

ESPECIACIÓN DE MERCURIO EN EL CAÑO ALPARGATÓN Y EN LAS ZONAS MARINO –COSTERO DEL GOLFO TRISTE (VENEZUELA)

MSc. Jenifer Smith¹, Dra. Marinela Colina^{1,2*}, Dr. Gilberto Colina³, Ing. Jesús Sánchez⁴, Lic. Brinolfo Montilla¹

¹Laboratorio de Química Ambiental. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia. ²Innovación Ambiental Quitoano CA. San Francisco. Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela, ³Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia, ⁴Petroquímica de Venezuela, S.A. (PEQUIVEN).

*Autor para la correspondencia. Email: colinamarinela@gmail.com

Recibido: 30-10-2017 / Aceptado: 23-12-2017

RESUMEN

En este trabajo, se desarrollaron metodologías analíticas para la determinación de las concentraciones de mercurio y sus especies en muestras de aguas, sedimentos, plancton y peces del Caño Alpargatón y en la zona marino-costero del Golfo Triste, Venezuela. Se determinaron los parámetros fisicoquímicos y nutrientes en aguas y sedimentos. El límite de detección encontrado para Hg total fue de 0,013 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. En el pasado una Planta de Clorosoda estuvo ubicada en esa zona, la cual descargaba mercurio inorgánico. Las concentraciones de mercurio total en aguas estuvieron entre 0,26 a 0,53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$, las cuales son inferiores al límite permisible para agua potable. Sin embargo, en sedimentos se encontraron concentraciones entre 14,5 y 453,5 $\mu\text{g Hg kg}^{-1}$. Para la determinación de las especies de mercurio, se utilizó una metodología usando HPLC-ICP-MS para las especies Hg^{2+} y MeHg con metanol, acetato de amonio, EDTA y mercaptoetanol como fase móvil en fase reversa con una columna C18. Los límites de detección fueron para el MeHg 0,7 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ y para Hg^{2+} de 0,53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. Se observó movilización de las concentraciones del Hg en las muestras de sedimentos en Caño Alpargatón, encontrándose el MeHg como la especie con mayores concentraciones. Las mayores concentraciones de Hg en la zona litoral en sedimentos se centraron en los puntos cercanos a la descarga del Caño Alpargatón, encontrándose altas concentraciones de MeHg, mientras que en las muestras de peces las concentraciones de MeHg y Hg^{2+} estuvieron cercanas.

Palabras clave: Especiación, mercurio, metilmercurio, mercurio inorgánico, Golfo Triste, Venezuela.

MERCURY SPECIATION IN ALPARGATON RIVER AND MARINE-COASTAL ZONES OF TRISTE GULF, VENEZUELA.

ABSTRACT

In this work, analytical methodologies were developed for the determination of mercury concentrations and their species in water, sediment, plankton and fish samples from Caño Alpargatón and in the marine-coastal zone of Golfo Triste, Venezuela. The physicochemical parameters and nutrients in water and sediments were determined. The detection limit found for total Hg was 0.013 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. In the past, a Chloride-Alkali Plant was located in that area, which discharged inorganic mercury. The total mercury concentrations in water were



between 0.26 and 0.53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$, which are below the permissible limit for drinking water. However, concentrations between 14.5 and 453.5 $\mu\text{g Hg kg}^{-1}$ were found in sediments. For the determination of the mercury species, a methodology was used using HPLC-ICP-MS for the species Hg^{2+} and MeHg with methanol, ammonium acetate, EDTA and mercaptoethanol as mobile phase in reverse phase with a C18 column. The limits of detection were for the MeHg 0.7 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ and for Hg^{2+} of 0.53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. Mobilization of Hg concentrations was observed in sediment samples in Caño Alpargatón, with MeHg as the species with the highest concentrations. The highest concentrations of Hg in the littoral zone in sediments were concentrated near the discharge of the Caño Alpargatón, with high concentrations of MeHg, while in the fish samples the concentrations of MeHg and Hg^{2+} were close.

Key words: Speciation, mercury, methylmercury, mercury inorganic, Triste Gulf, Venezuela.

ESPECIAÇÃO DE MERCURIO NO CAÑO ALPARGATÓN NAS ZONAS MARINHAS – DAS COSTAS DO GOLFO TRISTE (VENEZUELA)

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidas metodologias analíticas para a determinação das concentrações de mercúrio e suas espécies em amostras de água, sedimentos, plâncton e peixes do Caño Alpargatón nas zonas marinhas e da costa do Golfo Triste, Venezuela. Se determinaram os parâmetros físico-químicos e nutrientes nas águas e sedimentos. O limite de detecção encontrado para Hg total foi de 0,013 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$. No passado uma planta de Clorosoda encontrada na zona, esta produzia mercúrio inorgânico. As concentrações de mercúrio total nas águas foi na faixa de 0,26 a 0,53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$, as quais são inferiores ao limite permitido para água potável. No entanto, nos sedimentos foram encontradas concentrações entre 14,5 e 453,5 $\mu\text{g Hg kg}^{-1}$. Para a determinação das espécies de mercúrio, foi utilizada uma metodologia através de HPLC-ICP-MS para as espécies Hg^{2+} e MeHg com metanol, acetato de amônia, EDTA e mercaptanoetanol como fase móvel em fase reversa com uma coluna C18. Os limites de detecção foram 0,7 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ e 0,53 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ para MeHg e Hg^{2+} respectivamente. Foi observada uma mobilização nas concentrações de Hg nas amostras de sedimentos em Caño Alpargatón, se encontrando o MeHg como a espécie com maiores concentrações. As maiores concentrações de Hg na zona litoral em sedimentos se centraram nos pontos próximos à descarga do Caño Alpargatón se encontrando altas concentrações de MeHg, enquanto as amostras de peixes nas concentrações de MeHg e Hg^{2+} foram próximas.

Palavras chaves: Especiação, mercurio, metilmercurio, mercúrio inorgânico, Golfo Triste, Venezuela.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales se encuentran en el medio ambiente y especialmente en los medios acuáticos naturales, distribuidos entre una variedad de fases distintas y en distintas formas químicas en cada fase. En los estudios ambientales se pretende determinar las concentraciones de metal en cada fase e idealmente, las concentraciones de cada una de las distintas especies químicas en que se halla presente. Los estudios sobre la determinación de las distintas especies formadas por un elemento y su distribución entre las distintas fases es lo que se denomina especiación química y es la clave para entender la química de los elementos y sus ciclos biogeoquímicos. Así, la concentración total de un elemento químico en un sistema natural o biológico no da la información sobre la biodisponibilidad de dicho

elemento, su toxicidad, su distribución ni sobre sus interacciones con las partículas en suspensión, los sedimentos, etc. Las distintas especies químicas formadas por un mismo elemento tienen movibilidades distintas, así como solubilidades diferentes en los tejidos y células de los seres vivos y, en consecuencia, toxicidades diferentes (Colina, Gardiner, Rivas & Troncone, 2011).

El mercurio es un metal pesado muy tóxico y se considera como uno de los contaminantes más peligrosos en el ambiente. La toxicidad del mercurio depende de su forma química y la concentración que presente, existiendo en un gran número de formas físicas y químicas, con una larga variedad de propiedades que determinan su compleja distribución, enriquecimiento biológico y tóxico. Las formas químicas más importantes son: El mercurio elemental (Hg^0) conocido como mercurio metálico, mercurio inorgánico (Hg^{2+}) y mercurio orgánico, principalmente metilmercurio (MeHg , CH_3Hg), monometilmercurio (MMHg , CH_3Hg^+) y dimetilmercurio (Me_2Hg , CH_3HgCH_3), todas estas especies químicas pueden interactuar en los diferentes ambientes: atmosféricos, terrestre y acuáticos.

Existen diversos estudios sobre la contaminación del mercurio en los sistemas acuáticos de todo el mundo, en Venezuela existe poca información sobre su distribución. Generalmente la documentación que se tiene en los sistemas acuáticos es principalmente por la dispersión del mercurio en los ríos de los estados Bolívar y Amazonas, ya que este elemento es usado para la amalgación del oro en actividades mineras (Ferreira & Appel, 1991). En otras regiones en Venezuela, como el Lago de Maracaibo (Colina & Romero, 1989; Rodríguez, Sánchez, Cubillan & Romero, 1994; Tahán, Granadillo, Sánchez, Cubillan & Romero, 1993) en los años 1989 a 1995, los estudios indican elevadas concentraciones de mercurio mayores a $1 \mu\text{g Hg g}^{-1}$ tejido, peso seco, en diversas especies biológicas (Colina & Romero, 1992). Precisamente en esta región existe una intensa actividad industrial dedicada a la perforación, extracción y refinación del petróleo proveniente de ésta cuenca acuífera, además que se encuentra en la zona una planta de cloro-soda que utilizó hasta el año 1993 electrodos de mercurio.

Este trabajo tiene por objeto determinar y establecer la distribución de las especies del mercurio en un río tropical, con el fin de comprender la naturaleza y los factores que influyen en el ciclo biogeoquímico. Para ello se tomarán muestras de agua, sedimentos y organismos biológicos en el Caño Alpargatón, Venezuela y en varios puntos de la zona litoral o costera del Golfo Triste, Venezuela, a fin de evaluar la concentración de Hg total, Hg^{2+} y MeHg, empleando el método basado en cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (RP-HPLC) y la espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente

(ICP-MS), que proporciona un poderoso enfoque alternativo para la separación y análisis de las especies de mercurio de manera simultánea.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Características generales del área de estudio

2.1.1. Caño Alpargatón

El Caño Alpargatón se encuentra localizado del Municipio Juan José Mora, estado Carabobo, Venezuela. Abarca un área aproximada de 96 Km², hasta su desembocadura al Golfo Triste, descargando en las costas del noroeste del país. Las aguas del Caño pasan al oeste del Complejo Petroquímico Morón. Las muestras fueron tomadas en 5 puntos de muestreos, desde la cabecera hasta su desembocadura, durante el mes de septiembre del año 2011. Las estaciones se encuentran ubicadas, en las siguientes coordenadas geográficas: 1) en la cabecera del caño (Latitud 19P0580986, Longitud 1156381), 2) zona influenciada por descargas antropogénicas (Latitud 19P0585460, Longitud 1164228) a 9036 m, 3) a 1344 m del punto 2 (Latitud 19P0586587, Longitud 1164960), 4) a una distancia de 1700 m del punto 2 (Latitud 19P0586894, Longitud 1165048), y 5) cerca de la desembocadura al Golfo Triste (Latitud 19P0586744, Longitud 1165396) (**Figura 1**).

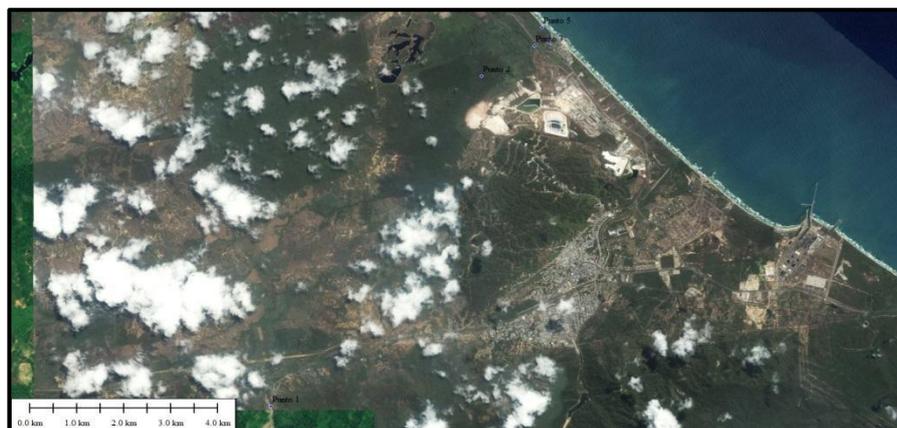


Figura 1. Estaciones de muestreo del Caño Alpargatón, Edo. Carabobo, Venezuela.

2.1.2. Golfo Triste

El Golfo Triste definida como un área marina, ubicada en la costa noroeste de Venezuela, entre Puerto Cabello y Punta Tucacas, en el meridiano este 67°51´W, al norte en el paralelo 10°52´N, presenta una plataforma continental relativamente ancha del este al oeste,

exhibiendo un ancho máximo de 20 millas náuticas. Las muestras fueron tomadas en 7 puntos de muestreos, distribuidas a lo largo de la costa, durante el mes de septiembre del año 2011. Las estaciones se encuentran ubicadas, en las siguientes coordenadas geográficas: Palma Sola/Planta Centro (1L), (Latitud 19P0590216, Longitud 1161814), Caño Alpargatón Lado este (2L), (Latitud 19P0587097, Longitud 1165084), Caño Alpargatón Desembocadura (3L), (Latitud 19P0586725, Longitud 1165484), Caño Alpargatón Lado oeste (4L), (Latitud 19P0586551, Longitud 1165701) (5L), Boca de Yaracuy, (Latitud 19P0581801, Longitud 1171851), Boca de Aroa (6L), (Latitud 19P0576547, Longitud 1182180), Playa de Tucacas (7L), (Latitud 19P0573903, Longitud 1190249) (**Figura 2**).



Figura 2. Estaciones de muestreo de la Zona Costera, Golfo triste, Venezuela.

2.1.3. Técnica de muestreo

Muestras de agua: Las muestras de agua del Caño Alpargatón fueron colectadas a una distancia de 10 m del cuerpo de agua partiendo desde la orilla, y aproximadamente a 1 m de profundidad de la columna de agua, en el caso de la franja costera o litoral del Golfo Triste. Se tomaron a una distancia de 50 m desde la rompiente de la ola, y 1 m de profundidad, empleando envases de 1 L de capacidad, y preservadas en frío.

Muestras de sedimentos: Las muestras de sedimentos del Caño Alpargatón fueron colectadas a una distancia de 2 m desde la orilla con un cilindro de PVC de 8 cm de diámetro a una profundidad de 1,0 m aproximadamente. En el caso de los puntos costeros del Golfo Triste, se tomaron las muestras de sedimentos en dos puntos distintos a una distancia de 0 m y 50 m desde la rompiente de la ola; respectivamente, y a una profundidad aproximada de 1,0 m. Las muestras fueron transferidas en envases de plásticos, y se congelaron a -20 °C, para su posterior análisis.

Muestras de peces: Las muestras de peces captadas en el Caño Alpargatón y en la costa litoral se emplearon redes para su captura. Cada pez recolectado fue lavado con agua fresca, y colocado dentro de una bolsa plástica, de la cual se extraía el aire, y se congelaron a -20 °C. En la **Tabla 1** se presentan las especies de peces encontradas en las estaciones muestreadas.

Muestras de plancton: Las muestras de plancton se colectaron en las orillas del caño, en todas las estaciones de muestreo; empleando una botella de captación horizontal de 2 L de capacidad, y a una profundidad no superior de 20 cm. Las muestras colectadas se preservaron en frío, para su posterior análisis en el laboratorio.

Tabla 1. Lista de las especies de peces capturadas en las estaciones del Caño Alpargatón y en la zona litoral

Punto	Orden	Familia	Especie
1C	Cyprinodontiformes	Poeciliidae	<i>Poecilia reticulada</i>
	Characiforme	Erythrinidae	<i>Hoplias malabaricus</i>
4C-5C	Perciforme	Mugilidae	<i>Mugil sp</i>
2L	Mugiliformes	Mugilidae	<i>Mugil sp</i>
	Perciformes	Carangidae	<i>Trachinotus goodei</i>
6L	Perciformes	Carangidae	<i>Selene setapinni</i>
7L	Perciformes	Carangidae	<i>Trachinotus falcatus</i>
	Perciformes	Carangidae	<i>Trachinotus goodei</i>

L: Litoral C: Costera.

Equipos: Se empleó un sonda multiparamétrica marca Hidrolab para las mediciones en el campo. Para la determinación de mercurio total se utilizó un ICP-MS Agilent modelo 7500 Series, equipado con un muestreador automático modelo ASX-500 Series, y para la especiación se utilizó un HPLC modelo Agilent 1200 con una columna analítica (XDB-C18, 5 µm, 150 mm x 4,6 mm, Zorbax Eclipse Columns Agilent, USA) en fase reversa para separar las especies y una precolumna (Zorbax SB-C18, 3,5 µm, 30 mm x 2,1 mm, USA). La fase móvil se acoplo directamente en el nebulizador sin la necesidad de utilizar la bomba peristáltica del ICP-MS. Se monitoreo el isótopo más abundante, estable y libre de interferencia como el ²⁰²Hg.

Reactivos: El reactivo de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ empleado fue suministrado por Merck (Poole, Dorset, Reino Unido), y el cloruro de metil-mercurio fue de Reidel-de-Haen (Seelze, Alemania). El tolueno, ácido clorhídrico, L-cisteína y ácido nítrico que se utilizaron en los métodos de digestión-extracción fueron también suministrados por Merck. Las condiciones empleadas para el HPLC, son las siguientes: fase móvil usada: acetato de amonio 0,06 M de Aldrich, metanol al 3 % grado HPLC (99,9 %), 2-mercaptoetanol al 0,1 % (grado Analar) de Merck, 2 mM de EDTA por Fluka, y la fase estacionaria: columna C18 en fase reversa.

2.1.4. Determinación de Hg total en organismos biológicos y sedimentos

Se pesaron 0,2 g de muestras de sedimento y de organismos biológicos (tejido muscular de peces) liofilizado, se agregó 3 mL ácido nítrico concentrado (HNO_3) y 5 mL de agua desionizada, se efectuó digestión por un tiempo de 4 h a una temperatura de 110 °C, y luego se llevó a volumen de 10 mL, y finalmente se efectuaron diluciones por triplicado para el análisis por ICP-MS. Para la determinación de mercurio total en muestras de plancton se tomaron 3 mL y se le adicionó 2 mL de ácido nítrico directamente en la cápsula de la Bomba Tipo Parr, luego fue llevado a la estufa a 110 °C, al cabo de 4 h se dejó enfriar a temperatura ambiente, se llevó a volumen de 10 mL para su análisis por ICP-MS.

2.1.5. Determinación de Hg total en aguas

Para la determinación de Hg total en muestras de agua se tomaron lecturas por triplicado directamente en el ICP-MS. La **Tabla 2** muestra las condiciones operacionales optimizadas para la determinación de mercurio total.

Tabla 2. Condiciones operacionales optimizadas del ICP-MS.

CONDICIONES PARA LA DETERMINACIÓN DE Hg TOTAL	
Rf (Potencia)	1400 W
Velocidad de la bomba	0,1 rps
Flujo del gas de enfriamiento (Argón)	10 L min ⁻¹
Flujo de gas de arrastre (Argón)	1,25 L min ⁻¹
Método de adquisición de la data	Spectrum

2.1.6. Método digestión-extracción

El método empleado para la digestión y extracción fue el publicado por Colina (Colina *et al.*, 2011). Se pesaron alrededor de 1,5 a 2,0 g de sedimentos y de tejido muscular de peces), se mezclaron con 10 mL de agua desionizada, 5 mL de HCl y 20 mL de tolueno en un matraz erlenmeyer de 100 mL, se agitó durante 10 min y la mezcla se centrifugó a 3000 rpm durante 5 min. De la fase orgánica extraída 12 mL se mezcló con 3 mL de L-cisteína;

y se agitó durante 2 min. La mezcla se centrifugó durante 5 min; y se tomaron 3 mL de la fase acuosa para la determinación de las especies de Hg. Después de la extracción o la digestión, las muestras de agua y sedimentos se ajustaron a un pH aproximado de 6,5 con NaOH al 1%. En la **Tabla 3** se muestran las condiciones operacionales optimizadas para el ICP-MS para la determinación de las especies de mercurio.

Tabla 3. Condiciones operacionales optimizadas del ICP-MS y HPLC.

CONDICIONES PARA LA ESPECIACIÓN DEL Hg	
Rf (Potencia)	1400 W
Velocidad de la bomba	0,4 rps
Flujo del gas de enfriamiento (Argón)	10 L min ⁻¹
Flujo de gas de arrastre (Argón)	1,25 L min ⁻¹
Método de adquisición de la data	Time Resolved Analysis
Tiempo de corrida HPLC	11,30 min
Velocidad de flujo HPLC	1 mL min ⁻¹
Volumen de inyección HPLC	100 µL

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caño Alpargatón, Venezuela

En la **Tabla 4** se muestran los valores promedio de los 5 parámetros fisicoquímicos determinados en el campo de los puntos muestreados, observándose que algunos de éstos presentaron poca variación entre los sitios, como el pH, que se mantuvo entre 7,15 (4C) y 7,75 (1C), y la salinidad, que osciló entre niveles no detectables (2C) y 1,45 (5C). Por el contrario, se observaron variaciones considerables en otros parámetros como la conductividad, encontrándose valores muy bajos en los puntos de muestreo ubicados más cercanos a la cabecera y valores muy altos a partir del punto 3C. La temperatura (T) del agua osciló entre los (26 y 29,80) °C, y para el caso de las concentraciones de oxígeno disuelto (OD), se observó el valor más alto en el punto de la cabecera (1C), y los más bajos en los puntos cercanos a la desembocadura. De igual forma, se observó un aumento proporcional en los valores de alcalinidad y dureza del agua del caño en las primeras estaciones ubicadas en la cabecera hasta las de la desembocadura, encontrándose los máximos valores en los puntos 4C y 5C.

Especiación de Mercurio en el Caño Alpargatón y en las Zonas Marino – Costero del Golfo Triste (Venezuela)

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos medidos en sitio en los puntos de muestreo ubicados en el Caño Alpargatón.

Puntos de Muestras	1C		2C		3C		4C		5C	
	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER
t /°C	27,25	0,02	28,05	0,22	27,80	0,15	26,31	0,03	29,80	0,06
pH	7,75	0,05	7,52	0,06	7,17	0,02	7,15	0,04	7,18	0,03
OD /mg L ⁻¹	8,48	2,71	5,64	0,87	3,72	1,23	2,79	0,53	3,75	0,09
Salinidad/ppt	0,29	0,01	ND	-	0,94	0,01	1,44	0,09	1,45	0,01
Conductividad/ mS cm ⁻¹	0,60	0,01	ND	-	1855,33	6,94	2795,00	4,39	2814,75	16,48
Alcalinidad/mg CaCO ₃ L ⁻¹	79	0,01	0,01	0,01	98,50	0,71	116	0,01	100,5	0,71
Dureza total/ mg CaCO ₃ L ⁻¹	160,50	0,71	174	1,41	290,50	6,36	351,50	2,12	377	1,41

OD: Oxígeno disuelto, C: Costera.

3.2. Zona costera del Golfo Triste, Venezuela

En la **Tabla 5**, se muestran los valores promedio de los parámetros fisicoquímicos obtenidos en las estaciones de la zona litoral. En general, los valores reportados para cada uno de los parámetros se comportaron bastante homogéneos entre las estaciones, con valores de temperatura entre los (29 y los 31) °C, concentraciones de oxígeno en el agua de (6,4 a 7) mg L⁻¹ y un pH ligeramente básico de 8, la salinidad que osciló entre (33 a 35) ppt. El parámetro que mostró variabilidad fue la conductividad que presentó como valor más bajo en la estación 3L (50963,25 mS cm⁻¹) y el más alto en la estación 4L (53824,67 mS cm⁻¹).

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos medidos en los puntos de muestreo ubicados en la zona litoral del Golfo Triste.

Puntos de Muestras	T (°C)		Conductividad (mS cm ⁻¹)		OD (mg L ⁻¹)		pH		Salinidad (ppt)	
	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER	Prom	DER
1L	30,47	0,13	52740,50	2,57	7,09	0,75	8,28	0,08	34,60	0,01
2L	29,63	0,05	53781,33	1,52	6,92	0,10	8,27	0,01	35,40	0,07
3L	30,15	0,01	50963,25	8,64	7,04	0,27	8,24	0,01	33,30	0,59
4L	29,50	0,04	53824,67	7,09	6,90	0,19	8,29	0,01	35,44	0,01
5L	30,18	0,04	53375,50	1,84	6,41	0,03	8,28	0,02	35,08	0,02
6L	31,15	0,34	52577,00	5,63	6,63	0,05	8,33	0,01	34,45	0,36
7L	30,14	0,12	53775,00	6,15	6,64	0,11	8,24	0,04	35,38	0,01

OD: Oxígeno disuelto. L: Litoral.

3.3. Concentraciones de Hg total en las muestras captadas en el Caño Alpargatón y zona costera del Golfo Triste

En la **Tabla 6**, se muestran las concentraciones de Hg total en las muestras captadas en el Caño Alpargatón, con resultados por debajo de lo recomendado en los máximos permisibles de aguas potable 1 µg L⁻¹ por la EC (Comunidad Europea) y WHO (Organización mundial

de la Salud). Sin embargo, es difícil asegurar indicios de contaminación en este cuerpo de agua. De igual manera, en el estudio efectuado por (Morales, 1989).

Tabla 6. Concentraciones de Hg total en las muestras de agua, sedimentos, peces y plancton en el Caño Alpargatón.

Puntos de muestreos	Concentración de [Hg] total							
	Agua $\mu\text{g L}^{-1}$	DER	Plancton $\mu\text{g L}^{-1}$	DER	Sedimentos $\mu\text{g kg}^{-1}$	DER	Peces $\mu\text{g kg}^{-1}$	DER
1C	0,49	0,91	1,36	2,19	183,60	2,05	<LD	-
1C (R)*	0,53	4,01	1,77	2,20	173,40	2,07	<LD	-
2C	0,36	0,28	1,18	3,04	214,95	2,97	-	-
2C (R)*	0,42	1,25	1,60	3,00	246,32	2,10	-	-
3C	0,37	3,00	0,77	3,81	273,50	2,82	-	-
3C (R)*	0,35	3,99	1,60	4,00	323,75	0,65	-	-
4C	0,26	0,69	2,69	0,98	160,22	4,68	<LD	-
4C (R)*	0,26	0,57	2,73	1,02	215,25	2,04	<LD	-
5C	0,31	4,1	1,50	2,93	253,20	3,37	<LD	-
5C (R)*	0,29	2,90	1,56	1,28	303,40	1,69	<LD	-

R* :Muestra tomada en el mismo punto de muestreo empleando las mismas condiciones. n= 20. C: Costera.

Comparando los resultados obtenidos con los reportados por Hurley *et al.*, 1991, en los Ríos de Xiaxihe (China) y en Fox (USA) cuerpos de agua contaminados por mercurio, las concentraciones de Hg total en aguas se encontraron en un rango de (20 a 310) ng L^{-1} y hasta 42,7 ng L^{-1} , respectivamente, estas se encuentran por debajo a los encontrados en estos lugares (**Tabla 6**).

Las concentraciones de Hg en sedimentos se encontraron en el rango de $160,22 \pm 4,68$ a $323,75 \pm 0,65 \mu\text{g kg}^{-1}$, concentraciones que se encuentran dentro del rango con los reportados para áreas consideradas como moderadamente contaminadas (22 a 500) $\mu\text{g kg}^{-1}$ en Israel (Hornung *et al.*, 1981). Las concentraciones de Hg reflejadas en la Tabla 6 en el primer punto de muestreo (1C) son las más bajas con relación a las encontradas en otros puntos, lo que es de esperarse, ya que ésta estación de muestreo puede emplearse productos químicos, como: plagicidas o herbicidas aplicados. Por otra parte, las concentraciones a partir del punto 1C hasta el punto 3C, aumentan proporcionalmente, donde luego en el punto 4C baja y aumenta hasta el punto cercano a la desembocadura, lo cual muestra atención este comportamiento, ya que la contaminación mercurial que alcanzo este cuerpo de agua fue en el punto 2C (descargas de mercurio metálico provenientes de la planta de cloro-soda), por lo que se refleja que las concentraciones de Hg han migrado a puntos más abajo del río, pudiéndose explicarse por la dirección de las corrientes de las masas de aguas del río hasta la desembocadura. Al compararse las concentraciones de Hg

obtenidas en las muestras de sedimentos del río con las encontradas en el estudio del período 1987-1988, existen diferencias significativas ($P < 0,05$), los resultados de Hg se encontraron en el rango de (34 a 3770) $\mu\text{g kg}^{-1}$, siendo la concentración más alta de Hg en la estación 2C, punto afectado por la descarga de Hg metálico en los años 1970. Sin embargo, resultaron inferiores a los encontrados en años anteriores

Por otra parte, las concentraciones de Hg total en muestras de plancton, las mayores concentraciones se centraron en la estación de muestreo 4C. Comportamiento muy diferente, ya que en el estudio para los años 1987-1988, la tendencia fue al contrario las concentraciones de Hg disminuyeron en dirección a la desembocadura del Caño, las concentraciones encontradas estuvieron en el rango de (168 a 17000) $\mu\text{g L}^{-1}$.

Las concentraciones de Hg en peces (tejido muscular) resultaron no detectables (*Poecilia reticulada*, *Hoplias malabaricus*, *Mugil* sp.), sin embargo, al comparar estos resultados con los obtenidos en los años 1987-1988, los valores encontrados de Hg en el tejido muscular de peces, se encontraron en los órdenes de (7 a 277) $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, por lo que la descarga de este contaminante al río afectó significativamente a los peces.

El análisis de los resultados de Hg mostrados en la **Tabla 7**, nos muestran que las mayores concentraciones se concentran en las estaciones litorales puntos cercanos a la desembocadura del Caño Alpargatón (estaciones litorales 2L hasta 4L).

El mercurio con el tiempo se ha desplazado en función a los movimientos o corrientes de las masas de aguas del río en dirección a la costa, ya que en los primeros estudios (Pérez, 1988) las mayores concentraciones de este elemento se encontraron en la estación 2C (punto cercano a la descarga del contaminante en el Caño), y las menores en los puntos cercanos a la desembocadura.

Los resultados encontrados en los sedimentos son superiores a los encontrados por García (García, López-Pérez, Klein & Morales, 1998) donde las concentraciones de Hg total en sedimentos superficiales en la zona costera variaron desde 6,65 a 66,50 $\mu\text{g kg}^{-1}$, empleado la técnica de vapor frío. Sin embargo, resultaron inferiores a zonas contaminadas como en la bahía de Minamata (Japón) 908 mg g^{-1} (peso seco) (Fujiki y Tajima, 1992), los de lagos del sur de Suecia (Lago Bjorken), 11 mg kg^{-1} , donde la contaminación del Hg fue originada por la presencia de empresas de papel y de cloro-álcali (Förstner y Witmann, 1981; Mohamed *et al.*, 2016; Xiangdong *et al.*, 2015).

Tabla 7. Concentraciones de Hg total en las muestras captadas de la zona litoral del Golfo Triste.

Puntos de muestreos	Concentración de [Hg] total					
	Agua $\mu\text{g L}^{-1}$	DER	Sedimento $\mu\text{g kg}^{-1}$	DER	Peces $\mu\text{g kg}^{-1}$	DER
1L (0 m)*	-	-	83,05	0,95	-	-
1L (R)** (0 m)*	-	-	60,02	1,18	-	-
1L (50 m)*	<LD	-	147,35	0,94	-	-
1L (R)** (50 m)*	<LD	-	138,92	2,31	-	-
2L (0 m)*	-	-	397,30	0,86	-	-
2L (R)** (0 m)*	-	-	453,10	4,84	-	-
2L (50 m)*	0,45	1,30	272,86	2,73	1,11	0,24
2L (R)** (50 m)*	0,32	0,31	295,00	3,61	<LD	-
3L (0 m)*	-	-	305,950	3,18	-	-
3L (R)** (0 m)*	-	-	244,35	0,3	-	-
3L (50 m)*	0,26	1,26	343,31	2,37	-	-
3L (R)** (50 m)*	0,26	2,04	273,55	3,88	-	-
4L (0 m)*	-	-	210,57	1,87	-	-
4L (R)** (0 m)*	-	-	210,00	3,9	-	-
4L (50 m)*	0,28	1,15	192,67	1,24	-	-
4L (R)** (50 m)*	0,26	2,27	233,97	3,08	-	-
5L (0 m)*	-	-	139,05	0,25	-	-
5L (R)** (0 m)*	-	-	104,10	0,14	-	-
5L (50 m)*	<LD	-	143,05	-	-	-
5L (R)** (50 m)*	<LD	-	135,62	-	-	-
6L (0 m)*	-	-	21,95	1,19	-	-
6L (R)** (0 m)*	-	-	18,34	3,71	-	-
6L (50 m)*	<LD	-	14,35	0,73	<LD	-
6L (R)** (50 m)*	<LD	-	37,66	1,43	<LD	-
7L (0 m)*	-	-	8,24	1,21	-	-
7L (R)** (0 m)*	-	-	10,51	0,11	-	-
7L (50 m)*	<LD	-	15,46	0,91	<LD	-
7L (R)** (50 m)*	<LD	-	32,17	0,13	4,35	1,49

*(0 m y 50 m; significa las distancias de la captación de las muestras de sedimentos, 0 m es a partir de la rompiente de la ola, es decir "la orilla") R: **Muestra replica tomada en el mismo punto de muestreo empleando las mismas condiciones. n=56. DER: Desviación estándar relativa. L: Litoral.

Se encontraron concentraciones apreciables de Hg en el tejido muscular en peces, es de importancia mencionar que la especie *Mugil* sp. se captó de igual forma en el Caño pudiendo hacer referencia que ésta especie es común en los dos ambientes (agua dulce y marino), pudiéndose inferir que pueden desplazarse desde el río a la zona costera, y viceversa.

3.4. Especiación de mercurio en el Caño Alpargatón y zona costera del Golfo Triste.

En la **Figura 3** se muestra un cromatograma de una mezcla de las especies de Hg^{2+} y MeHg a una concentración de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, donde se puede apreciar claramente que no existe solapamiento cromatográfico entre las especies de Hg^{2+} y MeHg. Los límites de detección obtenidos fueron de $0,53$ y $0,70 \mu\text{g L}^{-1}$ para el Hg^{2+} y MeHg, respectivamente.

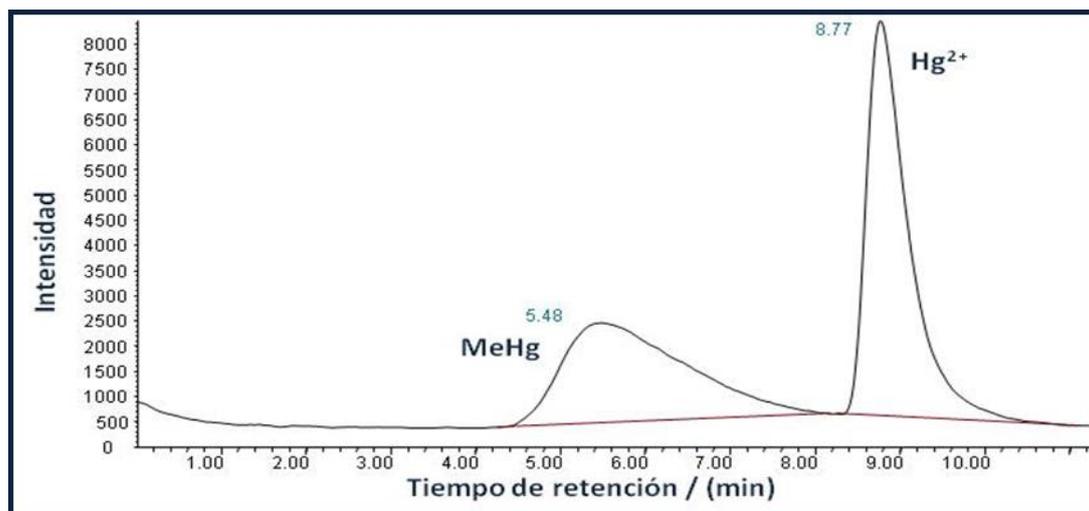


Figura 3. Cromatograma para las especies MeHg y Hg²⁺ a una concentración de 20 µg L⁻¹. Acople HPLC-ICP-MS :Fase móvil : acetato de amonio 0,06 M, metanol al 3 %, 2-mercaptoetanol al 0,1 %, 2 mM de EDTA, y la fase estacionaria: columna C₁₈ en fase reversa.

3.4.1. Concentraciones de Hg²⁺ y MeHg en sedimentos del Caño Alpargatón y zona costera del Golfo Triste

Los niveles de MeHg en las muestras de sedimentos del Caño Alpargatón se encontraron en el rango ($14,92 \pm 1,85$ a $20,25 \pm 1,35$) µg kg⁻¹, mientras que las concentraciones de Hg²⁺ obtenidas fueron hasta ($3,78 \pm 1,2$) µg kg⁻¹. Considerando las características físico-químicas determinadas para este cuerpo de agua dulce, se analizaron ciertas variables para predecir el comportamiento de la presencia de éstas especies, tales como: concentración de OD, pH y T (**Figura 4**). Como se puede observar en la figura las concentraciones de OD en el río son bajas, lo cual se ve favorecido el proceso de metilación del mercurio (Hartung y Dinman, 1972). Los valores de pH y T presentaron pocas variaciones a lo largo del río. Sin embargo, (Matilainen y Verta, 1995) encontraron en su investigación que a un rango de pH del agua de 4,9 a 7 no se da el proceso de metilación del Hg. A valores de pH altos mayormente el Hg es metilado y se forma el dimetilmercurio, lo cual puede ser liberado del cuerpo de agua al aire, y consecuentemente no puede ser acumulado por los peces (Hartung y Dinman, 1972).

La **Figura 5** representa un cromatograma obtenido a partir de una muestra de sedimento del Caño Alpargatón, donde se puede observar la elución de la especie de MeHg a un tiempo 5,84 min. Las concentraciones de MeHg en las muestras de sedimentos de la zona litoral se encontraron en el rango (<1,05 a $42,49 \pm 1,27$) µg kg⁻¹, mientras que las concentraciones de Hg²⁺ encontradas fueron hasta (<0,79 a $28,29 \pm 0,21$) µg kg⁻¹. Se puede observar que la especie de Hg que presenta mayor concentración es el MeHg. Cuando existen grandes concentraciones de azufre en el sedimento como es el caso, se forma el

sulfuro de mercurio lo que se hace menos disponible en los sedimentos debido a la baja solubilidad que presenta. La presencia de grandes cantidades de iones de cloruro, proveniente del agua de mar, tiende por el contrario a solubilizar el Hg formándose el ión complejo $(\text{HgCl}_4)^{2-}$. Otro hecho que puede explicar las mayores concentraciones de MeHg en los sedimentos del agua de mar es por la presencia de la materia orgánica en los mismos que han sido arrastradas por las aguas del Alpargatón y han sedimentado en las estaciones cercanas a su desembocadura, además de la presencia de las altas concentraciones de azufre.

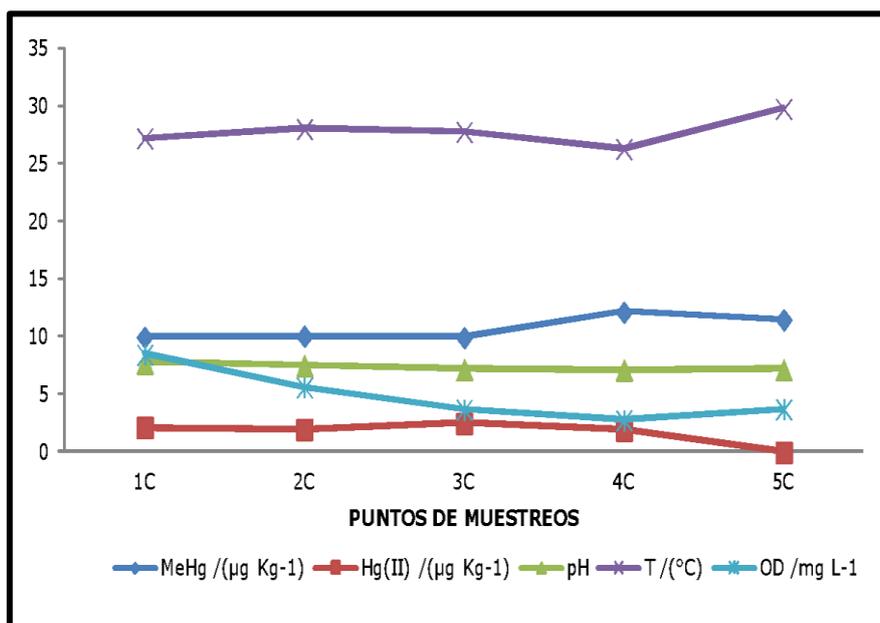


Figura 4. Variaciones de las concentraciones de MeHg y Hg^{2+} en ($\mu\text{g kg}^{-1}$), pH, T ($^{\circ}\text{C}$) y OD (mg L^{-1}) en la columna del agua del Caño Alpargatón.

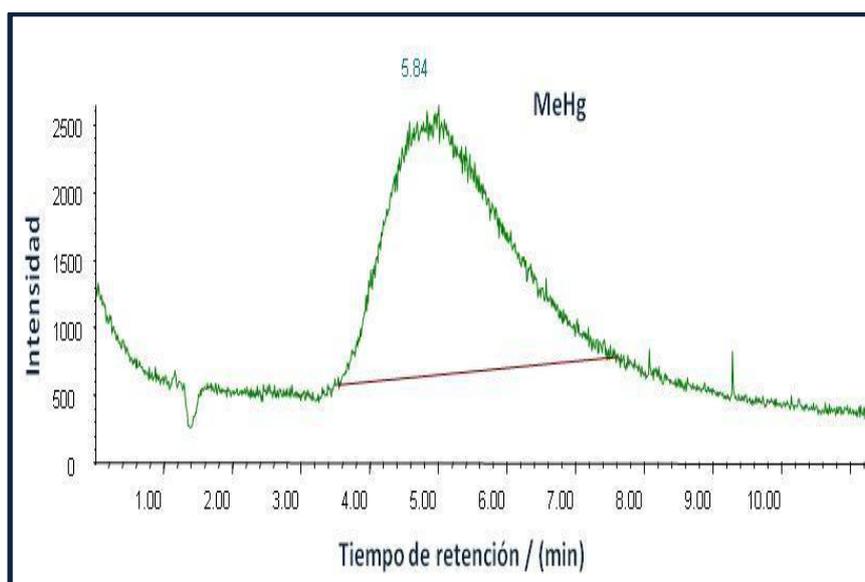


Figura 5. Cromatograma obtenido a partir de una muestra de sedimento del Caño Alpargatón.. Acople HPLC-ICP-MS: Fase móvil: acetato de amonio 0,06 M, metanol al 3 %, 2-mercaptoetanol al 0,1 %, 2 mM de EDTA, y la fase estacionaria: columna C_{18} en fase reversa.

Considerando las características físico-químicas determinadas para este cuerpo de agua marina, se analizaron ciertas variables para predecir el comportamiento de la presencia de estas especies, tales como: concentración de OD, pH, concentración de azufre, salinidad y % COT (**Figura 6**).

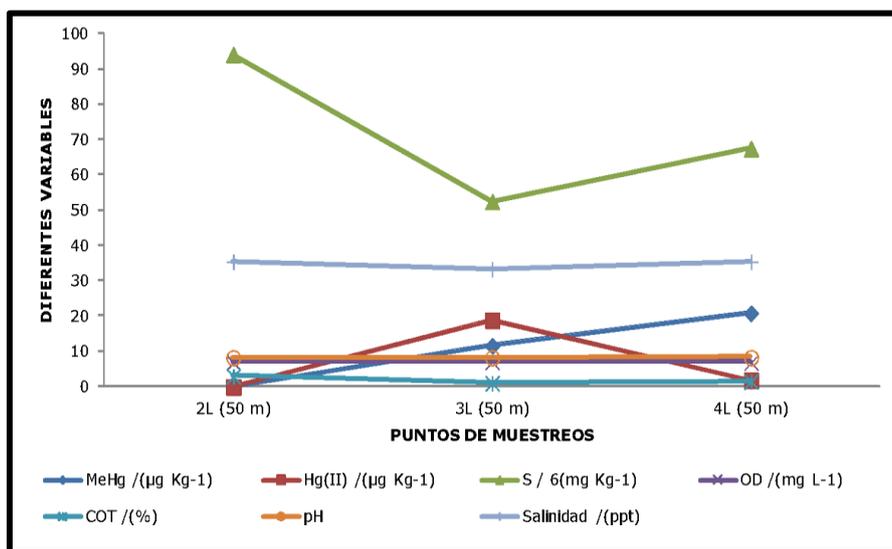


Figura 6. Variaciones de las concentraciones de MeHg y Hg^{2+} en ($\mu\text{g kg}^{-1}$), S6(mg L^{-1}), %COT, salinidad, pH, y OD (mg L^{-1}) en la columna del agua de mar de la zona costera del Golfo Triste.

Cabe destacar que las concentraciones de OD, pH y salinidad fueron tomadas es la columna del agua del mar, y no medidas in situ en la superficie de los sedimentos, por lo que no se puede aseverar el comportamiento de estos parámetros en función de las concentraciones encontradas de las especies analizadas.

La **Figura 7** muestra un cromatograma obtenido a partir de una muestra de sedimento de la zona costera, donde se puede observar los picos de MeHg y Hg^{2+} a tiempos de retención de 6,85 min y 9,29 min, respectivamente.

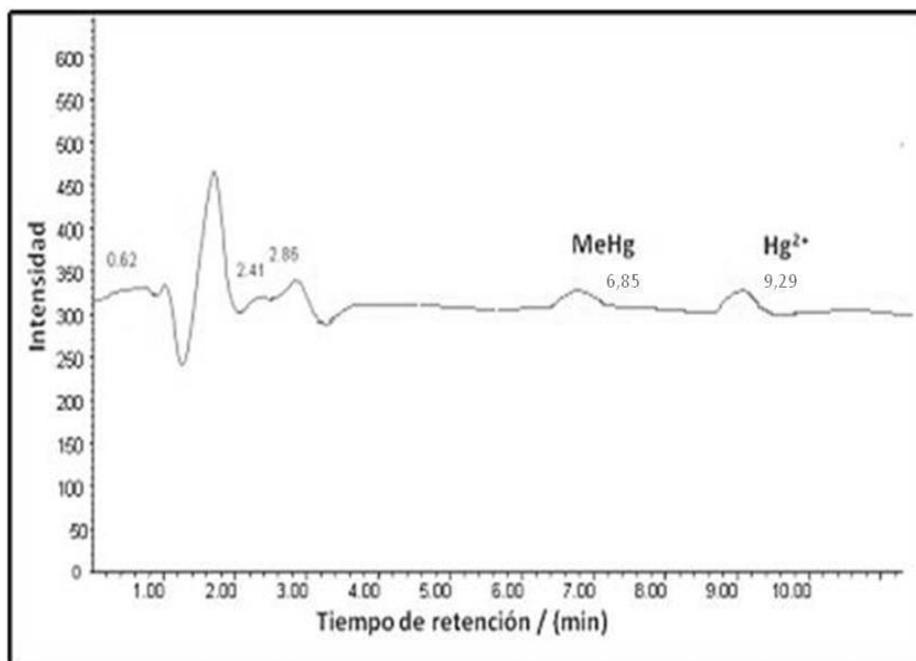


Figura 7. Cromatograma de especies de mercurio obtenido a partir de una muestra de sedimento de la zona costera del Golfo Triste. Acople HPLC-ICP-MS :Fase móvil : acetato de amonio 0,06 M, metanol al 3 %, 2-mercaptoetanol al 0,1 %, 2 mM de EDTA, y la fase estacionaria: columna C₁₈ en fase reversa.

3.4.2. Concentraciones de Hg²⁺ y MeHg en organismos biológicos en el Caño Alparगतón y zona costera del Golfo Triste

Las muestras de plancton analizadas se encontraron concentraciones apreciables de Hg²⁺ provenientes del Caño Alparगतón, siendo la concentración promedio de $1,86 \pm 1,05 \mu\text{gL}^{-1}$. Esta concentración de Hg²⁺ se puede explicar por la ruptura del enlace C-Hg, ya sea químicamente o enzimáticamente. Ésta especie se adhiere a sustancias en suspensión en el agua o sedimentos, pudiendo encontrarse disponible para los productores primarios (fitoplancton), y su respectiva bioacumulación. Las concentraciones promedio de MeHg y Hg²⁺ encontradas en peces de la zona costera fueron de $(2,91 \pm 1,2) \mu\text{g kg}^{-1}$ y $1,37 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente (**Figura 8**). La alta afinidad y solubilidad del MeHg con los lípidos y la tendencia a unirse con el grupo -SH de proteínas, explica la acumulación del MeHg en los tejidos de los peces a través de la cadena alimenticia o el consumo directo de agua. La **Figura 8**, muestra el cromatograma obtenido a partir del tejido muscular de la especie *Trachinotus goodei*, donde aparecen las dos especies de mercurio analizadas.



Figura 8. Cromatograma obtenido a partir de muestra de pez proveniente de la zona costera del Golfo Triste. Acople HPLC-ICP-MS :Fase móvil : acetato de amonio 0,06 M, metanol al 3 %, 2-mercaptoetanol al 0,1 %, 2 mM de EDTA, y la fase estacionaria: columna C₁₈ en fase reversa.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de Hg total en las diferentes muestras de agua, sedimentos, plancton y peces muestran bioacumulación de este elemento.

Se observó movilización de las concentraciones del Hg en las muestras de sedimentos en los puntos agua abajo del Caño Alpargatón (cercanos a su descarga), encontrándose el MeHg como la especie que mostró mayores concentraciones a diferencia del Hg²⁺, debido a las bajas concentraciones de O₂ favoreciendo a la metilación del Hg, mientras que la concentración de la especie que predominó en las muestras de peces fue el Hg²⁺.

Las mayores concentraciones del Hg en la zona litoral en las muestras de sedimentos se centraron en los puntos cercanos a la descarga del Caño Alpargatón, encontrándose altas concentraciones de la especie MeHg, mientras que en las muestras de peces las concentraciones de MeHg y Hg²⁺ estuvieron cercanas, sin embargo, las concentraciones están por encima de los límites recomendados en estándares internacionales (WHO, USFDA y USEPA).

5. RESPONSABILIDADES ÉTICAS

Protección de personas y animales. Los autores declaran que para esta investigación no se han realizado experimentos en seres humanos ni en animales.

Confidencialidad de los datos. Los autores declaran que en este artículo no aparecen datos de pacientes.

Conflicto de Intereses: Ninguno

6. REFERENCIAS

- Colina, M. & R. Romero (1989). Alternative mineralization procedures for total mercury determination in biological materials by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Atomic Absorption Spectroscopy*, 10 (5), 160 - 164.
- Colina, M. & Romero, R. (1992). Mercury determination by cold vapour atomic absorption spectrometry in several biological indicators from Lake Maracaibo, Venezuela. *The Analyst* 117, 645–647.
- Colina, M, Gardiner, P:H.E; Rivas, Z;& Tronccone, F. (2011). Mercury Speciation in Lake Maracaibo, Venezuela, Using Reversed Phase HPLC and ICP-MS, *Atomic Spectroscopy*, 32,1-11.
- Ferreira, R. & Appel, L. (1991). Fontes e usos de mercurio no Brasil. Estados e documentos, B. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 33p. (en portugués).
- Förstner, U. & Wittmann, G. (1981). *Metal Pollution in the aquatic environment*. Springer–Verlag. Berlin. p.17.
- Fujiki, M. & Tajima, S. (1992). "The Pollution of Minamata Bay by Mercury." *Water Science and Technology* 25(11), 133-140.
- García, E. M., J. López-Pérez, E. Klein & R. Morales. (1998). Estudio de parámetros contaminantes de la Costa Oriental del Estado Falcón. Tech. Rpt. Gobernación del Estado Falcón, Coro, Venezuela. 63 p.
- Hartung, R. & Dinman, B. (1972). *Environmental Mercury Contamination*. An arbor science publishers inc.
- Hornung, R., Raviv, D. & Krungalsz, B. (1981). The occurrence of mercury in marine algae some gastropod mollusks of the Mediterranean shoreline of Israel. *Mar. Pollut. Bull.*, 12, 387-390.
- Hurley, J., & Watras, P. (1991). "Mercury Cycling in a Northern Wisconsin Seepage Lake - the Role of Particulate Matter in Vertical Transport." *Water Air and Soil Pollution*, 56, 543-551.
- Matilainen, T.& Verta, M. (1995). Mercury methylation and demethylation in aerobic surface waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 52, 1597.
- Mohamed A. Hassaan, Ahmed El Nemr & Fedekar F. Madkour. (2016). Environmental Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk American. *Journal of Water Science and Engineering*, 2(3), 14-19
- Morales, G. Coordinador del Proyecto. (1989). Estudio de línea base de referencia biológica en los ambientes dulceacuícolas y terrestres de las áreas vecinas al Complejo Petroquímico Morón, Estado Carabobo. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Zoología Tropical.

Especiación de Mercurio en el Caño Alpargatón y en las Zonas Marino – Costero del Golfo Triste (Venezuela)

Pérez, D. Coordinador del Proyecto. (1989). Línea base de referencia biológica en el ambiente marino-costero del área del Golfo Triste. Universidad Simón Bolívar. Instituto de Tecnología y Ciencias Marinas (INTECMAR).

Rodriguez, M., Sanchez, J., Cubillan, H. & Romero, R. (1994). High intensity microwave mineralization of commercial canned tuna for the subsequent determination of total mercury by cold vapor atomic adsorption spectrometry. *Ciencia*, 2, 103-112.

Tahán, J., Granadillo, V., Sanchez, J., Cubillan, H. & Romero, R. (1993). Mineralization of biological materials prior determination of total mercury by cold vapor atomic adsorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 3, 1005-1010.

Xiangdong Li, Zhenguo Shen, Onyx W. H. Wai & Yok-sheung Li (2015) Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary DOI: 10.3184/095422900782775607 Parroquia San Carlos, Quevedo, Ecuador. *Revista Universidad y Salud*; 17(1), 97-111.