

Trabajo Original

Toxicología analítica

Evaluación de la matriz pelo como válida para la determinación de contaminación por mercurio en mineros artesanales del Estado Bolívar-Venezuela.

María Luisa Di Bernardo; María Ysabel García, Karina Isabel Zago; José R Luna; Yajaira Hernández; Jacinto Rincón; Richart Mejías, Carlos Yánez, Yarima Velásquez, Yasmin Morales.

GITAEF, Grupo de Investigación en Toxicología Analítica y Estudios Farmacológicos. Facultad de Farmacia y Bioanálisis. Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela.

Correspondencia de autor. Dra. María Luisa Di Bernardo. e-mail girard@ula.ve



#### Resumen

El Mercurio (Hg) metálico o elemental, es usado en la extracción de oro y plata, en amalgamas dentales y en una gran variedad de elementos de medición de temperatura y presión en medicina y en la industria (1). La determinación de Hg en diferentes matrices biológicas, principalmente en sangre, orina y pelo, es importante para valorar la contaminación de Hq procedente del medio ambiente o del ambiente laboral. La volatilidad y fácil absorción dérmica del metal y la mayor parte de los compuestos de mercurio, le convierten en un tóxico difícil de controlar, por lo que es necesario que, además de aplicar medidas de higiene industrial estrictas, se hagan frecuentes controles biológicos de exposición(2). El estudio se llevó a cabo en 32 trabajadores de ambos géneros (22 hombres y 10 mujeres) expuestos a Hg elemental, todos mineros artesanales del Estado Bolívar-Venezuela. Con edades promedios de 36±14 años. Igualmente se precisó de 20 individuos (12 hombres y 8 mujeres) no expuestos laboralmente, que denominamos grupo Control. Se les determinó en orina y pelo Hg. Se estudiaron las correlaciones existentes entre ambas matrices, así como el efecto del consumo de pescado, productos enlatados, embutidos, hábitos de fumar, tiempo de exposición, uso de tintes o cremas para el cabello entre otros. Conociendo que las trazas de metales tóxicos y hasta de drogas ilegales desaparecen de la orina, pero la evidencia permanece atrapada en el pelo. El pelo tiene la ventaja de contar con memoria a largo plazo. Es un expediente permanente, como los anillos de los árboles. El pelo absorbe los minerales tóxicos a través de sus raíces del torrente sanguíneo. La sustancia permanece conforme crece el pelo a una velocidad de 1.25 cm por mes. Una longitud de pelo de 7.5 cm de la porción más cerca al cuero cabelludo ofrece una historia de 6 meses. En contraste, el mineral tóxico puede no mostrar ninguna pista en la orina solamente pocas horas o pocos días después (3-6). Este trabajo pretende evidenciar si existe o no una correlación en ambas matrices estudiadas y evaluadas. Dando lugar a una matriz alterna y significativa o por el contrario desecharla cuando se pretenda evaluar intoxicación y no exposición.

Palabras claves: mercurio, minería, exposición, intoxicación, pelo, orina.



#### Abstract

Evaluation of the hair matrix as valid for the determination of mercury pollution in artisanal miners Bolivar State- Venezuela.

Mercury (Hg) elementary metal or, is used in the extraction of gold and silver, in dental amalgams and a great variety of elements of measurement of temperature and pressure in medicine and the industry (1). The determination of Hg in different biological matrices, mainly in blood, urine and hair, it is important to value the contamination of Hg coming from the environment or the labor atmosphere. The volatileness and easy skin absorption of the metal and most of the mercury compounds, turn to him into a toxic difficult to control, reason why it is necessary that, besides applying strict measures of industrial hygiene, frequent biological controls become of exhibition (2). The study was carried out in 32 workers of both sorts (22 men and 10 women) exposed to elementary Hg, all artisan miners of the State Bolivar-Venezuela. With ages averages of 36±14 years. Also one needed 20 individuals (12 men and 8 women) not exhibited labor, that we denominated group Control. One determined in urine and Hg hair to them. The existing correlations between both matrices studied, as well as the tinned effect of the fish consumption, products, and inlays, habits to smoke, exposure time, dye use or creams for the hair among others. Knowing that the plans of toxic metals and until of illegal drugs disappear of the urine, but the evidence remains catched in the hair. The hair has the advantage to count in the long term on memory. It is a permanent file, like the ring of the trees. The hair absorbs toxic minerals through its roots of the sanguineous torrent. The substance remains as grows the hair at a speed of 1, 25 cm per month. A length of hair of 7, 5 cm of the portion more close to the hairy leather offers a history of 6 months. In resistance, the toxic mineral can later not show to a track in the urine only few hours or few days (3-6). This work tries to demonstrate if it exists or not a correlation in both studied and evaluated matrices.

Giving rise to a matrix alternating and significant or on the contrary, to reject it when it is tried to evaluate poisoning and exhibition.

**Key words:** mercury, mining, poisoning, exhibition, hair, urine.



# Metodología

Las muestras de pelo (1 a 2 gr) se tomaron de la región occipital, al ras del cuero cabelludo, con tijera de acero inoxidable, se almacenaron en bolsas de polietileno, rotuladas hasta su análisis a temperatura ambiente. La muestra de orina (24 h) se colecto en envases plásticos, descontaminados. De los cuales posteriormente se tomo 10 ml para ser almacenados a temperatura de 4°C, hasta su análisis. Todas las muestras fueron tomadas bajo consentimiento y conocimiento de las poblaciones (mineros y controles) aquí involucradas. Igual se conto con una evaluación medico-clínica que permitió constatar que la salud de estos trabajadores estaba bajo riesgo.

La mineralización y lecturas de las muestras se realizaron por triplicado. Las muestras de orina no requirieron ningún análisis previo, excepto control de pH. Se pesaron 0,5 g por muestra de pelo, previamente lavado con etanol, se secaron y se sometieron a digestión ácida con 1 mL de ácido nítrico ultra puro asistida por horno microondas y 0,5 mL de peróxido de hidrógeno, durante 30 seg, obteniéndose un digestado limpio y transparente. El peróxido de hidrogeno se utilizo con la finalidad de eliminar el contenido de grasa presente en la muestra y propio de la misma. Los residuos de grasa posteriormente fueron analizados y en ninguno de los casos reporto presencia del analito estudiado. El digestado obtenido se diluyo a un volumen final en 5 mL con aqua desionizada.

La determinación de Hg se realizo en un equipo de absorción atómica Perkin Elmer modelo **AANALYST 800**, acoplado a un generador de hidruro con vapor frío fabricado y adaptado en nuestro laboratorio de investigación. La digestión de las muestras se realizo en un horno convencional de microondas, marca Panasonic, modelo NN-H264SF INVERTER (Panasonic-España), adaptado analíticamente por nuestro grupo de investigación. Todos los reactivos usados fueron de grado analítico, Marca Merck-Alemania.



## Resultados

La muestra de orina es el reflejo de la eliminación de los depósitos de Hg que en horas previas haya recibido el individuo, por lo tanto será positivo si se expone a una contaminación reciente, sin que esto necesariamente implique intoxicación. Los parámetros de diagnóstico de laboratorio deberán por lo tanto incluir una prueba de depósito de Hg en el organismo que puede corresponder a una muestra de pelo superior a 7 µgg<sup>-1</sup>, (tomando en cuenta lo reportado, se hizo un promedio, (ver Tabla 1) aunada a la muestra de Hg en orina de 24 horas con resultado superior a 35 µgL<sup>-1</sup>, ya que no realizamos medición de creatinina en orina. Los niveles inferiores a 35 µgL<sup>-1</sup>serán indicativos de contaminación, al igual en pelo por debajo de 7 µgg<sup>-1</sup>. (Ve Tabla I)

El paciente que presente síntomas y las muestras biológicas no permitan el diagnóstico de intoxicación lo consideramos otra patología subyacente.

Las muestras de orina y pelo analizadas de controles y expuestos mostraron valores de  $5.98\pm0.82~\mu g L^{-1}$ , y  $2.93\pm0.46~\mu g g^{-1}$  y de  $95.38\pm11.60~\mu g L^{-1}$ , y  $15.43\pm1.66~\mu g g^{-1}$ , respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.

Los resultados obtenidos en orina están en concordancia con lo reportado en la literatura por otros autores (7-10), como niveles de contaminación, sin embargo, en la matriz pelo existen pocos trabajos recientes reportados, los existentes estiman que valores iguales o superiores a 5 µgg<sup>-1</sup> son indicativos de contaminación (10-12)

La matriz de correlación de *Pearson*, (Tabla III) evidencio correlación inversa (98) entre ambas matrices biológicas, con un p=0,12. Es decir la cantidad hallada en pelo no es proporcional a la que ha sido incorporada en el organismo. Este comportamiento puede explicarse, debido a que el pelo en cuanto a los metales tóxicos representa una matriz de exposición, mas no de contaminación o intoxicación. Caso contrario que sucede con las drogas de abuso



#### Conclusiones

Los resultados obtenidos, nos permiten concluir con un 95% de confianza que ambas matrices no se correlacionan no siendo útil el pelo como indicativo de contaminación o intoxicación. Individuos con valores de eliminación (<60µgL<sup>-1</sup>), mostraron niveles altos en pelo (>12 µgg<sup>-1</sup>). El sexo y tiempo de exposición no evidencio significancia estadística (p=0,001). Los hábitos alimenticios (ingesta de pescados, enlatados, embutidos) solo fueron de utilidad en el grupo control, lo cual nos permitió explicar los resultados obtenidos. El hábito de fumar no fue relevante ya que solo 1 manifestó el hábito.

El pelo constituye una herramienta útil para el monitoreo de mercurio en exposiciones de tipo ocupacional.

En virtud de que diariamente los vertimientos de la minería son arrojados a los cuerpos de agua sin ningún tipo de tratamiento, el presente estudio muestra la magnitud de la contaminación por mercurio en la población estudiada (Zona Sur, del Estado Bolívar-Venezuela) y la incidencia de la misma sobre su salud.

En este Estado la minería aurífera se realiza en un alto porcentaje completamente artesanal e ilegal, empleando mercurio metálico en los procesos de beneficio (amalgamar el oro), involucra una cantidad de personas que reciben influencia económica directa e indirecta de esta actividad (empleo informal). Las minas están localizadas cerca a quebradas y ríos, estos últimos despensa pesquera de la región.

Actualmente (mayo 2010) se activo en nuestro país el PLAN CAURA, más que un plan una política de Estado como lo han definido los entes gubernamentales, que pretende garantizar y resguardar los ecosistemas existentes en esta región de Venezuela y proteger la naturaleza, sin causar daño a los mineros artesanales e ilegales, al contrario formándolos y garantizándoles calidad de vida.

**Agradecimiento:** agradecemos a los mineros "informales" y no "ilegales" como nos lo hicieron saber del Manteco y el Callao, su colaboración para la realización de este monitoreo. Seguros estamos que hoy han cobrado conciencia y enrumban su vida a una mejor calidad.



# Tabla I: Niveles de referencia: media de concentraciones de mercurio, en microgramos por gramo (µgg<sup>-1</sup>) de pelo y límites establecidos por organismos internacionales de protección de la salud.

Media mundial	Límite máx. OMS(1)	Límite máx. EFSA(2)
2 μgg <sup>-1</sup>	10 μgg <sup>-1</sup>	4,4 µgg <sup>-1</sup>

(1) OMS / WHO: Organización Mundial de la Salud

(2) EFSA: European Food Safety Authority

Tabla II: Resultados analíticos obtenidos

Matriz	Grupo control (n=20)	Grupo expuesto (n=32)
Pelo (µgg <sup>-1</sup> )	H=3,25±0,01	H=16,60±1,50
,	$M=2,60\pm0,01$	$M=14,25\pm0.90$
Orina (µgL <sup>-1</sup> )	H= 6,56±0,01	H=96,55±12,25
	$M = 5,40\pm0,00$	$M=94,20\pm12,01$

H= hombres, M= mujeres

# Tabla III. Correlación de Pearson

CORRELATIONS (PEARSON)

PELO ORINA -0.9820 P-VALUE 0.1210

**CASES INCLUDED 32** 



## Referencias

- Robert F. M. Herber, Anton J. de Gee Anton A. E. Wibowo. Exposure of dentists and assistants to mercury: mercury levels in urine and hair related to conditions of practice. Community Dentistry and Oral Epidemiology. Vol., 16 (3) 2006.
- 2. Sorely C. Bello, Minerva C. Rodriguez, Denny R. Fernández, Aracelis del C. Vásquez, Ana M. Ocando, José R. Contreras y Víctor A. Granadillo. Niveles de mercurio en cabello de individuos expuestos ocupacionalmente en el área odontológica. Acta odontológica venezolana. Vol. 40 (2) 2002
- 3. Jesús Olivero; Claudia Mendoza; Judith Mestre. Mercurio en cabello de diferentes grupos ocupacionales en una zona de minería aurífera en el Norte de Colombia. Rev. Saúde Pública vol.29 no.5 São Paulo Oct. 1995
- **4.** Echegaray, R. y Gómez, M. Determinación de mercurio en cabello como expresión de la exposición a mercurio. Bol. Lima, 6(31):92, 1984.
- **5.** Drasch, Mercury in: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoeppler M (eds) Elements and their compounds in the environment Vol 2., Wiley VHC Verlag, Weinheim, Germany, 2004
- Clarkson, The toxicology of mercury current exposures and clinical manifestations, N Engl J Med (2003) 349: 1731
- 7. García MY; Di Bernardo ML; Vit P, Rondón C; González I; Saavedra AR; Zago K.; Uzcateguí; NA. Estandarización y determinación de mercurio (Hg) en polen apícola de Brassica napus L.RETEL .Vol (13). 2007
- 8. Auristela Malavé, Pablo Carrero, y María Luisa Di Bernardo. Monitoreo de mercurio inorgánico mediante un sistema de flujo continuo y detección por espectroscopía de absorción atómica de vapor frío. Memorias VII CVQ.2005.
- 9. Álvarez Alejandra, Arias Yenddiht, José Rafael Luna, María Luisa Di Bernardo, María Ysabel García, Carlos Yánez, Richart Mejías, Carlos Rondón. Cuantificación de plomo y mercurio en productos naturales con fines terapéuticos comercializados en Venezuela. RETEL. Vol.15.
  2008



- 10.Le Lan Anh, Vu Duc Loi, Pham Già Mon and Nguyen Le Phu. Determination of lead and mercury in clinical samples during work and accidental exposure in Vietnam. Analytical Sciences Vol. 17. 2001
- **11.**Nuttall KL. Interpreting hair mercury levels in individual patients. Ann Clin Lab Sci.; 36(3). 2006
- **12.**Srogi K. Mercury content of hair in different populations relative to fish consumption. Rev Environ Contam Toxicol. 2007

Recibido: 06/09/10

Aceptado: 29/09/10