

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MERCURIO TOTAL EN ORINA DEL
PERSONAL QUE LABORA CON EQUIPOS MÉDICOS DESINCORPORADOS Y
DESECHOS MERCURIALES DE CENTROS DE SALUD PÚBLICA DEL ESTADO
MIRANDA, VENEZUELA.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Valery
John, para optar al Título de
Licenciado en Química

Caracas, Octubre de 2019

Yo, Rafael Golding, Investigador del Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y Wendy Rondón, Investigadora del Laboratorio de Química Analítica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

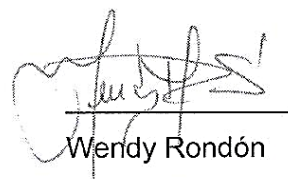
“Determinación del contenido de mercurio total en orina del personal que labora con equipos médicos desincorporados y desechos mercuriales de centros de salud pública del estado Miranda, Venezuela.”

Que presenta la Br. Valery John, para aspirar al título de Licenciado en Química, se está realizando en el Laboratorio de Química Analítica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, bajo nuestra dirección, durante los años 2017 y 2019, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2019



Rafael Golding
(Tutor académico)




Wendy Rondón
(Tutora Externo)

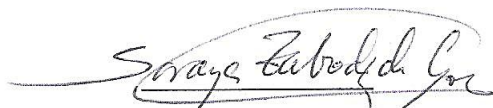
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado:

“Determinación del contenido de mercurio total en orina del personal que labora con equipos médicos desincorporados y desechos mercuriales de centros de salud pública del estado Miranda, Venezuela.”


Presentado por la Br. Valery John, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dr. Golding
(Tutor)



Dra. Soraya Taboada
(Jurado)



MSc. Carlos Barrios
(Jurado)

RESUMEN

El mercurio es un metal pesado, tóxico que se emplea en el área hospitalaria en instrumentos y/o equipos médicos y no médicos, los cuales son colocados en depósitos una vez concluida su vida útil por parte del personal especializado o de limpieza. El descarte de estos desechos, muchas veces se realiza sin los cuidados mínimos de reserva o manipulación generando una exposición en el personal.

El objetivo principal de la investigación es determinar los niveles de mercurio total en orina del personal que labora con equipos médicos desincorporados que contienen mercurio y desechos mercuriales de dos centros de salud pública del estado Miranda. Para ello, se muestrearon dos hospitales del estado Miranda y participaron 10 personas que laboran en el área de limpieza, recepción y depósito de material de desecho con contenido mercurial. La determinación de mercurio total (HgT) en orina se realizó mediante Espectroscopia de Absorción Atómica con Descomposición Térmica y Amalgamado (TDA-AAS) empleando un analizador directo de mercurio DMA-80. Se evaluó también el contenido de creatinina urinaria mediante la técnica de espectrofotometría de UV-Visible empleando el método de Jaffé modificado. Este contenido se relacionó con el contenido de mercurio total para obtener la relación mercurio/creatinina.

La caracterización analítica del DMA-80 mostró tener una linealidad $> 0,990$, límite de detección de $0,0830 \mu\text{g L}^{-1}$, límite de cuantificación de $0,2760 \mu\text{g L}^{-1}$, precisión 2,20% y sensibilidad de $0,1185 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$. La validación del método se realizó empleando los siguientes materiales de referencia certificado NBS-2672 Low level, NBS-2672 Elevated level y NBS-1641b obteniendo porcentajes de 88, 83 y 100% respectivamente, se demostró estadísticamente que los valores obtenidos son cercanos al valor reportado. Los resultados de las figuras de mérito del UV-Visible indicaron que la linealidad fue de 0,9997, límite de detección de $0,017 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ct}$, límite de cuantificación de $0,055 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ct}$, DER de 0,32% (desviación estándar relativa) y selectividad de $0,0796 \text{ L mg}^{-1} \text{ Ct}$. La validación del método se realizó enriqueciendo

una muestra endógena obteniendo como resultados porcentaje de recuperación entre 98 y 100%. Los resultados se validaron estadísticamente comprobando que las características de desempeño del método cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas.

Se determinó el contenido de HgT en las muestras de orina de la población inicial (n= 10) en dos centros de salud y de una población adicional que se pudo muestrear a lo largo de la investigación (n= 26) provenientes de 10 centros de salud pública. Los resultados de mercurio total obtenidos estuvieron entre 0,2819 y 3,1970 $\mu\text{g L}^{-1}$, los mismos se encuentran por debajo de los límites permisibles para personas expuestas según Organización Mundial de la Salud (OMS) de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. El contenido de creatinina se determinó solo para las muestras iniciales y se empleó para calcular la relación de mercurio/creatinina, donde se obtuvieron valores de (0,1477-0,8986) $\mu\text{g g}^{-1}$ Ct, los cuales se encontraron por debajo de los estándares internacionales de 35-50 $\mu\text{g g}^{-1}$ Ct (Conferencia Americana de Higienistas Industriales ACHGI y OMS).

Es importante mencionar que esta investigación se desarrolló en el marco del Convenio de Basilea a través del Centro Regional de Estocolmo para América Latina y del Caribe, y es parte de un proyecto macro IVIC-MINEC que ganó financiamiento internacional para su desarrollo.

Palabras claves: Mercurio, orina, desechos hospitalarios, TDA-AAS, DMA-80.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente A Dios y todos los santos que me guiaron y dieron la fortaleza de luchar día a día por cumplir mi meta. A la Universidad Central de Venezuela, esta gran casa de estudio me abrió sus puertas y me hizo ser una persona fuerte y perseverante, a la Facultad de Ciencias, al Dr. José Chirinos por confiar en mí, ayudarme, enseñarme lo bonito que es la Analítica y darme las herramientas necesarias para concluir esta etapa de mi vida, al Prof. Gustavo Pérez por bríndame su apoyo, ayuda y respaldo, a los miembros del jurado, Prof. Golding y a todos los profesores que me impartieron sus conocimientos.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) específicamente al Centro de Química, Laboratorio de Química Analítica y todo su personal por brindarme sus espacios y ayudarme a ser un profesional. A la Dra. Wendy Rondón por darme la oportunidad de trabajar con ella, confiar en mí, enriquecerme cada día con más conocimientos, darme confianza para asumir nuevos retos y abrirme las puertas en el área de la investigación. A la MSc. María Fernanda Hernández quién me brindo todos los conocimientos necesarios para la técnica empleada durante mi trabajo, me tendió la mano en los momentos que lo necesité, me guio y colaboró en todo lo que pudo. Al Centro Regional de Estocolmo para América Latina y del Caribe que dio el financiamiento para la realización de este proyecto.

A mi abuela Hilda Ochoa que dios la tenga en su gloria, por inculcarme el orgullo Ucevista. En honor a ti hoy culmino esta meta. A mis padres Hilmel y John que con su apoyo incondicional y motivación, me impulsaron e hicieron mi camino más fácil. Siempre con mente positiva y mano dura en los momentos necesarios, les agradezco infinitamente, los amo. A mis hermanos, sobrino y todos mis familiares y amigos que cada día me presionaron de una manera u otra para que concluyera esta etapa. También a todas aquellas personas que de alguna forma aportaron a que hoy en día sea Licenciada.

¡Gracias a todos!

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	7
1. INTRODUCCIÓN	10
2. EL MERCURIO	12
* Mercurio elemental y sus compuestos	17
3. MERCURIO EN EL AMBIENTE.....	18
4. TOXICOCINÉTICA DEL MERCURIO	22
* Absorción y excreción del Hg ⁰	22
* Absorción y excreción del Hg ²⁺	23
* Absorción y excreción del CH ₃ Hg ⁺	23
5. BIOMARCADORES DE EXPOSICIÓN AL MERCURIO.....	25
6. CREATININA.....	27
7. MANIFESTACIONES CLÍNICAS.....	28
* Intoxicación aguda	28
* Intoxicación crónica	29
8. CONVENIO DE MINAMATA SOBRE EL MERCURIO	29
9. DESECHOS HOSPITALARIOS.....	31
10. EXPOSICIÓN OCUPACIONAL.....	36
* Exposición ocupacional en odontólogos.....	37
* Exposición ocupacional hospitalaria	39
11. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE MERCURIO	40
* Métodos electroquímicos	41
* Métodos espectroscópicos	42
✦ Espectroscopia de Absorción Molecular Ultravioleta/Visible (Espectrofotometría UV-Visible).....	43
✦ Espectroscopia de Absorción Atómica con generación de Vapor Frío (EAA-VF)	45
✦ Espectroscopia de Fluorescencia Atómica con Vapor Frío (EFA-VF).....	46
✦ Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).....	47
✦ Espectroscopia de Absorción Atómica con Descomposición Térmica y Amalgamado (TDA-AAS)49	
12. ANTECEDENTES	52
13. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	56
* Justificación	56

*	Objetivo General	57
*	Objetivos Específicos.....	57
14.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	58
*	Zona de recolección de muestras de orina	58
*	Recolección de muestras de orina	59
*	Almacenamiento de las muestras de orina.....	59
*	Materiales y reactivos	60
*	INSTRUMENTACIÓN Y DETERMINACIÓN	60
✦	ANALIZADOR DIRECTO DE MERCURIO	61
*	Limpieza de cubetas	62
*	Curvas de calibración del DMA-80	63
*	Determinación del contenido de mercurio total (HgT) con el DMA-80.....	64
✦	ESPECTROFOTÓMETRO UV- VISIBLE	65
*	Preparación de la curva de calibración de creatinina	65
*	Determinación del contenido de creatinina	66
*	Caracterización analítica	66
*	Validación del método	68
*	Análisis estadísticos.....	69
15.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	70
*	ANALIZADOR DIRECTO DE MERCURIO DMA-80.....	70
✦	Curva de calibración del DMA-80.....	70
✦	Caracterización analítica del DMA-80	73
*	Análisis estadísticos.....	73
✦	Validación del método	76
*	ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE	78
✦	Curva de calibración	78
✦	Caracterización analítica del espectrofotómetro UV-Visible	79
*	Análisis estadísticos.....	79
✦	Validación del método	80
*	Contenido de mercurio total (HgT) en orina.....	81
*	Relación contenido de mercurio total/creatinina (HgT/Ct)	86
16.	CONCLUSIONES	89
17.	RECOMENDACIONES	91

18.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	92
19.	ANEXOS	101

1. INTRODUCCIÓN

El mercurio y sus compuestos son considerados un contaminante global debido a su grado de toxicidad, forma de propagación y usos. Se encuentra entre las principales sustancias peligrosas descritas por la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), ya que es empleado en diferentes áreas como las baterías, pinturas, tintes, aparatos electrónicos, tubos de lámparas fluorescentes, aparatos para uso en la salud, entre otros¹, lo que genera un incremento en las emisiones de mercurio causadas por la actividad humana (emisiones antropogénicas)².

Debido al gran incremento de estas emisiones ciertos países se han suscrito a diferentes Convenios y proyectos. Como el Convenio de Minamata, el cual tiene como objetivo proteger al medio ambiente y a la salud humana de las emisiones antropogénicas de mercurio³.

En el campo salud, existen una variedad de instrumentos médicos que contienen mercurio y entre ellos se encuentran: termómetros, esfigmomanómetros (tensiómetros), barómetros, manómetros, lentes de telescopio, amalgamas dentales, entre otros⁴, los cuales pueden liberar vapores de mercurio metálico que pueden ser perjudiciales para el personal y pacientes de centros de salud. Es por ello, que se han creado ciertas alianzas internacionales para la disminución de este metal dentro de los hospitales.

En este contexto, en los centros de salud del país donde existen instrumentos y reactivos que contiene mercurio, una vez concluida su vida útil son colocados en depósitos por parte del personal que labora en el área de Servicios Generales, Bienes Nacionales, Electromedicina o Mantenimiento, muchas veces sin los cuidados mínimos de reserva o manipulación. Los impactos que tienen estos desechos en el ambiente y en el personal que labora en los depósitos no han sido estudiados, pues los datos existentes en la literatura sobre este tema a nivel nacional están enfocados

solo al área odontológica. Es por ello que esta investigación aporta información valiosa sobre el mercurio como contaminante, sus efectos en el ser humano, desechos hospitalarios con contenido mercurial y exposición ocupacional del personal hospitalario. También brinda una metodología para la evaluación mercurial en la orina del personal que labora en dos centros de salud públicos que se encuentran ubicados en el estado Bolivariano de Miranda, al igual que la validación de la misma.

Este trabajo de investigación se ha desarrollado en el marco del Convenio de Basilea a través del Centro Regional de Estocolmo para América Latina y del Caribe, y es parte de los productos derivados de un proyecto macro que ganó financiamiento internacional a través del Convenio, al cual Venezuela está suscrito. El propósito de la investigación fue identificar el impacto que tienen los desechos hospitalarios con contenido mercurial en el personal que labora en los depósitos de centros de salud, como aporte a los esfuerzos que se realizan en el país a través de la Comisión Presidencial de Seguridad Química para lograr un convenio que controle las fuentes emisoras de mercurio en el país y se cumpla el Decreto Presidencial 2.412 (Gaceta Oficial 40.960) sobre la no utilización del mercurio.

2. EL MERCURIO

El mercurio es un elemento químico de características únicas que está ubicado en la Tabla periódica en la serie de transición y es catalogado como un metal pesado. Su símbolo químico es Hg, las cuales son siglas provenientes de los griegos quienes llamaban al metal *hydrargyros*, que significa “agua plateada”⁵. Debido a sus propiedades físico químicas que se describen en la Tabla 1, el mercurio se puede describir como un metal líquido de color plateado, inodoro a temperatura y presión estándar.

Tabla 1. Propiedades físico químicas^{6,7,8}.

Símbolo	Hg
Peso atómico	200,59 g mol ⁻¹
Densidad	13,5955 g m ⁻³
Punto de Fusión	-38,87 °C
Punto de Ebullición	356,58 °C
Tensión Superficial	480,3 din cm ⁻³
Presión de vapor	0,16 Pa

El mercurio es un elemento de origen mineral que se encuentra en la corteza terrestre, generalmente como sulfuro de mercurio (HgS) y es comúnmente llamado “cinabrio”. Desde la antigüedad el cinabrio era empleado en diversas culturas en forma de polvo (bermellón) como pintura⁹.

Existen descubrimientos de la dinastía faraónica que comprueban la existencia de mercurio metálico en vasijas funerarias¹⁰, es decir, que para los años 1500 A.C. existía la aplicación del mercurio para origen artesanal. Durante muchos siglos la aplicación del mercurio giraba en torno a la pintura, medicamentos y cosméticos. No fue sino hasta finales del siglo XV (aproximadamente 1557 D.C) que se produce la expansión de la industria del mercurio⁶, comenzando con el descubrimiento de los procesos de amalgamación de minerales de plata¹⁰. Para el año 1643, el italiano Torricelli

desarrolló un instrumento para medir la presión atmosférica llamado “barómetro de Torricelli”, años después en 1720 Fahrenheit desarrolló el termómetro de mercurio con bulbo^{10,11}. Es así como a través de los años, poco a poco se fueron ampliando las aplicaciones del este metal.

El mercurio también se puede encontrar en combustibles fósiles y rocas, los cuales por causa de fenómenos naturales como la erupción volcánica, erosión de rocas e incendios forestales, liberan el metal al ambiente^{8,7}. Se tiene establecido que aproximadamente unas 600 toneladas de mercurio son liberados por estas fuentes naturales¹².

Por otro lado, debido a las emisiones derivadas de la actividad humana y los procesos industriales, se han incrementado los niveles de mercurio en los compartimientos ambientales (atmósfera, agua y suelo)^{6,13} y a estas emisiones se les conoce como antropogénicas. Según estudios realizados por Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA)¹² en el año 2010, anualmente son liberadas al ambiente 1960 toneladas de mercurio.

En la industria del carbón, el mercurio está presente en cantidades variables. Este puede liberarse durante las tareas de almacenamiento y manejo del carbón, aunque la mayor parte se emite por las chimeneas de combustión. Una vez que se quema a temperaturas superiores a 1100 °C. Parte del gas liberado se condensa por acción de dispositivos de control de contaminantes del aire², quedando retenidos en los desechos como las cenizas pesadas y cenizas volantes. Estos desechos son recuperables para otros procesos industriales como la fabricación de cemento.

La industria del cemento principalmente se basa en la quema de combustibles fósiles como cal, carbón, petróleo, entre otros. Estos materiales de partida suelen combinarse generalmente con desechos industriales (como cenizas volantes), los cuales permiten economizar costos, reducir desechos y modificar la calidad del cemento¹⁴. Todos estos materiales contienen mercurio, el cual mediante del proceso de calcinación es

liberado al aire y suelo^{2,15}. Se estima que el 9% del total de las emisiones mercuriales liberadas por las fuentes antropogénicas corresponde a la industria de fabricación del cemento¹².

La industria de extracción y fundición de metales libera una gran cantidad de vapores de mercurio a la atmósfera. Una de las formas más comunes de extracción es la industria minera con la extracción de oro artesanal. El mercurio se emplea para separar y extraer el oro de las rocas o piedras, formando una amalgama que facilita la separación del oro de la fuente original. Existen dos procesos de amalgamación a conocer: el primero es cuando se amalgama todo el mineral, es decir, se añade mercurio durante la trituración, molienda y lavado. El segundo es el proceso de concentración gravimétrica o “cribado”, donde el oro se reúne con las partículas más pesadas en el fondo de la batea (utensilio recolector) y el agua se lleva las partículas más livianas, luego se agrega mercurio a la batea para amalgamar. Después de emplear cualquiera de los procesos de amalgamación se debe realizar la liberación del oro a través del quemado de la amalgama. La amalgama se introduce en una pala o cazo de metal que se coloca directamente sobre el fuego, de esta manera el mercurio se evapora quedando solo oro fundido¹⁶. Es importante resaltar que el primer proceso es el más contaminante, ya que casi el 90% del mercurio no se amalgama y termina siendo liberado al ambiente. Este tipo de extracción por amalgamado generó 727 toneladas de emisiones de mercurio al ambiente en el año 2010, es decir, más de un tercio del valor total de las emisiones por fuentes antropogénicas. Debido a esto la minería aurífera artesanal es una de las principales fuentes antropogénicas que existen¹². Es por ello que Venezuela siendo un país con una alta economía minera ha tomado en consideración estos daños y en agosto del 2016, según del Decreto N° 2.412 “se prohíbe el uso, tenencia, almacenamiento y transporte del mercurio como método de obtención o tratamiento del oro y cualquier otro mineral metálico y no metálico, en todas las etapas de la actividad minera que se desarrollen en el Territorio Nacional”¹⁷. Este decreto fue promulgado debido a que en febrero del mismo año se creó la Zona de Desarrollo Estratégico Nacional “Arco Minero del Orinoco”, mediante el Decreto N° 2.248, la cual se encarga de la actividad asociada a recursos minerales

que posee el país, a través del Ministerio del Poder Popular de Desarrollo Minero Ecológico¹⁸.

La industria eléctrica abarca una gran cantidad de equipos eléctricos que son empleados en los diferentes sectores, tanto industriales como domésticos. Los equipos o dispositivos más comunes son las lámparas de vapor de mercurio (fluorescentes), interruptores eléctricos, pilas de mercurio, rectificadores, contactos de control de energía, osciladores, tubos de cátodo caliente y algunos otros tubos utilizados en aplicaciones de alta frecuencia en los radares o radios. Cada uno de ellos aporta una cantidad de mercurio al ambiente^{9,13}, de hecho cada lámpara puede contener entre 10-50 mg Hg dependiendo del fabricante¹⁹. Se estima que por cada lámpara fluorescente rota, se libera al aire el 25% del mercurio contenido²⁰. Por ello, varios países han generado estrategias a lo largo de los años para el desarrollo de lámparas con menor contenido de mercurio. Por ejemplo, en la Unión Europea para el año 2001, salieron a la venta lámparas fluorescentes con bajo contenido de mercurio, las cuales poseen un contenido promedio de mercurio de 5 mg¹⁹. Sin embargo, el costo de adquisición para estas lámparas es muy alto¹⁵. Sin importar cual lámpara emplee, se debe tener en cuenta que la deposición efectiva y controlada de estos desechos es importante.

Otra industria que se considera como fuente antropogénica es la de cloro álcalis, donde se produce cloro gas (Cl_2) e hidróxido de sodio (NaOH). La técnica utilizada emplea la electrólisis de soluciones de cloruro de sodio (NaCl), siendo el cátodo una lámina de mercurio¹³, el cual reduce al ión sodio (Na^+) a sodio metálico (Na^0) para formar una amalgamación. Posteriormente dicha amalgama reacciona con el agua produciendo hidróxido de sodio e hidrógeno, dejando al mercurio libre para reutilizarse^{10,13}.

La Greenpeace España (organización que expone amenazas al medio ambiente)^{21,22}, en su informe de octubre de 2008 presenta los estudios para determinar la contaminación por metales pesados realizados en las industrias españolas de cloro

álcalis, en el período junio-julio 2007. Una de ellas, es la planta del Grupo Solvay en Martorell que posee la mayor capacidad de producción de cloro en España. Hasta el año 2003, esta fábrica vertía sus desechos directamente al río Llobregat y debido a esto, Greenpeace realizó un análisis de mercurio y otros metales pesados en dos puntos aledaños a la planta de Solvay. Un punto de referencia fue ubicado aguas arriba de la planta para conocer la composición química de los sedimentos del río Llobregat. El segundo punto fue ubicado aguas abajo de la planta, cerca de lo que fue el anterior punto de vertido de efluentes industriales. Los resultados obtenidos por Greenpeace mostraron que los sedimentos aguas abajo de la planta presentaron un nivel de mercurio de $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$, el cual es cuatro veces superior al contenido de mercurio en los sedimentos del punto de referencia, el cual fue de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Es posible que el enriquecimiento mercurial de los sedimentos ubicados cerca de la planta Solvay pueda ser consecuencia de los anteriores vertidos al río. A pesar de que la planta no vierte actualmente en esa zona, existe una huella de contaminación histórica²².

En Venezuela, también se utilizó la industria de cloro álcalis empleando el proceso de celda de mercurio para producir cloro gas, soda cáustica, ácido clorhídrico e hipoclorito de sodio. Esto se hizo a través del Complejo Petroquímico Morón en los años 1956, sin embargo, esta industria fue desmantelada en el año 1976²³.

En el campo salud, el mercurio metálico es empleado como aleación en las amalgamas dentales para rellenar cavidades en los dientes causadas por caries o deterioro de los mismos. Esta amalgama puede liberar vapores de mercurio al momento de su preparación y esto puede ocasionar daños en el personal odontológico. Debido a esto, el PNUMA lidera desde el 2007 la Alianza Global sobre el Mercurio, donde exhortan a los países a minimizar y en la medida de lo posible eliminar el suministro de mercurio en el área odontológica²⁴. Esto ha causado que muchos países, incluyendo Venezuela, ya no permitan la compra y distribución de este tipo de amalgamas⁷. En este campo también se encuentran una variedad de instrumentos médicos que contienen mercurio, y entre ellos se encuentran:

termómetros, esfigmomanómetros (tensiómetros), barómetros, manómetros, lentes de telescopio, entre otros⁴. La manipulación indebida y/o desgaste natural de estos equipos, conlleva a emisiones de mercurio al ambiente. Sin embargo, si los equipos que hayan cumplido su vida útil son tratados como desechos peligrosos, se lograría reducir las emisiones de mercurio al ambiente²⁵.

Otras industrias que contribuyen con las emisiones de mercurio son las de fabricación de pintura, pesticidas, pulpa y papel entre otras¹².

* Mercurio elemental y sus compuestos

Existen tres especies de mercurio, que pueden o no estar combinadas con otros elementos (como cloro, azufre y oxígeno) para formar sales inorgánicas o compuestos orgánicos (como metilmercurio o fenilmercurio), dependiendo de su forma química.

En su forma pura, al Hg^0 se le conoce como mercurio elemental o metálico, siendo un metal líquido plateado a temperatura ambiente que fácilmente pasa a forma vapor atómico debido a su alta presión de vapor ($0,16 \text{ Pa}$)⁹ comparada con otros metales.

El mercurio puede enlazarse con otros compuestos ya que presenta dos estados de oxidación (I) y (II). La especie Hg^+ , forma enlace covalente con él mismo para generar el ión mercurioso: Hg_2^{2+} . La otra especie es el ión mercúrico: Hg^{2+} , a partir de la cual se forman compuestos orgánicos e inorgánicos¹⁵.

A los compuestos inorgánicos de este metal se les conoce como sales mercuriales, algunos de ellos están presentes en la Tabla 2. La mayoría de estas sales son sólidos blancos en forma de polvo, excepto el HgS que es de color rojo y se vuelve negro con la exposición a la luz. Algunas sales como HgCl_2 son suficientemente volátiles para existir como gas atmosférico. Sin embargo, la solubilidad en agua y reactividad química de estos gases inorgánicos de mercurio hacen que su deposición en la atmósfera sea más rápida que la del mercurio elemental^{9,15}.

Tabla 2. Sales inorgánicas mercuriales.

Sales mercuriales	Formula química
Sulfuro de mercurio	HgS
Óxido de mercurio	HgO
Cloruro de mercurio	HgCl ₂
Cianato de mercurio	Hg(OCN) ₂
Hidróxido de mercurio	Hg(OH) ₂

Cuando el mercurio se combina con compuestos orgánicos se obtienen especies conocidas como organomercuriales. El enlace carbono mercurio es químicamente estable y no se rompe en presencia de agua ni ácidos débiles o bases. La estabilidad de dicho enlace no se debe a la fuerza del enlace carbono mercurio sino a la poca afinidad del mercurio por el oxígeno²⁶. Entre estas especies organomercuriales se encuentran los alquilvercurio, compuestos que contienen hidrocarburos alifáticos. Un ejemplo de ellos es el metilvercurio (CH₃Hg⁺), la cual es una especie altamente tóxica para el ser humano. Por otra parte, se encuentran las especies de arilvercurio, que contienen hidrocarburos aromáticos asociados al mercurio. Ejemplo de ello es el fenilvercurio (C₆H₅Hg⁺)¹³. El CH₃Hg⁺ y el C₆H₅Hg⁺ existen como sales, donde casi todas son sólidos blancos y cristalinos. En cambio, el dimetilvercurio ((CH₃)₂Hg) es un líquido incoloro¹⁵.

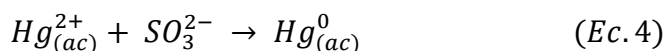
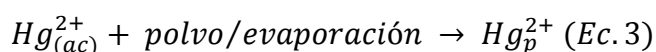
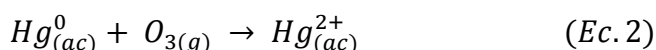
Cada especie química del mercurio presenta diferente toxicidad en el ser humano, y esto se debe al comportamiento químico de cada compuesto: Más adelante se ampliará este tema.

3. MERCURIO EN EL AMBIENTE

Una vez que el mercurio llega al ambiente por acción de las diferentes fuentes naturales y antropogénicas, sufre una serie de transformaciones dependiendo de su forma química, ya que cada una posee características químicas diferentes. En el

ambiente este metal está presente en forma gaseosa ($Hg^0_{(g)}$), acuosa ($Hg^0_{(ac)}$, $Hg^{2+}_{(ac)}$) o asociado a material particulado (Hg^{2+}_p). El $Hg^{2+}_{(ac)}$ es altamente soluble y reactivo en la atmósfera, es decir, que es más susceptible a la deposición húmeda o seca sobre los suelos o cuerpos de agua²⁷. Por ende, el tiempo de residencia atmosférica de $Hg^{2+}_{(ac)}$ es mucho más corto que el de $Hg^0_{(g)}$ ^{9,15}. Esta última especie posee una baja solubilidad en agua, no es susceptible a la deposición seca, sus procesos de oxidación son lentos y es por ello que el 95% del mercurio total en la atmósfera se presenta como $Hg^0_{(g)}$ ^{28,29}. Sin embargo, esta especie puede ser depositada al sufrir ciertas transformaciones, las cuales comienzan con el vapor de agua de la atmósfera para obtener $Hg^0_{(ac)}$ y su consiguiente oxidación en presencia del ozono (O_3) o productos fotoquímicos (radical OH y radical Br)^{30,31} para formar $Hg^{2+}_{(ac)}$. Posteriormente, el mercurio oxidado por efecto del ozono puede ser devuelto a su forma original ($Hg^{2+}_{(ac)} \rightarrow Hg^0_{(g)}$) mediante la acción de ión sulfito (SO_3^{2-}), pero esta reacción es más lenta que la oxidación. Por ende, la especie $Hg^{2+}_{(ac)}$ proveniente de la oxidación del $Hg^0_{(ac)}$ puede ser depositada en los otros compartimientos ambientales antes de que la misma sea reducida por acción del ión sulfito¹⁰.

Las ecuaciones 1-4 (refleja solo especies finales de mercurio) representan las transformaciones del $Hg^0_{(g)}$ en la atmósfera.



Cuando el mercurio es depositado en los suelos por los procesos de deposición húmeda o seca, o por fuentes antropogénicas, una parte del mercurio se volatiliza mientras que la otra reacciona química y biológicamente por acción de la humedad, aumento de temperatura, radiación solar y compuestos como el ácido fúlvico y húmico presentes en el suelo. Estas reacciones pueden favorecer la formación de compuestos inorgánicos ($HgCl_2$, $Hg(OH)_2$) y orgánicos. Algunos de los compuestos inorgánicos

son lo suficientemente solubles para movilizarse a través de los suelos y también pueden formar nuevos complejos con la materia orgánica. Estos complejos pueden ser: 1) Insolubles generando la acumulación de los mismos en este medio, 2) Solubles que permiten la absorción a través de los suelos y el arrastre por acción de las lluvias (lixiviación) hasta llegar a los cuerpos de agua^{6,10}. En el suelo también ocurre la metilación de ión Hg^{2+} para producir CH_3Hg^+ a través de la acción microbiana, que dependiendo de las condiciones del suelo puede generar nuevamente la metilación obteniendo así el $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$.

El último compartimiento a mencionar son los cuerpos de agua, donde el mercurio ingresa por fuentes antropogénicas, deposición húmeda o seca, lixiviación, entre otros^{10,31}. En el agua, el ión Hg^{2+} sufre transformaciones al igual que en la atmósfera y una de ellas es su oxidación para obtener Hg^0 y generar la volatilización del mismo. Por otra parte, en el agua también se encuentra el CH_3Hg^+ proveniente del equilibrio agua-sedimento. Esta especie se acumula fácilmente en los organismos vivos debido a su afinidad por los tejidos lipídicos, ya que se enlaza con los grupos sulfhidrilos del organismo y de esta manera logra ascender rápidamente en la cadena trófica (zooplancton, peces, aves acuáticas y humanos)⁶. Debido a esto, en los primeros eslabones de la cadena trófica se inicia el proceso de bioacumulación, definido como la acumulación de sustancias químicas tóxicas provenientes de fuentes bióticas o abióticas, en un organismo vivo. Esta acumulación progresiva puede incrementar sus niveles a medida que se asciende en la cadena trófica, afectando así a los organismos de los eslabones tróficos superiores. Este proceso se conoce como biomagnificación.

En la Figura 1 se muestra el ciclo biogeoquímico del mercurio descrito anteriormente, donde se detallan los procesos físico-químicos que sufre este metal una vez que ingresa al ambiente.

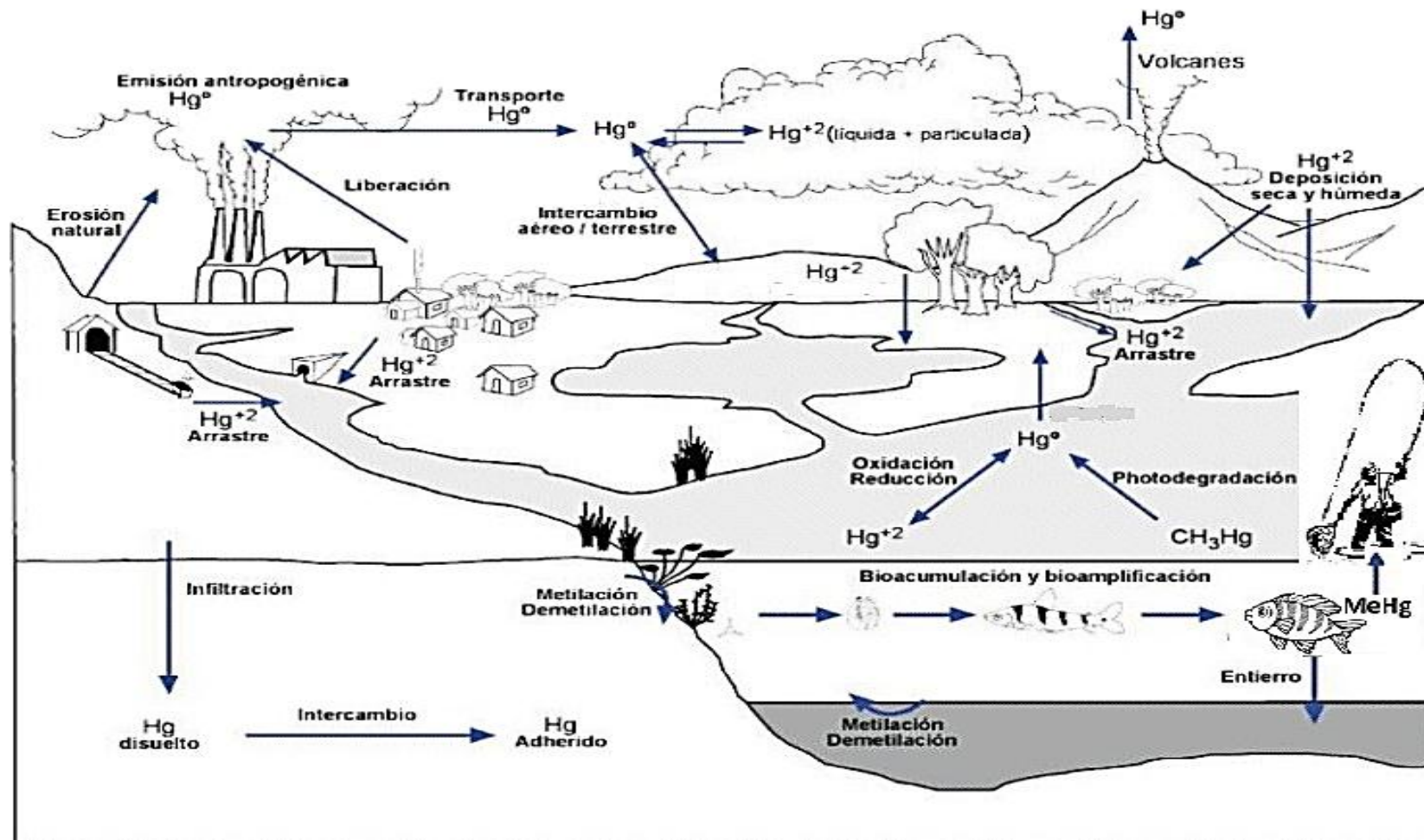


Figura 1. Ciclo biogeoquímico del mercurio³²

4. TOXICOCINÉTICA DEL MERCURIO

El mercurio se encuentra en la naturaleza en 3 formas químicas diferentes: mercurio elemental, compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos, cada una de ellas presenta diferentes efectos biológicos y toxicidad.

* **Absorción y excreción del Hg⁰**

El Hg⁰ puede ingresar al cuerpo humano por ingestión y de esta manera solo el 0,01% de Hg⁰ es absorbido por el sistema digestivo⁴; el resto es excretado por las heces antes de concluir el proceso de oxidación en el tracto digestivo⁸, sin generar daños severos al organismo.

Por otra parte, cuando el metal líquido entra en contacto con la piel presenta una baja absorción cutánea pero puede causar irritación, dermatitis o erupciones cutáneas³³. Sin embargo, al inhalar los vapores de Hg⁰, el 80% de mercurio inhalado se absorbe en los pulmones. Allí, el Hg^{0(g)} cruza las membranas alveolares hasta llegar a la sangre, logrando circular libremente hasta el cerebro. Sólo el 7% del mercurio se pierde de nuevo con el aire expirado⁸.

Debido a la poca solubilidad del metal en agua permite la penetración en el árbol bronquial alcanzando el alvéolo y de esta manera gran parte del mercurio llega a la sangre atravesando la membrana alveolar^{8,4}. Adicionalmente, debido a que Hg^{0(g)} posee una alta propiedad lipofílica, este atraviesa la membrana celular de los eritrocitos donde es oxidado (Hg⁰ → Hg²⁺)³⁴.

La US EPA⁸ en 1997 establece que la concentración referencial de Hg^{0(g)} en la población general no debe superar los 0,3 µg m⁻³. Mientras que el Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (IPCS) en el 2002 fijó la concentración de 0,2 µg m⁻³ como valor orientativo para la exposición prolongada del público general al vapor de mercurio metálico por inhalación¹⁵.

El Hg^0 se oxida a Hg^{2+} en la mayoría de los tejidos biológicos donde puede permanecer durante décadas, especialmente en el cerebro y riñones. Su excreción se produce por la orina y las heces. La mayoría del mercurio excretado por la orina se genera después de su proceso de oxidación, de manera que la mayoría del mercurio presente en la orina se encuentra como Hg^{2+} . Otros medios de excreción en menor proporción son saliva, sudor y bilis^{35,36}. La vida media de excreción urinaria puede ser de hasta 40 días^{8,36}

* **Absorción y excreción del Hg^{2+}**

Los compuestos de mercurio inorgánico son corrosivos, presentan absorción a través de la piel y el contacto puede causar irritación dérmica severa. La ingesta de mercurio inorgánico se da a través de sales, por lo general HgCl_2 . La absorción en el tracto gastrointestinal o mediante inhalación va a depender de la sal de mercurio que esté involucrada³⁷. Una vez que Hg^{2+} es absorbido por el tracto digestivo o por los pulmones, este pasa a la sangre y se distribuyen por igual entre el plasma y los eritrocitos, uniéndose a las proteínas plasmáticas y los grupos sulfhidrilos.

La mayor parte del mercurio inorgánico absorbido es depositado en los riñones, hígado, el tracto intestinal, bazo y los testículos³⁸. El 50% de la dosis absorbida puede ser excretada en las heces, y en menor proporción en la orina, sudor y leche materna³⁹. La vida media reportada de mercurio inorgánico en sangre es de aproximadamente de 20 a 60 días⁸.

* **Absorción y excreción del CH_3Hg^+**

La ingesta del CH_3Hg^+ se da principalmente mediante alimentos como el pescado, teniendo una absorción estimada del 95% de la dosis ingerida. Una vez en el organismo el CH_3Hg^+ puede causar daños graves a la salud ya que se moviliza por todo el cuerpo mediante de la sangre. Allí puede transportarse fácilmente a través de

las células debido a que atraviesa las barreras hematoencefálicas y plaquetarias para luego combinarse con la cisteína, el cual es un aminoácido presente en las proteínas⁸.

Debido a su movilidad, el CH_3Hg^+ también puede llegar al cerebro donde se oxida y se acumula provocando daños en el sistema nervioso central, dependiendo del grado de exposición¹³.

Respecto a la excreción del CH_3Hg^+ , se ha descrito que la mayor parte de esta especie se excreta en las heces mediante un proceso llamado “Ciclo Enterohepatico”, el cual consiste en la excreción del CH_3Hg^+ desde el hígado vía bilis, pasando por el tracto gastrointestinal donde una pequeña parte es reabsorbida hacia el plasma y la mayor proporción sigue su eliminación a través de las heces⁸. El CH_3Hg^+ también puede ser excretado en el cabello, en menor proporción por la orina^{8,6} y en proporciones aún menores a través de la leche materna³⁹. La vida media biológica de esta especie es relativamente larga en humanos y oscila entre 70 y 120 días⁸.

Para poblaciones donde se consume principalmente pescado, los niveles de mercurio en las personas pueden sobrepasar los valores establecidos para la ingesta de mercurio semanal tolerable, los cuales son de $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corporal para el mercurio total y de $3,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ cuando se trata de metilmercurio⁹. Según CODEX Alimentarius (Normas internacionales de los alimentos), el nivel permisible de CH_3Hg^+ en pescados pequeños es de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ mientras que en los pescados depredadores es de 1 mg kg^{-1} .

Como se mencionó anteriormente, el CH_3Hg^+ es la especie con mayor efecto tóxico en el ser humano. Mientras que el Hg^{2+} presenta menor grado de toxicidad, ya que se excreta por el organismo en mayor proporción^{13,39}.

5. BIOMARCADORES DE EXPOSICIÓN AL MERCURIO

En general, el diagnóstico de la intoxicación por mercurio depende de la forma de exposición, aguda o crónica, de la clase de mercurio responsable de la intoxicación, de la cantidad absorbida, excretada y de las manifestaciones clínicas. El diagnóstico analítico se basa en la determinación de mercurio en matrices biológicas como orina, cabello y sangre. Cada matriz puede dar información del tipo de exposición y especie química (Hg^0 , Hg^{2+} , CH_3Hg^+) a la cual el paciente estuvo expuesto⁴.

Para determinar los niveles de contaminación mercurial en los humanos generalmente se emplea el monitoreo biológico, el cual consiste en determinar la cantidad de agente absorbido independientemente de su vía de ingreso al organismo. Este monitoreo es una actividad regular y repetitiva con fines preventivos, la cual permite evaluar la intensidad de exposición o riesgo para la salud y se puede llevar a cabo empleando indicadores biológicos o biomarcadores, los cuales son parámetros biológicos que proveen información de la interacción entre el sistema biológico y un agente de tipo químico, biológico o físico, con la cual se evalúa la probabilidad del desarrollo de una enfermedad⁴⁰. Para el caso de la determinación mercurial, los biomarcadores pueden ser cabello, sangre, orina, uñas y leche materna.

Para realizar un monitoreo biológico es importante considerar que:

1. El biomarcador esté presente y con niveles apropiados en algún tejido, excreción o fluido corporal.
2. El tipo de biomarcador sea el más apropiado dado el tipo de exposición o características de la población.
3. La metodología experimental sea la adecuada, es decir, que la muestra sea tomada en el tiempo indicado y que sea representativa.
4. Los resultados puedan ser interpretados matemáticamente y que sean estadísticamente significativos⁴¹.

Tomando en cuenta las consideraciones descritas anteriormente, se debe conocer por ejemplo la información que aporta cada biomarcador. La sangre se emplea para determinar exposiciones recientes al mercurio, ya que en esta matriz el Hg^0 tiene un

tiempo de vida media de 72 horas en donde es oxidado a Hg^{2+} . Cabe destacar, que el contenido de mercurio total en sangre variará dependiendo de la población donde se mida^{5,41}, debido a que existe una relación directa entre las concentraciones de mercurio en la sangre humana y el consumo de pescado contaminado con CH_3Hg^+ . Este biomarcador presenta desventajas, ya que para la recolección de muestra se requiere de una persona especializada en el área, también se necesitan equipos estériles y la muestra necesita estar refrigerada para su traslado.

La determinación de mercurio en la orina refleja el contenido de Hg^{2+} y parte del Hg^0 absorbido, por tanto este biomarcador se emplea tanto para la exposición reciente como para la exposición prolongada, como por ejemplo la exposición ocupacional. La concentración de Hg en orina puede fluctuar en horas, dependiendo del buen funcionamiento de los riñones y de la influencia de las enfermedades urinarias. Dichas variaciones generalmente pueden ser reducidas empleando muestras de orina de 24 horas para tratar de homogeneizar el contenido de mercurio total excretado⁴. Por otra parte, relacionando la concentración de Hg en orina con la concentración de creatinina se obtiene una medida más confiable del contenido de Hg en muestras de este fluido biológico^{41,42}. Es importante resaltar, que la orina contiene bacterias y microorganismo que podrían reducir Hg^{2+} a $\text{Hg}^0_{(g)}$, lo cual ocasionaría una pérdida del analito por vaporización. Por consiguiente la muestra debe permanecer refrigerada y se le puede agregar ácido nítrico (HNO_3) para estabilizar³⁹.

6. CREATININA

La creatinina es un desecho biológico derivado de la degradación de la creatina (ácido orgánico nitrogenado útil para la función muscular) a nivel de las células musculares. Este desecho es normalmente excretado por la orina después de pasar a través de los riñones y su producción diaria es directamente proporcional al contenido de creatinina en el cuerpo, el cual es de aproximadamente 2%. Esto permite que la creatinina sea empleada como parámetro de normalización para estudios de la función renal y niveles de mercurio en orina, de manera que se puedan corregir las fluctuaciones en la concentración de Hg. Sin embargo, la cantidad de creatinina excretada por la orina depende de varios factores importantes como edad, sexo, peso, enfermedades, lesiones, stress emocional y ejercicios rigurosos^{43,44}.

Los resultados de la relación mercurio/creatinina se reportan como microgramos de Hg por gramo de creatinina ($\mu\text{g g}^{-1}$ Ct). Es importante resaltar que para la determinación de creatinina, la muestra de orina no debe contener ningún estabilizante como HNO_3 , ya que estos agentes podrían interferir en el análisis.

Para los casos de especiación, es decir, cuando se desea determinar solo una especie como el CH_3Hg^+ , se pueden emplear biomarcadores como la sangre o el cabello, pero generalmente el cabello indica la exposición al CH_3Hg^+ a largo plazo, ya que durante el crecimiento el cabello emergente acumula y retiene una variedad de metales pesados, entre los cuales se encuentra el Hg. Estos metales son fuertemente enlazados por la abundancia de los grupos sulfidrilos en las proteínas foliculares y muestra una relación relativamente directa con los niveles de mercurio en la sangre⁴⁵. La recolección de muestra se realiza de una manera simple y no invasiva, proporcionando un método preciso y confiable para medir los niveles de CH_3Hg^+ .

Las organizaciones ambientales y entes gubernamentales de cada país poseen estándares con respecto a los valores máximos permisibles de Hg en matrices

biológicas. En la Tabla 3 se exponen los valores de concentración de Hg total en personas expuestas y no expuestas a este metal, según algunas organizaciones.

Tabla 3. Límites biológicos de exposición para mercurio total⁵.

Organización	Matriz	Expuesto	No Expuesto
Organización Internacional de Seguridad Química	Orina	-	< 5 µg g ⁻¹ Ct
OMS⁴⁶	Orina	50 µg g ⁻¹ Ct 50 µg L ⁻¹	- 5 µg L ⁻¹
ACGIH⁴⁷	Orina	35 µg g ⁻¹ Ct 50 µg L ⁻¹	-
EPA	Cabello	1 µg g ⁻¹	-
ONUDI	Orina	-	5 µg g ⁻¹ Ct
CTQ	Sangre Orina	20 µg L ⁻¹ 50 µg L ⁻¹	-
Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela	Orina Sangre	35 µg g ⁻¹ Ct 10 µg L ⁻¹	5 µg g ⁻¹ Ct

OMS, Organización Mundial de la Salud

ACGIH siglas en inglés, Conferencia Americana de Higienistas Industriales.

ONUDI Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial

CTQ Centro Toxicológico de Quebec

Expuesto, persona que por el ámbito laboral o vida cotidiana tiene contacto con mercurio en cualquiera de sus formas química.

No Expuesto, persona que no tiene contacto con mercurio en su ámbito laboral o vida cotidiana.

7. MANIFESTACIONES CLÍNICAS

* Intoxicación aguda

Es una exposición breve a un agente tóxico, que cuando se trata del vapor de mercurio metálico presenta un cuadro clínico de debilidad, escalofríos, sabor metálico, náuseas, vómitos, diarrea, tos y opresión torácica, síntomas que pueden durar pocas horas. Mientras que para el Hg²⁺ precipita proteínas de las mucosas y da un aspecto ceniciento a la boca, faringe e intestino, con dolor intenso y vómitos por el efecto corrosivo sobre la mucosa del estómago, que produce shock y muerte. La

recuperación se produce sólo con un tratamiento rápido. Para los derivados orgánicos no suelen producir intoxicaciones agudas⁴⁸.

* **Intoxicación crónica**

Es cuando una persona sufre una exposición prologada a un agente tóxico. En el caso de vapor de mercurio metálico puede producir efectos neurológicos y el llamado síndrome vegetativo asténico, efectos irreversibles como: pulso lábil, taquicardia, gingivitis, temblores, irritabilidad, pérdida de memoria y salivación intensa. Para el Hg^{2+} se presenta un cuadro clínico de fuerte sabor metálico, estomatitis, gingivitis, aflojamiento de dientes, aliento fétido, así como una toxicidad renal grave por necrosis tubular renal. Esta enfermedad es llamada rosa o acrodinia y consiste en una reacción de hipersensibilidad con eritema en extremidades tórax y cara, fotofobia, taquicardia y diarrea. Esto puede ser transitorio y presentan una buena recuperación. Mientras que para los derivados orgánicos producen una reducción del campo visual, dificultad auditiva, ataxia, parálisis y muerte. Los efectos dependen de la dosis, debido a la biomagnificación del metal. También produce efectos teratógenos causando retardo mental y deficiencias neuromusculares⁴⁸.

8. CONVENIO DE MINAMATA SOBRE EL MERCURIO

A finales de 1953 en Japón, a orillas de la bahía Minamata, los pescadores y sus familiares fueron azotados por una misteriosa enfermedad neurológica nombrada “enfermedad de Minamata”. El origen de esta enfermedad era una incógnita hasta que las aves y los gatos comenzaron a presentar la misma sintomatología, y fue en ese momento que se comenzaron a realizar estudios en el agua y peces para determinar su contaminación. Dichos estudios revelaron que la fuente de contaminación era una fábrica de plástico, la cual descargaba a los cuerpos de agua cantidades industriales de metilmercurio¹³. Por ende, el medio acuático presentaba una alta concentración de esta especie mercurial, la cual fue bioacumulándose y biomagnificándose en la cadena trófica pasando por los peces hasta llegar a las aves acuáticas, gatos y

población autóctona, ya que todos consumían peces de la bahía⁴. Algunos de los síntomas que presentaban las personas contaminadas eran pérdida de sensibilidad y entumecimiento en sus manos y pies. No podían correr ni caminar sin trastabillar y tenían dificultades para ver, oír y tragar⁷. Esta enfermedad dejó a 46 personas muertas entre los cuales el 50% eran adultos, 33% eran niños, 12% eran fetos⁴⁹ y muchos sobrevivientes quedaron paralizados de por vida.

La enfermedad de Minamata causó tanto revuelo a nivel mundial que después de muchos años de diálogos y conferencias sobre el tema del mercurio en enero de 2013, el Comité Intergubernamental de Negociaciones acordó el texto del Convenio de Minamata sobre el mercurio, nombre creado en honor a dicha enfermedad. Este Convenio fue aprobado en la Conferencia de Plenipotenciarios el 10 de octubre de 2013³.

El Convenio de Minamata tiene por objetivo proteger la salud humana y el medio ambiente de las emisiones y liberaciones antropogénicas de mercurio, planteando unas series de medidas sobre el control de productos con mercurio añadido y los procesos de fabricación en los que se utiliza mercurio o compuestos de mercurio. Además, se fiscaliza también la extracción de oro artesanal y en pequeña escala. La visión de este convenio es la reducción generalizada de los niveles de mercurio en el ambiente, pero de manera flexible y teniendo presentes los planes de desarrollo de cada país. Igualmente hay medidas que tienen por objeto el almacenamiento provisional ambientalmente racional del mercurio, así como los desechos de mercurio y los sitios contaminados³. Una gran cantidad de países firmaron este convenio entre los cuales se encuentra Venezuela, de esta manera todos ellos pueden cumplir lineamientos unificados que realizaría una mejora a nivel mundial.

9. DESECHOS HOSPITALARIOS

En los hospitales se emplean una gran cantidad de equipos e instrumentos médicos, no médicos y sustancias químicas que contienen mercurio y pueden contribuir con las emisiones de mercurio al ambiente y afectar la salud del personal hospitalario, a continuación se presenta un listado de los mismos⁵⁰.

1. Termómetros

- Termómetros para medir la temperatura corporal
- Termómetros de Clerget para la prueba del azúcar
- Termómetros de sistemas de frío y calor
- Termómetros de incubadoras y de baños de agua
- Termómetros de mínimo y máximo
- Termómetros de la prueba del líquido en cristal (armado).

2. Esfigmomanómetros.

3. Tubos o sondas gastrointestinales

- Tubos o sonda de Cantor
- Dilatadores esofágicos (Bougie)
- Tubos o sondas de alimentación
- Tubos de Miller-Abbott.

4. Amalgamas dentales.

5. Pilas o baterías en aparatos uso médicos

- Alarmas
- Analizadores de sangre
- Desfibriladores
- Audífonos

- Contadores
- Monitores
- Marcapasos
- Bombas
- Balanzas
- Transmisores de telemetría
- Ultrasonido
- Ventiladores.

6. Pilas o baterías en aparatos no médicos.

7. Lámparas

- Fluorescente
- Germicida
- Sodio de alta presión, vapor de mercurio
- Ultravioleta.

8. Termostatos (no digitales).

9. Termostatos de sondas de equipos eléctricos.

10. Indicadores de presión

- Barómetros
- Manómetros
- Vacuómetros.

11. Productos químicos y farmacéuticos que pueden contener trazas de mercurio como contaminante o como agregado

- Soluciones para lentes de contacto y otros productos oftálmicos que contengan timerosal o nitrato de fenilmercurio

- Diuréticos con mersalil y sales de mercurio
- Kits para la prueba temprana de embarazo conteniendo preservativos de mercurio
- Solución acuosa de merbromin
- Atomizador nasal con timerosal, acetato de fenilmercurio o nitrato de fenilmercurio
- Vacunas con timerosal (principalmente en vacunas de hemophilus, hepatitis, rabia, tétanos, influenza, difteria y pertusis)
- Limpiadores y desengrasantes con soda cáustica o cloro contaminados con mercurio
- Ácido acético
- Kits de análisis de anticuerpos
- Antígenos
- Antisueros
- Soluciones buffer
- Kits de calibración
- Calibradores
- Diluyentes
- Kits para enzimas de inmuno-ensayo
- Rastreadores enzimáticos
- Etanol
- Enzimas de extracción
- Fijadores (B5, Zenker)
- Reactivos hematológicos
- Hormonas
- Reactivos para inmuno - electroforesis
- Kits de control negativos
- Kits de control positivo
- Hidróxido de potasio
- Suero de conejo

- Bacteria Shigella
- Hipoclorito de sodio.

Como es posible apreciar en el listado anterior, los centros de salud poseen una amplia variedad de fuentes de mercurio, lo cual ha alertado a las autoridades nacionales e internacionales y fomentado la realización de nuevas políticas para la minimización del daño a la salud y al ambiente provocado por las emisiones de mercurio¹⁸. En las Tablas 4 y 5 se presentan las cantidades intrínsecas de mercurio en algunos equipos médicos y no médicos.

Tabla 4. Contenido de mercurio en dispositivos médicos.

Instrumentos médicos	Cantidad de Hg aproximada (g)
Termómetros	0,5-3,0
Esfigmomanómetros	110-200
Dilatadores esofágicos	Un tubo puede contener 1,4
Sonda de cantor	54-136

Tabla 5. Mercurio en productos del edificio.

Producto	Cantidad de Hg aproximada
Tubos de lámparas fluorescentes	10-50 mg por tubo
Termostatos	3 g por interruptor

Algunas normas y estatutos definen como desechos hospitalarios o médicos a todos aquellos desechos generados en hospitales, clínicas, consultorios médicos y dentales, hogares para ancianos, clínicas y hospitales veterinarios y laboratorios médicos¹⁹. En Venezuela, se clasifican según el Decreto 2.218 como desechos comunes (Tipo A), potencialmente peligrosos (Tipo B), infecciosos (Tipo C), orgánicos o biológicos (Tipo D) y especiales (Tipo E)⁵¹.

Las emisiones de mercurio derivadas de los desechos médicos tienen su origen fundamental en los equipos o instrumentos desechados. Estos equipos están clasificados como desechos especiales (Tipo E), los cuales se definen en el artículo 5

del Decreto 2.218 como “aquellos productos y residuos farmacéuticos o químicos, material radioactivo y líquidos inflamables, así como cualquier otro catalogado como peligroso, no comprendido entre los grupos anteriores”. El manejo de este tipo de desecho se hará por separado y se regirá por lo establecido en las “Normas para el Control de la Generación y Manejo de Desechos Peligrosos”, contenidas en el Decreto 2.211.

Algunas normas sugieren que los desechos peligrosos de mercurio sean almacenados por separado. Antes de su disposición final, se pueden almacenar temporalmente en un depósito de desechos peligrosos fuera de la institución. Si no hay instalaciones para el almacenamiento de desechos peligrosos en la zona, los desechos de mercurio pueden almacenarse en una instalación local *in situ*. Sin embargo, lo ideal es que el mercurio sólo se almacene allí por un período corto hasta que se pueda transportar a una instalación de reciclado de mercurio o a una instalación segura de almacenamiento en gran escala¹.

Por otra parte, ciertos desechos hospitalarios se incineran como parte del sistema de tratamiento y eliminación. Es importante señalar que no deberían incinerarse los desechos que tienen una alta concentración de mercurio, sino que preferiblemente sean clasificados y tratados por separado. Sin embargo, cuando no hay otra alternativa que la incineración, es necesario implantar mecanismos de control de emisiones ya que la incineración puede ser una fuente importante de emisiones de mercurio⁵².

Según la US EPA (2004)¹⁹, los desechos médicos tienen hasta 50 veces más mercurio que los desechos municipales en Estados Unidos y la cantidad de mercurio emitido por los incineradores de desechos médicos generan más de 60 veces la cantidad correspondiente a los incineradores de desechos patológicos¹⁹.

10. EXPOSICIÓN OCUPACIONAL

La exposición ocupacional o laboral representa el riesgo al que está expuesto un trabajador al contacto con un agente químico, físico o biológico potencialmente nocivo para la salud. Cada industria genera un riesgo para sus trabajadores, el cual se trata de minimizar aplicando las medidas de seguridad descritas para la actividad en específico que realice cada trabajador.

En la antigüedad, no se conocía el término de exposición ocupacional, no fue sino hasta inicios del siglo XX que Alice Hamilton comenzó a estudiar el ambiente laboral, observando y analizando cómo se podían modificar las actividades del personal para proteger la salud de cada uno de ellos⁵³. Debido a sus investigaciones, Hamilton se convirtió en pionera de la salud laboral en los Estados Unidos.

Sin embargo, la exposición ocupacional se presenta desde hace muchos años atrás. En el siglo XVI uno de los casos de exposición ocupacional más relevante se presentó en una fábrica de sombreros ubicada en Inglaterra, donde se usaba nitrato de mercurio (HgNO_3) para ablandar los tejidos empleados en la elaboración de sombreros. Estos trabajadores presentaron síntomas neurológicos tales como irritabilidad, timidez, depresión, temblores y dificultad en el habla. Este acontecimiento tuvo tanto auge en su momento que el comportamiento de las personas intoxicadas con este compuesto fue inspiración para el personaje del Sombrero Loco de Alicia en el país de las Maravillas⁷.

Para garantizar el bienestar del trabajador, el campo de la salud laboral y las autoridades de cada país establecen los Límites de Exposición Ocupacional (LEO) los cuales son los límites máximos permisibles para una clase específica de sustancia en el aire del puesto de trabajo. Los límites de exposición medios varían desde las 8 horas (TWA) hasta los 15 minutos (STEL Limite de exposición a corto plazo). En la Tabla 6 se presentan los LEO del mercurio total según diferentes organizaciones.

Tabla 6. Límites de exposición ocupacional al mercurio total en aire.

Organización	Tipo de exposición	[Hg] ($\mu\text{g m}^{-3}$)
OSHA ⁴⁶	Límite de exposición permisible (PEL)	100,0
NIOSH ⁴⁶	Límite de exposición recomendable (REL)	50,0
OMS y ACGIH ⁴⁶	Valor promedio en el tiempo (TWA)	25,0

OSHA por sus siglas en inglés, Administración de Seguridad y Salud Ocupacional.

ACGIH por sus siglas en inglés, Conferencia Americana de Higienistas Industriales.

NIOSH por sus siglas en inglés, Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional.

[Hg], Concentración del mercurio total.

* Exposición ocupacional en odontólogos

Los odontólogos y su personal trabajan con mercurio metálico para la elaboración de amalgamas dentales, las cuales se emplean para recuperación y restructuración de los dientes. La liberación de los vapores de mercurio elemental al ambiente de trabajo puede generar que se presenten altos niveles de mercurio en el personal que labora en estos recintos de salud. La exposición prolongada a estos vapores podría presentar graves daños a la salud del personal. Sin embargo, esta exposición puede ser controlada con la debida manipulación del mercurio y sus desechos. También puede monitorearse mediante la determinación de mercurio en sangre, orina o cabello del personal empleando diferentes técnicas analíticas.

Arrázola⁵⁴ en el 2001 realizó una investigación con el fin de determinar los niveles de mercurio en el aire de consultorios y clínicas odontológicas de la ciudad de Cartagena, Colombia. Para tal fin, realizó análisis de los vapores de Hg en el ambiente laboral, escupidera y mesón de trabajo de 64 consultorios clínicos mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. El periodo de recolección de muestras fue de seis meses, comprendido entre noviembre de 2010 y abril de 2011.

Las muestras fueron recolectadas en 64 consultorios, de los cuales 49 de ellos se encontraban sin pacientes en el momento del muestreo. Los resultados de las muestras de aire ambiental de 24 consultorios (49%) presentaron niveles de Hg por debajo de $0,30 \mu\text{g m}^{-3}$ (vapor de referencia de la US EPA), con un promedio de

contenido mercurial de $0,13 \pm 0,02 \mu\text{g m}^{-3}$. Sin embargo, en los 25 consultorios restantes (51%) las concentraciones de vapores de Hg estuvieron por encima de los $0,30 \mu\text{g m}^{-3}$, con un promedio estadístico de $2,206 \pm 0,175 \mu\text{g m}^{-3}$, valor sumamente elevado con respecto a lo establecido por la US EPA.

Por otra parte, el análisis de las muestras recolectadas de las escupideras de los consultorios sin pacientes, arrojó que de los 49 consultorios muestreados, 20 de ellos (41%) presentaron niveles de Hg por debajo de $0,30 \mu\text{g m}^{-3}$, correspondiéndole un promedio de $0,154 \pm 0,016 \mu\text{g m}^{-3}$, mientras que en los 29 consultorios (59%) restantes los niveles de los vapores de Hg fueron por encima de $0,30 \mu\text{g m}^{-3}$ con un promedio estadístico de $4,435 \pm 0,989 \mu\text{g m}^{-3}$.

En las muestras recolectadas en los mesones de trabajo (donde se coloca el instrumental), de 49 consultorios sin la presencia de paciente; se encontraron que 24 consultorios (49%) presentaron niveles de Hg menores a lo establecido por la US EPA con un promedio aritmético de contaminación de $0,138 \pm 0,074 \mu\text{g m}^{-3}$. Sin embargo, los 25 consultorios (51%) restantes presentaron un valor promedio $2,116 \pm 0,001 \mu\text{g m}^{-3}$, el cual supera el valor establecido por la US EPA.

Debido a los resultados obtenidos en los consultorios sin pacientes al momento del muestreo, los autores concluyeron que existe presencia de contaminación mercurial en las áreas de trabajo, la cual proviene de los residuos de amalgamas dentales.

Por otro lado, se encuentran los 15 consultorios con pacientes al momento del muestreo. Los resultados obtenidos para los 3 sitios de muestreo aire ambiental, mesón de trabajo y escupideros en los 15 consultorios (100%) fueron $32,837 \pm 0,003 \mu\text{g m}^{-3}$, $11,394 \pm 0,014 \mu\text{g m}^{-3}$ y $21,088 \pm 0,005 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, estos niveles de Hg superan el valor máximo establecido por la US EPA. Debido a esto los autores concluyeron que los procedimientos para la colocación o extracción de amalgamas dentales liberan altas cantidades de Hg al sitio de trabajo, exponiendo al personal y a los pacientes a niveles tóxicos de Hg.

* **Exposición ocupacional hospitalaria**

El personal del área de salud está rodeado de elementos generadores de contaminación mercurial, por lo cual el riesgo de intoxicación es alto ya que pueden exponerse al mercurio elemental cuando se rompen dispositivos médicos con contenido mercurial, también cuando el mercurio se derrama o se evapora mientras se están llenando sondas Cantor u otros dispositivos. Algo tan sencillo como la ruptura de un termómetro o esfigmomanómetro genera niveles altos de mercurio en el ambiente laboral, los cuales pueden ocasionar la intoxicación del personal que dependiendo de la frecuencia de exposición causa daños a la salud reversibles o permanentes¹⁹.

Wongsoonthornchai y col⁵⁵., aplicaron un modelo matemático dependiente del tiempo para comprender los flujos de mercurio a través de los dos productos de salud de interés, termómetros y esfigmomanómetros entre los años de 1962 y 2013 en los hospitales de Tailandia. La simulación demostró que la suma de los flujos de desechos y emisiones de mercurio al aire y agua de los termómetros es 3 veces mayor que la de los esfigmomanómetros. Los termómetros después de su vida útil pueden liberar el 50% de su contenido mercurial al aire, el 40% al agua y el resto al suelo. En el periodo evaluado alrededor de 24000 kg de mercurio procedentes de termómetros terminaron como residuos peligrosos, generando emisiones de mercurio de aproximadamente 5400 kg al aire y 1100 kg al agua. Es decir, que aproximadamente 110 kg de mercurio al año fueron liberados al aire. La emisión de mercurio producida por estos instrumentos puede explicar los niveles de mercurio encontrados en la orina del personal hospitalario.

Ciertas organizaciones internacionales notaron que el riesgo de exposición ocupacional a nivel hospitalario es grande debido a que la ruptura de un instrumento que contenga mercurio, ocasiona la vaporización del mismo y expone a los trabajadores de la salud, a los pacientes e incluso el entorno alrededor del centro de salud¹. Por ello, la red internacional de Salud Sin Daño junto con la OMS, crearon

iniciativas mundiales para conseguir la eliminación de los termómetros y esfigmomanómetros a base de mercurio, de manera que sean sustituidos por alternativas de alta precisión, económicamente viables hacia el año 2020. Existen regulaciones internacionales donde exhortan a la sustitución de estos instrumentos. Sin embargo, muchos países no pueden cumplir estas regulaciones por diversas razones, para ello existen guías y normas del buen manejo de los instrumentos antes, durante y después de su vida útil. A su vez, se debe realizar el monitoreo de la exposición ocupacional del personal mediante análisis químico para la determinación de mercurio en orina, cabello o sangre, siendo el de orina más específico para el tipo de especie química (generalmente vapor de mercurio metálico) que se encuentra en el ambiente laboral.

11. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE MERCURIO

La determinación de mercurio tanto en muestras ambientales como en muestras biológicas permite el monitoreo de exposición ambiental u ocupacional dependiendo del caso. Existen dos métodos analíticos para la determinación de mercurio, electroquímicos y espectroscópicos, ambos poseen diversas técnicas que varían según la necesidad del análisis.

Usualmente se determina mercurio total, sin embargo existen métodos que permiten determinar al mercurio en sus diferentes formas químicas, a estos se les llama especiación⁵⁶. Cuando se requiere determinar mercurio total, se reduce todo el mercurio presente a su forma elemental aplicando reactivos específicos. Por otra parte, hay que considerar que este elemento es relativamente volátil, por lo tanto, la muestra debe ser tratada con mucho cuidado ya que el mercurio se pierde fácilmente durante su preparación y análisis. Para solucionar estas complicaciones (reducción y volatilización), han sido desarrollados varios métodos para determinar las cantidades trazas del mercurio en muestras biológicas y ambientales, aún en medios complejos.

Muchas investigaciones han estado enfocadas a determinar los niveles del mercurio en la sangre, la orina, los tejidos y el cabello de seres humanos y de animales. Los métodos que se han utilizado son colorimétricos empleado el reactivo ditizona, la Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) sin llama, de Fluorescencia Atómica (EFA), con Horno de Grafito (EAA-HG) y Espectrometría de Masas (EM). También están los análisis por activación de neutrón (AAN) y los métodos electroquímicos como la voltamperometría de redisolución anódica (ASV).

Entre los diferentes procedimientos físicos y químicos, que deben aplicarse a la muestra previos a la determinación de mercurio, dependiendo del tipo de matriz con que se trabaje y el método utilizado, se encuentra la descomposición cuando se utilizan algunos ácidos inorgánicos concentrados, tales como el clorhídrico (HCl), nítrico (HNO₃) y el sulfúrico (H₂SO₄), con el fin de digerir el material orgánico y solubilizar el mercurio en la fase acuosa. Para la digestión del cabello también se pueden utilizar bases fuertes (KOH, NaOH), oxidantes (H₂O₂, KMnO₄, K₂S₂O₈), radiación de microondas y temperaturas elevadas⁵⁷. Otro de los procedimientos empleados es la separación del metal, la cual puede realizarse por diferentes procesos, tales como la volatilización del mercurio, la precipitación de metales, la extracción del mercurio y la absorción, por medio de técnicas cromatográficas y de intercambio iónico⁵⁸.

* **Métodos electroquímicos**

La mayoría de los métodos electroquímicos empleados para la determinación de mercurio se basan en la preconcentración de mercurio en electrodos de trabajo y una posterior extracción mediante volumetría de redisolución anódica, estos métodos son una buena alternativa en términos de simplicidad y costos de análisis⁵⁹.

Los electrodos generalmente empleados en estas técnicas son de carbono u oro. Los electrodos de oro presentan alta afinidad con el mercurio, mejorando así los efectos de la preconcentración pero dificulta la remoción completa del mercurio. Mientras que,

los de carbono desnudo son de bajo costo pero poseen una baja reactividad química. Debido a esto se han realizados modificaciones para mejorar la eficacia de dichos electrodos como Hassan y col⁶⁰, quienes realizaron la modificación de los electrodos de pasta de carbono usando corona de éter y nanotubos de carbono con múltiples paredes. Una vez que se realizaron las pruebas necesarias para optimizar la sensibilidad y selectividad, con límite de detección de $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ aplicaron el método para la determinación de mercurio en sangre, orina y agua de grifo. El desarrollo de este método ofrece una alternativa sensible y selectiva para la determinación de Hg^{2+} en muestras biológicas y ambientales.

* **Métodos espectroscópicos**

Las técnicas espectroscópicas son las más empleadas para la determinación de mercurio y creatinina. Existe un gran número de técnicas espectroscópicas, las cuales pueden ser seleccionadas de acuerdo a las características de la muestra, requerimiento de límite de detección y costo para la elaboración del proyecto investigativo. Algunas de las técnicas empleadas para la determinación de mercurio son: Espectroscopia de Absorción Molecular Ultravioleta/Visible, Espectroscopia de Absorción Atómica con generación de Vapor Frío, Espectroscopia de Absorción Atómica con Horno de Grafito, Espectroscopia Fluorescencia Atómica con generación de Vapor Frío, Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado, Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado y Espectrometría de absorción atómica con descomposición térmica y amalgamado.

A continuación, se describe brevemente algunas de las técnicas más utilizadas para la determinación mercurio y de creatinina en orina.

✦ Espectroscopia de Absorción Molecular Ultravioleta/Visible (Espectrofotometría UV-Visible)

Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación electromagnética ultravioleta y visible que presenta una o varias especies moleculares. En esta técnica se mide la absorbancia (A) o Transmitancia (T) de las disoluciones, las cuales son la medida de la absorción de una sustancia que se encuentra en una cubeta que tiene un camino óptico b cm, como se observa en la Figura 2. La concentración (c) de un analito absorbente y el camino óptico son directamente proporcional a la absorbancia, tal como se representa en la siguiente ecuación, la cual viene dada de la Ley de Beer^{61,62}.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (\text{Ec. 5})$$

ϵ = coeficiente de extinción molar.

P_0 = haz incidente

P = haz emergente

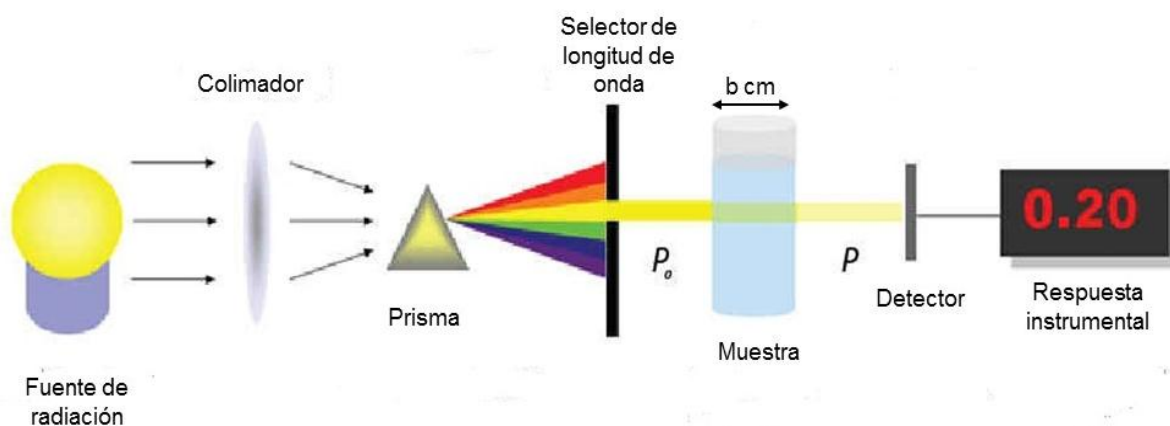


Figura 2. Esquema del funcionamiento del espectrofotómetro de UV-Visible.

Esta técnica es comúnmente empleada para la determinación de creatinina en orina, parámetro que es relacionado con el contenido de metales pesados excretado por la

orina. Como lo expresa Matos⁵ al investigar los niveles del contenido de mercurio por creatinina en niños de la población del Callao, estado Bolívar, Venezuela.

Matos⁵ realizó la determinación del contenido de mercurio empleando EAA-VF (técnica que se definirá más adelante), mientras que la determinación de creatinina la realizó por Espectrofotometría UV-Visible empleando el método de Jaffé Modificado tanto para la realización de la curva de calibración como para la determinación de creatinina. Posterior a la determinación, el autor relacionó el contenido de mercurio con el de creatinina mediante la siguiente ecuación.

$$\mu g Hg g Ct^{-1} = \frac{\mu g Hg L^{-1} orina}{g Ct L^{-1} orina} \quad (Ec. 6)$$

El autor obtuvo valores de límite de detección (LD) y de cuantificación (LC) de 0,26 mg L⁻¹ y 0,30 mg L⁻¹ Ct respectivamente, los cuales fueron cercanos entre sí debido a que la curva de calibración tiene una pendiente que tiende a cero, por lo tanto no es posible diferenciar valores a baja concentraciones.

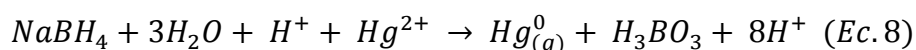
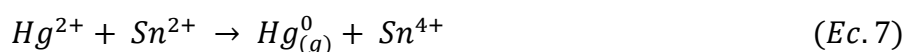
El número de niños muestreados fue de 78 infantes, lo cual representa alrededor del 5% de la población de niños escolarizados en edades comprendidas entre 5 y 13 años, pertenecientes a 4 instituciones distribuidos en 8 infantes de la institución José Méndez, 26 infantes de la institución Alfredo Machado, 40 infantes de la institución Nicolás Farreras y 4 infantes de la institución Barrio Obrero.

El valor medio de la relación contenido de Hg por gramo de Creatinina fue de 1,86 $\mu g g^{-1} Ct$, con un rango de (0,08-90,80) $\mu g g^{-1} Ct$, este valor de mediana no superó los 5 $\mu g g^{-1} Ct$ valor de referencia de la república bolivariana de Venezuela del año 1999.

De la población general muestreada, Matos encontró que el contenido de HgT en el 69% de los niños están por debajo del límite referencia, mientras que un 31% exceden este valor.

✦ Espectroscopia de Absorción Atómica con generación de Vapor Frío (EAA-VF)

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la absorción de la radiación de una longitud de onda específica para cada átomo, dicha radiación excita a los electrones de valencia del átomo, pasando de estado fundamental a uno de mayor energía. La radiación absorbida es proporcional a la concentración del analito según lo describe la ley de Beer. Para la determinación de mercurio la espectroscopia de absorción atómica se emplea acoplada con dispositivos de atomización que permitan la transformación química del mercurio. En este caso, el generador de vapor frío es un equipo que promueve la reducción del mercurio a partir del cloruro de estaño (SnCl_2) o borohidruro de sodio (NaBH_4), garantizando que todo el mercurio en la muestra se encuentre como vapor de mercurio metálico, el cual es arrastrado por un gas inerte a través de una celda de cuarzo donde es irradiado por un haz de luz con una longitud de onda de 254 nm, excitando los electrones que son a su vez detectados por el espectrómetro de absorción atómica⁶³, como se puede en la Figura 3. La reducción que ocurre en el sistema viene dada por las siguientes ecuaciones.



Sin embargo, este método consume tiempo y es complicado debido a la posibilidad de pérdidas por volatilización o digestión incompleta, así como la contaminación de la muestra⁶⁴.

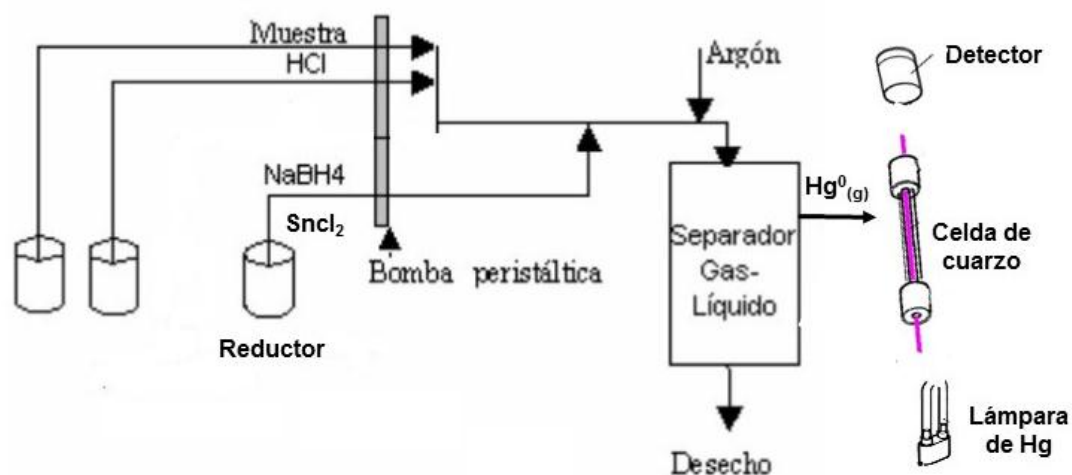


Figura 3. Esquema del funcionamiento del EAA-VF.

✦ Espectroscopia de Fluorescencia Atómica con Vapor Frío (EFA-VF)

A diferencia de la absorción atómica, la fluorescencia es un proceso de emisión, en donde los átomos se excitan mediante la absorción de radiación generalmente del espectro ultravioleta. La emisión radiante se produce cuando las especies excitadas regresan al estado fundamental. La lámpara de baja presión de mercurio está ubicada de manera perpendicular al resto del sistema óptico como se puede ver en Figura 4, de manera de garantizar que la única radiación captada sea la emitida por la muestra⁶². Todo este proceso se da posterior a la reducción realizada por el generador de vapor frío de mercurio.

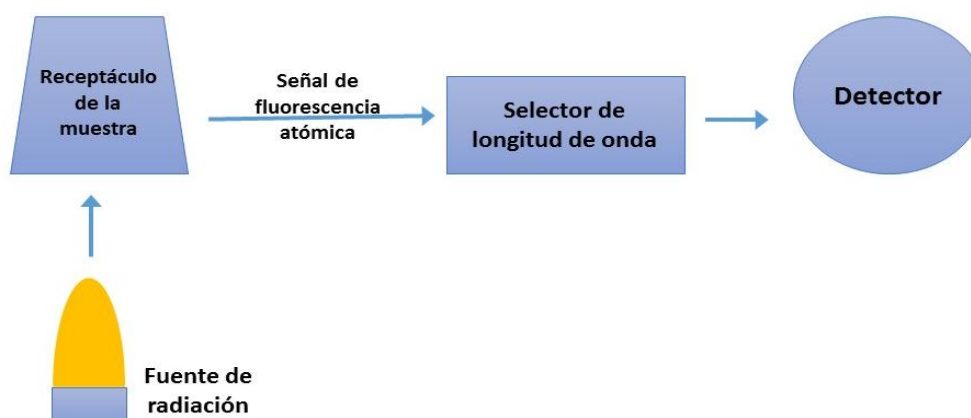


Figura 4. Disposición instrumental del EFA-VF.

Sequera⁴² realizó una investigación la comunidad del Callao que consistía en la determinación de mercurio en sangre de 112 niños entre los 3 y 13 años de edad empleando la técnica de EFA-VF. Para realizar la validación del método emplearon un estándar de sangre humana liofilizada de Seronorm TM Trace Elements Whole Blood L- 2 y los LD y LC fueron 0,10 y 0,35 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente.

Los resultados obtenidos por Sequera⁴² fueron variados y oscilaron entre 0,15-27 $\mu\text{g L}^{-1}$, de los cuales el 28% de la población muestreada presentó valores superiores a los límites tolerables según la US EPA que es de 5,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ según el Departamento de Toxicología del Hospital Dr. Leopoldo Manrique Terrero, Caracas. El autor concluyó que los altos niveles de Hg presente en este grupo de la población infantil estaban relacionados con la minería artesanal aurífera debido a la ubicación de sus viviendas, escuelas o profesión de los padres.

✦ **Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES)**

Es una técnica ampliamente empleada para la determinación de metales a niveles trazas debido a su alta sensibilidad, selectividad y pocas interferencias. La principal diferencia entre EFA e ICP es la fuente de radiación, ya que el ICP posee un plasma de argón el cual provee energía suficiente para atomizar y excitar a la muestra.

En el análisis por ICP-OES, la muestra líquida previamente tratada debe ser nebulizada para posteriormente ingresar al plasma y ser excitada por las altas temperaturas. Luego, a través de sistema óptico se capta la radiación emitida por los átomos de la muestra y finalmente el sistema de detección registra la medida de cada átomo por separado. En la Figura 5 se muestra el esquema de un ICP-OES.

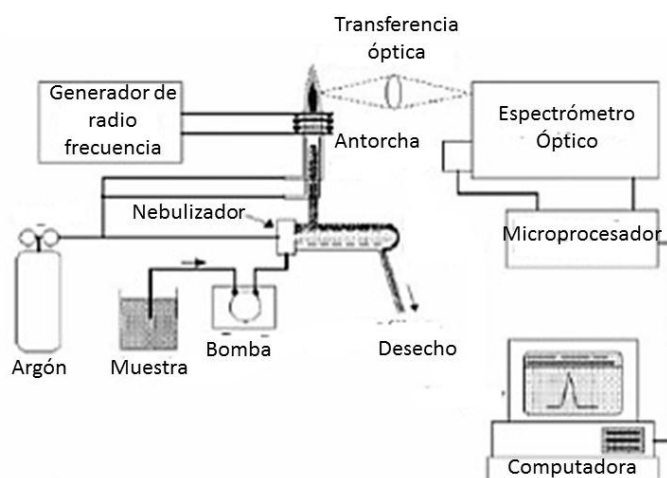


Figura 5. Esquema del ICP-OES.

Sin embargo, la técnica de ICP-OES no es la más empleada para la determinación de mercurio debido a que las líneas de emisión de este metal son relativamente débiles y por tanto la determinación es poco sensible. Adicionalmente, el mercurio produce un efecto memoria que dificulta la determinación efectiva de dicho elemento. Para mejorar esto, el ICP se emplea acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS) y este acoplamiento es ampliamente utilizado por su alta sensibilidad, corto tiempo de análisis y cantidad de muestra. También es capaz de realizar lecturas multielementales y multiisótopos, lo cual permite la especiación de metales.

Investigaciones actuales, se han centrado en los acoplamientos con sistemas de análisis en continuo que permitan reducir las interferencias mediante procesos de limpieza y disminuir los límites de detección con métodos de preconcentración⁶⁵.

Todas estas técnicas son sensibles y precisas pero necesitan de un largo proceso de preparación de muestra que por ejemplo, involucra la digestión ácida de la muestra o la reducción del mercurio, y esto se traduce en largos tiempos de análisis.

Castaño y col⁶⁶., investigaron el contenido de mercurio, plomo y cadmio en orina de 170 individuos de la población de Madrid empleando un ICP-MS, de la población

muestreada donde el 79% eran mujeres y 21% hombres. Para la cuantificación del Hg emplearon como patrón interno estándares de Hg entre 0-10 $\mu\text{g L}^{-1}$ y para evitar el efecto memoria utilizaron 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de oro. La validación del método fue realizada empleando como material certificado Lyphochek® Urine Metals Control obteniendo un LC de 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Los autores obtuvieron como media un contenido de mercurio total de 1,23 $\mu\text{g g}^{-1}$ este valor es más alto que los reportados para la población general de Estados Unidos y Alemania. Sin embargo, este resultado es similar a lo reportado por estudios previos realizados en Andalucía, donde el contenido de Hg en orina osciló entre 0,62 - 2,86 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estos resultados fueron parte de un estudio biomonitoring que se realiza desde el 2007 en España para determinar los niveles referenciales de la población española y la influencia del consumo de pescado y amalgamas dentales de los mismos.

✦ **Espectroscopia de Absorción Atómica con Descomposición Térmica y Amalgamado (TDA-AAS)**

Es una técnica que se emplea para el análisis directo de mercurio total, en pocos pasos preparatorios, tiempo de análisis y sin riesgo de contaminación de la muestra. Esta técnica está siendo ampliamente utilizada debido a su capacidad para analizar matrices tanto líquidas como sólidas de manera efectiva y sin tratamiento previo, obteniendo bajos límites de detección y reducción del tiempo de análisis. El análisis implica descomposición térmica seguida de amalgamación con oro y detección con EAA⁶⁷.

La técnica TDA-AAS reduce el tiempo de análisis debido a que las muestras no necesitan pretratamiento para la reducción de mercurio o destrucción de matriz. En este trabajo se empleó un equipo Analizador Directo de Mercurio (DMA-80) *Milestone*, Italia, el cual se fundamenta en esta técnica para la realización de los análisis. Donde la muestra original se pesa directamente en cubetas especiales para este equipo, las cuales pueden ser de cuarzo que se emplea para muestras líquidas o de níquel para

muestras sólidas. Como podemos ver en la Figura 6, cada muestra pasa al horno de secado y descomposición donde son calcinadas a 650 °C, los vapores de mercurio generados son arrastrados por una corriente de oxígeno de ultra alta pureza (UAP) hacia un horno catalizador mientras que los halógenos y otras especies que pueden interferir con el análisis son atrapados en el tubo catalizador. El vapor de mercurio metálico es retenido y preconcentrado en el amalgamador con oro por un periodo corto de tiempo. Posteriormente, el amalgamador es calentado rápidamente a 850 °C liberando los vapores de mercurio hacia el sistema de detección EAA, el cual está compuesto por tres celdas donde la detección se lleva a cabo a una longitud de onda de 253,7 nm. Concluido el análisis el software permite ver los resultados en las unidades más idóneas para e tipo de análisis.

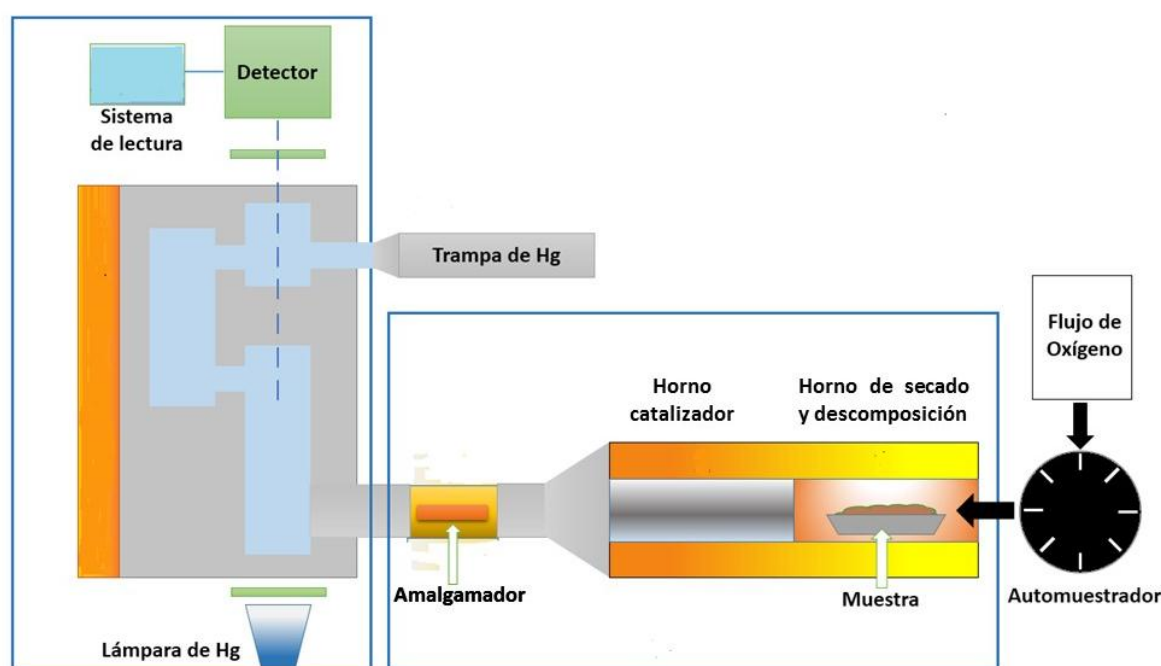


Figura 6. Diagrama de DMA-80 Tricelda Milestone.

Bolaños y col⁶⁸., validaron el método para la determinación de mercurio en muestras de sedimentos y tejidos biológicos utilizando un DMA-80. Los autores evaluaron los parámetros expuestos en la Norma Cubana NC TS 368:2010, Guía para la validación de métodos de ensayo químicos, los cuales son linealidad, reproducibilidad, límites de detección y de cuantificación e incertidumbre. Para ello emplearon material de

referencia propios de las matrices de estudio. Los autores determinaron la linealidad realizando la curva de calibración, la cual arrojó un valor de coeficiente de correlación lineal de 0,995 indicando que existía una linealidad adecuada para el desempeño del método en las condiciones de medición en que se encontraban. El LD y LC lo determinaron a partir del análisis de 19 blancos, obteniendo para este método un LD de 0,003 mg kg⁻¹ y un LC de 0,012 mg kg⁻¹, el coeficiente de variación (CV) para la repetibilidad en sedimento y tejido biológico oscilaba entre 1,45 y 4,91%, y la reproducibilidad se encontraba entre 1,99 y 4,17% respectivamente. Los valores obtenidos para estos parámetros indicaban que para las condiciones de estudio, el método de determinación de mercurio para ambas matrices es repetible y reproducible. Los autores concluyeron que el método validado es capaz de detectar y cuantificar niveles de mercurio que se encuentren en la naturaleza, satisfaciendo los estándares guías de calidad de sedimentos y los criterios técnicos de consumo de alimentos de diferentes normas nacionales e internacionales. En la Tabla 7 se expresa una visión comparativa de las técnicas y su límite de detección.

Tabla 7. Métodos empleados para la determinación de mercurio y su respectivo límite de detección⁶⁹.

Método	Límite de detección reportado
Método colorimétrico de ditizona	0,01-0,1 µg g ⁻¹
EAA-GH	1 ng g ⁻¹
NAA	1-10 ng g ⁻¹
EAA-VF	0,01-1 ng g ⁻¹
EFA-VF	0,001-0,01 ng g ⁻¹
Electroquímico	0,1-1 ng L ⁻¹
ICP-MS	0,01 ng mL ⁻¹
ICP-OES	2 ng mL ⁻¹
Cromatografía líquida de alta eficiencia UV-Visible (HPLC)	1 ng mL ⁻¹
Métodos electroquímicos	100-1000 µg g ⁻¹
TDA-AAS por DMA-80	0,005 µg g ⁻¹

12. ANTECEDENTES

Evaluar la exposición al mercurio a la que está sometida la población es una tarea importante para monitorear las fuentes antropogénicas que nos rodean, ciertos investigadores se encargan de generar datos referenciales para una buena evaluación de contaminación mercurial como es el caso de Agreda y col⁷⁰., quienes determinaron los niveles basales de mercurio en orina en escolares del Municipio San Diego, Edo. Carabobo. En esta investigación los autores seleccionaron una población de 108 niños (54 masculinos y 54 femeninos), con edades comprendidas entre 6 y 12 años pertenecientes a la comunidad estudiantil de colegios del Municipio San Diego.

Para dicho estudio, recolectaron 60 mL de la primera orina de cada individuo y analizaron el contenido de mercurio por el método de EAA-VF, los resultados obtenidos fueron corregidos en función de la creatinina en orina por el método de Jaffé modificado.

Los autores obtuvieron una media geométrica de mercurio en orina de $1,18 \mu\text{g L}^{-1}$ y un valor corregido en función de la creatinina de $1,22 \mu\text{g g}^{-1} \text{Ct}$, donde solo el 6,5% de la población presentó valores significativamente superiores con respecto al límite permisible de $4 \mu\text{g L}^{-1}$ (ATSDR). Por otra parte, es importante resaltar que el 36% de la población refirió tener amalgamas dentales con un promedio de 4 restauraciones. Es por ello, que los autores consideraron estas restructuraciones como una variable, de manera de evaluar la incidencia de las mismas en la población. Sin embargo, los valores obtenidos no excedieron los límites permisibles de exposición para el metal.

Con este estudio los autores aportaron datos sobre los valores basales de mercurio en una población escolar, lo que permite generar una base para poder establecer valores permisibles de mercurio en niños.

En Bogotá, durante el periodo 2009-2011 la Secretaría Distrital de Salud por medio del Hospital Vista Hermosa evidenció concentraciones elevadas de mercurio y plomo

en biomarcadores de población general, además de signos y síntomas posiblemente asociados con intoxicación por éstos metales, por lo que surgió la necesidad de investigar las concentraciones de estos metales en la población afectada. Osorio y col⁷¹., determinaron los niveles de mercurio y plomo en 401 individuos de la población, distribuidos aleatoria y proporcionalmente según la localidad. Realizando valoraciones médicas y cuantificación de plomo (sangre) y mercurio (sangre, cabello, orina), mediante el método US EPA 7473 (mercurio en sólidos y soluciones por TDA-AAS), con DMA-80 de Milestone, mientras que el contenido de plomo en sangre se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito (EAA-HG), en un equipo ICE 3400 de Thermo, contra estándares de referencia NIST.

Los autores obtuvieron como resultado promedio para el mercurio en cabello, sangre y orina los siguientes valores $1,00 \mu\text{g g}^{-1}$, $3,13 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Mientras que plomo en sangre fue de $8,62 \mu\text{g dL}^{-1}$. Sin embargo, un porcentaje de individuos presentaron concentraciones elevadas de mercurio y plomo, lo que les indicó a los autores que se debe realizar más investigaciones para poder identificar y controlar las fuentes ambientales de estos metales, los cuales afectan a la población general de Bogotá, con posibles consecuencias en su salud.

Como se mencionó anteriormente, una gran cantidad de emisiones de mercurio son liberadas al ambiente anualmente mediante los desechos hospitalarios. Debido a esto, Bello y Urbáez⁷²., realizaron una investigación de campo para evaluar el manejo y la disposición de los desechos de mercurio en las clínicas odontológicas públicas del estado Monagas, Venezuela entre los meses de junio-octubre de 2004 para diagnosticar de esta manera el buen funcionamiento de los establecimientos de salud pública y determinar el cumplimiento con el decreto 2.218 (Normas para la clasificación y manejo de desechos en establecimientos de salud) y 2.635 (Normas para el control de la recuperación de los materiales peligrosos y el manejo de desechos peligrosos). Para ello, evaluaron 13 municipios del estado Monagas con un total de 25 clínicas.

Las clínicas odontológicas públicas del estado Monagas reciben un promedio de 50 cápsulas de mercurio al mes y el 77% de ellas utilizaban envases inadecuados para el almacenamiento de los desechos de mercurio. De acuerdo con los datos obtenidos solo el 22,2% de las clínicas odontológicas públicas del estado Monagas utilizaban recipientes de plástico para el almacenamiento de desechos de mercurio, siendo estos los más adecuados, pues disminuyen el riesgo de que se rompan con el desecho en su interior emitiendo gases dañinos a la salud de los usuarios de las clínicas o a los trabajadores de las mismas. El 48,15% de las clínicas almacenaban los desechos en envases de vidrio, el 7,41% utilizaban envases de plástico y de vidrio y un 22,2% no utilizaban ningún tipo de envases.

Debido a la evaluación realizada, los autores indicaron que existe un incumplimiento general de las normas para la clasificación y manejo de desechos en establecimientos de salud. También incumplen con las normas para el control de la recuperación de los materiales peligrosos y el manejo de desechos peligrosos. El 77,8% de las clínicas odontológicas públicas colocaban los desechos en lugares inadecuados, mientras que otros son vertidos en basureros urbanos o en aguas servidas.

Desde hace más de un siglo, el mercurio es utilizado en la práctica odontológica por su capacidad de unir metales (amalgamar), su bajo costo y su rápida fijación en la reparación de piezas dentales. Sin embargo, se ha demostrado que existe un riesgo ocupacional al que está expuesto el personal odontológico debido a la manipulación de mercurio metálico en los trabajos dentales. Morales y col³⁴., investigaron todos los aspectos relacionados con la toxicidad del mercurio metálico en el personal odontológico que labora con amalgamas dentales, debido a que el personal se encuentra expuesto a los vapores de mercurio al preparar, colocar o restaurar amalgamas dentales, ya que el vapor de mercurio metálico liberado puede ser inhalado por el personal y acumularse en el área laborar si el sistema de ventilación no es la adecuada. Por estas razones, se dice que la práctica odontológica está expuesta a riesgo ocupacional de intoxicación con mercurio.

Los autores describieron que el vapor de mercurio elemental es tóxico, altera la bioquímica celular, afecta el sistema nervioso central, el sistema inmunológico y el sistema reproductivo. Mediante la evaluación de los riesgos ocupacionales en el personal, los autores observaron que dichos riesgos dependen de las técnicas empleadas para la preparación de la amalgama y que se pueden disminuir al realizar buenas prácticas de laboratorio cumpliendo con normas para el manejo de sustancias peligrosas. Sin embargo, los autores reiteran que el personal debe estar informado acerca del riesgo ocupacional al cual está expuesto y de las medidas de prevención a emplear. También, priorizan la realización de estudios periódicos que determinen los niveles del mercurio en el aire del espacio laboral, al igual que en orina y sangre del personal odontológico para evaluar la exposición ocupacional.

Morales y col⁷³., le dieron continuidad a la línea de investigación sobre la exposición ocupacional pero ahora determinando el contenido de mercurio presente en el personal odontológico de un hospital venezolano mediante EAA-VF con el fin de evaluar la exposición ocupacional. Para ello, colectaron muestras de sangre y orina del personal que labora en la Unidad Odontológica: dentistas, asistentes dentales, técnicos dentistas y personal de limpieza, los días lunes y viernes de cada semana durante cuatro semanas.

Determinaron que tanto en las muestras de orina como de sangre de los días viernes, el personal excretaba mayor cantidad de mercurio que los días lunes, siendo la máxima diferencia en orina de $3,5 \mu\text{g g}^{-1} \text{Hg}$ y en sangre de $10,9 \mu\text{g g}^{-1} \text{Hg}$. También, observaron que los mayores valores de Hg se presentaban en el grupo de los odontólogos y de las asistentes dentales.

Los niveles de mercurio en orina estuvieron por debajo del valor umbral de mercurio establecido por la OMS (1978) y Venezuela (1999) de $50 \mu\text{g g}^{-1} \text{Hg}$. Durante el período de muestreo, observaron que el 21% de la población representada por dos odontólogos, dos asistentes y un técnico, presentaban valores de mercurio en sangre muy cercanos al límite ($12-14,7 \mu\text{g g}^{-1}$) según la Gaceta oficial. Al revisar los datos

suministrados por el personal observaron que, tanto los dos odontólogos como las asistentes dentales tienen más de 20 años desempeñándose en esta actividad y presentaban presíntomas de intoxicación mercurial (estrés, fatiga, nerviosismo), mientras que el técnico tenía menos de un año de servicio en la unidad, no trabajaba en otra clínica y no presentaba síntomas de intoxicación mercurial.

13. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

*** Justificación**

Todo lo antes expuesto exhibe un panorama de la cantidad de equipos, instrumentos, materiales y reactivos que contienen mercurio en los centros hospitalarios, los cuales se convierten en desechos peligrosos cuando han concluido su vida útil. La inadecuada manipulación y almacenamiento de estos desechos puede causar efectos nocivos para la salud del personal que labora directamente con los mismos.

El uso, manejo y desincorporación de los desechos que contienen mercurio en el área hospitalaria, además de los impactos de dichos desechos al ambiente y al personal que laboran en los depósitos, no han estudiados a profundidad y no se dispone de registros actualizados sobre el contenido mercurial en el personal que labora directamente con estos desechos. Es por ello, que la realización de esta investigación es un aporte importante para ser utilizado por los entes gubernamentales de manera que puedan diseñar planes de acción para la evaluación de la exposición ocupacional del personal que maneja equipos desincorporados y desechos mercuriales, a fin de establecer medidas de manipulación adecuadas para el manejo de dichos desechos.

A continuación, se describen los objetivos planteados para la realización de esta investigación.

* **Objetivo General**

Determinar los niveles de mercurio total en orina del personal que labora con equipos médicos desincorporados que contienen mercurio y desechos mercuriales en los depósitos de dos centros de salud pública del estado Miranda.

* **Objetivos Específicos**

1. Caracterizar analíticamente el analizador directo de mercurio DMA-80 que emplea la técnica TDA-AAS y obtener las figuras de mérito como límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, precisión y sensibilidad.
2. Caracterizar analíticamente el espectrofotómetro UV-Visible y obtener las figuras de mérito como límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, precisión y sensibilidad.
3. Validar el método de determinación de mercurio total en orina utilizando el analizador directo de mercurio DMA-80, el cual emplea la técnica TDA-AAS.
4. Validar el espectrofotómetro de UV-Visible para la determinación de creatinina en orina.
5. Determinar los niveles de mercurio total en las muestras de orina del personal que está en contacto con los depósitos en estudio empleando el DMA-80.
6. Determinar el contenido de creatinina en orina del personal que está en contacto con los depósitos en estudio empleando el espectrofotómetro de UV-Visible para determinar la relación mercurio/creatinina.
7. Comparar los niveles de mercurio total obtenidos en las muestras de orina y el factor mercurio/creatinina con los estándares internacionales.

14. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la realización del presente trabajo de investigación se desarrolló la siguiente metodología:

* Zona de recolección de muestras de orina

El muestreo se realizó inicialmente en dos centros de salud pública del estado Miranda, ubicados en la zona de Valles del Tuy al suroeste del estado. Estos fueron el Hospital Dr. Luis Razetti, Santa Lucía del Tuy y el Hospital Santa Teresita de Jesús pertenecientes al Municipio Paz Castillo e Independencia respectivamente. En el transcurso de la investigación se logró obtener muestras adicionales correspondientes a otros diez hospitales de dicho estado, los cuales fueron Hospital Victorino Santaella, Maternidad de Carrizal, Materno Infantil de Este, Ambulatorio Dr. José González Navarro, Hospital José Ramón Figuera, Hospital Dr. Osio de Cúa, Hospital Dr. Francisco García, Hospital General del Higuero, Hospital Rural de Río Chico y Hospital Hermogenes Rivero Saldivia de Caucagua

En la Figura 7, se puede observar el mapa del estado Miranda donde se representan con puntos azules los hospitales muestreados inicialmente y con puntos rojos los hospitales adicionales estudiados.



Figura 7. Mapa de los centros de salud empleados en este estudio.

* **Recolección de muestras de orina**

Se procedió a visitar cada centro de salud seleccionado, una vez allí se conversó con el director de dicho centro a fin de plantearle el proyecto a realizar con sus respectivos avales institucionales. Está establecido en las cartas avales, que los resultados obtenidos son de estricta confidencialidad (ver Anexos 3). Para el muestreo, se le solicitó la colaboración de un máximo de cinco (05) individuos que laboraran en las áreas de Electromedicina, Bienes Nacionales, Servicio Generales y/o Mantenimiento, los cuales están encargados del traslado, almacenamiento y reparación de los equipos médicos desincorporados con contenido mercurial. Los voluntarios que accedieron al estudio fueron nueve (09), los cuales firmaron una acta de consentimiento (Anexo 4), para el cual se consideraron las normas éticas establecidas por la Organización Mundial de la Salud para trabajos de investigación en seres humanos⁷⁴. A cada participante se le realizó una encuesta para conocer sus datos personales, antigüedad laboral, hábitos dietéticos, antecedentes patológicos, síntomas y signos relacionados con la exposición mercurial (Anexo 5). Posteriormente, se les solicitó recolectar una muestra de orina de 24 horas según procedimiento suministrado y explicado con anterioridad (Anexo 6), cada individuo recibió un recipiente plástico codificado (previamente lavado con HNO₃ al 10%). Este procedimiento consistió en recolectar la orina desde la primera micción del día y todas las demás micciones hasta la primera del día siguiente hasta completar las 24 horas ininterrumpidas, manteniendo el recipiente refrigerado durante toda la toma de muestras y hasta ser retirado por el analista.

* **Almacenamiento de las muestras de orina**

A partir del recipiente de 1 L contentivo de la muestra de orina de 24 horas se procedió a tomar dos alícuotas por separado. Una alícuota de 10 mL que fue almacenada en un tubo Falcon sin ningún conservante para ser empleada en el análisis de creatinina. Por otra parte, se tomó una alícuota de 120 mL la cual fue almacenada en un recipiente esterilizado y se le agregó 1 mL de HNO₃ para conservar el mercurio en

solución. Esta última fue utilizada para realizar el análisis de mercurio total. Las muestras fueron recolectadas en los centros de salud, los cuales fueron visitados por zonas geográficas (Altos mirandinos, Petare-La trinidad, Valles del Tuy, Guatire-Caucagua-Higuerote y Río Chico), dichas muestras fueron trasladadas al Laboratorio de Química Analítica del Centro de Química del IVIC en cavas refrigerada el mismo día de la recolección y en el Laboratorio fueron almacenadas a 4 °C hasta su posterior análisis.

* **Materiales y reactivos**

- Tubos Falcon BD.
- Recipientes de orina esterilizados, Urolab, Laboratorio Relab, C.A.
- Cubetas de cuarzo DMA-80, Milestone.
- Ácido nítrico suprapuro, 70% EM SCIENCE.
- Agua desionizada (Mili-Q 18 MΩ cm, Milipore).
- Oxígeno 99,999% ultra alta pureza.
- Solución patrón de 1000 µg mL⁻¹ Hg²⁺, 2-5% HNO₃, AccuStandard.
- Material de vidrio (Pyrex).
- Ácido pícrico 90% pureza, J.T. Baker.
- Hidróxido de sodio 99% pureza, MERCK.
- Estándar Creatinina puro Riedel-de Haen.
- Material de referencia certificado:
 - *NBS-2672 Freeze Dried urine certified for mercury Low level.
 - *NBS-2672 Freeze Dried urine certified for mercury Elevated level.
 - *NBS-1641b Mercury in water.

* **INSTRUMENTACIÓN Y DETERMINACIÓN**

Para la determinación del contenido de mercurio total en orina, se empleó la técnica de TDA-AAS mediante un analizador directo de mercurio DMA-80 Tri Cell, Milestone.

✦ ANALIZADOR DIRECTO DE MERCURIO

Como se mencionó anteriormente, para el análisis de mercurio total se empleó un analizador directo de mercurio (modelo DMA-80 TRICELL *Milestone, Inc.* Italia) que se fundamenta en la técnica de descomposición térmica y amalgamado (TDA-AAS). Este equipo, mostrado en la Figura 8, posee bajos límites de detección y altas sensibilidades, permitiendo determinaciones analíticas de contenido de mercurio de hasta partes por trillón en matrices sólidas, líquidas o gaseosas. Es por ello, que esta técnica es recomendada por US EPA⁷⁵ a través de Método 7473.



Figura 8. DMA-80 TRICELL *Milestone, Inc.*

El DMA-80 cuenta con un carrusel de acero inoxidable (automuestrador) con 40 posiciones donde se colocan las cubetas (portamuestras) que es manejado a través de la computadora del equipo, para su funcionamiento necesita un flujo continuo de oxígeno como gas portador con un flujo de 120 mL min^{-1} . Todos los resultados y parámetros son controlados y guardados en el equipo mediante el software EasyCONTROL de Milestone con capacidades de exportación fáciles a Excel. El DMA-80 da cumplimiento a las Normativas dictadas por EPA7473, EPA30B y todos los métodos que requieren el análisis de mercurio por descomposición térmica y fusión. En la Tabla 8, se describen las condiciones operacionales que necesita el

equipo para la determinación de muestras biológicas, según la nota técnica de la Milestone “The Determination of total mercury in clinical matrices”⁷⁶.

Tabla 8. Condiciones de operación del DMA-80.

Parámetros	Temperatura (°C)	Tiempo (s)
Secado	200	30
Rampla de descomposición	650	90
Retención de descomposición	650	90
Temperatura del catalizador	600	-
Tiempo de purga	-	60
Amalgamación	850	12

Ventajas del equipo

- Límite de detección bajo (puede alcanzar hasta niveles de partes por trillón).
- Alta selectividad de análisis.
- Corto tiempo de análisis de aproximadamente 7 min por muestra.
- El análisis de muestras sólidas y líquidas sin previo tratamiento.

*** Limpieza de cubetas**

Todo el material de vidrio y cubetas de cuarzo deben ser preparadas antes de cada análisis. Las cubetas de cuarzo fueron lavadas con una solución jabonosa preparada con detergente neutro, luego se sumergieron en una solución de HNO₃ al 15% (v/v) por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se enjuagaron cinco veces con agua desionizada (Mili-Q 18 MΩ cm, Milipore) y se secaron a temperatura ambiente para finalmente, someterlas a una temperatura de 650 °C por 120 min en una mufla (Heraeus)⁶⁸. Terminado este proceso, las cubetas fueron introducidas en el equipo para realizar una corrida de limpieza (sin muestra), hasta que los valores de absorbancia obtenidos fueran igual al blanco instrumental $\leq 0,0040$.

* **Curvas de calibración del DMA-80**

Se puede realizar de dos formas tipo A o tipo B según el manual instrumental:

- Tipo A: utiliza dos soluciones estándares con diferentes volúmenes.
- Tipo B: utiliza diferentes soluciones estándares con el mismo volumen.

A continuación, en la Tabla 9 se detallan ambos métodos⁷⁵.

Tabla 9. Descripción del método de las curvas de calibración tipo A y B.

ng Hg	Rango	Tipo A Volumen de estándar	Tipo B Volumen de estándar
0	Bajo	Vacío*	Vacío*
0,5		5 µL de 100 ppb	100 µL 5 ppb
1		10 µL de 100 ppb	100 µL 10 ppb
2		20 µL de 100 ppb	100 µL 20 ppb
3		30 µL de 100 ppb	100 µL 30 ppb
5		50 µL de 100 ppb	100 µL 50 ppb
10		100 µL de 100 ppb	100 µL 100 ppb
20	Medio	20 µL de 1 ppm	100 µL 200 ppb
50		50 µL de 1 ppm	100 µL 500 ppb
100		100 µL de 1 ppm	100 µL 1 ppm
200		200 µL de 1 ppm	100 µL 2 ppm
500	Alto	50 µL de 10 ppm	100 µL 5 ppm
700		70 µL de 10 ppm	100 µL 7 ppm
1000		100 µL de 10 ppm	100 µL 10 ppm

ppb = parte por billón ($\mu\text{g L}^{-1}$), **ppm**= parte por millón (mg L^{-1}), *Blanco instrumental

La curva se elaboró graficando el área del pico registrado (eje y) versus el contenido de mercurio (ng) contenida en el patrón (eje x) para cada una de las tres celdas que posee el equipo, las cuales tienen una longitud de recorrido diferente (165, 120 y 4 mm) de la celda 0-2, respectivamente⁷⁷.

La celda y longitud de recorrido empleada para la detección en cada muestra es seleccionada automáticamente por el equipo según el contenido de Hg en la misma. La celda 0 posee la longitud de recorrido más larga (más sensible), el equipo

la selecciona para niveles bajos de Hg (< 5 ng), mientras que la celda 1 con una longitud de recorrido intermedia, se emplea para cantidades de Hg < 20 ng, y la celda 2 de longitud de recorrido más corto es selecciona para altos contenidos de Hg (> 20 ng)⁷⁷.

En este estudio la calibración empleada para el DMA-80 fue la tipo B, donde se emplean 13 soluciones patrón preparadas a partir de la solución estándar $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ (Accustandard) diluido con agua desionizada (Mili-Q $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) y acidificada al 1% en HNO_3 . La curva de calibración se realizó en términos de absorbancia versus contenido de Hg (ng)⁷⁷.

*** Determinación del contenido de mercurio total (HgT) con el DMA-80**

Las muestras de orina de 24 h preservadas con HNO_3 y conservadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, se dejaron aclimatar a temperatura ambiente y se homogenizaron mediante una agitación manual. Posteriormente se tomaron tres alícuotas de $300 \text{ }\mu\text{L}$ de cada muestra, las cuales fueron colocadas en las cubetas de cuarzo que se encontraban en el carrusel del equipo, se configuró el sistema con la calibración y método deseado, nombre de las muestras y volumen empleado, para de esta manera comenzar el análisis el cual tuvo un tiempo aproximado de 7 minutos por muestra. La detección del mercurio se realizó mediante EAA a una longitud de onda de $253,7 \text{ nm}$, el cual registra una respuesta instrumental en absorbancia que tiene asociada su correspondiente cantidad de mercurio en ng, esta cantidad es relacionada con el volumen empleado para reportar valores de concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$, mg L^{-1}).

✦ ESPECTROFOTÓMETRO UV- VISIBLE

Para la determinación del contenido de creatinina en las muestras de orina, se empleó la técnica de espectrofotometría UV-Visible mediante un espectrofotómetro de UV-Visible de doble haz, marca Thermo ELECTRON CORPORATION GENESYS 10 uv, celdas de cuarzo con capacidad para 3 mL de muestra y paso óptico de 1 cm. Ver en la Figura 8.



Figura 8. Espectrofotómetro UV-Visible modelo Génesys, serie 10uv.

* Preparación de la curva de calibración de creatinina

Para la realización de la curva de calibración se preparó una solución madre de creatinina 500 mg L^{-1} a partir del estándar sólido disuelto en agua desionizada (Mili-Q $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). En la Tabla 10 se presenta la descripción de la preparación de los patrones empleados para la realización de la curva de calibración.

Tabla 10. Descripción de los patrones empleados para la curva de calibración.

Conc. patrón (mg L^{-1})	Vol. NaOH (mL)	Vol. Ácido pírico (mL)	Vol. Madre (μL)	Vol. aforo (mL)
Blanco	380	5	0	25
2	380	5	100	25
5	380	5	250	25
10	380	5	500	25
20	380	5	1000	25

La curva se elaboró graficando la absorbancia obtenida (eje y) versus la concentración del patrón (eje x).

* **Determinación del contenido de creatinina**

La determinación del contenido de creatinina en las muestras de orina se realizó empleando el método Jaffé Modificado^{5,70}. Las muestras de orina refrigeradas se llevaron a temperatura ambiente y se homogeneizaron mediante agitación manual. En un balón aforado de 25 mL se agregaron 5 mL de una disolución de ácido pícrico al 1% m/v, luego se adicionó 0,38 mL de NaOH 2,5 M y una alícuota de 0,30 mL de la muestra. Se dejó en reposo por 30 min y luego se llevó a un volumen final de 25 mL con agua desionizada. Posteriormente fueron introducidas en el equipo empleando celdas de cuarzo y analizadas a una longitud de onda de 510 nm.

* **Caracterización analítica**

Con las curvas de calibración obtenidas tanto para el UV-Visible como para DMA-80, se evaluaron las características analíticas mediante las siguientes figuras de mérito:

El límite de detección (LD), se define como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco, y corresponde a la medida más pequeña que se puede detectar en un determinado procedimiento analítico con un cierto nivel de confianza⁷⁸⁻⁸⁰. El LD fue determinado midiendo cinco veces la señal del blanco, que es la matriz sin el analito, siendo la matriz agua (DMA-80) y solución "blanco" (UV-Visible). En el caso del DMA-80, existe un blanco instrumental que es la medida de las respectivas cubetas vacías y que para nuestro análisis solo será tomado para la corrección de la línea base del instrumento y no para la determinación del LD.

$$LD = Y_B + 3SD_B \quad (Ec. 9)$$

SD_B = desviación estándar del blanco.

Y_B = señal del blanco.

El límite de cuantificación (LC), se define como la concentración mínima del analito, que se puede determinar con un método analítico de manera reproducible y con criterios de exactitud y precisión conocida^{61,78,79}. Está representado mediante la siguiente ecuación.

$$LC = Y_B + 10SD_B \quad (Ec. 10)$$

La linealidad, se define como la capacidad de un método analítico de obtener resultados que son directamente proporcionales a la cantidad de analito en la muestra, dentro de un intervalo de lineal, el cual va desde la concentración más pequeña que se puede cuantificar hasta la concentración en la cual la curva de calibrado se desvía de la linealidad⁶². A continuación se presenta el modelo matemático de una ecuación lineal^{61,80,81}.

$$y = a + bx \quad (Ec. 11)$$

y= señal (absorbancia)

b= pendiente de la recta

a= intercepto de la recta

x= contenido de analito

La sensibilidad (S), es la capacidad de un instrumento o de un método de diferenciar pequeñas variaciones en la cantidad de analito, bajo las condiciones de análisis determinadas y se obtiene de la pendiente de la curva de calibrado^{62,79}.

La precisión, es el grado de concordancia entre los resultados analíticos obtenidos por un método en mediciones replicadas de la misma cantidad de analito. La precisión es un término muy amplio que involucra a la repetibilidad y la reproducibilidad. La repetibilidad se define como la dispersión de los resultados de ensayos mutuamente independientes, utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo en un mismo intervalo de tiempo. Por otra parte, la reproducibilidad es la dispersión entre resultados

de ensayos mutuamente independientes, utilizando el mismo método aplicado a alícuotas de la misma muestra, pero en condiciones diferentes (tiempo, operador o laboratorio). La precisión es expresada en términos de desviación estándar, porcentaje de coeficiente de variación (% CV) o desviación estándar relativa (% DER)^{79,82}. En este trabajo, la precisión se verificó mediante la repetibilidad y reproducibilidad instrumental, midiendo por triplicado tres soluciones de trabajo diferentes, conteniendo cada una la misma concentración de mercurio, para finalmente expresar el resultado como porcentaje de desviación estándar relativa (% DER).

* Validación del método

La exactitud expresa la concordancia entre el valor estimado (o medido) y el valor real o de referencia⁷⁹ y se utilizará para la validación del método analítico, el cual indica cuán apropiado es un análisis para proveer la información deseada^{62,83}. La exactitud de una medida se puede expresar en términos de error absoluto o error relativo y se puede determinar experimentalmente de cinco formas, entre las cuales se detallarán dos que son las empleadas en esta investigación:

1. Estudios de recuperación. Se lleva a cabo añadiendo una cantidad conocida del analito (\hat{x}) a una muestra endógena ($X_{\text{endógeno}}$), esta muestra enriquecida o fortificada la llamamos muestra fortificada (X_{obtenido}). Al valor obtenido se le resta el valor del analito de fondo de la muestra endógena y se divide entre contenido de analito añadido, de esta manera se obtiene la recuperación⁷⁹. También se puede expresar en términos de porcentaje de recuperación mediante la siguiente ecuación.

$$\% R = \frac{x_{\text{obtenido}} - x_{\text{endógeno}}}{\hat{x}} \times 100 \quad (\text{Ec. 12})$$

$X_{\text{endógeno}}$ = contenido de analito en muestra endógena

X_{obtenido} = contenido de analito muestra fortificada

\hat{x} = contenido de analito teórico añadido

2. Análisis de la composición de un material de referencia certificado de la misma matriz que la muestra de interés⁷⁹ o en dado caso un análogo certificado, siguiendo la misma metodología que se desea aplicar posteriormente a las muestras⁸⁴.

La validación de la metodología se realizó con estudios de recuperación para el caso del UV-Visible y para el analizador directo de mercurio se realizó evaluando materiales referencia certificados por el National Institute of Standards & Technology (NIST) y el National Bureau of Standards (NBS). Estos materiales fueron NBS-2672 Freeze Dried urine certified for mercury Low level, NBS-2672 Freeze Dried urine certified for mercury Elevated level y NBS-1641b mercury in water.

* **Análisis estadísticos**

Para verificar que los datos siguen una distribución normal y hay homocedasticidad, se empleó un análisis de varianza ANOVA. Por otra parte, para la validación de los resultados experimentales se realizaron pruebas de contraste de significancia como la *t student* de comparación de media con un valor referencial, empleando el Software estadístico Origin 2018.

15. RESULTADOS Y DISCUSIONES

* ANALIZADOR DIRECTO DE MERCURIO DMA-80

✦ Curva de calibración del DMA-80

El DMA-80 es un equipo automatizado que posee dos métodos de calibración, tal como se mencionó anteriormente, según las especificaciones técnicas es indiferente el método que se emplee para la realización de la curva de calibración, ya que ambos trabajan con el mismo contenido de mercurio en cada patrón y los dos métodos reportan tres curvas de calibración, una para cada celda. Para esta investigación se realizó la curva de calibración tipo B, tal como se describe en el manual instrumental, desde el rango más bajo (0 ng) hasta un contenido de Hg de 1000 ng, donde cada celda posee un rango de trabajo diferente. Los resultados promedios obtenidos para las tres celdas se encuentran en anexos (Tabla 1). El equipo establece tres rangos de trabajo, donde se debe cumplir la ley de Beer:

1. Rango bajo (celda 0): 0 -10 ng Hg
2. Rango medio (celda 1): 10 -20 ng Hg
3. Rango alto (celda 2): 20 -1200 ng Hg.

Esto son rangos de trabajo teóricos que no necesariamente se adaptan al intervalo lineal obtenido experimentalmente.

Para determinar el grado de correlación entre las variables de la curva de calibración se calcula el coeficiente de correlación (R), el cual tiene como regla general que un valor de R entre 0,90-0,95 indica una curva con linealidad aceptable, $0,95 < R < 0,99$ indica una buena linealidad y $R > 0,99$ indica una muy buena linealidad. Sin embargo, este coeficiente da una ponderación igual a la variable dependiente (y) e independiente (x), lo que casi nunca se cumple experimentalmente, por lo que los paquetes estadísticos utilizan es el cuadrado del coeficiente de correlación (R^2) denominado coeficiente de determinación, el cual da una medida de la precisión del ajuste lineal. Mientras más cercano sea el valor de R^2 a la unidad ($\geq 0,999$) el ajuste

lineal será excelente. A pesar de que el R^2 sea cercano a la unidad e indique que existe una correlación entre las variables, pero no significa que no existan diferencias significativas entre los valores de la curva. Es por ello, que se deben realizar pruebas estadísticas tales como la *t student* para los valores de la pendiente y el intercepto y de esta manera evaluar el comportamiento de los parámetros involucrados en la linealidad⁷⁹.

Es importante resaltar que el DMA-80 genera tres curvas de calibración automáticas para cada celda (lineal, cuadrática y cúbica). En este trabajo se utilizó la curva de calibración lineal para cada celda, ya que se obtuvieron buenos coeficientes de determinación para este tipo de ajuste ($0,93 < R^2 < 0,97$), los cuales además eran muy similares a los obtenidos con los ajustes cuadrático y cúbico. Lo idoneidad de esta decisión fue comprobada estadísticamente de la siguiente manera:

1. Se realizó una curva de calibración manual.
 - 1.1 Análisis de varianza ANOVA.
 - 1.2 Prueba *t student* a la pendiente.
 - 1.3 Prueba *t student* al intercepto.
2. Análisis de varianza ANOVA para comparar si existen diferencias significativas entre la curva manual y la curva de calibración generada por el equipo.

La descripción de cada uno de estos pasos se proporcionará más adelante. En las Figuras 9, 10 y 11 se muestran las curvas de calibración lineal generadas automáticamente por el equipo para cada celda (0, 1 y 2).

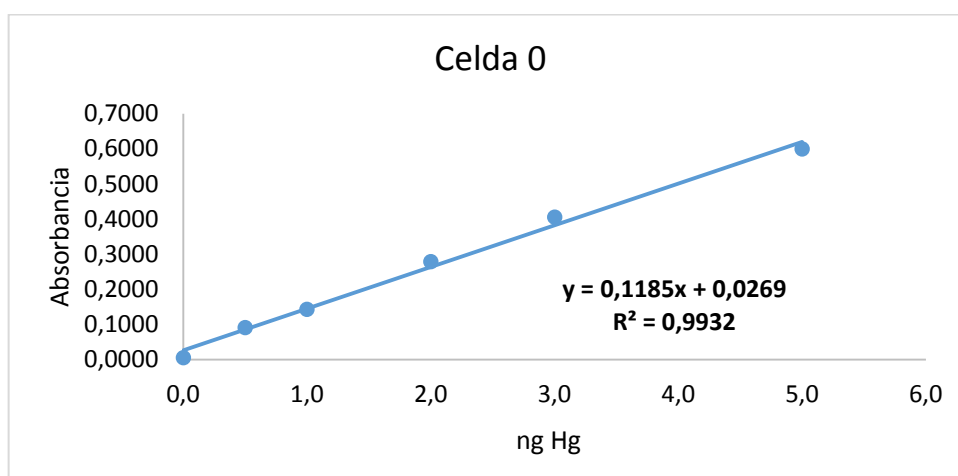


Figura 9. Curva de calibración de la celda 0.

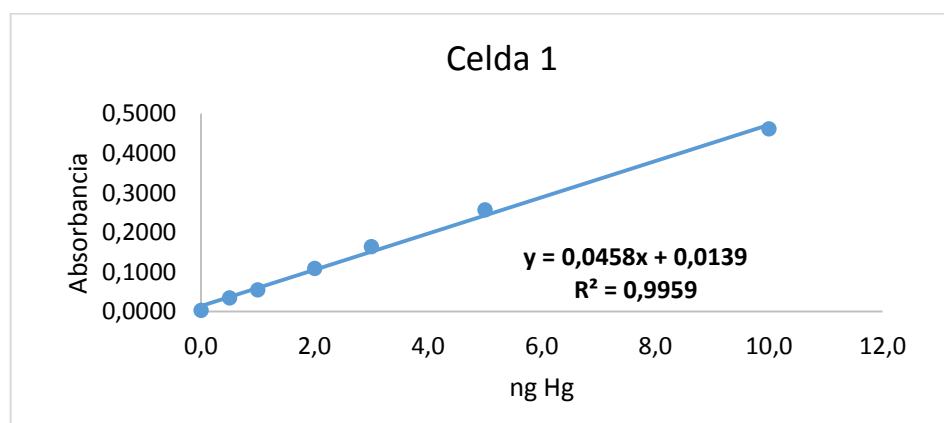


Figura 10. Curva de calibración de la celda 1.

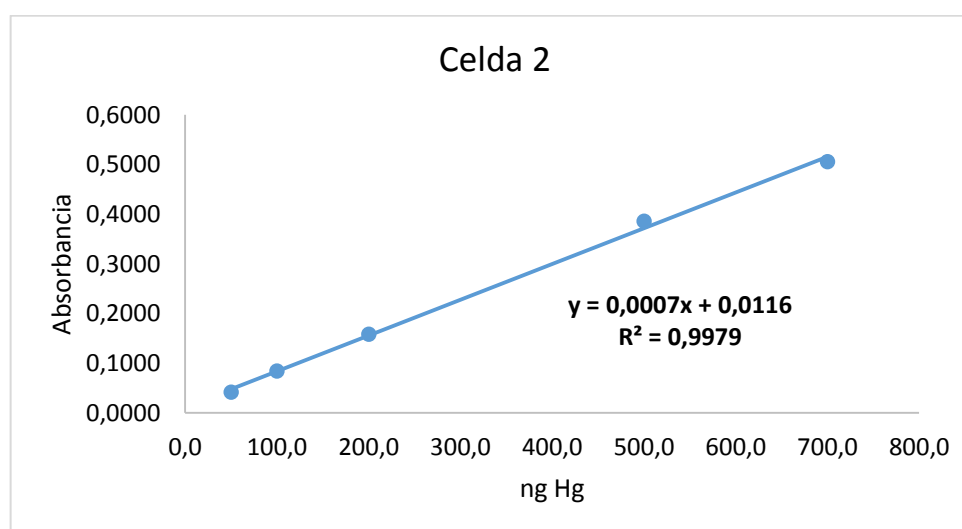


Figura 11. Curva de calibración de la celda 2.

En las figuras anteriores se pueden observar los valores estadísticos del R^2 para las curvas de calibración lineales, donde podemos decir que el modelo lineal ajustado explica la variabilidad en los resultados obtenidos.

✦ **Caracterización analítica del DMA-80**

* **Análisis estadísticos**

Para comprobar la linealidad en el intervalo o rango de trabajo establecido, se realizó una curva de calibración denominada “curva manual”, la cual consistió en analizar una serie de soluciones patrón (desde 0 hasta 700 ng) por duplicado y graficar la absorbancia en función del contenido de Hg en la solución patrón (ng). Posteriormente a los datos obtenidos para esta curva manual se les realizó una regresión lineal mediante la cual se obtuvo la mejor línea recta con su respectiva pendiente (b), intercepto (a) y R^2 . Para verificar que estadísticamente existe una relación lineal entre la respuesta instrumental (Absorbancia) y el contenido de mercurio (ng), se realizó un análisis de varianza ANOVA. Por otra parte, se evaluaron estadísticamente la pendiente e intercepto de la curva de calibración mediante la prueba de *t student*, la pendiente y el intercepto de la curva de calibración para determinar si existen errores sistemáticos que puedan afectar la relación entre las variables. Para finalizar se realizó una comparación estadística entre la curva manual y la curva de calibración generada por el equipo para así validar la exactitud de la aproximación matemática instrumental y verificar la idoneidad de ambas curvas para determinar el contenido de mercurio total en las muestras de orina.

Para el análisis de varianza ANOVA, se establecieron las siguientes hipótesis de criterio de aceptación para la regresión:

H₀: Cantidad de ng y absorbancia no se relacionan linealmente.

H₁: Cantidad de ng y absorbancia se relacionan linealmente.

$F_{exp} > F_{v_1, 2}$, Se rechaza la hipótesis nula

Hipótesis nula (H_0), hipótesis alternativa (H_1), F_{exp} (F experimental), $Fv_{1,2}$ (F tabulado para determinados grados de libertad), v = grados de libertad (n-1), donde n es el número de medidas, con un intervalo de confianza de 95%. Los resultados obtenidos para el análisis estadístico se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de los análisis estadísticos para la curva manual.

Celda	F exp	$F_{1,1}$	Pendiente \pm SD	t_{exp}	Intercepto \pm SD	t_{exp}	$t_{1,0.05}$
0	8383,48	647,8	0,1249 \pm 0,0014	91,561	0,0117 \pm 0,0035	3,356	12,71
1	3398,49		0,0475 \pm 0,0008	58,296	0,0233 \pm 0,0080	2,919	
2	2200,03		0,0007 \pm 0,0001	46,904	0,0133 \pm 0,0062	2,149	

$F_{1,1}$: Valor tabulado para 1 grado de libertad

SD: desviación estándar de la medida

t_{exp} : t experimental

$t_{v,\alpha}$: t tabulado a 1 grado de libertad, con intervalo de confianza de 95%, ($\alpha= 0,05$)⁷⁸

Debido a que el $F_{exp} > Fv_{1,2}$ se acepta la hipótesis alternativa, por lo tanto los resultados indican que existe una relación lineal entre las variables analizadas. Es decir, la curva de calibración se ajusta al modelo matemático lineal descrito en la Ec. 11, con $R^2 > 0.990$. Una vez comprobada la linealidad se continúa con los estudios estadísticos, de la pendiente e intercepto de la curva aplicando pruebas de t student para demostrar que la pendiente es significativamente diferente de cero. De esta manera se verifica que el método responde a pequeños cambios en el contenido de Hg en las muestras ya que la pendiente proporciona un valor numérico para la sensibilidad analítica. Se plantearon las siguientes hipótesis:

H_0 : la pendiente no es significativamente diferente de cero

H_1 : la pendiente es significativamente diferente de cero

$t_{exp} > t_{v,\alpha}$, Se rechaza la hipótesis nula

El valor obtenido para t_{exp} se compara con el valor tabulado de t para un intervalo de confianza del 95%, ($\alpha: 0,05$) y $v: 1$. Los resultados de t_{exp} para los valores de las curvas en cada una de las celdas se encuentran en la Tabla 11, donde se puede observar que $t_{exp} > t_v$ para todas las celdas por lo tanto se rechaza la hipótesis nula,

es decir la pendiente es significativamente diferente de cero. Este hecho confirma que el método es sensible a los pequeños cambios que puedan existir en el contenido de Hg entre los análisis.

Por otra parte, se debe estudiar si el intercepto es un valor significativamente cercano a cero, ya que en el ajuste lineal planteado se supone que todos los errores residen en los valores de la respuesta instrumental (absorbancia, eje y) y no en el contenido de Hg (ng HgT, eje x), por lo cual un intercepto cercano a cero indicaría que la presencia de errores aleatorios es baja⁷⁸. Es por ello que se aplicó la prueba *t student*, con el planteamiento de las siguientes hipótesis:

H₀: El valor del intercepto es cercano a cero

H₁: El valor del intercepto no es cercano a cero

$$t_{exp} < t_{v,\alpha}, \text{ Se acepta hipótesis nula}$$

Como se mostró en la Tabla 11, los valores obtenidos para *t exp* del intercepto se encuentran por debajo del valor tabulado de *t*, por consiguiente se acepta la hipótesis nula, indicando que el intercepto es significativamente cercano a cero y que la presencia de errores aleatorios debido a la respuesta instrumental es baja^{78,79}.

En general, los parámetros de linealidad son aceptables, el R² es cercano a la unidad, la pendiente es significativamente diferente de cero y el intercepto es significativamente cercano a cero, lo que indica que la curva de calibración manual cumple con la linealidad para el intervalo de trabajo establecido.

Finalmente, para comprobar que la curva manual y la curva de calibración generada por el equipo no son significativamente diferentes, se realizó un ANOVA, donde la H₀ planteada es que la curva manual no es significativamente diferente de la curva de calibración lineal generadas por el equipo. El valor de F exp fue menor al de F tabulado, por lo que se acepta la hipótesis nula (ver anexo Tabla 4), indicando que la curva manual no es significativamente diferente de la curva generada por el equipo.

Por consiguiente, ambas curvas pueden ser empleadas para la determinación de mercurio total en las muestras reales.

La precisión fue evaluada en términos de repetibilidad y reproducibilidad, obteniendo un valor de la repetibilidad menor al 5% el cual es un valor aceptable para un intervalo de confianza del 95%, mientras que para la reproducibilidad el valor obtenido fue mayor. Sin embargo, la AOAC (Association of Official Analytical Chemists) indica que la precisión puede variar con la concentración y reporta que para una concentración de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ el $\% \text{ DER} \leq 15$. También establece que para muestras utilizadas como control de calidad el límite de precisión máximo es 15% ^{85,86}. En este trabajo, la DER fue de $6,15 \pm 0,59 \%$, valor que se encuentra por debajo del límite reportado por AOAC, debido a esto se puede concluir que el método es preciso, tanto en términos de repetibilidad como en reproducibilidad⁸⁷. Los valores obtenidos para la caracterización analítica se describen en la Tabla 12.

Tabla 12. Caracterización analítica del DMA-80

Celda	IL (ng)	LD (ng)	LC (ng)	S (ng^{-1})	Repetibilidad % DER	Reproducibilidad % DER
0	0,0276-4,8321	0,0083*	0,0276**	0,1185	2,20 \pm 0,72***	6,15 \pm 0,59***
1	0,4498-9,7642			0,0458		
2	42,4286-705,7143			0,0007		

IL: Intervalo lineal, LD: Limite de detección, LC: Limite de Cuantificación, S: Sensibilidad

*LD: $0,0827 \mu\text{g L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$, **LC: $0,2759 \mu\text{g L}^{-1} \text{Hg}^{2+82}$, ***n=3, $[\text{Hg}^{2+}] = 10 \mu\text{g L}^{-1}$

✦ Validación del método

Para la validación del método se empleó el análisis de la composición de material de referencia certificado (MRC), como lo son NBS-2672 Freeze Dried urine certified for mercury Low level, NBS-2672 Freeze Dried urine certified for mercury Elevated level y NBS-1641b mercury in water. Para los NBS-2672 se procedió a restituir el material a fin de proceder con el análisis, esta restitución se describe en la sección de anexos (Tabla 2). El MRC water in mercury, como su nombre lo dice se encontraba en estado

líquido, por lo que no requirió tratamiento previo al análisis, cabe destacar que cada MRC se analizó por duplicado.

En la Tabla 13, se observan los valores promedios obtenidos en el análisis de los MRC y la comparación con el valor reportado por la NIST. Esto se realizó mediante una prueba t de comparación de medias con el valor verdadero y se demostró que los valores obtenidos son significativamente cercanos al valor reportado, para dicha prueba se empleó la Ec. 12 que se presenta a continuación:

$$t_{exp} = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{SD} \quad (Ec. 12)$$

\bar{x} = valor experimental promedio

μ = valor reportado

n = número de réplicas

Las hipótesis planteadas para esta prueba fueron:

H₀: valor promedio es igual al valor reportado

H₁: valor promedio no es igual al valor reportado

$$t_{exp} < t_{v,\alpha}, \text{ Se acepta hipótesis nula}$$

Tabla 13. Validación del método de determinación de mercurio total

MRC	Valor rep. Hg (mg L ⁻¹ ± SD)	Valor exp. Hg (mg L ⁻¹ ± SD)	t_{exp}	$t_{1,0.05}$
NBS-2672 Low level	0,0498 ± 0,0042	0,0441 ± 0,0009	-8,95	12,71
NBS-2672 Elevated level	0,294 ± 0,024	0,2443 ± 0,0072	-9,76	
NBS-1641b	1,52 ± 0,04	1,5242 ± 0,0039	1,52	

Valor rep. Valor reportado por la NIST. **Valor exp.** Valor experimental

Los valores obtenidos para t_{exp} de los MRC estuvieron por debajo del valor de t tabulado, por tanto, se acepta la hipótesis nula indicando que no existen diferencias significativas entre el valor experimental promedio y el valor teórico de cada MRC. Los porcentajes de exactitud obtenidos para cada MRC fueron de 88, 83 y 100% respectivamente. A pesar de que los porcentajes de exactitud son un poco bajos y considerando el tratamiento de muestra realizado a los materiales liofilizados NBS-

2672, el análisis estadístico demostró que los valores obtenidos para el contenido de HgT en los MRC son similares a los valores teóricos. Esto indica que el método empleado alcanza valores que concuerdan con el valor de referencia, validando la exactitud de la metodología utilizada y de los resultados obtenidos experimentalmente.

* ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE

† Curva de calibración

Para la realización de la curva se empleó la metodología descrita para el análisis de creatinina en orina de 24 h, con un rango de trabajo de 0-20 mg L⁻¹. Los resultados obtenidos para dicha curva se encuentran en la sección de anexos (Tabla 3). En la figura 12, se observa la curva de calibración con su regresión lineal. El coeficiente de determinación cumple con el parámetro de ser mayor a 0,999 indicando que la curva de calibración se ajusta al modelo lineal establecido por la Ec. 11 y que existe una buena correlación entre la absorbancia y la concentración de creatinina. Sin embargo, esto último se debe comprobar estadísticamente a través del estudio de la linealidad, tal como se realizó para el DMA-80.

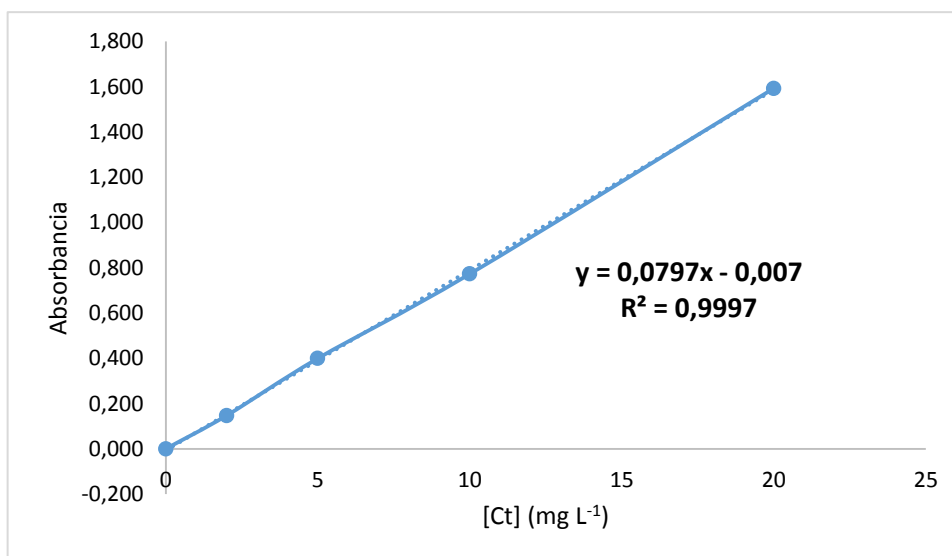


Figura 12. Curva de calibración del espectrómetro UV-Visible

✦ Caracterización analítica del espectrofotómetro UV-Visible

* Análisis estadísticos

Cada patrón se analizó por triplicado y se evaluó estadísticamente la linealidad de la curva de calibración, empleando un análisis de varianza ANOVA y pruebas *t student*. Las hipótesis empleadas para cada prueba estadística son iguales a las descritas para el DMA-80. En la Tabla 14, se desglosan los resultados obtenidos para cada prueba.

Tabla 14. Resultados de los análisis estadísticos de la curva de calibración.

F exp	F_{1,1}	Pendiente ± SD	t exp	Intercepto ± SD	t exp	t_{1,0.05}
10600,43	161,4	0,0797±0,0008	120,96	-0,0071±0,0077	-0,89	12,71

Para el ANOVA se obtuvo un valor de F exp mayor que el valor de F tabulado por lo que la hipótesis nula se rechaza indicando que la concentración de creatinina y la absorbancia se relacionan linealmente, demostrando estadísticamente que existe una linealidad entre las variables estudiadas.

Además, se verificó que la pendiente es significativamente diferente de cero realizando una prueba t, donde se obtuvo un valor de *t exp* mayor que la *t* tabulada (Tabla 14) y por consiguiente se rechaza la hipótesis nula. Esto indicando que el valor de la pendiente es significativamente diferente de cero. Por otra parte, para la evaluación del intercepto se obtuvo una *t exp* menor a la *t* tabulado por lo que la hipótesis nula se acepta, que en este caso indica que el intercepto es significativamente cercano a cero.

Esto demuestra que la curva de calibración se ajusta a la Ec. 11 en el intervalo lineal de 0,096 a 20,099 mg L⁻¹ Ct. La curva posee un intercepto cercano a cero y una pendiente positiva diferente de cero, lo que indica que los errores aleatorios de la respuesta instrumental son bajos y que el método es sensible a pequeños cambios en la concentración de creatinina.

La precisión del método se evaluó mediante la repetibilidad y la reproducibilidad, empleando tres soluciones patrones independientes de 5 mg L⁻¹ Ct, las cuales se analizaron por triplicado bajo las mismas condiciones experimentales y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 15. La repetibilidad se evaluó por separado para cada solución patrón obteniendo un valor promedio de la dispersión de las medidas menor al 0,4%, mientras que para la reproducibilidad se obtuvo una dispersión del 5%. Debido a que los valores de % DER se encuentran dentro del el valor establecido por la AOAC⁸⁷. Esto confirma que la metodología empleada para la determinación de creatinina en muestras de orina de 24 h es precisa.

Tabla 15. Caracterización analítica UV- Visible

LD (mg L ⁻¹)	LC (mg L ⁻¹)	S (L mg ⁻¹)	Repetibilidad % DER	Reproducibilidad % DER
0,017	0,055	0,0797	0,324 ± 0,100*	5,073 ± 0,347*

*n=3, [Hg²⁺] = 5 mg L⁻¹ Ct.

✦ Validación del método

La validación de la metodología utilizada para la determinación de creatinina en orina de 24 h se realizó evaluando el porcentaje de recuperación (% R), debido a que no se disponía de un MRC de creatinina. El estudio se realizó a partir del enriquecimiento de tres alícuotas de una muestra denominada como “endógena” (ORINA 000000). Esta muestra fue recolectada de un individuo que afirma no haber tenido ningún contacto con el mercurio, ni amalgamas, ni accidentes con termómetros. Cada muestra enriquecida se analizó por triplicado siguiendo la misma metodología planteada y el % Recuperación se calculó empleando la Ec. 13. En la Tabla 16 se presentan los resultados promedio obtenidos de las muestras enriquecidas con su respectivo % Recuperación. La verificación de los resultados se realizó aplicando una prueba *t student* con las siguientes hipótesis:

H₀: el % R es cercano al 100%

H₁: el % R no es cercano al 100%

$t_{exp} < t_{v,\alpha}$, Se acepta hipótesis nula

Tabla 16. Exactitud evaluada a partir del % Recuperación

[Ct] añadida (mg L ⁻¹)	X obtenido (mg L ⁻¹ ± SD)	% Recuperación (% R ± SD)	t exp	t 2,0.05
1	10,427 ± 0,010	99,425 ± 0,995	-1,00	4,30
2	11,410 ± 0,010	98,851 ± 0,995	-4,00	
5	14,444 ± 0,010	100,230 ± 0,995	2,00	

% R: porcentaje de recuperación, [Ct]: concentración de creatinina, X_{endógeno}: 9,433 mg L⁻¹

El % Recuperación para las tres soluciones evaluadas se encontró entre el 98 y 100%, los cuales son valores que se encuentra dentro del rango establecidos por AOAC (98-102)%⁸⁷. Sin embargo, se realizaron pruebas *t student* para validar que los resultados obtenidos son estadísticamente cercanos al 100% de recuperación. Los valores obtenidos para los *t exp* se encontraron por debajo del *t* tabulado, por tanto, se acepta la hipótesis nula indicando que las características de desempeño del método cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas.

* Contenido de mercurio total (HgT) en orina

La población estudiada inicialmente fue de 10 individuos con un promedio de edades de (41 ± 12) años, entre los cuales el 40% eran mujeres y el resto hombres. La población se divide de la siguiente manera:

- 1 individuo endógeno, el cual expresó mediante su encuesta no haber tenido ningún contacto con el mercurio y cuya muestra fue denominada ORINA 000000. Esta muestra se empleó como referencia o un “blanco de muestra” para los valores de contenido de mercurio total y para la validación de método de creatinina.
- Las muestras correspondientes a los individuos que laboran en los dos hospitales que se muestrearon inicialmente se dividen de la siguiente manera: 4 individuos provenientes del hospital Luis Razetti, que laboran en el área de

Servicios Generales y 5 individuos del hospital Santa Teresita de Jesús, entre los cuales 3 laboran en el área de mantenimiento, 1 enfermera y 1 médico.

Las muestras de orina de 24 h recolectadas del personal descrito anteriormente fueron llevadas a temperatura ambiente y con previa agitación manual para garantizar homogeneidad de las mismas fueron analizadas por triplicado. El volumen empleado para el análisis fue de 300 μL y los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 17, los cuales fueron reportados en masa (ng HgT) y en concentración (ppb o $\mu\text{g L}^{-1}$).

Tabla 17. Contenido de HgT en las muestras de orina iniciales.

MUESTRA	HgT (ng \pm SD)	HgT ($\mu\text{g L}^{-1} \pm$ SD)
ORINA 000000	0,0863 \pm 0,0135	0,2876 \pm 0,0451
ORINA 010101	< LC	< LC
ORINA 010102	0,1059 \pm 0,0518	0,4553 \pm 0,0097
ORINA 010103	0,3275 \pm 0,0571	1,0918 \pm 0,1903
ORINA 010104	ND	ND
ORINA 020302	ND	ND
ORINA 020303	0,0846 \pm 0,0068	0,2819 \pm 0,0227
ORINA 020304	0,1670 \pm 0,0263	0,5566 \pm 0,0877
ORINA 020305	ND	ND
ORINA 020306	< LC	< LC

ND: No Detectado. **LC:** límite de cuantificación

En el 30% de la población inicial estudiada no se obtuvieron valores de HgT detectables (ND). A pesar de que el contenido de mercurio no se pudo determinar en estas muestras no es una prueba contundente de que los individuos estén libres del Hg.

Por otra parte, el 20% de la población recolectada corresponde a muestras con niveles de HgT detectadas pero no cuantificables, es decir el valor obtenido de las mismas se encontraba por debajo de los niveles matemáticamente confiables.

Para el 50% de la población restante se obtuvieron valores cuantificables de HgT, los cuales estuvieron entre 0,2819 y 1,0918 $\mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, los mismos se encontraron por debajo de los límites permisibles reportados por la OMS⁴⁶ para personas expuestas, el cual es 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A pesar de que el individuo endógeno refirió no haber tenido contacto alguno con el mercurio, este presenta valores cuantificables de HgT cuyo resultado concuerda con los reportados por Agreda y Col⁷⁰., donde se evaluaron niños en edad escolar aparentemente sanos y sin exposición conocida al metal. Los autores obtuvieron valores cuantificables pero de igual forma por debajo del valor umbral de exposición permisible ($<4 \mu\text{g L}^{-1}$ y $<5 \mu\text{g g}^{-1} \text{ Ct}$) para personas no expuestas establecidos por la ATSDR, OMS, ACGIH y la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela.

Para el 30% de la población con valores cuantificables se puede resaltar que son trabajadores con más de 10 años de antigüedad laboral en el área de Servicios Generales, Mantenimiento y Enfermería, donde el individuo con mayor contenido de HgT (1,0918 $\mu\text{g L}^{-1}$) ha laborando por 34 años en el área de Servicios Generales del centro de salud y no emplea ningún tipo de protección personal.

El 10% restante de la población con valor cuantificable tiene una antigüedad laboral de 5 años pero refirió que sufre de una enfermedad por la cual debe tomar un medicamento de manera permanente (Pentoxifilina), el cual se excreta por la orina y probablemente pudiera influir en el valor obtenido de HgT, ya que este medicamento contiene aditivos como dióxido de titanio y eritrosina (E127)⁸⁸ que puede contener Hg en cantidades menores a 1 mg Kg^{-1} según el Reglamento 231/2012 de la Unión Europea⁸⁹. Sin embargo, estos no son hechos determinantes.

Respecto a las muestras adicionales obtenidas de los diez hospitales que se lograron muestrear en el transcurso de la investigación, solo se pudo determinar el contenido de HgT debido a que todas las muestras se almacenaron con HNO_3 , por lo tanto, los valores mostrados para la relación de Hg/Ct corresponden sólo a las muestras

provenientes de los hospitales iniciales Luis Razetti y Santa Teresita de Jesús. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Contenido de Hg total en las muestras de orina adicionales.

MUESTRA	HgT (ng \pm SD)	HgT (μg L⁻¹ \pm SD)
ORINA 110701	ND	ND
ORINA 110702	< LC	< LC
ORINA 120701	ND	ND
ORINA 210601	< LD	< LD
ORINA 210602	ND	ND
ORINA 310601	< LC	< LC
ORINA 310602	0,1573 \pm 0,0018	0,5242 \pm 0,0600
ORINA 310603	0,1396 \pm 0,0054	0,4652 \pm 0,0179
ORINA 310604	ND	ND
ORINA 410701	0,9591 \pm 0,1685	3,1970 \pm 0,5615
ORINA 430701	< LC	< LC
ORINA 430702	ND	ND
ORINA 430703	ND	ND
ORINA 430704	0,1231 \pm 0,0060	0,4103 \pm 0,0199
ORINA 430705	ND	ND
ORINA 510601	0,2555 \pm 0,0225	0,8518 \pm 0,0749
ORINA 510602	< LC	< LC
ORINA 510603	0,2969 \pm 0,0143	0,9896 \pm 0,0477
ORINA 510604	< LC	< LC
ORINA 610601	0,2205 \pm 0,0018	0,7351 \pm 0,0060
ORINA 610602	< LC	< LC
ORINA 610603	0,3028 \pm 0,0501	1,0092 \pm 0,1670
ORINA 610604	0,2471 \pm 0,0215	0,8237 \pm 0,0716
ORINA 620701	ND	ND
ORINA 620702	0,2113 \pm 0,0101	0,7042 \pm 0,0338
ORINA 630701	ND	ND

La población adicional abarcó personal de Servicios Generales, Mantenimiento, Laboratorio, Bienes Nacionales, Electromedicina y Asistentes Administrativos. El total

de la población adicional fue de 26 individuos, con un promedio de edades de (47 ± 9) años.

Las muestras con resultados de HgT no detectado o por debajo de los niveles cuantificables representaron el 61,5% de la población adicional, mientras que para el 38,5% de la población sí se obtuvieron valores cuantificables de HgT, los cuales se encontraron entre 0,4103 y 3,1970 $\mu\text{g L}^{-1}$. A pesar que estos resultados fueron superiores a los obtenidos para los dos hospitales iniciales, aún se encontraron por debajo de lo establecido por OMS.

Es importante resaltar que todos los individuos con contenido de HgT cuantificable tienen más de 11 años de antigüedad laboral y el 50% de ellos laboran el área de Servicios Generales.

Por otra parte, la muestra con mayor contenido de HgT ($3,1970 \mu\text{g L}^{-1}$) provino de un individuo que labora en el área de Bienes Nacionales desde hace 25 años y el mismo comenta que no usa ningún equipo de protección personal al momento de manipular equipos desincorporados. El segundo valor más alto en contenido de HgT fue $1,0092 \mu\text{g L}^{-1}$, proveniente de un individuo que labora en el área de Servicios Generales hace 11 años y la única protección personal que usa son tapa bocas.

Es importante resaltar que para la ejecución y culminación de esta investigación se fue necesario disponer del dossier de cartas firmadas por los directores y por los participantes, las cuales no se anexan a este manuscrito debido al acta de confidencialidad establecida entre las partes involucradas.

✱ **Relación contenido de mercurio total/creatinina (HgT/Ct)**

Como se mencionó anteriormente, en esta sección solo se representarán los valores de la relación HgT/Ct de los 10 individuos correspondientes al muestreo inicial, cuyos resultados se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Resultados de la relación mercurio/creatinina.

MUESTRA	HgT/Ct ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ Ct} \pm \text{SD}$)
ORINA 000000	0,1477 \pm 0,0229
ORINA 010101	-
ORINA 010102	0,4111 \pm 0,0175
ORINA 010103	0,4308 \pm 0,0752
ORINA 010104	-
ORINA 020302	-
ORINA 020303	0,1945 \pm 0,0158
ORINA 020304	0,8986 \pm 0,1408
ORINA 020305	-
ORINA 020306	-

-: No determinado.

$\mu\text{g g}^{-1} \text{ Ct}$: microgramos HgT por gramos de Ct

En las muestras donde no se obtuvieron valores del contenido de HgT detectable o cuantificable no fue posible calcular la relación de HgT/Ct y son simbolizados en la Tabla 21 con el signo “-“. Los resultados obtenidos para la relación HgT/Ct se encuentran entre 0,1477 y 0,8986 $\mu\text{g g}^{-1} \text{ Ct}$. La muestra que presentó una relación de HgT/Ct mayor fue ORINA 020304 con un valor de 0,8986 $\mu\text{g g}^{-1} \text{ Ct}$, la cual pertenecía un individuo femenino que se encontraba en el período menstrual al momento de la toma de muestras y por ende es probable que los valores de creatinina pudieran ser afectados. Esto se debe a que la hemoglobina origina una disminución de la intensidad de la coloración del complejo ácido pícrico-creatinina en el transcurso de la reacción⁹⁰.

En la Tabla 20, se presentan los valores de contenido de HgT y la relación HgT/Ct con su respectivo valor referencial para personas expuestas y no expuestas al mercurio

según la Organización Mundial de la Salud y la Conferencia Americana de Higienistas Industriales.

Tabla 20. Comparación de los niveles de HgT obtenidos y la relación Hg/Ct con los estándares internacionales.

MUESTRA	HgT ($\mu\text{g L}^{-1} \pm \text{SD}$)	HgT Rep ($\mu\text{g L}^{-1}$)	HgT/Ct ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ Ct} \pm \text{SD}$)	HgT/Ct Rep ($\mu\text{g g}^{-1} \text{ Ct}$)
ORINA 000000	0,2876 \pm 0,0451	50* (OMS y ACGIH) 5**(OMS)	0,1477 \pm 0,0229	50* (OMS) 35*(ACGIH)
ORINA 010101	< LC		-	
ORINA 010102	0,4553 \pm 0,0097		0,4111 \pm 0,0175	
ORINA 010103	1,0918 \pm 0,1903		0,4308 \pm 0,0752	
ORINA 010104	ND		-	
ORINA 020302	ND		-	
ORINA 020303	0,2819 \pm 0,0227		0,1945 \pm 0,0158	
ORINA 020304	0,5566 \pm 0,0877		0,8986 \pm 0,1408	
ORINA 020305	ND		-	
ORINA 020306	< LC		-	

HgT Rep: límite del contenido de mercurio total para personas expuestas

HgT/Ct Rep: límite del contenido de mercurio total por gramo de creatinina para personas expuestas.

Los datos reportados son según la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Conferencia Americana de Higienistas Industriales (ACGIH).

*Personas expuestas, **Personal no expuesta

En la Tabla 20 se muestra que los resultados obtenidos en este trabajo para el contenido de HgT y la relación HgT/Ct se encuentran muy por debajo de los valores permisibles establecidos por la OMS y la ACGIH. Los resultados obtenidos en este estudio concuerdan con lo reportado por Morales y Col⁷³., quienes evaluaron el contenido de mercurio en orina en el personal de una unidad odontológica obteniendo valores menores al límite permisible.

De igual forma Padilla⁹¹ y Ramos⁹² reportaron en ambas investigaciones que la concentración de mercurio en orina en el personal de una unidad odontológica de ciudad de México y ciudad de Tacna, Perú respectivamente se encontraron por debajo de 12 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estos autores en sus investigaciones obtuvieron valores de HgT por

debajo de lo establecido como permisible por entes internacionales lo que coincide con los resultados obtenidos en esta investigación.

Estos resultados indican que el personal estudiado en la actualidad no presenta niveles de mercurio perjudiciales sin embargo, la presencia del mercurio en el organismo genera una alerta, ya que el contenido de dicho metal a través del tiempo puede aumentar y causar daños a la salud. Es por ello que se hace inherente que el personal que labora con equipos médicos con contenido de mercurio o desechos mercuriales cumpla con las medidas de protección personal y de manipulación idóneas para dichos materiales, y de esta manera poder disminuir la exposición ocupacional al mercurio.

16. CONCLUSIONES

- ✓ La caracterización analítica del método utilizando un Analizador directo de mercurio DMA-80 que emplea TDA-AAS permitió evaluar experimentalmente las figuras de mérito obteniendo una linealidad (R^2) de 0,9932, un intervalo lineal de (0,0276-4,8321) ng, una sensibilidad de 0,1185 ng⁻¹, un límite de detección de 0,0083 ng, un límite de cuantificación de 0,0276 ng y una precisión en términos de repetibilidad del 2,20% y en reproducibilidad del 6,15% valores que se encontraron dentro de lo estipulado por AOAC.
- ✓ La curva de calibración del DMA-80 cumplió con una relación lineal entre la absorbancia y el contenido de Hg en el intervalo lineal mencionado y se ajustó a una ecuación lineal del tipo $y = a + bx$ con una pendiente significativamente diferente de cero e intercepto cercano a cero que indica que los errores aleatorios son despreciables.
- ✓ La validación del método para la determinación del contenido de HgT indicó que los resultados obtenidos fueron exactos, ya que obtuvieron porcentajes de exactitud entre 83 y 100%.
- ✓ La caracterización analítica del espectrofotómetro de UV-Visibles permitió obtener las figuras de mérito como linealidad (R^2) de 0,9997, intervalo lineal de (0,096-20,099) mg L⁻¹, sensibilidad de 0,0797 L mg⁻¹, límite de detección de 0,017 mg L⁻¹, límite de cuantificación de 0,055 mg L⁻¹ y una precisión en términos de repetibilidad del 0,32% y en reproducibilidad del 5,07% valores que se encontraron dentro de lo estipulado por AOAC.
- ✓ Los porcentajes de recuperación obtenidos con la validación del método se encontraron entre 98 y 100%, verificando que el método empleado es exacto.
- ✓ En el 50% de la población inicial así como en el 61,5% de la población adicional se obtuvieron valores de HgT no detectables ni cuantificables. Mientras que

para el resto de la población se pudieron cuantificar los niveles entre 0,4103 y 3,1970 $\mu\text{g L}^{-1}$. Todos los valores se encontraron por debajo de lo establecido por los entes internacionales.

- ✓ Los valores obtenidos para la relación HgT/Ct fueron desde 0,1477 hasta 0,8986 $\mu\text{g g}^{-1}$ Ct, donde el mayor valor provino de un individuo femenino que labora en el área de Mantenimiento desde hace 12 años. Todos los valores se encontraron por debajo de los 50 y 35 $\mu\text{g L}^{-1}$ establecidos por la OMS y ACGIH respectivamente.

- ✓ El personal estudiado en esta investigación no presentó niveles perjudiciales de mercurio en orina. Sin embargo, existe una exposición metálica evidente que sugiere establecer y/o mejorar las medidas de protección personal para evitar el incremento de los niveles de mercurio.

17.RECOMENDACIONES

- ✓ A nivel gubernamental se sugiere concientizar y capacitar al personal de los centros de salud con respecto al mercurio, riesgos, manipulación y prevención.
- ✓ A nivel institucional en los hospitales es recomendable realizar análisis rutinarios del contenido de HgT al personal que labora con equipos médicos que contienen mercurio y desechos mercuriales.
- ✓ Realizar más estudios de este tipo, enfocando el análisis hacia un grupo en específico del personal donde se puedan disminuir las variables de contaminación existentes conservando la representatividad en la población muestral.
- ✓ Incorporar a estos proyectos a personas destinadas a realizar labores sociales de cooperación que faciliten la interacción entre el analista y/o investigador y el paciente para la toma de muestras.

18. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. PNUMA. El uso del atención de la salud y en la odontología. 2008;(4):1-24.
2. United Nations Environment Programme. El mercurio y la industria. 2008:1-21.
3. PNUMA. Convenio de Minamata sobre el Mercurio. Unidas N, ed. 2009:1-64.
http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/conventionText/Minamata Convention on Mercury_s.pdf.
4. Gaioli M, Amoedo D, González D. Impacto del mercurio sobre la salud humana y el ambiente. *Arch Argent Pediatr*. 2012;110(3):259-264.
doi:<http://dx.doi.org/10.5546/aap.2012.259>.
5. Matos Peña MA. Determinación de los Niveles de Mercurio Orina en los Niños de la Población de El Callao , Venezuela. 2010.
6. Jiménez Moreno M. Desarrollo de métodos analíticos para especiación de mercurio y su aplicación a la comarca de almadén. 2009.
<https://ruidera.uclm.es/xmlui/handle/10578/997>
<https://ruidera.uclm.es/xmlui/bitstream/handle/10578/997/264> Desarrollo de métodos analíticos.pdf?sequence=1.
7. Weinberg J. Introducción a la Contaminación por Mercurio para las ONG. *Inf Anu para la red Int Elimin Contam Org persistentes*. 2007:1-162.
8. Santiago E. Toxicología del mercurio: actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental. *Jorn Int sobre el impacto Ambient del Mercur Util por la minería aurífera Artes en Iberoamérica*. 2001:1-66. <http://www.gama-peru.org/jornada-hg/espanol.pdf>.
9. Karla L. “ Evaluación de los niveles de mercurio total y mercurio orgánico en muestras de suelos procedentes de Instituciones Educativas del pueblo ‘ El Callao ’, Estado Bolívar , Venezuela .” 2010.
10. Gaona X. El Mercurio como contaminante global. *Unidersidad Autónoma de Barcelona*. 2004;0. doi:<http://hdl.handle.net/10803/3174>.
11. Blesa MA, Castro GD. *Historia Natural Y Cultural Del Mercurio*. 1a ed. (Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias, ed.). Buenos Aires: Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias; 2015.

- <http://aargentinapciencias.org/2/images/LibrosDigitales/HistoriaNaturalYCulturaIDelMercurio.pdf>.
12. Unep. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases, and Environmental Transport. *Unep*. 2013:42. doi:DTI/1636/GE.
 13. Stocker SSS. *Química Ambiental: Contaminación Del Aire Y Agua*. (Blume, ed.). España; 1981.
 14. Ossa M, Jorquera H. Cementos con cenizas volantes. *Idiem*. 2013;34:1-17. doi:10.3989/mc.1984.v34.i193.956.
 15. PNUMA. Evaluación mundial sobre el mercurio. *Panorama*. 2002:1-303.
 16. Programa de las naciones unidas para el medio Ambiente. El uso del minería del oro artesanal y en pequeña escala. *Programa las Nac Unidas para el medio Ambient*. 2008:20.
[http://www.mesadedialogopermanente.org/Mesa_de_Dialogo_Permanente/Mesa_de_Dialogo_Permanente/documentos_files/MERCURIO EN LA MINERIA DEL ORO MODULO 3.pdf?](http://www.mesadedialogopermanente.org/Mesa_de_Dialogo_Permanente/Mesa_de_Dialogo_Permanente/documentos_files/MERCURIO_EN_LA_MINERIA_DEL_ORO_MODULO_3.pdf)
 17. República P de la. Gaceta Oficial de la República Boloivariana de Venezuela. 40.960. August 5, 2016:7-8.
 18. Venezuela GO de la RB de. Decreto 2.248. 40.855. February 24, 2016.
 19. PNUMA. *Instrumental Para La Identificación Y Cuantificación de Liberaciones de Mercurio*. Ginebra; 2005.
 20. Greenpeace Mexico. *El Mercurio Y Los Focos Ahorradores*. Mexico; 2009.
<http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2009/3/mercurio.pdf>.
 21. Greenpeace. La industria del cloro : contaminación silenciosa. 2008.
 22. Labunska I, Brigden K. Characterisation of wastewater discharges from chloralkali plants and associated chlorinated chemical production facilities in Spain. ... *Tech Note* (12/ 2008;(October).
http://greenpeace.to/publications/spain_chloralkali_2008.pdf.
 23. Usmpetrolero. Pequiven: Complejo Petroquímico Moron. Complejo Petroquimico Moron, Uncategorized.
<https://usmpetrolero.wordpress.com/2012/07/13/pequiven-complejo-petroquimico-moron/>. Published 2012.

24. Mutis MJ, Pinzón JC, Castro G. Las amalgamas dentales: ¿un problema de salud pública y ambiental? Revisión de la literatura. *Univ Odontol.* 2011;30(65):63-70.
25. UNEP. Mercury: Time to act. 2013:43.
26. Castro M, Ramirez A, García J. La contaminación por mercurio en Mexico. *Gac Ecológica.* 2004;72:21-34.
27. Aberbathy, A.R., Cumbie PM. Mercury accumulation by large mouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently impounded reservoirs. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1977;17:595-602.
28. Huckabee, J.W., Sanz Diaz, F., Janzen, S.A., Solomon J. Distribution of mercury in vegetation at Almadén. *Environ Pollut (Series A).* 1983;30:211-224.
29. Rodríguez Martín-Doimeadios, R.C., Wasserman, J.C., García Bermejo LF, Amouroux, D., Berzas Nevado, J.J., Donard OFX. Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almadén area, Spain. *J Environ Monit.* 2000;2:360-366.
30. United Nations Environment Programme. GlobalAtmosphericMercuryAssessment_. 2009.
31. NE. S. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu Rev Environ Resour.* 2009;34(1):43-63.
32. Molina CI, Gibon F-M, Sánchez Y, Achá D, Benefice E, Guimaraes J-RD. Implicancia ambiental del mercurio en ecosistemas acuáticos de la Amazonía: Situación en Bolivia. *Rev Virtual REDESMA Oct.* 2010;4(2).
33. Valderas, Jaime; Mejías, María Emilia; Riquelme, Joel; Aedo, Karina; Aros S, and Barrera F. Intoxicación familiar por mercurio elemental . Caso clínico. *Chil Pediatr.* 2013;84(1):72-79.
34. Morales I, Reyes R. Mercurio y salud en la odontología. *Rev Saude Publica.* 2003;37(2):266-272. doi:10.1590/S0034-89102003000200018.
35. Trasobares Iglesias EM. Plomo Mercurio En Sangre En Una Población Laboral Hospitalaria Y Su Relación Con Factores De Exposición. 2010.
36. Fernandez B. Contaminación mercurial como factor de riesgo laboral en el personal sanitario del servicio de odontología del hospital Raul Leuni de San

- Félix. 2004.
37. Ramirez A. Mercury occupational poisoning. *Med Environ.* 2008;69(1):46-51.
 38. Organización Panamericana de la Salud O. *Cooperación Técnica Entre Brasil, Bolivia Y Colombia: Teoría Y Práctica Para El Fortalecimiento de La Vigilancia de La Salud de Poblaciones Expuestas a Mercurio.* La Paz; 2011.
 39. UNEP DTIE Chemicals Branch, WHO Department of Food Safety Z and FD. *Guidance for Identifying Populations At Risk From Mercury Exposure.*; 2008. doi:10.1289/ehp.7856.
 40. Arango S e. Biomarcadores para la evaluación de riesgo en la salud humana. *Rev Fac Nac Salud Pública.* 2012;30:75-82.
 41. Ramírez A V. Biomarcadores en monitoreo de exposición a metales pesados en metalurgia. 2006;67(1):49-58.
 42. Sequera Sequera SD. "DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO EN SANGRE DE LOS NIÑOS EN EDAD ESCOLAR DE LA POBLACIÓN DE EL CALLAO, ESTADO BOLIVAR." 2010.
 43. García P, Rodríguez M, Diaz C EDLRJ. *Nefrología Clínica.* 3a ed. (Panamericana. EM, ed.).
 44. Hernandez Averdaño F. *Nefrología Clínica.* 3a ed. (Panamericana EM, ed.). Buenos Aires
 45. Tineo Sánchez C. Determinación de los Niveles de Mercurio en la Orina de niños en edad escolar de la Población de El Callao, en La Zona Minera del Estado Bolívar, Venezuela. 2010.
 46. Hurtado J, Gonzales GF, Steenland K. Mercury exposures in informal gold miners and relatives in southern Peru. *Int J Occup Environ Health.* 2006;12(4):340-345. doi:10.1179/oeht.2006.12.4.340.
 47. Richardson, G; Brecher, R; Scobie, H; Hamblen, J; Samuelian, J; and Smith C. "Mercury Vapour (Hg0): Continuing Toxicological Uncertainties, and Establishing a Canadian Reference Exposure Level". *Regul Toxicol Pharmacol.* 2009;53:35-38.
 48. Villarejo ALD. Ecotoxicología y acción toxicológica del mercurio. 2004:933-959.
 49. Gilbert SG, Innd ND. Mercury Tragedies : Incidents and Effects. *Elsevier.*

- 2005;3:464-469. doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00085-3.
50. Departamento de Protección Ambiental de la Florida. *Manejo de Mercurio*. Florida; 2007.
 51. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela. Decreto 2.218. 4.418. April 27, 1992.
 52. UNEP. El mercurio en productos y desechos.
https://www.google.com.co/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0CEUQFjAB&url=http://www.unep.org/hazardoussubstances/LinkClick.aspx?fileticket=T0D-pNEKZ50=&tabid=4535&language=en-US&ei=yZvmUaTeL9LE4AP3toGYCg&usg=AFQjCNH3jma_HNE4Bjqkij_hD95AVDbLs.
 53. Organización Panamericana de la salud. *Higiene Ocupacional En America Latina: Una Guia Para Su Desarrollo*. (Haar R van der, Goelzer B, eds.). Washington; 2001.
 54. Arrázola Díaz AM. Determinación de los niveles de mercurio en el aire de consultorios y clínicas odontológicas de Cartagena, Colombia. 2011.
 55. Wongsoonthornchai M, Scheidegger R, Kwonpongsagoon S, Bader H-P. Analysis of time-dependent mercury flows through the use of thermometers and sphygmomanometers in Thailand. *Int J GEOMATE*. 2017;12(33):65-70. doi:10.21660/2017.33.2578.
 56. C. Vasquez. Especiación de mercurio en el medio ambiente. 2008;5:37-41.
 57. Villalba Molina I. analisis de arsenico y metales pesados (cadmio, manganeso,mercurio y plomo) en orina y cabello de poblacion infantil residente el Huelva. 2015;l:1-159.
 58. Naranjo p. DR. Determinación de mercurio por EAA con generación de vapor y preconcentración en fase sólida. *BibliogeoIngUcvVe*. 2009.
http://bibliogeo.ing.ucv.ve/DB/bfiegucv/EDOCS/SRed/2012/10/T041500005176-0-TEG_ANAYA_RAQUEL_2004-000.pdf.
 59. Martín-Yerga D, González-García MB, Costa-García A. Electrochemical determination of mercury: A review. *Talanta*. 2013;116:1091-1104. doi:10.1016/j.talanta.2013.07.056.

60. Hassan RYA, Kamel MS, Hassan HNA, Khaled E. Voltammetric determination of mercury in biological samples using crown ether/multiwalled carbon nanotube-based sensor. *J Electroanal Chem.* 2015;759:101-106. doi:10.1016/j.jelechem.2015.10.039.
61. Skoog, Douglas A.; West, Donald M.; Holler, F. James & Crouch SR. *Fundamentos de Química Analítica; 8ª Ed.*; 2005. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
62. Skoog, Douglas; Holler F. James NTA. *Principios de Análisis Instrumental.* 5ta ed. (Hill. MG, ed.); 2001.
63. Lacruz D. EVALUACION DE NIVELES DE MERCURIO EN AGUAS, SEDIMENTOS, Y PECES EN EL RIO YURUARI, EN LAS CERCANIAS DE EL CALLAO, ESTADO BOLIVAR. 2010.
64. Ruiz I. Metodologías analíticas utilizadas actualmente para la determinación de mercurio en músculo de pescado. *Rev Pensam Actual.* 2016;16(26):113-122.
65. Sanchez Contreras JC. Metodologías analíticas para la determinación de metales tóxicos en muestras de interés ambiental. *Grup Germina.* 2010:92. <http://www.bdigital.unal.edu.co/8170/>.
66. Castaño A, Sánchez-Rodríguez JE, Cañas A, et al. Mercury, lead and cadmium levels in the urine of 170 Spanish adults: A pilot human biomonitoring study. *Int J Hyg Environ Health.* 2012;215(2):191-195. doi:10.1016/j.ijheh.2011.09.001.
67. Domanico F, Forte G, Majorani C, et al. Determination of mercury in hair: Comparison between gold amalgamation-atomic absorption spectrometry and mass spectrometry. *J Trace Elem Med Biol.* 2017;43(16):3-8. doi:10.1016/j.jtemb.2016.09.008.
68. Bolaños-álvarez Y, Cos-negret K, Guillén-arruebarrena A. Validación del método de determinación de mercurio en muestras de sedimentos y tejidos biológicos utilizando un Analizador Directo de Validation of the Mercury Determination Method in Sediment and Biological Tissue Using Direct Mercury Analyzer (DMA-80). 2016;28(3):784-793.
69. Mesquita R, Silveira M, Figueiredo W. COMPOSTOS DE MERCÚRIO.

- REVISÃO DE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO, TRATAMENTO E DESCARTE. *Quim Nova*. 2000;23(4):487-495.
70. Agreda O, Pieters M, Seijas D. Niveles basales de mercurio en orina en escolares del Municipio San Diego, Edo. Carabobo. *Gac Med Caracas*. 2008;116(3):212-218.
71. Osorio S, Hernández L, Sarmiento R, et al. Prevalencia de mercurio y plomo en población general de Bogotá 2012/2013. *Rev Salud Pública*. 2014;16(4):621-628. doi:10.15446/rsap.v16n4.38675.
72. Bello N, Urbáez S. Manejo y disposición final de desechos de mercurio en clínicas odontológicas públicas del estado Monagas, Venezuela. *Rev científica UDO agrícola*. 2012;12(2):497-503.
73. Morales I, Reyes R, Alvarado J, Domínguez J, Mijares R. Diagnóstico de la contaminación por mercurio en el personal de una unidad odontológica de caracas, Venezuela. *Acta Odontol Venez*. 2007;45(3):1-10.
74. Marrero S, Richani J, Rojas G, Querales M, González S. Exposición ambiental al mercurio y valores en orina de los habitantes de la comunidad Boca de Yaracuy, ubicada en la costa centro-norte de Venezuela. *Gac Med Caracas*. 2011;119(4):315-320.
75. US EPA. *Method 7473*.; 2007. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7473.pdf>.
76. Milestone I. The determination of total mercury in clinical matrices. Milestone. doi:10.1039/AN9547900617.
77. Melendez-Perez JJ, Fostier AH. Assessment of direct Mercury Analyzer® to quantify mercury in soils and leaf samples. *J Braz Chem Soc*. 2013;24(11):1880-1886. doi:10.5935/0103-5053.20130235.
78. Miller J, Miller J. *Estadística Y Quimiometría Para Química Analítica*. 4ta ed. (Capella I, Caicoya M, eds.). Madrid: PEARSON EDUCACION; 2002.
79. Gary C. *Química Analítica*. 6ta ed. (Hill MG, ed.). Mexico D.F: Mc Graw Hill; 2009.
80. Delito O de LNUCLDY EI. Glosario de términos sobre garantía de calidad y buenas prácticas de laboratorio. 2012. www.unodc.org.

81. Massart D, Vanderginste B, Deming S, Michotte Y, Kaufman L. *Chemometrics: A Textbook*. 6ta ed. New York: Elsevier Science Publishers B.V; 1988.
82. Mermet JM. Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept? *Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc*. 2008;63(2):166-182. doi:10.1016/j.sab.2007.11.029.
83. Clarkson TW, Magos L, Myers GJ. The toxicology of mercury current exposures and clinical manifestations. *N Engl J Med*. 2003;349(18):1731-1737. doi:10.1056/NEJMra022471.
84. Valcárcel M, Ríos A. *La Calidad En Los Laboratorios Analíticos*. 1era. (Reverté E, ed.). Barcelona; 1995.
85. AOAC. Standard Format and Guidance for AOAC Standard Method Performance Requirement (SMPR) Documents. *Assoc Off Anal Chem Int*. 2011;12.1:1-27.
86. AOAC. AOAC peer verified methods program, manual on policies and procedures. *Assoc Off Anal Chem Int*. 1998:6.
87. Báguena J, Gotor-navarra G, Broto-puig F, Blanco-roca MJ. Cálculo de la incertidumbre asociada a los resultados basado en la validación de un procedimiento de análisis. Aplicación en la determinación de cloruros por HPLC en lixiviados. *AFINIDAD*. 2008;LXV(533):11-19.
88. Laboratorios Alter S. PROSPECTO: INFORMACIÓN PARA EL USUARIO Pentoxifilina. Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios (AEMPS). doi:10.1192/bjp.111.479.1009-a.
89. LA COMISIÓN EUROPEA. REGLAMENTO (UE) N o 231/2012 DE LA COMISIÓN de 9 de marzo de 2012. *D Of la Unión Eur*. 2012;8(2):1-295.
90. Perazzi B, Angerosa M. Creatinina en sangre : calidad analítica e influencia en la estimación del Índice de Filtrado Glomerular. *Acta Bioquímica Clínica Latinoam*. 2011;45(2):265-273.
91. Padilla M. "DETERMINACIÓN DE Hg EN ORINA MEDIANTE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA EN ODONTÓLOGOS, COMO UNA MEDIDA DE EXPOSICIÓN OCUPACIONAL." 2000.
92. Ramos E. "EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE MERCURIO METÁLICO EN

MUESTRAS DE ORINA DE 24 HORAS EN CIRUJANOS DENTISTAS QUE LABORAN EN EI HOSPITAL DE APOYO HIPÓLITO UNÁNUE Y MICROREDES URBANAS.PERIURBANAS DE LA REGIÓN DE SALUD DE TACNA - PERÚ 2005.” 2006.

19. ANEXOS

Tabla 1. Resultados de la curva de calibración Tipo B del DMA-80

Celda 0		Celda 1		Celda 2	
ng Hg	Absorbancia	ng Hg	Absorbancia	ng Hg	Absorbancia
0,0001	0,0058	0,0001	0,0026	50,0000	0,0413
0,5000	0,0911	0,5000	0,0345	100,0000	0,0837
1,0000	0,1434	1,0000	0,0543	200,0000	0,1582
2,0000	0,2789	2,0000	0,1089	500,0000	0,3858
3,0000	0,4060	3,0000	0,1635	700,0000	0,5056
5,0000	0,5995	5,0000	0,2570		
		10,0000	0,4611		

n=3

Tabla 2. Reconstrucción del MRC Biológico.

MRC	Volumen agua desionizada	Tiempo de reposo
NBS-2672 Low level	20 mL	2 h
NBS-2672 Elevated level	20 mL	

Tabla 3. Curva de calibración UV-visible

Patrón	[Ct] (mg L ⁻¹)	Absorbancia
1	0	0,000
2	2	0,147
3	5	0,399
4	10	0,773
5	20	1,593

n=3

Tabla 4. Resultados de la prueba de comparación de curva manual vs curva del equipo.

Celda	F exp	F _{4,4,0.05}
0	0,861	9,605
1	0,894	
2	0,974	

A continuación presentan las cartas de solicitud de apoyo para cada centro de salud de parte del Ministerio de Ecología y Ambiente (MINEA) y el IVIC.



Despacho del Director
Carretera Panamericana, Km 11, Altos de Pipe.
Apdo. 20632, Fax: 504 14 26- Cód. Postal, 1020-A
Teléfonos: (0058) 212 504.11.22 – <http://www.ivic.gob>

DIR-0282/17

Altos de Pipe, 12 de septiembre de 2017

Director (es):

Centros de Salud del Estado Miranda

Presente.-

Reciba un cordial saludo Bolivariano, revolucionario y ecosocialista.

En mi condición de Subdirector del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), hago constar que se otorga respaldo institucional a la **Dra. Wendy Rondón**, Jefe del Laboratorio de Química Analítica y Coordinadora de la SCMP, adscrita en el Centro de Química.

Solicitamos de sus buenos oficios en otorgar apoyo a la Dra. Rondón para que realice la recolección de cinco (05) muestras de orina de 24 horas, al personal de limpieza ó de los que laboran en los depósitos de dichos centros, con el fin de poder ejecutar con éxito el proyecto titulado *“Diagnóstico y prevención de contaminación mercurial en el personal que despacha equipos médicos y desechos mercuriales para el área de almacenamiento de centros de salud pública en el Estado Miranda, Venezuela”*. El objetivo de este proyecto es determinar los niveles de mercurio en la orina, a través de una muestra representativa poblacional del personal que labora directamente con equipos médicos desincorporados de los hospitales del Estado Miranda, para establecer el riesgo ocupacional y así adecuar la debida prevención y minimización de los riesgos de contaminación acompañados de jornadas educativas de concientización y sensibilización.

Sin otro Particular, se despide.

Atentamente,

Alexander Briceño
Alexander Ovidio Briceño Villarreal
Subdirector

Teléfono. 0416-622-18-30 – Email: aobriceno@gmail.com
Designado según Resolución Número 058 de fecha 17 de agosto de 2012
publicada en Gaceta Oficial N°39.988 de fecha 17 de agosto de 2012
Providencia Administrativa N°IVIC/14- 2013 de fecha 7 de agosto de 2013
publicado en Gaceta Oficial N°40.223 de fecha 7 de agosto de 2013

Anexo 1. Carta de solicitud de apoyo de parte de IVIC.

Director(es)
 Centros de Salud del estado Miranda
 Presente.-

01 SEP 2017

Reciba un cordial saludo bolivariano, revolucionario y ecosocialista.

Es grato dirigirme a usted, en la oportunidad de informar que en el marco del Acuerdo Multinacional Ambiental para honrar los compromisos internacionales del Convenio de Basilea al cual Venezuela se encuentra suscrita, esta la Dirección General de Calidad Ambiental como Punto Focal, se ha venido desarrollando junto con el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC un Proyecto de investigación titulado: **"Diagnóstico y prevención de contaminación mercurial en el personal que despacha equipos médicos y desechos mercuriales para el área de almacenamiento de centros de salud públicos del estado Miranda, Venezuela"**.

El objetivo de este proyecto es determinar en una muestra representativa poblacional los niveles de mercurio en orina del personal que labora directamente en el almacenamiento de equipos médicos desincorporados de los hospitales del estado Miranda para establecer el riesgo ocupacional y así adecuar la debida prevención y minimización de los riesgos de contaminación acompañados de jornadas educativas de concientización y sensibilización.

En tal sentido, requerimos de su apoyo para que permita autorizar en la toma de muestras de orina de cinco (05) personas de su centro de salud, que pueden ser personal de limpieza o los que están laborando en los depósitos del hospital. Cabe destacar que el resultado de dichos análisis son para fines investigativos, por lo que los resultados serán empleados para dirigirlos a políticas Nacionales y no serán divulgados al personal.

Para cualquier información adicional se pueden comunicar a través de los teléfonos: 408-11-25/1144 o mediante el correo electrónico cpseguridadquimica@gmail.com.

Sin otro particular y agradeciendo la atención al presente, queda de usted

Atentamente,



ALFREDO PEREZ GONZALEZ
 DIRECTOR GENERAL DE GESTIÓN DE LA CALIDAD AMBIENTAL

Resolución N° 406 de fecha 04-07-2016 Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 40.940 de fecha 08-07-2016


 31/08/2017

Ministerio del Poder Popular para Ecosocialismo y Aguas, Centro Simón Bolívar Torre Sur,
 Municipio Libertador, Distrito Capital, Venezuela. Telfs.: 58-212-408.11.16 / 11.44
 Correo electrónico: dgcalidadambiental@minamb.gob.ve

Anexo 2. Carta de solicitud de apoyo de parte de MINEC.



Laboratorio de Química Analítica
Carretera Panamericana, km 11, Altos de Pipe
Teléf. (0212) 5041652
Apdo. 20632, Fax: 504 14 26- Cód. Postal, 1020-A

Para: Dirección Hospital General Guatire-Guarenas Dr. Eugenio P. D'Bellard
De: Dra. Wendy Rondón / Centro de Química / IVIC
Fecha: 04/10/2017
Asunto: Apoyo Institucional para investigación

Estimado Director (a):

Le saludo cordialmente, sirva la presente para solicitarle su colaboración para un proyecto de investigación que se levantó desde el Laboratorio de Química Analítica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) en coordinación con la Dirección General de Gestión de Calidad Ambiental del Ministerio del Poder Popular para Ecosocialismo y Aguas (MINEA) y cuyo financiamiento está cubierto por el Convenio Basilea-Centro Regional Convenio de Estocolmo para América Latina y Caribe.

El proyecto tiene por título "**Diagnóstico y prevención de contaminación mercurial en el personal que despacha equipos médicos desincorporados y desechos mercuriales para el área de almacenamiento de centros de salud públicos del estado Miranda, Venezuela**". El objetivo de este proyecto es determinar los niveles de mercurio en orina en una muestra representativa poblacional del personal que labora directamente en el almacenamiento de equipos médicos desincorporados de los hospitales del estado Miranda (veintidós) en total, para establecer el riesgo ocupacional y así adecuar la debida prevención y minimización de los riesgos de contaminación. Hemos incluido dentro de este proyecto al Hospital General Guatire-Guarenas Dr. Eugenio P. D'Bellard, mi solicitud de colaboración implica la participación de cinco (05) personas que pueden ser personal de limpieza o los que están laborando en los depósitos del hospital. Las muestras a recolectar son orina de 24 h a las cuales se les realizará un análisis de mercurio empleando para ello la técnica de análisis de descomposición térmica (TDA).

Los resultados de esta investigación son de estricta confidencialidad, en este sentido el personal que participe será codificado y sus resultados serán conocidos únicamente por usted. Mi interés es la data que se genere de los veintidós hospitales que integran la base del proyecto. No procederé bajo ningún concepto sin su aprobación.

Esperando poder contar con una respuesta positiva a mi solicitud para el desarrollo del proyecto y agradeciendo sus buenos oficios, me despido.

Atentamente

Dra. Wendy Rondón
Jefe del Laboratorio
Sub-coordinadora del Postgrado en Química/IVIC
Coordinadora de la Sub-Comisión Presidencial
de Metales Pesados/ MINEA.
Telf. 0212-5041652 / 0414-1549857
Correo-e: wrondon72@hotmail.com
cpsqsubcomisionmetalespesados@gmail.com




República Bolivariana

Educación Universitaria, Ciencia y Tecnología



Anexo 3. Carta de solicitud de apoyo de parte del laboratorio de Química Analítica del IVIC.



INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

E
F

LA MATE...
ALTO...
0210102
068... 020-A

CONSENTIMIENTO INFORMADO

Usted ha sido invitado(a) a participar en el estudio titulado "Diagnostico y prevención de contaminación mercurial en el personal que despacha equipos médicos y desechos mercuriales para el área de almacenamiento de centros de salud pública del estado Miranda, Venezuela". Es un estudio de investigación científica a cargo de la Dra. Wendy Rondón, jefa del Laboratorio de Química Analítica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y financiada por el convenio entre el Ministerio del Poder Popular para el Ecosocialismo y Aguas (MINEA) y el Centro Coordinador del Convenio de Basilea, Centro Regional del Convenio de Estocolmo, para América Latina y Caribe (BCCC-SCRC).

- Usted no está obligado a participar en el estudio, su participación debe ser de manera voluntaria.
- Puede realizar las preguntas que tenga con respecto al estudio.
- Si accede a participar de manera voluntaria, podrá retirarse del estudio en el momento que usted lo desee.
- Por favor tome todo el tiempo que necesite para decidir.
- Para poder participar en el estudio debe firmar este documento.

El objetivo de este estudio es determinar los niveles de mercurio total en orina del personal que labora directamente con equipos médicos que contienen mercurio y su almacenamiento (desincorporados) de los centros de salud pública del estado Miranda para establecer el riesgo ocupacional y proporcionar medidas de prevención.

Si decide usted participar en el estudio se le realizará una encuesta, cuyo formulario debe ser llenado con la mayor sinceridad posible y no está obligado a responderlas todas. Se le solicitará una muestra de orina de 24 horas (cuyo procedimiento se encuentra anexo a esta carta) la cual será codificada para garantizar que los datos suministrados y los resultados sean de carácter "*confidencial*" y que no causará ningún daño físico, psicológico ni legal.

Al firmar este documento está diciendo que:


- Está de acuerdo con participar en la investigación y facilitarnos su información y muestra de orina de 24 horas.
- Le hemos explicado la información que contiene este documento y hemos contestado todas sus preguntas satisfactoriamente.

Fecha: _____

Nombre y Apellido: _____

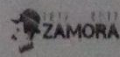
Cedula de identidad: _____

Firma: _____



República Bolivariana de Venezuela
Ministerio del Poder Popular
para la Educación Universitaria, Ciencia y Tecnología

Nº 010102



Anexo 4. Consentimiento informado.

A continuación, se encuentran las formas entregadas a cada participante al momento de abordarlos.

Encuesta					
Fecha:		N° 			
Centro de salud					
Datos personales					
Nombre y apellido					
Cedula de Identidad					
Sexo: <u> F </u> <u> M </u> Edad <u> </u>					
Datos médicos					
Preguntas	SI	No	Especifique		
Sufre alguna enfermedad	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Toma algún medicamento	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Tiene amalgamas dentales	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Hábitos alimenticios					
Alimentos	Esporádicamente	1-2 v/s	3-4 v/s	> 5 v/s	Observaciones
Pescado					
Carne roja					
Pollo					
Cereales					
Granos					
Vegetales					
Frutas					
Leche					
Otros lácteos					
Gaseosas					
Tubérculos					
Vegetales verdes					
Enlatados					
Atún/ sardina					
Diablos y otros					
<small>v/s: veces por semana</small>					
Datos laborales					
Nivel de instrucción:					
Cargo que desempeña:					
Tiempo de antigüedad:					
Horas de la jornada laboral:					
En su jornada laboral ha sentido alguno de los siguientes síntomas:					
Síntomas	SI	No			
Dolor de cabeza	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Dolor abdominal	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Dificultad visual	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Dificultad auditiva	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Pérdida del equilibrio	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			
Problemas de atención	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>			

Anexo 5. Encuesta.

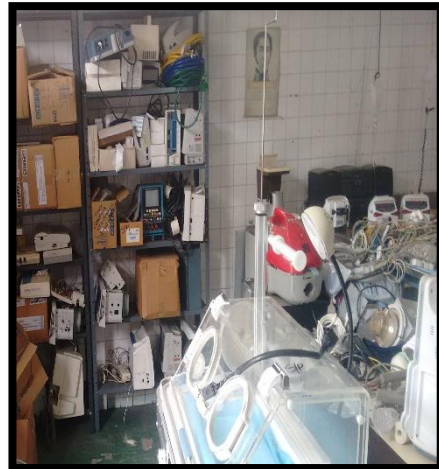
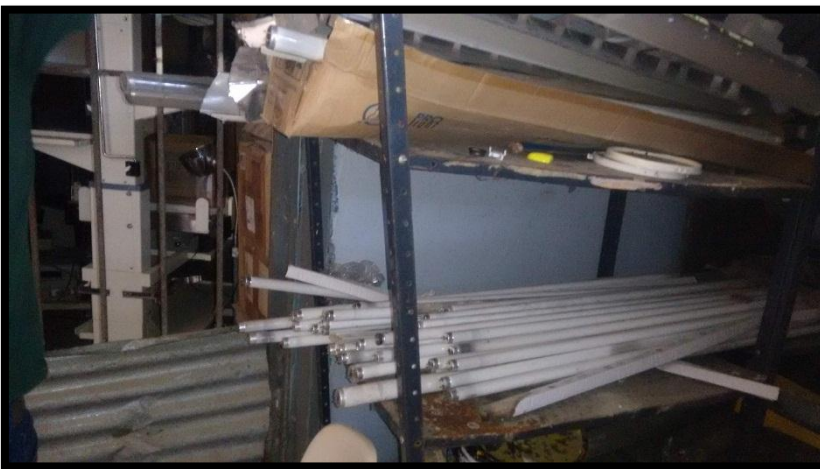


Laboratorio de Química Analítica
Carretera Panamericana, km 11, Altos de Pipe
Teléf. (0212) 5041332-1652
Apdo. 20632, Fax: 504 14 26- Cód. Postal, 1020-A

PROCEDIMIENTO TOMA DE MUESTRA ORINA DE 24 HORAS

1. Orina de 24 horas recolectada por el participante en recipiente plástico (1 L) suministrado por el analista, el cual será lavado previamente con ácido nítrico concentrado (1 mL por litro). Esta orina debe recolectarse desde la primera micción de la mañana hasta la primera del día siguiente. No es necesaria una preparación dietética del participante y no debe recogerse orina entre días, deben ser 24 horas continuas.
2. El envase recolector debe permanecer refrigerada (no congelada) durante toda la toma de muestra y hasta que sea retirado por el analista. Recordar mantener la identificación de cada recipiente.
3. El envase recolector no debe estar refrigerado por más de una semana.
4. Para el analista: del total de la muestra de orina recolectada se debe tomar dos alícuotas: una de 120 mL en un recipiente estéril para análisis del contenido de mercurio y otra de 10 mL en un tubo Falcon para el análisis de creatinina.
5. El recipiente que contienen la muestra para análisis de mercurio tendrá previamente 1 mL de ácido nítrico concentrado, para mantener al mercurio en solución.

Se presentan evidencias fotográficas de algunos de los depósitos de centros de salud pública estudiados.



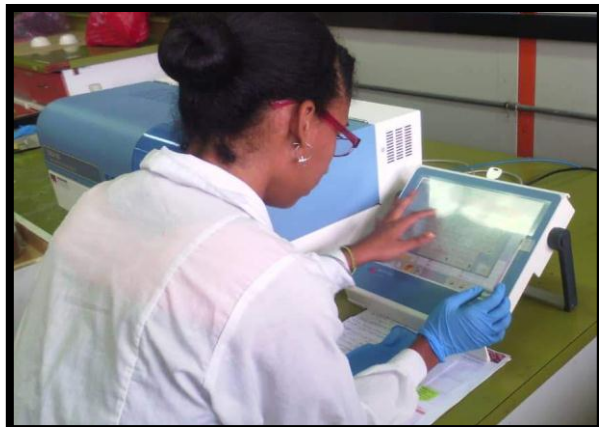
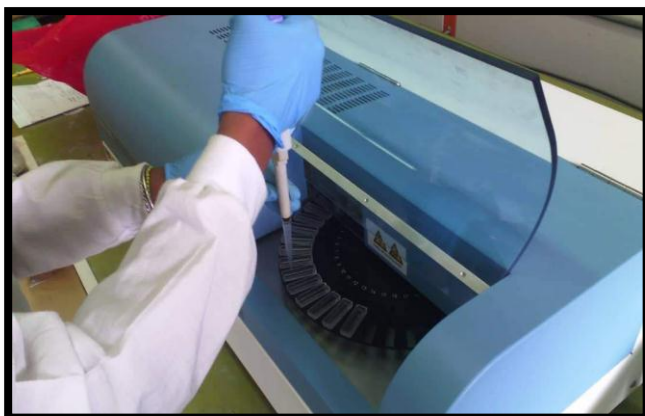
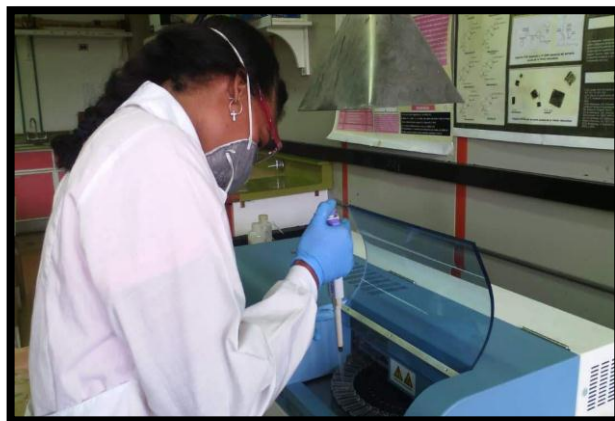
Anexo 7. Depósitos.

Evidencia fotográfica del muestreo



Anexo 8. Muestreo.

Análisis de mercurio total en las muestras de orina de 24 horas.



Anexo 9. Análisis del contenido de mercurio total.