

ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

**"Estudio para determinar el grado de contaminación de alimentos
en la zona minera Zaruma – Portovelo".**

TESIS DE GRADO

Previo la obtención del Título de:

INGENIERO DE ALIMENTOS

Presentada por:

Fabricio Estanislao Loaiza Farfán

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2002

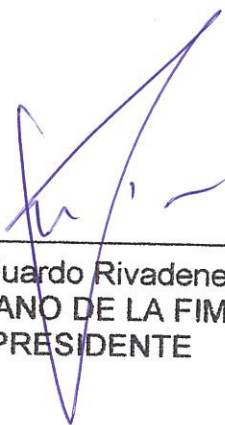
AGRADECIMIENTO

Mis sentimientos de gratitud para el Ing. Raúl Paz Ch. Director de Tesis; al Ing. Luis Miranda, por su guía intelectual y espiritual; al Ing. Mariano Montaña, por su colaboración en la realización de éste trabajo; al Dr. David Choez.

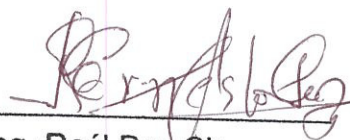
DEDICATORIA

A MIS PADRES: ANGEL
Y RUBY, CON TODO MI
CARIÑO, AFECTO Y
GRATITUD.

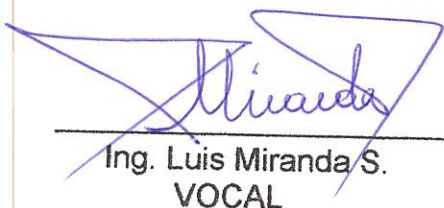
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



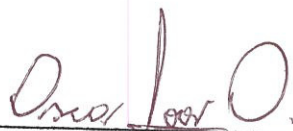
Ing. Eduardo Rivadeneira P.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE



Ing. Raúl Paz Ch.
DIRECTOR DE TESIS



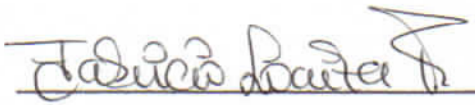
Ing. Luis Miranda S.
VOCAL



Ing. Oscar Loor O.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponden exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”



Fabricio Estanislao Loaiza Farfán

RESUMEN

Previa inspección in situ en la zona: Zaruma – Portovelo se procedió a determinar los impactos ambientales ocasionados por las actividades mineras y luego se estableció los lugares apropiados para la toma de muestras en la zona de influencia.

Se seleccionó los alimentos necesarios para el análisis de mercurio considerando algunos factores tales como: alimentos típicos de la zona, frecuencia de consumo, biomagnificación del mercurio en la cadena alimenticia, etc. Se aplicó la espectrofotometría de absorción atómica como método de análisis los cuales se llevaron a cabo en el Laboratorio de Instrumental del Instituto de Ciencias Químicas – ESPOL.

Se encontró mercurio en hígado de res con un valor promedio de: 0.318 ppm y en café tostado y molido: 0.1045 ppm; mientras que en la esencia de café y leche de vaca los resultados fueron negativos.

CAPITULO 4

4. RESULTADOS	57
4.1. Análisis	60
4.2. Evaluación y discusión	62

CAPITULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	65
---	----

ANEXOS

BIBLIOGRAFIA

ABREVIATURAS

°C	Grados centígrados
g	Gramo
Km	Kilómetros
Kpa	Kilopascales
L	Litro
Hg	Mercurio
mg	Miligramos
ml	Mililitro
mm	Milímetros
Min	Minutos
ng	Nanogramo
nm	Nanómetros
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
pH	Potencial hidrógeno
R	Radical
ug	Microgramos

.....

SIMBOLOGÍA

Σ	Sumatoria
&	Grados de libertad
S	Varianza muestral
X_i	Valor de mercurio
X_m	Media muestral
n	Número de muestras
gl	Grados de libertad
P	Probabilidad
e	Error
t	Factor t Student
f	Factor
m	Pendiente

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Ubicación de la zona de estudio	4
Figura 1.2. Flujograma para la obtención de oro	6
Figura 4.1. Contenido promedio de mercurio en alimentos	63
Figura 4.2. Relación entre contenido de mercurio en café y distancia	64
Figura 4.3. Relación entre contenido de mercurio en hígado y distancia ...	64

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1	Contenido de mercurio en arroz12
Tabla 2	Contenido de mercurio en carne y vísceras de animales 16
Tabla 3	Contenido de mercurio en aguas superficiales 18
Tabla 4	Resultados: contenido de Hg en café tostado y molido (verano) 58
Tabla 5	Resultados: contenido de Hg en esencia de café (verano) 58
Tabla 6	Resultados: contenido de Hg en hígado de res (verano) 59
Tabla 7	Resultados: contenido de Hg en hígado de res (invierno) 59
Tabla 8	Resultados: contenido de Hg en leche de vaca (verano) 60
Tabla 9	Resultados: contenido de Hg en leche de vaca (invierno)60

INTRODUCCION

En la zona minera Zaruma – Portovelo una de las actividades más usadas para la extracción del oro es la amalgamación que se realiza bajo condiciones técnicas precarias lo que ocasiona altas pérdidas de mercurio al ambiente.

Existe la preocupación de que el mercurio, por las altas dosis con que es empleado, haya ingresado a la cadena alimenticia pues la contaminación de los recursos naturales, físicos y biológicos es evidente, sin embargo, sus habitantes no conocen el verdadero estado de sanidad de los productos alimenticios de la región.

El presente trabajo nos permite establecer si el uso de mercurio en la actividad minera artesanal está incidiendo en la contaminación de alimentos.

CAPITULO 1

1. GENERALIDADES

En las ciudades de Zaruma y Portovelo la técnica preferida por los mineros artesanales para la recuperación del oro es la amalgamación (aleación de oro y mercurio), a pesar de los bajos niveles de recuperación es empleada por su sencillez y bajo costo, ésta técnica ocasiona la liberación de mercurio al ambiente el mismo que provoca efectos tóxicos en la región.

1.1. Descripción de la zona de estudio.

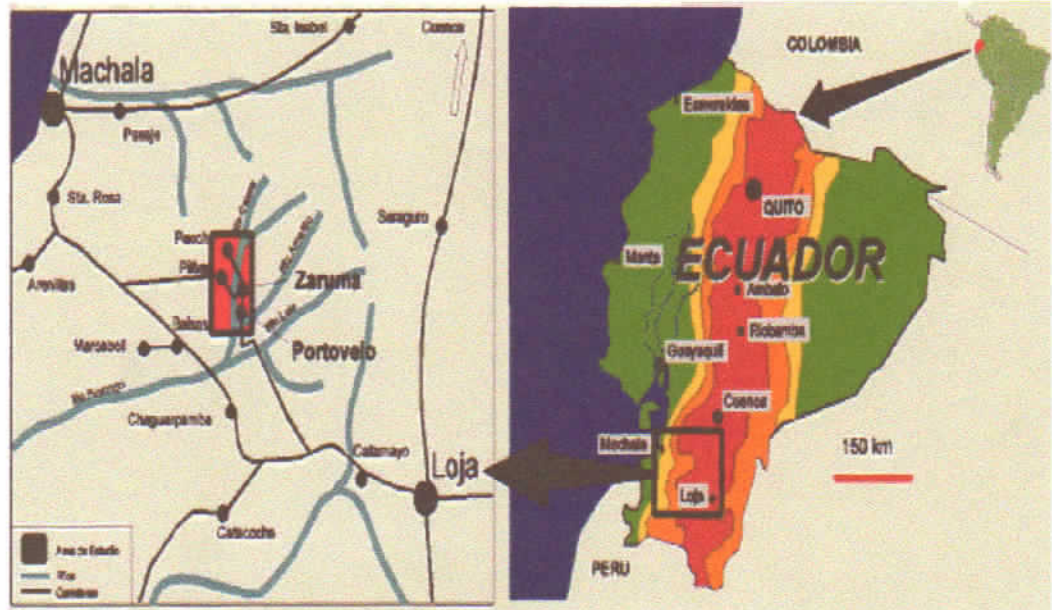
La región Zaruma-Portovelo en el Sur de Ecuador, provincia de El Oro fué considerada como la zona de estudio para éste proyecto pues se trata de una de las regiones con mayor tradición minera y agrícola del país.

Está localizada en las estribaciones occidentales de la cadena montañosa andina. El terreno es fuertemente accidentado y varía entre 600 y 1600 metros sobre el nivel del mar. En cuanto a las características bioclimáticas posee una temperatura media anual entre 18 y 22°C y lluvia promedio anual entre 500 a 1000 mm (*Fuente: INAMI, INEC*).

Desde el punto de vista hidrográfico el sector se encuentra en la cuenca hidrográfica Puyango – Tumbes, con ríos tributarios: Amarillo, Calera, Luis y Ambocas que luego de pasar la frontera con Perú desembocan en el océano Pacífico.

A continuación podemos apreciar un mapa de la zona en mención:

Figura 1.1. Ubicación de la zona de estudio.



1.2. Descripción de la actividad minera.

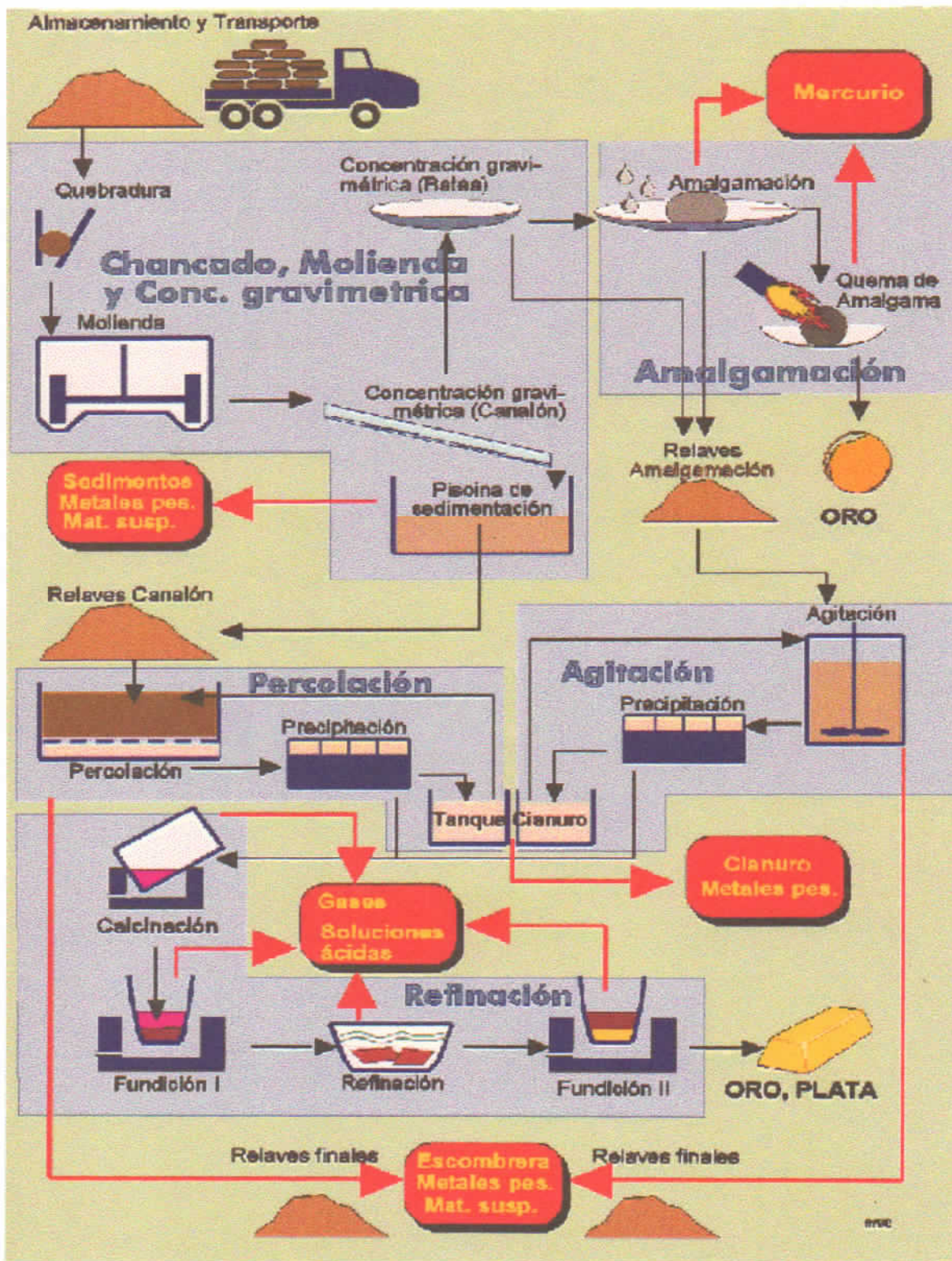
La explotación minera, en Zaruma y Portovelo, es llevada a cabo tanto por el sector informal como por las organizaciones formales. En general, la obtención del oro incluye las siguientes actividades:

1. Localización de la veta mineralizada.
2. Excavación de una abertura que atraviesa la veta mineralizada.
3. Extracción del mineral aurífero y trituración de la veta mineralizada.
4. Molienda en molinos de pisones o de ruedas.
5. Clasificación de la molienda utilizando una malla fina de nylon.

6. Concentración sobre canalones recubiertas por bayetas en donde las partículas de oro van a sedimentar.
7. Amalgamación del concentrado: se emplean tambores amalgamadores o se realiza sobre platonos metálicos.
8. Quema de amalgama: filtración manual del excedente de mercurio y aplicación de llama directa (uso de soplete) sobre la amalgama.

Los residuos que escaparon al proceso de concentración sobre canalones y al proceso de amalgamación son llevados a las plantas de cianuración con el fin de recuperar el oro. Ver el siguiente diagrama:

Figura 1.2. Flujo para obtener oro



1.2.1. Area de influencia de la actividad minera.

Las ciudades de Zaruma y Portovelo están ubicadas en una cuenca circundada por cordilleras montañosas con importantes yacimientos auríferos y en general polimetálicos. Las vetas observadas tienen un recorrido de sur a norte desde la localidad conocida como El tablón hasta las faldas de Paccha con una extensión de 30 km. aproximadamente, y de este a Oeste desde las laderas de la parroquia Roma en la margen izquierda del río Amarillo hasta la cordillera de Chilchiles en la margen derecha del río Calera en una extensión de 25 km.

Básicamente, las zonas mineras, se extienden desde Portovelo hacia el norte de Zaruma con una franja mineralizada de 16 km. de largo por 4 km. de ancho y hasta 1.5 km. de profundidad. (*Fuente: Fundación Natura*).

1.2.2. Aspectos ambientales afectados.

Hasta hace unos años atrás la región se caracterizaba por una exquisita belleza paisajística y una gran riqueza

ortofrutícola; sin embargo en la actualidad debido a las operaciones mineras se han provocado graves impactos en el ambiente del lugar:

- Las emisiones de metales pesados, sólidos en suspensión y reactivos químicos provocan el deterioro de agua, aire, suelo, flora, fauna, fuentes de energía y ecosistemas en general.
- El mal uso de los recursos no renovables, provoca al mismo tiempo la destrucción de los recursos naturales renovables (actividades agrícolas).
- Desbroce indiscriminado de la cobertura vegetal.
- La calidad de vida y el estado de salud de miles de familias de escasos recursos económicos está afectada gravemente por las condiciones ambientales insalubres.

Básicamente, el problema radica en el gran número de contaminadores que en muchos casos están concentrados en regiones determinadas lo que causa un impacto local extremadamente fuerte, por ejemplo en Zaruma y Portovelo las más de 150 plantas de beneficio anualmente descargan unas 20.000 toneladas de metales pesados al sistema

acuático. Es importante señalar que de los metales pesados el mercurio es uno de los contaminantes más peligrosos por su capacidad de biomagnificación, es decir, sus efectos se acumulan y se transmiten de unas especies biológicas a otras.

En lo que respecta a los costos sociales podemos citar entre los principales:

- Condiciones de trabajo precarias.
- Consecuencias negativas para la salud (enfermedades, accidentes).
- Condiciones de vida infrahumanas así como seguridad social insuficiente.
- Relaciones de dependencia complicadas.
- Trabajo infantil.
- Violación de derechos de comunidades residentes y comunidades indígenas.
- Cambios en los sistemas de valores éticos y sus consecuencias.

1.3. Contaminación por mercurio derivado de la explotación aurífera.

La explotación minera artesanal en Zaruma y Portovelo, en su gran mayoría, se lleva a cabo de manera inadecuada sin que se tomen las medidas necesarias para evitar la contaminación ambiental originada por ésta actividad, siendo la contaminación por mercurio uno de los problemas más graves que presentan las zonas de explotación ya que el mercurio ingresa al medio en diferentes etapas del proceso:

- Una vez extraído el mineral fino de la grava aurífera éste cruza por un canalón cubierto con franela o bayetas que retienen el oro. Las bayetas son lavadas en recipientes y los sedimentos que de ellas se obtienen son colocados en un platón, se muelen manualmente con una piedra. Periódicamente se añade pequeñas cantidades de mercurio formándose después de algún tiempo la amalgama; los residuos de arenilla y mercurio son eliminados directamente a los drenajes naturales: suelos y ríos.
- La siguiente fase es la liquidación de la amalgama con el fin de recuperar el oro, se procede a su calentamiento para que el mercurio se gasifique de tal forma de que el mercurio libre y el que se ha evaporado ingresan al ambiente en valores no determinados debido a la difusión en gran escala de dicho proceso. Se dice que

la relación oro-mercurio en la amalgama depende de la fuerza con la que haya sido comprimida la misma, siendo del orden 1:1, es decir, que la misma cantidad de mercurio ha ingresado al ambiente que la cantidad de oro producida.

Del grupo de personas que se dedica a la minería la mayoría utiliza mercurio y los procesos de recuperación de el oro se llevan a cabo, en su gran mayoría, a orillas de los ríos Amarillo y Calera, así como en las parroquias de Zaruma: Malvas, Arcapamba y Muluncay, sectores que aún son empleados para el cultivo de productos como: maní, maíz, caña de azúcar, café, mango, cítricos, etc., y en cierto tramos para la actividad ganadera y aves de corral, de ahí que se presume su posible contaminación con vapores de mercurio (situación favorecida por las corrientes de aire) o a través del uso de aguas de riego y suelos contaminados con desechos provenientes de la actividad minera.

1.4. Presencia de mercurio en los alimentos.

La Tabla 1, del Anexo A, presenta los niveles de mercurio detectados en muestras de alimentos seleccionados en algunos países los cuales fueron analizados durante períodos específicos.

Nótese que los más alarmantes niveles han sido encontrados en algunos alimentos particularmente en pescado, carne y en ciertos productos lácteos.

Alimentos de origen agrícola.

El uso de compuestos mercuriales en Japón para el tratamiento de las plantaciones de arroz dieron como resultado arroz contaminado con niveles elevados de mercurio (Furutani y Osajima 1967), así tenemos:

TABLA 1

Contenido de mercurio en arroz (1)

Alimento	Procedencia	Contenido de Hg (ppm)	Referencia
Arroz japonés sin descascarar.	Plantaciones fumigadas con compuestos mercuriales.	0.24 a 2.40	Tomizawa et al. 1966
Arroz japonés descascarado.	Plantaciones fumigadas con	0.23 a 0.80	Tomizawa et al. 1966

	compuestos mercuriales.			
Arroz japonés sin descascarar.	Plantaciones tratamiento fumigación.	sin de	0.16 a 0.32	Tomizawa et al. 1966
Arroz japonés descascarado.	Plantaciones tratamiento fumigación.	sin de	0.23 a 0.24	Tomizawa et al. 1966
Arroz proveniente de otros países	Plantaciones tratamiento fumigación.	sin de	0.02	Smart and Hill 1968

También semillas y granos tratados con fungicidas a base de mercurio orgánico provocaron envenenamiento de humanos cuando fueron ingeridos como alimento, la concentración de compuestos alquílicos de mercurio (metil-mercurio) no debería de exceder los 0.5 mg/kg. en los alimentos y su consumo no debería exceder de 0.5 kg./semana. Se ha encontrado elevados índices de mercurio en comidas para aves elaboradas con pescado provenientes de ríos contaminados con éste metal así como en semillas (alpiste) a causa de los productos mercuriales empleados en la agricultura (Fimreite et al. 1971).

En cereales y legumbres se ha encontrado cantidades de 0.05 ug/kg. Es importante señalar que un contra veneno del mercurio es el selenio, disminuye su toxicidad y está presente en los cereales.

Alimentos de origen marino.

Algunas especies de peces marinos o de agua dulce que proceden de zonas donde no existe sospecha de contaminación industrial, poseen concentraciones relativamente altas de éste metal, lo que demuestra que éste contaminante químico de los alimentos puede ser de origen natural, probablemente de los compuestos de cinabrio que existen en diversas zonas de la naturaleza.

Una forma frecuente de intoxicación por mercurio en las personas que no se encuentran dentro de los grupos de riesgo ocupacionalmente expuestos es a través de la ingestión de pescado proveniente de un medio acuático contaminado.

El mercurio se deposita en los sedimentos donde las plantas marinas lo absorben. Los organismos herbívoros que se alimentan de ellas a la vez que se contaminan lo transmiten a los peces de la zona y a otros animales de las cadenas alimenticias acuáticas como lo son aves y mamíferos marinos. Este fenómeno llamado biomagnificación se debe a que el mercurio que absorben los organismos vivos, ya sean plantas, peces u hombres, no se elimina sino se va acumulando.

Se considera que de mayor significancia toxicológica son las clases de contaminación de mercurio en pescado y otros alimentos marinos (Goldwater 1971).

La Tabla 2, del Anexo A, presenta los niveles de contaminación de mercurio de especies de pescado provenientes de varios países incluido el Ecuador. Es de notar en éste respecto que son excesivamente altos los niveles de contaminación de pescado capturado en Suecia y Japón.

La razón para la mayor significancia toxicológica del mercurio en los alimentos marinos es que, como regla, el mercurio en el pescado está en la forma metilada que junto con el etilmercurio

resultan ser la forma más tóxica del metal; algunas especies de pescado son capaces de concentrar metilmercurio por un factor de 2000 en los músculos y 9000 en los riñones (Hannerz 1968).

Alimentos de origen cárnico.

Otros estudios realizados permitieron determinar mercurio en los tejidos de algunos mamíferos depredadores:

TABLA 2

Contenido de mercurio en carne y vísceras de animales (1)

Mamífero	Organo analizado	Contenido de Hg. (mg/kg.)	Referencia
Zorros, martas y mofetas.	Hígado.	Más de 30	Borg et al. 1969
Focas (de papel).	Hígado y músculos.	137.8 y 62.4 respectivamente	Henriksson et al. 1969

En un experimento controlado Hanco et al. (1970) determinó una proporción de mercurio que se administró durante el crecimiento de gallinas a quienes alimentaba con semillas no descascaradas

para luego sacrificarlas. Las gallinas se alimentaron con semillas que contenían 8 ppm Hg (como metilmercurio), entonces la concentración del metal en los músculos se multiplicó por 2 después de varias semanas de alimentación; mientras que los tejidos por un factor cercano a 6. Así, obviamente éste metal no es fácilmente eliminado de los tejidos u órganos de los animales, como se presentó en la Tabla 1, del Anexo A, se encontró altos niveles de mercurio en carnes y otros productos animales, y en efecto, puede ser que los valores sean el resultado de un aumento de la contaminación por sucesivas transferencias a través de la cadena alimenticia.

Aguas superficiales.

El alcance de la contaminación por mercurio de las aguas superficiales es presentado en la Tabla 3, del Anexo A, con valores determinados en aguas superficiales contaminadas natural y artificialmente (Aydin'yan 1962; Dall'Anglio 1968; Wiklander 1968). A continuación se presentan algunos valores de mercurio en diversos tipos de agua:

TABLA 3

Contenido de mercurio en aguas superficiales (1)

Tipo de agua	Tipo de contaminación	Contenido de Hg (ug/l)	Referencia
Agua de mar	Natural	0.03	Goldberg 1963, Stock y Cucuel 1934
Agua de mar (Océano Pacífico)	Natural (a varios metros de profundidad)	0.08 a 0.15	Hosohara 1961
Agua de mar (Océano Pacífico)	Natural (a 300 metros de profundidad)	0.15 a 0.27	Hosohara 1961
Agua de mar (Japón)	Artificial	1.0 a 10	Goldberg 1963 (Epidemia de Minamata)
Sedimentos de agua de mar (Japón)	Artificial	30 a 40	Kitamura 1968 (Epidemia de Minamata)

La contaminación de las aguas superficiales y de las zonas costeras puede invariablemente ser reflejada por altos niveles en los sedimentos marinos, y consecuentemente en los productos alimenticios marinos.

En un estudio realizado por el Ministerio de Bienestar Social de Ecuador en el año 2000, se determinó el contenido de mercurio en los sedimentos del río Calera con un valor de 1784 ng/g mientras que en río Amarillo: 896 ng/g; esto se debe a la mayor presencia de instalaciones de beneficio mineral en el primer río. De igual manera se determinó un pico elevado de 2947 ng/g de mercurio en sólidos totales en el sector conocido como El Pache.

Suelos agrícolas.

Aunque una parte significativa de la fotosíntesis ocurre en los océanos, el 99% de nuestro alimento se produce en la tierra. En Zaruma y Portovelo existe el riesgo de contaminación con mercurio de los suelos cuando se realiza el calentamiento de la amalgama para la obtención de el oro, operación que como mencionamos anteriormente es llevada a cabo al aire libre, lo que provoca que el mercurio se asiente no solo en el lugar de la

quema del metal sino a cientos de metros de distancia por acción del viento.

La contaminación por mercurio también puede llegar a los suelos por el uso de aguas superficiales contaminadas con éste metal, como es el caso del agua y sedimentos de los ríos Calera y Amarillo que desembocan en el río Pindo, el cual es afluente del Puyango que a su vez alimenta la Presa Puyango-Túmbez de la cual se va a obtener el agua de riego para amplias zonas agrícolas del sur del país.

Un valor promedio de 0.0203 ppm de Hg en suelo agrícola ha sido determinado en la zona de Zaruma y Portovelo (*Fuente: Determinación de mercurio, cadmio y zinc en café, mango, agua de riego y suelo de la zona: Zaruma-Portovelo, UDA, 1996*).

Formas de mercurio en alimentos.

Las condiciones ambientales y el estado de ciertos tejidos u órganos de ciertos animales y de algunos tejidos de plantas pueden promover la conversión de mercurio a varias formas (Jensen y Jernelov 1972). Así, éste metal puede estar presente

en productos alimenticios en su forma elemental (Hg^0), inorgánica o iónica (Hg^{2+}), o formando un complejo orgánico (R-Hg^+), o juntos los tres.

El mercurio elemental puede ser oxidado a la forma iónica, Hg^{2+} , en la sangre y en ciertos tejidos animales (Clarkson 1972). La evidencia de ésta oxidación se da por medio de la enzima catalasa (Nielsen-Kudsk 1973; Sugata 1975). Fuera del cuerpo, así como en sedimentos, Hg^0 puede ser oxidado a Hg^{2+} sin actividad enzimática en presencia de oxígeno y de materia orgánica (Jensen and Jernelöv 1972).

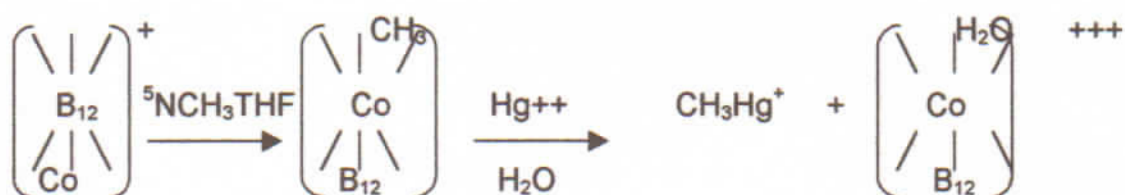
Ciertas especies de bacterias, por ejemplo, *Pseudomonas spp*, pueden reducir (Furukawa et al. 1969; Magos et al. 1964):

$$\text{Hg}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}^0.$$

Así la metilación ocurre completa y relamente en presencia de una bacteria que se encuentra en los sedimentos de los fondos de los lagos y en pescados en proceso de descomposición (Jensen and Jernelöv 1969). Algunas especies de bacterias son capaces de inducir un proceso de metilación del mercurio inorgánico muy rápidamente como la *Methanobacterium omelianskii*, quién fue la

primera que se aisló del fango de un canal de Holanda (Barker 1940).

Ciertamente los organismos productores de ácido acético, *Clostridium sticklandii* y *Clostridium thermoaceticum*, pueden también metilar mercurio a través de la síntesis de la metilcobalamina (Co^+) y ^5N -methyltetrahydrofólico ácido ($^5\text{NCH}_3\text{THF}$) (Ljungdahl et al. 1965):



Bacteria aeróbicas y anaeróbicas facultativas pueden también metilar mercurio a través de la cobalamina dependiendo de un sistema de síntesis de metionina; en éste caso la metilcobalamina (B_{12} , Co^+) y $^5\text{NCH}_3\text{THF}$ (Burke et al. 1970; Guest et al. 1960). Efectivamente, éste sistema enzimático está también presente en el hígado de mamíferos como por ejemplo en el ganado vacuno pero la reacción se da en un proceso lento (Westöo 1967, 1968). El hígado de un cierto tipo de atún también presentó una conversión de Hg^{2+} a metilmercurio (Ukita e Imura 1971) lo cual

fue comprobado por el contenido de cobalamina del hígado (Imura 1974). Sin embargo éstas especies de bacterias responsables no son muy conocidas

También se ha comprobado que el porcentaje de metilación del mercurio en el sistema ambiental se ve incrementado con la actividad microbiana. En el caso de los sistemas acuáticos ésta proporción es mucho más elevada en la capa superficial de los sedimentos o en los materiales orgánicos suspendidos en el agua (Jernelöv 1971).

La fácil formación de los compuestos alquilomercuriales en el ambiente y su extensión a los tejidos de los animales es fundamental en la toxicología pues constituyen las formas más tóxicas de mercurio.

1.5. Efectos del mercurio sobre el hombre.

El mercurio puede llegar al hombre por diversas rutas, viajando en diferentes medios: aire, agua y alimentos. Los efectos tóxicos que genera el mercurio en el hombre dependerán del tipo de

compuesto (inorgánico u orgánico), de la ruta por la cual ingresa al cuerpo, etc.

Los daños causados por el mercurio son reversibles hasta ciertas dosis y/o duración de la exposición. Si ésta última es prolongada ocasiona daños a los tejidos y órganos de carácter irreversible. La dosis letal oscila entre 10 y 40 mg de mercurio por kilogramo de peso del cuerpo para todos los compuestos de mercurio.

Absorción.

Son tres las vías principales de absorción para el mercurio y sus compuestos: digestiva, respiratoria y a través de la piel; siendo raras hoy en día otras vías: vaginal y vesical.

- a) Vía digestiva. El mercurio metálico ingerido resulta totalmente inócuo, aún en cantidades relativamente considerables (aún por arriba de 500 g. según Bagttigelli 1960) ya que de él se absorbe el 0.01%. La absorción del mercurio inorgánico y sus compuestos puede ser a través de alimentos contaminados en cuyo caso se absorbe un 7% del total de lo ingerido. En

contraposición del metilmercurio que es absorbido por vía gastrointestinal en casi el 100%.

- b) Vía respiratoria. Es la vía de absorción fundamental en las intoxicaciones profesionales, teniendo gran poder de absorción debido a que se suma la superficie de los alvéolos pulmonares y a que el endotelio alveolar opone solamente una débil barrera fácilmente traspasable por los gases y los vapores de los venenos volátiles.

El mercurio se absorbe por vía respiratoria cuando está presente en la atmósfera en forma de vapores o cuando se trata de un producto sólido fraccionado en pequeñas partículas de polvo. La inhalación de vapores de mercurio da una retención aproximada del 80% del mismo (según Bagttigelli 1960).

- c) Vía cutánea. El mercurio es capaz de ser absorbido a través de la piel cuando está finamente dividido, incorporado o no a una pomada que se aplica por fricción. Esta vía puede ser significativa en el caso de los compuestos orgánicos como el metilmercurio.

Distribución en el organismo humano.

La distribución del mercurio en el organismo humano se hace a través de los glóbulos rojos o del plasma. En el plasma, el mercurio reemplaza a la globulina y también a la albúmina, sin combinarse con éstas fracciones proteicas.

Uno de los aspectos de mayor preocupación y riesgo en la actualidad, es la exposición directa e indirecta de miles de personas a los vapores de mercurio elemental, que a diferencia de otros compuestos de mercurio puede cruzar rápidamente la barrera sanguínea del cerebro y placentaria en las madres que están embarazadas.

La oxidación del vapor de mercurio en los tejidos del cerebro y del feto, transforma el mercurio a su forma iónica con lo cual es menos probable que cruce nuevamente las barreras sanguíneas del cerebro y de la placenta; de tal manera que la oxidación de los tejidos sirve como trampa para detener el mercurio permitiendo su progresiva acumulación en el cerebro de la persona al igual que

en los tejidos del feto ocasionando desórdenes mentales y alteraciones genéticas respectivamente.

Acumulación en el organismo.

Aproximadamente el 80% del vapor de mercurio inhalado inicialmente es retenido por el hombre en cambio el mercurio metálico líquido que ingresa por la boca es retenido en menos del 1% en el aparato intestinal.

La mayor parte del mercurio, cualquiera que sea su forma, se acumula en el hígado, intestinos, riñones, tejido nervioso, pulmones, huesos, bazo y vísceras en general. También se deposita en pelo y uñas.

El cuerpo acumula un metal cuando la ingestión excede a la eliminación. Un término usado para definir éste fenómeno es la *vida media del mercurio* que se define como el tiempo en el cual el mercurio que se encuentra en el cuerpo disminuye o se elimina en la mitad.

Eliminación.

La eliminación del mercurio se realiza principalmente por la vía urinaria y en menor proporción a través de las heces; éste concepto varía de persona a persona, del órgano afectado y del tipo de compuesto de mercurio inhalado o ingerido. Para el mercurio elemental se ha considerado que es de 58 días, pero no es homogéneo para todo el cuerpo.

En el cerebro el comportamiento es diverso, se ha demostrado que una persona después de 10 años de haber cesado su exposición al mercurio mantenía una concentración alta en el cerebro. Parte del mercurio inhalado se elimina con el aire respirado. Es importante considerar además la eliminación por medio del sudor y las glándulas salivales.

Fisiopatología.

De manera general, las concentraciones elevadas de mercurio pueden ocasionar un síndrome neurológico grave, con lesiones cerebrales irreversibles. También alteran el aparato digestivo y el aparato genitourinario. Se considera que el nivel sanguíneo a partir del cual pueden presentarse manifestaciones clínicas,

tomando como índice la cantidad acumulada en el organismo, está alrededor de los 20 a 60 ug/100ml.

Los órganos mercuriales, especialmente las formas metiladas, debido a su solubilidad en los lípidos, pueden atravesar la placenta afectando al feto.

Las grandes concentraciones alcanzadas durante la excreción renal provocan lesiones específicas de los glomérulos y túbulos renales.

La manifestación principal del envenenamiento con sales de mercurio es el daño gastrointestinal, hepático y renal. En la Tabla 4, del Anexo A, se presentan algunos casos de envenenamiento alimenticio por mercurio en humanos.

Tolerancia para el mercurio en varios países.

Con un propósito práctico un máximo nivel permisible de 0.5 ppm para el pescado ha sido establecido en Estados Unidos y Canadá. Algunos tienen tolerancias mucho más bajas de 0.03 ppm particularmente para frutas y vegetales por ejemplo Australia.

Alemania prohíbe la venta de productos alimenticios que contengan residuos de mercurio provenientes de pesticidas. Los Estados Unidos también han restringido los residuos de mercurio en productos alimenticios a una tolerancia de cero excepto en el pescado, cuya tolerancia se mencionó anteriormente.

El límite máximo para la concentración normal de mercurio en Japón ha sido estimado en 10 mg/100g. El Reino Unido permite residuos de mercurio en productos alimenticios provenientes de pesticidas formulados mientras no excedan los 0.1 ppm. Suecia usa como guía un límite máximo de 1.0 ppm para el pescado. Se ha considerado que las más significantes fuentes de mercurio para la ingestión en humanos es el pescado y otros alimentos marinos, por ello es necesario tomar en cuenta que el pescado es la principal fuente de proteínas en muchos países. Así, mientras la mayoría de países tuvieron que adoptar los niveles permisibles de mercurio en pescado de 0.5 ppm (por ejemplo: Bélgica, Canadá, Nueva Zelanda, España y Estados Unidos) otros tuvieron que adoptar tolerancias más altas (por ejemplo 0.7 ppm para Francia e Italia y 1.0 ppm para Dinamarca, Suecia y Japón [en éste caso se definió para una sola comida de pescado por semana]). Alemania impuso una tolerancia de 0.1 ppm para

pescado y en general para otros alimentos: una tolerancia específica de 0.5 ppm fue establecida para el pez-perro, atún y el pez-espada. En la mayoría de los casos, esas tolerancias no son obligatorias, ellas han sido establecidas solamente como una línea directiva (Lu 1973).

En el Ecuador el INEN ha establecido un valor máximo de mercurio de 1 ppm de mercurio en productos pesqueros sin que se haya fijado valores para otros tipos de alimentos.

CAPITULO 2

2. SELECCIÓN DE ESTACIONES DE MONITOREO.

Las estaciones de monitoreo son lugares que nos permitieron tomar muestras de alimentos, que luego fueron sometidos a análisis, las cuales se establecieron de acuerdo a ciertas características. El Sector "El Pache" perteneciente a la ciudad de Portovelo fue considerado como el punto 0 km a partir del cual se marcaron las distancias a los lugares seleccionados para la toma de muestras.

2.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SELECCIÓN DE UNA ESTACION DE MONITOREO.

Los factores que fueron considerados en éste estudio para la selección de las estaciones de monitoreo (terrenos, sitios o

lugares en donde se llevan a cabo actividades agrícolas o ganaderas) son:

a) Actividades mineras.

Sitios de cianuración. Se trata de terrenos sobre los cuales se han ubicado plantas de cianuración que desechan los residuos del proceso, a través de canales, a los drenajes naturales (ríos o quebradas).

Sitios de molienda y amalgamación. En éstos lugares se asientan molinos en los cuales se llevan a cabo los procesos para la obtención del oro mediante el método de amalgamación, los residuos provenientes de ésta actividad son arrojados directamente sobre el terreno o en las redes de agua contiguos al mismo.

Sitios de pequeña o casi ninguna relación con trabajos mineros. Estos son sitios que se encuentran alejados de las actividades mineras y que constituyen puntos de referencia para evaluar la calidad de los alimentos que se seleccionaran.

b) Condiciones del suelo agrícola.

En vista de la variabilidad de los suelos de la zona fué imposible generalizar sus características como pH, conductividad, textura, contenido de minerales, capacidad de intercambio iónico, etc. Por ello, se consideró algunos resultados obtenidos en investigaciones anteriores¹:

Suelos en sitios de Cianuración. Se trata de terrenos arenosos y muy ácidos que no permiten el desarrollo de las bacterias que intervienen en el equilibrio biológico perjudicando la fertilidad del suelo. Su conductividad, es decir la cantidad de sales solubles contenidas en los extractos obtenidos del suelo, tiene un efecto nulo sobre el desarrollo de la vegetación, mientras que el contenido de Nitrógeno total (factor íntimamente relacionado con la fertilidad del suelo) es menor a 0.8%, sin embargo aún conservan un nivel medio de materia orgánica con valores entre 1.5 a 2.5 %.

¹ Fuente: *Determinación de mercurio, cadmio y zinc en café, mango, agua de riego y suelo de la zona: Zaruma-Portovelo, UDA, 1996*

Suelos en sitios de molienda y amalgamación. Terrenos con una textura arenosa y un pH ácido lo cual permite un leve desarrollo de bacterias. Su conductividad ejerce un efecto nulo en el desarrollo las plantas, mientras que el contenido de nitrógeno total es menor a 0.8%. El contenido de materia orgánica está alrededor de 2.5%.

Suelos en sitios de pequeña o casi ninguna relación con trabajos mineros. Son terrenos con una textura arenosa-limosa, subácidos óptimos para el desarrollo de muchos cultivos. La conductividad es baja al igual que el contenido de nitrógeno total sin embargo son terrenos que debido a las buenas condiciones agrícolas son abonados con frecuencia para suplir la falta de minerales y abonos naturales. El contenido de materia orgánica es bueno, alrededor de 5.0% .

d) Condiciones de las fuentes de agua para uso agropecuario o agrícola.

En sitios de Cianuración, de molienda y amalgamación. Las plantas de cianuración, procesadoras de minerales, molinos, etc., desechan sus residuos tóxicos y sedimentos directamente

sobre las redes hidrográficas de la zona evitando su empleo en actividades agrícolas o ganaderas. Los agricultores y ganaderos de la zona se abastecen de la red de agua potable de las ciudades de Zaruma y Portovelo, en casos emergentes emplean agua de quebradas o riachuelos con evidente contaminación.

En sitios de pequeña o casi ninguna relación con trabajos mineros. En labores agrícolas y ganaderas se emplea agua proveniente de fuentes naturales libres de todo tipo de contaminantes o de las redes de agua potable de la zona.

e) Tipos de alimentos producidos en la zona.

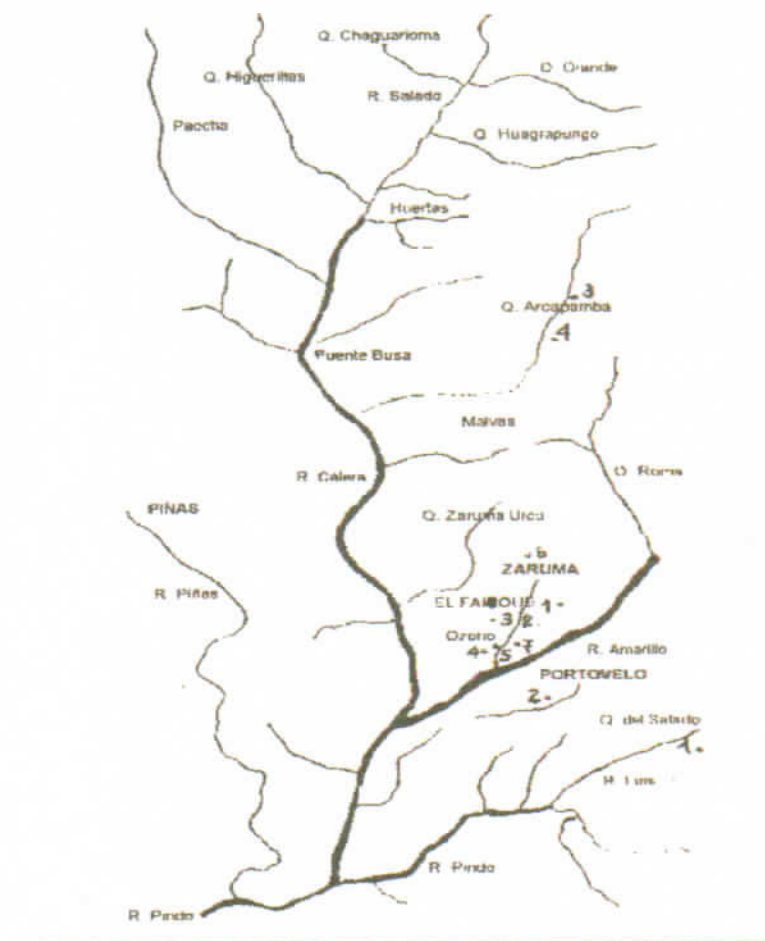
A escasos metros de distancia de terrenos empleados para las actividades mineras aún se pueden observar cultivos de yuca, maní, mangos, naranjas, limones y caña de azúcar al igual que actividades ganadera y avícola. Zaruma tiene una gran tradición cafetalera, convirtiendo a éste producto en una fuente importante de ingresos económicos.

2.2. IDENTIFICACION DE LAS ESTACIONES DE MONITOREO.

De acuerdo a los criterios antes descritos, las estaciones de monitoreo identificadas para la obtención de muestras de alimentos agrícolas se presentan en la tabla 5 del anexo B así como las estaciones de monitoreo para la obtención de muestras de alimentos de origen cárnico en la tabla 6 del anexo B.

A continuación podemos observar un mapa que permite visualizar las estaciones de monitoreo:

Figura 2.3 Ubicación de las estaciones de monitoreo.



CAPITULO 3

3. DISEÑO DEL EXPERIMENTO

Los alimentos seleccionados de acuerdo a características específicas fueron analizados siguiendo un esquema determinado.

3.1. Determinación de los alimentos a estudiar

La investigación se centró en los siguientes productos:

- **Café tostado y molido:** Se trata de un producto típico de la zona, de gran consumo a nivel local y nacional.
- **Esencia de café tostado y molido:** En caso de encontrarse mercurio en una de las muestras del café tostado y molido se realizará un análisis adicional para determinar la presencia de éste

metal pesado en la esencia del café que finalmente constituye la bebida que ingieren las personas.

- **Leche de vaca:** Este alimento tiene una gran acogida a nivel local, las personas la ingieren directamente luego de haber sido hervida y en otro casos sirve de materia prima para la elaboración de quesos y manjar.
- **Hígado de res:** Como se revisó anteriormente bacterias aeróbicas y anaeróbicas facultativas pueden también metilar mercurio a través de la cobalamina. Efectivamente, éste sistema enzimático está presente en el hígado de mamíferos como por ejemplo en el ganado vacuno, pero la reacción se da en un proceso lento. Además, la mayor parte del mercurio, cualquiera que sea su forma, se acumula en el hígado, intestinos, riñones, tejido nervioso, pulmones, huesos, bazo y vísceras en general.

3.2. Número de muestras para análisis

Se tomó en cuenta las siguientes consideraciones:

- El número de muestras necesarias para el análisis de mercurio no dependía del tamaño de la población.

- Teniendo una población X , se podía, en principio tomar un número posiblemente infinito de muestras, todas del mismo tamaño n , de esa población.
- Se procuró coleccionar varios ejemplares de cada especie a fin de obtener muestras compuestas que den resultados promedios.
- Si no era posible el punto anterior, se analizó muestras de manera individual.
- Se tomó como referencia estudios anteriores, es decir resultados de análisis de muestras que nos permitieron calcular el número de muestras empleando las técnicas del Diseño de Experimentos.

Café tostado y molido

En general, cuando se desea determinar el número de muestras de una población de la cual se posee datos muestrales se aplica la técnica desarrollada por Student², un químico cervecero, que definió un procedimiento donde:

²Referencia: Manual de Introducción a la teoría de la probabilidad e Inferencia estadística, CUJAE; Apuntes de Diseño de Experimentos, Ingeniería en Alimentos-Sistema modular II.

- No se requiere conocer la varianza poblacional vasta conocer la varianza muestral **S**:

$S = [(\sum(x_i - \bar{x}_m)^2)/(n-1)]^{1/2}$	1
---	----------

- Se requiere suponer que la población muestreada es normal, en éste caso se tomarón los valores de mercurio en café de la zona de estudio de un trabajo anterior (*Determinación de mercurio, cadmio y zinc en café, mango, agua de riego y suelo de la zona: Zaruma-Portovelo, UDA, 1996*).
- La probabilidad **P** es de 99% y el error **e** 1%.
- La media poblacional **x** es igual a la media de las medias **x_m** y dependen de una variable aleatoria continua "t" así como de un parámetro "&"= gl= grados de libertad:

gl = n-1	2
-----------------	----------

& = 1 - P	3
----------------------	----------

t= lectura en la tabla Distribución t Student (gl y &), Anexo C
Tabla1.

- Finalmente el número de muestras se calcula mediante la fórmula:

$n = [(t \times s) / e]^{1/2}$	4
--------------------------------	----------

Procedimiento

1. Se obtuvo un valor promedio del contenido de mercurio en café (\bar{x}) a partir de los 7 datos muestrales (n).
2. Se encontraron las variables gl y s aplicando las fórmulas 2 y 3.
3. Con los valores gl y s se determinó el término t empleando la tabla 1 del Anexo A.
4. Se aplicó la fórmula 1, para encontrar la varianza muestral, siendo x_i , cada valor de mercurio de cada una de las muestras.
5. Se estableció para e (error) un valor de 0.01 definido por el método de análisis.
6. Se aplicó la fórmula 4 para determinar el número de muestras.

Los cálculos respectivos se presentan en la Tabla 7 del Anexo C.

Esencia de café tostado y molido

En éste caso, el número de muestras estuvo ligado a los análisis de las muestras de café que dieron un resultado positivo del contenido de mercurio.

Leche de vaca

Al no existir información acerca del contenido de mercurio en leche de vaca de la zona de estudio se procedió a tomar muestras de las 4 estaciones de monitoreo elegidas y en las dos épocas del año: verano e invierno. Se analizó una muestra por cada estación.

Hígado de res

Se analizó muestras de manera individual en cada estación de monitoreo tomando en consideración las dos épocas del año: verano e invierno. Se analizó una muestra por cada estación.

3.3. Método para la toma de muestras

El primer método que analizaremos abarca todos los productos alimenticios a excepción de los cármicos. En nuestro caso, las muestras de café y leche fueron obtenidas de una muestra a

granel formada por varias muestras primarias que se combinaron para constituir la muestra final. Esta, o una parte representativa de ella, se sometió luego al análisis:

- Para el café tostado y molido fué necesario, de acuerdo al cálculo del número de muestras, tomar 3 muestras por cada estación de monitoreo, cada una de las cuales debieron ser analizadas por separado, sin embargo a causa de los costos de análisis se decidió tomar las 3 muestras y mezclarlas para obtener la muestra patrón.

- En el caso de la leche de vaca, de acuerdo a la población de ganado vacuno existente en la estación de monitoreo, se tomaron varias muestras primarias de diferentes reses que luego se mezclaron.

El segundo método nos permite tomar muestras de productos cárnicos. La muestra se obtuvo en el momento mismo del sacrificio del animal antes de ser expandida en los mercados locales ya que solo en el momento de la matanza se dispone de tejidos frescos, la determinación se realizó sobre cada muestra individual.

3.3.1. Envase y traslado de muestras a laboratorio.

La muestra de laboratorio se colocó en un envase limpio e inerte lo que ofreció protección suficiente contra la contaminación exterior y contra los daños que pudieron producirse en el traslado. El envase se cerró herméticamente y se acompañó de una nota en la que se indicó la naturaleza y origen de la muestra así como la fecha y el lugar de muestreo.

Las muestras de café tostado y molido se colocaron en fundas de polietileno y se sellaron con calor. De igual manera se procedió con las muestras de hígado de res las cuales se congelaron inmediatamente.

Las muestras de esencia de café y leche de vaca se almacenaron en recipientes de vidrio, limpios y desinfectados, debidamente tapados, éstas últimas se mantuvieron en congelación hasta el momento de su traslado.

El traslado al Laboratorio de Instrumental en el Instituto de Ciencias Químicas de la ESPOL en Guayaquil se realizó en 2 o 3 días después de haberse tomado la muestra. En el caso de las muestras de leche e hígado se transportaron refrigeradas.

3.4. Método para la determinación de Mercurio en los alimentos

Para seleccionar el método de análisis de mercurio en alimentos se consideró básicamente la disponibilidad del equipo que nos permita determinar mercurio por lo cual se realizó los trámites respectivos para el empleo del Espectrofotómetro en el Laboratorio de Instrumental - Instituto de Ciencias Químicas (ESPOL), una vez obtenida la autorización se analizó el método posible.

Espectroscopía atómica.

Este método se basa en la absorción, emisión o fluorescencia de radiación electromagnética por las partículas atómicas. Las regiones del espectro que proporcionan datos atómicos espectrales son las regiones ultravioleta y visible.

Para obtener espectros atómicos es necesario atomizar la muestra constituyéndose las moléculas en partículas gaseosas elementales. El espectro de emisión, absorción o fluorescencia de un elemento atomizado está constituido por una cantidad relativamente limitada de líneas discretas a longitudes de ondas características para cada elemento.

En la Tabla 8, del Anexo C se presenta un resumen de los diferentes métodos analíticos basados en la espectroscopia atómica.

La espectroscopia atómica es un método bastante útil pues permite realizar análisis cuantitativos, sus principales ventajas son:

- **Gran aplicación.** Ello, debido, a que una gran variedad de especies inorgánicas y orgánicas absorben las longitudes de onda de la región ultravioleta y visible. Son entonces cuantificables. Además, muchas especies no absorbentes pueden analizarse después de ser convertidas en especies absorbentes mediante tratamiento químico apropiado.

- **Selectividad de moderada a alta.** Puede ser posible encontrar una región de longitud de onda en la que el único componente absorbente de una muestra sea la sustancia que se determina. Además, cuando existe una superposición parcial de las bandas de absorción, a menudo son posibles las correcciones basadas en más mediciones a otras longitudes de onda.
- **Buena precisión.** Para el procedimiento espectrofotométrico el error relativo en las mediciones de concentración se encuentra entre los límites de 1 a 2%. Estos errores pueden ser reducidos en muchos casos a unas pocas décimas de porcentaje por medio de precauciones especiales.
- **Facilidad y comodidad.** El uso de instrumentos modernos permite mediciones fáciles y rápidas.

Elección del método.

Se seleccionó dos métodos posibles para la determinación de mercurio en alimentos: Absorción Atómica y Emisión Atómica, la selección final dependió de la comparación de sus principales ventajas y desventajas:

- a) Instrumentos.** La principal ventaja de las técnicas de emisión, consiste en que la llama actúa como fuente. Por lo contrario, los métodos de absorción necesitan de una lámpara diferente para cada elemento (el Laboratorio de Instrumental posee la lámpara respectiva).
- b) Habilidad del operador.** Los métodos de emisión requieren por lo general un mayor grado de habilidad por parte del operador, debido a la naturaleza crítica de ajustes tales como la longitud de onda y la zona de la llama muestreada.
- c) Error relativo.** En manos de un operador experto, el error es aproximadamente el mismo para ambos procedimientos (0.5 a 1% relativo). Con personal menos entrenado, los métodos de absorción atómica son más ventajosos.
- d) Interferencias.** Ambos métodos, sufren interferencias químicas semejantes. Las técnicas de absorción atómica tienen menos probabilidades de presentar interferencias de líneas espectrales; en los métodos de emisión, éste tipo de interferencias se reconoce y se evita fácilmente.

Para determinar la cantidad de mercurio en muestras de café tostado y molido, leche de ganado vacuno e hígado de res se eligió el método de Espectroscopía de Absorción Atómica sin llama

debido a las condiciones materiales existentes (lámpara de mercurio) y a la baja concentración con que el mercurio se puede encontrar en los tejidos y materias orgánicas.

Detalles de procedimiento.

Los primeros pasos, en un análisis espectrofotométrico de absorción atómica, consistieron en establecer las condiciones de trabajo y preparar una curva de calibración que relacionen la concentración con la absorbancia. Se consideró:

- **Elección de longitud de onda.** En un análisis espectrofotométrico la medición de absorbancia se hace ordinariamente en una longitud de onda que corresponde a un pico de absorción obteniéndose así la sensibilidad máxima, en el caso de mercurio tiene un valor de 253.6 nm.
- **Determinación de la relación existente entre absorbancia y concentración.** Fué necesario preparar curvas de calibración partiendo de una serie de soluciones patrón o estándares. Estos estándares se aproximaron a la composición general de las muestras reales y abarcaron una razonable escala de concentración del compuesto que se determinó (mercurio). Las

curvas permitieron encontrar un factor f el cual permitió (una vez efectuadas las lecturas de las muestras) multiplicar su valor por la medida de absorbancia de las muestras y así conocer el contenido de mercurio.

Fundamento

La técnica indica que es necesario la reacción de la muestra con un reactivo reductor: borohidruro de sodio que reduce el mercurio al estado de vapor siendo conducido por el hidrógeno (que se desprende de la reacción) y por un gas inerte de arrastre (argón o hidrógeno de alta pureza) hacia una celda de cuarzo, donde los átomos de mercurio absorben la energía radiante proveniente de una lámpara de mercurio.

Reacción



Equipos

1. Espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN-ELMER 603

15. Matraz de destilación

16. Reactivos³

Descripción del Espectrofotómetro de Absorción Atómica PERKIN-ELMER 603⁴.

Este equipo se presenta en el Anexo C al igual que su operación, consta de dos partes principales:

Generador de Hidruros MHS-10, formado a su vez por un frasco de reacción que sirve como reservorio para el agente reductante y por componentes de control de gas y transporte de vapores metálicos hacia la celda de cuarzo. Para el Hg las lecturas se realizan en frío en el vapor metálico que genera la reacción.

Celda de Cuarzo, consta de un dispositivo para producir flama (en caso de tratarse de un método que así lo requiera) .

³ La preparación de los reactivos y estándares se presenta en la TABLA 9 del Anexo C

⁴ Referencia: Manual de operación del espectrofotómetro MHS-10 PERKIN-ELMER

La celda tiene una longitud de 165 mm y 12 mm de diámetro y se ubica frente a la luz emitida por la lámpara respectiva , en nuestro caso de mercurio.

3.6. Curvas de calibración

1. En el vaso de reacción, del generador de hidruros, se colocó una pequeña cantidad de borohidruro de sodio, mas 10 ml de la mezcla ácida y unas gotas de permanganato de sodio (blanco).
2. Se realizó las lecturas en el equipo , y se tomó los valores constantes.
3. El procedimiento se repitió hasta obtener un valor representativo de absorbancia (absorbancia blanco), ello nos dió seguridad para afirmar que los reactivos empleados no aportaron mercurio.
4. De acuerdo al estándar (Tabla 9, Anexo C) se realizó las lecturas correspondientes en el equipo (absorbancia teórica) y, a cada valor obtenido se le restó el valor de absorbancia del blanco (absorbancia real).
5. Se graficó la concentración del estándar vs. Absorbancia real.

6. Se linealizó la curva de calibración, y se encontró la ecuación de la recta de la forma $y = mx + b$.
7. El factor f se determinó mediante la fórmula $f = 1/m$.
8. Se realizó una curva de calibración para cada lectura de muestras.
9. Las curvas se presentan en el Anexo C (Tablas 10, 11, 12 y 13)

3.7. Análisis químico de las muestras.

1. Se pesó la muestra en un matraz de destilación, 5 g en el caso del hígado de res; 2 g de café tostado y molido; 20 g de leche de ganado vacuno.
2. Se sometió a digestión con 25 ml de ácido nítrico y 25 ml de agua destilada durante 30 min en el equipo de digestión con condensador y manta eléctrica.
3. Se dejó enfriar, se filtró y enrasó a 100 ml con agua destilada en un balón de aforo.
4. En el frasco reactor, del generador de hidruros, se colocó 2 ml de la muestra procesada más 8 ml de mezcla ácida y unas gotas de permanganato de potasio. En los casos que fué necesario se colocó una pequeña cantidad de antiespumante.

5. Se realizó las lecturas correspondientes en el equipo (absorbancia teórica) y a cada valor obtenido se le restó el valor de absorbancia del blanco (absorbancia real).
6. Se realizaron los cálculos respectivos (Tabla 14, Anexo C).

Cálculos

1. Una vez obtenido el valor de la Absorbancia real, éste, se multiplicó por el factor f de las curvas de calibración, el resultado fue el contenido de mercurio en ng.
2. Fué necesario considerar el peso de la muestra y la alícuota (Factor volumen/alícuota) tomada para el análisis: el resultado anterior se multiplicó por dicho factor.
3. El resultado obtenido: ng de mercurio, se convierte a mg de mercurio/kg de muestra.
4. Los cálculos y resultados se presentan en la Tabla 14 del Anexo C.

CAPITULO 4

4 Resultados

Las siguientes tablas presentan los resultados de el contenido de mercurio en los alimentos analizados:

1. Café tostado y molido
2. Esencia de café tostado y molido
3. Hígado de res
4. Leche de vaca

TABLA 4

Resultados contenido de Hg en Café tostado y molido (verano) (4)

Número de muestra	Propietario	Localidad	Contenido Hg mg/kg
1	Ing. Angel Loaiza	El Faique	-
2	Sr. Víctor Jaramillo	El Faique	-
3	Sr. Nelson Apolo	El Faique	-
4	Sr. Manuel Negrón	El Osorio	0.04106
5	Sra. Luz Romero	El Osorio	0.23386
6	Dra. Ruby Farfán	Zaruma	-
7	Sr. Luis Macas	El Osorio	0.03879
8	Tazza d'Oro	Loja	-

TABLA 5

Resultados contenido de Hg en Esencia de Café (verano) (4)

Número de muestra	Propietario	Localidad	Contenido Hg mg/kg
4	Sr. Manuel Negrón	El Osorio	-
5	Sra. Luz Romero	El Osorio	-
7	Sr. Luis Macas	El Osorio	-

TABLA 6

Resultados contenido de Hg en Hígado de res (verano) (4)

Número de muestra	Propietario	Localidad	Contenido Hg mg/kg
1	Sr. Jaramillo	El Salado	0.10382
2	Sr. Vicente Contento	Portovelo	0.04154
3	Sr. Roque Román	Arcapamba	0.03964
4	Sr. Armijos	Arcapamba	0.01614

TABLA 7

Resultados contenido de Hg en Hígado de res (invierno) (4)

Número de muestra	Propietario	Localidad	Contenido Hg mg/kg
1	Sr. Jaramillo	El Salado	0.19723
2	Sr. Vicente Contento	Portovelo	0.34023
3	Sr. Roque Román	Arcapamba	0.69851
4	Sr. Armijos	Arcapamba	1.10685

TABLA 8**Resultados contenido de Hg en Leche de vaca (verano) (4)**

Número de muestra	Propietario	Localidad	Contenido Hg mg/kg
1	Sr. Jaramillo	El Salado	-
2	Sr. Vicente Contento	Portovelo	-
3	Sr. Roque Román	Arcapamba	-
4	Sr. Armijos	Arcapamba	-

TABLA 9**Resultados contenido de Hg en Leche de vaca (invierno) (4)**

Número de muestra	Propietario	Localidad	Contenido Hg mg/kg
1	Sr. Jaramillo	El Salado	-
2	Sr. Vicente Contento	Portovelo	-
3	Sr. Roque Román	Arcapamba	-
4	Sr. Armijos	Arcapamba	-

4.1 Análisis.

Las tablas anteriores presentan los contenidos de mercurio en los diferentes alimentos. En el caso del café tostado 3 de las 8 estaciones de monitoreo presentan contenidos de mercurio cuyo promedio es de 0.10457 mgHg/kg correspondientes a la localidad El Osorio, ello, debido a su cercanía al sector conocido como El Pache donde se asientan un gran número de plantas de cianuración. El valor máximo lo presentó la muestra 5: 0.23386 mgHg/kg. Las muestras restantes presentan valores negativos o no detectables.

De las muestras de café que presentaron contenidos de mercurio se analizó su esencia. Estas, no presentaron mercurio.

Las muestras de hígado de res analizadas en verano presentan un promedio de 0.050285 mgHg/kg, teniendo la muestra 1 de la localidad El Salado el valor máximo: 0.103879 mgHg/kg. En todos los casos se trata de lugares en donde se realizan actividades mineras.

Las muestras de hígado de res provenientes de las mismas localidades anteriores, pero que fueron analizadas en invierno, presentan un valor promedio de 0.585705 mgHg/kg. En éste caso la muestra 4 de la localidad Arcapamba presenta un valor alarmante de

1.10685 mgHg/kg. Obsérvese la diferencia con respecto al promedio en verano.

En el caso de las muestras de leche de vaca, provenientes de las mismas estaciones para el hígado de res, realizadas tanto en verano como en invierno, en ninguno de los casos se obtuvo un valor de mercurio.

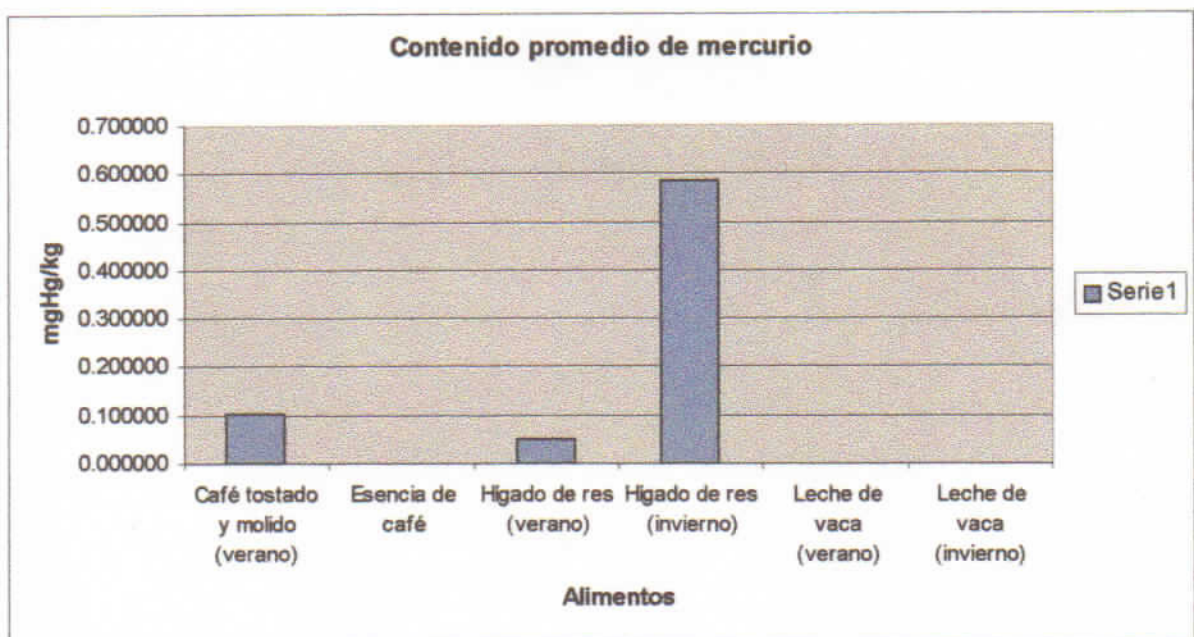
4.2. Evaluación y Discusión.

Podemos observar en el gráfico adjunto que de los alimentos analizados el hígado de res presentó el más alto contenido de mercurio debido a que éste metal pesado se acumula en dicho órgano con gran afinidad (y no con la leche) además corresponde a un análisis de la muestra efectuado en invierno, época en la cual el mercurio tiene una menor volatilidad que en verano.

Mientras que en verano, el café tostado y molido tiene un contenido mayor que el hígado de res analizado en la misma época, ello se debe a que en todos los casos debido a la escases de agua el ganado vacuno es trasladado hacia otras zonas (menos contaminadas) donde puedan obtener alimento y bebida abundante.

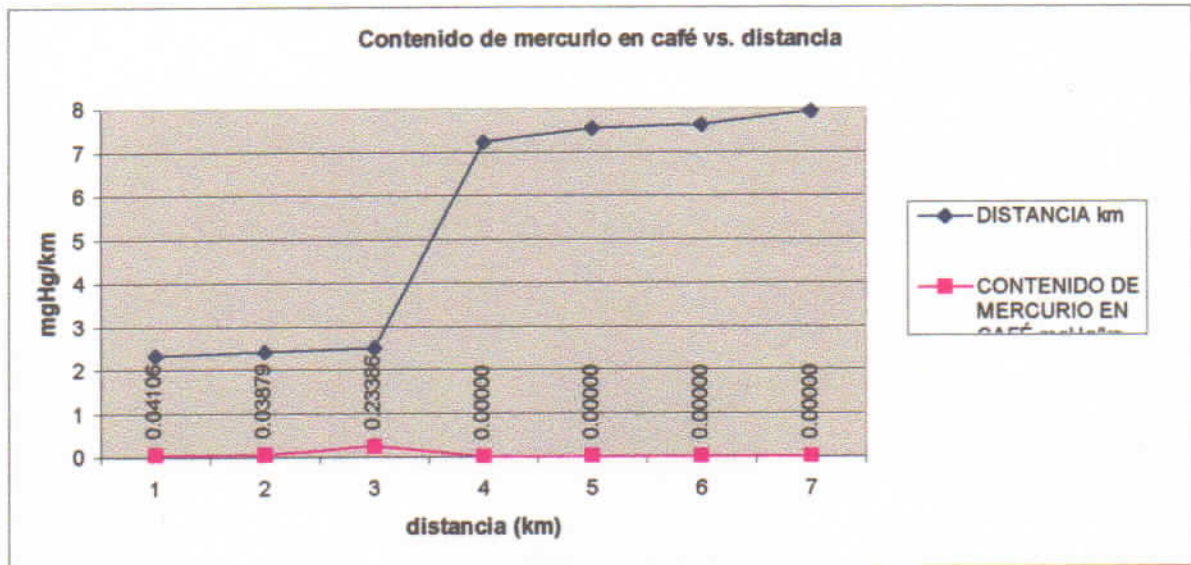
En el caso de la esencia de café, se puede observar de acuerdo a los resultados que el mercurio está presente en el café tostado y molido de las estaciones de monitoreo 4, 5 y 7 sin embargo una vez obtenida su esencia (mediante la adición de agua a 90°C a través de un colador) el mercurio desaparece en el afrecho o en el vapor:

Figura 4.1. Contenido promedio de mercurio en alimentos.



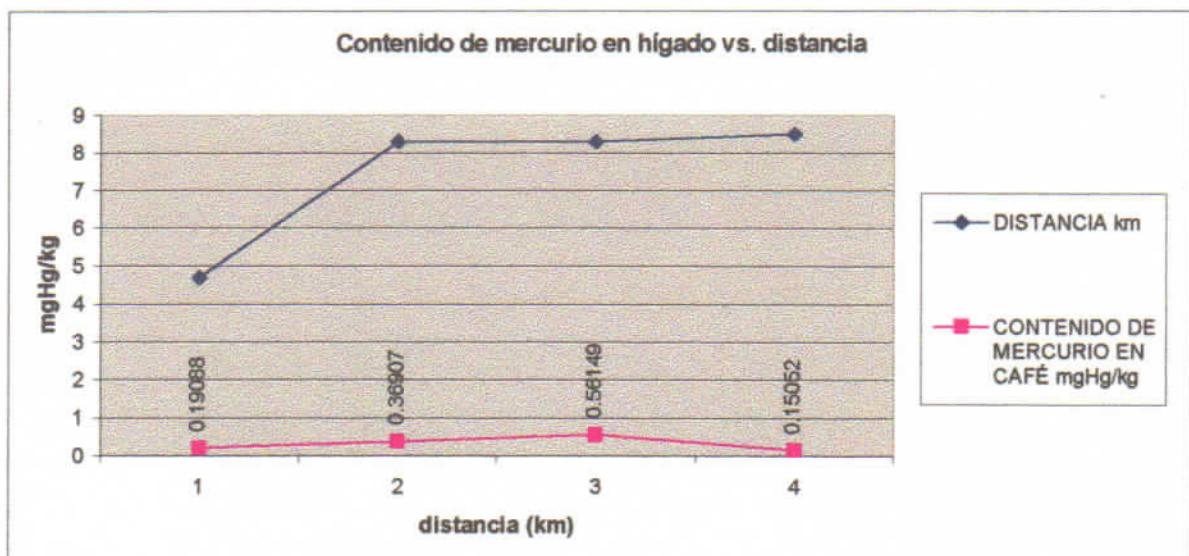
Si relacionamos las distancias en el gráfico adjunto podemos observar que conforme nos alejamos del sector El Pache (punto de referencia) los valores de mercurio en café disminuyen:

Figura 4.2. Relación entre contenido de mercurio en café y distancia.



En el caso del hígado de res, podemos observar que todas las muestras presentan un contenido de mercurio considerable sin tomar en cuenta la distancia del punto de referencia antes citado, ello debido a que provienen de zonas con actividades mineras constantes:

Figura 4.3. Relación entre contenido de mercurio en hígado y distancia



CAPITULO 5

5. Conclusiones y Recomendaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos establecer las siguientes conclusiones y recomendaciones:

1. Los resultados obtenidos en la zona Zaruma - Portovelo reflejan presencia de mercurio en los alimentos seleccionados: café tostado y molido así como en el hígado de res.
2. El café tostado y molido presenta un promedio de 0.104557 mgHg/kg o ppm, mientras que en el hígado de res en verano es de 0.050285 ppm y en invierno es de 0.58705 ppm. Si comparamos con las tolerancias de otros países, como por ejemplo, Australia: frutas y vegetales tolerancia de 0.03 ppm, Alemania prohíbe la presencia de

mercurio en alimentos, Estados Unidos ha restringido los residuos de mercurio en productos alimenticios a una tolerancia de 0 excepto pescado (0.5 ppm), podemos observar que en todos los casos estamos por encima de dichas tolerancias. En el Ecuador no se ha establecido una tolerancia para alimentos excepto para productos pesqueros con un valor máximo de 1 ppm.

3. Se encontró mercurio en el café tostado y molido, éste no se detectó en la esencia.
4. La cantidad de mercurio en alimentos está relacionada con la distancia, es decir, que mientras más cerca estén las actividades agrícolas o ganeras a las plantas de cianuración y recuperación de oro mayor será el contenido de mercurio.
5. Un consumo constante de los alimentos contaminados con mercurio permitirá su biomagnificación, es decir, que las bajas dosis se irán aumentando debido a su acumulación en el organismo.
6. La actividad minera artesanal incide sobre la contaminación de los alimentos. Es necesario mejorar los procesos de recuperación de oro.

7. El mercurio requiere de un manejo técnico ya que se trata de un material peligroso para la salud de los habitantes de la región estudiada.
8. De acuerdo a los resultados obtenidos la alimentación es una de las fuentes de contaminación por mercurio en el ser humano especialmente a través del hígado de res de la región, sería importante entonces realizar otros estudios que permitan establecer la(s) fuente(s) real(es) de éste metal pesado y su toxicinética en el ser humano.
9. En el caso del café tostado y molido que presentó valores de mercurio mientras que su esencia no contenía éste metal, nos hace presumir que un proceso de preparación del alimento podría permitir la eliminación del mercurio de ahí la necesidad de realizar un estudio en el cual se pueda establecer si se trata de una ley general.
10. Cualquier explotación aurífera tiene que ir acompañada del respectivo plan de rehabilitación de la zona minera y debe de realizarse paralelamente al avance de la explotación y/o una vez finalizada aquella.

ANEXO A

TABLA 1
Niveles de residuos de mercurio en Productos Alimenticios seleccionados en países

Comidas	Hg (ug/kg o ppb)		
	Estados Unidos 1964	Reino Unido 1967 - 1968	Japón 1964
Ganos de cereal	2 a 25	5	12 a 48
Pan y harina	-	20	-
Carnes (a)	1 a 150	10 a 40	310 a 360
Pescados (b)	0 a 60	70 a 80	35 a 540
Leche	8	10	3 a 7
Queso	80	170	-
Mantequilla	140	10	-
Frutas	4 a 30	10 a 40	18
Vegetales frescos	0 a 20	10 a 25	30 a 60
Vegetales enlatados	2 a 7	20 (c)	0
Clara de huevo	10	ND (d)	80 a 125
Yema de huevo	62	-	330 a 670
Cerveza	1	-	-

(a) Incluye carne de res, puerco, hígado de res, carne de res enlatada y embutidos.

(b) Incluye salmón enlatado, mariscos y pescado blanco.

(c) Guisantes enlatados.

(d) No detectable.

Fuente: Fecha para los Estados Unidos y Japón desde Goldwater 1971; para Reino Unido desde la asociación de Análisis Publicados 1971, Working Party sobre el monitoreo de mercurio en productos alimenticios y de otros metales pesados 1971.

TABLA 2
Mercurio en pescados provenientes de varias regiones geográficas.

Pescado	Región geográfica	Hg (ug/100 g) a*	Referencia
		Rango	Término medio
Pez gato	Estados Unidos (Missisipi y Arkansas)	5.0 - 23.0 d*	13.0 + - 3.0
	Estados Unidos (Louisiana)	3.0 - 19.0 d*	12.0 + - 4.0
Bacalao	Canadá (O. Atlántico)	12.9 - 42.8 b*	
	Dinamarca	14.1 - 129.9 b*	
	Greenland	1.3 - 2.6 b*	
	Islandia	4.0 - 14.0 d*	8.0 + - 3.0
	Noruega	5.0 - 146.0 b*	
	Mar del Norte	15.8 - 19.5 b*	
	Mar del Norte	3.2 - 270.0 b*	
	Suecia	2.0 - 36.0 c*	
Haddock	Estados Unidos	8.0 - 33.0 d*	19.0 + - 8.0
	Noruega	6.0 - 22.0 b*	
Merluza	Estados Unidos	1.4 - 4.2 c*	
	Estados Unidos (O. Atlántico)	1.7 - 2.3 d*	
	Estados Unidos (O. Pacífico)	7.0 - 37.0 d*	17.0 + - 9.0
Hipoplosos	Noruega	4.0 - 21.0 d*	12.0 + - 2.0
Arenque	Estados Unidos (Alaska)	7.5 c*	
	Mar Bering	14.0 - 52.0 d*	34.0 + - 13.0
Lenguado	Canadá (O. Atlántico)	0.8 c*	
	Canadá (O. Atlántico)	2.5 - 36.3 b*	
	Dinamarca	12.3 - 34.4 b*	
	Noruega	3.2 - 89.3 b*	
Anguila	Estados Unidos (O. Atlántico)	13.0 - 68.0 a*	
	Canadá (O. Atlántico)	2.0 - 15.0 d*	7.0 + - 5.0
Pez achatado	Suecia	28.3 - 38.2 a*	
	Mar Bering	3.4 - 88.0 a*	
Lisa	Mar Este de China	0.6 c*	
Caballa	Canadá (O. Atlántico)	3.2 c*	
	Canadá (O. Atlántico)	10.4 b*	
Platija	Canadá (O. Atlántico)	14.0 b*	
	Dinamarca	3.8 - 49.6 b*	
		3.5 - 4.2 c*	
	Suecia	3.1 - 310.0 b*	

Pescado	Región geográfica	Hg (ug/100 g) a*	Termino medio	Referencia
Perca	Mar Este de China Suecia	9.0 c* 13.0 - 395.0 b*		Sumino 1968 Westoo 1967
Lucio	Canadá (Lago Manitoba) Canadá (Otros Lagos) Canadá (Río Saskatchewan) Finlandia Noruega Escocia Suecia	13.0 - 68.0 d* 75.0 - 143.0 d* 70.0 - 1060.0 d* 1.9 - 580.0 b* 12.0 - 127.0 b* 7.8 - 126.0 b* 6.0 - 750.0 b* 64.0 d, f*		Bhign 1970 Bhign 1970 Wobeser et al. 1970 Sjoblom y Hasanen 1969 Underdal 1969 Bhign 1970 Hasselrot 1968, Johnels et al. 1967 U.S. Det. de Interior 1970
Pez rojo	Estados Unidos (Lago Erie)	7.0 - 31.0 d*	18.0 + - 7.0	Wobeser et al. 1970
Pez roca	Estados Unidos (O. Pacifico)	11.0 85.0 d*	41.0 + - 25.0	Wobeser et al. 1970
Salmon	Suecia	11.2 - 13.0 b*		Johnels et al. 1967
Pez de agua dulce	Africa Nueva Zelanda Pacífico Sur	2.2 c* 11.0 c* 0.8 c*		Sumino 1968 Sumino 1968 Sumino 1968
Pargo colorado	Estados Unidos (Golfo de México)	28.0 - 146.0 d*	60.0 + - 32.0	Wobeser et al. 1970
Trucha	Suecia	2.2 - 13.0 b*		Westoo 1967
Pez Blanco	Suecia	7.0 - 140.0 b*		Johnels et al. 1967, Westoo 1967
Merluza	Dinamarca Mar del Norte Estados Unidos (O. Atlantico)	3.6 c* 3.8 - 5.5 c* 4.0 - 21.0 d*	14.0 + - 7.0	Noren y Westoo 1967 Stoek y Cucuel 1934 Wobeser et al. 1970
Pez vieja		710 *	-	
Pez blanco		480 *	-	
Pez lisa	Río Puyango - Ecuador	910 ug\100g hígado	-	Estudio Ministerio de Bienestar Social - Ecuador, año 2000
Pez sábalo		810 ug\100g hígado	-	
Pez corvina		450 *	-	
Camaron		310 ug\100g	-	

a* Concentración en el tejido muscular, basado en peso húmedo

b* Análisis de activación de neutrón

c* Cromatografía de gases

d* Espectrofotometría de absorción atómica

e* Medida microscópica

f* Bajo valor

Fuente: Fecha para los Estados Unidos y Japón desde Goldwater 1971; para Reino Unido desde la asociación de Análisis Publicados 1971, Working Party sobre el monitoreo de mercurio en productos alimenticios y de otros metales pesados 1971, Ministerio Bienestar Social-Ecuador.

TABLA 3
Concentración natural de mercurio y contenido de mercurio en aguas superficiales contaminados artificialmente en algunos países seleccionados.

País	Hg (ug Hg/L)			
	Natural	Referencia	Contaminado	Referencia
Estados Unidos	-	-	30	Us. Dept. de Interior 1970
Japón	0.010 - 0.10	Saito 1967	-	-
Suecia	0.040 - 0.13	Hasselrot 1968	0.25 - 0.51	Hasselrot 1968
Yugoslavia	0.063 - 1.30	Byrne y Kosta 1972	4.0 - 13.0	Byrne y Kosta 1972

Fuente: Fecha para los Estados Unidos y Japón desde Goldwater 1971; para Reino Unido desde la asociación de Análisis Publicados 1971, Working Party sobre el monitoreo de mercurio en productos alimenticios y de otros metales pesados 1971.

TABLA 4.
Casos de envenenamiento alimenticio por mercurio en Humanos.

Lugar y año	Producto alimenticio	Elemento mercurial	No. de víctimas	No. de fatalidades	Referencias
Minamata, Japón 1953 - 1970	Pescado y mariscos	Metilmercurio	700 +	46	Expert Group 1971. Study of Minamata disease 1968
Niigata, Japón 1964 - 1965	Pescado y mariscos	Metilmercurio	500 +	-	Kosaka y Takizawa 1967
Pakistan 1961	Trigo	PMA, etlmercurio	34 +	5	Haz 1963
Guatemala 1965	Trigo	Metilmercurio diacianamida	45	20	Ordoñez et al. 1966
Irak 1956 - 1960	Trigo	Ethylmercuric polyolsulphanilid	331	36	Dahhan y Orfaly 1964
Ghana 1970	Maiz	Ethylmercuric chloride	65	17	Sandi 1970
Nuevo México, U.S.A. 1969	Cerdo	Methylmercury dicyandianide	7	-	Storrs et al. 1970

Fuente: Fecha para los Estados Unidos y Japón desde Goldwater 1971; para Reino Unido desde la asociación de Análisis Publicados 1971, Working Party sobre el monitoreo de mercurio en productos alimenticios y de otros metales pesados 1971.

ANEXO B

TABLA 5
Estaciones de monitoreo de productos agrícolas
 Punto de referencia: El Pache*

N° de muestra	Distancia (km)	Propietario	Localidad	Descripción	Ubicación
1	7.63	Ing. Angel Loaiza	El Faique	Cultivos de café, cítricos, mango, pomarrosas, papayas, etc.	Cerca de lugares de extracción de material aurífero.
3	7.53	Sr. Nelson Apolo	El Faique	Cultivos de café, cítricos, mango, pomarrosas, papayas, yuca, maní, etc.	Cerca de lugares de extracción de material aurífero.
2	7.23	Sr. Víctor Jaramillo	El Faique	Cultivos de café, cítricos, mango, pomarrosas, papayas, yuca, maní, etc.	Lejos de lugares de procesamiento de minerales.
4	2.33	Sr. Manuel Negrón	El Osorio	Cultivos de café y mango.	Cerca de plantas de cianuración y molinos.
5	2.50	Sra. Luz Romero	El Osorio	Cultivos de café, mango y caña de azúcar.	Cerca de plantas de cianuración y molinos.
7	2.41	Sr. Luis Macas	El Osorio	Cultivos de café, mango y caña de azúcar.	Cerca de plantas de cianuración y molinos.
8	-	Café Tazza D'Oro	Loja	Expendio de café tostado y molido en Guayaquil.	Lejos de actividades mineras.
6	7.93	Dra. Ruby Farfán	Zaruma	Cultivos de café, cítricos, mango, pomarrosas, papayas, etc.	Cerca de lugares de extracción de material aurífero.

TABLA 6
Estaciones de monitoreo de productos cármicos
 Punto de referencia: El Pache

Código	Distancia (km)	Propietario	Localidad	Descripción	Referencia de ubicación
3	8.33	Sr. Roque Román	Arcapamba	Ganado vacuno, abastece leche y carne de res al mercado local.	Cerca de lugares de molienda de material aurífero.
4	8.33	Sr. Armijos	Arcapamba	Ganado vacuno, abastece leche y carne de res al mercado local.	Cerca de lugares de molienda de material aurífero.
1	8.50	Sr. Jaramillo	Quebrada El Salado	Ganado vacuno, abastece leche y carne de res al mercado local.	Cerca de lugares de tratamiento de material aurífero
2	4.70	Sr. Vicente Contento	Portovelo	Ganado vacuno, abastece leche y carne de res al mercado local.	Cerca de lugares de tratamiento de material aurífero

ANEXO C

TABLA 7

Cálculo del número de muestras: café tostado y molido

TECNICA:	- Diseño de experimentos, t Student.																			
DATOS:	- Contenido de mercurio en muestras de café																			
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Muestra</th> <th>Contenido de mercurio ppm (xi)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0.07520</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0.02970</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0.01000</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0.03350</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0.02300</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>0.02450</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>0.02870</td> </tr> <tr> <td>Promedio</td> <td>0.03208 (xm)</td> </tr> </tbody> </table>		Muestra	Contenido de mercurio ppm (xi)	1	0.07520	2	0.02970	3	0.01000	4	0.03350	5	0.02300	6	0.02450	7	0.02870	Promedio	0.03208 (xm)
Muestra	Contenido de mercurio ppm (xi)																			
1	0.07520																			
2	0.02970																			
3	0.01000																			
4	0.03350																			
5	0.02300																			
6	0.02450																			
7	0.02870																			
Promedio	0.03208 (xm)																			
	- Probabilidad: 99% - Error: 1%																			
TABLAS:	- Distribución de t Student (adjunta)																			
NOMENCLATURA:	e	error																		
	xi	cada valor de mercurio																		
	xm	promedio del contenido de mercurio																		
	E	sumatoria																		
	t	factor t student																		
	s	varianza muestral																		
	&	grados de libertad																		
	P	probabilidad																		
	gl	grados de libertad																		
	n	número de muestras (muestral)																		
	N	número de muestras de café																		
FORMULAS:	&=	1 - P																		
	gl=	n - 1																		
	t=	lectura en la tabla 1 con valores & y gl																		
	s=	$[(E(xi - xm)^2)/(n-1)]^{1/2}$																		
	n=	$[(t \times s) / e]^{1/2}$																		
RESULTADOS:	&=	0.01																		
	gl=	6																		
	t=	3.71																		
	s=	0.020432																		
	n=	3																		

TABLA 8
Clasificación de los métodos de espectroscopía atómica

	Tipos de espectroscopia	Métodos de atomización	Fuentes de radiación
Emisión	<ul style="list-style-type: none"> - Arco - Chispa - Plasma de argón - Emisión atómica - Emisión de rayos X 	<ul style="list-style-type: none"> - Muestra calentada en un arco eléctrico. - Muestra excitada en una chispa de alto voltaje. - Muestra calentada en un plasma de argón. - Aspiración de la muestra dentro de una llama. - Ninguno, la muestra se bombardea con electrones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Muestra - Muestra - Muestra - Muestra - Muestra
Absorción	<ul style="list-style-type: none"> - Absorción atómica (llama) - Absorción atómica (sin llama) - Absorción de rayos X 	<ul style="list-style-type: none"> - Se aspira la muestra en la llama. - La muestra se evapora e incinera sobre una superficie caliente. - No es necesario. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tubo de cátodo hueco - Tubo de cátodo hueco - Tubo de rayos X
Fluorescencia	<ul style="list-style-type: none"> - Fluorescencia atómica (llama) - Fluorescencia atómica (sin llama) - Fluorescencia de los rayos X 	<ul style="list-style-type: none"> - Se aspira la muestra dentro de la llama. - Se evapora la muestra y se incinera sobre una superficie caliente. - No se requiere. 	<ul style="list-style-type: none"> - Muestra excitada por la radiación que proviene de una lámpara pulsante. - Lo mismo que en el anterior - Muestra excitada por los rayos X

TABLA 9
Preparación de reactivos y estándares.

Reactivo	Preparación
NaBH ₄	3% en 1% de hidróxido de sodio.
Concentrado de mercurio	Disolver 1.080 g óxido de mercurio II (HgO) en un mínimo de HCl (1+1). Llevar hasta 1lt con agua destilada.
KMnO ₄ 5%	5 g KMnO ₄ en 100 ml de agua destilada.
Mezcla ácida	7.5 ml de ácido sulfúrico más 7.5 ml de ácido nítrico en 100 ml de agua destilada.
Estándares de mercurio:	En un balón de aforo de 100 ml se adiciona 1 ml del concentrado de mercurio más unas gotas de KMnO ₄ . (Solución estándar):
10 ng	Se toma 0.10 ml de la solución estándar y se adiciona 9.9 ml de la mezcla ácida.
20 ng	Se toma 0.20 ml de la solución estándar y se adiciona 9.8 ml de la mezcla ácida.
40 ng	Se toma 0.40 ml de la solución estándar y se adiciona 9.6 ml de la mezcla ácida.
60 ng	Se toma 0.60 ml de la solución estándar y se adiciona 9.4 ml de la mezcla ácida.
80 ng	Se toma 0.80 ml de la solución estándar y se adiciona 9.2 ml de la mezcla ácida.
	En cada caso se adicionó unas gotas de KMnO ₄ .

TABLA 10
CURVA DE CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO
PARA CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO (VERANO)

LONGITUD DE ONDA: 256 nm

	concentración ng de mercurio	absorbancia ng			Concentración	Absorbancia real
		teórica	blanco	real	x	y
estándar 1	10	0.009	0.004	0.005	10	0.005
estándar 2	20	0.013	0.004	0.009	20	0.009
estándar 3	40	0.023	0.004	0.019	40	0.019
estándar 4	60	0.033	0.004	0.029	60	0.029
estándar 5	80	0.045	0.004	0.041	80	0.041

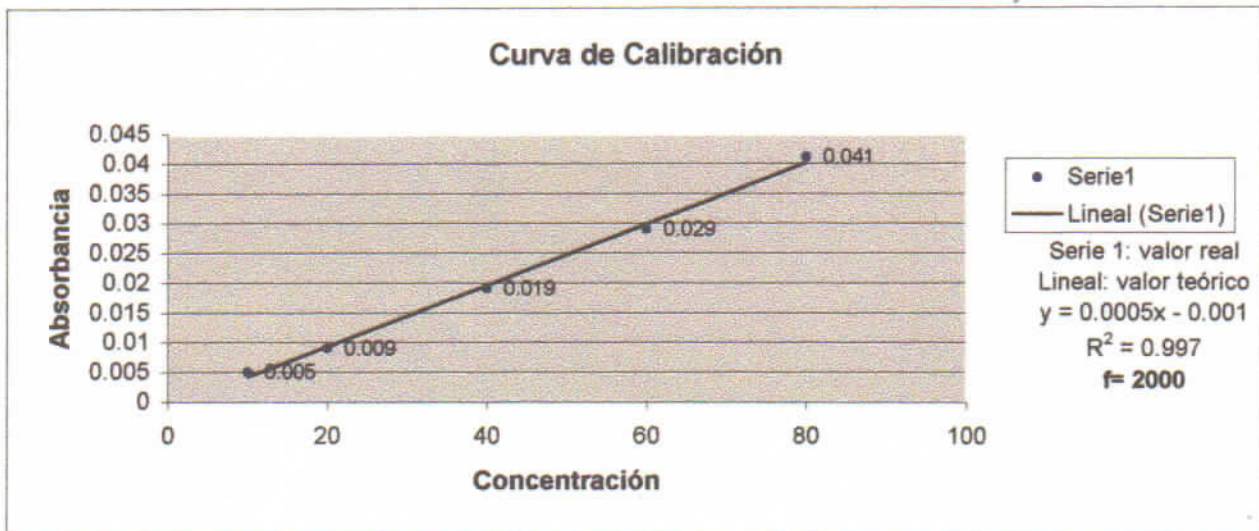


TABLA 11
CURVA DE CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO
PARA HIGADO DE RES y LECHE (VERANO)

LONGITUD DE ONDA: 256 nm

	concentración ng de mercurio	absorbancia ng			Concentración x	Absorbancia real y
		valor	testigo	real		
estándar 1	10	0.011	0.004	0.007	10	0.007
estándar 2	20	0.020	0.004	0.016	20	0.016
estándar 3	40	0.032	0.004	0.028	40	0.028
estándar 4	60	0.044	0.004	0.040	60	0.040

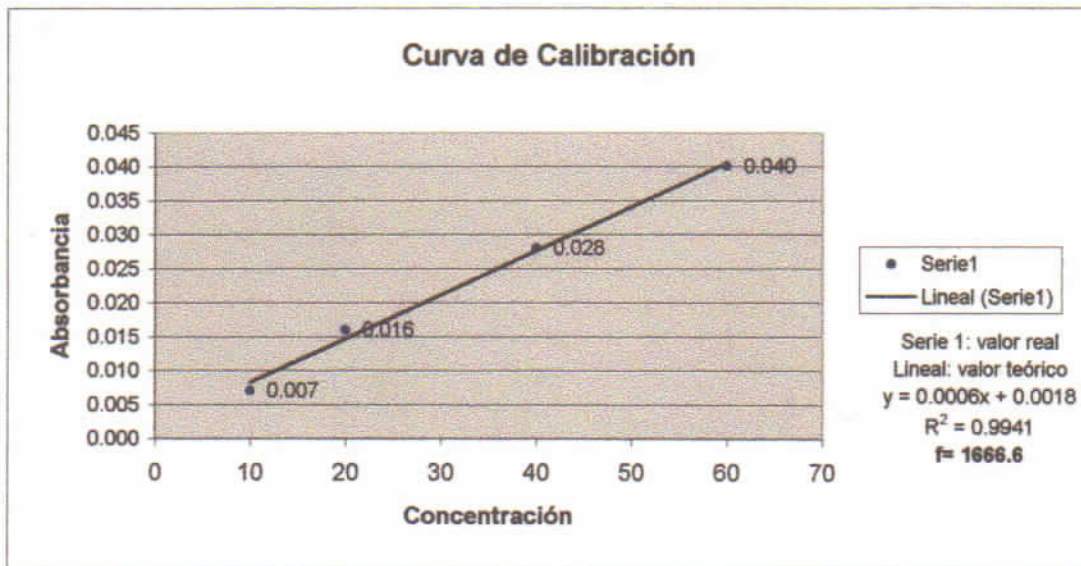


TABLA 12
CURVA DE CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO
PARA HIGADO DE RES (INVIERNO)

LONGITUD DE ONDA: 256 nm

	concentración ng de mercurio	absorbancia ng			Concentración x	Absorbancia real y
		valor	testigo	real		
estándar 1	10	0.009	0.005	0.004	10	0.004
estándar 2	20	0.013	0.005	0.008	20	0.008
estándar 3	40	0.021	0.005	0.016	40	0.016
estándar 4	60	0.031	0.005	0.026	60	0.026

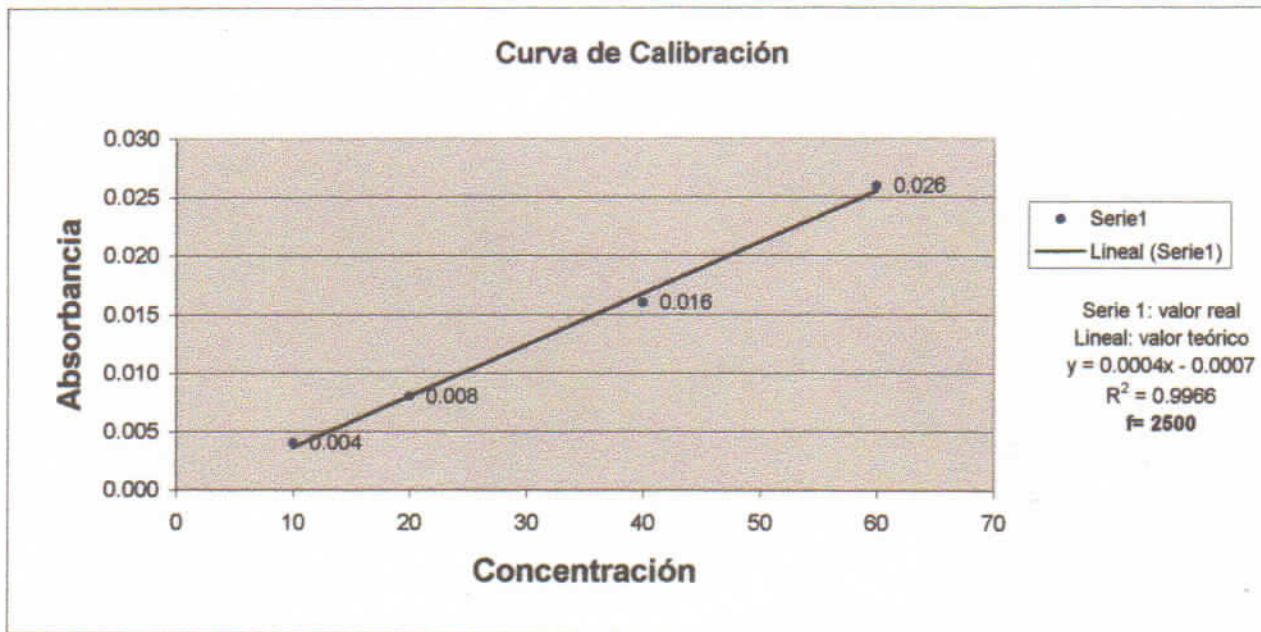
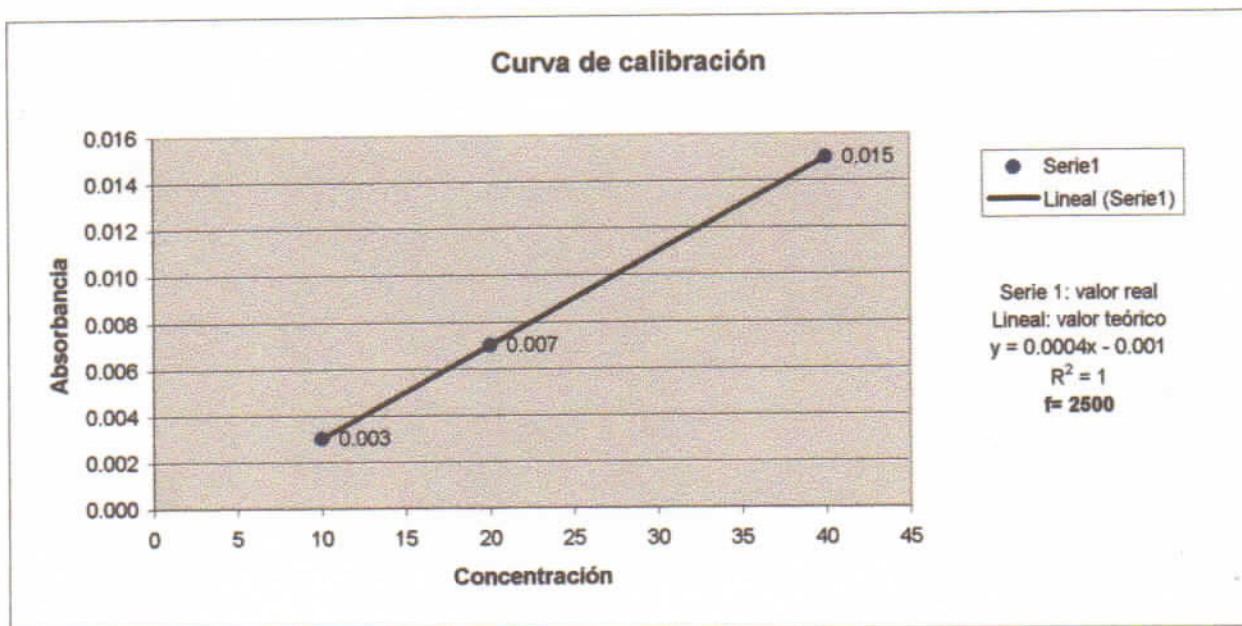


TABLA 13
CURVA DE CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO
PARA ESENCIA DE CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO

LONGITUD DE ONDA: 256 nm

	concentración ng de mercurio	absorbancia ng			Concentración	Absorbancia real
		valor	testigo	real	x	y
estándar 1	10	0.007	0.004	0.003	10	0.003
estándar 2	20	0.011	0.004	0.007	20	0.007
estándar 3	40	0.019	0.004	0.015	40	0.015



Operación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica

1. Encender el espectrofotómetro (ON), dejar por 30 min para su estabilización.
2. Seleccionar la longitud de onda (específica para cada elemento a analizar) en el caso de mercurio ajustar a 256 nm, slit 0.7 nm.
3. Incorporar la lámpara de cátodo hueco de mercurio.
4. Ajustar la celda de cuarzo con el haz de luz emitido por la lámpara, dejar durante 20 a 30 min para su estabilización.
5. Abrir la válvula del gas (Nitrógeno de alta pureza).
6. Encerar el equipo presionando la tecla ZERO.
7. Efectuar las lecturas correspondientes tanto de blancos, estándares y muestras: en el generador de hidruros se presiona el dispositivo de succión por unos segundos, se deja de presionar, en ese instante el reductante y la solución muestra reaccionan y son conducidos por el gas hacia la celda de cuarzo donde ocurre la absorción del metal.

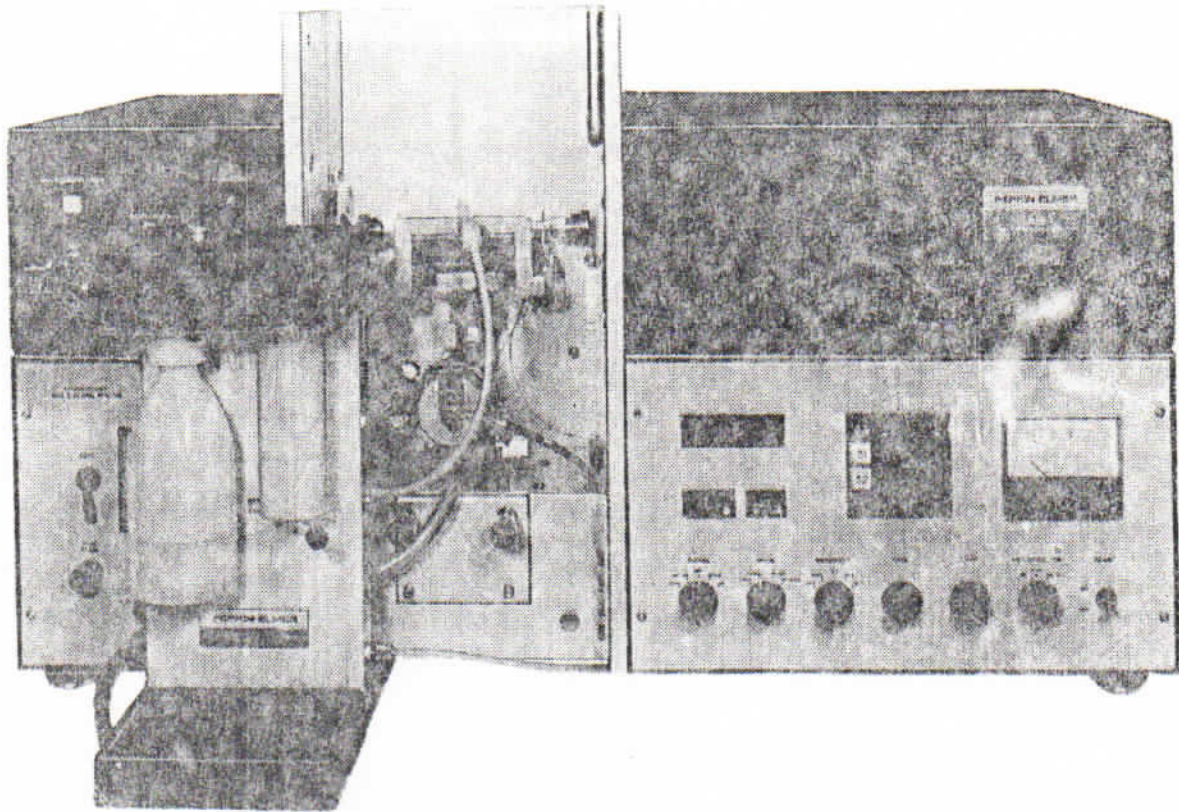


Figura 1: Espectrofotómetro de Absorción Atómica PERKIN-ELMER

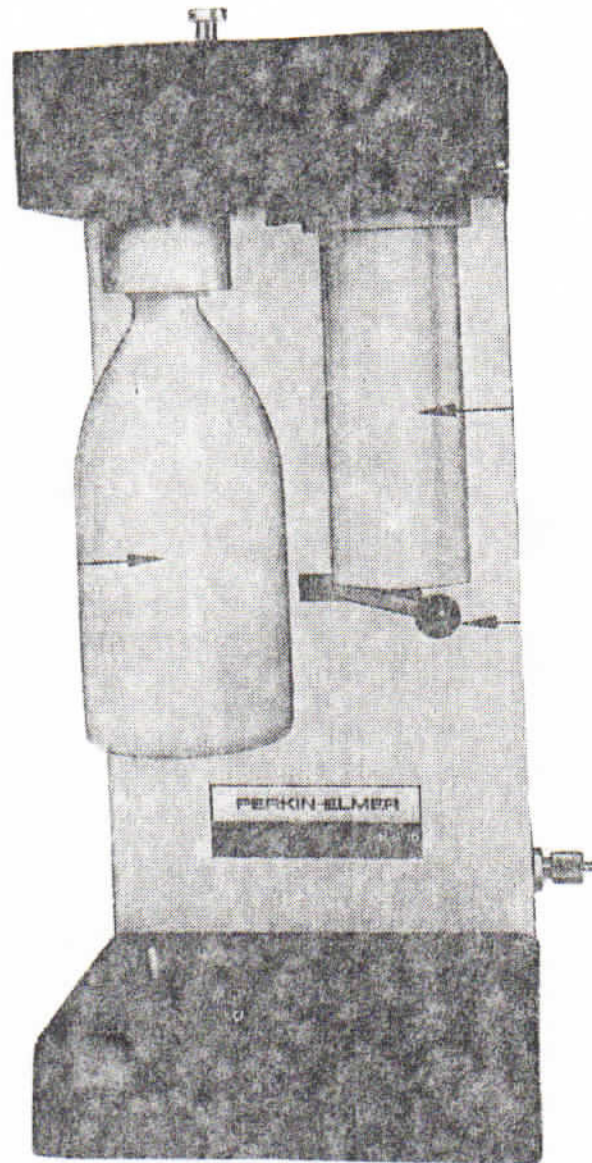


Figura 2: Generador de Hidruros MHS-10

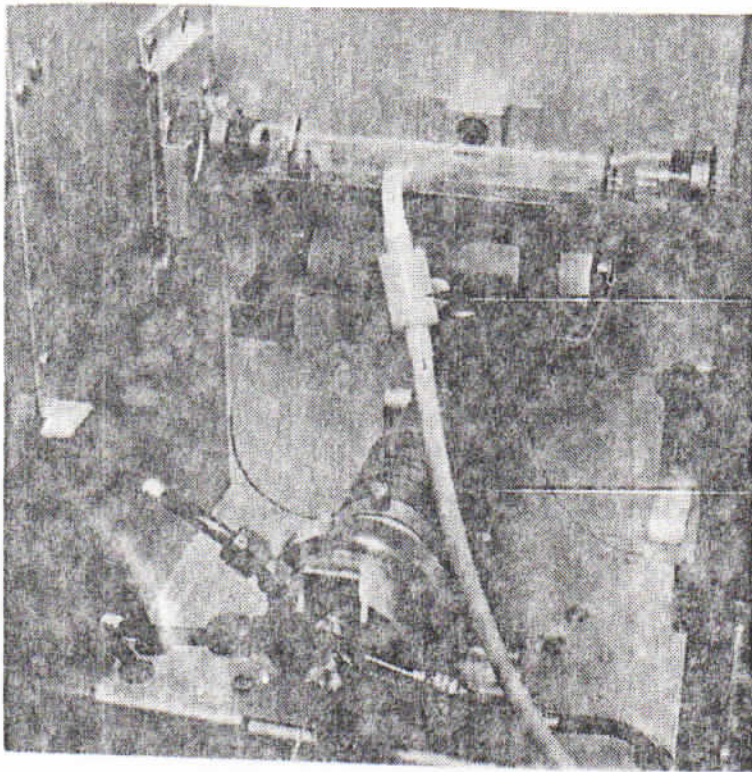


Figura 3: Celda de Cuarzo y Lámpara de cátodo hueco.

TABLA DISTRIBUCIÓN t STUDENT*

gl	Probabilidad del error (%)			
	10	5	2	1
1	6.71	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.97	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.34
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.01	2.57	3.37	4.30
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.26
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.78	3.17
11	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.78	2.18	2.68	3.05
13	1.77	2.16	2.65	3.01
14	1.77	2.14	2.62	2.98
15	1.75	2.13	2.60	2.95
16	1.75	2.12	2.58	2.92
17	1.74	2.11	2.57	2.90
18	1.73	2.10	2.55	2.88
19	1.73	2.09	2.54	2.86
20	1.73	2.09	2.53	2.85
21	1.72	2.08	2.52	2.83

* Manual de Introducción a la teoría de la probabilidad e inferencia estadística, CUJAE.

TABLA 14
CALCULOS Y RESULTADOS
CAFÉ MOLIDO Y TOSTADO (VERANO)

Número muestra	Propietario	Peso muestra (g)	Absorbancia			Factor f	Contenido Hg (ng)	Factor volumen/alicuota	Contenido Hg (ng)	Contenido de Hg (ug)	Hg (mg/kg)
			Teórica	Bianco	Real						
1	Ing. Angel Loaiza	2.3635	0.003	0.004	-0.001	2000	negativo o no detectable	50	-	-	
2	Victor Jaramillo	2.4008	0.003	0.004	-0.001	2000	negativo o no detectable	50	-	-	
3	Sr. Nelson Apolo	2.4963	0.003	0.004	-0.001	2000	negativo o no detectable	50	-	-	
4	Manuel Negrón	2.4357	0.005	0.004	0.001	2000	2.00	50	100	0.10	
5	Sra. Luz Romero	2.5656	0.010	0.004	0.006	2000	12.00	50	600	0.60	
6	Dra. Ruby Farfán	2.4516	0.003	0.004	-0.001	2000	negativo o no detectable	50	-	-	
7	Sr. Luis Macas	2.5781	0.005	0.004	0.001	2000	2.00	50	100	0.10	
8	Tazza d'oro	2.6362	0.003	0.004	-0.001	2000	negativo o no detectable	50	-	-	

HIGADO DE RES (VERANO)

Número muestra	Propietario	Peso muestra (g)	Absorbancia			Factor f	Contenido Hg (ng)	Factor volumen/alicuota	Contenido Hg (ng)	Contenido de Hg (ug)	Hg (mg/kg)
			Teórica	Bianco	Real						
1	Jaramillo	5.6184	0.011	0.004	0.007	1666.6	11.6662	50	583.31	0.58	
2	Vicente Contento	6.0186	0.007	0.004	0.003	1666.6	4.9998	50	249.99	0.25	
3	Roque Román	6.3063	0.007	0.004	0.003	1666.6	4.9998	50	249.99	0.25	
4	Armiños	5.1621	0.005	0.004	0.001	1666.6	1.6666	50	83.33	0.08	

HIGADO DE RES (INVIERNO)

Número muestra	Propietario	Peso muestra (g)	Absorbancia			Factor f	Contenido Hg (ng)	Factor volumen/alicuota	Contenido Hg (ng)	Contenido de Hg (ug)	Hg (mg/kg)
			Teórica	Bianco	Real						
1	Jaramillo	5.0702	0.009	0.005	0.004	2500	10.0000	100	1000	1.00	
2	Vicente Contento	5.8783	0.013	0.005	0.008	2500	20.0000	100	2000	2.00	
3	Roque Román	5.7265	0.021	0.005	0.016	2500	40.0000	100	4000	4.00	
4	Armiños	5.8725	0.031	0.005	0.026	2500	65.0000	100	6500	6.50	

CALCULOS Y RESULTADOS

LECHE DE VACA 1 (VERANO)

Número muestra	Propietario	Peso muestra (g)	Absorbancia			Factor f	Contenido Hg (ng)
			Teórica	Bianco	Real		
1	Jaramillo	22.8427	0.003	0.004	-0.001	1666,6	negativo o no detectable
2	Vicente Contento	20.1689	0.002	0.004	-0.002	1666,6	negativo o no detectable
3	Roque Román	19.4089	0.002	0.004	-0.002	1666,6	negativo o no detectable
4	Armiños	20.3481	0.002	0.004	-0.002	1666,6	negativo o no detectable

LECHE DE VACA 2 (VERANO)

Número muestra	Propietario	Peso muestra (g)	Absorbancia			Factor f	Contenido Hg (ng)
			Teórica	Bianco	Real		
1	Jaramillo	20.7316	0.002	0.004	-0.002	1666,6	negativo o no detectable
2	Vicente Contento	20.1457	0.002	0.004	-0.002	1666,6	negativo o no detectable
3	Roque Román	20.0623	0.002	0.004	-0.002	1666,6	negativo o no detectable
4	Armiños	19.2544	0.002	0.004	-0.002	1666,6	negativo o no detectable

ESENCIA DE CAFÉ TOSTADO Y MOLIDO

Número muestra	Propietario	Peso muestra (g)	Absorbancia			Factor f	Contenido Hg (ng)
			Teórica	Bianco	Real		
4	Manuel Negrón	21.2913	0.004	0.004	0	2500	negativo o no detectable
5	Sra. Luz Romero	19.9726	0.003	0.004	-0.001	2500	negativo o no detectable
7	Sr. Luis Macas	21.7104	0.004	0.004	0	2500	negativo o no detectable

BIBLIOGRAFIA

1. LOAIZA FABRICIO E., "Determinación de mercurio, cadmio y zinc en café, mango, caña de azúcar, agua de riego y suelo de la zona: Zaruma – Portovelo" (Tesis, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del Azuay, 1996).
2. SCHRECKINGER, Impacto ambiental de la minería en Zaruma y Portovelo, Quito, Ecuador. 1990.
3. CALABRESE, Toxicología, Editorial Kapelusz, S/F.
4. GORDUS A, Química Analítica, México, 1991.
5. Manual de operación del espectrofotómetro MHS-10 PERKIN ELMER.
6. Apuntes de Diseño de experimentos, Ingeniería en alimentos Sistema Modular II, CUJAE, 2000.
7. HRUSCKA FELIX, Proyecto Minería sin Contaminación, COSUDE, www.hruschka.com/pmsc/descripción.html.
8. PRIESTER MICHAEL, Costos y beneficios de la pequeña minería en los países en vías de desarrollo, www.hruschka.com/felix/article.
9. VALENCIA JOSE, Procesamiento de menas auríferas en el sur del Ecuador, Ministerio de Energía y Minas, República del Ecuador, PRODEMINCA.
10. KOOGS DOUGLAS, Química analítica, IV edición, México, Editorial Alhambra, 1993.
11. Manual de saneamiento vivienda, agua y desechos, Dirección de ingeniería sanitaria, Secretaría de Salubridad y Asistencia, México, Editorial Limusa, 1976.