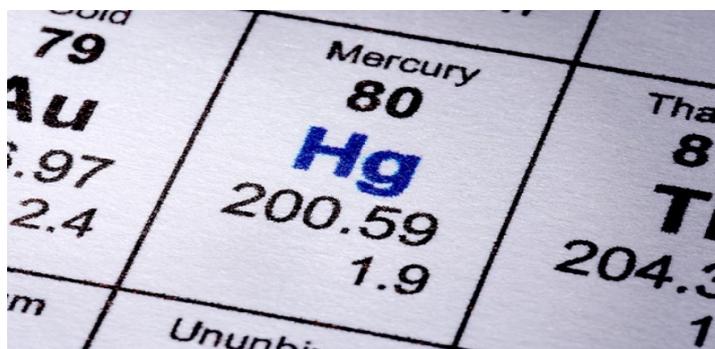


Química Inorgánica ambiental

TEMA 3. Metales pesados tóxicos: El mercurio



79 Au 196.97 2.4	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Tha 8 Tl 204.3 1
---------------------------	--------------------------------------	------------------------------

1. Características generales

El mercurio se conoce desde la antigüedad. El símbolo Hg procede del griego *hydrargyros* (latín: *hydrargirium*), que significa 'plata líquida' (de hecho, por eso el símbolo de la plata es Ag, del griego *Argyros*). Ya los antiguos griegos y romanos obtuvieron mercurio, el único metal líquido a temperatura ambiente, a partir de cinabrio (sulfuro de mercurio). A temperaturas ordinarias el mercurio es un líquido brillante que recuerda a las superficies cromadas, muy reflectantes, y muy denso. Ligeramente volátil a temperatura ambiente, da lugar a vapores muy tóxicos. Se emplea en termómetros, barómetros, pesticidas, pinturas, pilas, bombas de vacío y como catalizador. Se utilizaba hasta hace poco también en amalgamas dentales, pero esta práctica está cayendo en desuso. Sus aplicaciones eléctricas comprenden la fabricación de lámparas de vapor de mercurio y anuncios luminosos, interruptores eléctricos y otros dispositivos electrónicos.

Su abundancia en la Tierra es relativamente pequeña, encontrando una media de 0,08 ppm (80 ng/g, o también $8 \cdot 10^{-8}$ g/g) en la corteza terrestre y tan solo 0,00003 ppm (30 pg/g, o también $3 \cdot 10^{-11}$ g/g) en el mar. Estas cantidades no deben despistarnos pues eso implica $9 \cdot 10^{14}$ átomos de Hg (900 billones) en cada litro de agua de mar.

La configuración electrónica del mercurio es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$, por lo que puede perder con relativa facilidad los dos electrones de la capa s. De ahí que los estados de oxidación más comunes sean 0, +1 y +2. No es un metal muy electropositivo ($\epsilon = 2,0$, a comparar con la del hidrógeno, 2,2 o la del boro, 2,04). De hecho tiene una gran tendencia a dar compuestos de naturaleza fundamentalmente covalente.

Su conductividad eléctrica es relativamente baja, pero sigue siendo considerable. Por ejemplo, el mercurio conduce la corriente 55 veces peor que el cobre, pero 27000 veces mejor que el grafito. En la siguiente tabla, a modo comparativo, pueden verse los valores de resistividad (la inversa de la conductividad, por tanto valores más bajos implica mejor conducción de la corriente eléctrica) de diferentes materiales.

Resistividad

Material	Resistividad (Ohm m)
<i>Conductores</i>	
Plata	$1,47 \times 10^{-8}$
Cobre	$1,72 \times 10^{-8}$
Oro	$2,44 \times 10^{-8}$
Aluminio	$2,75 \times 10^{-8}$
Tungsteno	$5,25 \times 10^{-8}$
Platino	$10,6 \times 10^{-8}$
Acero	20×10^{-8}
Plomo	22×10^{-8}
Mercurio	95×10^{-8}
Manganina	44×10^{-8}
Constantán	49×10^{-8}
Nicromo	100×10^{-8}
<i>Semiconductores</i>	
Carbono puro (grafito)	$3,5 \times 10^{-5}$
Germanio puro	0,60
Silicio puro	2300
<i>Aislantes</i>	
Ámbar	5×10^{14}
Vidrio	$10^{10} - 10^{14}$
Lucita	$> 10^{13}$
Mica	$10^{11} - 10^{15}$
Cuarzo (fundido)	75×10^{16}
Azufre	10^{15}
Teflón	$> 10^{13}$
Madera	$10^8 - 10^{11}$

Manganina: Es una aleación de 82-84% de cobre, 12-15% de manganeso y 2-4% de níquel.

Constantán: Es una aleación generalmente formada por un 55% de cobre y un 45% de níquel ($\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$).

Nicromo: Es una aleación de níquel y cromo. La aleación tipo está compuesta de un 80% de níquel y un 20% de cromo.

Una de las características que, de entrada, llaman más la atención es su elevadísima densidad tratándose de un líquido: 13546 g dm^{-3} (293 K). Ambas cualidades (metal líquido y muy denso) siempre han llamado la atención del hombre desde la antigüedad. Así, su punto de fusión es de $-38,8 \text{ }^\circ\text{C}$ por lo que no puede ser usado como termómetro de baja temperatura. Su punto de ebullición, también es relativamente bajo: tan solo $356,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos datos revelan que en la estructura metálica hay pocos huecos (elevada densidad) pero la unión Hg–Hg es algo lábil (bajos puntos de fusión y ebullición).

Debido precisamente a esto último, el mercurio tiene una elevadísima presión de vapor para ser un metal: $0,0012 \text{ mmHg}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (la del agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ es $17,535 \text{ mmHg}$, es decir, 14600 veces mayor). Aunque, de entrada, pueda parecer un valor demasiado pequeño como para tenerlo en cuenta, no lo es en absoluto al tratarse de un metal de toxicidad elevada. En efecto, hay $1,47 \cdot 10^{-6} \text{ at-gr}$ de mercurio en 22,4 litros de aire en equilibrio con una superficie de mercurio líquido a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que corresponde a unos $\sim 10^{18}$ átomos de Hg! (¡un trillón!). De hecho la cantidad de mercurio que ofrece su presión de vapor es cientos de veces superior a la exposición máxima recomendada.

Respecto a su comportamiento redox, de los siguientes datos puede deducirse que el Hg tiene una tendencia preferente a encontrarse en su estado de oxidación 0, es decir como mercurio metálico, excepto cuando forma cianuros y sulfuros debido, por un lado, a la formación de un complejo estable, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, y, por otro, a compuestos muy insolubles, HgS. Debido a esto, en presencia de estos aniones, el mercurio resulta fácilmente oxidable. De hecho, la utilización de sulfuros es una de las mejores formas para retirar mercurio catiónico de un medio, y es así precisamente como se realiza de forma natural. Sin embargo, con sulfatos, la tendencia es más bien a la inversa. En relación a la estabilidad relativa de los estados de oxidación +1 y +2, la tendencia es a encontrarse en el estado de oxidación +1 ya que forma una especie dimérica muy estable: Hg_2^{2+} . Así pues, el Hg^{2+} es un oxidante moderado y, en términos generales, tiende a reducirse con facilidad, tanto a Hg^0 como a Hg_2^{2+} .

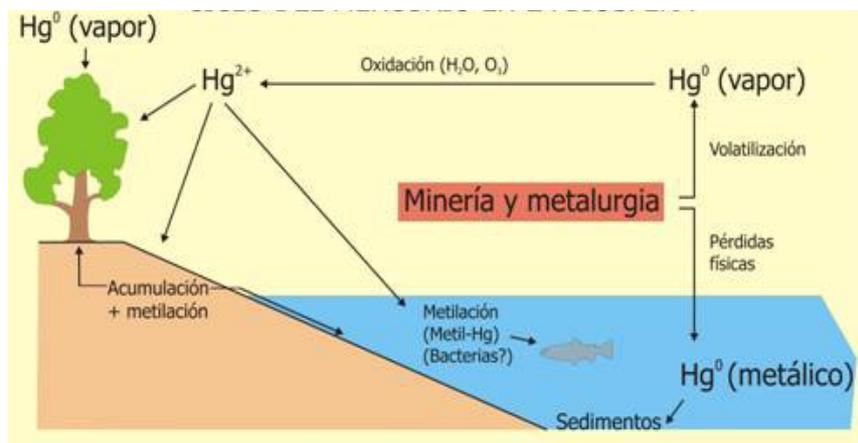
Semirreacción	E° / V
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.854
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0.920
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0.907 (1 mol dm^{-3} HClO_4)
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.788
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.274 (1 mol dm^{-3} HCl)
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.776 (1 mol dm^{-3} HClO_4)
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.674 (1 mol dm^{-3} H_2SO_4)
$\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + 2\text{OH}^-$	+0.10
$\text{HgO}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.93
$2\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.28
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0.244 (disolución saturada de KCl)
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0.282 (1 mol dm^{-3} KCl)
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0.334 (0.1 mol dm^{-3} KCl)
$\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Br}^-$	+0.14
$\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{I}^-$	-0.04
$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+0.42
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$	+0.615
$\text{HgS}(\text{s})$ (negro) $+ 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + \text{S}^{2-}$	-0.67
$\text{HgS}(\text{s})$ (rojo) $+ 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	-0.70
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + 4\text{CN}^-$	-0.37

2. Ciclo biogeoquímico del mercurio

El mercurio no es sólo el más tóxico de los metales, sino también el más intrigante. No se conoce que sea esencial para algún proceso metabólico y, por tanto, se acumula en la mayoría de los seres vivos. El mercurio se presenta naturalmente en una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, no sólo en estado sólido, sino también disuelto en agua y, excepcionalmente, en la atmósfera debido a su alta presión de vapor.

La transición de mercurio entre esos compuestos y fases es controlada por una multitud de procesos ambientales, que incluyen reacciones fotoquímicas, oxidación y reducción química, transformaciones microbianas, etc. El mercurio difiere de otros metales por su elevado carácter "orgánico": aparece naturalmente en compuestos organometálicos y tiene una alta afinidad por la mayor parte de los tipos de materia orgánica, especialmente las proteínas de los organismos ya que los enlaces que establece son de naturaleza fundamentalmente covalente. Evidentemente, el comportamiento biogeoquímico del mercurio es complejo, y su entendimiento requiere un estudio conjunto de los procesos industriales, atmosféricos, geológicos, hidrológicos químicos, microbianos, fisiológicos y ecológicos. Además, el ciclo natural del mercurio ha sido considerablemente modificado y acelerado por las actividades antropogénicas, principalmente aquellas relacionadas con la minería y la metalurgia.

Dada la toxicidad elevada que presenta este metal, el ciclo biogeoquímico del mercurio está bastante estudiado y se conoce mejor que el de otros metales, aunque todos siguen una tónica muy similar, a excepción, precisamente, del mercurio, ya que puede encontrarse también en la atmósfera en cantidades apreciables (relativamente hablando). El mercurio atmosférico, precisamente, puede incorporarse fácilmente a los sistemas orgánicos y al agua, por deposición. Así, el Hg^0 puede depositarse en la superficie de los vegetales o ser directamente respirado por los animales. La forma Hg^{2+} , soluble en agua, puede ser depositada por la lluvia sobre el suelo y los seres vivos, y rápidamente ser absorbida por los tejidos. El principal problema es que las bacterias se detoxifican de forma natural bien reduciendo la especie Hg^{2+} a Hg^0 (mucho menos asimilable) o bien metilándola para dar metilmercurio (CH_3Hg^+). Esto es realizado tanto por las bacterias del suelo como por las del lecho marino, pasando a una forma organometálica catiónica que es mucho mejor asimilada por los seres vivos y, por tanto, mucho más perjudicial.



Ciclo biogeoquímico del mercurio

Biotransformación

Este es un proceso que involucra un cambio químico sobre el metal pesado, como por ejemplo en el estado de oxidación o la formación de un compuesto determinado (metilación). Esta transformación biológica de los metales pesados que resultan tóxicos mediada por enzimas microbianas puede dar como resultado compuestos poco solubles en agua o bien compuestos volátiles. El ejemplo más claro es el ciclo del Hg en la naturaleza, donde la bacteria *Pseudomonas aeruginosa* puede reducir el catión Hg^{2+} a Hg^0 , y donde otros organismos pueden luego metilarlo dando como productos CH_3Hg^+ y $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (figura siguiente), que son volátiles y aún más tóxicos que el propio Hg. Estas reacciones se interpretan, precisamente, como una medida de detoxificación natural que poseen estos microorganismos, impidiendo su acumulación. La metilación del mercurio, defensiva para estos, supone un gran peligro para el resto de especies acuáticas, ya que bajo esta forma química es fácilmente incorporado a los tejidos y, por tanto, a la cadena alimenticia. También así puede retirarse cierta cantidad de mercurio de forma natural, ya que en los lechos lacustres y marinos se produce la descomposición anaeróbica de la materia orgánica, que origina, entre otros compuestos, H_2S , el cual precipita el Hg casi completamente dado su pequeñísimo valor de K_s . Claro que esto sucede únicamente en las partes inferiores y podría ser eficaz como descontaminante (aparte de los propios seres vivos) si cesaran las fuentes de polución.

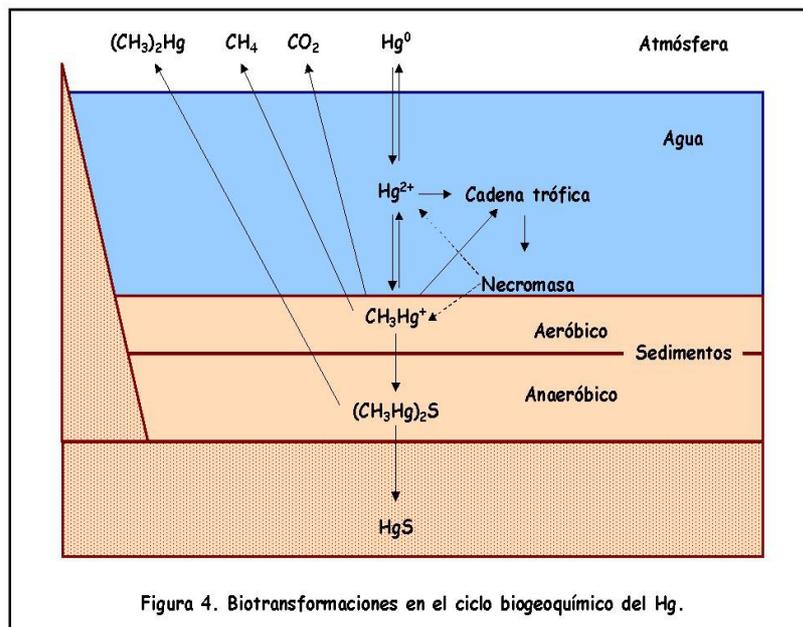


Figura 4. Biotransformaciones en el ciclo biogeoquímico del Hg.

Biotransformaciones en el ciclo biogeoquímico del mercurio

Contrariamente a la mayor parte de los metales, el mercurio tiene un ciclo con una fase atmosférica dominante, originada por la relativamente alta presión de vapor del elemento. El mercurio se volatiliza en cantidades significativas de los continentes y océanos, y es liberado también por la actividad volcánica, y otros procesos químicos y físicos en la corteza terrestre, así como por procesos de fotorreducción y de actividad microbiana en la biosfera. A escala global, una tercera parte de la entrada del mercurio a la atmósfera se origina a partir de fuentes naturales. El Hg, una vez en la atmósfera, se desplaza a lo largo de grandes distancias y se transforma lentamente (por procesos de fotooxidación y oxidación atmosférica (O_3 , H_2O)) en compuestos solubles que entran a la biosfera con la precipitación (deposición húmeda). Además, hay una deposición seca de

partículas y mercurio gaseoso sobre la vegetación. En ciertas regiones del mundo las adiciones atmosféricas de mercurio se han incrementado entre 2-10 veces en el último siglo.

La química del mercurio, por su rica especiación, es muy compleja. El mercurio aparece en la naturaleza en diferentes estados de oxidación y en compuestos orgánicos e inorgánicos. Puede aparecer en fase gaseosa (Hg elemental, dimetilmercurio), como líquido (Hg elemental), en fase sólida (sulfuro de mercurio) y en solución en una gran variedad de formas (sales mercúricas, mercuriosas y metilmercurio). En la atmósfera, el Hg^0 es la forma primaria. En sedimentos, suelos mineralizados y sedimentos anaeróbicos el mercurio aparece como sulfuro (HgS). En aguas naturales, los compuestos y complejos de Hg prevalecen (principalmente como hidróxidos, cloruros, o enlazados covalentemente a la materia orgánica formando complejos). La forma dominante en animales es, generalmente, metilmercurio (a causa de la contaminación industrial se ha observado deficiencia mental en niños perinatales después de la exposición a metilmercurio como resultado del consumo regular de ciertos peces marinos por sus madres). Las sustancias inorgánicas tales como cloruros, hidróxidos de hierro y sulfuros afectan el mercurio acuoso al formar precipitados o formando complejos solubles estables. A diferencia de la mayor parte de los metales, el mercurio forma compuestos organometálicos estables bajo condiciones naturales. Esos compuestos tienen muchas características fisiológicas y químicas que son típicas de sustancias orgánicas puras como los químicos orgánicos persistentes (DDT, PCB y Dioxina). El complejo organometálico más sencillo y abundante es el metilmercurio, que, como ya se ha mencionado, es sintetizado por diferentes microorganismos. Insistir en el hecho de que los microorganismos también están involucrados en la reducción y volatilización de las formas oxidadas de mercurio.

Así pues, el mercurio difiere de la mayoría de los metales no sólo por su complejidad química, sino además por su alta afinidad por la materia orgánica. Las relaciones cuantitativas con la materia orgánica se encuentra en sedimentos lacustres y marinos, en lagos, en corrientes, agua subterránea y suelos. En ecosistemas de agua dulce, la mayor parte del mercurio se asocia con la materia orgánica formada por los organismos vivos, partículas de detritus y sustancias húmicas disueltas. Entre los metales más abundantes en esos sistemas, el hierro, el plomo, el cobre, y el aluminio muestran un comportamiento similar, pero el mercurio tiene la unión más fuerte con las sustancias húmicas. Pueden encontrarse concentraciones altas de mercurio, en forma de sulfuro, en combustibles fósiles secos, los cuales se originan de la combustión incompleta de la materia orgánica degradada.

Las principales fuentes son la combustión del carbón, la explotación minera la industria metalúrgica, la incineración de desechos y la producción de cloro y sosa caustica a través del proceso cloro-álcali. Aunque las emisiones de mercurio en los procesos industriales de países desarrollados han disminuido considerablemente, existen otras muchas fuentes que no están siendo tan controladas, como la quema de carbón (algunos de los cuales contienen varios centenares de ppm), la incineración de residuos municipales que contienen mercurio en productos como las lámparas, pilas, etc. De hecho, las centrales de energía a base de carbón y las incineradoras de residuos son, probablemente, las mayores fuentes actuales de mercurio a la atmósfera, rivalizando con los volcanes, antiguas mayores fuentes. La emisión anual total de mercurio al medio ambiente se estima en unas ¡10 000 toneladas!

3. Mercurio y medio ambiente

El incremento dramático de la contaminación atmosférica, terrestre y acuática durante las últimas décadas ha alcanzado amplias áreas y la contaminación de las poblaciones de peces con mercurio se ha distribuido en áreas remotas. Por tanto, debido a su carácter químico particular, el mercurio es ubicuo. Como resultado de su amplia distribución, virtualmente todos los organismos contienen cantidades medibles en sus tejidos.

El mercurio se acumula en los ecosistemas, y en concentraciones más altas en los ecosistemas acuáticos, especialmente en los peces. Las concentraciones naturales en peces marinos y de agua dulce son muy variables (<0.01 a >5 mg/kg de peso fresco) y depende de la calidad del agua, especie del pez, tamaño, sexo, y comportamiento. La concentración promedio en aguas naturales es de 1-5 ng/litro, y la proporción de metilmercurio es generalmente <10% (con respecto al total de mercurio presente).

La mayor parte del mercurio en los animales se encuentra en la forma de metilmercurio, debido a que hay una bioacumulación selectiva, y la concentración, al igual que la proporción de metilmercurio, se incrementa con el nivel trófico en la red alimenticia. Por lo tanto el metilmercurio es el compuesto de interés desde el punto de vista toxicológico. Tanto el Hg^{2+} como el metilmercurio forman complejos estables con ligandos de azufre aniónico. Además tienen alta afinidad por materia biogénica y se une fuertemente a los grupos sulfhidrilo en las proteínas y otros constituyentes tisulares de las células vivas. En comparación con el mercurio inorgánico, la absorción de metilmercurio es casi 10 veces más eficiente en alimentos y en agua. Esto se debe al comportamiento lipofílico del metilmercurio, que favorece el paso a través de las membranas celulares y que resulta en una distribución equilibrada del mercurio en los cuerpos animales. Por el contrario, otros metales pesados, con menor afinidad por las proteínas son lipofóbicos y se acumulan en las vísceras. Por lo tanto, la eliminación del metilmercurio por los animales es muy lenta, en primer lugar debido a la asociación fuerte con los tejidos y en segundo lugar como resultado de la gran cantidad de tejidos que requieren ser depurados. En lagos pequeños la comunidad de peces contiene la mitad o más del metilmercurio total presente en el agua.

La interacción fuerte entre el mercurio y la materia orgánica determina ampliamente el flujo del mercurio. La carga de mercurio en un lago y la concentración en el agua atmosférica depende de la entrada de sustancias húmicas de las corrientes y del nivel de contaminación del suelo. En agua boreales, donde el agua tiene un alto contenido de sustancias húmicas, las concentraciones de mercurio son generalmente altas, tanto en el agua como en la biota. Problemas de elevadas concentraciones de mercurio se han originado en áreas remotas después de la construcción de represas hidroeléctricas, donde el mercurio se libera de los suelos inundados y entra a las cadenas tróficas después de transformarse en metilmercurio.

Las concentraciones de mercurio se incrementan con la edad y el tamaño del animal. Los organismos detritívoros pueden tener 100 veces más mercurio que los predadores. La biomagnificación del metilmercurio en las cadenas alimenticias se caracteriza por un enriquecimiento entre predador y presa, dependiendo del tipo de ecosistema, nivel trófico, el tamaño del animal o la edad. Por lo tanto, las concentraciones de mercurio en los animales están determinadas básicamente por su nivel trófico y biodisponibilidad de metilmercurio en la base de la cadena.

Toxicidad

Ya se ha comentado algo en relación a la toxicidad del mercurio. Esta está estrechamente ligada a su especiación. Así pues, este es tóxico en su forma Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , y muy tóxico como CH_3Hg^+ , mientras que es poco tóxico en su forma elemental, a menos que se encuentre en forma de vapor de mercurio y sea respirado (no ingerido). Así, el metal líquido es poco tóxico y se excreta en su mayor parte. Por otro lado, resulta muy poco o nada tóxico en forma de amalgamas (con las que antes se realizaban empastes dentales).

Los efectos tóxicos del vapor de mercurio para el hombre se conocen desde hace siglos de los síntomas observados en los trabajadores de las minas. El vapor se difunde desde los pulmones al flujo sanguíneo y atraviesa la barrera sanguínea cerebral causando un grave daño en el sistema nervioso central, el cual se manifiesta por dificultades de coordinación, problemas sensoriales en la vista y en el tacto, etc. El Hg^{2+} no es tan tóxico debido a que no atraviesa fácilmente las membranas biológicas. La forma dimérica, Hg_2^{2+} , es aún menos tóxica ya que en el estómago forma Hg_2Cl_2 que es insoluble. De hecho, en la edad media, el mercurio(I) se usó para tratar la sífilis en forma de ungüentos a base de calomelanos (cloruro mercurioso, Hg_2Cl_2).

Desgraciadamente, el primer caso bien documentado de envenenamiento por mercurio a través del alimento (principalmente en su forma de metilmercurio) es el desastre de Minamata (Japón) en 1959, cuando centenares de personas murieron por el consumo de peces contaminados desde 1932; pero otras miles sufrieron los efectos del envenenamiento, causando también malformaciones y deficiencia mental en fetos.



Minamata en una sola foto: Tomoko Uemura en su baño, 1972 © W. Eugene Smith

Pero no es este el único caso famoso de contaminación por mercurio. El nitrato mercúrico, bastante soluble en agua, era utilizado antiguamente para el curtido de pieles ya que la inmersión de las mismas en las disoluciones mercúricas permitía luego trabajarlas mejor. Era el caso del fieltro utilizado en la fabricación de sombreros, muy utilizados en el siglo XIX. Los trabajadores de estos negocios a menudo manifestaban alteraciones nerviosas, temblores musculares, depresión, pérdida de memoria, parálisis y locura. De ahí, el personaje del *sombrero loco* que aparece en 'Alicia en el País de las Maravillas (Alice in Wonderland)'. De hecho la expresión inglesa correspondiente a 'más loco que una cabra' es 'mad as a hatter' (loco como un sombrero).

4. Aplicaciones

El mercurio elemental se emplea en cientos de aplicaciones, muchas de las cuales aprovechan que es un líquido conductor o que tiene una relativamente elevada presión de vapor. Es por ello que se emplea en tubos fluorescentes y en lámparas de mercurio empleadas en la iluminación de calles ya que los átomos de mercurio excitados emiten luz en la región del visible. Sin embargo, el hecho de que sea tan contaminante está restringiendo su uso hacia lámparas de vapor de sodio, mucho menos contaminantes y más eficientes. También se emplea en anuncios luminosos, interruptores eléctricos y otros dispositivos electrónicos.

Se emplea también en termómetros, barómetros, pesticidas, pinturas, pilas, bombas de vacío y como catalizador. Se utilizaba hasta hace poco también en amalgamas dentales, pero esta práctica está cayendo en desuso.

El óxido mercúrico estaba presente en muchas pilas para evitar la corrosión del cinc. El desecho de las mismas y su posterior incineración, ha contribuido notablemente al aumento de mercurio atmosférico. Actualmente, su contenido en mercurio es mucho menor, pero se usan muchas pilas en el mundo anualmente. Es por ello que es importante no tirar nunca las pilas a la basura.

5. Amalgamas de mercurio y proceso cloro-álcali

El mercurio forma con facilidad amalgamas, que son disoluciones o aleaciones con casi cualquier otro metal o combinación de metales. Por ejemplo, la amalgama dental para empastes se prepara a partes iguales entre mercurio líquido y una mezcla constituida principalmente por plata y estaño. No obstante, aunque el mercurio así es estable, inicialmente parte se vaporiza por lo que está siendo retirado en favor de otro tipo de materiales, como la porcelana. Pero donde verdaderamente la formación de amalgamas es una práctica común y rentable es en la extracción de metales preciosos de sedimentos o de material donde estos metales están muy dispersos. El mercurio tiene una gran afinidad por el oro y la plata y se amalgama fácilmente con ellos. Luego se calienta el material obtenido para vaporizar el mercurio, recogiendo así oro o plata puros. Desde 1570 hasta 1900 se ha empleado este método en América Central y del Sur, donde se emitía hacia la atmósfera alrededor de 1 gramo de mercurio por cada gramo de plata obtenido, lo que significa unas ¡200 000 toneladas! de mercurio. Este método se emplea en la actualidad en Brasil y en algunos países del sureste asiático, dando lugar a una elevada contaminación de la atmósfera y los ríos (como el Amazonas) por mercurio.

La forma de proceder consiste en recoger el material del que se quiere extraer el oro y triturarlo. Una vez triturado, se pulveriza y se procede a una separación gravimétrica con el objeto de obtener fracciones pesadas donde se supone se encuentra el oro en más cantidad. Esta fracción 'pesada' es la que se mezcla con mercurio para obtener una amalgama con el oro presente. Una vez amalgamado se hace pasar por una tela filtrante especial a través de la cual solo pasa el mercurio, quedando la amalgama en su interior. Se toma la amalgama y bien al aire libre o en retortas especiales se calienta al fuego para retirar el mercurio, dejando así el oro más o menos puro como producto final.

El proceso cloro-álcali

Más del 95% de la producción de Cl_2 se realiza mediante electrólisis del NaCl a través de un proceso denominado **cloro-álcali**. Uno de los métodos de este proceso

utiliza un cátodo de amalgama de mercurio al combinarse un flujo de mercurio líquido con el sodio metálico originado también durante el proceso. Los metales amalgamados tienen propiedades muy diferentes respecto de los metales originales. Por ejemplo, el Na metálico es muy reactivo frente al agua y reacciona con ella violentamente; sin embargo, una vez amalgamado, deja de ser reactivo. Dicha amalgama es posteriormente tratada con el fin de recuperar el mercurio y el sodio se hace reaccionar controladamente con agua para generar disoluciones muy puras de NaOH. Dado que este reciclado no es completo, algo de mercurio se escapa al medio ambiente, aunque se intenta minimizar su impacto mediante el tratamiento de las aguas residuales con sulfuros, para precipitar el Hg como HgS muy insoluble. El problema es que el mercurio en el agua se oxida por acción de determinadas bacterias, originando metilmercurio, forma que es accesible a los peces y de ahí prosigue su camino en la cadena trófica. Desde los años 60, donde se tuvo conocimiento de todos estos problemas derivados del mercurio (y que llevó a grandes problemas de contaminación en los Grandes Lagos), este método ha ido sustituyéndose por otros menos contaminantes y eficientes como la electrólisis con celda de membrana (<http://es.wikipedia.org/wiki/dicloro>; <http://en.wikipedia.org/wiki/Chlorine>).

6. Metilmercurio

Formación

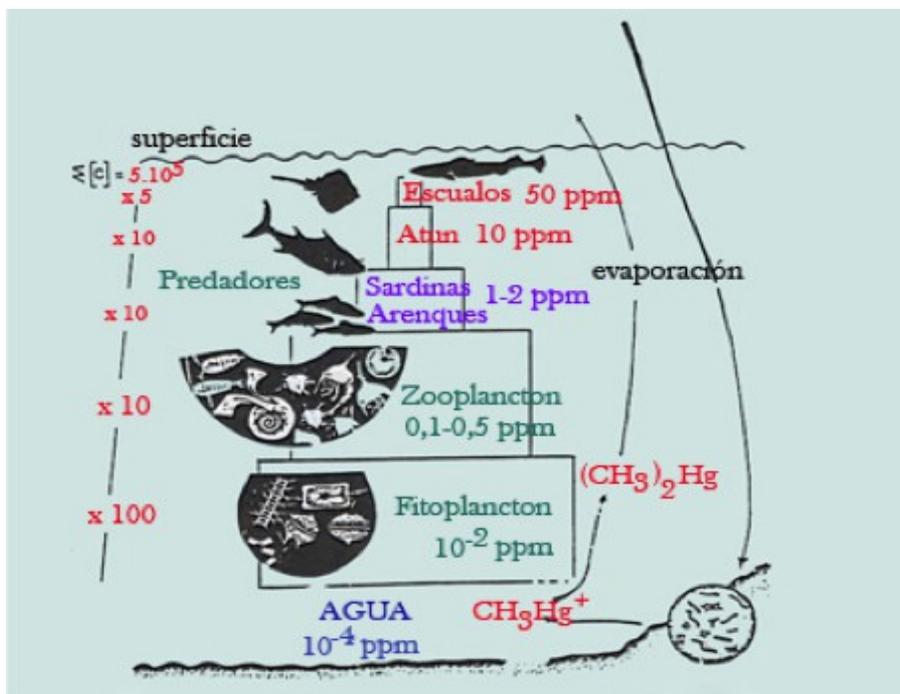
El catión Hg^{2+} es capaz de formar numerosos compuestos de naturaleza covalente, a diferencia de los iónicos formados con los contraiones nitrato, sulfato y óxido. Así, por ejemplo, el cloruro mercúrico, HgCl_2 , es más propiamente un compuesto molecular. De igual forma, determinados radicales orgánicos, como el metilo y el etilo pueden formar compuestos moleculares con dicho catión, como, por ejemplo, el dimetilmercurio, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. El agente activo responsable del proceso de metilación es un constituyente común de los microorganismos: la metilcobalamina, un derivado de la vitamina B12 que posee un radical metilo unido al cobalto.

El dimetilmercurio es bastante volátil por lo que se desgasifica de un agua relativamente rápido, a menos que las aguas sean inusualmente ácidas y este pase a la forma monometilada, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+$, que, al ser catiónica, tiene un tiempo de residencia en agua elevado.

Compuestos mucho menos volátiles como el CH_3HgCl o CH_3HgOH (de forma general, expresados como CH_3HgX y de los que se suele hablar como metilmercurio CH_3Hg^+) se genera de la misma manera, pero más fácilmente. Esta forma predomina en aguas ácidas o neutras. Esta forma mercurial es la más tóxica de todas (incluso más que el Hg^{2+}) debido a que es soluble en los tejidos grasos de los animales, permitiendo su bioacumulación y biomagnificación. Una vez ingerida, la forma CH_3HgX se intercambia en el organismo, de forma que X pasa a ser un aminoácido con azufre, permitiendo así su distribución por el organismo. El problema es que es capaz de pasar al cerebro y a la placenta en el caso de mujeres embarazadas.

Así pues, la mayor parte del mercurio presente en seres humanos está en forma de metilmercurio, y casi todo procede de nuestra dieta de pescado. Mientras los derivados organoclorados tienden a acumularse en las partes grasas del pez, el metilmercurio lo hace a lo largo de todo su cuerpo debido a la facilidad con la que une al azufre de las proteínas. La proporción entre el nivel de metilmercurio en el pez y el agua circundante es, a menudo, de 1 000 000 : 1, pero puede llegar incluso a 10 000 000 : 1. Las concentraciones más elevadas suelen encontrarse en las grandes especies depredadoras de

larga vida, como el tiburón, el atún o el pez espada. Las especies que no son carnívoras, como el pescado blanco, acumulan mucha menos cantidad de mercurio gracias a que la biomagnificación a través de la cadena trófica es mucho menor. Por otro lado, la acidificación de las aguas naturales por causa del hombre hacen que, indirectamente, se favorezca la bioacumulación de metilmercurio en los peces por las razones comentadas anteriormente.



En 1996, científicos canadienses descubrieron que, en aguas superficiales, el dimetilmercurio se fotodegrada, siendo este proceso el principal sumidero de esta sustancia en algunos lagos. Al final del tema se incluye un interesante artículo (esta vez, en inglés) al respecto: **Photodecomposition of Methylmercury in an Arctic Alaskan Lake**.

Toxicidad del metilmercurio

En 1977, una investigadora sobre el cáncer murió varios meses después de que, aparentemente, unas gotas de dimetilmercurio puro se filtraran a través de los guantes. En Minamata, pueblo pesquero de Japón, una planta química que utilizaba Hg^{2+} como catalizador realizó vertidos tóxicos (se calcula que unas 170 toneladas) en la bahía entre 1932 y 1968. A mediados de la década de los 50, la gente empezó a enfermar. Hubo muchos miles de afectados y cientos murieron contaminados por el mercurio que ingerían a través de su dieta principal: el pescado. El mercurio asimilado era metilmercurio, ya que ciertas bacterias metilan el mercurio de manera eficiente, pudiendo así pasar fácilmente a los seres vivos.

Los niveles de mercurio en los peces llegaban incluso a 100 ppm (el límite en América del Norte para el contenido de mercurio en pescado es de 0,5 ppm). De hecho, los primeros síntomas fueron descubiertos en gatos que comían el pescado desechado.



Más información en el interesantísimo artículo del siguiente enlace:

<http://personal.globered.com/desastreambiental/categoria.asp?idcat=20>

o, en general, en la red buscando 'el caso Minamata', 'el desastre de Minamata', 'la enfermedad de Minamata' o también 'Minamata disease'.

Otras fuentes de metilmercurio

Los compuestos orgánicos de mercurio se han utilizado como fungicidas en la agricultura y en la industria. Al contacto con el suelo, estos compuestos se rompen y el mercurio queda retenido en forma de compuestos insolubles al unirse al azufre presente en arcillas y sustancias húmicas. En el pasado se produjeron cientos de muertes en diversas partes del mundo por el consumo de pan elaborado con trigo tratado con metilmercurio como fungicida. En Suecia y Canadá la utilización de metilmercurio para tratar semillas originó una reducción significativa de la población de aves de presa, debido al consumo de pequeñas aves y roedores que consumían dichas semillas.

El mercurio se lixivia en las rocas y el suelo hacia los cauces de agua por medios naturales. A veces acelerados por la actividad humana. Por ejemplo, el anegamiento de zonas para la creación de presas provoca el lavado de mercurio de amplias zonas que es convertido en metilmercurio por la acción bacteriana. De esta forma, el mercurio insoluble e inmóvil, pasa a ser mercurio móvil que pasa a la cadena trófica, pudiendo medir hasta 5 ppm en los peces de estas áreas. El mismo efecto es causado por la deforestación cuando esta tiene lugar sobre amplias zonas, como sucede, por ejemplo, en el Amazonas.

7. Otras formas de mercurio

Las sales del catión fenilmercurio, $[\text{HgPh}]^+$, se han utilizado para la conservación de la pintura mientras permanece en el envase y para prevenir el ataque de hongos después de la aplicación de pinturas a base de látex, especialmente en áreas húmedas. Estas sales no son tan tóxicas en humanos debido a que se rompen dando Hg^{2+} , que es menos tóxico. No obstante, desde 1990, en EEUU está prohibido el uso de mercurio en las pinturas a base de látex en ambientes interiores. El fenilmercurio se empleó también en la industria papelera para proteger la pulpa húmeda. Este uso se ha restringido notablemente y los residuos son siempre tratados, por lo que estas fuentes se han reducido mucho. No obstante, debido a sus propiedades antisépticas y conservantes, algunos compuestos de mercurio (especialmente los que contienen Hg_2^{2+} , mucho menos tóxico) todavía se utilizan en medicamentos y cosmética. Como siempre, todo es un balance entre el bien que se pretende realizar y el mal que puede causar. Y los efectos creados son solo números estadísticos para las empresas que consideran la posible incidencia simplemente como daños colaterales aceptables.

PROBLEMAS

Problema 1: El producto de solubilidad, K_s , del HgS es $3,0 \cdot 10^{-53}$. Calcular la solubilidad del HgS en agua, en moles/L, y transformar el resultado en número de especies Hg^{2+} por litro. ¿Qué volumen de agua en equilibrio con el sólido contiene un solo átomo de mercurio?

Si tomamos ahora como referencia el CdS , $K_s = 1,0 \cdot 10^{-27}$ ¿cuántos átomos de Cd^{2+} hay en equilibrio con el sólido por cada litro de agua? Calcula entonces cuántas moléculas de agua habría por cada especie Cd^{2+} .

Problema 2: Una planta química emite cada día 500 litros de agua contaminada con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ de concentración media 0,05 M. Ante el peligro de verter esta cantidad de agua al medio ambiente, es previamente tratada en un tanque apropiado con 200 L de una disolución de sulfuro de hidrógeno 0,15 M.

- ¿Es adecuado el tratamiento?
- ¿Qué sustancias se forman?
- ¿Emitirías el agua resultante directamente al medio ambiente? ¿Por qué?
- d1) Si sí lo harías, ¿qué sucedería con los efluentes?
- d2) Si no lo harías, ¿qué otros tratamientos crees que serían necesarios?

Problema 3: Un agua natural se encuentra en contacto con un lecho de carbonato mercurioso ($K_s^{25} = 3,6 \times 10^{-17}$).

- Determina la solubilidad (en mg de Hg_2CO_3) de dicho carbonato.
- Determina la solubilidad si tenemos en cuenta que los carbonatos están involucrados en un proceso ácido-base que los lleva a bicarbonatos a través de la constante $K_b = 2,1 \times 10^{-4}$.
- ¿Cuál será el pH del agua resultante?

Problema 4: Consultando tablas de potenciales redox:

- Escribe tres semirreacciones que permitirían pasar Hg_2^{2+} a Hg^{2+} .
- De igual forma, ¿cómo calcularías el valor del potencial pasar Ti^{3+} a Ti^{2+} ?
- En el cinabrio (HgS) se observa la exudación natural de mercurio líquido. ¿Es un proceso termodinámicamente favorecido?

Photodecomposition of Methylmercury in an Arctic Alaskan Lake

CHAD R. HAMMERSCHMIDT* AND WILLIAM F. FITZGERALD

Department of Marine Sciences, University of Connecticut, Groton, Connecticut 06340

Sunlight-induced decomposition of monomethylmercury (MMHg) reduces its availability for accumulation in aquatic food webs. We examined MMHg degradation in epilimnetic waters of Toolik Lake (68° 38' N, 149° 36' W) in arctic Alaska, a region illuminated by sunlight almost continuously during the summer. MMHg decomposition in surface water of Toolik Lake is exclusively abiotic and mediated by sunlight; comparable rates of MMHg decomposition were observed in filter-sterilized and unfiltered surface waters incubated under in situ sunlight and temperature conditions, and no MMHg was degraded in unfiltered aliquots incubated in the dark. Rates of photodecomposition are first order with respect to both MMHg concentration and the intensity of photosynthetically active radiation (PAR), except at the lake surface where rates of photochemical degradation are enhanced relative to PAR intensity and may be attributed to an additional influence of ultraviolet light. The estimated annual loss of MMHg to photodecomposition in Toolik Lake, though limited to a 100-d ice-free season, accounts for about 80% of the MMHg mobilized annually from in situ sedimentary production, the primary source in Toolik Lake. These results suggest that greater light attenuation in lacustrine surface waters, a potential result of increased loadings of dissolved organic matter due to continued warming in the Arctic, may result in less photodecomposition and subsequently greater availability of MMHg for bioaccumulation.

Introduction

Bioconcentration of monomethylmercury (MMHg) from water by seston is a major route of entry into pelagic food webs (1), and represents the greatest bioaccumulation step for MMHg in aquatic ecosystems (2, 3). Biological and abiotic processes that minimize levels of MMHg in surface waters, therefore, should reduce exposures of biota. Although MMHg can be demethylated by microorganisms in the water column (4, 5), sunlight-induced decomposition reactions may be more significant in oligotrophic surface waters characterized by low bacterial abundances and relatively high light penetration. Sellers and co-workers (6), for example, showed that photodecomposition is a major sink for MMHg in Lake 240, a temperate lake in the Experimental Lakes Area (ELA) of northwestern Ontario. We hypothesized that sunlight-mediated decomposition reactions would be an important

* Corresponding author phone: 508-289-3551; e-mail: methylhg@whoi.edu. Present address: Department of Marine Chemistry & Geochemistry, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA 02543.

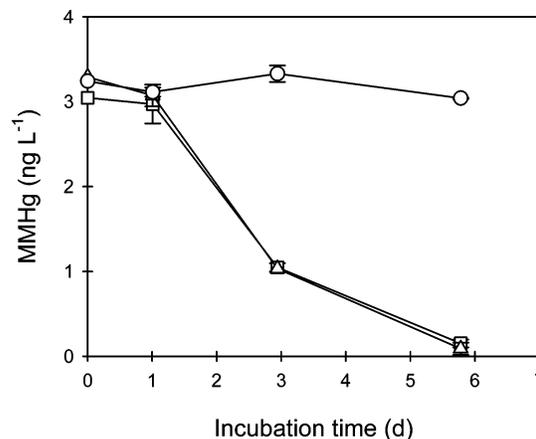


FIGURE 1. Decomposition of MMHg in unfiltered (squares) and 0.2- μm filtered (triangles) surface water of Toolik Lake exposed to ambient temperature (daily mean, 11 °C) and light conditions (mean daily PAR, 62 E m⁻² d⁻¹). Unfiltered surface water also was incubated in bottles darkened with Al foil (circles). Samples were spiked to an initial nominal MMHg concentration of 3.0 ng L⁻¹ and incubated at the surface (~0.1 m depth) of Toolik Lake. Error bars are the difference between duplicate samples.

sink for MMHg in arctic Alaskan lakes, where photochemical reactions have a significant role in the production of dissolved gaseous elemental mercury (7).

We examined MMHg decomposition in the water column of Toolik Lake, an oligotrophic lake in arctic Alaska that is illuminated by sunlight almost continuously during the summer. The study included three experiments that utilized the investigations of Sellers et al. (6) as a framework. We studied (1) the mechanisms of MMHg degradation in surface waters, (2) the relationship between decomposition rate and MMHg concentration, and (3) the relationship between degradation rate and the intensity of sunlight. These tests were conducted in the context of a comprehensive examination of MMHg cycling in arctic Alaskan lakes (8), and this study was designed to provide mechanistic and quantitative information on MMHg degradation that can be applied to comparable aquatic systems, especially in the broader framework of whole-lake mass balances. Here, we show that MMHg decomposition in surface water of Toolik Lake is exclusively abiotic, mediated by sunlight, and that rates of photodecomposition are related to both MMHg concentration and intensity of photosynthetically active radiation (PAR, 400–700 nm). Moreover, photodecomposition accounts for about 80% of MMHg mobilized annually from benthic production in Toolik Lake.

Experimental Section

Surface Waters. As noted, MMHg photodecomposition was examined in epilimnetic waters of Toolik Lake, a relatively large (1.5 × 10⁶ m²) and deep (mean, 11 m) lake in arctic Alaska that is adjacent to the Long-Term Ecological Research (LTER) site at the Toolik Field Station (68° 38' N, 149° 36' W; Figure 1 in ref 8). Toolik Lake is highly oligotrophic (primary production, 14 g C m⁻² y⁻¹; 9), and its biogeochemistry is comparable to that of surrounding lakes in the tundra of Alaska (7, 10). MMHg decomposition experiments were conducted July 15–22, 2003, a period of average light conditions during the ice-free season (10), which typically is from mid-June to mid-September (about 100 d). Surface waters were collected near the center of the lake by filling

acid-cleaned 2-L Teflon bottles, with gloved hands, from the bow of a motorized aluminum boat while moving forward into the wind. Trace-metal clean procedures were employed throughout sample collection, experimental manipulation, and analysis (11).

Mechanisms of MMHg Decomposition. The primary mechanism for the destruction of aqueous MMHg was examined with three water sample treatments incubated at in situ epilimnetic conditions of Toolik Lake. These treatments included (1) unfiltered Toolik Lake surface water exposed to ambient light, (2) filter-sterilized surface water exposed to ambient light, and (3) unfiltered surface water with no light exposure. Filter-sterilized samples were obtained by passing lake water through acid-cleaned, sterile, 0.2- μm polycarbonate membrane filters inside a HEPA-filtered laminar flow hood. Filtered and unfiltered surface waters were transferred to 0.5-L FEP Teflon bottles, which are optically transparent for 280–800 nm light wavelengths (12), and spiked with MMHg (as CH_3HgCl) to a nominal concentration of 3.0 ng L^{-1} . The interior of all incubation bottles was presumed sterile; bottles were soaked in 1.2 M HCl for 24 h and rinsed with 0.2- μm filtered reagent-grade water (nominal resistivity, 18.2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$) inside a Class 100 clean room prior to use. The spike concentration for this experiment was about 100-fold greater than the ambient level of MMHg in the epilimnion of Toolik Lake (0.051 ng L^{-1}), but such a high enrichment was used to unequivocally elucidate the primary mechanism of MMHg decomposition. The effect of MMHg concentration on its rate of decomposition was examined in another experiment described below. Sample bottles with no light exposure were double-wrapped with aluminum foil prior to incubation. All of the experimental samples were incubated at the surface of Toolik Lake (0–0.1 m water depth), under in situ light and temperature conditions, for up to 6 days. The temperature and intensity of PAR in surface water were measured routinely, and the MMHg content of incubated samples was determined after 0, 1, 3, and 6 d of incubation. The MMHg content of two independent samples was analyzed for each experimental treatment and time.

Relation to MMHg Concentration. We examined the connection between the rate of MMHg decomposition and its concentration in surface water of Toolik Lake. MMHg was added experimentally (as CH_3HgCl) to unfiltered surface water in 0.5-L FEP Teflon bottles resulting in the following nominal concentrations: 0.45, 1.0, 3.0, 5.0, and 7.9 ng L^{-1} . Six independent samples were prepared for each MMHg treatment, and two of each treatment were analyzed for MMHg after 0, 3, and 6 d of incubation at ambient surface water conditions (0–0.1 m depth) in Toolik Lake.

Relation to Light Intensity. The relationship between the rate of MMHg decomposition and the intensity of sunlight (PAR) also was examined using surface water from Toolik Lake. MMHg was added experimentally to unfiltered surface water in 1-L FEP Teflon bottles resulting in a nominal concentration of 4.5 ng L^{-1} . These samples were incubated while suspended in the water column of Toolik Lake at depths of 0, 0.75, 1.5, 3, and 6 m. These water depths, on average and respectively, corresponded to 100%, 62%, 38%, 14%, and 2% of surface PAR transmittance. Bottles were suspended by fastening their caps to a nylon line with stainless steel hose clamps, and the line was hung from a buoy anchored to the lake bottom about 200 m from shore. Sample bottles were horizontal during incubation and not shaded by overlying bottles. To prevent potential shading of samples for the 0 m depth treatment (0–0.1 m actual depth) by the buoy, these bottles were incubated near shore with samples from the other two experiments. Six samples were prepared for each light (i.e., depth) treatment, and the MMHg content of two samples from each treatment was analyzed after incubation

periods of 0, 4, and 7 d under in situ light and temperature conditions. The temperature of the upper 6 m of Toolik Lake was homogeneous (11 ± 2 °C) during this experiment.

MMHg Analysis. The MMHg content of experimental waters was quantified after direct ethylation with sodium tetraethylborate (NaTEB). Subsamples (100–200 mL) were decanted into a 0.5-L sparging flask, the solution pH was adjusted to about 4.8 with 2 M acetate buffer, and 0.2 mL of NaTEB was added (13). The NaTEB was allowed to react with mercury species for 10 min, after which ethylated Hg complexes, including methylmercury (the MMHg derivative), were purged from solution with N_2 (~ 130 mL min^{-1}) for 15 min and concentrated on Tenax. MMHg was quantified by flow injection gas chromatographic cold vapor atomic spectrometry (14), after calibration with aliquots of an aqueous MMHg standard. The MMHg standard solution was calibrated against Hg^0 standards (15).

Direct ethylation resulted in quantitative recovery of MMHg from filtered and unfiltered lake water. Recovery of known MMHg additions from filtered and unfiltered surface water samples, added just prior to analysis, averaged 101% (range, 93–111%; $n = 25$), and there was no significant difference in percent recovery between filtered and unfiltered water samples (t -test, $p = 0.11$). Moreover, there was no difference in MMHg concentration for 19 samples that were analyzed both directly and after digestion with 0.16 M HNO_3 for 4 h at 65 °C prior to analysis (paired t -test, $p = 0.83$). The acidity of samples digested with HNO_3 was titrated with KOH prior to analysis. Hence, for these oligotrophic surface waters, no sample pretreatment (e.g., distillation, acid digestion) was needed for quantitative recovery of MMHg, and there were no substantial analytical interferences from the dilute lake water matrix. The estimated detection limit for MMHg in a 200-mL water sample was about 0.004 ng L^{-1} .

Results and Discussion

Mechanisms of MMHg Decomposition. MMHg is degraded abiotically in surface water of Toolik Lake, and the reaction is mediated by sunlight (Figure 1). MMHg decomposition is similar between unfiltered and 0.2- μm filter-sterilized waters exposed to ambient light at the surface of Toolik Lake. This agreement indicates that an abiotic pathway is the principal mechanism for MMHg decomposition. That is, MMHg degradation is not enhanced in unfiltered samples that contained bacteria and plankton, and no MMHg is demethylated in unfiltered waters incubated in the dark (Figure 1). Moreover, there was no significant amount of MMHg decomposition in dark bottles included with the other two experiments. The difference in MMHg loss between unfiltered waters incubated with and without light exposure shows clearly that sunlight mediated the abiotic decomposition of MMHg in surface water of Toolik Lake. These results are comparable to those of Sellers and co-workers (6), who also found that an abiotic, sunlight-mediated mechanism was the major pathway for MMHg degradation in Lake 240. Near blizzard conditions resulted in low sunlight intensity during the first day of this experiment, which likely contributed to little or no MMHg decomposition in the samples exposed to light after 1 day. With the exception of this day, ambient light conditions were relatively constant during the rest of this and the other experiments.

Relation to MMHg Concentration. The rate of MMHg photodecomposition in surface water of Toolik Lake is first order with respect to the concentration of MMHg (Figure 2). Samples amended with varying initial levels of MMHg were analyzed after 0, 3, and 6 d of incubation at the lake surface. Differences in concentration between day 0 and day 3 as well as day 3 and day 6 provide two independent estimates of the initial photodecomposition rate (K_{decomp} , $\text{ng L}^{-1} \text{d}^{-1}$) for each MMHg treatment because the concentration is

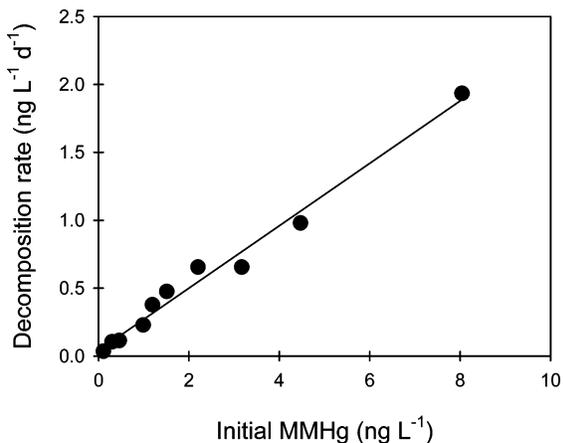


FIGURE 2. Relation between the rate of decomposition and the initial nominal concentration of MMHg added to experimental samples of surface water from Toolik Lake. Water samples were incubated at the surface of Toolik Lake under ambient light (mean daily PAR, 62 E m⁻² d⁻¹) and temperature (daily mean, 11 °C) conditions.

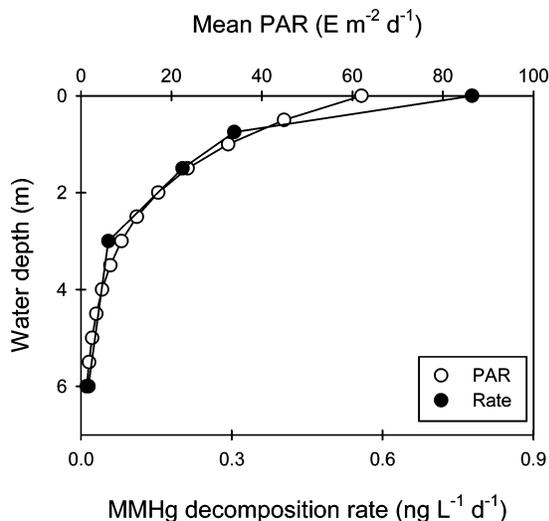


FIGURE 3. Depth profiles of MMHg decomposition rate in experimental samples spiked to an initial nominal concentration of 4.5 ng L⁻¹ and incubated under varying intensities of photosynthetically active radiation (PAR) at 11 °C.

changing (Figure 1). The relation between K_{decomp} and the initial MMHg concentration (C_{MMHg} , ng L⁻¹), at either day 0 or day 3, is described by the regression equation

$$K_{decomp} = 0.039 + 0.230C_{MMHg} \quad (1)$$

which has a coefficient of variation (r^2) of 0.98 (Figure 2). The rate constant in eq 1 (0.230 d⁻¹) is considerably greater than that determined from K_{decomp} 's estimated by linear regression of MMHg concentrations on the three time points for each nominal MMHg treatment (0.162 d⁻¹), an approach used by others (6). The y-intercept of the relationship in Figure 2 is not significantly different from zero ($p = 0.3$).

Relation to Light Intensity. Sunlight influenced the abiotic decomposition of MMHg in epilimnetic water of Toolik Lake (Figure 1), and the rate of MMHg degradation was examined relative to the intensity of sunlight under ambient conditions. Figure 3 shows the relative similarity of the vertical profile of MMHg photodecomposition rate to that of PAR intensity in the water column of Toolik Lake. For this experiment, rates of decomposition are estimated from the difference in MMHg concentration between days 0 and 4 for the surface

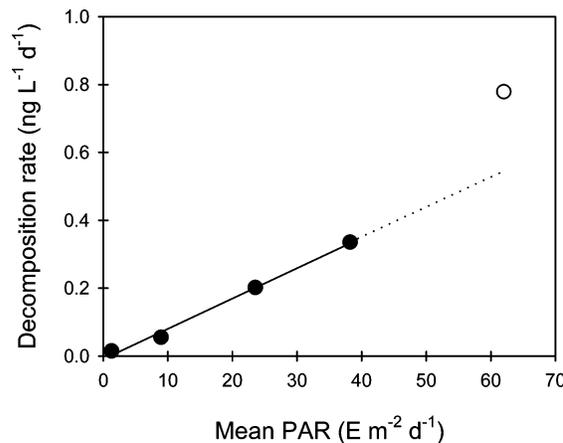


FIGURE 4. Relation between the rate of MMHg decomposition in experimental samples spiked to an initial nominal concentration of 4.5 ng L⁻¹ and incubated under varying intensities of photosynthetically active radiation (PAR) at 11 °C. Data are the same as those shown in Figure 3. Relative to PAR, the rate is enhanced in samples incubated at the lake surface (0–0.1 m, open circle), which are not included in the regression analysis (solid line).

sample (0–0.1 m) and days 0 and 7 for the deeper treatments because light intensity is less and MMHg decomposition is slower. PAR intensity and rates of MMHg decomposition are greatest near the surface and decrease exponentially with increasing depth to 6 m, the extent of the photic zone in Toolik Lake, and where MMHg decomposition is comparable to that in bottles darkened with Al foil.

The rate of MMHg decomposition is correlated positively with PAR intensity at all depths except the surface (Figure 4). For the four lower PAR treatments (i.e., 0.75–6 m depth), the relationship between rate of photodecomposition (K_{decomp} , ng L⁻¹ d⁻¹) and average PAR exposure (PAR, E m⁻² d⁻¹) is described by the regression equation

$$K_{decomp} = -0.009 + 0.009PAR \quad (2)$$

which has an r^2 of 0.99. The y-intercept does not differ significantly from zero ($p = 0.5$). Results from samples incubated at the lake surface (open circle, Figure 4) are not included in eq 2 because photodecomposition is enhanced relative to PAR. Indeed, the measured rate of photochemical MMHg decomposition in these samples is 43% greater than that estimated from eq 2 (dashed line in Figure 4). This suggests that MMHg may be degraded more rapidly at the surface relative to PAR intensity, and may be attributed to an additional influence of ultraviolet light (UV, 280–400 nm).

A recent study has suggested that MMHg photodecomposition is limited largely to the upper 0.5–1 m of surface water (16), consistent with the penetration of UV light in the water column. UV light is attenuated more rapidly with depth than generalized PAR in lacustrine surface waters (17). Measured rates of MMHg decomposition were enhanced relative to PAR at the surface of Toolik Lake, however, they were proportional to PAR intensity at greater depths (Figure 4). This suggests that wavelengths in the PAR spectrum also decompose MMHg, results that are supported by the experiments in Lake 240 (6). The mechanism by which PAR can demethylate MMHg is unknown, but results from our preliminary investigations imply that dissolved organic matter (DOM) is a requisite. Accordingly, and although UV light may enhance MMHg photodecomposition at the very surface of Toolik Lake, photosensitization of DOM by wavelengths in the PAR spectrum appears to be an important factor influencing MMHg photodecomposition in the rest of the photic zone.

Comparison with Lake 240. Photodecomposition of MMHg in Toolik Lake can be compared to that in Lake 240. The slope of eq 2 indicates a photodecomposition ratio of $0.009 \text{ ng MMHg m}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$ for Toolik Lake waters initially spiked to $4.5 \text{ ng MMHg L}^{-1}$. A decomposition ratio of about $0.0018 \text{ ng m}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$ was determined for Lake 240 surface waters amended with MMHg to an initial concentration of 0.9 ng L^{-1} (6). If the kinetics of MMHg photodecomposition were similar between the two lakes, then these ratios should be comparable after normalization for initial MMHg concentration, which has been shown to have a first-order control on decomposition rate (Figure 2, this study; 6). Indeed, a ratio of $0.0018 \text{ ng m}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$ is predicted for Lake 240 based on the MMHg spike concentration used in the Lake 240 experiments (0.9 ng L^{-1}) and the photodecomposition ratio/MMHg concentration for Toolik Lake ($(0.009 \text{ ng m}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}) / (4.5 \text{ ng L}^{-1})$). The excellent agreement between the measured ratio in Lake 240 and that predicted for Lake 240 from the Toolik samples (both are $0.0018 \text{ ng m}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$) suggests that environmental factors other than those influencing PAR intensity and MMHg concentration are negligible in affecting MMHg photodecomposition in natural surface waters, expect possibly in the upper few decimeters where UV light may enhance photochemical degradation (Figure 4). This result is striking given the physicochemical differences between Toolik Lake (dissolved organic carbon (DOC) = $370 \mu\text{M}$, pH = 7.6) and Lake 240 (DOC = $1300 \mu\text{M}$, pH = 6.2; 6), but not unexpected. Sellers and colleagues (6) observed that photodecomposition rates were comparable among several ELA lakes with widely varying water chemistry.

Scaling of MMHg Photodecomposition. Experimental results of this study can be used to estimate the annual MMHg photodecomposition flux in Toolik Lake. If the rate of MMHg photodecomposition were first order with respect to PAR intensity in the majority of the photic zone (Figure 4), then the relationship in eq 1 can be transformed to express the rate of photodecomposition (K_{decomp} , $\text{ng L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) as a combined function of both ambient MMHg concentration (C_{MMHg} , ng L^{-1}) and PAR intensity (PAR , $\text{E m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) according to the equation

$$K_{decomp} = kC_{\text{MMHg}}PAR \quad (3)$$

where k equals $2.60 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ E}^{-1}$. This assumes that the rate constant for MMHg photodecomposition in eq 1 (0.230 d^{-1}), which is based on samples incubated at the surface of Toolik Lake, is, as noted, 43% greater than the rate constant that can be attributed to PAR alone (0.161 d^{-1}). Accordingly, integration of eq 3 for vertical variations of MMHg concentration and PAR intensity can provide a first-order estimate of the areal photodecomposition flux. This was done for Toolik Lake, assuming the average surface intensity ($62 \text{ E m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and extinction coefficient (0.65 m^{-1}) of PAR and mean epilimnetic MMHg concentration (0.051 ng L^{-1}) measured at the time of these experiments was comparable to that throughout the ice-free season. From these variables and eq 3, the estimated photodecomposition flux of MMHg in Toolik Lake is about $1.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, a flux limited to a 100-d period. This flux is enhanced less than 7% if a photodecomposition rate constant of 0.230 d^{-1} is used for the uppermost 30 cm of the water column in Toolik.

The significance of photodecomposition to the cycling of MMHg in Toolik Lake can be placed in a broader context by comparison to the sediment-water flux. In situ sedimentary production and mobilization is the primary source of MMHg in arctic Alaskan lakes, and we have estimated that the diffusional efflux of MMHg from sediments in Toolik Lake is about $1.6 \mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (8). Comparison of these fluxes indicates that, during the ice-free season, photodecomposition can account for about 80% of the MMHg mobilized

annually from sediments in Toolik Lake. Moreover, if gaseous elemental Hg (Hg^0) were a major product of MMHg photodecomposition (18), then this reaction could contribute to the evasion of Hg^0 from Toolik Lake ($3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$; 7). If this were the case, then sedimentary production, mobilization, and photodecomposition of MMHg could serve as an important natural mechanism of mercury detoxification in lakes.

Photodecomposition is an important sink for MMHg in Toolik Lake, and by extension, other oligotrophic lakes in the Arctic. The magnitude of MMHg photodecomposition in Toolik Lake suggests that sunlight-mediated demethylation reactions may compete with bioaccumulation for MMHg and thereby inhibit its uptake into aquatic food webs. Accordingly, a decline in photodecomposition could enhance MMHg bioaccumulation. This is of particular significance in the Arctic where increases in primary production as well as allochthonous inputs of photoactive DOM may accompany continued warming in the Arctic (19, 20), and these would attenuate the photon flux and photodecomposition of MMHg in the water column. However, the effect of increased MMHg bioavailability on bioaccumulation at higher trophic levels may be ameliorated by dilution of MMHg in greater planktonic biomass (21).

This study has shown that the rate of photodecomposition is first order with respect to both MMHg concentration and PAR intensity, largely supporting the results of an earlier report for a temperate lake (6). However, compared to the study of MMHg production in aquatic systems, there is a paucity of information concerning its decomposition. Thus, and especially given the estimated biogeochemical significance of this process to arctic lakes, there is a need for more comprehensive and detailed examinations of the mechanisms and factors affecting MMHg photodecomposition in surface waters. Our ongoing and future research is examining the roles of MMHg complexation, quantity and quality of dissolved organic matter, and light wavelength on MMHg photodecomposition in arctic lakes, as well as the Hg species produced.

Acknowledgments

Prentiss Balcom assisted with sample preparation. We are grateful to Jani Benoit, Carl Lamborg, and three anonymous reviewers for providing helpful comments on earlier versions of the manuscript. This study was supported by grants from the NSF-Office of Polar Programs (9908895 and 0425562), a STAR graduate fellowship from the U.S. EPA (U91591801), and the Postdoctoral Scholar Program at the Woods Hole Oceanographic Institution, with funding provided by the Doherty Foundation. The research described in this article does not necessarily reflect the views of the U.S. EPA, and no official endorsement should be inferred.

Literature Cited

- Mason, R. P.; Reinfelder, J. R.; Morel, F. M. M. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1835–1845.
- Watras, C. J.; Bloom, N. S. Mercury and methylmercury in individual zooplankton: Implications for bioaccumulation. *Limnol. Oceanogr.* **1992**, *37*, 1313–1318.
- Wiener, J. G.; Krabbenhoft, D. P.; Heinz, G. H.; Scheuhammer, A. M. Ecotoxicology of mercury. In *Handbook of Ecotoxicology*; Hoffman, D. J., Rattner, B. A., Burton, G. A., Jr., Cairns, J., Jr., Eds.; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, 2003; pp 409–463.
- Matilainen, T.; Verta, M. Mercury methylation and demethylation in aerobic surface waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1995**, *52*, 1597–1608.
- Schaefer, J. K.; Yagi, J.; Reinfelder, J. R.; Cardona, T.; Ellickson, K. M.; Tel-Or, S.; Barkay, T. Role of the bacterial organomercuric lyase (MerB) in controlling methylmercury accumulation in mercury-contaminated natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4304–4311.

- (6) Sellers, P.; Kelly, C. A.; Rudd, J. W. M.; MacHutchon, A. R. Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature* **1996**, *380*, 694–697.
- (7) Tseng, C.-M.; Lamborg, C. H.; Fitzgerald, W. F.; Engstrom, D. R. Cycling of dissolved elemental mercury in arctic Alaskan lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 1173–1184.
- (8) Hammerschmidt, C. R.; Fitzgerald, W. F.; Lamborg, C. H.; Balcom, P. H.; Tseng, C.-M. Biogeochemical cycling of methylmercury in lakes and tundra watersheds of arctic Alaska. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1204–1211.
- (9) Miller, M. C.; Hater, G. R.; Spatt, P.; Westlake, P.; Yeakel, P. Primary production and its control in Toolik Lake, Alaska. *Arch. Hydrobiol.* **1986**, *74*, 97–134.
- (10) Arctic Long-Term Ecological Research site. National Science Foundation: Arlington, VA, 2005. <http://ecosystems.mbl.edu/arc/>. Website accessed Jan. 17, 2005.
- (11) Gill, G. A.; Fitzgerald, W. F. Mercury sampling of open ocean waters at the picomolar level. *Deep Sea Res.* **1985**, *32*, 287–297.
- (12) Amyot, M.; Mierle, G.; Lean, D. R. S.; McQueen, D. J. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2366–2371.
- (13) Bloom, N. S. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography, with cold vapour atomic fluorescence detection. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1989**, *46*, 1131–1140.
- (14) Tseng, C.-M.; Hammerschmidt, C. R.; Fitzgerald, W. F. Determination of methylmercury in environmental matrixes by on-line flow injection and atomic fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 7131–7136.
- (15) Gill, G. A.; Fitzgerald, W. F. Picomolar mercury measurements in seawater and other materials using stannous chloride and two-stage amalgamation with gas-phase detection. *Mar. Chem.* **1987**, *20*, 227–243.
- (16) Krabbenhoft, D. P.; Olson, M. L.; DeWild, J. F.; Clow, D. W.; Striegl, R. G.; Dornblaser, M. M.; van Metre, P. Mercury loading and methylmercury production and cycling in high-altitude lakes from the western United States. *Water Air Soil Pollut. Focus* **2002**, *2*, 233–249.
- (17) Morris, D. P.; Zagarese, H.; Williamson, C. E.; Balseiro, E. G.; Hargreaves, B. R.; Modenutti, B.; Moeller, R.; Queimalinos, C. The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. *Limnol. Oceanogr.* **1995**, *40*, 1381–1391.
- (18) Chen, J.; Pehkonen, S. O.; Lin, C.-J. Degradation of monomethylmercury chloride by hydroxyl radicals in simulated natural waters. *Water Res.* **2003**, *37*, 2496–2504.
- (19) Rouse, W. R.; Douglas, M. V.; Hecky, R. E.; Hershey, A. E.; Kling, G. W.; Lesack, L.; Marsh, P.; McDonald, M.; Nicholson, B. J.; Roulet, N. T.; Smol, J. P. Effects of climate change on the freshwaters of arctic and subarctic North America. *Hydrol. Proc.* **1997**, *11*, 873–902.
- (20) Hobbie, J. E.; Peterson, B. J.; Bettez, N.; Deegan, L.; O'Brien, W. J.; Kling, G. W.; Kipphut, G. W.; Bowden, W. B.; Hershey, A. E. Impact of global change on the biogeochemistry and ecology of an arctic freshwater system. *Polar Res.* **1999**, *18*, 207–214.
- (21) Pickhardt, P. C.; Folt, C. L.; Chen, C. Y.; Klaue, B.; Blum, J. D. Algal blooms reduce the uptake of toxic methylmercury in freshwater food webs. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 4419–4423.

Received for review July 8, 2005. Revised manuscript received October 31, 2005. Accepted December 8, 2005.

ES0513234