



El Mercurio en el aire: química y análisis

Dr. Jorge Herrera Murillo
Lic. José Félix Rojas Marín
Junio 2013

La química y efectos adversos a la salud del mercurio

- Metal líquido
- Vaporización
- Persistencia
- Daños biológicos
- Mercurio en ecosistemas y medioambiente
 - Ciclo del mercurio
 - Sistemas acuáticos metilación
 - Amplificación en la cadena alimenticia.



Toxicidad del Mercurio

- Envenamamiento con Hg:
 - Inhalación o ingestión de polvo de HgS.
 - Ingestión cloruro de mercurio soluble en agua (HgCl_2) or methylmercury ($[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$)
 - Inhalación de vapores de mercurio
 - Ingestión de pescado/mariscos contaminados.

Toxicidad del Hg Elemental

- El Hg actúa como una potente toxina
 - El vapor es dañino – la exposición crónica causa eretismo mercurial:
 - Pérdida de pelo, dientes y uñas.
 - Sordera
 - Falta de coordinación
 - Memoria pobre
 - Perturbaciones emisoriales
 - Daños al riñón



Metilmercurio $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$

- Toxina ambiental bioacumulativa
- Formado del Hg inorgánico por la acción de microorganismos anaeróbicos que viven en sistemas acuáticos – bacterias sulfato reductoras son las principales responsables.
- La metilación predomina principalmente en sedimentos de lagos y suelos inundados o de humedales.
- En lagos, el metilmercurio puede ser desmetilado en sedimentos y removidos en flujos de salida.

Ciclo del Mercurio

Emission & Transport

Hg(0)

Hg(II)

Oxidation

Volatilization

Wet & Dry
Deposition

Methylation

Runoff &
Inflow

Hg(II)

Oxidation

Reduction

Hg(0)

Photodegradation

MeHg

Settling/Resusp
Diffusion

Hg(II)

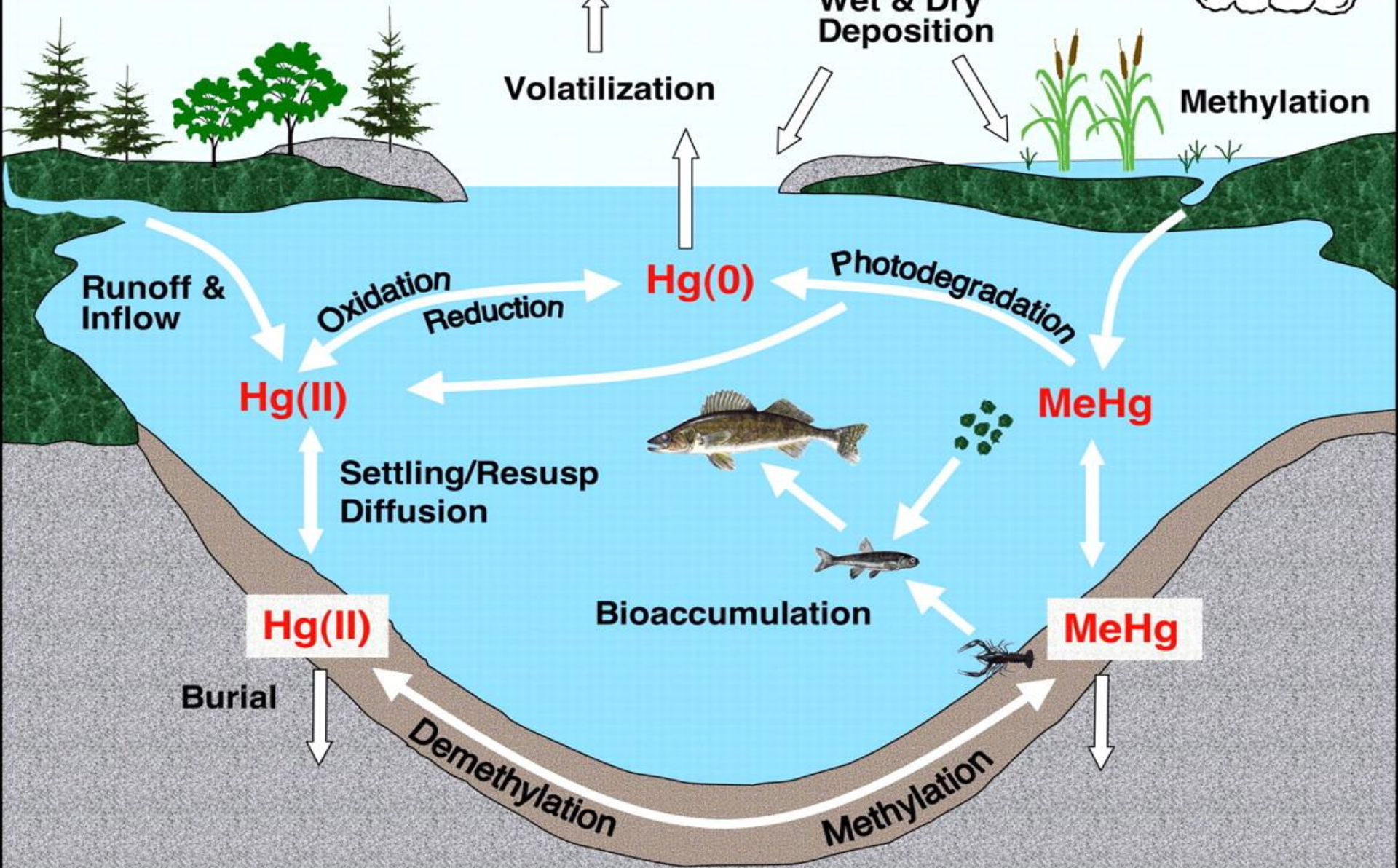
Burial

Bioaccumulation

MeHg

Demethylation

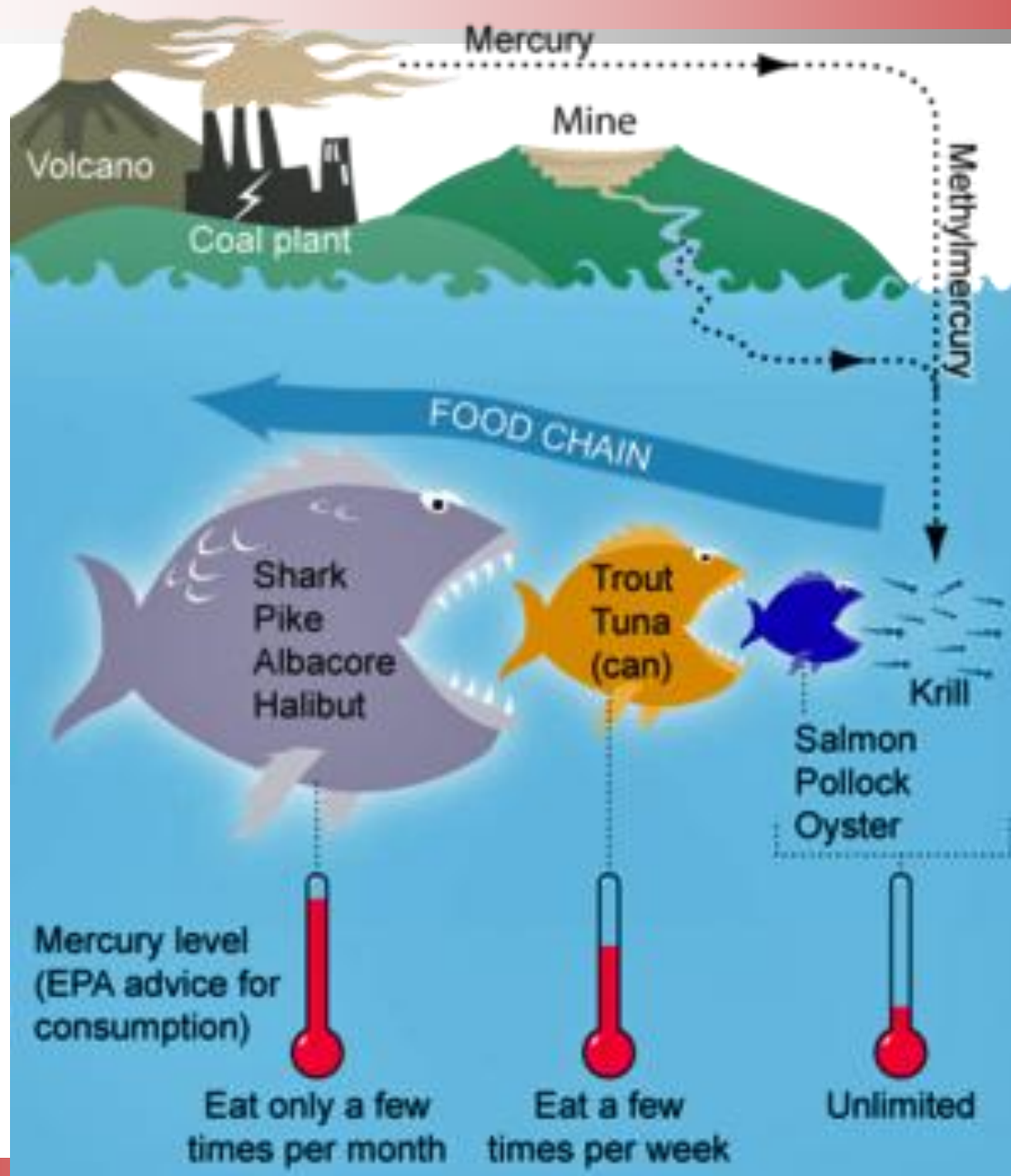
Methylation



Metilmercurio $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$

- No es fácilmente eliminado por los organismos
- Tiempo de vida media biológico en ecosistemas acuáticos de 72 horas.
- Biomagnificado en la cadenas alimenticias acuáticas a partir de bacterias y plankton, a través de macroinvertebrados, hasta peces herbívoros y luego carnívoros.
- Depredadores, como, aves y mamíferos que comen peces (incluyendo humanos), están en el tope de la cadena y reciben las dosis más altas.
- La concentración de metilmercurio en los depredadores acuáticos en las partes más altas de la cadena pueden alcanzar niveles de millones de veces mayor que en el agua.

Bioacumulación



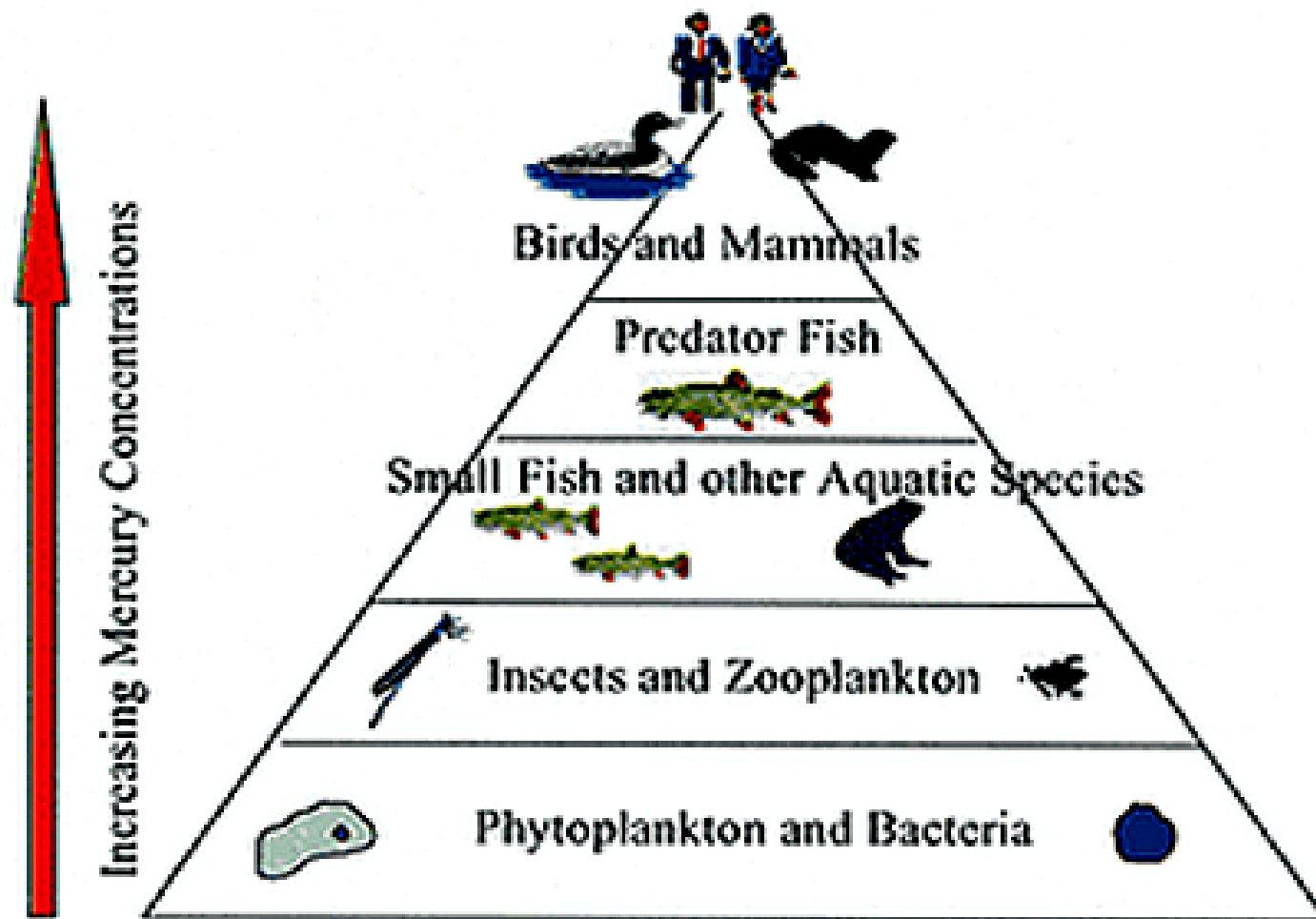


Figure 1. Accumulation of mercury in the food chain.

(Reprinted from *Clean the Rain, Clean the Lakes*: National Wildlife Federation, 2000)

Exposición al metilmercurio

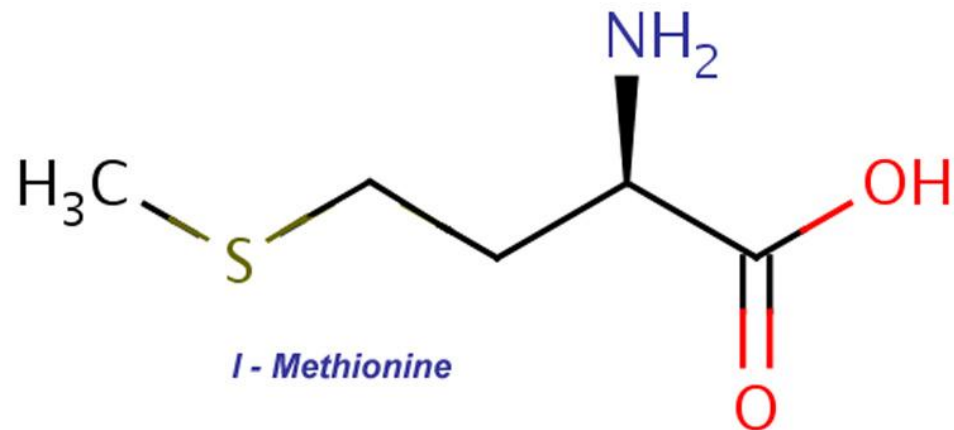
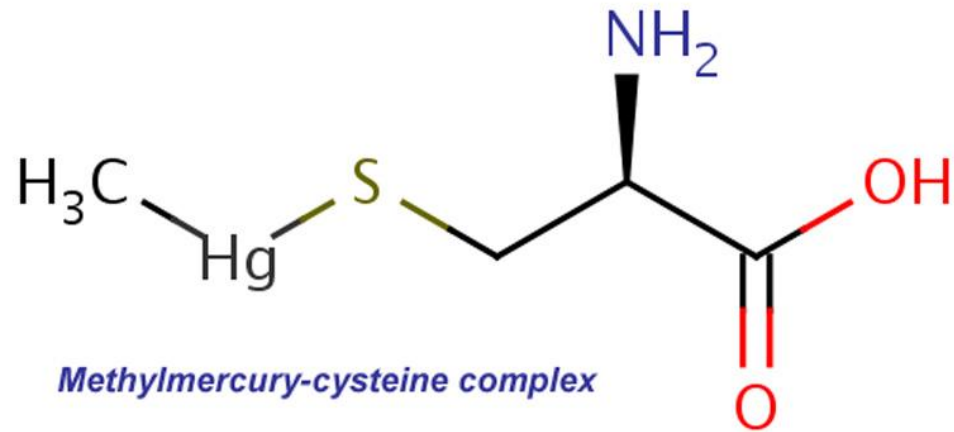
- Los niveles de metilmercurio en los peces varía con el nivel de deposición de mercurio del aire.
- Los modelos sugieren que aprox 70 % del mercurio depositado en el océano es re-emitido a la atmósfera, pero también que este se queda en la parte superior del océano por 11 años.
- Las investigaciones sugieren que el contenido de mercurio en muchos animales marinos es 12 veces mayor que los niveles preindustriales. Esto implica que cerca del 90% del mercurio en esos animales proviene de fuentes antropogénicas.
- Las poblaciones indígenas que viven en el Ártico poseen los niveles de exposición más altos al consumir depredadores marinos en la parte más alta de la cadena alimenticia.

Bioquímica del Metilmercurio



- Fácilmente se combina con aniones como cloruro, hidróxido y nitrato.
- Posee una alta afinidad para aniones que contienen sulfuro, particularmente los grupos tioles (-SH) en el aminoácido llamado cisteína.
- El complejo cisteína-metilmercurio es reconocido en el cuerpo como el aminoácido esencial llamado metionina.

Similitud Estructural entre l-metionina y metilmercurio-cisteina



Efectos sobre la salud humana del Metilmercurio $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$

- Completamente absorbido por el tracto gastrointestinal en el humano.
- Efectos durante la gestación: fácilmente se transporta a través de la placenta, donde es absorbido por el feto en desarrollo.
- Incorporación en proteínas resulta en una estructura molecular anormal que afecta la estructura y función cerebral.
- Persistencia biológica: vida media en la corriente sanguínea es de aprox 50 días.
- Causa severo daño neurológico en infantes y niños.
- También está asociado a un incremento en el riesgo de enfermedades cardiovasculares en adultos.

Mercurio atmosférico

- El mercurio se presenta de 3 formas en la atmósfera:
 - Vapor Elemental(Hg^0)
 - » Algo es convertido en mercurio gaseoso reactivo (Hg^{2+}), la forma predominante eliminada e la atmósfera mediante precipitación.
 - Divalente gaseoso ($\text{Hg}(\text{II})$)
 - Fase particulada($\text{Hg}(\text{p})$)

Fuentes Naturales de Mercurio

Atmosférico

En forma natural, el mercurio existe en forma de depósitos minerales alrededor del mundo, principalmente como cinabrio (sulfuro de mercurio, HgS).

Las emisiones naturales a la atmósfera generalmente ocurren a través de actividad volcánica y geotérmica, además de la erosión de superficies que contienen mercurio.

Actividad Volcánica en Costa Rica



Fuentes Naturales vs Antropogénicas

- Las fuentes naturales (ej. volcanes) son responsables de aprox 1 tercio de las emisiones de Hg.
- Las fuentes antropogénicas (ej. Minería y termoeléctricas de carbón) son responsables de aprox 1 tercio de las emisiones de Hg.
- El tercio restante de las emisiones son debidas al reciclado del Hg que ya está en el ambiente.

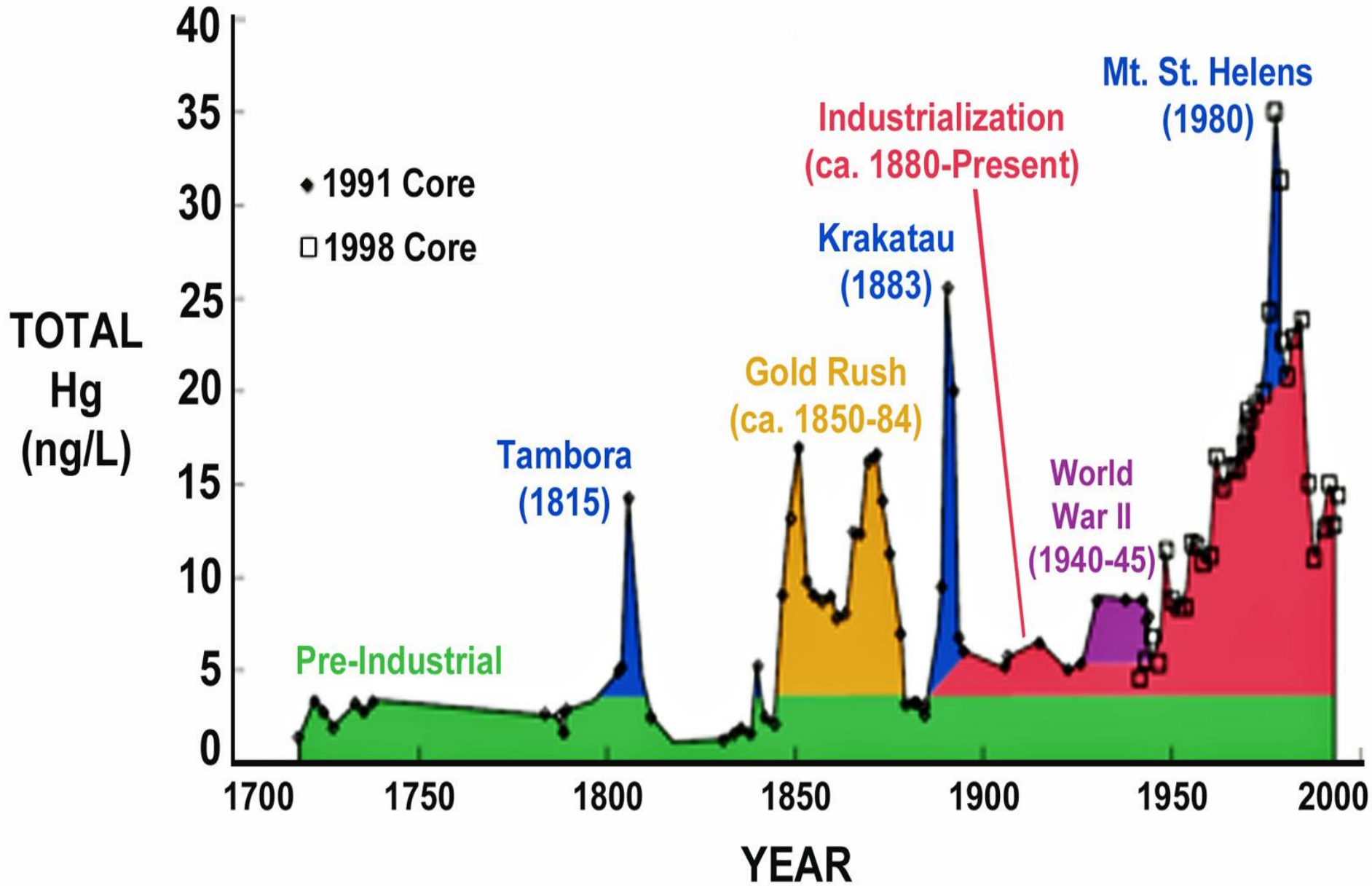
Fuentes Naturales vs Antropogénicas

- La porción de mercurio emitida por el hombre en general puede ser desglosada en:
 - 65% de fuentes estacionarias de combustión (principalmente de termoeléctricas de carbón, en EUA es reponsable del 40% de la emisiones)
 - 11% minería de oro
 - 7% fundición no ferrosa.
 - 6.5% producción de cemento.
 - 3.0% disposición de residuos.
 - 3.0% produccción de soda cáustica.
 - 4.5% otras fuentes

Problema!

El mercurio es un contaminante natural del carbón.





Mercury Deposition at Upper Fremont Glacier (Wyoming)

Las “tres formas” del Hg atmosférico



Mercurio Elemental: Hg(0)

- Aprox 95% del Hg total en la atmósfera
- No muy soluble en agua
- Largo tiempo de vida en la atm. (aprox 0.5 - 1 año); distrib. globalmente



Mercurio Gaseoso Reactivo (“RGM”)




- Un bajo % del Hg total en la atmósfera
- Mercurio oxidado: Hg(II)
- HgCl₂, y otras especies.
- De alguna forma definido por el método de muestreo.
- Muy soluble en agua
- Cortos tiempos de vida en la atm. (aprox 1 semana o menos);
- Más efectos locales y regionales

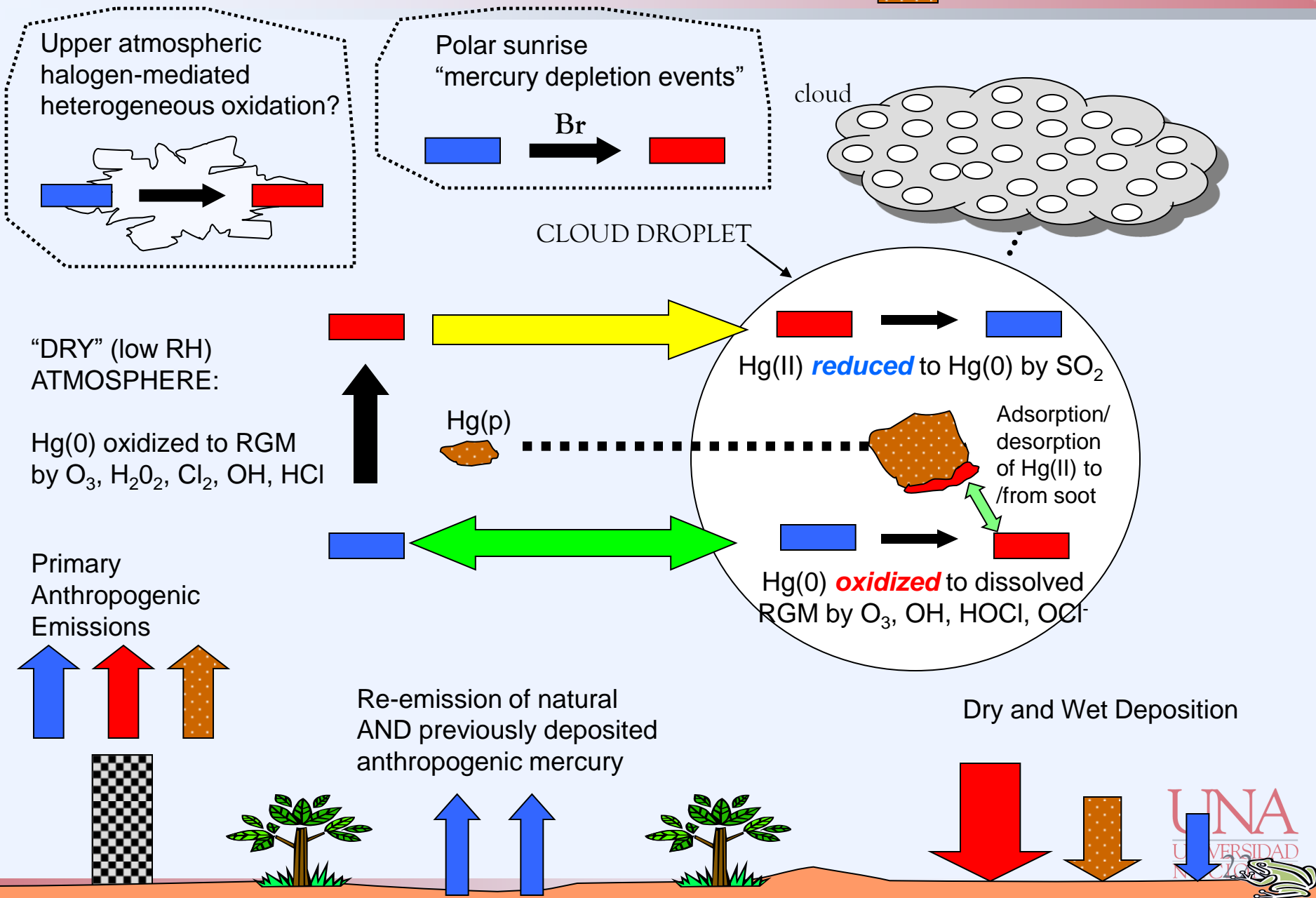


Mercurio particulado (Hg(p))

- Representa un bajo %.
- Forma parte de la partícula.
- Muchas especies desconocidas.
- Tiempo de vida atmosférico moderado (tal vez 1- 2 semanas)
- Efectos locales y regionales
- Biodisponibilidad?

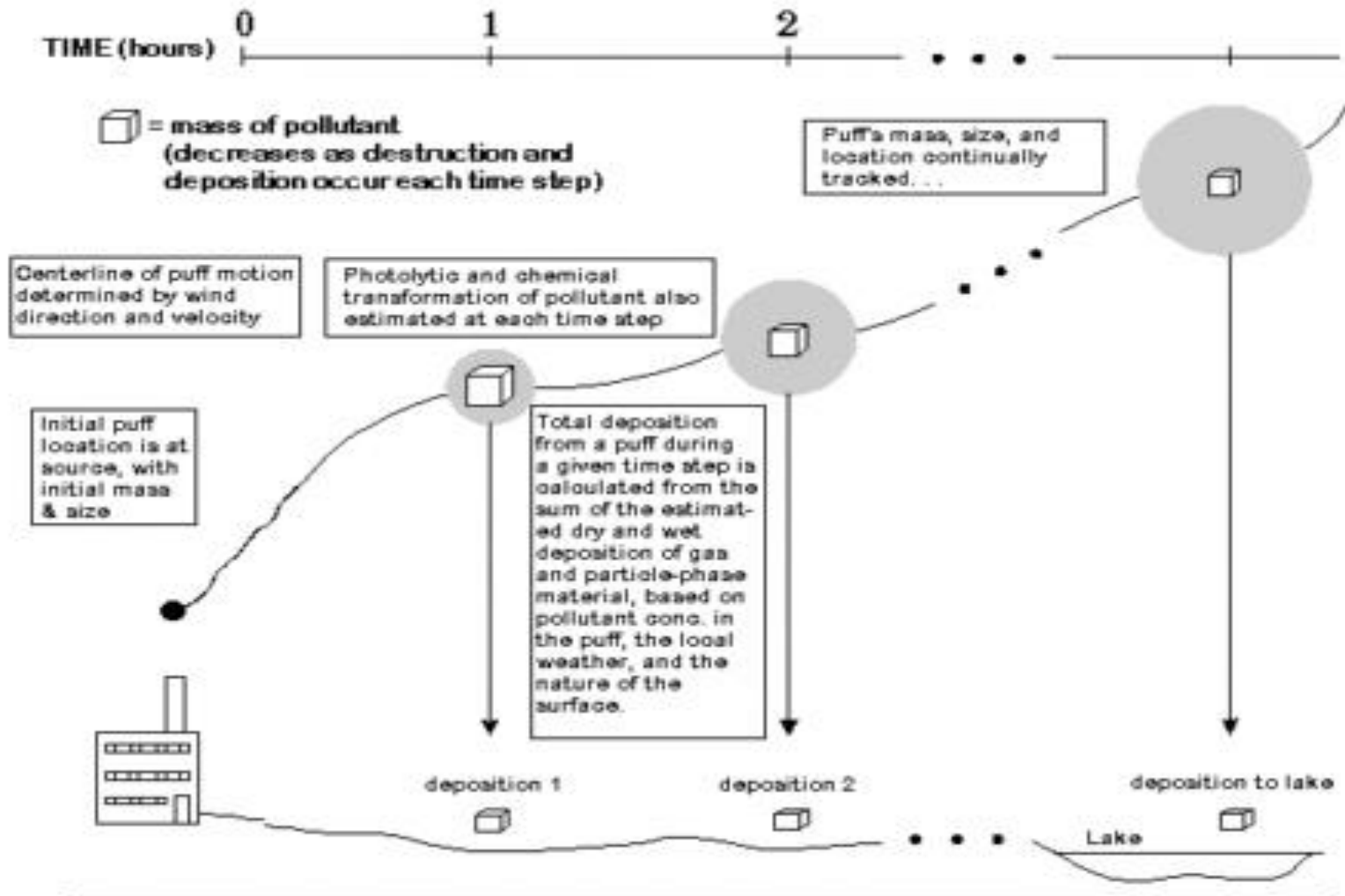
Procesos atmosféricos del mercurio

-  Elemental Mercury: Hg(0)
-  Reactive Gaseous Mercury: RGM
-  Particulate Mercury: Hg(p)



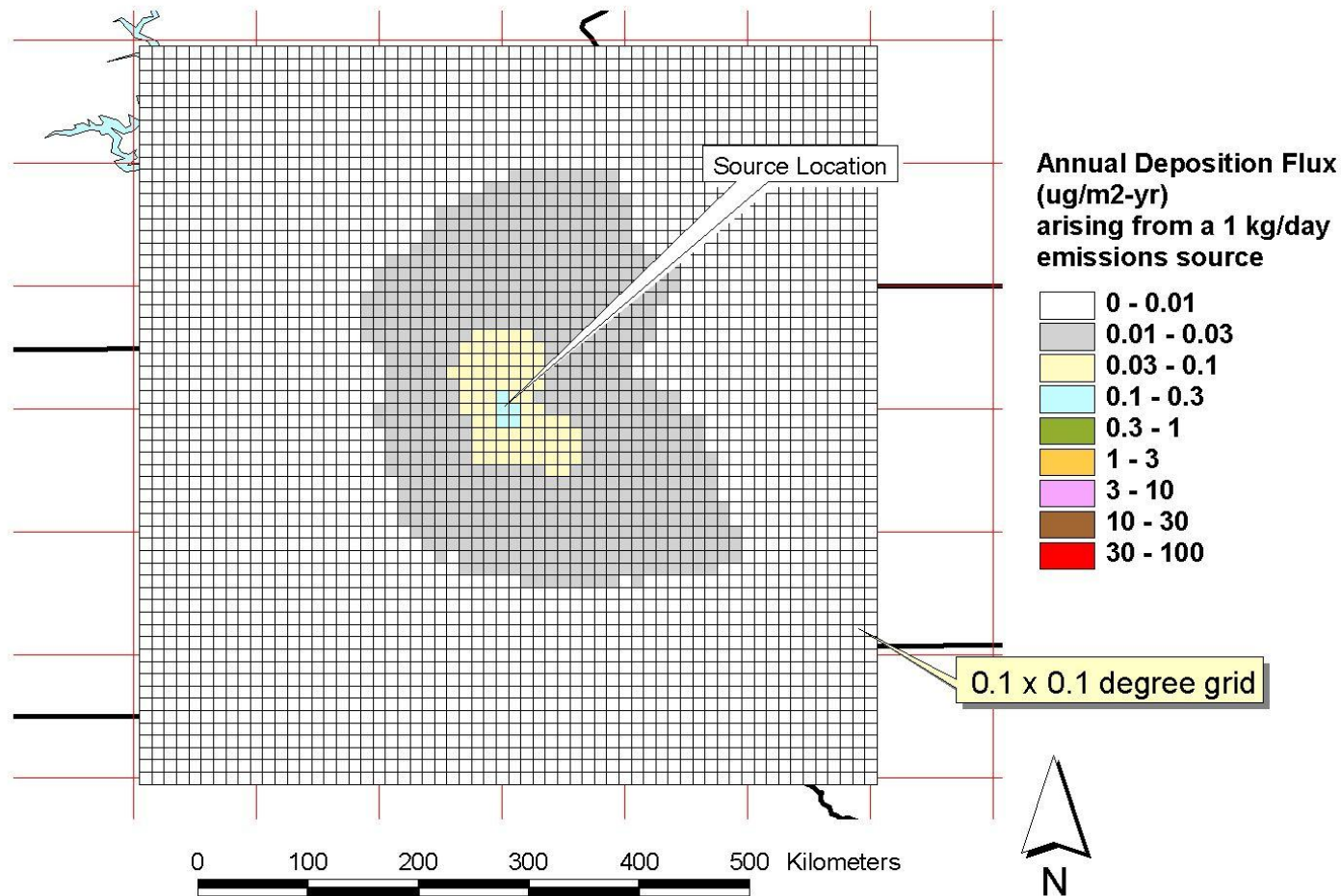
Modelación de procesos de transporte y deposición

Figure 1. Lagrangian Puff Air Transport and Deposition Model



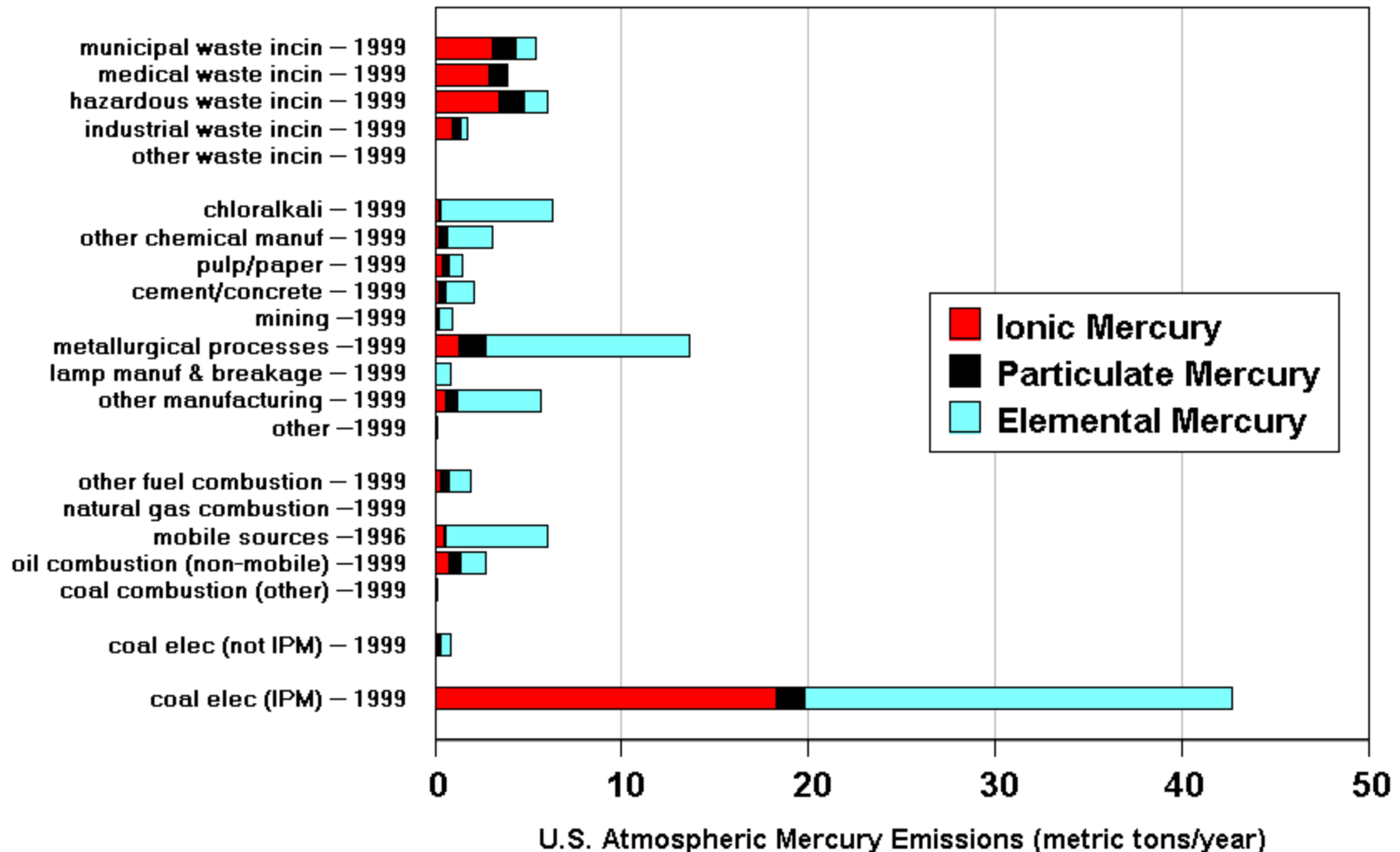
Mapas de flujos de deposición

Annual deposition summary for emissions of elemental Hg from a 250 meter high source



Hypothetical emissions source at lat = 42.5, long = -97.5;
simulation for entire year 1996 using archived NGM meteorology (180 km resolution)

Inventarios de Emisiones

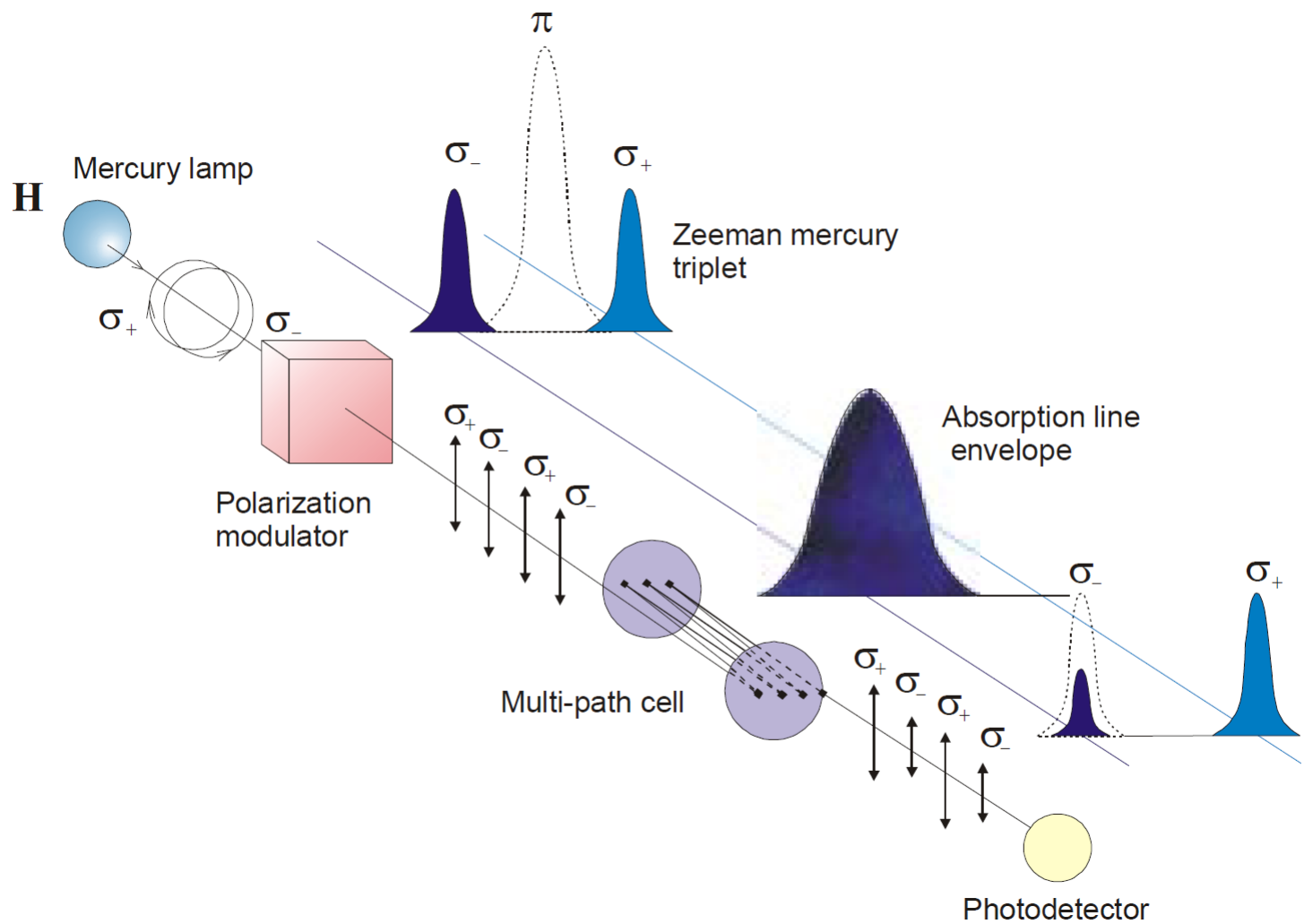


Estimated 1999 U.S. Atmospheric Anthropogenic Mercury Emissions

Analizadores portátiles



Principio de funcionamiento



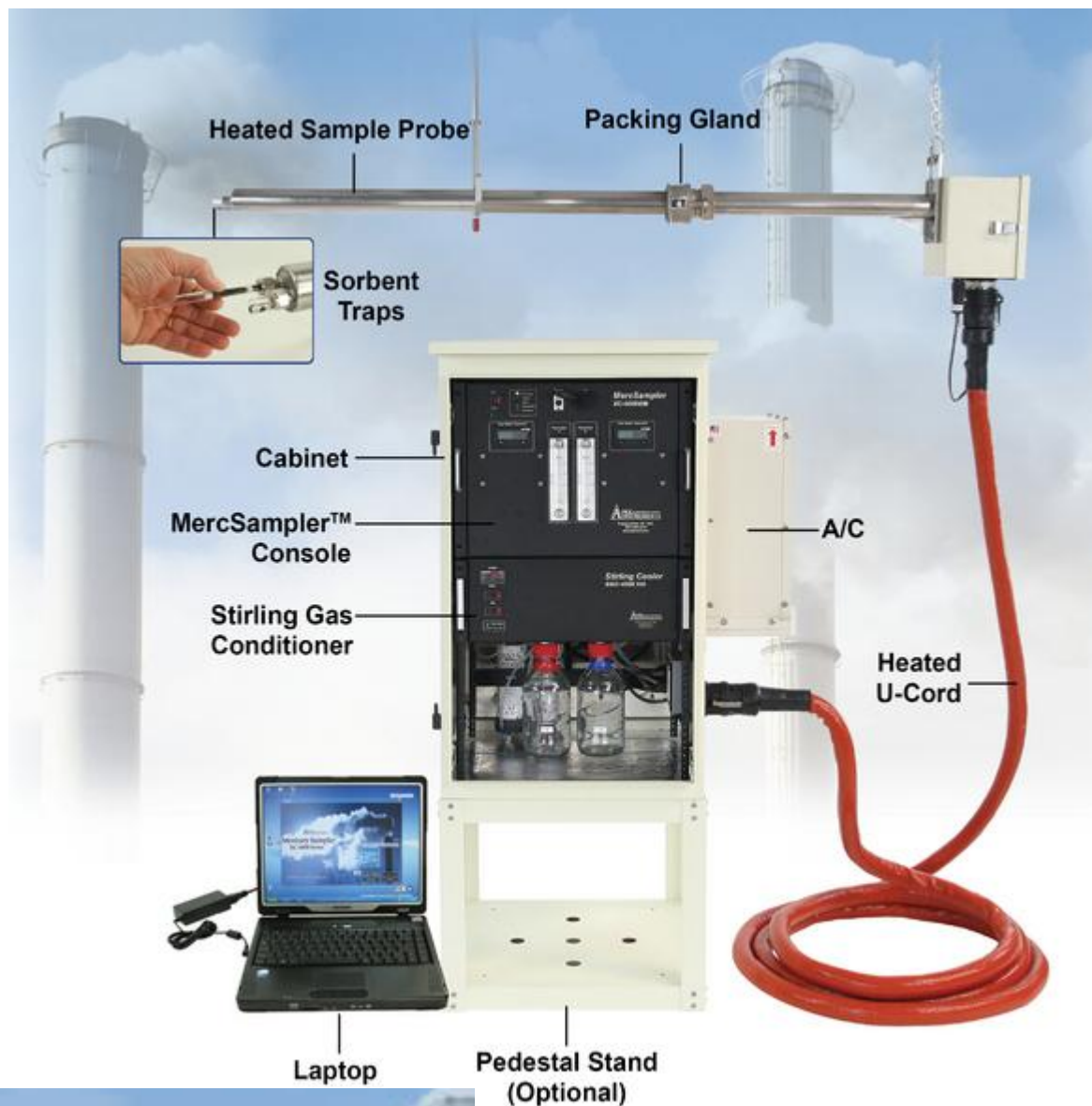
Accesorios del equipo



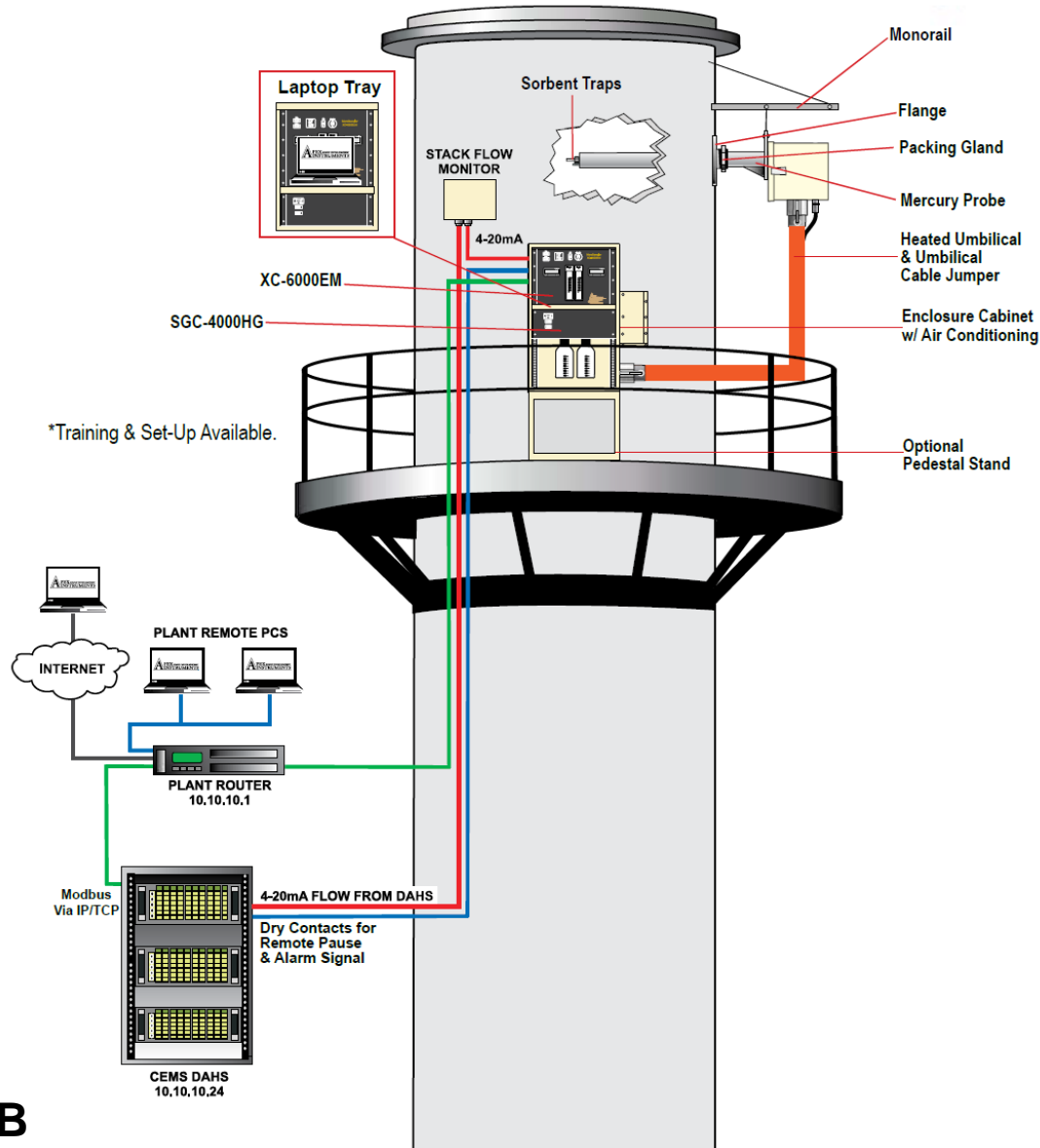
Samples	Detection limit	Sample volume or weight	Atomization technique	Number of analyses per hour
Ambient air	2 ng/m ³	20 l/min	without atomization	*)
Natural and other gases	2–500 ng/m ³	0.5–20 l/min	without atomization	*)
Water	0.5 ng/l	20 ml	cold vapor	15
Oil and condensate	50 µg/kg	10 mg	pyrolysis	15
Soil and sediments	0.5 µg/kg	200 mg	pyrolysis	15
Urine	5 ng/l	1 ml	cold vapor	15
Biological materials	5–20 µg/kg	10–50 mg	pyrolysis	15
Blood	0.5 µg/l	0.2 ml	cold vapor	15
Foodstuff	2–10 µg/kg	5–50 mg	pyrolysis	15

*) Real-time assaying with a response time of 1 sec.

Muestreo de emisiones en fuentes fijas



Muestreo de emisiones en fuentes fijas



USEPA 30A y 30B

Muestreo en exposición laboral

Muestreo Activo



Parameter	Active Method TWA [§]	Passive Method TWA [§]
Flow Rate	200 ml/min	20 ml/min
Sample Time	varies	8 hours
Air Volume	3 to 100 liters	9.6 liters
OSHA PEL	0.1 mg/m ³	0.1 mg/m ³

§ Per 09/03/1996 OSHA Letter of Interpretation re: Standard 1910.1000 Table Z-2



NIOSH 6009
OSHA ID140

Muestreo en exposición laboral

Muestreo Pasivo



Calidad del Aire Interior



Equipamiento para atención de derrames



MUCHAS GRACIAS

¿Preguntas?

