

# Mercurio en aguas del sureste de España: posibles fuentes de contaminación

*Mercury in Waters from South-eastern Spain: Possible Sources of Pollution*

CABRERA-VIQUE C<sup>1\*</sup>, RUIZ-LÓPEZ MD<sup>1</sup>, JAVIER F<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Nutrición y Bromatología, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada,  
E-18012 Granada, España.

<sup>2</sup> Departamento de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada,  
E-18012 Granada, España.

Correo electrónico: [carmenc@ugr.es](mailto:carmenc@ugr.es)

## RESUMEN

Se determinaron los niveles de mercurio en aguas potables, aguas de riego y aguas residuales de distintos lugares de la provincia de Granada (sureste de España). Se analizaron un total de 74 muestras mediante espectrometría de absorción atómica de vapor frío, y se verificaron la sensibilidad, la exactitud y la precisión del método. No se detectó mercurio en las muestras de agua potable, pero los valores detectados en el agua de riego oscilaron entre valores indetectables y 0,12 µg/l. Aunque estos valores no son motivo de alarma general, algunos puntos de muestreo presentaron signos evidentes de contaminación. Sin embargo, no se pudo identificar con certeza el origen de dicha contaminación. Dado que la concentración de base de mercurio en la tierra es, por lo general, bastante baja, los valores superiores registrados parecen ser atribuibles a la actividad antropogénica (uso intensivo de productos fitosanitarios, residuos industriales y urbanos, etc.) Los niveles de mercurio en aguas residuales fueron ligeramente más elevados, entre 2,83 y 3,95 µg/l, lo que indica que es necesario vigilar y controlar de manera periódica dicho nivel de contaminación.

PALABRAS CLAVE: Mercurio. Agua potable. Agua de riego. Agua residual. Espectrometría de absorción atómica de vapor frío.

## ABSTRACT

*We determined Hg levels in drinking, irrigation and waste waters from different locations in the province of Granada (South-east Spain). A total of 74 samples were analysed using cold-vapour atomic-absorption spectrometry, and the sensitivity, accuracy and precision of the method were verified. Hg was not detected in drinking water samples but values in irrigation water were found to range from undetectable to 0.12 µg/l. Although these values do not give cause for general alarm, some sampling points showed clear evidence of contamination. However, the origins of such could not be identified with any certainty. In the light of the fact that background Hg levels in soil are in general fairly low, the higher values recorded seem to be attributable to anthropogenic activity (extensive use of phytosanitary products, urban and industrial waste,...). Hg levels in wastewater were somewhat higher, ranging from 2.83 to 3.95 µg/l, indicating that such a degree of contamination requires surveillance and periodic controls.*

KEY WORDS: Mercury. Drinking water. Irrigation water. Wastewater. Cold-vapour atomic-absorption spectrometry.

Fecha de recepción: 26-10-06

Fecha aceptación: 08-12-06

## INTRODUCCIÓN

El mercurio es uno de los elementos menos abundantes pero más tóxicos de la corteza terrestre. Está presente en la pizarra, el granito,

## INTRODUCTION

Mercury is one of the least abundant but most toxic elements in the earth's crust. It is present in shale, granite, limestone, sandstone, and other

la caliza, la arenisca y otras rocas, además de en distintos minerales<sup>1</sup>. Tanto el contenido de mercurio presente en las emisiones volcánicas como la desgasificación de cristal, las precipitaciones de la atmósfera o la tierra mineral de la superficie y los desechos orgánicos, junto con las actividades antropogénicas, aumentan el nivel de mercurio en el entorno<sup>2</sup>. La contaminación por mercurio se ha extendido a causa del gran número de aplicaciones agrícolas e industriales. La tecnología moderna ha empleado este material y sus componentes ampliamente, tanto por sus propiedades fisicoquímicas como microbicidas. Por esto, el mercurio y sus componentes se han utilizado en la industria, en su forma inorgánica, como catalizadores en la síntesis de componentes industriales importantes (p. ej., acetaldehído, cloruro de vinilo) y, en su forma metálica, como electrodos para la fabricación de NaOH y cloro a partir de NaCl. De forma similar, también se utiliza para la recuperación de metales a partir de minerales mediante amalgamación y como componente de termómetros y aparatos eléctricos. Los componentes del mercurio también están presentes en fungicidas y se utilizan en la fabricación de papel y pasta para evitar la formación de limo, y como revestimiento anti-moho y antiincrustante en pinturas<sup>2,3</sup>. También está presente en pequeñas cantidades en el crudo y el carbón, y se libera al ambiente durante la combustión<sup>3</sup>. Por tanto, es inevitable que estos usos generalizados del mercurio hayan dado lugar a una grave contaminación ambiental.

El mercurio es actualmente un componente “casi normal”, en concentraciones residuales, del agua, la tierra, las plantas, los animales e incluso del cuerpo humano. Sin embargo, la ingesta continua de mercurio durante largos períodos de tiempo puede provocar la acumulación de concentraciones lo suficientemente elevadas como para tener graves efectos tóxicos<sup>3</sup>. Los factores de la bioacumulación de mercurio en las lombrices de tierra son por lo general <1; sin embargo, se han dado casos de acumulación de hasta  $\sim 10^4$ .

El agua del ecosistema es vulnerable a la contaminación por mercurio y puede pasar directamente a la cadena alimentaria<sup>3</sup>. Los niveles de mercurio encontrados en lagos, ríos y arroyos no superan normalmente los  $0,1 \mu\text{g/l}$ , pero en áreas cercanas a concentraciones de fuentes minerales de mercurio naturales el nivel se puede elevar hasta superar los  $80 \mu\text{g/l}$ <sup>5,6</sup>. Además, es posible

rocks and a variety of minerals<sup>1</sup>. The mercury content present in such sources as volcanic discharge, crystal degassing, the atmosphere rainfall, surface mineral soil and organic litter, together with anthropogenic activities, all add mercury to the environment<sup>2</sup>. Mercury contamination has become widespread as a result of many industrial and agricultural applications. Modern technology has relied upon this metal and its compounds extensively, both for their physicochemical as well as microbiocidal properties. Thus, mercury or its compounds have been used in industry as catalysts in their inorganic form in the synthesis of important industrial compounds (e.g., acetaldehyde, vinyl chloride) and in their metal form as electrodes in the manufacture of NaOH and chlorine from NaCl. Similarly, it is used in the recovery of metals from ores through amalgamation and as components of thermometers and electrical apparatus. Mercurials are to be found in fungicides and are used as anti-sliming agents in the paper and pulp industries and as mildew-proofing and anti-fouling agents in paints<sup>2,3</sup>. Present in trace quantities in crude oil and coal, it is also released into the environment during combustion<sup>3</sup>. Therefore, it is inevitable that these widespread uses of mercury have resulted in serious environmental pollution.

Mercury is at present, an “almost normal” component in trace concentrations in water, soil, plants, animals, and even in the human body. Nevertheless, the continuous ingestion of mercury over long periods of time can result in the build up of concentrations that are high enough to produce serious toxic effects<sup>3</sup>. Mercury bioaccumulation factors in earthworms are usually <1; however, factors of up to  $\sim 10$  have been reported<sup>4</sup>.

Water in the ecosystem is vulnerable to Hg pollution and may pass directly into the food chain<sup>3</sup>. Mercury levels found in lakes, rivers and streams does not normally exceed  $0.1 \mu\text{g/l}$ , but in areas close to natural mercurial mineral sources concentrations may rise to over  $80 \mu\text{g/l}$ <sup>5,6</sup>. Additionally, Hg contamination in water may be encountered at higher levels due to contamination from untreated urban and industrial wastes, wastewater drainage into the subsoil, the use of excessive quantities of fertilizers or pesticides and other agricultural practices. However, there has been a decrease in this type of contamination in recent years. Local climate and topography, geology and hydrology also have an influence

encontrar niveles superiores de contaminación por mercurio en el agua debido a la contaminación procedente de los residuos industriales y urbanos sin tratar, el drenaje de aguas residuales al subsuelo, el uso de cantidades excesivas de fertilizantes o pesticidas y otras prácticas agrícolas. Sin embargo, este tipo de contaminación se ha reducido en los últimos años. El clima local, la topografía, la geología y la hidrología también han influido en los niveles de mercurio detectables en las aguas superficiales<sup>3</sup>. La contaminación de las aguas de alta mar y superficiales se refleja de forma invariable en los elevados niveles de los sedimentos marinos y, por lo tanto, del alimento marino.

Por tanto, para determinar la cantidad de mercurio en aguas potables y superficiales es necesario utilizar técnicas analíticas muy sensibles. Las mejoras notables en las técnicas analíticas durante los últimos 10 años han aumentado la fiabilidad de los datos de manera significativa. Para determinar los niveles de mercurio en el agua se han utilizado técnicas como la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente<sup>7,8,9</sup>, la espectrometría de fluorescencia atómica<sup>10,11</sup>, la cromatografía líquida de alto rendimiento de fase inversa<sup>12</sup>, la voltimetría de redisolución anódica y la voltimetría adsorptiva de redisolución catódica<sup>13</sup>. También se recomienda el uso de la espectrometría de absorción atómica de vapor frío (CV-AAS) para el análisis de este elemento en muestras de agua, debido a su sensibilidad, versatilidad, velocidad y especificidad<sup>6,14,15,16,17</sup>.

En este estudio se ha determinado el nivel de contaminación por mercurio en aguas residuales, aguas de riego y agua potable en distintos puntos de muestreo de la provincia de Granada (sureste de España) mediante la técnica analítica CV-AAS. También se ha tratado la posible influencia de la composición de la tierra local y los posibles orígenes de contaminación, así como cualquier posible riesgo para la salud humana.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### *Muestras*

El muestreo fue realizado personal con la formación adecuada utilizando guantes largos y siguiendo de manera estricta los protocolos de muestreo de metal. Las muestras de agua pota-

on the levels of detectable Hg in surface water<sup>3</sup>. Contamination of surface and offshore water is invariably reflected by high levels in marine sediments, and consequently in marine foodstuffs.

Highly sensitive analytical techniques are thus necessary to determine Hg in surface and drinking waters. Due to remarkable improvements in analytical techniques during the last 10 years, the reliability of data has improved significantly. Inductively coupled plasma mass spectrometry<sup>7,8,9</sup>, atomic fluorescence spectrometry<sup>10,11</sup>, reverse-phase high performance liquid chromatography<sup>12</sup>, anodic stripping voltammetry and adsorptive cathodic stripping voltammetry<sup>13</sup> have all been used to determine Hg levels in water. Similarly, cold-vapour atomic-absorption spectrometry (CV-AAS) for the analysis of this element in water samples has been widely recommended, due to its sensitivity, versatility, speed and specificity<sup>6,14,15,16,17</sup>.

In this study we have determined the degree of Hg contamination in drinking, irrigation and wastewaters at different sampling points in the province of Granada (South-east Spain), using CV-AAS as analytical technique. The potential influence of local soil composition and possible sources of contamination, as well as any possible risks to human health have also been discussed.

## MATERIAL AND METHODS

### *Samples*

Sampling was conducted by trained personnel wearing long-armed gloves and following strict trace-metal sampling protocols. Samples of drinking water were collected at water supply networks at intervals of six months over a period of two years. Samples of irrigation water were taken from surface water in irrigation canals and ditches during the summer, on the assumption that the risk of contamination was greatest during this season. Wastewater was sampled from the drainage ditches of industries in the study area. The geographical location of the study area and sampling points are shown in figure 1. Samples for analysis were taken in clean Teflon bottles (500 ml) and immediately acidified by the addition of 2 ml of HNO<sub>3</sub> per 100 ml of sample (1.3% acidity).

ble se tomaron las de redes de abastecimiento de agua a intervalos de seis meses durante un período de dos años. Las muestras de agua de riego se tomaron de las aguas superficiales de canales de riego y acequias durante el verano, ya que se supone que el riesgo de contaminación es mayor durante esta estación. Las muestras de aguas residuales se tomaron de los canales de desagüe de las industrias situadas en el área de estudio. En la figura 1 se muestra la localización geográfica del área de estudio y los puntos de muestreo. Las muestras para el análisis se tomaron en botellas de Teflón limpias (500 ml) y se acidificaron inmediatamente con 2 ml de  $\text{HNO}_3$  por cada 100 ml de muestra (acidez del 1,3%).

**FIGURA 1.** Localización geográfica del área de estudio y los puntos de muestreo.  
**FIGURE 1.** Geographical location of the study area and sampling points.



#### *Métodos analíticos e instrumental*

Para la detección de mercurio se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 1100B con un sistema de generación de hidruros MHS-10 Perkin-Elmer. Para aislar la línea de mercurio de 253,6 nm se seleccionó un ancho de banda espectral de 0,7 nm. Se tomó una alícuota de 10 ml a la que se añadieron unas gotas de  $\text{KMnO}_4$  (Merck) al 5% antes de la

#### *Analytical methods and instrumentation*

A Perkin-Elmer model 1100B atomic-absorption spectrometer equipped with a Perkin-Elmer MHS-10 hydride generation system was used for mercury detection. A spectral bandwidth of 0.7 nm was selected to isolate the 253.6 nm mercury line. A 10 ml aliquot was taken, to which a few drops of 5%  $\text{KMnO}_4$  (Merck) were added before measuring. The reductant used was 3%  $\text{NaBH}_4$

medición. El agente reductor utilizado es  $\text{NaBH}_4$  (Merck) al 3% en NaOH (Merck) al 1%. El vapor de mercurio se trasladó al detector mediante argón (99,9998). Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

Todos los reactivos eran de grado reactivo analítico o de una pureza superior. El agua desionizada bidestilada se obtuvo con un sistema Milli-Q (Millipore). Para eliminar la absorbancia causada por los detergentes y las muestras, después de cada uso se lavaron todos los recipientes de muestras de polietileno y cristal con agua corriente, se introdujeron en una solución de 6N  $\text{HNO}_3$  (durante al menos una noche) y se aclararon varias veces en agua desionizada bidestilada.

#### *Calibración y características analíticas*

Todos los días se prepararon soluciones de trabajo a partir de una solución de mercurio estándar de  $1,00 \pm 0,002$  g (Titrisol, Merck). Se evaluaron las características analíticas de los métodos propuestos según su límite de detección, sensibilidad, exactitud y precisión. Se calculó el límite de detección, definido como la concentración de mercurio correspondiente a tres veces la desviación estándar del modelo<sup>18</sup>, y la concentración característica, definida como la concentración del elemento que produjo una absorbancia de 0,0044. Se comprobó la exactitud del método con ensayos de recuperación para tres determinaciones en cinco muestras distintas<sup>19</sup>. Se comprobó la precisión del método con seis determinaciones en cinco muestras distintas elegidas arbitrariamente<sup>20</sup>. Se utilizó el método de adición estándar con cinco muestras distintas elegidas arbitrariamente. La comparación de las pendientes de los gráficos de calibración de adición estándar y acuosa mostró que los valores eran muy similares, con ausencia de efectos matriz (valores de las pendientes próximos a 1). La similitud de las pendientes se comprobó mediante la prueba *t*-Student<sup>21</sup>. En la tabla 1 se muestra el resumen de los resultados. El rendimiento del método se siguió controlando con material de referencia certificado proporcionado por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de EE. UU. (NIST, National Institute of Standards and Technology) tras sucesivas disoluciones (tabla 2). La prueba *t* para muestras pareadas mostró buena concord-

(Merck) in 1% NaOH (Merck). Hg vapour was carried to the detector by argon (99.9998). All determinations were made in triplicate.

All reagents were of analytical reagent grade or higher purity. Doubly-distilled deionised water was obtained using a Milli-Q system (Millipore). To eliminate absorbance due to detergents and samples, all glassware and polyethylene sample containers were washed with tap water after each use, soaked in 6N  $\text{HNO}_3$  solution (at least overnight) and rinsed several times in doubly-distilled deionised water.

#### *Calibration and analytical characteristics*

Standard working solutions were prepared every day from a standard mercury solution of  $1.00 \pm 0.002$  g (Titrisol, Merck). We evaluated the analytical characteristics of the proposed method in terms of detection limit, sensitivity, accuracy and precision. We calculated the detection limit, defined as the Hg concentration corresponding to three times the standard deviation of the blank<sup>18</sup>, and the characteristic concentration, defined as the concentration of the element that produced 0.0044 absorbance. The accuracy of the method was tested with recovery assays for three determinations in five different samples<sup>19</sup>. The precision of the method was tested with six determinations in five different and arbitrarily chosen samples<sup>20</sup>. The standard-addition method was used for five different and arbitrarily chosen samples. A comparison of the slopes of aqueous and standard-addition calibration graphs showed that the values were very similar, with an absence of matrix effects (slope ratios approaching 1). Student's *t*-test was applied to check the similarity of slopes<sup>21</sup>. The results are summarized in table 1. The performance of the method was further monitored with a certified reference material provided by the National Institute of Standards and Technology (NIST), after successive dilutions (table 2). The paired *t*-test showed good agreement (level of significance  $P = 0.05$ ) between the certified values and our results. Statistical analysis was done with Statgraphic statistical software 6.0 package (STSG, Inc., Rockville, MD, 1991).

ancia (nivel de significación  $P = 0,05$ ) entre los valores certificados y nuestros resultados. El análisis estadístico se realizó con el paquete de software estadístico Statgraphic 6.0 (STSG Inc., Rockville, MD (EE. UU.), 1991).

**TABLA 1.** Características analíticas para la determinación del mercurio total en agua mediante CV-AAS  
**TABLE 1.** Analytical characteristics for the determination of total mercury in water by CV-AAS

Límite de detección <sup>a</sup> ( $\mu\text{g/l}$ ) <i>Detection limit<sup>a</sup> (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	Concentración característica ( $\mu\text{g/l}$ ) <i>Characteristic concentration (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	Exactitud (recuperación, %) <sup>b</sup> <i>Accuracy (recovery, %)<sup>b</sup></i>	Precisión (DER, %) <i>Precision (RSD, %)</i>	Relación entre pendientes de muestra y blanco <i>Blank-to-sample slope ratio</i>
0,072	0,59	98,99 $\pm$ 0,75	2,1 <sup>c</sup> 2,5 <sup>d</sup>	0,999-1,001

<sup>a</sup> Nivel de confianza del 99,9%.

<sup>b</sup> Valor medio de las tres determinaciones en 5 muestras distintas.

<sup>c</sup> Desviación estándar relativa (%) para seis determinaciones de réplicas en cada una de las cinco muestras distintas.

<sup>d</sup> Desviación estándar relativa (%) para seis determinaciones de réplicas (intradía) en cada una de las cinco muestras distintas.

<sup>a</sup> Confidence level of 99.9%.

<sup>b</sup> Mean value of three determinations in 5 different samples.

<sup>c</sup> Relative standard deviation (%) for six replicate determinations in each of five different samples.

<sup>d</sup> Relative standard deviation (%) for six replicate determinations (interday) in each of five samples.

**TABLA 2.** Exactitud y precisión del método analítico frente al material de referencia estándar  
**TABLE 2.** Accuracy and precision of the analytical method against a standard reference material

Material de referencia <i>Reference material</i>	Valor certificado (media $\pm$ D.E.) <i>Certified value (mean<math>\pm</math>SD)</i>	Valor determinado (media $\pm$ D.E.) <sup>a</sup> <i>Determined value (mean<math>\pm</math>SD)<sup>a</sup></i>	Exactitud (%) <i>Accuracy (%)</i>	Precisión DER (%) <sup>b</sup> <i>Precision RSD (%)<sup>b</sup></i>
SRM 1641d (NIST) <sup>c</sup> Mercurio en agua <sup>d</sup> SRM 1641d (NIST) <sup>c</sup> Mercury in water <sup>d</sup>	1,590 $\pm$ 0,018 mg/l	1,585 $\pm$ 0,020 mg/l	99,68	1,26

<sup>a</sup> Media  $\pm$  D.E. con un intervalo de confianza de 95% sobre la media (n=10).

<sup>b</sup> D.E. relativa (%).

<sup>c</sup> NIST (National Institute of Standards and Technology, Instituto Nacional de Estándares y Tecnología), División de química analítica, EE. UU.

<sup>d</sup> Acidificado al 2% (v/v) con ácido nítrico.

<sup>a</sup> Mean  $\pm$  S.D. at 95% CI interval about the mean (n=10).

<sup>b</sup> Relative S.D. (%).

<sup>c</sup> NIST, National Institute of Standards and Technology, Analytical Chemistry Division, USA.

<sup>d</sup> Acidified to 2% (v/v) nitric acid.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método analítico descrito permitió la determinación directa del contenido de mercurio total en las muestras de aguas residuales, aguas de riego y agua potable. Por tanto, nuestro método puede resultar útil para la evaluación de la calidad de las aguas superficiales y el impacto ambiental del mercurio. Los parámetros de calidad del método (precisión, exactitud, sensibilidad, límite de detección y selectividad) concuerdan con los datos

## RESULTS AND DISCUSSION

The analytical method described makes the direct determination of total Hg content in samples of drinking, irrigation and wastewater possible. Our method can thus be useful for evaluating the quality of surface waters and the environmental impact of mercury. The quality parameters of the method (precision, accuracy, sensitivity, detection limit and selectivity) are consistent with data published by other authors, and are

publicados por otros autores, y son adecuados para el intervalo de concentraciones de mercurio encontradas en las muestras<sup>22</sup>. La distribución mediante el método de adición estándar facilitó el proceso considerablemente. Además, el método es rápido y se puede utilizar en análisis rutinarios para controlar la calidad de las aguas superficiales y en estimaciones de la ingesta alimenticia de este elemento. Es importante tener en cuenta que, debido a las concentraciones de mercurio extremadamente reducidas de las muestras de agua, es necesario diseñar cuidadosamente el protocolo de medición (muestreo y análisis). Los resultados de varios estudios anteriores se deben tratar con extrema precaución, debido a posibles errores en los datos analíticos derivados de la contaminación de las muestras.

Se analizaron un total de 52 muestras de agua potable, 12 muestras de aguas de riego y 10 de aguas residuales (cf. tabla 3). No se pudo detectar mercurio en ninguna de las muestras de agua potable; estas cifras están por debajo del límite máximo de 1,0 µg/l fijado por el gobierno español<sup>23</sup> conforme a las regulaciones europeas<sup>24</sup>.

appropriate for the range of Hg concentrations encountered in the samples<sup>22</sup>. Dispensing with the standard-addition method facilitated the process considerably. Moreover, the method is rapid, and can be used in routine analyses for the quality control of surface water and in estimates of the dietary intake of this element. It is important to note that because of extremely low mercury concentrations in water samples, the measurement (sampling and analysis) protocol must be carefully designed. The results from a number of studies in the past should be treated with great caution due to possible errors in analytical data arising from sample contamination.

We analysed a total of 52 samples of drinking water, 12 samples of irrigation water and 10 wastewaters (c.f. table 3). Mercury could not be detected in any of the drinking water samples; these figures were below the maximum limit of 1.0 µg/l established by the Spanish government<sup>23</sup> in accordance with the European regulations<sup>24</sup>, and the recommendations made by (falta este dato)<sup>25</sup>.

**TABLA 3.** Concentraciones de mercurio en aguas del sureste de España (provincia de Granada).  
**TABLE 3.** Concentrations of mercury in waters from south-eastern Spain (province of Granada).

Muestra Sample	Origen Source	n	Concentración de mercurio (µg/l) Hg concentration (µg/l)		
			media <sup>a</sup> ± D.E. mean <sup>a</sup> ± S.D.	intervalo range	95% MDS 95% L.S.D. intervalo p/ media interval for mean
Agua potable Drinking water	Red de suministro de agua Water supply network	52	n.d. <sup>b</sup>	n.d.	n.d.
Agua de riego Irrigation water	Canales de riego y acequias Irrigation canals and ditches	12	0,08±0,04	n.d.-0,12	0,05-0,11
Agua residual Wastewater	Canal de desagüe Drainage ditches	10	3,50±0,60	2,83-3,95	2,95-3,90

<sup>a</sup> p < 0,01

<sup>b</sup> no detectable

<sup>a</sup> p < 0.01

<sup>b</sup> not detectable

Los niveles de mercurio en el agua de riego oscilaron entre niveles indetectables y  $0,12 \mu\text{g/l}$ , lo que refleja la gran variación entre puntos de muestreo (tabla 3). Los valores obtenidos fueron similares o superiores a los encontrados en la literatura (tabla 4). Rincón *et al.* (1986)<sup>26</sup> señalaron una concentración media de mercurio en el río Guadalquivir (suroeste de España) inferior a  $0,2 \mu\text{g/L}$ , en un área predominantemente no industrializada. Los valores más elevados del presente estudio se encontraron en las aguas de riego de los municipios de Diezma ( $0,07\text{-}0,10 \mu\text{l}$ ), Albuñuelas ( $0,05\text{-}0,11 \mu\text{g/l}$ ) y Las Gabias ( $0,08\text{-}0,12 \mu\text{g/l}$ ) (cf. figura 1). La contaminación por mercurio en la tierra no parece estar asociada a la presencia de mercurio en las aguas de riego de las que se tomaron muestras en estas tres áreas. En general, el mercurio se encuentra inmóvil en la tierra, siendo adsorbido por las fracciones orgánicas y/o minerales, y permaneciendo en solución únicamente una pequeña fracción. De acuerdo con el pH de la tierra, aparece como  $\text{HgCl}_2$  en medio ácido o como  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  en entornos alcalinos, siendo éste último el caso de las muestras de tierra tomadas de las tres áreas del presente estudio, caracterizadas por un predominio de regosoles y cambisoles asociados a fluvisoles, leptosoles y luvisoles, y un elevado contenido de carbonatos<sup>27,28</sup>. Las cantidades de mercurio en el agua en contacto con estos tipos de tierra no parecen ser muy significativas. En 1999, el gobierno regional andaluz<sup>29</sup> (Junta de Andalucía) fijó los valores límite del mercurio en la tierra, y publicó unas directrices relativas a las medidas a adoptar en aquellas circunstancias en las que se excedan estos valores (tabla 5). De acuerdo con un estudio realizado por la Junta de Andalucía (2004)<sup>30</sup>, las tierras de Diezma, Albuñuelas y Las Gabias presentaron valores de mercurio inferiores a  $1 \text{ mg/kg}$ , que se corresponden con un nivel de contaminación 1 (tabla 5), y no se recomendaron ni investigación ni control inmediatos. La composición geológica del terreno de las tres áreas era principalmente limo, marga, yeso y caliza en Las Gabias, caliza y dolomita en Diezma, y dolomita y mármol en el área de Albuñuelas<sup>27,28</sup>. Varios autores han informado de que la concentración de base de mercurio en estos tipos de formaciones geológicas varía entre  $0,02$  y  $0,18 \text{ mg/kg}$ <sup>31,32,33</sup>, a pesar del gran potencial de actividad minera de extracción de cinabrio en Andalucía (hay este tipo de minas

Mercury levels in irrigation water ranged from undetectable to  $0.12 \mu\text{g/l}$ , reflecting the wide variation between sampling points (table 3). Our values were similar to or above those found in literature (table 4). Rincón *et al.* (1986)<sup>26</sup> indicated a mean Hg concentration in the river Guadalquivir (South-west Spain) of less than  $0.2 \mu\text{g/L}$  in a predominately-unindustrialized area. The highest values in our study were found in irrigation waters in the municipalities of Diezma ( $0.07\text{-}0.10 \mu\text{l}$ ), Albuñuelas ( $0.05\text{-}0.11 \mu\text{g/l}$ ) and Las Gabias ( $0.08\text{-}0.12 \mu\text{g/l}$ ) (cf. figure 1). Hg contamination in soil did not seem to be associated with the presence of mercury in the irrigation waters sampled in these three areas. In general, mercury is immobilised in soil, being adsorbed onto the mineral and/or organic fractions, with only a small fraction remaining in solution. According to the pH of the soil, it appears as  $\text{HgCl}_2$  in acid media or as  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  in alkaline environments; the latter, being the case in soil samples taken from the three areas in this study, which are characterised by a predominance of regosols and cambisols associated with fluvisols, leptosols and luvisols and a high carbonate content<sup>27,28</sup>. The quantities of mercury up-take in water coming into contact with these types of soil do not appear to be very significant. In 1999 the Andalusian regional government<sup>29</sup> (Junta de Andalucía, 1999) established threshold values for mercury in the soil and issued guidelines for action to be taken in circumstances where these values were exceeded (table 5). According to a study conducted by the Junta de Andalucía (2004)<sup>30</sup> the soils at Diezma, Albuñuelas and Las Gabias presented Hg values of less than  $1 \text{ mg/kg}$ , corresponding to contamination level 1 (table 5), and no immediate research and control was recommended. The geological make up of the terrain in the three areas consisted of mainly silts, marls, gypsum and limestone in Las Gabias, limestones and dolomites in Diezma, and dolomites and marble in the Albuñuelas area<sup>27,28</sup>. Several authors have reported that the Hg background levels in these types of geological formations vary between  $0.02\text{-}0.18 \text{ mg/kg}$ <sup>31,32,33</sup>. Despite the major potential for cinnabar mining activity in Andalusia – such mines exist in area under study, in the Sierra de Baza, Sierra Arana and Sierra Nevada. However, none of these mines are currently being exploited Figure 1 shows that mercury content in these soils is lower in



en el área del presente estudio, en la Sierra de Baza, Sierra Arana y Sierra Nevada). No obstante, ninguna de estas minas se está explotando en la actualidad. La figura 1 muestra que el contenido de mercurio de estas tierras es bajo, en comparación con el nivel detectado en otras regiones de España como, por ejemplo, el País Vasco o la Comunidad de Madrid. Esto puede ser atribuible a las características geoquímicas de la tierra. En lo que respecta a la composición química del agua, el acuífero de Diezma (que tiene su origen en Sierra Arana) y el de Albuñuelas contienen cantidades elevadas de sulfatos y bicarbonato cálcico. El acuífero de Las Gabias es rico en minerales detríticos, entre los que se incluyen sulfato cálcico, nitratos y nitritos<sup>34</sup>. Vaidya *et al.* (2000)<sup>1</sup> observaron que la presencia de mercurio en el agua se relacionaba positivamente con el contenido de hierro y aluminio, la materia orgánica total y el nitrógeno total y, a la inversa, con el pH y el sulfato.

comparison with that found in other Spanish regions, such as the Basque Country or the Madrid region. This may be attributable to the geochemical characteristics of the soil. As far as the chemical composition of the water is concerned, the aquifer in Diezma (originating from the Sierra Arana) and Albuñuelas contain high quantities of calcium bicarbonate and sulphates. The aquifer in Las Gabias is rich in detrital minerals including large quantities of calcium sulphate, nitrates and nitrites<sup>34</sup>. Vaidya *et al.* (2000)<sup>1</sup> observed that the presence of mercury in the water correlated positively with aluminium and iron content, total organic matter and total nitrogen, and inversely with pH and sulphate.

**TABLA 4.** Contenido total de mercurio en agua según distintos autores.  
**TABLE 4.** Total mercury content in water according to different authors.

Muestra Sample	Origen Origin	Mercurio total (µg/l) Total Hg (µg/l)	Referencias Reference
Agua dulce Freshwater	Sureste de España South-east Spain	n.d.-2,088	Navarro <i>et al.</i> 1993 <sup>6</sup>
Agua subterránea Groundwater	Turquía Turkey	0,01-0,13	Gemici y Oyman, 2003 <sup>39</sup>
Agua de río y lago Lake and river water	Río St. Lawrence (EE. UU.) St. Lawrence river (USA)	0,003-0,019	Thompson-Roberts <i>et al.</i> 1999 <sup>46</sup>
Agua de lago Lake water	EE. UU. USA	0,12	Morrison y Watras, 1999 <sup>47</sup>
Agua de lago Lake water	Nueva Escocia (Canadá) Nova Scotia (Canada)	<L.D. <sup>a</sup> -0,014	Vaidya <i>et al.</i> 2000 <sup>1</sup>
Agua de lago Lake water	Lago Victoria (África Oriental) Lake Victoria (East Africa)	0,0007-0,0058	Campbell <i>et al.</i> 2003 <sup>48</sup>
Agua de lago Lake water	Nueva Escocia (Canadá) Nova Scotia (Canada)	0,0013-0,0038	Vaidya y Howell, 2002 <sup>49</sup>
Agua de lago Lake water	Lago Balaton (Hungria) Lake Balaton (Hungary)	0,00014-0,0065	Nguyen <i>et al.</i> 2005 <sup>50</sup>
Agua potable Potable water	Reino Unido United Kingdom	n.d. <sup>b</sup> -1,2	Allibone <i>et al.</i> 1999 <sup>7</sup>
Agua de río River water	Sureste EE. UU. South-east USA	0,001-0,13	Mastrine <i>et al.</i> 1999 <sup>10</sup>
Agua de río River water	Norte de Sulawesi (Indonesia) North Sulawesi (Indonesia)	0,002-0,025	Ayhuan <i>et al.</i> 2003 <sup>51</sup>
Agua de río <sup>c</sup> River water <sup>c</sup>	Almadén (España) Almadén (Spain)	2,8	Gray <i>et al.</i> 2003 <sup>52</sup>
Agua de río River water	Río Wujiang (China) Wujiang river (China)	0,011-0,329	Feng <i>et al.</i> 2003 <sup>53</sup>
Agua de río River water	Río Nairobi (Kenia) Nairobi river (Kenya)	<L.D. <sup>a</sup>	Budambula y Mwachiro, 2006 <sup>54</sup>
Agua de mar Seawater	Sureste de España South-east Spain	n.d.-0,168	Navarro <i>et al.</i> 1993 <sup>6</sup>
Agua de mar Seawater	Golfo de Trieste (Eslovenia) Gulf of Trieste (Slovenia)	0,0005-0,013	Horvat <i>et al.</i> 1999 <sup>40</sup>
Agua superficial Surface water	Turquía Turkey	0,10-0,99 <sup>c</sup>	Gemici y Oyman, 2003 <sup>39</sup>
Agua superficial Surface water	Ghana Ghana	0,017-2,0	Bonzongo <i>et al.</i> 2003 <sup>55</sup>
Agua superficial Surface water	China China	0,11-3,10 (media=0,74)	Dai <i>et al.</i> 2003 <sup>56</sup>
Agua superficial Surface water	Oregón, EE. UU. Oregon, USA	0,0005-0,001	Hope y Rubin, 2005 <sup>41</sup>
Agua residual Wastewater	Sureste de España South-east Spain	n.d.-0,780	Navarro <i>et al.</i> 1993 <sup>6</sup>
Agua residual <sup>d</sup> Wastewater <sup>d</sup>	Asturias, España Asturias, Spain	3,6-14	Loredo <i>et al.</i> 2005 <sup>38</sup>

<sup>a</sup> Límite de detección del método.

<sup>b</sup> No detectable.

<sup>c</sup> Muestras de agua tomadas de un área minera de mercurio abandonada.

<sup>d</sup> Desagüe de minas.

<sup>a</sup> Detection-limit of the method.

<sup>b</sup> Not detectable.

<sup>c</sup> Water samples taken from an abandoned Hg mining area.

<sup>d</sup> Mine drainage.

**TABLA 5.** Niveles de contaminación por mercurio en tierra y pasos a seguir en su control.  
 (Fuente: Junta de Andalucía, 1999).

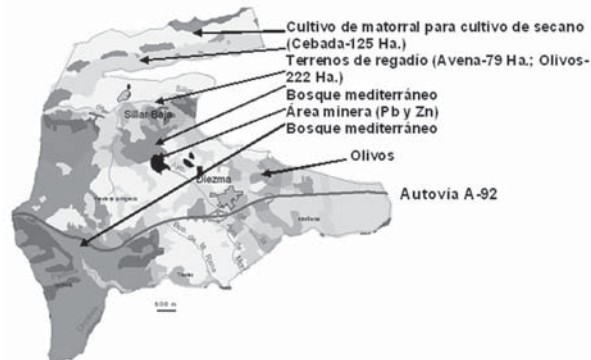
**TABLE 5.** Levels of mercury contamination in soil and steps to be taken in its control.  
 (Source: Junta de Andalucía, 1999).

Tipo de tierra <i>Type of soil</i>	Agrícola <i>Agricultural</i>	Agrícola <i>Agricultural</i>	Agrícola <i>Agricultural</i>	Agrícola <i>Agricultural</i>	Parques naturales y áreas forestales <i>Natural parks and forested areas</i>	Áreas industriales <i>Industrial areas</i>
Nivel de contaminación <i>Contamination level</i>	Nivel 1 <i>Level 1</i>	Nivel 2 <sub>1</sub> <i>Level 2<sub>1</sub></i>	Nivel 2 <sub>2</sub> <i>Level 2<sub>2</sub></i>	Nivel 3 <i>Level 3</i>	-	-
Contenido de mercurio <i>Hg content</i>	<1 mg/kg	1-2 mg/kg	2-10 mg/kg	>10 mg/kg	>15 mg/kg	>30 mg/kg
Pasos a seguir <i>Steps to be taken</i>	-	Investigación recomendada <i>Investigation recommended</i>	Investigación obligatoria <i>Investigation required</i>	Tratamiento obligatorio <i>Treatment required</i>	Intervención inmediata <i>Immediate intervention</i>	Intervención inmediata <i>Immediate intervention</i>

Por tanto, las pruebas indican el hecho de que la contaminación localizada observada tiene un origen antropogénico y está relacionada con el uso abundante de productos fitosanitarios, el vertido no controlado de las industrias locales o las áreas pobladas cercanas a las áreas de cultivo, el desecho de metales o incluso la contaminación accidental causada por el desecho despreocupado de pilas, electrodomésticos, etc. Las figuras 2, 3 y 4 muestran la red hidrológica, los principales cultivos, las regiones arboladas (de gran interés para el desarrollo ecológico sostenible), los núcleos urbanos, las redes de carreteras y otros datos de interés de las tres áreas en las que se detectaron los niveles de mercurio más elevados en las aguas de riego.

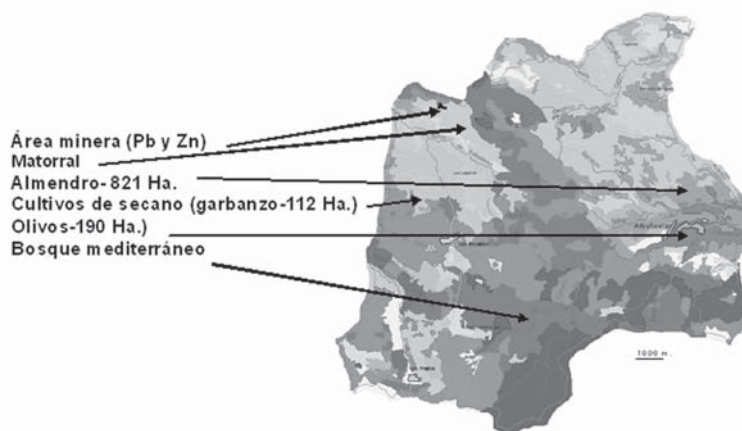
Thus the evidence points to the fact that the localized contamination observed is anthropogenic in origin and is related to the extensive use of phytosanitary products, uncontrolled spillage from local industries or populated areas close to the cultivated areas, disposal of metals, or even accidental contamination caused by the negligent disposal of batteries, electrical goods and so on. figures 2, 3 and 4 show the hydrological network, main crops, woodlands (of great interest for sustainable ecological development), urban centres, road networks and other data of interest within the three areas in which the highest Hg levels were detected in irrigation water.

**FIGURA 2.** Principales cultivos y posibles orígenes de contaminación por mercurio en el municipio de Diezma.  
**FIGURE 2.** Main crops and potential sources of mercury contamination in the municipality of Diezma.



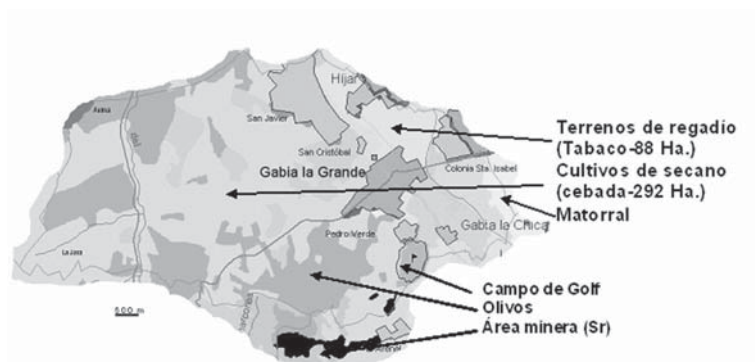
**FIGURA 3.** Principales cultivos y posibles orígenes de contaminación por mercurio en el municipio de Albuñuelas.

**FIGURE 3.** Main crops and potential sources of mercury contamination in the municipality of Albuñuelas.



**FIGURA 4.** Principales cultivos y posibles orígenes de contaminación por mercurio en el municipio de Las Gabias.

**FIGURE 4.** Main crops and potential sources of mercury contamination in the municipality of Las Gabias.



La contaminación por mercurio de las aguas de riego de las áreas del presente estudio tiene probablemente diversos orígenes. En consecuencia, la contribución individual de cada origen de contaminación es difícil de determinar. Las plantas, en general, son propensas a la acumulación de este elemento en sus estructuras, lo que reduce notablemente la calidad de los cultivos que se producen. Además, se debe mencionar que los cultivos desarrollados en estas tres áreas son principalmente cereales, cultivos especialmente predispuestos a absorber metales pesados en sus tejidos<sup>35,36</sup>.

Para el análisis estadístico se utilizó el análisis ANOVA unidireccional, seguido de la prueba de Tukey (paquete de software estadístico BMDP). No se pudo establecer ninguna correlación significativa entre la concentración de mercurio y

The Hg contamination of the irrigation waters in the areas under study probably originates from numerous sources. In consequence, the individual contribution of each source is difficult to determine. Plants in general are susceptible to the accumulation of this element within their structures, markedly reducing the quality of the crops produced. Furthermore, it should be mentioned that the crops cultivated in these three areas are predominantly cereals which are especially disposed to heavy metal uptake within their tissues<sup>35,36</sup>.

For statistical analysis we used one-way ANOVA followed by Tukey's test (BMDP statistical software package). No significant correlation between Hg concentration and the distance of the sampling point from potential sources of contamination could be established.

la distancia del punto de muestreo a los posibles orígenes de contaminación.

Avila-Pérez *et al.* (1999)<sup>37</sup> analizaron el contenido de mercurio de las aguas de río de México y señalaron variaciones periódicas, que evidenciaron la capacidad de autodepuración de los embalses, a pesar de los elevados niveles de contaminación por metales encontrada (la concentración de mercurio oscilaba entre <17 y 181 mg/l). El mercurio se puede inmovilizar mediante partículas en suspensión, que se mantienen en la columna de agua mediante procesos de resuspensión. La asociación de mercurio a partículas, coloides y compuestos orgánicos (con grupos complejantes de sulfuros) aumenta el riesgo de transformación de forma mineral a orgánica de compuestos como el metilmercurio, a través de reacciones controladas microbiológicamente. Las formas orgánicas del metal son más tóxicas para los organismos de los ecosistemas. Además, estos autores señalan que el límite recomendado para la protección de la vida acuática en México es 0,01 µg/l.

Los niveles de mercurio de las aguas residuales oscilaron entre 2,83 y 3,95 µg/l; las cifras más elevadas aparecieron en las muestras tomadas cerca de los desagües de drenaje de aguas residuales. Como en el caso de las aguas de riego, los niveles más elevados se encontraron en Diezma (2,86-3,40 µg/l), Albuñuelas (2,83-3,50 µg/l) y Las Gabias (2,90-3,95 µg/l) (figuras 2, 3 y 4, respectivamente) y superaron los niveles registrados por Navarro *et al.* (1993)<sup>6</sup> en un estudio similar llevado a cabo en Motril (Granada, España), en el que se pudo localizar el origen principal de contaminación por mercurio del área en una fábrica de papel local. Por otra parte, los valores obtenidos en nuestro estudio son un poco inferiores a los obtenidos por Loredó *et al.* (2005)<sup>38</sup> en un área minera de Asturias (norte de España) (tabla 4). Varios estudios sobre la presencia de mercurio en agua han indicado elevadas concentraciones en áreas circundantes a minas de cinabrio abandonadas. Gemici y Oyman (2003)<sup>39</sup> encontraron en muestras de aguas subterráneas de Izmir (Turquía) concentraciones de mercurio entre 0,01 y 0,13 µg/l, mientras que en el agua de escorrentía de las minas de mercurio oscilaron entre <0,1 y 0,99 µg/l. Horvat *et al.* (1999)<sup>40</sup> evaluaron la contaminación por mercurio en el Golfo de Trieste (Eslovenia) y encontraron que, incluso 10 años después del cierre de la mina de

Avila-Pérez *et al.* (1999)<sup>37</sup> analyzed Hg content in river water in Mexico and reported periodic variations, which showed evidence of the self-cleaning capacity of the reservoir, despite the high levels of metal contamination found (Hg concentration ranged from <17 to 181 mg/l). Mercury may be fixed by suspended particulate matter, which is maintained in the water column by a re-suspension processes. The association of mercury with particles, colloids and organic compounds (presenting sulphur-complexing groups) increases the risk of transformation from mineral to organic forms of such as methyl mercury through microbially controlled reactions. The organic forms of the metal are more toxic for organisms in ecosystems. In addition, these authors indicate that the Mexican recommended limit for aquatic life protection is 0.01 µg/l.

Mercury levels in wastewater ranged from 2.83 to 3.95 µg/l; the highest figures appearing in samples taken near wastewater drainage outlets. As in the case of irrigation water, the highest values were found in Diezma (2.86-3.40 µg/l), Albuñuelas (2.83-3.50 µg/l) and Las Gabias (2.90-3.95 µg/l) (figures 2, 3 and 4 respectively) and exceeded levels reported by Navarro *et al.* (1993)<sup>6</sup> in a similar study carried out in Motril (Granada, Spain), who were able to trace the principal source of Hg contamination in the area to a local paper mill. The values obtained in our study, on the other hand, are somewhat lower than those reported by Loredó *et al.* (2005)<sup>38</sup> in a mining area in Asturias (northern Spain) (table 4). Several studies on the presence of mercury in water have revealed high concentrations in areas around abandoned cinnabar mines. Gemici and Oyman (2003)<sup>39</sup> encountered Hg concentrations in groundwater samples from Izmir (Turkey) which varied from between 0.01 to 0.13 µg/l, whereas mercury-mine runoff waters varied from <0.1 to 0.99 µg/l. Horvat *et al.* (1999)<sup>40</sup> evaluated Hg contamination in the Gulf of Trieste (Slovenia) and found that even 10 years after the closure of the cinnabar mine, Hg concentrations in river sediments and water still remained very high and had not undergone the expected decrease. Furthermore, they claim that discharges from abandoned mercury mining activities appear to have had a significant detrimental impact upon both water and sediment and also upon fish tissues. Silva-Forsberg *et al.* (1999)<sup>42</sup> reported that low pH favours the methylation and bioac-

cinabrio, las concentraciones de mercurio en los sedimentos del río y en el agua seguían siendo muy elevadas y no habían experimentado el descenso esperado. Además, sostienen que las descargas procedentes de las actividades de la explotación minera de mercurio abandonada parecen haber tenido un impacto perjudicial significativo tanto en el agua como en los sedimentos, además de en los tejidos de los peces. Silva-Forsberg *et al.* (1999)<sup>42</sup> demostraron que un pH bajo favorece la metilación y la bioacumulación del mercurio en la cadena alimentaria acuática, pero no se encontró un efecto evidente de las actividades de la explotación minera del oro. Entre los mecanismos de eliminación del mercurio de la tierra se incluyen la volatilización, la absorción y la degradación microbiológica y química<sup>43</sup>.

Los mayores riesgos para la salud humana derivados de los metales pesados son los asociados a la exposición a plomo, cadmio, mercurio y arsénico<sup>44</sup>. Estos metales han sido objeto de exhaustivos estudios, y sus efectos en la salud humana han sido revisados por organismos internacionales como la FAO-OMS. En el caso del metilmercurio (la forma más tóxica del mercurio), la ingesta semanal provisional tolerable (DSPT) se fijó en 1,6  $\mu\text{g}$  por kg de peso corporal. Esta DSPT se considera un nivel de ingesta suficientemente seguro para el subgrupo de población más delicado, el feto en desarrollo<sup>25</sup>. El comité para el análisis de la toxicidad del Reino Unido (UK Committee on Toxicity, 2004)<sup>45</sup> observó que la exposición al mercurio a través de la alimentación de la población general ha descendido gradualmente desde 1976 (0,005 mg/día) hasta alcanzar su nivel actual (0,0015 mg/día).

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que las concentraciones de mercurio en el agua potable de nuestra área de estudio no representan ningún riesgo para la salud de la población humana, aunque el clima local y los hábitos alimenticios (con elevado consumo de agua potable) hacen que sea necesaria una estricta vigilancia de la contaminación por mercurio. Los niveles de mercurio en las aguas residuales y de riego se deben analizar periódicamente. La identificación de esta contaminación generalizada ha generado una gran preocupación por parte de la industria,

accumulation of mercury in the aquatic food chain, but no clear effect from gold-mining activities was encountered. Hg removal mechanisms in soil include volatilization, absorption, and chemical and microbiological degradation<sup>43</sup>.

The main threats to human health from heavy metals are associated with exposure to lead, cadmium, mercury and arsenic<sup>44</sup>. These metals have been extensively studied and their effects on human health have been regularly reviewed by international bodies such as the FAO-WHO. In the case of methylmercury (the most toxic form of mercury) a provisional tolerable weekly intake (PTWI) was established at 1.6  $\mu\text{g}$  per kg body weight. Such a PTWI is considered as a sufficiently safe level of intake for the most sensitive subgroup of the population, the developing foetus<sup>25</sup>. The UK Committee on Toxicity (2004)<sup>45</sup> noted that the dietary exposure of the general population to mercury has gradually decreased since 1976 (0.005 mg/day) to its current level (0.0015 mg/day).

## CONCLUSIONS

The results we obtained show that Hg concentrations in drinking water in our study area do not pose any health risk to the human population, although the local climate and dietary habits (with high consumption of drinking water) make strict surveillance of mercury contamination a necessity. Mercury levels in irrigation and wastewaters should be analyzed periodically. The recognition of such widespread contamination has led to great concern from the public, governments and industry. Past practices and technology in the discharge of waste effluents have been modified, but an almost total elimination of Hg from such discharges has not yet been achieved. We hope that this study will contribute new data on Hg contents in water. Our findings also suggest the need for further studies aimed at identifying Hg contamination factors and furthering our understanding of its bioaccumulative behaviour in biological indicators and the persistence of mercury in the ecosystem.

los gobiernos y la población. La tecnología y las prácticas de descargas de efluentes utilizadas en el pasado se han modificado, pero aún no se ha conseguido eliminar completamente el mercurio de dichas descargas. Esperamos que el presente estudio aporte nuevos datos sobre el contenido de mercurio en agua. Nuestras observaciones también sugieren la necesidad de llevar a cabo estudios adicionales que tengan como objetivo identificar los factores de contaminación por mercurio y aumentar nuestro conocimiento con respecto a su comportamiento bioacumulativo en los indicadores biológicos y la persistencia del mercurio en el ecosistema.

### AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el contrato de investigación F2000 de la Fundación Empresa – Universidad de Granada. Queremos expresar nuestro agradecimiento a A.L. Tate por haber revisado nuestro texto en inglés.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Research Contract F2000 of the Fundación Empresa – Universidad de Granada. We thank A.L. Tate for revising our English text.

### BIBLIOGRAFÍA/BIBLIOGRAPHY

1. Vaidya OC, Howell GD, Leger DA. Evaluation of the distribution of mercury in lakes in Nova Scotia and Newfoundland (Canada), *Water Air Soil Poll* 2000; 117: 353-369.
2. Rasmussen PE, Friske PW, Azzaria LM, Garrett RG. Mercury in the Canadian environment: current research challenges, *Geoscience Can* 1998; 25 (1): 1-13.
3. Concon JM. 1988, *Food toxicology: contaminants and additives*. Marcel Dekker, New York.
4. Burton DT, Turley SD, Fisher DJ, Green DJ, Shedd TR.. Bioaccumulation of total mercury and monomethylmercury in the earthworm *Eisenia fetida*, *Water, Air, Soil Pollut.* 2006; 170: 37-54.
5. Rapsomanikis S, Mercury in Harrison RM and Rapsomanikis S (eds.), 1989. *Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy*, Ellis Horwood, Chichester.
6. Navarro M, López H, Sanchez M, López MC. The effect of industrial pollution on mercury levels in water, soil and sludge in the coastal area of Motril, Southeast Spain', *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1993; 24(1): 11-15.
7. Allibone J, Fatemian E, Walker PJ. Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent', *J. Anal. At. Spectrom.* 1999; 14 (2): 235-239.
8. Liu HW, Jian SJ and Liu SH. Determination of cadmium, mercury and lead in seawater by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry', *Spectrochim. Acta Part B – At Spectrosc* 1999; 54(9): 1367-1375.
9. Saleh MA, Wilson BL. Analysis of metal pollutants in the Houston Ship Channel by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Ecotoxicol Environ Safety* 1999; 44(1): 113-117.
10. Mastrine JA, Bonzongo JC, Lyons WB. Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical precious metals mining areas in Southeastern USA. *Applied Geochem* 1999; 14(2): 147-158.
11. Labatzke T, Schlemmer G. Ultratrace determination of mercury in water following EN and EPA standards using atomic fluorescence spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 2004; 378(4): 1075-1082.
12. Wang L, Hu QF, Yang GY, Yin JY, Yuan ZB. Determination of lead, cadmium, and mercury by on-line enrichment followed by RP-HPLC. *J Anal Chem* 2003; 58(11): 1054-1059.
13. Achterberg EP, Braungardt C. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Anal Chim Acta* 1999; 400: 381-397.
14. Madrid Y, Cabrera C, Pérez-Corona T, Cámara C. Speciation of methylmercury and Hg(II) using baker's yeast biomass (*Saccharomyces cerevisiae*). Determination by continuous flow mercury cold vapor generation atomic absorption spectrometry. *Anal Chem* 1995; 67: 750-754.

15. Harzdorf C, Janser G, Rinne D, Rogge M. Application of microwave digestion to trace organoelement determination in water samples. *Anal Chim Acta* 1998; 374 (2-3): 209-214.
16. Tao SQ, Gong SF, Xu L, Fanguy JC. Mercury atomic absorption by mercury atoms in water observed with a liquid core waveguide as a long path absorption cell. *Analyst* 2004;129(4): 342-346.
17. Hight SC, Cheng J. Determination of total mercury in seafood by cold vapor-atomic absorption spectroscopy (CVAAS) after microwave decomposition. *Food Chem* 2005; 91(3): 557-570.
18. Long GL, Winefordner JD. Limit of detection: a closer look at the IUPAC definition. *Anal Chem* 1983; 55: 713A.
19. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement *Pure Appl Chem* 1999; 71:337-348.
20. Thompson M, Wood R. Harmonized guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. *Pure Appl Chem* 1995; 67: 49-56.
21. Cuadros L, García AM, Alés F, Jiménez C, Roman M. Validation of an analytical instrumental method by standard addition methodology', *J. AOAC Int.* 1995; 78: 471-476.
22. Horwitz W, Albert R, Deutsch MJ, Thompson JN., Precision parameters of methods of analysis required for nutrition. *J AOAC Int.* 1990; 73: 661-680.
23. Ministerio de la Presidencia: 2003, Real Decreto 140/2003 de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE núm. 45 de 21 de Febrero, Madrid.
24. CEE. Directiva del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. DOCE L330 de 5 de diciembre, Bruselas.
25. FAO-WHO. Sixty-first Meeting on Food Additives. 2003, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Roma.
26. Rincón F, Zurera G, Pozo-Lora R. Mercury contamination in Guadalquivir River marshes, Spain, using samarugo, Valencia hispanica, as biological indicador, *Bull Environ Contam Toxicol* 1986;37: 253-257.
27. Sierra C, Ortega E, Roca A, Saura I, Asensio C., 'Proyecto Lucdeme: Mapa de suelos del Padul-1026', Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación-Universidad de Granada, 1992. Granada, pp. 174.
28. Delgado G, Delgado R, Párraga J, Gámiz E, Sánchez M, Martín J.M, Soriano M, García PA, Temsamani R. Proyecto Lucdeme: Mapa de Suelos de la Peza-1010'. Ministerio de Medio Ambiente-Universidad de Granada, 1997. Granada, pp. 88.
29. Junta de Andalucía.nforme sobre los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía: metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación'. Consejería de Medio Ambiente-Junta de Andalucía, 1999. Sevilla.
30. Junta de Andalucía: Estudio de elementos traza en suelos de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente-Junta de Andalucía, 2004, Sevilla.
31. Adriano DC. Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risk of metals. 2001Springer, New York, pp. 865.
32. Reimann C, Caritat P. Chemical elements in the environment. Springer, 1998. Berlin, pp. 398.
33. Alloway BJ. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional. 1995. London, pp. 368.
34. ITGME (Instituto Tecnológico Geominero de España). Atlas hidrogeológico de la Provincia de Granada. Diputación Provincial de Granada-ITGME, 1990.Granada.
35. Cabrera C, Ortega E, Gallego C, López MC, Lorenzo ML, Asensio C. Cadmium concentration in farmlands in southern Spain: possible sources of contamination. *Sci Total Environ* 1994; 153: 261-265.
36. Cabrera, C., Ortega, E., Lorenzo, M.L. and López, M.C. Cadmium contamination of vegetable crops, farmlands, and irrigation waters. *Rev. Environ Contam Toxicol* 1998;154: 55-81.
37. Avila-Pérez P, Balcázar M, Zarazúa-Ortega G, Barceló-Quintal I, Díaz-Delgado C. Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. *Sci Total Environ* 1999;234: 185-196.
38. Loredó J, Álvarez R, Ordóñez A. Release of toxic metals and metalloids from Los Rueldos mercury mine (Asturias, Spain). *Sci Total Environ* 2005; 340(1-3): 247-260.
39. Gemici U, Oyman T. The influence of the abandoned Kalecik Hg mine on water and stream sediments (Karaburun, Izmir, Turkey). *Sci Total Environ* 2003; 312: 155-166.
40. Horvat M, Covelli S, Faganeli J, Logar M, Mandic V, Rajar R, Sirca A, Zagar D. Mercury in contaminated coastal environments, a case study: the Gulf of Trieste. *Sci Total Environ* 1999; 237/238: 43-56.
41. Hope BK, Rubin JR. Mercury levels and relationships in water, sediment, and fish tissue in the Willamette Basin, Oregon. *Arch Environ Contam Toxicol* 2005; 48(3): 367-380.
42. Silva-Forsberg MC, Forsberg BR, Zeidemann VK. Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon basin. *Ambio* 1999; 28(6): 519-521.
43. Leung CM, Jiao JJ. Heavy metal and trace element distributions in groundwater in natural slopes and highly urbanized spaces in Mid-Levels area, Hong Kong. *Water Res* 2006; 40: 753-767.
44. Jarup L. Hazards of heavy metal contamination. *British Med Bull* 2003; 68: 167-182.
45. UK Committee on Toxicity. Cot Statement on Twelve Metals and other Elements in the 2000 UK Total Diet Study. Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment, 2004 London.
46. Thompson-Roberts ES, Pick FR, Hall GEM. Total Hg in water, sediment, and four species of aquatic macrophytes in the St. Lawrence River, near Cornwall, Ontario. *J Great Lakes Res* 1999;25(2): 294-304.
47. Morrison KA, Watras CJ. Mercury and methyl-mercury in freshwater seston: direct determination at picogram per litre levels by dual filtration. *Canadian J Fisheries Aquatic Sci* 1999; 56(5): 760-766.



48. Campbell LM, Hecky RE, Muggide R, Dixon DG, Ramlal PS. Variation and distribution of total mercury in water, sediment and soil from northern lake Victoria, East Africa. *Biogeochem* 2003; 65(2): 195-211.
49. Vaidya OC, Howell GD. Interpretation of mercury concentrations in eight headwater lakes in Kejimikujik National Park (Nova Scotia, Canada) by use of a geographic information system and statistical techniques. *Water Air Soil Poll* 2002;134: 165-188.
50. Nguyen HL, Leermakers M, Kurunczi S, Bozo L, Baeyens W. Mercury distribution and speciation in lake Balaton, Hungary. *Sci Total Environ* 2005; 340(1-3): 231-246.
51. Ayhuan D, Atteng O, Dondokambey A, Randuk M. Mercury pollution on district of Dimembe river system, North Sulawesi, Indonesia, due to traditional gold mining activities. *J Physique* 2003; 107: 79-82.
52. Gray JE, Higuera PL, Hines ME, Lasorsa BK. Evaluation of surficial mercury geochemistry in mine waste, sediment, and water at the Almadén mercury mine, Spain, Annual Meeting of Geological Society of America (GSA) 2003, Seattle (USA).
53. Feng X, Qiu G, Wang S, Shang L. Distribution and speciation of mercury in surface waters in mercury mining areas in Wanshan, Southwestern China. *J Physique* 2003; 107: 455-458.
54. Budambula NLM, Mwachiro EC. Metal status of Nairobi river waters and their bioaccumulation in *Labeo Cylindricus*. *Water Air Soil Pollut* 2006; 169: 275-291.
55. Bonzongo JC, Donkor AK, Nartey VK. Environmental impacts of mercury related to artisanal gold mining in Ghana. *J Physique* 2003; 107: 217-220.
56. Dai Q, Feng X, Qiu G, Jiang H. Mercury contaminations from gold mining using amalgamation technique in Xiaolinling Region, Shanxi Province, PR China. *J Physique* 2003; 107: 345-348.