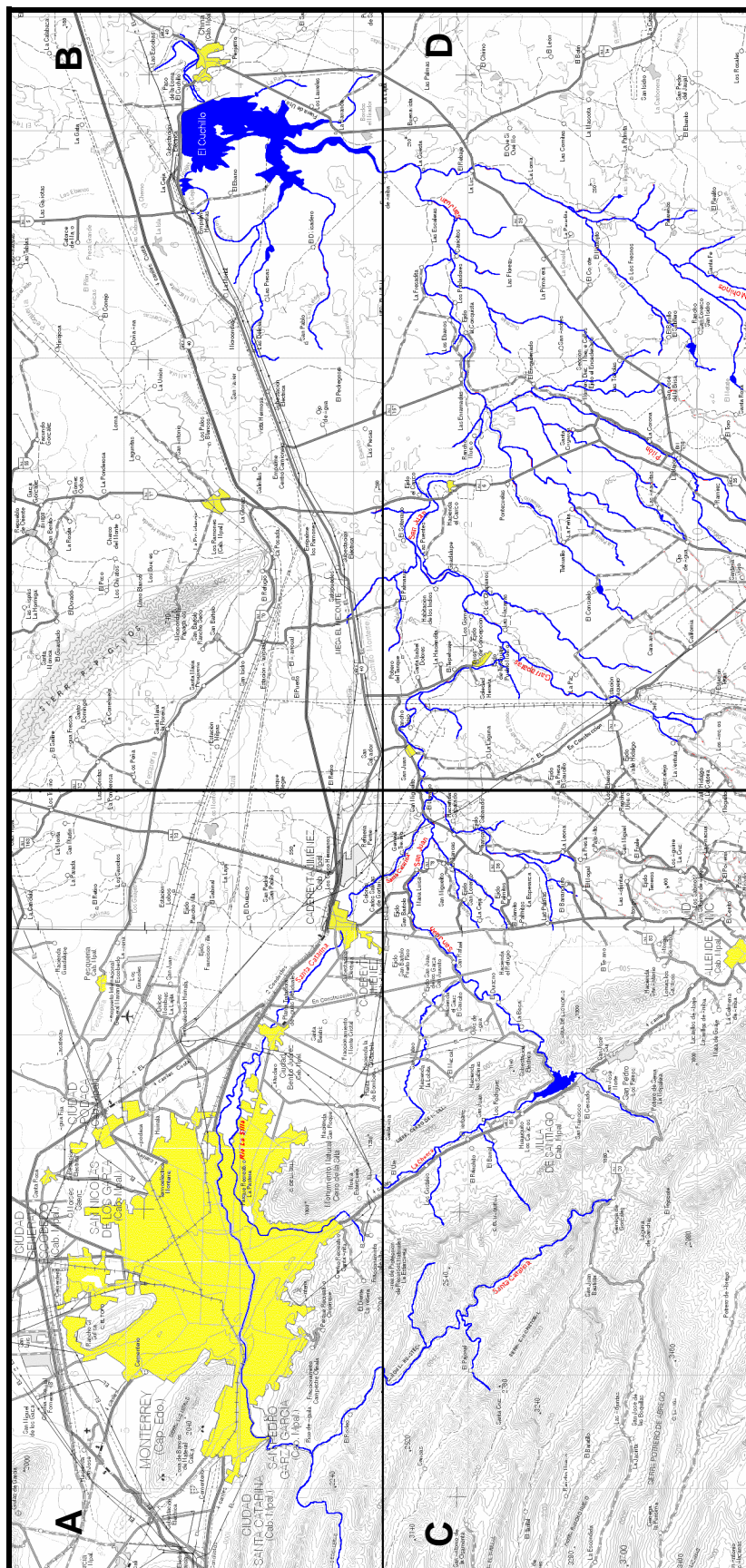


Figura 12. Porción del Área de Estudio de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan, adaptado del INEGI [98, 99].
(Las Figuras 13, 14, 15, 18, 19 y 20, Proporcionan más Detalles de los Puntos de Muestreo).

4.2.1 Toma de Muestra

Durante el estudio preliminar se tomaron muestras de agua en recipientes de plástico de 500 mL, acidificando con 0.5 mL de ácido nítrico concentrado para asegurar un $\text{pH} < 2$ y bajo estas condiciones evitar la actividad microbiana, preservándose en refrigeración hasta su posterior análisis.

La localización de los puntos de muestreo se muestra en las figuras 13, 14 y 15. Las claves de los puntos de muestreo corresponden a las claves asignadas a los puntos del muestreo final.

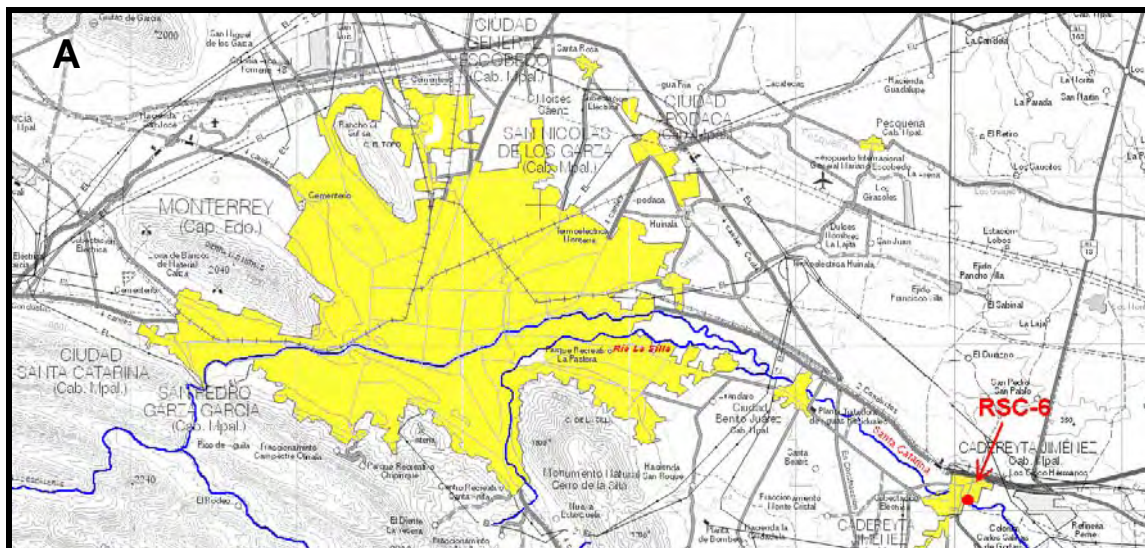


Figura 13. Localización del Punto RSC-6.

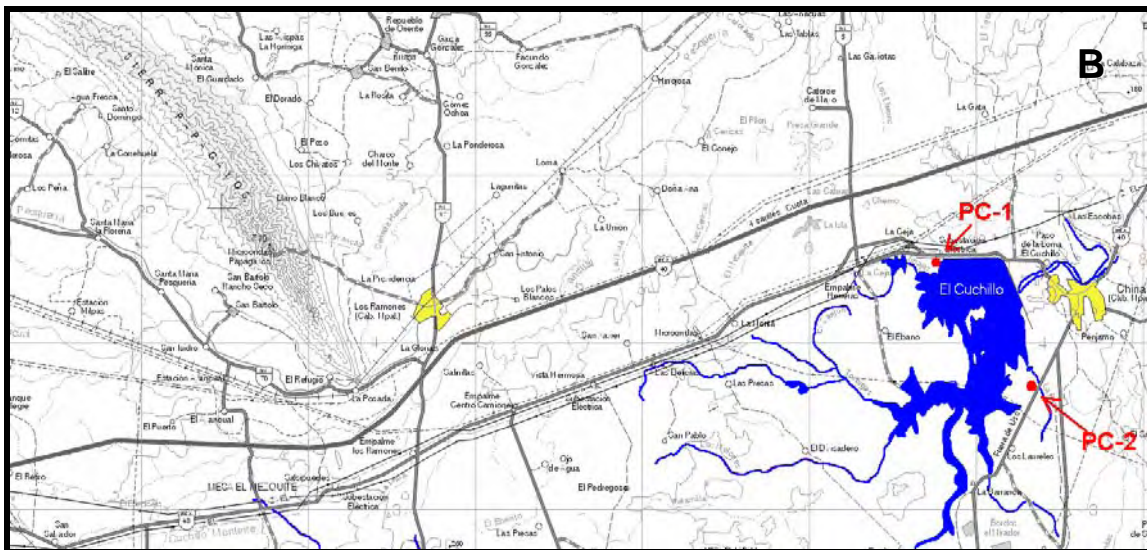


Figura 14. Localización de los Puntos PC-1 y PC-2.

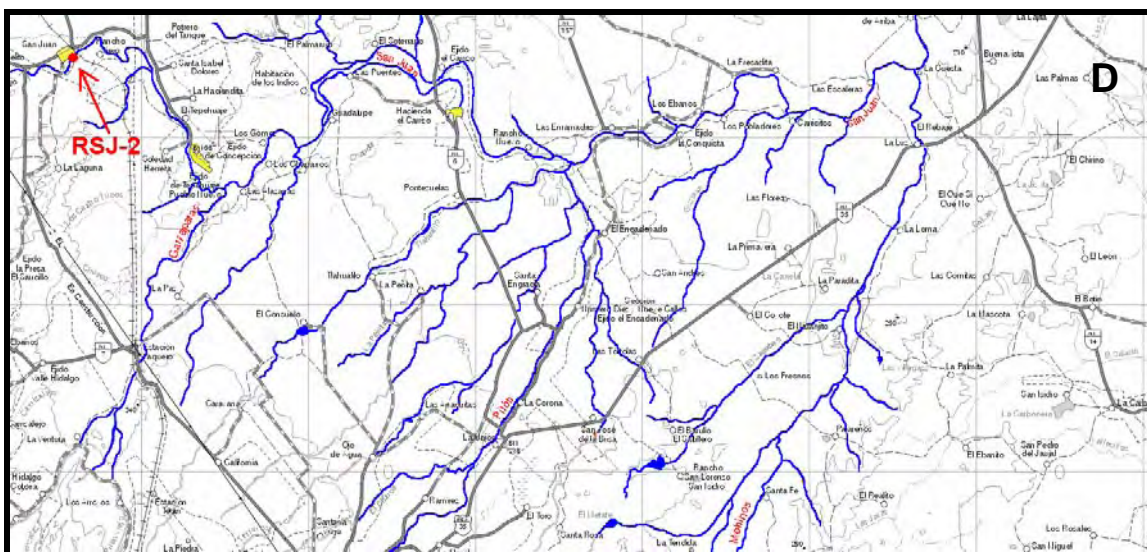


Figura 15. Localización del Punto RSJ-2.

La tabla 9 muestra las claves de localización de los puntos, además de los cuerpos de agua a los que pertenecen.

TABLA 9
LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTO MUESTREADOS EN EL MUESTREO PRELIMINAR

Clave	Cuerpo de Agua	Clave de Localización*
PC-1	Presa El Cuchillo	14RMD6845
PC-2	Presa El Cuchillo	14RMD7337
RSJ-2	Río San Juan	14RMD1625
RSC-6	Río Santa Catarina	14RMD0131

*Localización según formato del INEGI, con una aproximación de 1 km, ver Apéndice B

También se llevaron a cabo mediciones de campo en el agua tales como salinidad, potencial redox, pH, temperatura del agua, sólidos disueltos totales (SDT), conductividad y oxígeno disuelto, debido a que estas variables podrían indicar posibles descargas de contaminantes. Los datos se recolectaron en una hoja de campo como la que se muestra en el Apéndice C.

4.2.2 Análisis de Mercurio Total en Agua

Las muestras fueron analizadas para mercurio total por CV-AAS dentro de la semana siguiente a su recolección.

La metodología para la determinación de mercurio total en agua se describe en la figura 16.

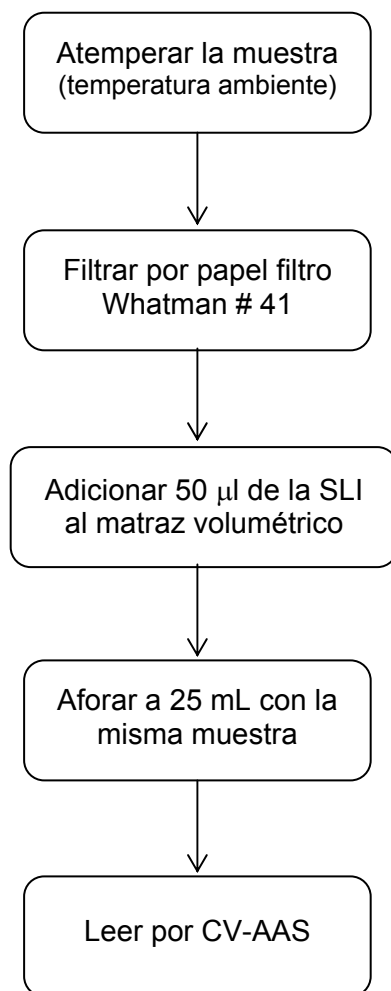


Figura 16. Diagrama para Determinar la Concentración Total de Mercurio en Muestras de Agua.

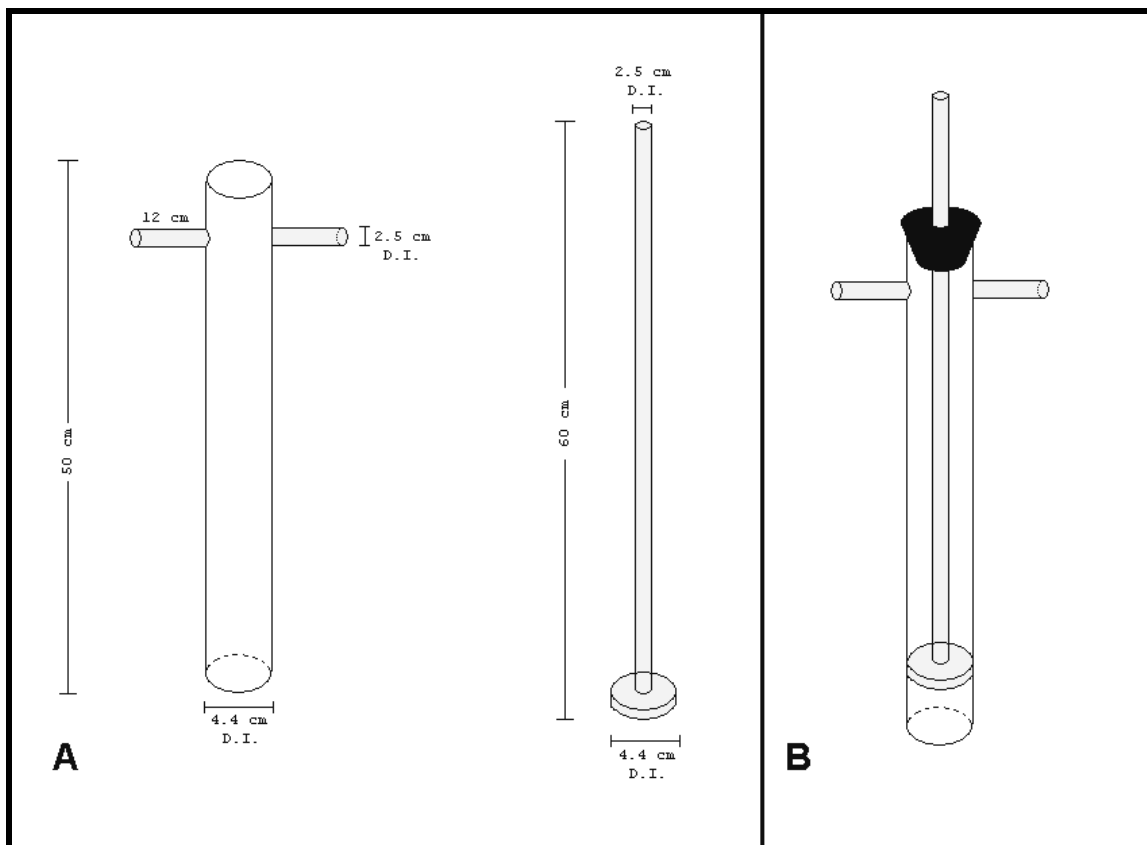
4.3 Diseño del Muestreador de Sedimento

Las muestras de sedimento fueron obtenidas con ayuda de un muestreador denominado sacatestigo, el cual fue diseñado y construido en base a dimensiones de muestreadores comúnmente usados^[100].

Este tipo de muestreador permite un muestreo por profundidad, es decir, permite recolectar la muestra y saber la profundidad del muestreo ya que penetra verticalmente de tal forma que uno puede fraccionar la muestra de acuerdo a las necesidades del investigador. También permite conservar en mayor medida la integridad del sedimento en comparación con los muestreadores tipo draga^[100].

El sacatestigo fue fabricado en acrílico, con excepción del tapón de hule, por ser un material inerte que no contamina las muestras, esto con la finalidad de observar y registrar el valor de profundidad del muestreo y así poder llevar a cabo el fraccionamiento del sedimento por profundidades de aproximadamente 10 cm.

Los detalles del diseño del sacatestigo se presentan en la Figura 17.



**Figura 17. Representación Gráfica del Diseño del Sacatestigo Empleado para la toma de Muestra de Sedimentos.
A) Desensamblado. B) Ensamblado.**

4.4 Muestreo Final

En base al reconocimiento del área que se realizó en el estudio preliminar, se procedió a llevar a cabo un segundo muestreo el día 12 de agosto del 2006, tanto para muestras de agua como para muestras de sedimento.

Las muestras de agua se recolectaron en recipientes de plástico de 500 mL y se acidificaron con 0.5 mL de ácido nítrico concentrado para asegurar un $\text{pH} < 2$ y evitar la actividad microbiana, preservándose en refrigeración hasta su

análisis de mercurio total. También se llevaron a cabo mediciones de campo en el agua tales como salinidad, potencial redox, pH, temperatura del agua, sólidos disueltos totales (SDT), conductividad y oxígeno disuelto al igual que el estudio preliminar.

Las muestras de sedimento se tomaron con la ayuda del sacatestigo y las fracciones se recolectaron en bolsas de plástico herméticas, sin adición de ningún reactivo y se preservaron a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis de especiación y mercurio total. El sedimento se fraccionó en partes de aproximadamente 10 centímetros.

Las claves de los puntos del muestreo se asignaron en base al sentido del flujo del agua y su localización se muestra en las figuras 18, 19 y 20.

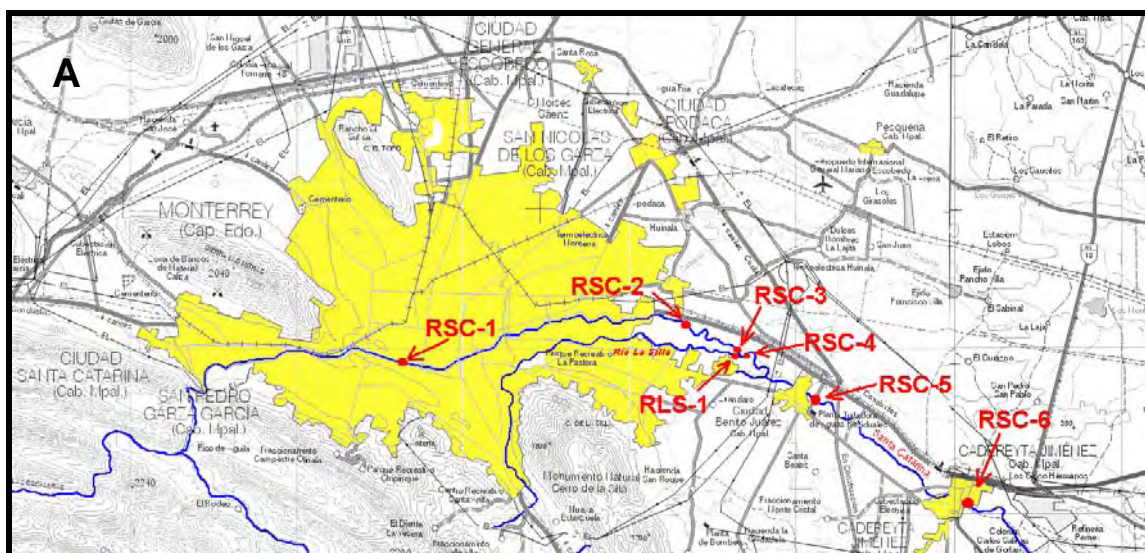


Figura 18. Localización de los Puntos RSC-1, RSC-2, RSC-3, RSC-4, RSC-5, RSC-6 y RLS-1.

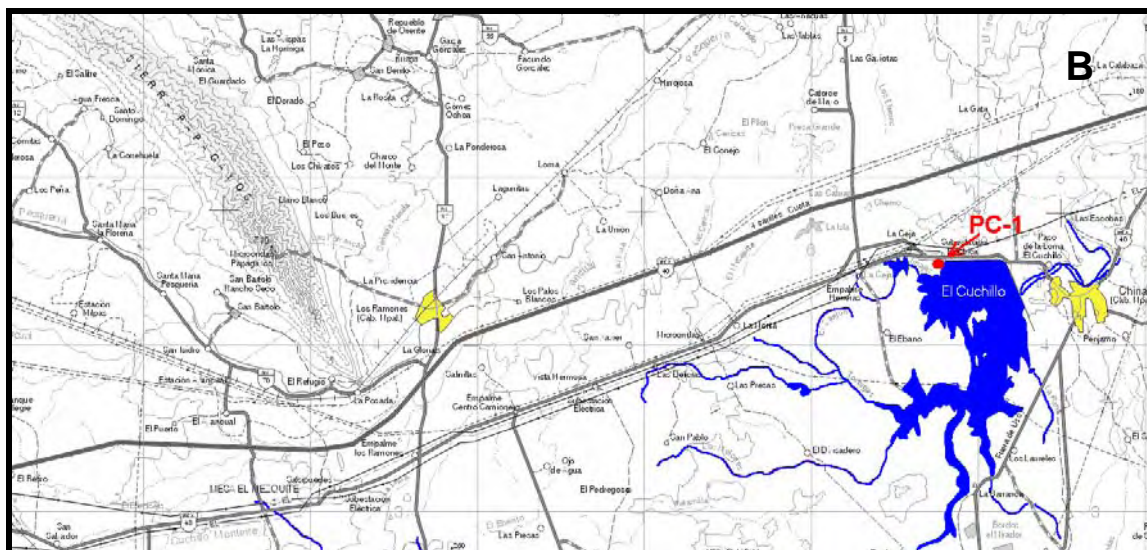


Figura 19. Localización del Punto PC-1.

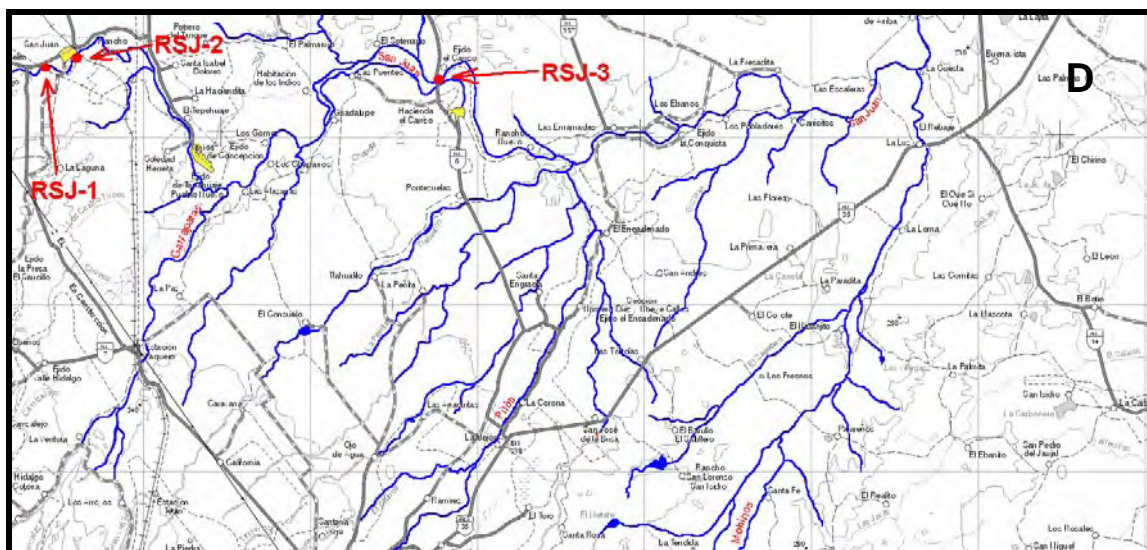


Figura 20. Localización de los Puntos RSJ-1, RSJ-2 y RSJ-3.

La tabla 10 muestra las claves de localización de los puntos, además de los cuerpos de agua a los que pertenecen.

TABLA 10
LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTO DEL MUESTREO FINAL

Clave	Cuerpo de Agua	Clave de Localización*
RSC-1	Río Santa Catarina	14RLD6639
RSC-2	Río Santa Catarina	14RLD8341
RSC-3	Río Santa Catarina	14RLD8639
RSC-4	Río Santa Catarina	14RLD8639
RSC-5	Río Santa Catarina	14RLD9137
RSC-6	Río Santa Catarina	14RMD0131
RLS-1	Río La Silla	14RLD8639
RSJ-1	Río San Juan	14RMD1424
RSJ-2	Río San Juan	14RMD1625
RSJ-3	Río San Juan	14RMD3823
PC-1	Presa El Cuchillo	14RMD6845

*Localización según formato del INEGI, con una aproximación de 1 km, ver Apéndice B

4.4.1 Análisis de Agua

Las muestras de agua fueron analizadas para mercurio total por CV-AAS dentro de la semana siguiente a su recolección.

El procedimiento para la preparación y cuantificación de las muestras fue el mismo que se presentó en la figura 16.

4.4.2 Análisis de Sedimento

La cuantificación de mercurio en el sedimento fue tanto para mercurio total, por el método EPA 3052^[97], como para la especiación según el procedimiento EPA 3200^[101], ambas metodologías asistidas por microondas.

4.4.2.1 Determinación de Mercurio Total.

Para determinar el mercurio total se utilizó el diagrama mostrado en la figura 10 modificando el peso de la muestra a 1.0 g por encontrarse en base húmeda. La reducción de volumen de la muestra no fue necesaria ya que la muestra necesitó dilución para su detección por CV-AAS.

4.4.2.2 Especiación de Mercurio.

Como se mencionó anteriormente, el análisis de especiación se realizó basándose en el método EPA 3200, la centrífuga usada fue la misma que se describió en el apartado 4.1, específicamente durante la validación con el CRM, por lo que la velocidad usada fue de 3,300 rpm cuando se necesitó centrifugar la muestra.

Los reactivos de mercurio con que se contó para el análisis de especiación fueron:

- ❖ Metilmercurio, $\text{CH}_3\text{-Hg-Cl}$ (Aldrich).
- ❖ Cloruro de mercurio, HgCl_2 (Productos Químicos Monterrey S.A.)

Las fracciones que se pueden determinar con este método se muestran en la siguiente figura.

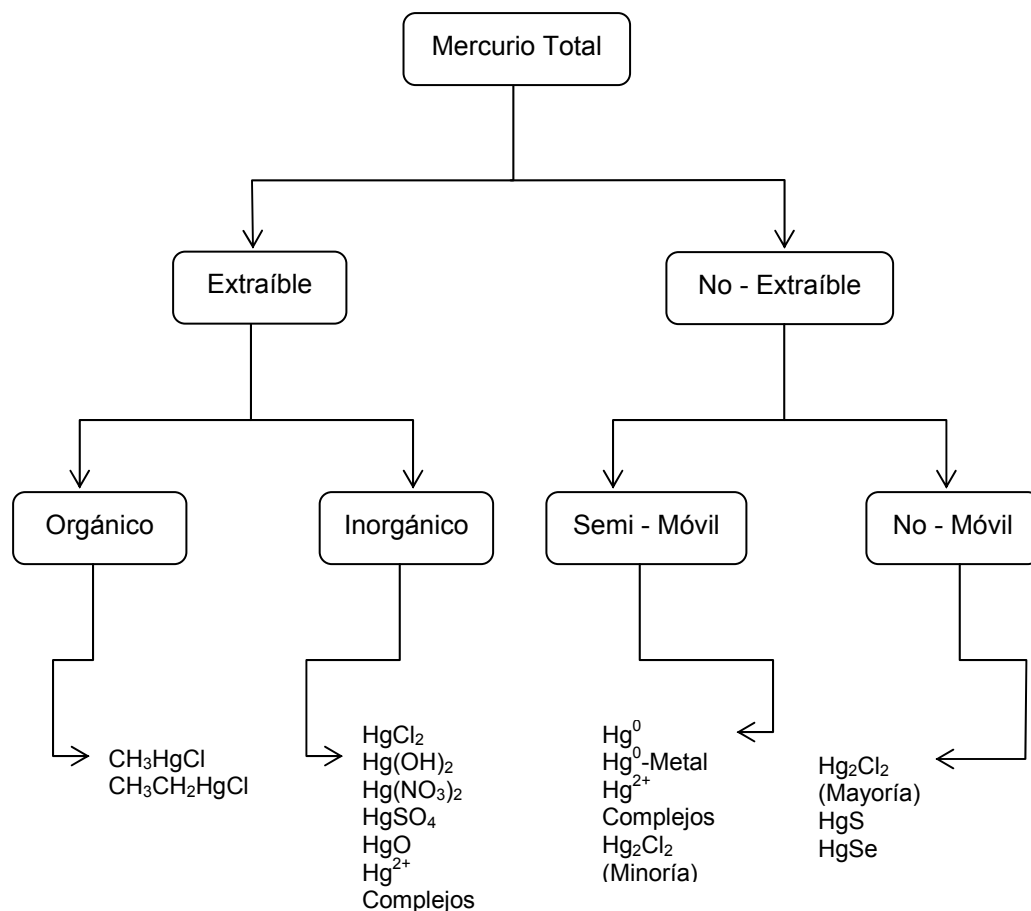


Figura 21. Fracciones de Mercurio y sus Especies Según el Procedimiento EPA 3200.

4.4.2.2.1 Separación de Mercurio Extraíble del No Extraíble. El primer punto esencial dentro del análisis de especiación del mercurio es la separación de las fracciones extraíble y no extraíble, para lograr esto fue necesario modificar la rampa del tiempo de calentamiento por Microondas de 2 a 3 minutos para alcanzar la temperatura de 100 °C, además de evitarse la barra magnética dentro del recipiente del Microondas. La figura 22 muestra la metodología que se siguió para la separación de las fracciones.

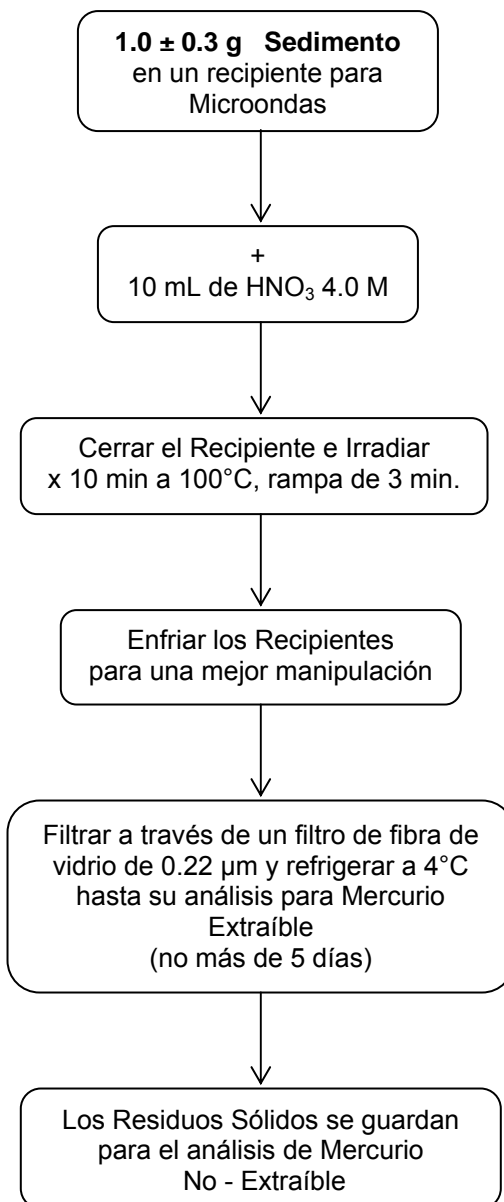


Figura 22. Diagrama de Flujo para Separar el Mercurio Extraíble del Mercurio No – Extraíble.

4.4.2.2 Análisis de las Especies Orgánicas e Inorgánicas. En primer lugar fue necesaria la separación de dichas especies, esto se logró por medio de la Cromatografía Líquida, la columna utilizada fue una columna de vidrio de

6 mL marca Supelco, empacada con fibra de algodón sulfatada (SCF). La preparación de SCF, el ensamblaje y acondicionamiento de la columna con la SCF se puede consultar en el Apéndice D.

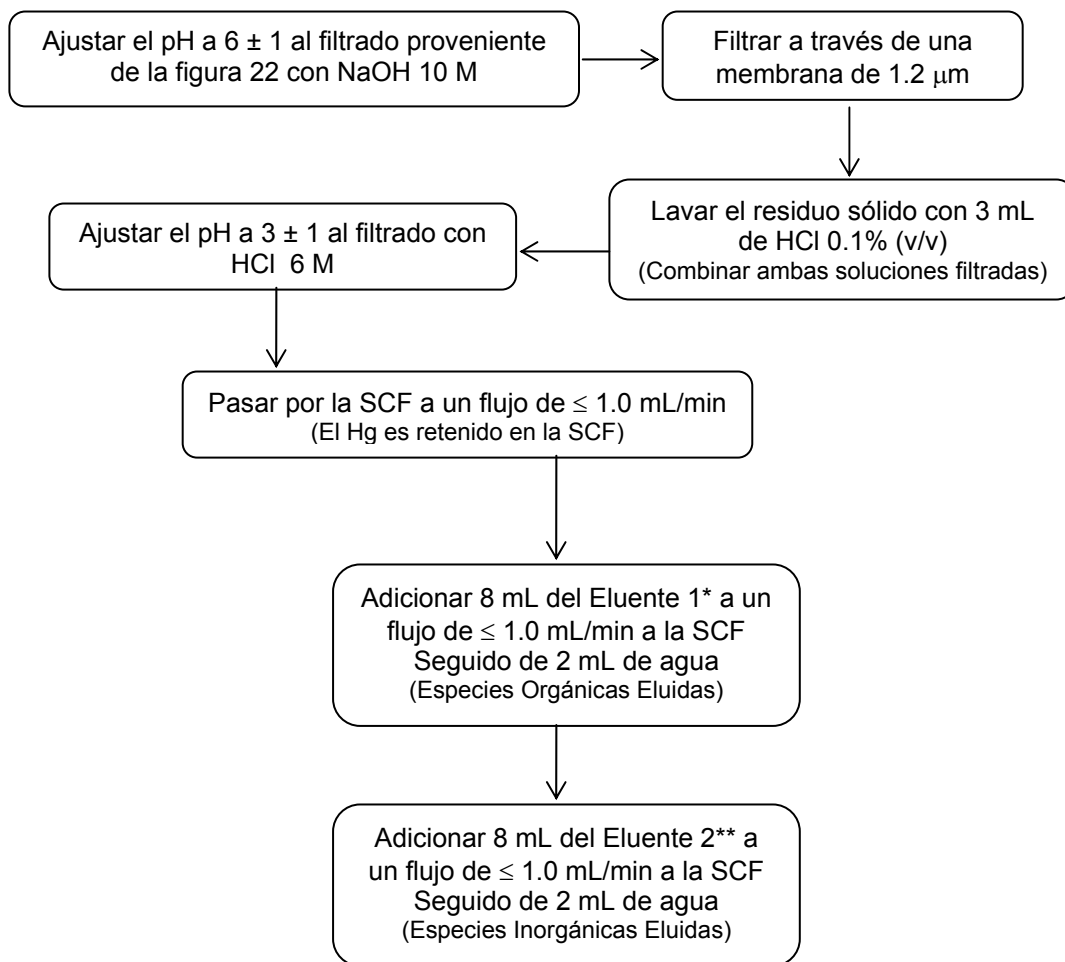
Para llevar a cabo esta separación, se procedió a realizar un diseño de experimento 2^3 , a 250 ng de metilmercurio, los factores y niveles se muestran en la tabla 11. Las variables de respuesta que se tomaron fueron el área y el tiempo de retención del cromatograma y fueron analizadas con el software Design Expert v.6.0.1.

TABLA 11
FACTORES Y NIVELES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO 2^3

Factor	Nivel (-)	Nivel (+)
A = fibra	Algodón	Vidrio
B = pH	5.0 ± 0.5	6.5 ± 0.5
C = flujo en el HPLC	0.5 mL/min	0.7 mL/min

Estos factores y niveles fueron elegidos en base al método EPA 3200 y al material con que contaba el laboratorio en aquel momento, esto en cuanto a lo que respecta a la fibra. En cuanto al pH el método maneja un rango de 3-7, sin embargo, Hempel manejó un pH = 5.0 para determinar varias especies^[34] y Bushee manejó un pH = 6.8 para metilmercurio^[49]. De igual modo estos autores manejaron diferente flujo por lo que se procedió a seleccionar el que mejor resultados nos arroja.

Los diagramas de flujo que se siguieron para las muestras reales se modificaron según los resultados del diseño de experimentos 2³ los cuales se muestran en las figuras 23 y 24.



* Eluente 1: Solución acuosa que contiene HCl 0.1 M y NaCl 1.0 M. Preparar por dilución de 2.04 mL de HCl conc. en 250 mL de agua, posteriormente disolver 14.68 g de NaCl.

** Eluente 2: Solución acuosa que contiene HCl 6 M, NaCl saturado y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1%. Preparar por dilución de 122.6 mL de HCl conc. en 250 mL de agua, posteriormente adicionar 0.25 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 11.0 g de NaCl. Nota: Una porción de NaCl puede quedar sin disolverse y precipitar en el fondo del recipiente, la porción superior se puede usar.

Figura 23.- Diagrama para la Separación de las Especies Orgánicas e Inorgánicas a Partir de la Fracción de Mercurio Extraíble.

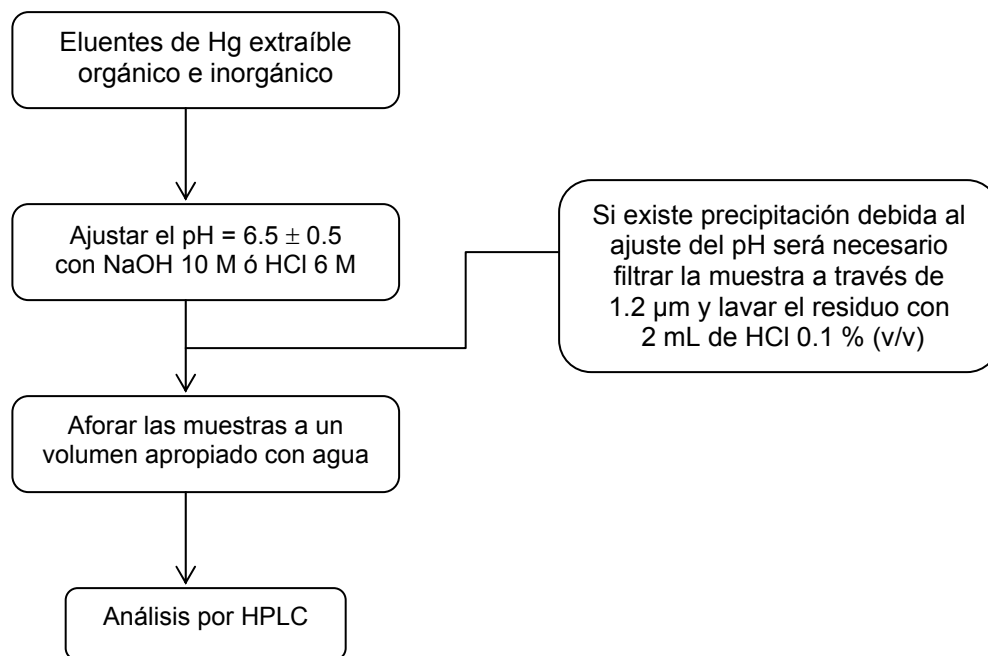


Figura 24. Diagrama para el Análisis por HPLC

Las condiciones instrumentales para el HPLC se establecieron tomando como referencia la información reportada por Hempel^[34] y el método EPA 3200. En la tabla 12 se muestran dichos parámetros. Se uso un equipo Varian modelo 9012 con un autoinyector modelo 9300 y un detector Polychrom modelo 9065.

TABLA 12

CONDICIONES INSTRUMENTALES PARA EL HPLC

Columna:	Discovery C-18, 25 cm x 4 mm, 5 µm
Flujo:	0.5 mL/min
Longitud de Onda:	229 nm
Volumen de Inyección:	25 µl
Fase Móvil:	Metanol : H ₂ O, 0.005% 2-mercaptoetanol, 0.6 M acetato de amonio. (30:70)
Sistema:	Isocrático
Tiempo de Corrida:	10 min

La figura 25 muestra una imagen del sistema LC utilizado en la separación de las especies orgánicas e inorgánicas de mercurio.

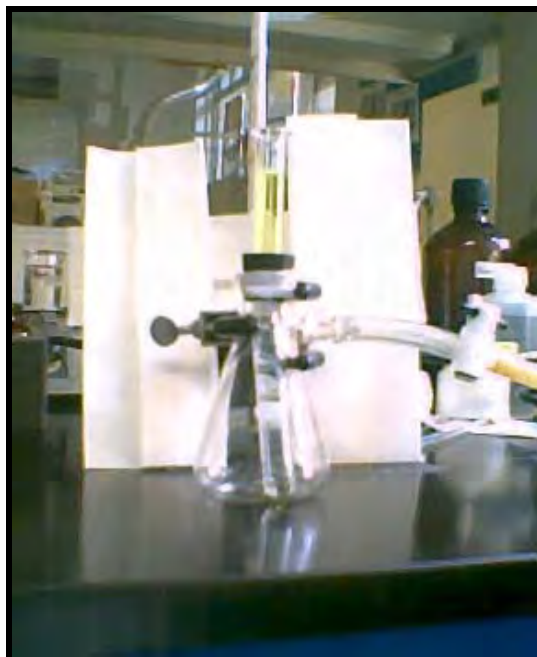


Figura 25. Sistema LC.

4.4.2.2.3 Separación y Análisis de Mercurio Semi - Móvil. Los residuos sólidos provenientes de la figura 22 fueron sometidos a otra digestión aumentando el poder ácido del solvente de extracción, el diagrama se muestra en la figura 26.

4.4.2.2.4 Separación y Análisis de Mercurio No - Móvil. Los residuos sólidos provenientes de la figura 26 se sometieron nuevamente a otra digestión modificando una vez más el poder ácido del solvente de extracción, la metodología manejada en este punto se muestra en la figura 27.

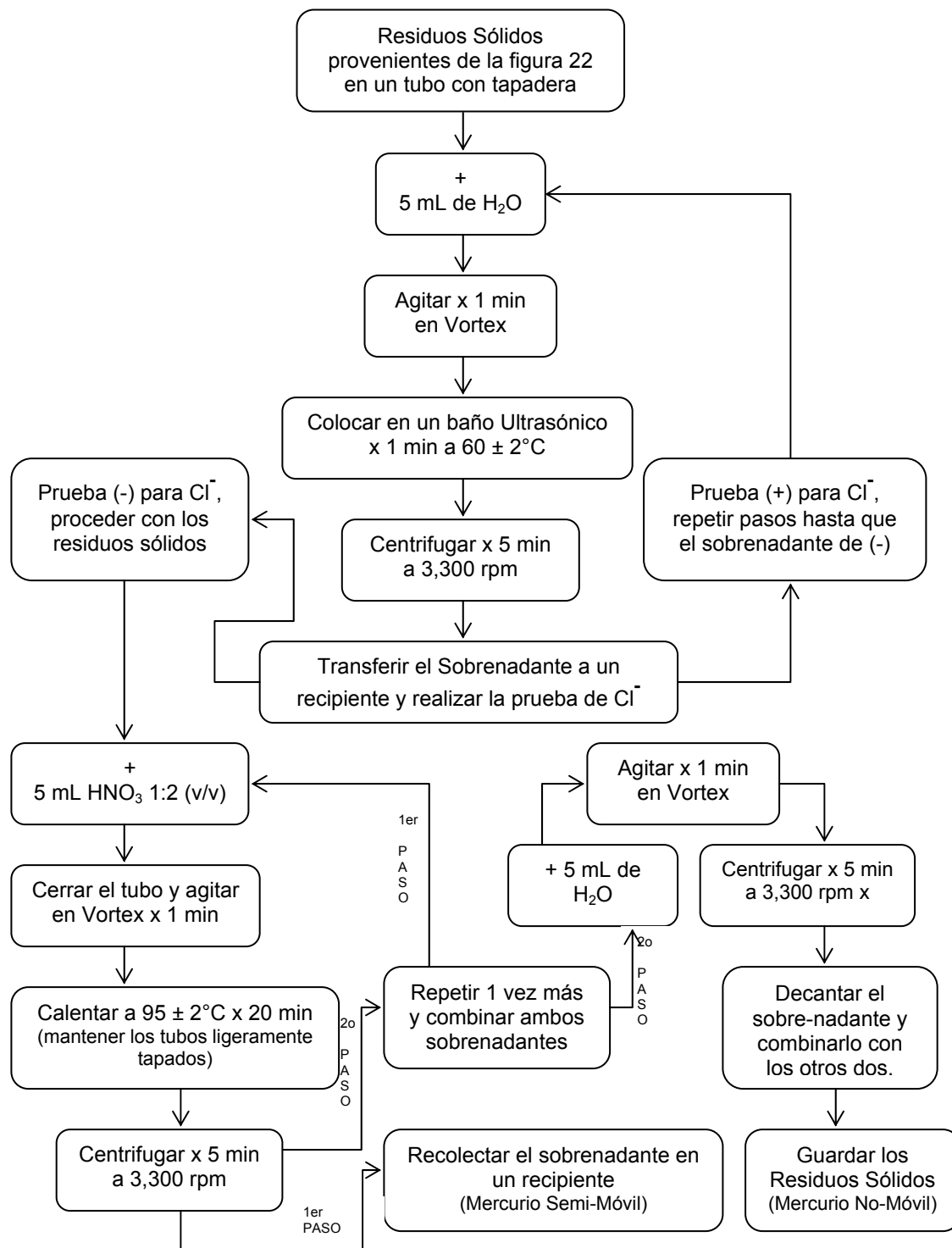


Figura 26. Diagrama de Separación de la Fracción de Mercurio Semi – Móvil.

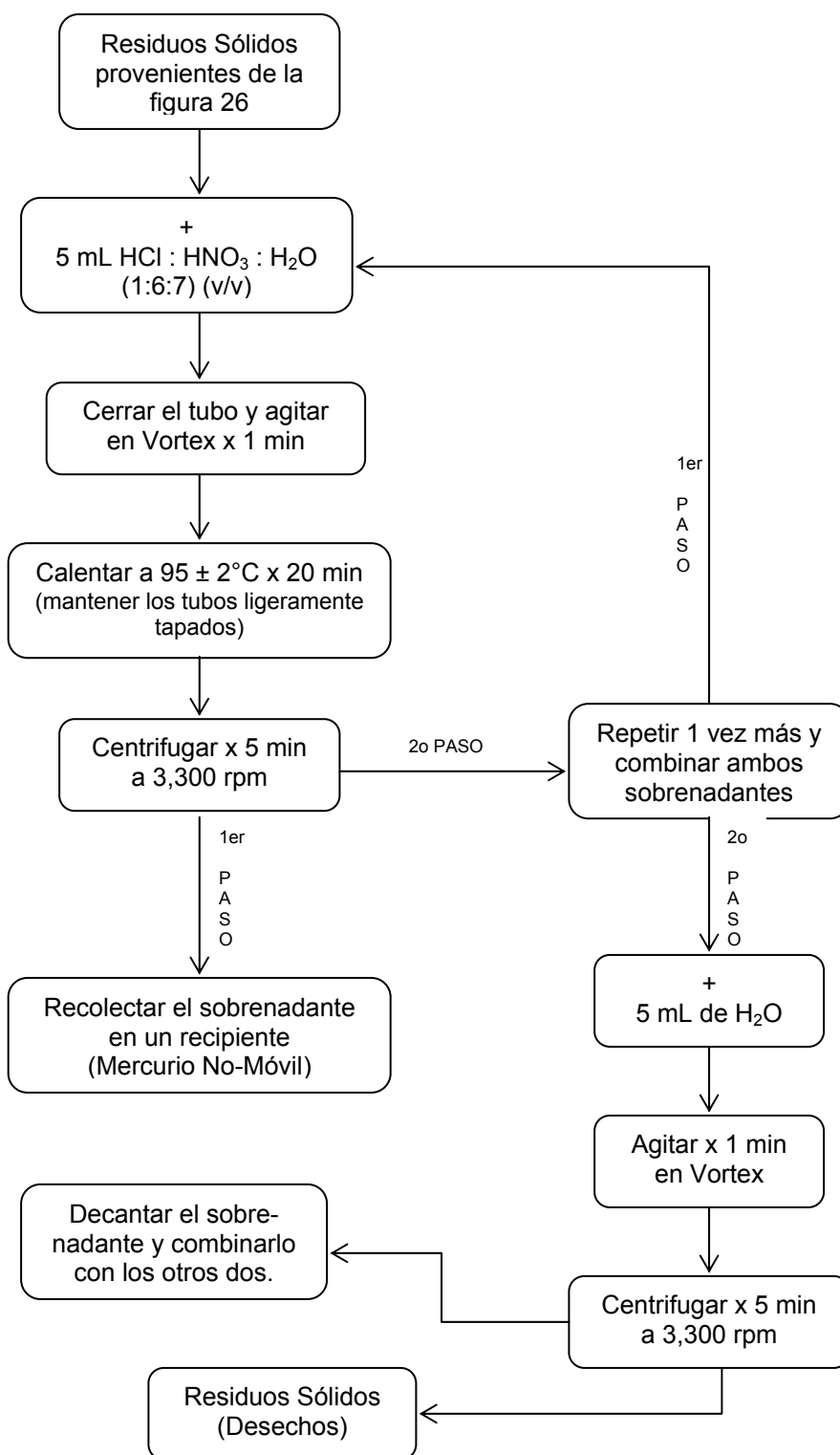


Figura 27. Diagrama de Extracción de la Fracción de Mercurio No – Móvil.

4.4.3 Pérdida al Secado

Para determinar la pérdida al secado de las muestras de sedimento se pesó un gramo de muestra en una charola de aluminio previamente llevada a peso constante, posteriormente se colocó la charola en un área soleada para favorecer la pérdida de humedad, la muestra fue pesada cada cierto tiempo hasta obtener valores constantes de peso.

La prueba no se llevó a 105 °C como lo marcan algunos CMR ya que Lee y Dennis en 1974 registraron una pérdida significativa de compuestos de mercurio en sedimentos secados a 60 °C^[102].

4.4.4 Pruebas Complementarias

A las muestras de sedimento se les determinó la coloración, ya que se sabe tiene una estrecha relación con los principales componentes sólidos de este recurso^[103], la coloración se les determinó tanto en base húmeda (B.H.) como en base seca (B.S.), el sistema usado fue el Sistema Munsell. Las cartas usadas y una descripción más detallada se pueden consultar en el Apéndice E.

Por otra parte se realizó un análisis de correlación entre los valores de las muestras de agua: pH, salinidad, potencial redox, temperatura, sólidos disueltos totales, conductividad, oxígeno disuelto y mercurio total y entre los valores del sedimento: coloración (B.S. y B.H.), humedad, mercurio total y sus especies. Este análisis se realizó con la ayuda del software SPSS v. 9.0.0.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Desarrollo y Validación de la Curva de Calibración

5.1.1 Elaboración de la Curva de Calibración

La elaboración de la curva de calibración de mercurio requirió varios ensayos, los cuales se describen a continuación.

Los parámetros que se estudiaron para la elaboración de la curva fueron:

- ❖ El ácido, como solución estabilizadora para los estándares y las muestras.
- ❖ La concentración a la que debería estar el ácido.
- ❖ El flujo de succión de la muestra.
- ❖ La concentración del SnCl_2 .
- ❖ El tiempo de reacción.

La elección de los parámetros óptimos para establecer la manera de elaborar la curva fue en base a pruebas de ensayo y error.

5.1.1.1 Primer Ensayo.

La curva obtenida en el primer ensayo representó la pauta para conocer y familiarizarse con el equipo CV-AAS. Los datos que se obtuvieron se muestran en la figura 28.

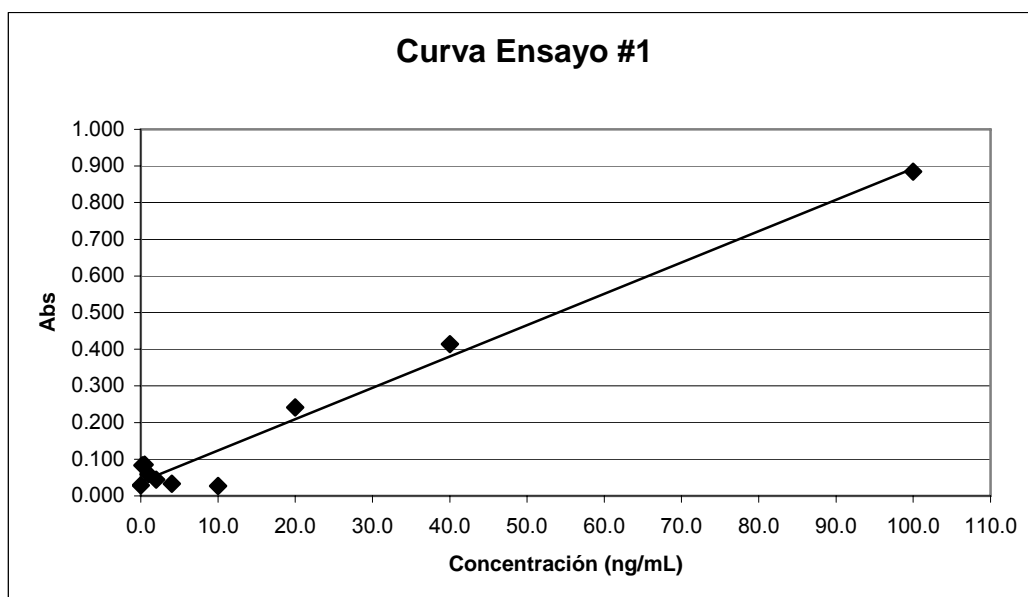


Figura 28. Curva de Calibración del Primer Ensayo.

Las condiciones a las que se corrió el primer ensayo fueron las mencionadas en la tabla 8 con excepción del SnCl_2 el cual estaba a una concentración de 20 % (p/v) en 20 % de HCl (v/v). En este primer ensayo se adicionó HNO_3 y HCl al 4 % (v/v), corrigiendo el volumen de los ácidos según su pureza.

Para determinar la linealidad de la curva de calibración se aplicó la prueba de Mandel, la cual mostró que la curva se comportó mejor como una curva de

primer orden que como una curva de segundo orden, el coeficiente de correlación para la ecuación de primer orden fue de 0.9872.

El límite de detección fue de 16.3 ng/mL y el límite de cuantificación fue de 54.1 ng/mL, valores muy grandes en cuanto a lo esperado.

Como se puede observar en los últimos tres puntos de la curva, la linealidad se aprecia mejor, sin embargo, los demás puntos mostraron un raro comportamiento, en especial el punto de 10 ng/mL.

Por otro lado, entre cada punto de la curva se lavaron las líneas del Generador de Vapor de mercurio con agua nanopura hasta un valor de absorbancia ≤ 0.010 , medida que se siguió tomando durante toda la investigación.

5.1.1.2 Segundo Ensayo.

La figura 29 muestra el segundo ensayo que se corrió. En este ensayo se prepararon dos curvas diferentes, cada una con diferente ácido como solución estabilizadora. La concentración que se usó para cada ácido fue de 4 % (v/v), pero ahora sin corrección de la pureza del ácido, es decir se tomo el ácido como si estuviera al 100 % de pureza. El flujo para el recipiente de la muestra fue de 4 mL/min aproximadamente, los demás parámetros son los marcados en la tabla 8.

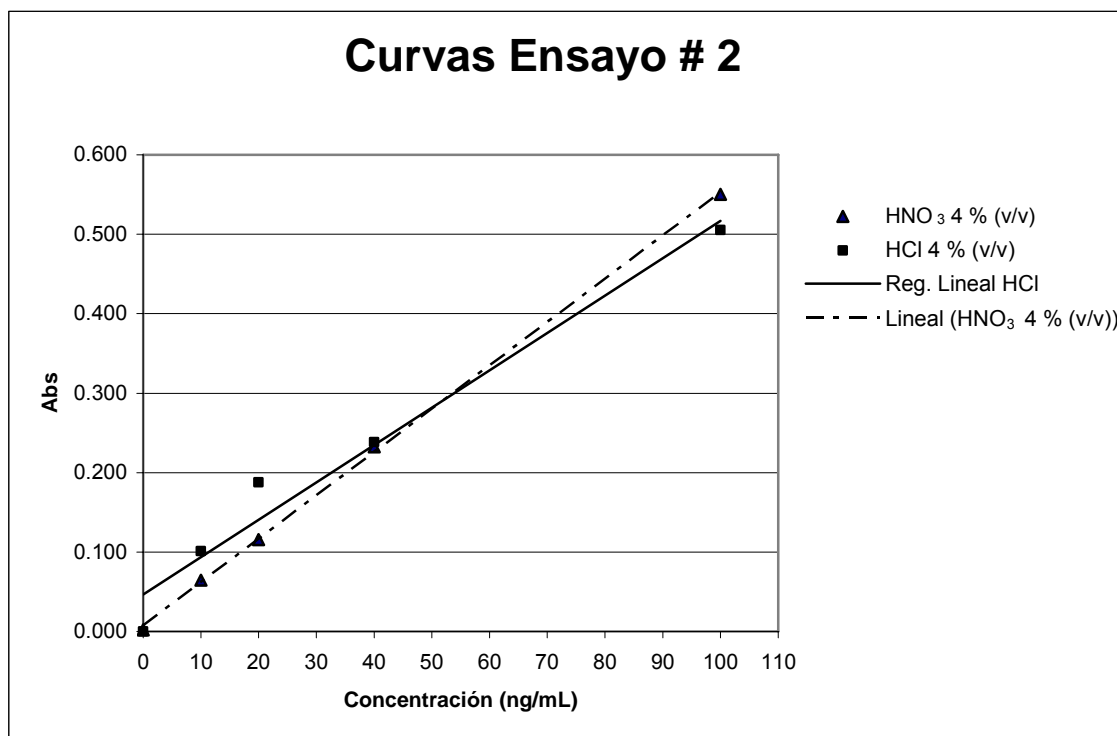


Figura 29. Curvas de Calibración del Segundo Ensayo.

Como se puede observar en la figura 29, la curva preparada con el HNO₃ al 4 % (v/v), muestra un mejor comportamiento lineal que la curva del HCl al 4 % (v/v), el valor “r” fue de 0.9997 y 0.9837 respectivamente. Ambas curvas resultaron tener un mejor comportamiento de primer orden que de segundo orden. Los límites de detección y cuantificación para la curva del HNO₃ fueron de 3.0 ng/mL y 10.1 ng/mL respectivamente, y para la curva del HCl fueron de 25.0 ng/mL y 83.4 ng/mL respectivamente.

Por otro lado, el punto de la curva para una concentración de 10 ng/mL ya no se observa extraño, como lo fue en el primer ensayo, lo que demuestra que

la cantidad de ácido añadida a los puntos de la curva fue lo que generó valores tan bajos.

También las curvas de calibración de las figuras 28 y 29 muestran que el flujo de la muestra si influye en la señal, ya que, mientras en el primer ensayo el estándar de 40 ng/mL da una absorbancia de 0.414, en el segundo ensayo el valor es de 0.232 para la curva del HNO₃, casi la mitad del primer valor. Esto es de esperarse ya que reacciona menos cantidad de mercurio presente en el estándar a un flujo de 4 mL/min que a 7 mL/min.

5.1.1.3 Tercer Ensayo.

Como parte de un tercer ensayo, se realizó una cinética de reacción, a intervalos de 15 segundos entre lectura y lectura, al estándar con concentración de 10 ng/mL con HNO₃ al 4 % (v/v) y HNO₃ - HCl al 4 % (v/v) como solución estabilizadora, la figura 30 muestra dicha cinética de reacción. En ella se puede apreciar cómo continúa la señal aumentando conforme el tiempo avanza.

Para el caso de la curva que contiene solo el HNO₃ el tiempo donde la señal parece estabilizarse es de 60 segundos y para la otra curva es de 45 segundos. También se observó que el valor de las lecturas fue muy similar en ambos casos, por lo que se eligió el HNO₃ al 4 % (v/v) como solución estabilizadora, esto con el fin de ahorrar reactivos. Esta parte del tercer ensayo se corrió con los parámetros mencionados en la tabla 8, con excepción de los tiempos de lectura ya mencionados.

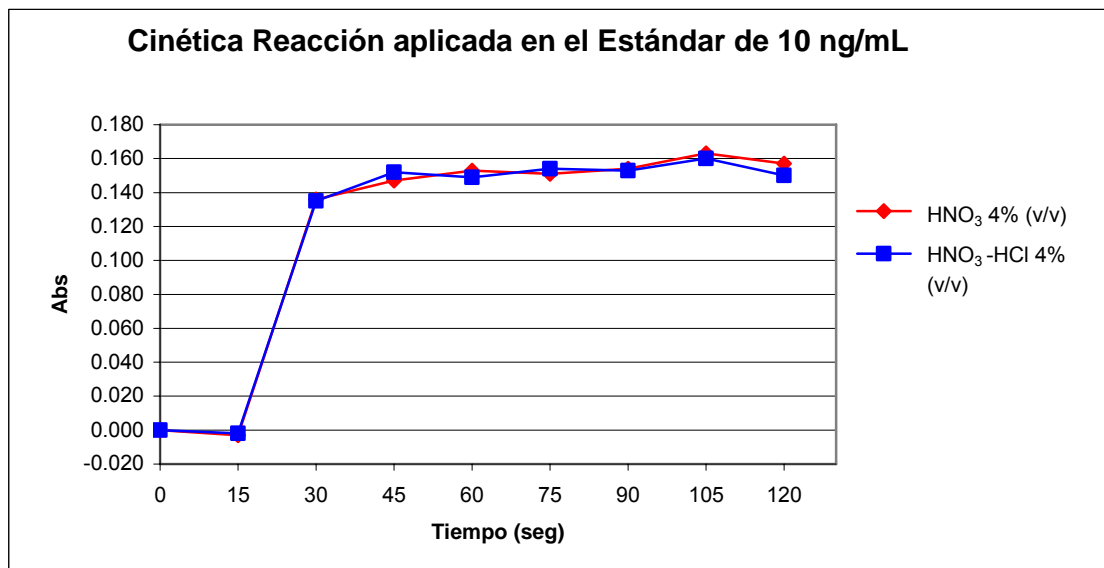


Figura 30. Cinética de Reacción para Determinar el Tiempo al cual se Deberán Tomar las Lecturas en un Futuro.

La figura 31 muestra la curva de calibración, usando solamente HNO₃ al 4 % (v/v), la curva se preparó como se describió en la metodología, es decir, con la adición de estándar a cada punto de la curva. La curva de calibración resultó lineal, según la prueba de Mandel, el valor “r” fue de 0.9982, el límite de detección mejoró a 1.3 ng/mL y el límite de cuantificación fue de 4.4 ng/mL. Esta mejora se explica debido a que la variabilidad de las lecturas registradas fue menor con la adición de estándar que aquella variabilidad que mostraron las otras curvas que no tuvieron dicha adición de estándar.

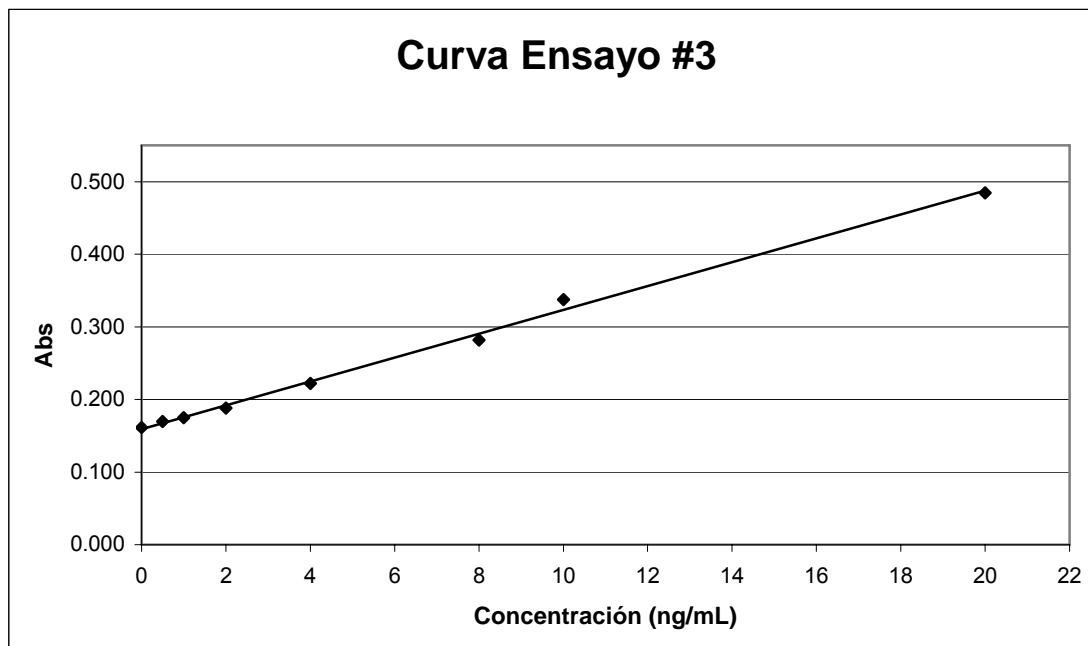


Figura 31. Curva de Calibración del Tercer Ensayo.

5.1.2 Validación de la Curva de Calibración

Debido a que el Generador de Vapor Frío (VGA-77) es un sistema de flujo continuo, el flujo de las líneas se tuvo que ajustar cada día, los valores para el límite de detección y cuantificación son un promedio de la totalidad de las curvas analizadas, representan el límite en solución y para 1 g de muestra original sin dilución extra, respectivamente.

$$\text{LOD} = 1.0 \mu\text{g/L}, 0.0250 \text{ mg/kg}$$

$$\text{LOQ} = 3.3 \mu\text{g/L}, 0.0825 \text{ mg/kg}$$

La exactitud y precisión del método se evaluó con el Material de Referencia Certificado (CRM) “IAEA-433”, proporcionado por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA)^[104], los resultados se muestran en la tabla 13.

TABLA 13
RESULTADOS DEL ANÁLISIS DEL CRM “IAEA-433”

Parámetro	Certificado	Obtenido
\bar{x}	0.168 mg/kg B.S.	0.165 mg/kg B.S.
σ	0.017 mg/kg	0.022 mg/kg
CV	10.12 %	13.80 %
Humedad	1.9 %	1.8 %
n	62	3

El porcentaje de recuperación fue de 98 %.

La validación para los experimentos de especiación del mercurio con el Material de Referencia Certificado no se pudo realizar debido a que la concentración de metilmercurio en el CRM era de 0.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$, lo que significa que para tener un volumen de 25 mL de una solución de concentración igual al LOD (1 $\mu\text{g}/\text{L}$) de metilmercurio sería necesario digerir 147 g del CRM, lo cual fue prácticamente imposible debido a que solo se contaba con 20 g de CRM.

5.2 Resultados de los Estudios Preliminares

La tabla 14 muestra los resultados de las variables fisicoquímicas tomadas *in situ* en el agua en los puntos de muestreo.

TABLA 14

**RESULTADOS DE LAS VARIABLES FISICOQUÍMICAS TOMADAS *IN SITU*
EN EL AGUA EN LOS PUNTOS DE MUESTREO
DEL ESTUDIO PRELIMINAR**

Muestra	Temp (°C)	pH	Cond (μS/cm)	O ₂ (mg/L)	E (mV)	SDT (mg/L)	Salinidad
RSC-6	31.1	8.66	788	ND	121.7	385	0.1
RSJ-2	27.2	7.95	772	11.56	165.2	379	0.1
PC-2	32.4	8.52	569	15.8	129.9	279	0.0
PC-1	29.3	8.44	589	9.40	163.7	289	0.0

Todos los puntos muestreados presentaron valores de conductividad acordes a lo esperado para aguas naturales ($\leq 1,000 \mu\text{S/cm}$), un pH entre 6 y 8.5 aproximadamente, O₂ disuelto por encima de 5 mg/L, SDT inferiores a 500 mg/L, en cuanto a los valores del potencial redox, indican un estado de oxidación en el cuerpo de agua, lo que significa que se está produciendo oxígeno, congruente con los valores de O₂ disuelto. Sólo en el punto RSC-6 no fue posible tomar la lectura para el O₂ disuelto debido a fallas técnicas con el potenciómetro.

La tabla 15 muestra los resultados de mercurio total en el agua de los puntos muestreados.

TABLA 15
RESULTADOS DE MERCURIO TOTAL EN AGUA DEL
ESTUDIO PRELIMINAR

Muestra	Hg_{Total} ($\mu\text{g/L}$)
RSC-6	22.6
RSJ-2	6.2
PC-2	18.0
PC-1	16.1

Estos valores se encuentran muy por encima de lo permitido por la NOM-127-SSA1-1994 para agua potable ($1 \mu\text{g/L}$)^[44]. Pero según la NOM-001-SEMARNAT-1996 sólo el punto RSC-6, supera el límite permisible, como promedio diario para las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua ($20 \mu\text{g/L}$)^[105]. Probablemente este valor se deba a la cercanía del punto RSC-6 con la Refinería PEMEX, los puntos PC-1 y PC-2 presentan también un valor cercano a los $20 \mu\text{g/L}$, sin embargo, estos puntos no se encuentran cerca de la Refinería, aunque sí se frena el flujo del agua por acción de la cortina de la presa. El valor en el Poblado de San Juan (RSJ-2) es el más pequeño de los cuatro pero aún así sobrepasa el límite mínimo permisible como promedio mensual, según la NOM-001-SEMARNAT-1996 ($5 \mu\text{g/L}$), en este lugar el agua se encontraba estancada, lo que hace pensar que el mercurio ya había precipitado. Cabe mencionar que el muestreo se realizó un día con cielo despejado y viento en calma además de que los cuerpos de agua no llevaban corriente de agua.

Cosa preocupante son los valores de la Presa el Cuchillo, ya que ahí se realiza la pesca y como se sabe el mercurio tiende a acumularse y bioacumularse en forma de metilmercurio dentro de los peces.

5.3 Resultados del Muestreo Final

La tabla 16 muestra los resultados de las variables fisicoquímicas tomadas *in situ* en el agua en los puntos de muestreo, la señalización de las muestras se procuró asignar en base al sentido del flujo del agua.

TABLA 16

**RESULTADOS DE LAS VARIABLES FISICOQUÍMICAS TOMADAS *IN SITU*
EN EL AGUA EN LOS PUNTOS DEL MUESTREO FINAL**

Muestra	Temp °C	pH	Cond μS/cm	O ₂ mg/L	E mV	SDT mg/L	Salinidad
RSC-1	25.0	7.60	724	8.31	85.1	358	0.1
RSC-2	31.8	8.35	514	12.1	94.2	252	0.1
RSC-3	33.9	8.73	709	14.5	99.0	347	0.1
RLS-1	30.6	8.21	722	11.1	112.8	354	0.1
RSC-4	32.4	8.25	714	11.0	103.0	350	0.1
RSC-5	34.4	8.64	691	15.0	183.4	339	0.1
RSC-6	34.5	8.79	669	16.2	139.3	328	0.1
RSJ-1	31.4	7.61	922	10.8	111.0	452	0.2
RSJ-2	30.1	8.08	718	9.0	171.7	352	0.1
RSJ-3	29.9	9.01	917	8.0	168.5	450	0.2
PC-1	30.7	8.14	617	9.4	211.9	302	0.1

En los puntos RSC-6 y RSJ-3 se presentaron valores de pH relativamente altos, probablemente a la eutroficación del sitio. El punto RSJ-3 también presentó una conductividad cercana a los 1,000 μS/cm lo que confirma una

posible contaminación en el sitio, el punto RSJ-1 también presenta un valor de conductividad cercano a 1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El O_2 disuelto se encontró por encima de 5 mg/L en todos los casos, lo que no representa peligro para la vida acuática. Con respecto a los valores del potencial redox, indican un estado de oxidación en el cuerpo de agua, lo que significa que se está produciendo oxígeno, congruente con los valores de O_2 disuelto. Las demás variables no parecen indicar problema alguno con el cuerpo de agua.

5.3.1 Análisis de Agua

La tabla 17 muestra los resultados de mercurio total encontrados en las muestras de agua de los puntos muestreados.

TABLA 17
RESULTADOS DE MERCURIO TOTAL EN AGUA
DEL MUESTREO FINAL

Muestra	Hg_{Total} ($\mu\text{g}/\text{L}$)
RSC-1	0.51
RSC-2	0.85
RSC-3	1.14
RLS-1	0.98
RSC-4	0.44
RSC-5	0.30
RSC-6	0.64
RSJ-1	0.94
RSJ-2	0.23
RSJ-3	0.75
PC-1	0.17

Por el contrario de los valores del muestreo previo, ahora ningún punto sobrepaso el límite mínimo permisible como promedio mensual, según la NOM-001-SEMARNAT-1996 para cuerpos de agua ($5 \mu\text{g/L}$)^[105]. Solamente el punto RSC-3, en la Colonia Coahuila, antes de la confluencia con el Río La Silla, estuvo por encima de la NOM-127-SSA1-1994 para agua potable ($1 \mu\text{g/L}$)^[44] y los puntos RLS-1 y RSJ-1 casi llegan a dicho límite permisible ($1 \mu\text{g/L}$). La concentración del punto PC-1, en la Presa el Cuchillo, estuvo 100 veces por debajo de la concentración anterior encontrada en el muestreo previo. La disminución de los valores de concentración encontrados en este muestreo podrían deberse a que en el transcurso de tres meses se presentaron precipitaciones pluviales que incrementaron el cauce de los ríos, lo que provocó una remoción del metal en el cuerpo de agua.

5.3.2 Análisis de Sedimento

El análisis de sedimento se efectuó para cada fracción de los puntos muestreados.

Para una mayor claridad, la clave de los puntos muestreados se modificó añadiéndoles la profundidad de la fracción después de la clave que se ha estado utilizando, por ejemplo, el punto RSJ-3-19 corresponde a la segunda fracción del punto RSJ-3, de los 10 cm a los 19 cm.

5.3.2.1 Determinación de Mercurio Total.

La determinación de mercurio total se realizó por triplicado, lo que permitió conocer la incertidumbre y el intervalo de confianza de las muestras.

La tabla 18 muestra la concentración de mercurio total para cada fracción muestreada. Si recordamos la tabla 2, todos los valores se encuentran por debajo del límite de la EPA para sedimento (1 mg/kg), pero por el contrario, la NOM-052-SEMARNAT-1993 para residuos peligrosos, muestra que todas las muestras sobrepasan el límite permisible (0.2 mg/kg), por lo que, según la norma, el sedimento debe ser considerado como un residuo peligroso.

TABLA 18
CONCENTRACIÓN TOTAL DE MERCURIO EN SEDIMENTO

Clave	Hg _{Total}	C.V.	I. C. (mg/kg) B.S.	
	(mg/kg) B.S.		Inferior	Superior
RSC-1-10	0.2973	0.0077	0.2859	0.3087
RSC-1-17	0.3194	0.0071	0.3080	0.3307
RSC-2-10	0.5325	0.0043	0.5211	0.5439
RSC-2-14	0.8586	0.0027	0.8473	0.8700
RSC-3-10	0.4104	0.0056	0.3990	0.4218
RSC-3-16	0.4416	0.0052	0.4303	0.4530
RLS-1-10	0.4593	0.0050	0.4479	0.4707
RLS-1-14	0.4023	0.0057	0.3910	0.4137
RSC-4-10	0.3131	0.0073	0.3017	0.3245
RSC-5-11	0.4702	0.0049	0.4588	0.4815
RSC-6-10	0.4946	0.1018	0.4745	0.5147
RSC-6-15	0.5217	0.0965	0.5016	0.5418
RSJ-1-11	0.4502	0.1119	0.4301	0.4702
RSJ-2-10	0.3165	0.1591	0.2964	0.3366
RSJ-2-20	0.3479	0.1447	0.3279	0.3680
RSJ-2-25	0.3071	0.1639	0.2870	0.3272
RSJ-3-10	0.4078	0.1235	0.3877	0.4279
RSJ-3-19	0.3867	0.1302	0.3666	0.4068
PC-1-10	0.3004	0.1676	0.2803	0.3205
PC-1-14	0.2938	0.1714	0.2737	0.3139

N = 3 P=(95%)

5.3.2.2 Análisis de Especiación de Mercurio.

Los resultados del análisis de especiación de mercurio se dividieron en dos partes, los que involucraron la Cromatografía Líquida (LC y HPLC) y aquellos que se analizaron por CV-AAS.

5.3.2.2.1 Cromatografía Líquida. Técnica usada para separar y analizar la fracción orgánica e inorgánica de la fracción extraíble según el método EPA 3200. A la par del diseño de experimentos se realizó una prueba con el cloruro de mercurio para confirmar si los eluentes mencionados por el método EPA 3200 eran específicos para cada fracción.

La metodología que se siguió fueron los diagramas mostrados en las figuras 22, 23 y 24, con la modificación de que en un principio la concentración del HCl del eluyente 1, de la figura 23, fue de 1.0 M, tal y como lo especifica el método EPA 3200. Los resultados del diseño de experimentos se muestran en la tabla 19.

TABLA 19
RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO 2³

Corrida	Fibra	pH	Flujo	Area		t _R	
				F.O.	F.I.	F.O.	F.I.
1	-	-	-	2,335,564	0	5.035	ND
2	+	-	-	1,626,256	0	4.961	ND
3	-	+	-	3,434,091	0	4.967	ND
4	+	+	-	1,245,737	0	4.955	ND
5	-	-	+	1,685,898	0	3.542	ND
6	+	-	+	1,230,092	0	3.462	ND
7	-	+	+	2,538,190	0	3.597	ND
8	+	+	+	920,590	0	3.591	ND

F.O. Fase Orgánica

F.I. Fase Inorgánica

Los datos fueron procesados con el software Design Expert v.6.0.1.

La tabla 20 muestra los resultados de salida del software Design Expert para los factores y sus interacciones, esto para la variable de respuesta "área".

TABLA 20
EFFECTO, SUMATORIA AL CUADRADO Y PORCENTAJE DE
CONTRIBUCIÓN DE LOS FACTORES Y
SUS INTERACCIONES

Fuente de Variación	Efecto	Sumatoria al Cuadrado	% Contribución
A (fibra)	-1,242,767	3.0889x10 ¹²	62.99997
B (pH)	315,199.5	1.987x10 ¹¹	4.05258
C (flujo del HPLC)	-566,719.5	6.4232x10 ¹¹	13.10078
AB	-660,210	8.7175x10 ¹¹	17.77973
AC	206,064	8.4925x10 ¹⁰	1.73207
BC	-43,804.5	3,837,668,441	0.07827
ABC	79,313	1.2581x10 ¹⁰	0.25659

En ella se observa claramente que el factor A (la fibra) es el factor que influye en mayor medida en los resultados, aún así se procedió a realizar una gráfica de Pareto para observar más claramente si otros factores o interacciones entre los factores influyen en la respuesta ya que la gráfica de probabilidad por mitad parece ocultar información.

La gráfica de salida del software Design Expert de probabilidad normal por mitad se muestra en la figura 32 y la gráfica de Pareto en la figura 33.

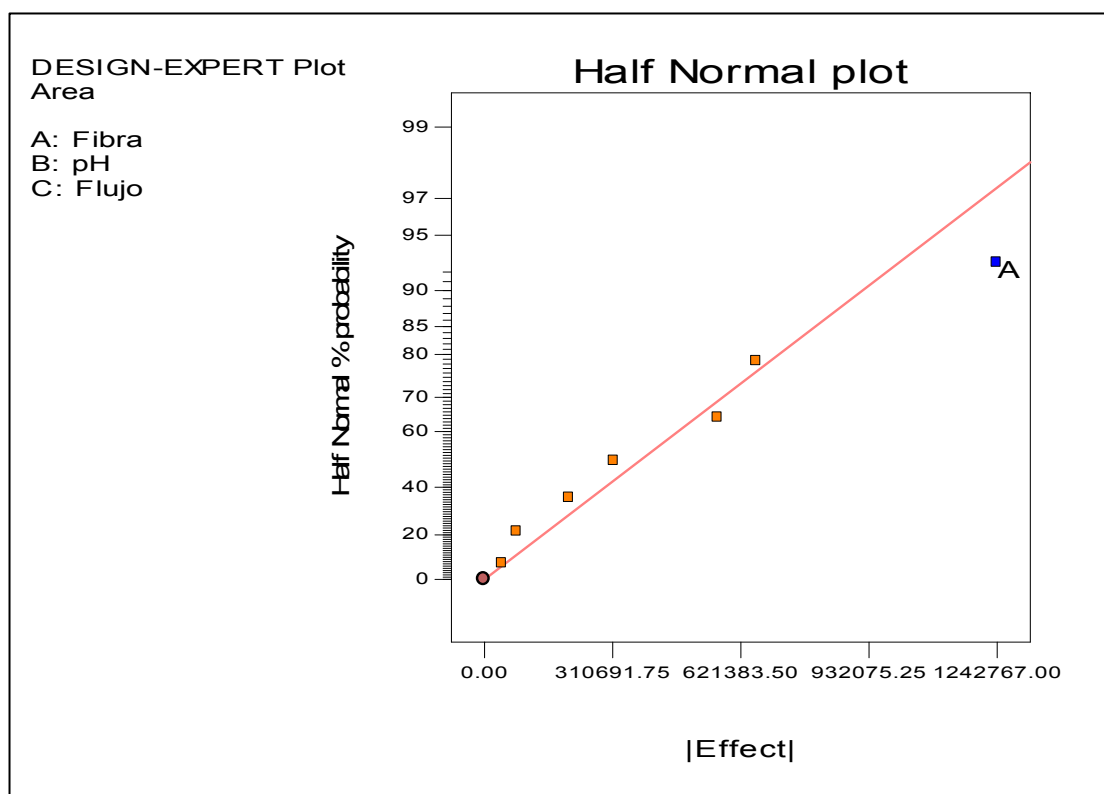


Figura 32. Gráfica de Probabilidad Normal por Mitad para la Respuesta “Área”

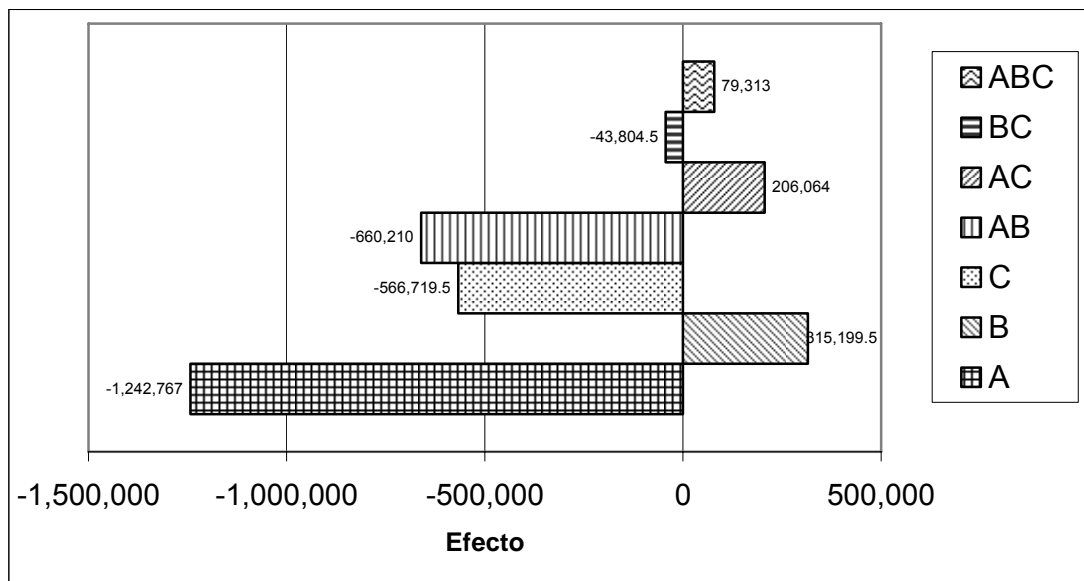


Figura 33. Gráfica de Pareto para la Respuesta "Área"

Como se puede observar en la figura 32, la influencia que pueden ejercer otros factores y/o interacciones no se aprecia tan fácilmente como en el caso de la gráfica de Pareto (figura 33), donde los efectos que se alejan más del valor cero son aquellos que influyen más en el modelo estadístico. En la gráfica de Pareto se aprecia que las variables que pueden influir en la respuesta son el factor A, la interacción AB, el factor C y probablemente el factor B. Con base a esto se realizó el Análisis de Varianza (ANOVA) para las cuatro fuentes de variación antes mencionadas.

Los resultados de salida del Software Design Expert están contenidos en la tabla 21. En ella se puede apreciar que el factor B tiene un valor de probabilidad mayor a 0.05, por lo que no es significativo a una probabilidad del 95 %.

TABLA 21
RESULTADOS DEL ANOVA PARA LAS FUENTES DE
VARIACIÓN: A, B, C Y AB

Fuente de Variación	Sumatoria de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Valor F	Prob > F
Modelo	4.8017×10^{12}	4	1.2004×10^{12}	35.5356049	0.0073
A	3.0889×10^{12}	1	3.0889×10^{12}	91.4396817	0.0024
B	1.987×10^{11}	1	1.987×10^{11}	5.88201761	0.0937
C	6.4234×10^{11}	1	6.4234×10^{11}	19.0147926	0.0223
AB	8.7175×10^{11}	1	8.7175×10^{11}	25.8059277	0.0147
Residual	1.0134×10^{11}	3	3.3781×10^{10}		
Total	4.9031×10^{12}	7			

La tabla 22 muestra nuevamente el ANOVA para las tres fuentes de variación que si resultaron significativas (A, C y AB).

TABLA 22
RESULTADOS DEL ANOVA PARA LAS FUENTES DE
VARIACIÓN: A, C Y AB

Fuente de Variación	Sumatoria de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Valor F	Prob > F
Modelo	4.603×10^{12}	3	1.5343×10^{12}	20.4548723	0.0069
A	3.0889×10^{12}	1	3.0889×10^{12}	41.1796895	0.0030
C	6.4234×10^{11}	1	6.4234×10^{11}	8.56327625	0.0430
AB	8.7175×10^{11}	1	8.7175×10^{11}	11.6216512	0.0271
Residual	3.0004×10^{11}	4	7.5011×10^{10}		
Total	4.9031×10^{12}	7			

Todas las fuentes de variación tienen un valor de probabilidad menor a 0.05, por lo tanto, se confirmó que si son significativas al 95 % de probabilidad.

En cuanto a la variable de respuesta de tiempo de retención, la fuente de variación si se logra apreciar claramente en la gráfica de probabilidad normal por mitad, dicha fuente de variación fue el flujo usado en el equipo de HPLC. La gráfica de salida del software Design Expert se muestra en la figura 34.

Las ecuaciones de los modelos estadísticos resultantes y las gráficas de los residuales obtenidas con dichas ecuaciones se pueden consultar en el apéndice F.

En base a las gráficas de residuales, tanto para la variable de respuesta área como para el tiempo de retención, se seleccionaron los siguientes niveles por ser los que mejor respuesta daban:

- ❖ Fibra de Algodón
- ❖ $\text{pH} = 6.5 \pm 0.5$
- ❖ Flujo de 0.5 mL/min

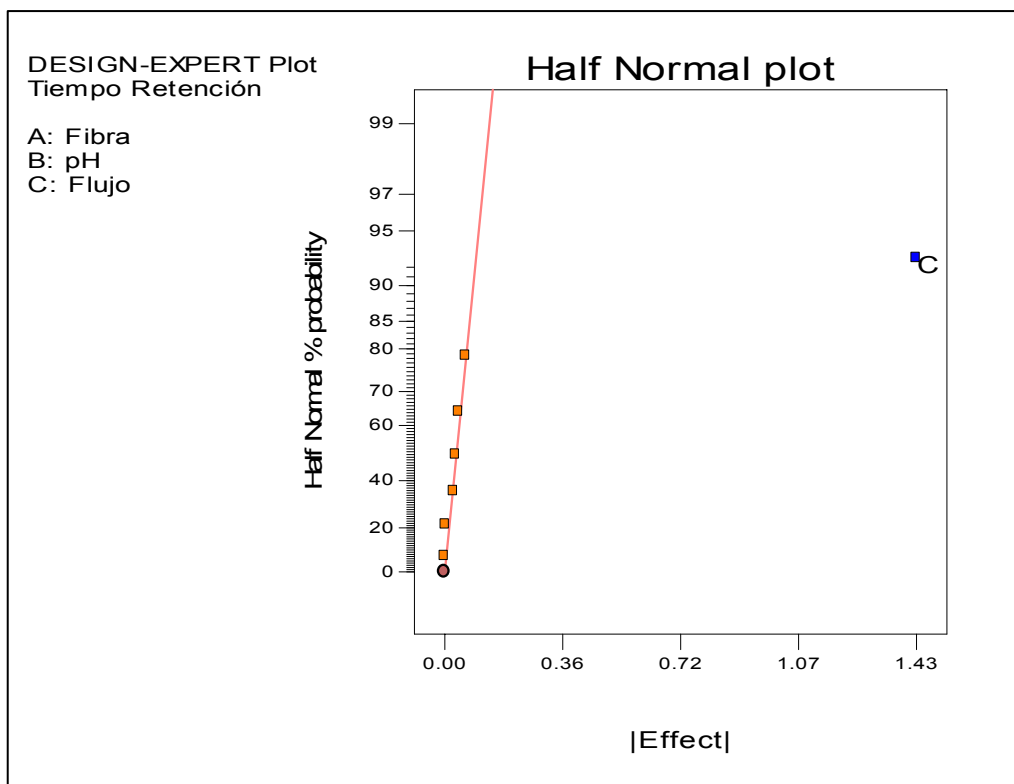


Figura 34. Gráfica de Probabilidad Normal por Mitad para la Respuesta “Tiempo de Retención”

La prueba para el cloruro de mercurio arrojó la siguiente información: Al pasar el eluyente 1 usado para eluir las especies orgánicas (ver figura 23), este fue capaz de eluir al cloruro de mercurio, una especie inorgánica, por lo que se cambió la acidez del eluyente a una concentración de 0.1 M, dichos resultados demostraron que el nuevo eluyente no era capaz de eluir las especies inorgánicas.

La figura 35 muestra el cromatograma para la fase orgánica con la fibra de algodón, pH = 6.5 y un flujo de 0.7 mL/min. Para un estándar de metilmercurio cuya concentración fue de 10 ng/mL.

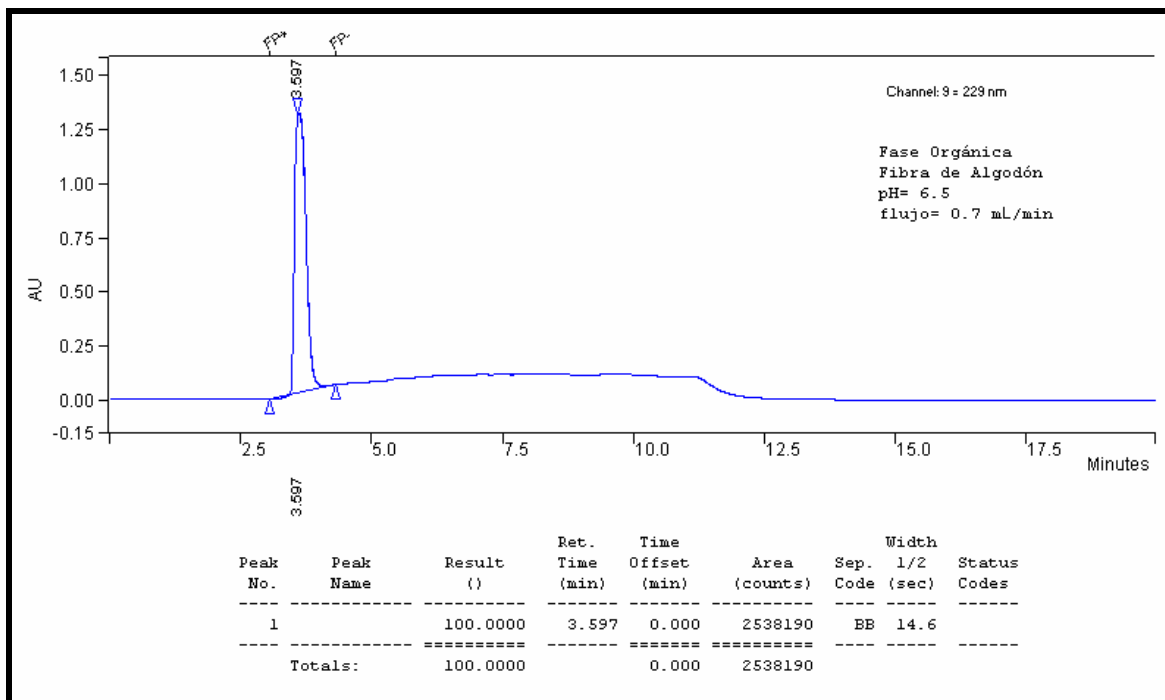


Figura 35. Cromatograma de la Fase Orgánica de Metilmercurio para la Corrida Número Siete del Diseño de Experimentos

La figura 36 muestra el cromatograma de un estándar de cloruro de mercurio, extraído por el eluyente 1 cuya concentración de HCl fue de 1.0 M, en dicha figura se observa que el pico sale en el mismo tiempo de retención que para la especie orgánica, lo que demuestra que es necesaria la separación de las especies orgánicas e inorgánicas por la SCF antes de su análisis por HPLC. El tiempo de corrida se estableció en 10 min para análisis posteriores.

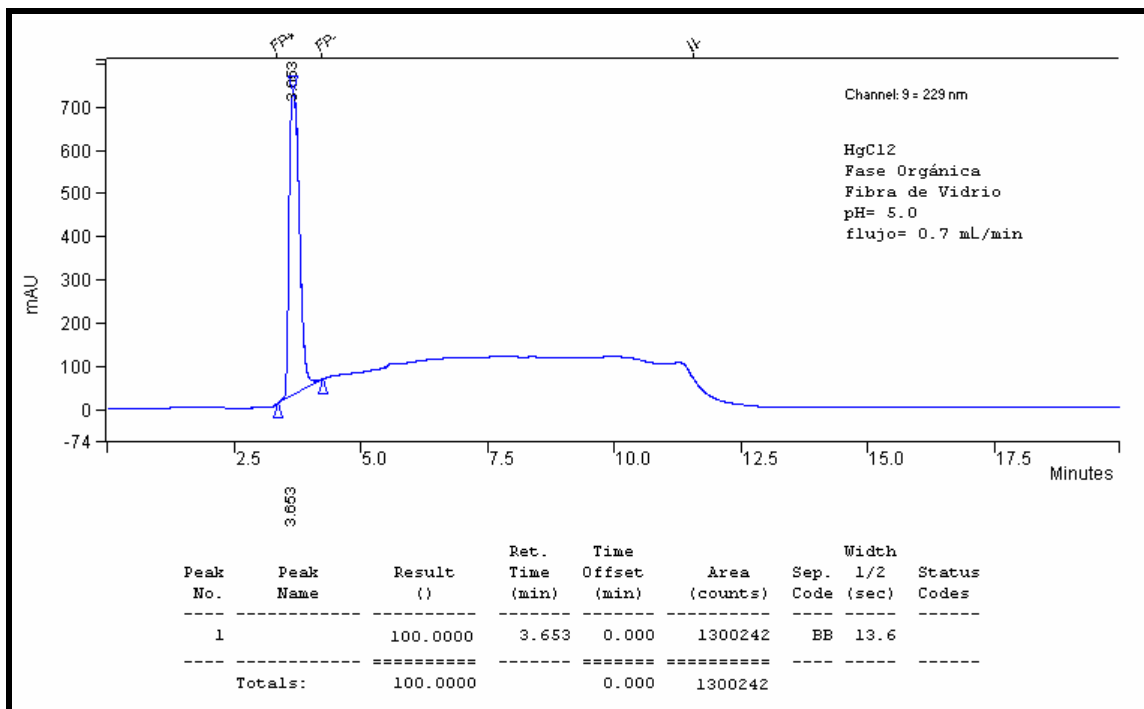


Figura 36. Cromatograma de la Fase Orgánica de Cloruro de Mercurio.

Posterior al diseño de experimentos se preparó una curva de cuantificación para metilmercurio, la metodología que se siguió fue la descrita en la figura 24, omitiéndose tanto la digestión por microondas como el paso por la LC y la SCF, ya que se trataba de soluciones preparadas a partir de la sal. Sin embargo, las áreas para ambas curvas fueron del orden de miles y no de millones como había sido en el diseño de experimentos.

Aún así, se le aplicó la prueba de Mandel y resultó que su comportamiento fue el de una curva de primer orden, el valor “r” fue de 0.8921, el límite de detección fue de 14.01 $\mu\text{g/L}$, muy parecido al valor reportado por Hempel cuyo valor fue de 14.6 $\mu\text{g/L}$ ^[34] y el límite de cuantificación fue de 46.7 $\mu\text{g/L}$. La figura 37 muestra la curva para el metilmercurio.

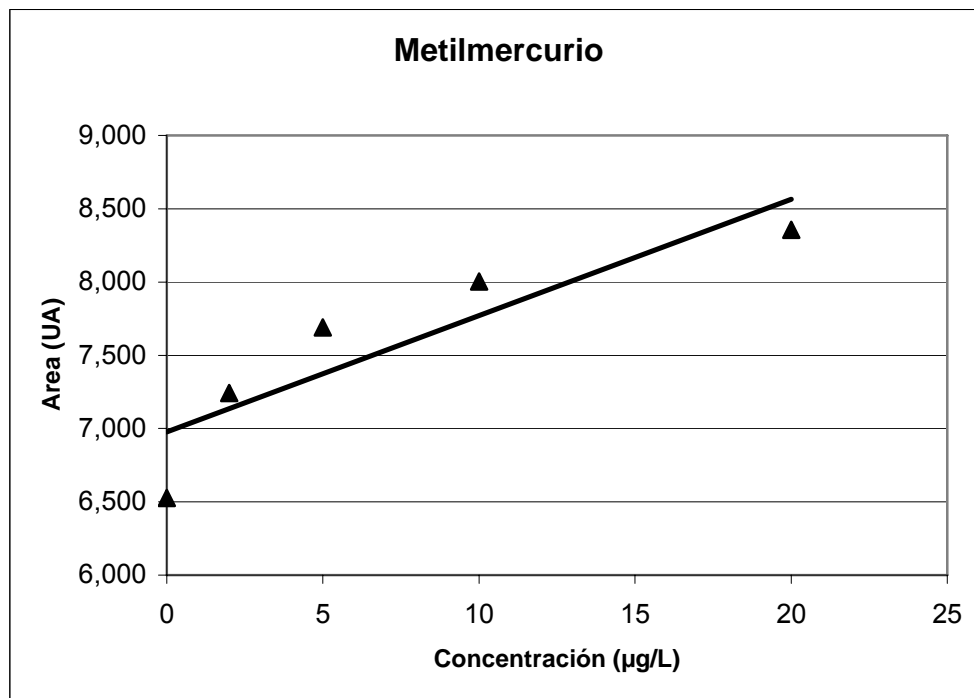


Figura 37. Curva de Calibración por HPLC para el Metilmercurio.

Se pensó que probablemente el paso del estándar por la fibra de algodón (SCF) era el factor que hacía que la señal de la especie de mercurio aumentará, por lo que se desarrolló un análisis posterior comparando una solución de concentración de 10 ng/mL de metilmercurio que se procesó de acuerdo a las figuras 23 y 24 y otra solución de igual concentración, pero sin el procedimiento descrito en la figura 23. Las áreas obtenidas continuaron siendo del orden de miles, por lo tanto la SCF no era el factor que amplificaba la señal.

Para comprobar si el equipo de HPLC o el detector no se encontraban en óptimas condiciones se probó otra solución de 10 ng/mL en otro equipo de HPLC, los valores obtenidos resultaron ser igualmente bajos, ahí mismo se

probó otra columna C-18 para comprobar si la columna cromatográfica ya estaba degradada y los resultados siguieron siendo bajos. Quedó por confirmar si la digestión por microondas era el factor que influía, sin embargo, la finalidad de la digestión es extraer las especies de la matriz de la muestra, en este caso, el sedimento, por lo que no se creía que fuera el factor responsable del aumento de las áreas que se observaron en el diseño de experimentos. Aún así se preparó otra curva de metilmercurio y se digirió por el Microondas, las áreas fueron de millones, como la primera vez, el problema fue que el blanco (0.0 ng/mL) también mostró un área de millones, en algunos casos mayores incluso a las áreas del punto de 10 ng/mL.

Por último se consideró analizar las fracciones orgánicas e inorgánicas por CV-AAS, sin embargo, la lectura del espectroscopio fue menor que la lectura del blanco, probablemente debido a que el cloruro de sodio presente en los eluentes interfiere en el proceso de reducción del mercurio con el SnCl_2 . Se suspendió el desarrollo de esta parte para continuar con el análisis de las demás especies.

5.3.2.2 Especiación y Análisis por CV-AAS. Debido a que no se pudo analizar las fracciones de las especies orgánicas e inorgánicas por CV-AAS, se optó por analizar la fracción extraíble sin llevar a cabo la separación de las especies orgánicas e inorgánicas. El análisis de las especies semi - móvil y no-móvil, de la fracción no extraíble, se siguió como se muestra en las figuras 26 y 27, respectivamente.

La especiación de mercurio no se realizó por triplicado como en el caso de la cuantificación de mercurio total, en su defecto, se realizó un duplicado de una muestra al azar por cada cinco muestras. La tabla 23 muestra la cantidad de mercurio total, mercurio extraíble, semi-móvil, no-móvil, así como la sumatoria de las especies analizadas por CV-AAS. La desviación estándar para las fracciones y la sumatoria son el promedio de las desviaciones estándar de los duplicados.

La figura 38 muestra los datos de la tabla 23 en forma de gráfica, lo que lo hace más accesible para su interpretación, además de que los valores se encuentran acomodados de acuerdo al cauce del río. En ella se logra ver que la fracción extraíble es ligeramente mayor que la fracción semi-móvil para la mayoría de los puntos muestreados, esto es de interés ya que el metilmercurio se encuentra dentro de la fracción extraíble, la cual es la especie de mayor interés toxicológico debido a su bioacumulación y biomagnificación en las cadenas alimenticias. En cambio, la fracción no-móvil representa más del 50 % del mercurio total presente en el sedimento, en tal fracción se encuentran especies muy poco solubles en agua, cosa benéfica debido a que es preferible tener al mercurio en una forma química poco soluble en el cuerpo de agua que muy soluble y de fácil ingreso a las cadenas alimenticias como el caso de la fracción extraíble.

TABLA 23
CONCENTRACIÓN DE MERCURIO TOTAL, EXTRAIBLE, SEMI-MÓVIL
Y NO-MÓVIL DE LAS MUESTRAS DE SEDIMENTO

Muestra	Hg _{Total} [*] [mg/kg] B.S.	Hg Ext ^a [mg/kg] B.S.	Hg No Extraible		Sumatoria [mg/kg] B.S.
			Hg S-M ^b [mg/kg] B.S.	Hg N-M ^c [mg/kg] B.S.	
RSC-1-10	0.2973	0.0631	0.0251	0.2006	0.2888
RSC-1-17	0.3194	0.0525	0.0428	0.2091	0.3044
RSC-2-10	0.5325	0.1361	0.0343	0.3801	0.5505
RSC-2-10d	NA	0.1037	0.0168	0.4394	0.5600
RSC-2-14	0.8586	0.2324	0.0497	0.5536	0.8356
RSC-3-10	0.4104	0.0670	0.1296	0.2131	0.4097
RSC-3-16	0.4416	0.0571	0.0880	0.2791	0.4242
RSC-3-16d	NA	0.0761	0.0867	0.2862	0.4490
RLS-1-10	0.4593	0.0746	0.0477	0.3354	0.4577
RLS-1-14	0.4023	0.0358	0.0482	0.3216	0.4055
RSC-4-10	0.3131	0.1184	<0.025	0.1650	0.3084
RSC-5-11	0.4702	0.1058	0.0260	0.3386	0.4704
RSC-6-10	0.4946	0.0869	0.0322	0.3732	0.4923
RSC-6-15	0.5217	0.0476	0.0464	0.4455	0.5396
RSJ-1-11	0.4502	0.0455	0.0376	0.3359	0.4190
RSJ-2-10	0.3165	0.1099	0.0219	0.2448	0.3767
RSJ-2-20	0.3479	0.0775	0.0405	0.2667	0.3847
RSJ-2-20d	NA	0.0908	0.0372	0.2417	0.3697
RSJ-2-25	0.3071	0.0484	0.0404	0.2529	0.3418
RSJ-3-10	0.4078	0.0681	0.0229	0.3156	0.4066
RSJ-3-19	0.3867	0.0699	0.0370	0.2761	0.3830
PC-1-10	0.3004	0.0308	0.0291	0.2648	0.3247
PC-1-10d	NA	0.0303	0.0191	0.2496	0.2991
PC-1-14	0.2938	0.0656	0.0120	0.2647	0.3423

* N=3 $\sigma = 0.0115$ $\sigma = 0.0057$ $\sigma = 0.0188$ $\sigma = 0.0132$

^a Mercurio Extraible

^b Mercurio Semi - Móvil

^c Mercurio No -Móvil

NOTA: El valor de la sumatoria para la muestra RSC-4-10 corresponde a la suma de las especies, incluyendo al dato <0.025

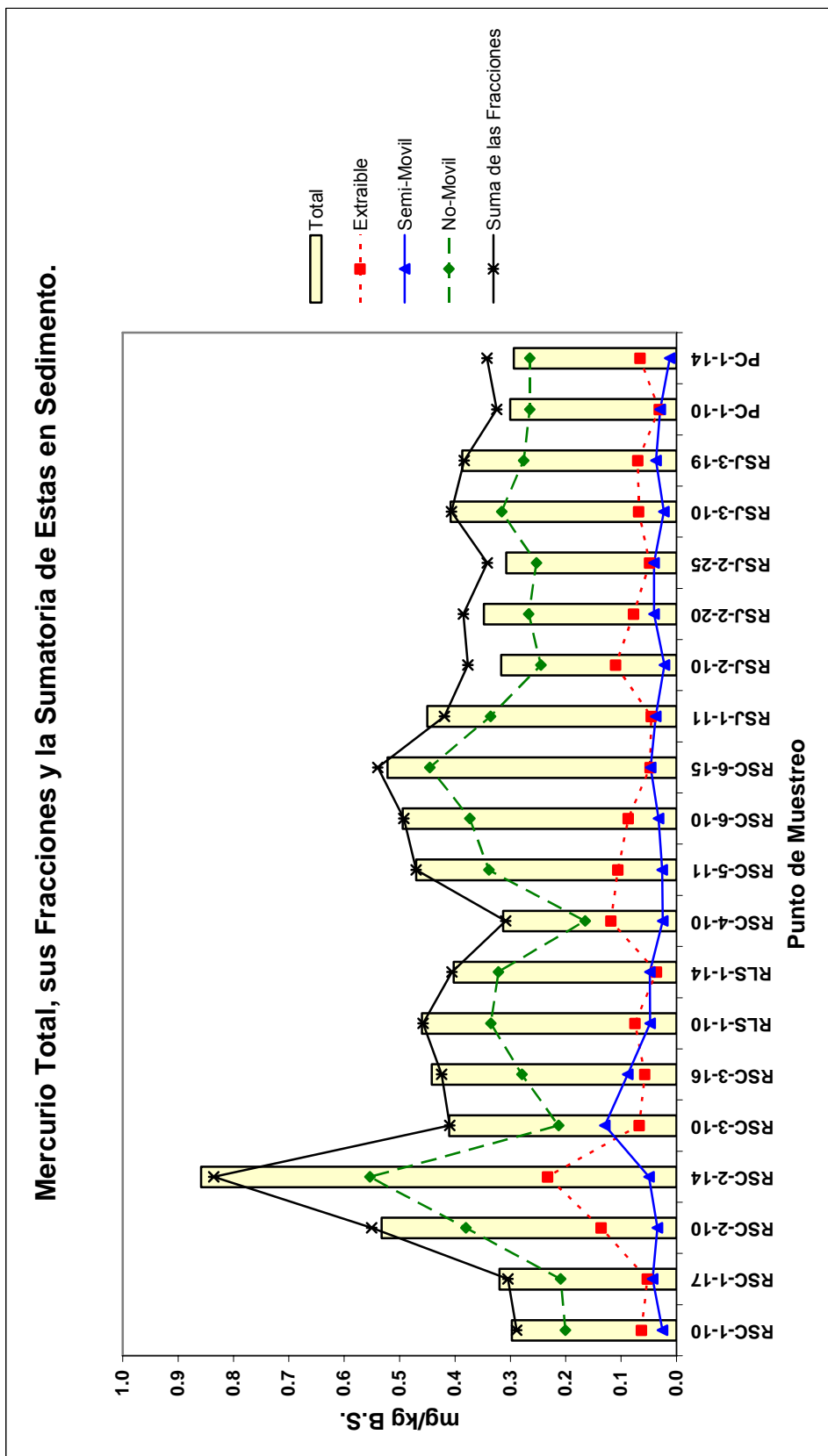


Figura 38. Gráfica para Mercurio Total, sus Fracciones y la Sumatoria de Estas en Sedimento.

5.3.3 Resultados de Humedad del Sedimento

Las concentraciones del mercurio y sus fracciones se encuentran reportadas en base seca, tanto para la tabla 23 como para la figura 38. Los valores de humedad para cada muestra de sedimento se encuentran reportados en la tabla 24.

TABLA 24
PORCENTAJE DE HUMEDAD DE LAS MUESTRAS DE SEDIMENTO

Muestra	% Humedad
RSC-1-10	20.23
RSC-1-17	19.24
RSC-2-10	35.31
RSC-2-14	60.03
RSC-3-10	25.89
RSC-3-16	24.97
RSL-1-10	21.86
RSL-1-14	18.04
RSC-4-10	17.18
RSC-5-11	36.21
RSC-6-10	33.04
RSC-6-15	35.82
RSJ-1-11	26.18
RSJ-2-10	27.87
RSJ-2-20	23.50
RSJ-2-25	22.31
RSJ-3-10	25.53
RSJ-3-19	21.47
PC-1-10	23.62
PC-1-14	18.39

En la mayoría de los casos, el porcentaje de humedad disminuye o no difiere mucho conforme aumenta la profundidad, sin embargo, la muestra RSC-2-14 muestra un valor casi del doble con respecto a los primeros 10 centímetros, esto se debió a que la muestra de sedimento recolectada ya mostraba indicios de pérdida de humedad por la acción del sol en los primeros 10 centímetros.

5.4 Resultados de Pruebas Complementarias

5.4.1 Coloración del Sedimento

La coloración del sedimento se determinó utilizando el sistema Munsell, tanto a la muestra en base húmeda como seca (B.H. y B.S.). La tabla 25 muestra la coloración para cada muestra de sedimento.

TABLA 25
COLORACIÓN DEL SEDIMENTO EN BASE HÚMEDA Y SECA

Muestra	Color (B.H.)	Color (B.S.)
RSC-1-10	10YR4/4	10YR7/4
RSC-1-17	10YR5/6	7.5YR6/4
RSC-2-10	10YR1/2	7.5YR6/2
RSC-2-14	10YR1/0	7.5YR5/2
RSC-3-10	10YR3/4	7.5YR6/2
RSC-3-16	10YR3/4	7.5YR6/2
RSL-1-10	10YR2/2	5.0YR5/2
RSL-1-14	10YR2/2	5.0YR5/2
RSC-4-10	10YR4/4	10YR7/2
RSC-5-11	10YR3/2	7.5YR6/2

Continuación Tabla 25

Muestra	Color (B.H.)	Color (B.S.)
RSC-6-10	10YR3/2	10YR7/2
RSC-6-15	10YR3/2	10YR7/2
RSJ-1-11	10YR4/4	10YR7/4
RSJ-2-10	10YR3/4	7.5YR6/2
RSJ-2-20	10YR3/4	7.5YR6/2
RSJ-2-25	10YR3/4	5.0YR6/2
RSJ-3-10	10YR3/4	7.5YR6/2
RSJ-3-19	10YR3/4	7.5YR6/2
PC-1-10	10YR5/4	10YR6/4
PC-1-14	10YR5/4	10YR6/4

5.4.2 Resultados de Correlación entre Variables

Los resultados de correlación que se presentan en la tabla 26 son para los 10 primeros centímetros de cada punto muestreado, ya que es el sedimento que se encuentra en contacto con el cuerpo de agua. Los datos se procesaron con el software SPSS v.9.0.0. y son válidos para un contraste de dos colas.

Existen 16 correlaciones, de las cuales la mitad son significativas a un nivel de 0.01 de probabilidad, las correlaciones entre las variables están indicadas dentro de la misma tabla. Cinco valores mostraron una correlación negativa, es decir, que cuando una variable aumenta la otra disminuye.

Una correlación interesante es la que existe entre la cantidad de mercurio total en agua y la cantidad de mercurio semi-móvil en el sedimento, dado que

las especies de la fracción de mercurio extraíble del sedimento son las que necesitan menor acidez que la fracción semi-móvil para ser liberadas de la matriz, por lo que se esperaría que la correlación existiera entre la fracción extraíble y la concentración de mercurio total en agua. Probablemente ya han sido asimiladas las especies de la fracción extraíble por algún organismo vivo y no se aprecia dicha correlación.

Por otro lado, también se observa una muy buena correlación entre el mercurio total y la fracción no-móvil ambos del sedimento, misma que se aprecia en la figura 38, donde se ve que ambas líneas siguen el mismo comportamiento durante los análisis.

Otro caso interesante es la correlación existente entre la conductividad y los sólidos disueltos totales, confirmándose la relación existente entre dichas variables al observarse que mostraron un valor de correlación de 1.0. Una correlación concordante también con la conductividad es la mostrada por la variable de salinidad, siendo ésta significativa a una probabilidad del 99 %.

Caso interesante es la correlación que mostró la coloración del sedimento en base húmeda con la cantidad de mercurio total, mercurio extraíble y mercurio no-móvil, ambos valores del sedimento, con correlaciones negativas. Lo que muestra que a mayor cantidad de mercurio la coloración del sedimento es más café, según la carta 10YR del sistema Munsell.

La totalidad de las correlaciones significativas a un nivel de 0.01 y 0.05 se enlista en seguida:

1. Muestra - Potencial Redox.
2. Temperatura - pH.
3. Temperatura - Oxígeno disuelto.
4. Conductividad - Sólidos disueltos totales.
5. Conductividad - Salinidad.
6. Oxígeno disuelto - Mercurio total en sedimento.
7. Potencial redox - Mercurio total en agua.
8. Sólidos disueltos totales - Salinidad.
9. Mercurio total en agua - Mercurio semi-móvil en sedimento.
10. Mercurio total en sedimento - Mercurio no-móvil en sedimento.
11. Mercurio total en sedimento - Porcentaje de humedad del sedimento.
12. Mercurio total en sedimento - Coloración del sedimento en base húmeda.
13. Mercurio extraíble en sedimento - Coloración del sedimento en base húmeda.
14. Mercurio no-móvil en sedimento - Porcentaje de humedad del sedimento.
15. Mercurio no-móvil en sedimento - Coloración del sedimento en base húmeda.
16. Porcentaje de humedad - Coloración del sedimento en base húmeda.

TABLA 26
ANÁLISIS DE CORRELACIÓN ENTRE VARIABLES

Muestra	Temp	pH	cond	O ₂	E	SDT	sal	Hg T agua	Hg T sed	Hg Ext	Hg S-M	Hg N-M	Humedad	Color B.H.	Color B.S.
Muestra	1														
Temp	0.148	1													
pH	0.180	0.608*	1												
cond	0.377	-0.194	-0.066	1											
O ₂	-0.247	0.843**	0.471	-0.344	1										
E	0.833**	0.179	0.304	0.018	-0.094	1									
SDT	0.368	-0.207	-0.073	1.000**	-0.350	0.012	1								
sal	0.447	-0.126	0.000	0.846**	-0.355	0.060	0.844**	1							
Hg T agua	-0.434	0.155	0.246	0.244	-0.660*	0.243	0.322	0.322	1						
Hg T sed	-0.213	0.559	-0.120	0.637*	-0.193	-0.125	0.141	0.565	0.302	1					
Hg Ext	-0.369	0.294	-0.455	0.280	-0.221	-0.455	-0.392	-0.108	0.302	0.197	1				
Hg S-M	-0.353	0.345	-0.046	0.419	-0.353	-0.052	-0.143	0.650*	0.157	-0.197	0.204	1			
Hg N-M	0.150	0.351	-0.068	0.368	0.171	-0.072	0.254	0.260	0.862**	0.101	-0.037	0.742**	1		
Humedad	0.041	0.535	-0.331	0.594	0.260	-0.335	-0.063	-0.003	0.727*	0.392	-0.071	-0.660*	-0.610*	1	
Color B.H.	0.430	-0.320	0.400	-0.439	0.256	0.402	0.229	-0.406	-0.807**	-0.626*	-0.255	-0.260	-0.296	0.584	1
Color B.S.	-0.044	-0.278	0.250	-0.104	-0.295	0.257	0.212	-0.137	-0.298	-0.296	-0.255	-0.260	-0.296	0.584	1

**Correlación significativa a un nivel de 0.01

* Correlación significativa a un nivel de 0.05

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

El método desarrollado para la determinación de mercurio por CV-AAS representa una muy buena opción para el análisis de muestras reales de agua y sedimento.

La curva de calibración desarrollada para la cuantificación de mercurio por CV-AAS, arrojó valores para el límite de detección de 1.0 µg/L y de 3.3 µg/L para el límite de cuantificación en solución.

Los límites de detección y cuantificación para muestras reales de sedimento son: 0.025 mg/kg y 0.0825 mg/kg respectivamente.

Se analizaron once puntos muestreados de sedimento de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan tanto para mercurio total como para la especiación de mercurio.

El porcentaje de recuperación de mercurio total por la técnica de extracción de Microondas aplicado a las muestras de sedimento fue 98 % con coeficiente de variación del 10 %.

El método desarrollado para la especiación de mercurio, basándose en el procedimiento de la EPA 3200, resultó conveniente para la especiación de mercurio como fracciones extraíble, semi-móvil y no-móvil.

Las condiciones óptimas encontradas para la cuantificación de mercurio por CV-AAS fueron: un tiempo mínimo de reacción para la generación de vapor de mercurio de 1 minuto, la concentración de SnCl_2 de 10 % (p/v) en 20 % de HCl (v/v) y el flujo de succión de la muestra de 7 a 8 mL/min.

La separación de las especies orgánicas e inorgánicas de la fracción extraíble, por cromatografía líquida en columna empacada con Fibra de Algodón Sulfatada (SCF) logra separarlas eficientemente al 100 %, es decir, las separa de tal modo que cada especie se puede cuantificar de forma independiente.

Las especies orgánicas e inorgánicas de mercurio presentan el mismo tiempo de retención al ser analizadas con una columna C-18 por HPLC, lo que hace imprescindible la separación de estas por medio de la fibra de algodón sulfatada para su análisis.

El límite de detección de metilmercurio por HPLC fue de 14 µg/L.

El análisis de las muestras de sedimento obtenidas de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan muestra que todas exceden el límite permisible para mercurio total de un residuo peligroso según la NOM-052-SEMARNAT-1993 la cual indica un límite de 0.2 mg/kg.

El análisis de agua para mercurio total señala que ningún punto muestreado sobrepaso el límite máximo permisible como promedio mensual, según la NOM-001-SEMARNAT-1996, el cual es de 5 µg/L.

La fracción no-móvil de mercurio representa más del 50 % del mercurio total en el sedimento en todos los casos, sin embargo, el análisis de correlación no muestra relación con ninguna variable fisicoquímica del cuerpo de agua.

6.2 Recomendaciones

Este trabajo establece las bases para continuar en un futuro con más análisis de mercurio y sus especies en sedimento. Claro está que el proyecto se puede extender aún más en cuanto al análisis por HPLC probando otras fases estacionarias diferente a la fase C-18 y darle seguimiento a los resultados mostrados en este trabajo ya sea por Instituciones Públicas o Privadas dado que el cuidado del medio ambiente es hoy en día importante para la sobrevivencia del ser humano.

Así pues se puede seguir trabajando en la mejora de la técnica para obtener límites de cuantificación y detección mejores a los publicados en este trabajo, principalmente en el desarrollo de la separación de las especies y la validación con ayuda de estándares de los diferentes compuestos de mercurio.

Sería conveniente darle seguimiento a los puntos muestreados y presentados en este trabajo de tesis para ampliar la base de datos que en un futuro puedan ser útiles para el mantenimiento de los cuerpos de agua presentes en la región de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan, así como la realización de un análisis de factores para determinar posibles fuentes de contaminación del cuerpo de agua por fuentes antropogénicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Goodman Gilman, A. Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica. Editorial McGraw-Hill. 9ª edición. México. Págs. 1996. 2001.
2. Romero, A. M.; Vandecasteele, C.; Cooreman, H. Metales (Cr, Pb y Zn) en Sedimentos y Quironómidos del Río Rocha. *Revista Boliviana de Ecología y Conservación Ambiental*. Vol. 8, 37-47, 2000.
3. Rosas, R. H. Estudio de la contaminación de metales pesados en la cuenca de Llobregat. Tesis Doctoral. UPC. Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales. Pág. 330. 2001.
4. Salomons, W.; Förstner, U. Metals in the Hydrocycle. Editorial Springer-Verlag. Alemania. Pág. 349. 1984.
5. Ayres, R. U. Toxic Heavy Metals: Materials Cycle Optimization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. 89, 815-820. 1992.
6. <http://www.cec.org/files/pdf/POLLUTANTS/Hgmex-s.pdf>, consultada el día 07 de Noviembre del 2005 a las 10:15 hrs.
7. Zambrano, B. Consideraciones Generales sobre el Mercurio, el Timerosal, y su Uso en Vacunas Pediátricas. *Revista Médica de Uruguay*. Vol. 20, 4-11. 2004.
8. http://100cia.com/enciclopedia/Mercurio_%28elemento%29, consultada el día 09 de Noviembre del 2005 a las 17:25 hrs.
9. INE (Instituto Nacional de Ecología). ¿Qué es el mercurio?. SEMARNAT. Folleto informativo. México. Pág. 3. 2002.
10. <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/hg.html>, consultada el día 19 de Noviembre del 2005 a las 17:49 hrs.
11. Paquette, K. E.; Helz, G. R. Inorganic Speciation of Mercury in Sulfidic Waters: The Importance of Zero-Valent Sulfur. *Environmental Science and Technology*. Vol. 31, No. 7, 2148-2153. 1997.

12. Gray, J. E.; Hines, M. E.; Higuera, P.L.; Adatto, I.; Lasorsa, B. K. Mercury Speciation and Microbial Transformation in Mine Wastes, Stream Sediments, and Surface Waters at the Almadén Mining District, Spain. *Environmental Science and Technology*. Vol. 38, No. 16, 4285-4292. 2004.
13. <http://www.ranf.com/pdf/arti/mercurio.pdf>, consultada el día 10 de Noviembre del 2005 a las 16:26 hrs.
14. Volke, S.T.; Velasco, J.A.; De la Rosa D.A. Suelos Contaminados por Metales y Metaloides: Muestreo y Alternativas para su Remediación. SEMARNAT. México. Págs. 144. 2005.
15. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. Química Inorgánica Avanzada. Editorial Limusa Noriega Editores. 4ª edición. México. Págs. 1672. 1997.
16. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Determination of Mercury Species in Environmental and Biological Samples. *Pure & Applied Chemistry*. Vol. 70, No. 8, 1585-1615. 1998.
17. Torres, R.; Gutiérrez, F. La Metilación en Sedimentos Anaerobios, su Importancia en el Ciclo del Mercurio y la Salud Humana. *Contactos*. Vol. 40, 21-32. 2001.
18. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc101.htm>, consultada el día 09 de Noviembre del 2005 a las 18:26 hrs.
19. <http://www.anachem.umu.se/aas/mercury.htm>, consultada el día 09 de Noviembre del 2005 a las 18:51 hrs.
20. Bernaus, A.; Gaona, X.; Esbri, J.M.; Higuera, P.; Falkenberg, G.; Valiente, M. Microprobe Techniques for Speciation Analysis and Geochemical Characterization of Mine Environments: The Mercury District of Almadén in Spain. *Environmental Science and Technology*. Vol. 40, No. 13, 4090-4095. 2006.
21. Gaona X. El Mercurio como Contaminante Global: Desarrollo de Metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción de su liberación al medio ambiente. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona, Departamento de Química. Barcelona, España. Págs. 246. 2004.
22. <http://www.chem.unep.ch/MERCURY/Report/Final%20report/assessment-report-summary-spanish-final.pdf>, consultada el día 07 de Noviembre del 2005 a las 10:52 hrs.

23. Johannessen, S.C.; Macdonald, R.W.; Eek, K.M. Historical Trends in Mercury Sedimentation and Mixing in the Strip of Georgia, Canada. *Environmental Science and Technology*. Vol. 39, No. 12, 4361-4368. 2005.
24. Jackson, T.A.; Muir, D.C.G. Historical Variations in the Stable Isotope Composition of Mercury in Arctic Lake Sediments. *Environmental Science and Technology*. Vol. 38, No. 10, 2813-2821. 2004.
25. Schuster, P.F.; Krabbenhoft, D.P.; Naftz, D.L.; Cecil, L.D.; Olson, M.L.; Dewild, J.F.; Susong, D.D.; Green, J.R.; Abbott, M.L. Atmospheric Mercury Deposition During the Last 270 Years: A Glacial Ice Record of Natural and Anthropogenic Sources. *Environmental Science and Technology*. Vol. 36, No. 11, 2303-2310. 2002.
26. Amyot, M.; Morel, F.M.M.; Ariya, P.A. Dark Oxidation of Dissolved and Liquid Elemental Mercury in Aquatic Environments. *Environmental Science and Technology*. Vol. 39, No. 1, 110-114. 2005.
27. Mester, Z.; Sturgeon, R.E. Detection of Volatile Organometal Chloride Species in Model Atmosphere above Seawater and Sediment. *Environmental Science and Technology*. Vol. 36, No. 6, 1198-1201. 2002.
28. Nguyen H.L.; Leermakers, M.; Kurunczi, S.; Bozo, L.; Baeyens, W. Mercury Distribution and Speciation in Lake Balaton, Hungary. *Science of the Total Environment*. Vol. 340, 231-246. 2005.
29. Jirka A.M.; Carter M.J. Automated Determination of Mercury in Sediments. *Analytical Chemistry*. Vol. 50, No. 1, 91-94. 1978.
30. Elrick, K.A.; Horowitz, A.J. Analysis of Rocks and Sediments for Mercury by Wet Digestion and Flameless Cold Vapor Atomic Absorption. *Varian Instruments at Work*. No.AA-72, 1-5. 1987.
31. Mizanur, G.M.; Skip, H.M. Application of Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry to Evaluate Extraction Methods for Determining Mercury Speciation in Soils and Sediments. *Analytical Chemistry*. Vol. 76, No.13, 3548-3555. 2004.
32. Niessen, S.; Mikac, N.; Fischer, J.C. Microwave-assisted Determination of Total Mercury and Methylmercury in Sediment and Porewater. *Analisis*. Vol. 27, 871-875. 1999.
33. Fitzgerald, W.F.; Engstrom, D.R.; Mason, R.P.; Nater, E.A. The Case of Atmospheric Mercury Contamination in Remote Areas. *Environmental Science and Technology*. Vol. 32, No. 1, 1-7. 1998.

34. Hempel M.; Hintelmann, H.; Wilken, R.D. Determination of Organic Mercury Species in Soils by High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection. *Analyst*. Vol. 117, 669-672. 1992.
35. Kim, C.S.; Bloom, N.S.; Rytuba, J.J.; Brown, G.E. Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods. *Environmental Science and Technology*. Vol. 37, No. 22, 5102-5108. 2003.
36. Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*. Vol. 51, No. 7, 844-851. 1979.
37. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs46.pdf, consultada el día 07 de Noviembre del 2005 a las 11:03 hrs.
38. Turner, A. ; Millward, G.E. ; Le Roux, S.M. Sediment-Water Partitioning of Inorganic Mercury in Estuaries. *Environmental Science and Technology*. Vol. 35, No. 23, 4648-4654. 2001.
39. D'itri, F.M. Mercury Contamination - What we have learned since Minamata. *Environmental Monitoring and Assessment*. Vol. 19, 165-182. 1991.
40. Rapsomanikis, S.; Craig P.J. Speciation of Mercury and Methylmercury Compounds in Aqueous Samples by Chromatography-Atomic Absorption Spectrometry after Ethylation with Sodium Tetraethylborate. *Analytical Chimica Acta*. Vol. 248, 563-567. 1991.
41. Shrader, D.E.; Hobbins, W.B. The Determination of Mercury by Cold Vapor Atomic Absorption. *Varian Instruments at Work*. No.AA-32, 1-5. 1983.
42. Martínez, M.L.; Carlosena, A.; López, P.; Muniategui, S.; Prada, D. Determination of Mercury in Estuarine Sediments by Flow Injection-Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry after Microwave Extraction. *Analisis*. Vol. 27, 61-65. 1999.
43. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993. Que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación. Págs. 38. Publicada el 22 de octubre de 1993.

44. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. Págs. 7. Publicada el 22 de noviembre del 2000.
45. Liang, L.; Bloom, N.S.; Horvat, M. Simultaneous Determination of Mercury Speciation in Biological Materials by GC/CVAFS After Ethylation and Room-Temperature Precollection. *Clinical Chemistry*. Vol. 40. No. 4, 602-607. 1994.
46. Závadská, M.; Žemberyová, M.; Hutta, M.; Gono, M. Determination of Methylmercury in Sediment Samples by AAS. *Chemical Papers*. Vol. 54. No. 1, 24-27. 2000.
47. Katzung, B.G. Farmacología Básica y Clínica. Editorial Manual Moderno. 7ª edición. México. Pág. 1310. 1999.
48. Karlsson, T.; Skyllberg, U. Bonding of ppb Levels of Methyl Mercury to Reduced Sulfur Groups in Soil Organic Matter. *Environmental Science and Technology*. Vol. 37, No. 21, 4912-4918. 2003.
49. Bushee D.S. Speciation of Mercury Using Liquid Chromatography with Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analyst*. Vol. 113, 1167-1170. 1988.
50. <http://www.epa.gov/mercury/effects.htm>, consultado: 09 de Noviembre del 2005 a las 17:30 hrs.
51. <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/orgmercu.html>, consultada el día 19 de Noviembre del 2005 a las 17:47 hrs.
52. Onyido, I.; Norris, A.R.; Buncl, E. Biomolecule-Mercury Interactions: Modalities of DNA Base-Mercury Binding Mechanisms. Remediation Strategies. *Chemical Reviews*. Vol. 104, No. 12, 5911-5929. 2004.
53. <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Hg.htm>, consultada el día 09 de Noviembre del 2005 a las 17:59 hrs.
54. <http://www.jornada.unam.mx/2000/oct00/001030/eco-i.html>, consultada el día 09 de Noviembre del 2005 a las 17:23 hrs.
55. <http://www.latinoamerica-online.info/soc04/natura33.04.html>, consultada el día 09 de Noviembre del 2005 a las 17:57 hrs.

56. Loux, N.T. An Assessment of Mercury-Species-Dependent Binding with Natural Organic Carbon. *Chemical Speciation and Bioavailability*. Vol. 10, No. 4, 127-136. 1998.
57. Bowles, K.C.; Apte, S.C. Determination of Methylmercury in Natural Water Samples by Steam Distillation and Gas Chromatography-Atomic Fluorescence Spectrometry. *Analytical Chemistry*. Vol. 70, No. 2, 395-399. 1998.
58. Craig, P.J. Biological and Environmental Methylation of Metals: The Chemistry of the Metal-Carbon Bond. Volume 5. Editorial Wiley - Interscience, New-York. Págs: 437-463. 1989.
59. Tseng, C.M.; Amouroux, D.; Abril, G.; Tessier, E.; Etcheber, H.; Donard, O.F.X. Speciation of Mercury in a Fluid Mud Profile of a Highly Turbid Macrotidal Estuary (Gironde, France). *Environmental Science and Technology*. Vol. 35, No. 13, 2627-2633. 2001.
60. O'driscoll, N.J.; Evans, R.D. Analysis of Methyl Mercury Binding to Freshwater Humic and Fulvic Acids by Gel Permeation Chromatography/Hydride Generation ICP-MS. *Environmental Science and Technology*. Vol. 34, No. 18, 4039-4043. 2000.
61. Bloom, N.; Fitzgerald, W.F. Determination of Volatile Mercury Species at the Pictogram Level by Low-Temperature Gas Chromatography with Cold-Vapor Atomic Fluorescence Detection. *Analytical Chimica Acta*. Vol. 209, 151-161. 1988.
62. Yarto, M.; Gavilán, A.; Castro, J. La Contaminación por Mercurio en México. *Gaceta Ecológica*. No. 72, 21-34. 2004.
63. <http://www.fda.gov/cder/fdama/mercury300.htm>, consultada el día 19 Septiembre del 2005 a las 18:30 hrs.
64. <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/sqre/hgdiag.html>, consultada el día 19 de Noviembre del 2005 a las 17:57 hrs.
65. http://www.cec.org/programas_projects/pollutans_health/smoc/merc134.cfm?varlan=espanol, consultada el día 09 de Noviembre del 2005 a las 17:09 hrs.
66. <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/237/situacion.html>, consultada el día 19 de Noviembre del 2005 a las 18:19 hrs.
67. Valdez J.E. Estudio Comparativo de las Técnicas de Absorción Atómica y Ultravioleta Visible en la Determinación de Arsénico y Mercurio y su Aplicación a Muestras del Río San Juan. Tesis de Licenciatura.

Universidad Autónoma de Nuevo León., Facultad de Ciencias Químicas. San Nicolás de los Garza, N.L., México. Págs. 63. 2001.

68. INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática). Síntesis Geográfica de Nuevo León. Editorial INEGI. México. Págs.: 28-29. 1986.
69. <http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/nl/regcuencias2.cfm?c=455&e=19&CFID=281969&CFTOKEN=24715956>, consultada el día 20 de Abril del 2006 a las 19:38 hrs.
70. Barbarín, J.M.; Alfaro, J.M.; Haurand, M.; Zuñiga, E.; Staub, S.; Knöchel, A. Estudio de Inspección de los Metales Pesados, Nutrientes y otras Variables Químicas e Hidrológicas en las Aguas de la Cuenca Hidrológica del Río San Juan y la Presa El Cuchillo, Nuevo León, México. *Reporte de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL*. Págs. 1-20. 1995.
71. http://www.inegi.gob.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/medioambmt/2001/emazmm01.pdf, consultada el día 23 de Agosto del 2006 a las 14:20 hrs.
72. http://www.inegi.gob.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/sociodemografico/medioambmt/2001/emazmm01-2.pdf, consultada el día 23 de Agosto del 2006 a las 14:23 hrs.
73. http://www.nl.gob.mx/pics/pages/tr_itif_base/CAP6.pdf, consultada el día: 19 de Octubre del 2006 a las 16:31 hrs.
74. Kramar, U.; Barbarín, C.J.; Puchelt, H.; Hubberten, H.W.; Viera, F. Variations of Heavy Metals in Sediments of the Río Catarina passing the City of Monterrey / Nuevo León, México. *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie Teil I*. Vol. 6, 1917-1925. 1992.
75. Hatch, W.R.; Ott, W.L. Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry. *Analytical Chemistry*. Vol. 40, No. 14, 2085-2087. 1968.
76. Oda, C.E.; Ingle, J.D. Continuous Flow Cold Vapor Atomic Absorption Determination of Mercury. *Analytical Chemistry*. Vol. 53, No. 13, 2030-2033. 1981.
77. Brodie, K.; Frary, B.; Sturman, B.; Voth, L. An Automated Vapor Generation Accessory for Atomic Absorption Analysis. *Varian Instruments at Work*. No.AA-38, 1-8. 1983.

78. Dominski, P.; Shrader, D.E. Automated Cold Vapor Determination of Mercury: EPA Stannous Chloride Methodology. *Varian Instruments at Work*. No.AA-51, 1-9. 1985.
79. Evans, S.J.; Johnson, M.S.; Leah, R.T. Determination of Mercury in Fish Tissue, a Rapid, Automated Technique for Routine Analysis. *Varian Instruments at Work*. No.AA-60, 1-6. 1986.
80. Van Delft, W.; Vos, G. Comparison of Digestion Procedures for the Determination of Mercury in Soils by Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chimica Acta*. Vol, 209, 147-156. 1987.
81. Robinson, L.; Dyer, F.F.; Combs, D.W.; Wade, W.; Teasley, N.A.; Carlton, J.E.; Ondracek, A.L.; Stokely, J.R. Determination of Hg and other trace Elements in Soil, Using Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol.179, No. 2, 305-313. 1994.
82. Bloom, N.S.; Gill, G.A.; Cappellino, S.; Dobbs, C.; McShea, L.; Driscoll, C.; Mason, R.; Rudd, J. Speciation and Cycling of Mercury in Lavaca Bay, Texas, Sediments. *Environmental Science and Technology*. Vol. 33, No. 1, 7-13. 1999.
83. Hammerschmidt, C.R.; Fitzgerald, W.F. Geochemical Controls on the Production and Distribution of Methylmercury in Near-Shore Marine Sediments. *Environmental Science and Technology*. Vol. 38, No. 5, 1487-1495. 2004.
84. Sivasankara, K.K.; Thomas, C.C.; Sondel, J.A.; Hyche C.M. Determination of Mercury in Biological and Environmental Samples by Neutron Activation Analysis. *Analytical Chemistry*. Vol. 43, No. 11, 1419-1425. 1971.
85. Tao, G.; Fujikawa, Y.; Mitsui, M.; Yamada, R. Determination of Mercury in Sediment Sample by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2002. Vol. 17, 560-562.
86. Matsunaga, K.; Takahashi, D. Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometric Determination of Nanogram Amounts of Organic in Sediments or Aquatic Organisms. *Analytical Chimica Acta*. Vol. 87, 487-489. 1976.
87. Morrison, M.A.; Weber, J.H. Comparison of Digestion media for Speciation of Mercury in the Seagrass *Zostera marina* L. Followed by Quantification by Hydride Generation - Atomic Fluorescence

- Spectrometry. *Environmental Science and Technology*. Vol. 31, No. 11, 3325-3329. 1997.
88. Ayla, J.; Morel, F.M.M.; Hemond, H.F. Mercury Speciation in the Presence of Polysulfides. *Environmental Science and Technology*. Vol. 34, No. 11, 2196-2200. 2000.
 89. Filippelli, M. Determination of Trace Amounts of Organic and Inorganic Mercury in Biological Materials by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Organic Mercury Speciation by Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*. Vol. 59, No. 1, 116-118. 1987.
 90. Bloom, N. Determination of Picogram Levels of Methylmercury by Aqueous Phase Ethylation, Followed by Cryogenic Gas Chromatography with Cold Vapor Atomic Fluorescence Detection. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. Vol. 46, 1131-1140. 1989.
 91. Wilken, R.D. Mercury Analysis: a Special Example of Species Analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 342, 795-801. 1992.
 92. Rodríguez, I.; Wasik, A.; Lobinski, R. Purge-and-Trap Isothermal Multicapillary Gas Chromatographic Sample Introduction Accessory for Speciation of Mercury by Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*. Vol. 70, No. 19, 4063-4069. 1998.
 93. Evans, O.; McKee, G.D. Determination of Mercury (II) and Organomercury Compounds by Reversed-phased Liquid Chromatography with Reductive Electrochemical Detection. *Analyst*. Vol. 113, 243-246. 1988.
 94. Qvarnström, J.; Tu, Q.; Frech, W.; Lüdke, C. Flow Injection-Liquid Chromatography-Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry for Rapid Determination of Methyl and Inorganic Mercury. *Analyst*. Vol. 125, 1193-1197. 2000.
 95. Manual de Operación del Generador de Vapor VGA-77, Marca Varian. Págs. 64. Publicado en abril de 1997.
 96. Beach, L.M. Evaluation of the Mercury Concentration Accessory for US EPA Methodology. *Varian Instruments at Work*. No. AA-108, 1-5. 1992.
 97. EPA. (U. S. Environmental Protection Agency). Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. Revisión 0, Págs. 20. Diciembre de 1996.

98. Carta Topográfica del INEGI. 1:250000. Monterrey G14-7. Nuevo León y Coahuila. Julio del 2000.
99. Carta Topográfica del INEGI. 1:250000. Río Bravo G14-8. Nuevo León y Tamaulipas. Julio del 2000.
100. EPA. (U. S. Environmental Protection Agency). Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. Págs. 208. 2001.
101. EPA. (U. S. Environmental Protection Agency). Method 3200: Mercury Species Fractionation and Quantification by Microwave Assisted Extraction, Selective Solvent Extraction and/or Solid Phase Extraction. Revisión 0, Págs. 28. Julio del 2005.
102. Jacobs, L.W.; Keeney, D.R. Aqua Regia for Quantitative Recovery of Mercuric Sulfide from Sediments. *Environmental Science and Technology*. Vol. 8. No. 3, 267-268. 1974.
103. Ovalles, F. El Color del Suelo: Definiciones e Interpretación. *Revista Digital del Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias de Venezuela*. No. 3, septiembre-diciembre. 2003.
104. IAEA (Internacional Atomic Energy Agency). Hoja de Referencia del Material de Referencia IAEA-433 para Elementos Traza y Metilmercurio en Sedimento Marino. Viena, Austria. 23 de Julio del 2004.
105. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. Págs. 19. Publicada el 06 de enero de 1997.
106. Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G. Quality Assurance in Analytical Chemistry. Editorial VCH. 1ª edición. Alemania. Págs. 260. 1995.
107. Miller, J.N.; Miller, J.C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Editorial Prentice Hall. 4ª edición. España. Págs. 296. 2002.
108. http://www.uesp.gov.co/documentos/02_08_2004_10_36_30_a.m._FINAL_CAP02A.pdf, consultada el día 30 de Agosto del 2006 a las 16:55 hrs.

APÉNDICES

APÉNDICE A

ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA VALIDACIÓN

APÉNDICE A

ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA VALIDACIÓN

A.1 Verificación de la Linealidad de la Función de Calibración

Para probar que el modelo de calibración es el adecuado, es decir, que los datos presentan un comportamiento de una función de calibración de primer orden, pueden emplearse los siguientes criterios:

- **Análisis residual:** consiste en graficar las diferencias entre la variable y experimental y la variable y obtenida de la ecuación de regresión contra la variable x . Si los residuales se distribuyen normalmente entonces el modelo de los datos es lineal. Si los residuales muestran una tendencia entonces los datos de regresión o los cálculos de los mismos deben ser verificados
- **Prueba de Mandel:** consiste en relacionar las desviaciones estándar de los residuales de primer y segundo orden de los datos de las gráficas de calibración y comparar con un valor crítico de prueba estadística.
- **Prueba t de Student para los coeficientes de correlación:** consiste en comparar un valor t calculado con un valor estadístico crítico, con la hipótesis nula de que no existe correlación entre las variables.

La prueba de Mandel es recomendada para la verificación matemática de linealidad.

Se calcula la diferencia de las varianzas DS^2 usando la desviación estándar de los residuales S_{y1} (de la función de calibración de primer orden) y S_{y2} (de la función de calibración e segundo orden) mediante la siguiente ecuación:

$$DS^2 = (N-2)S_{y1}^2 - (N-3)S_{y2}^2$$

Para un grado de libertad

El valor de prueba (TV) para la prueba F se calculó con la expresión:

$$TV = DS^2 / S_{y2}^2$$

Este valor se compara con el valor obtenido de la tabla de F ($f_1=1$, $f_2=N-3$, $P=99\%$).

Si el valor de $TV \leq F$ indica que la función de calibración de segundo orden no provee significativamente el mejor ajuste, por lo tanto, la función de calibración es lineal^[106].

A.2 Límite de Detección

Es la concentración que proporciona una señal (y) en el instrumento significativamente diferente de la señal de fondo. Actualmente existe la tendencia para definir el límite de detección como la concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, y_B , más tres veces la desviación estándar del blanco, s_B ^[107].

$$\text{LOD} = y_B + 3s_B$$

donde: LOD es el límite de detección, y_B es la señal del blanco y s_B es la desviación estándar del blanco.

Para realizar el cálculo del límite de detección, se consideran las siguientes estimaciones: la desviación estándar del blanco, s_B , se determina mediante la siguiente fórmula:

$$s_B = [((\Sigma(y_i - \hat{y}_i)^2 / (n-2)))^{1/2}$$

donde: y_i es cualquier valor de y , \hat{y}_i es el valor de y ajustado con la ecuación de regresión, y $n-2$ son los grados de libertad.

También se considera que la lectura del blanco, y_B , es la intersección de la línea recta con el eje y ^[107].

A.3 Límite de Cuantificación:

Es la concentración más baja de una sustancia dada que puede ser determinada con una precisión analítica. Este límite se determina con la ecuación:

$$\text{LOQ} = y_B + 10s_B \text{ [107]}.$$

donde: LOQ es el límite de cuantificación, y_B es la señal del blanco y s_B es la desviación estándar del blanco.

Para realizar el cálculo del límite de cuantificación, se consideran las mismas estimaciones que las utilizadas para el LOD.

Tanto los resultados de LOD y LOQ corresponden al valor sobre el eje de las ordenadas y se debe sustituir en la ecuación de la recta para encontrar el valor correspondiente de la concentración (x).


APÉNDICE B**INSTRUCCIONES PARA LOCALIZAR UN PUNTO EN LOS MAPAS
SEGÚN EL FORMATO DEL INEGI**

APÉNDICE B

INSTRUCCIONES PARA LOCALIZAR UN PUNTO EN LOS MAPAS SEGÚN EL FORMATO DEL INEGI

El INEGI maneja un formato para la localización de puntos de referencia en los mapas cartográficos. Dicho formato localiza un punto con una aproximación de 1 km.

A continuación se describe la manera de localizar el punto de interés.

Clave de la Zona: 14R	Punto utilizado como ejemplo: CHINA	
Localización del Cuadro de 100,000 m	<ol style="list-style-type: none"> 1.- Lea las letras que identifican el cuadrado de 100,000 m dentro del cual se encuentra el punto. 2.- Localice la primera línea VERTICAL más próxima a la IZQUIERDA del punto y lea el número en tipo mayor correspondiente a ella. 3.- Estime los décimos dentro de la cuadrícula. 4.- Localice la primera línea HORIZONTAL más próxima DEBAJO del punto y lea el número en tipo mayor correspondiente a ella. 5.- Estime los décimos dentro de la cuadrícula. 	<p>MD</p> <p>7</p> <p>6</p> <p>4</p> <p>3</p>
		
Coordenadas del Punto utilizado como ejemplo:	M D 7 6 4 3	
Anteponga la clave de la zona para una referencia completa:	14RMD7643	
Ignore los números de TIPO MENOR de cualquier distancia de la cuadrícula: dichos números sólo sirven para conocer el valor completo de las coordenadas. Use el TIPO MAYOR, ejemplo ⁶⁰ 0 ⁰⁰⁰⁰		

APÉNDICE C

HOJA DE CAMPO DEL MUESTREO

APÉNDICE C

HOJA DE CAMPO DEL MUESTREO

Localidad: Río:	Clave:
Fecha:	Hora:

Condiciones Meteorológicas:

Sedimento:

Profundidad del Muestreo / Número de Fracciones:

Descripción del sedimento por fracción:

Agua:

pH	Conductividad	O ₂ Disuelto	
Salinidad	SDT	Temperatura	Pot. Redox

Otros:

Nombre: _____ Firma: _____

APÉNDICE D

**DIAGRAMAS DE FLUJO PARA LA PREPARACIÓN DE LA SCF,
ENSAMBLAJE Y ACONDICIONAMIENTO DE LA
COLUMNA DE VIDRIO PARA LA LC**

APÉNDICE D

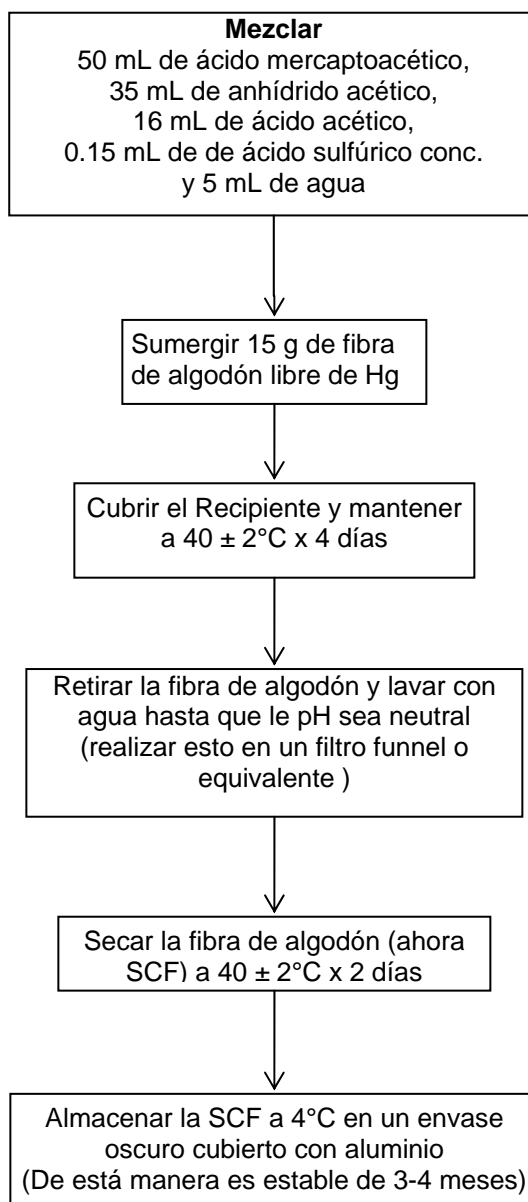
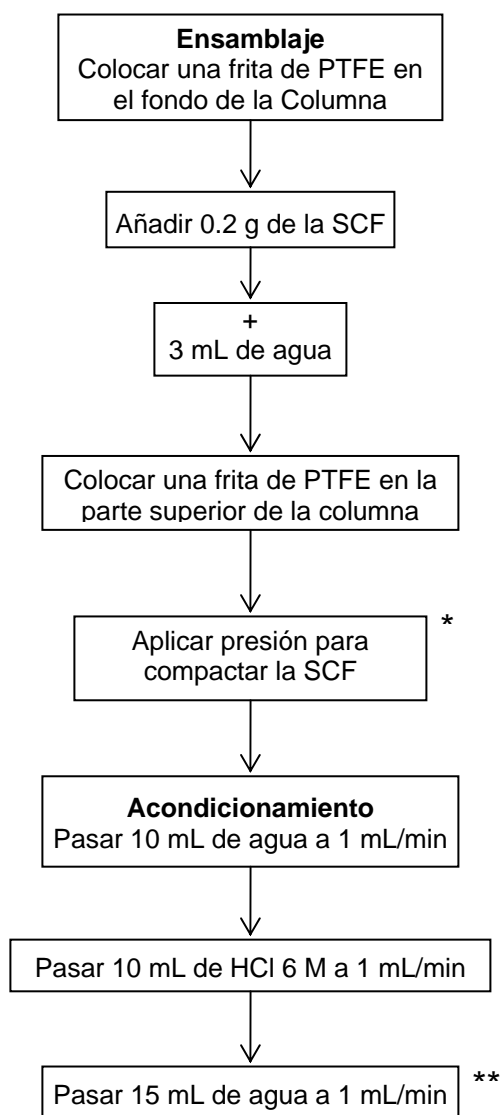
DIAGRAMAS DE FLUJO PARA LA PREPARACIÓN DE LA SCF,
ENSAMBLAJE Y ACONDICIONAMIENTO DE LA
COLUMNA DE VIDRIO PARA LA LCPreparación de la SCF
(Fibra de Algodón Sulfatada)

Figura D.1. Metodología para la Preparación de la SCF.

Ensamblaje y Acondicionamiento de la Columna de Vidrio para la LC



* La columna debe ser empacada el mismo día que se va a realizar la separación.

** El Acondicionamiento deberá realizarse antes de la separación, después del acondicionamiento la SCF deberá usarse dentro de los 30 minutos siguientes

Figura D. 2. Diagrama de Flujo que Muestra la Manera de Ensamblar y Acondicionar la Columna de Vidrio para la LC

APÉNDICE E

SISTEMA DE COLORACIÓN MUNSELL

APÉNDICE E

SISTEMA DE COLORACIÓN MUNSELL

El color del suelo es una de las características morfológicas más importantes, es la más obvia y fácil de determinar. El Sistema Munsell es el de mayor uso en edafología^[103].

Este sistema para especificar cualquier color tiene tres variables conocidas como color, valor y cromaticidad^[108].

La manera de especificar un color es: se escriben las letras del **Color** antecedida de la subdivisión de color. Seguidamente se coloca una fracción cuyo numerador es el **Valor** (o luminancia) y el denominador es la **Cromaticidad** (o saturación)^[108].

Las cartas utilizadas en el presente trabajo, se tomaron y adaptaron del software Munsell Conversión v.6.5.5, y corresponden a una combinación en proporción entre el color amarillo y el rojo (YR) y se presentan en las figuras E.1, E.2 y E.3.

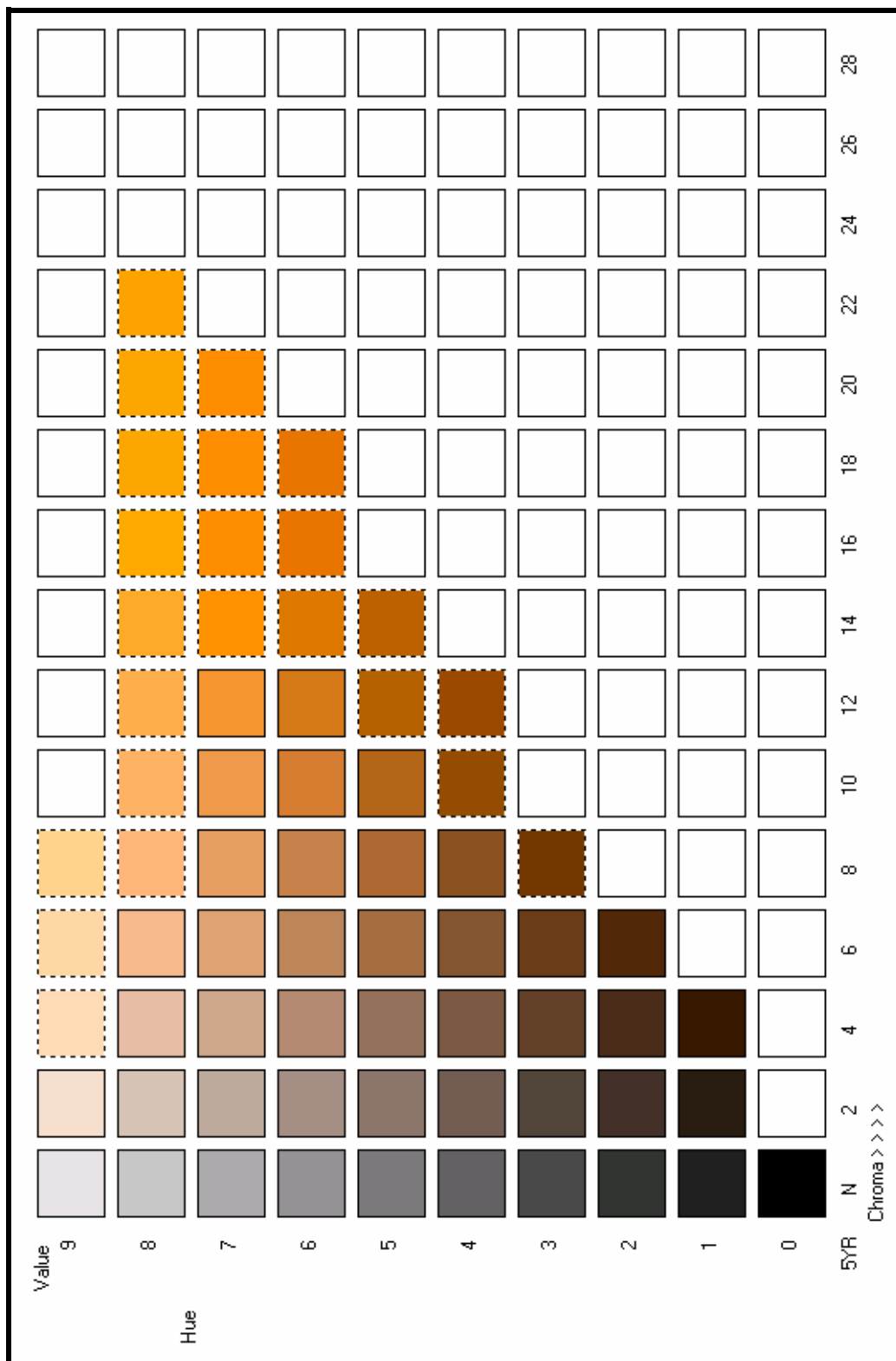


Figura E.1. Carta Munsell 5YR

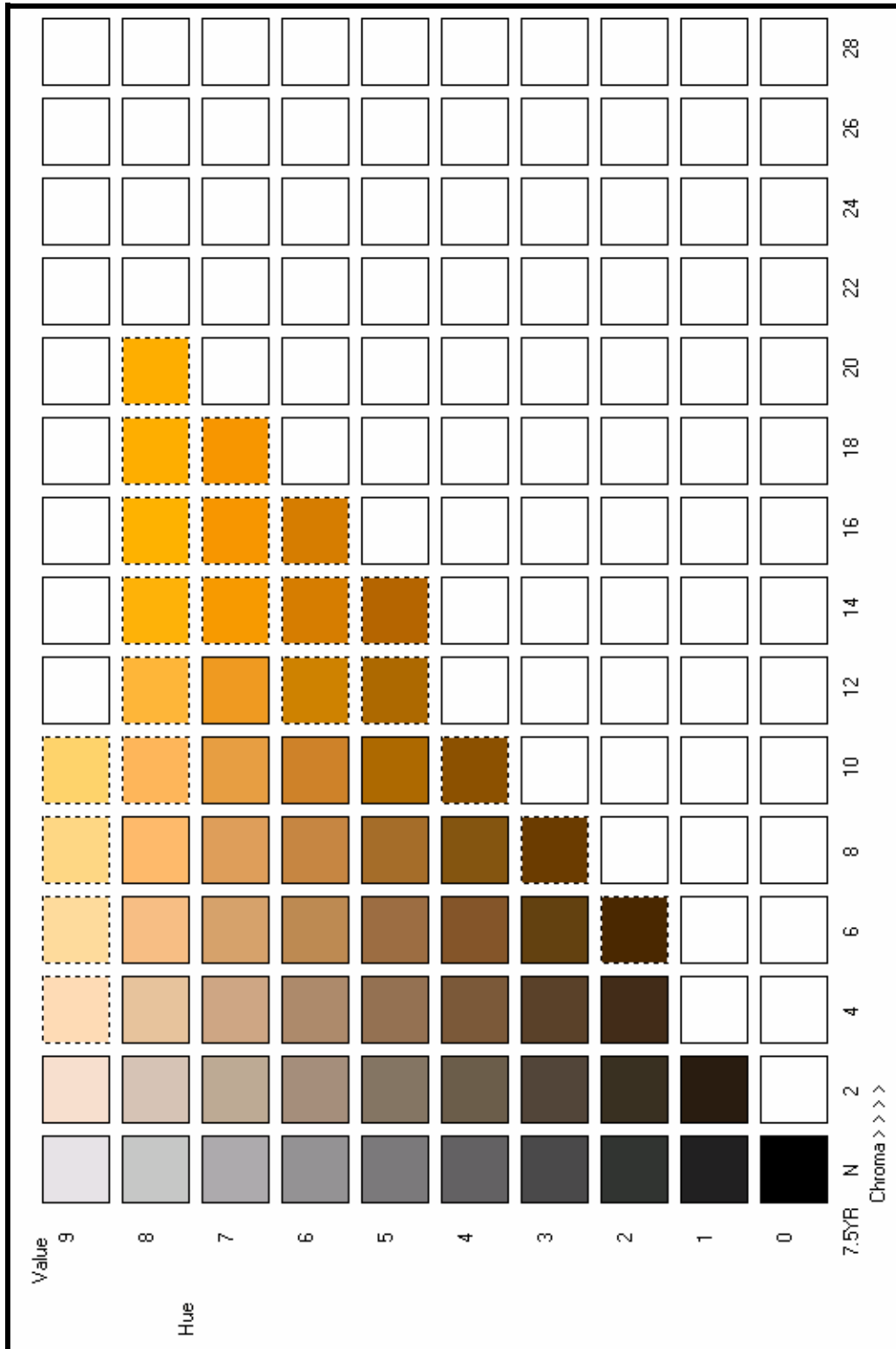


Figura E.2. Carta Munsell 7.5YR

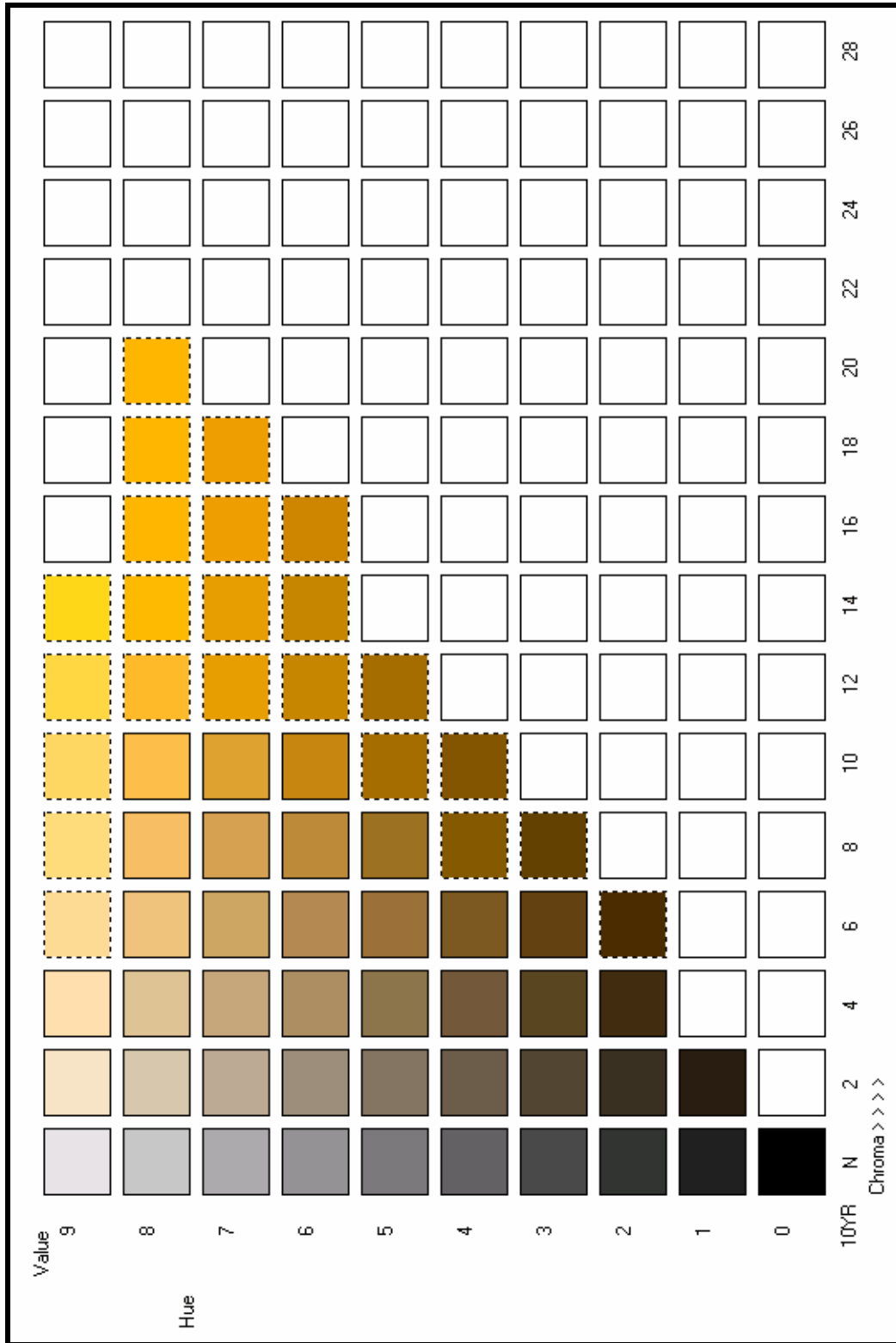


Figura E.3. Carta Munsell 10YR

APÉNDICE F

**ECUACIONES DE LOS MODELOS ESTADÍSTICOS DEL ANOVA DEL
DISEÑO DE EXPERIMENTOS 2^3 Y GRÁFICAS DE LOS
RESIDUALES GENERADAS CON TALES
ECUACIONES**

APÉNDICE F

ECUACIONES DE LOS MODELOS ESTADÍSTICOS DEL ANOVA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS 2³ Y GRÁFICAS DE LOS RESIDUALES GENERADAS CON TALES ECUACIONES

Las siguientes ecuaciones representan el modelo estadístico del ANOVA para las variables de respuesta área y tiempo de retención respectivamente.

$$\text{Área} = 1,877,052.25 - 621,383.5 * A - 283,359.75 * C - 330,105 * AB \quad (2)$$

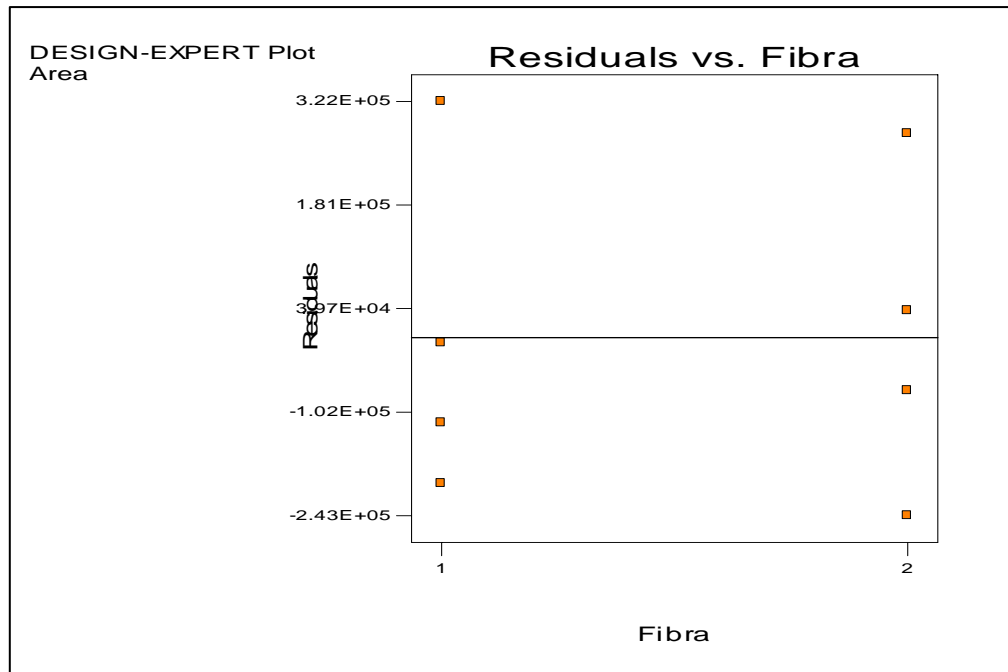
Ec. 2. Modelo de Regresión para la Respuesta Área

$$\text{Tiempo de Retención} = 4.26375 - 0.71575 * C \quad (3)$$

Ec. 3. Modelo de Regresión para la Respuesta Tiempo de Retención

Las siguientes gráficas de residuales muestran la variabilidad al nivel bajo y alto de cada factor.

Las tres primeras gráficas son para la variable de respuesta "área". La figura F.1 muestra los residuales contra la fibra, en la cual se observa que la variabilidad es muy pareja en ambos casos. La figura F.2 son los residuales contra el pH observándose que la variabilidad es menor a pH de 5. Y por último la figura F.3 representa los residuales contra el flujo, donde se observa que la variabilidad es ligeramente menor a un flujo de 0.7 mL/min.



**Figura F.1. Gráfica de Residuales vs Fibra para la Respuesta Área
1) Algodón y 2) Vidrio**

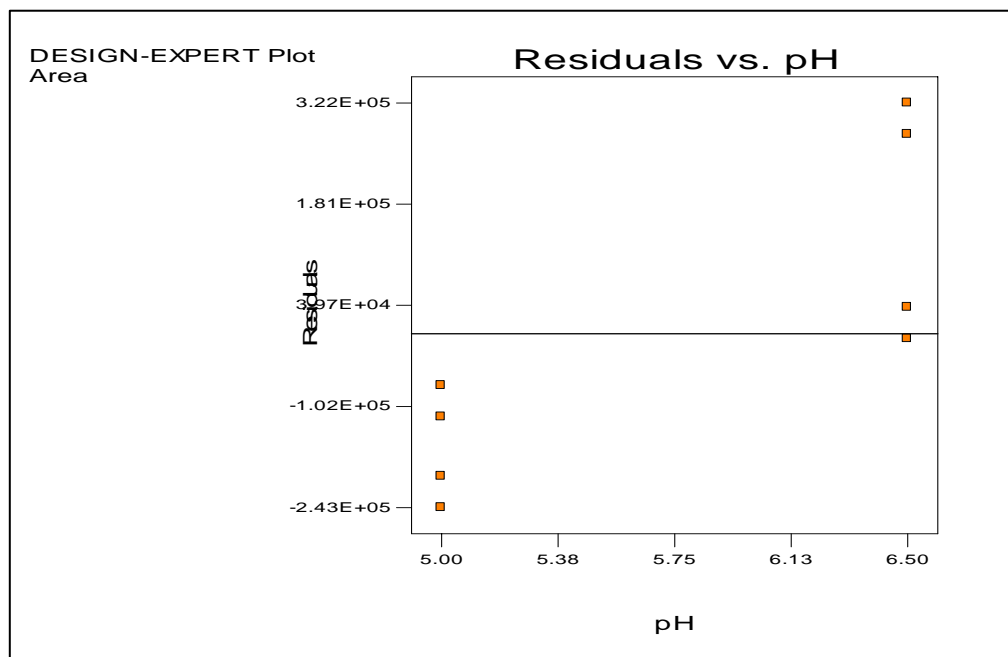


Figura F.2. Gráfica de Residuales vs el pH para la Respuesta Área

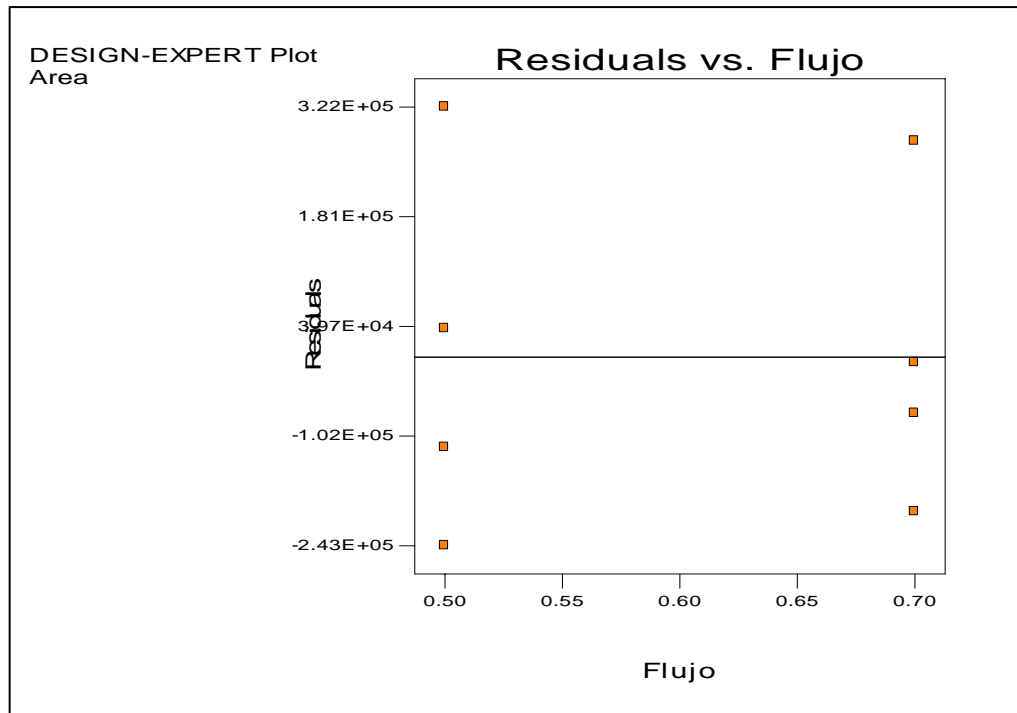


Figura F.3. Gráfica de Residuales vs el Flujo para la Respuesta Área

La figura F.4 representa la interacción AB (Fibra-pH) donde se observa claramente que a pH = 6.5 y con fibra de algodón se obtiene la mayor área, lo cual significa que el LOD puede ser muy pequeño ya que un área más pequeña puede ser detectada.

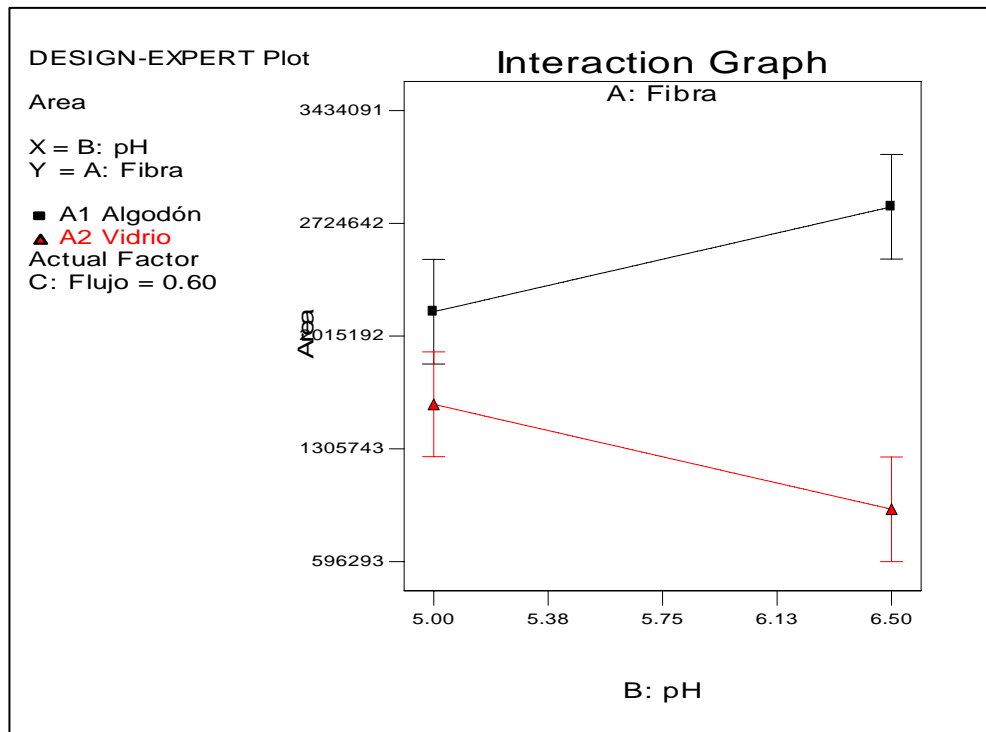


Figura F.4. Gráfica de la Interacción AB (Fibra-pH) para la Respuesta Área

Las siguientes tres gráficas son para la variable de respuesta “tiempo de retención”. La figura F.5 muestra los residuales contra la fibra, en la cual se observa que la variabilidad es mayor para la fibra de vidrio. La figura F.6 son los residuales contra el pH observándose que la variabilidad es menor a pH de 6.5. Y por último la figura F.7 representa los residuales contra el flujo, donde se observa que la variabilidad es menor a un flujo de 0.5 mL/min.

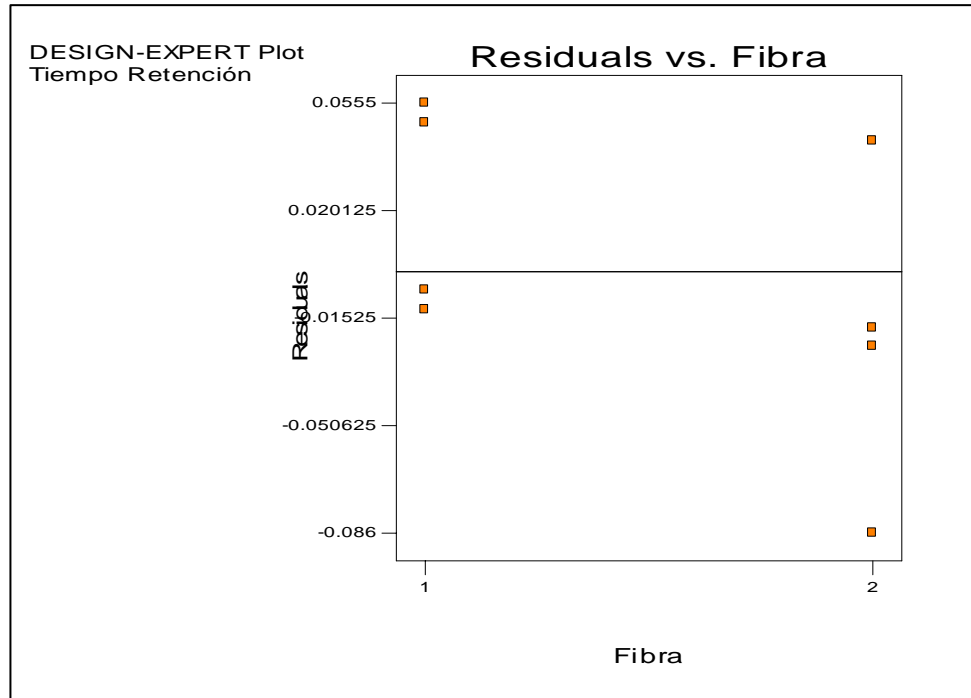


Figura F.5. Gráfica de Residuales vs Fibra para la Respuesta Tiempo de Retención. 1) Algodón y 2) Vidrio

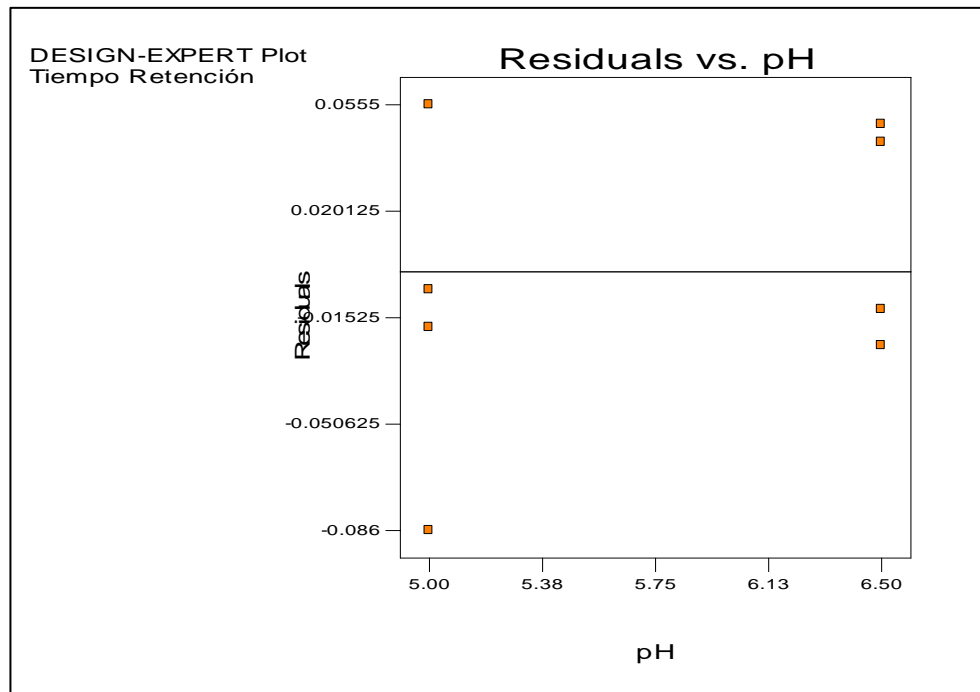


Figura F.6. Gráfica de Residuales vs el pH para la Respuesta Tiempo de Retención.

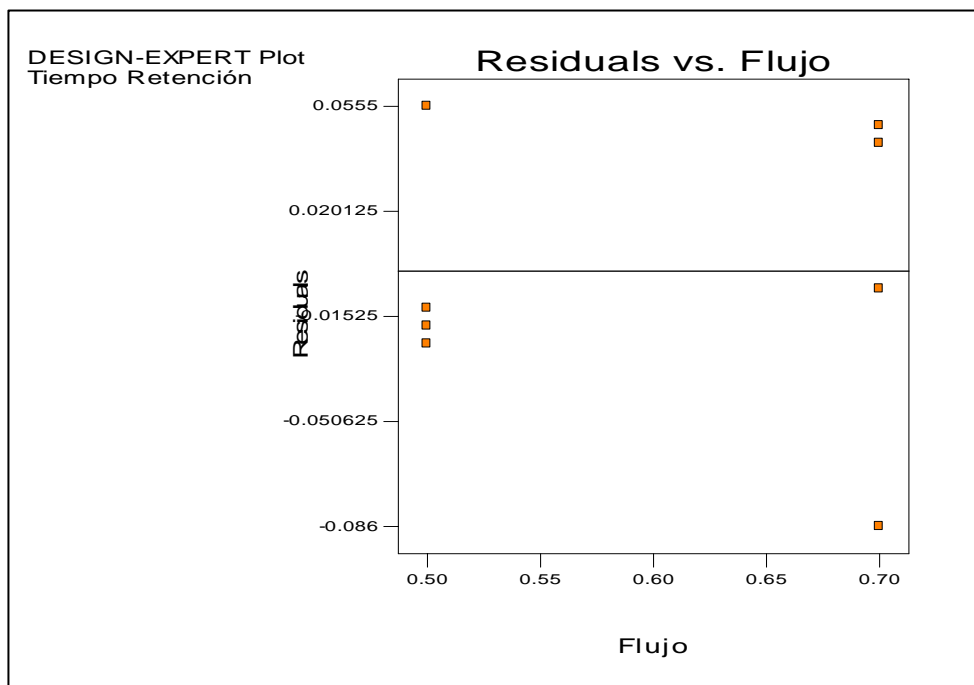


Figura F.7. Gráfica de Residuales vs el Flujo para la Respuesta Tiempo de Retención.

La variabilidad de los factores para las respuestas (área y tiempo de retención) en algunos casos se contraponen, por ejemplo en el pH, sin embargo, la figura F.4 nos muestra que a pH = 6.5 se logra el área mayor. Por lo tanto se eligió el pH de 6.5. En cuanto al flujo y la fibra, para el caso del área son casi iguales, por el contrario, para el caso de la respuesta tiempo de retención, la variabilidad es menor a un flujo de 0.5 mL/min y con la fibra de algodón. La fibra de algodón y el flujo de 0.5 mL/min se eligieron como las condiciones óptimas para la cuantificación de las especies orgánicas e inorgánicas por HPLC.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Roberto Macías Medrano.

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Tesis: ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN SEDIMENTO DE LA CUENCA
HIDROLÓGICA DEL RÍO SAN JUAN MEDIANTE LC Y CV-AAS

Campo de Estudio: Química Analítica Ambiental

Biografía:

Datos Personales: Nacido en México, D.F. el 16 de Diciembre de 1977,
hijo de Pablo Macías Marín y Reynalda Medrano Meza.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Aguascalientes, grado
obtenido Licenciado en Análisis Químico-Biológicos en el 2001.

Experiencia Profesional: Asesor de Secundaria por el Instituto Nacional para la
Educación de los Adultos de Febrero-1998 a Julio-1998, químico analista
en el Laboratorio Clínico CMQ en Aguascalientes de Agosto-2001 a
Diciembre-2001, químico analista en el Laboratorio de Control de Calidad
de la empresa Productos Farmacéuticos S.A. de C.V. (Chinoín) de
Diciembre-2001 a Febrero-2004.