

Contenido metálico en partículas inhalables en la atmósfera de la ciudad de Maracaibo

Danis Pirela^{1*}, *Neyma García*², *Analí Machado*² y *Nola Fernández*²

¹Laboratorio Ambiental del Instituto para el Control y Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM). Apartado Postal 302. Maracaibo-Venezuela. ²División de Postgrado de Ingeniería. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia

Recibido: 14-09-02. Aceptado: 25-11-03

Resumen

El objetivo de la presente investigación es el estudio de las concentraciones de once metales comunes en la atmósfera urbana con toxicidad variable y su grado de asociación con las partículas inhalables (PM₁₀) y con las posibles fuentes responsables. La técnica de extracción empleada fue la digestión ácida con HNO₃-HCl (1:3). Los altos niveles de enriquecimiento respecto a la corteza terrestre son indicativos de su procedencia común debido a las fuentes antrópicas. Asimismo, la mayor parte de los elementos presentó una distribución log-normal tal como es esperado para el caso de una fuente de área. Las posibles fuentes para los niveles atmosféricos observados son discutidas.

Palabras clave: Metales en partículas inhalables; metales en PM₁₀; PM₁₀.

Metals concentration associated to inhalables particles at the Maracaibo city atmosphere

Abstract

The purpose of the present research is to study the concentrations of eleven elements with variable toxicity and commons in urban atmospheres, and their association to inhalables particles and potencial sources. The HNO₃-HCl (1:3) acid digestion was the extraction technique used. The high enrichment levels respect to the earth's crust show common antropic origin. Likewise, most of the elements present a log-normal distribution as expected for an area source. Possible source for the observed atmospheric levels are discussed.

Key words: Metals in inhalables particles; metals in PM₁₀; PM₁₀.

Introducción

Existen numerosas evidencias de que los efectos, tanto sobre las propiedades de la atmósfera como sobre los seres vivos y materiales, producidos por el material particulado suspendido en el aire, están asociados básicamente a su composición química y al tamaño de las partículas.

La mayoría de las normas de calidad de aire para las partículas, sólo se limitan a establecer un límite máximo del contenido del sólido en el aire sin tener en cuenta la composición de las mismas. Sin embargo, existe actualmente una tendencia mundial a establecer normas de calidad de aire, basadas en que las partículas que tienen diámetros

* Autor para la correspondencia. E-mail: dp@iclam.gov.ve

<10 μm son inhalables y las < 2,5 μm son las que pueden penetrar hasta la zona más baja de los pulmones, considerando la importancia que la composición de las mismas tiene sobre la salud (1).

Existe una preocupación generalizada debido a los crecientes niveles de contaminación atmosférica generada por partículas inhalables; dichas partículas han sido asociadas en estudios epidemiológicos con el incremento en la morbilidad y mortalidad (2). Es por ello que se hace necesario determinar las fuentes emisoras, la distribución de los elementos trazas en el material particulado atmosférico, y su relación con el tamaño de las partículas.

Debido a que la ciudad de Maracaibo se corresponde con una zona urbana con presencia de un significativo parque automotor e industrial, de la cual se dispone de limitada data atmosférica, y en virtud de que: (i) ciertos metales han sido reconocidos como tóxicos para la salud y el ambiente en general, cuando sobrepasan un nivel de tolerancia dado; (ii) su toxicidad está asociada a su tamaño y a sus propiedades químicas; (iii) la presencia de algunos de ellos presenta conexiones bien definidas con la presencia de determinadas fuentes industriales, resulta de interés, y es el objetivo de la presente investigación, el estudio de las concentraciones locales de ciertos metales comunes en atmósferas urbanas con toxicidad variable y su grado de asociación con las partículas capaces de penetrar hasta los pulmones y con las posibles fuentes responsables.

Parte Experimental

Ubicación y descripción del área de muestreo

Se seleccionaron dos sitios de muestreo pertenecientes a la Red de Medición de Calidad de Aire (Red MECA) del Instituto para el Control y Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM). Estos fueron ubicados de acuerdo a los criterios estableci-

dos por el Comité Venezolano de Normas Industriales COVENIN (3) y las Normas sobre la Calidad del Aire y Control de la Contaminación Atmosférica (Decreto No. 638) (4).

Los sitios de muestreo aparecen en la Figura 1, que corresponde al mapa de Maracaibo-Estado Zulia, Venezuela. La estación San Francisco, ubicada en el Municipio San Francisco (N 10°48'7,7", W 71° 37'18,8"), se caracteriza por presentar actividades económicas, residenciales e industriales (termoeléctrica, cemento y refinera) y la estación Los Haticos, ubicada en el Municipio Maracaibo (N 10°34'57", W 71°37'19,8"), la cual presenta una alta densidad demográfica y vehicular, y actividades de carácter comercial y residencial.

Los municipios Maracaibo y San Francisco son los principales centros poblados del estado Zulia, ocupan un rectángulo territorial ubicado en la costa occidental del Lago de Maracaibo y frente a la bahía de El Tablazo. Su extensión es de 339 y 164 Km^2 respectivamente, lo cual representa 1,11% del territorio del estado Zulia.

Recolección de las muestras

La recolección de las muestras se realizó, según lo establecido en la norma Venezolana COVENIN para Partículas Suspensas

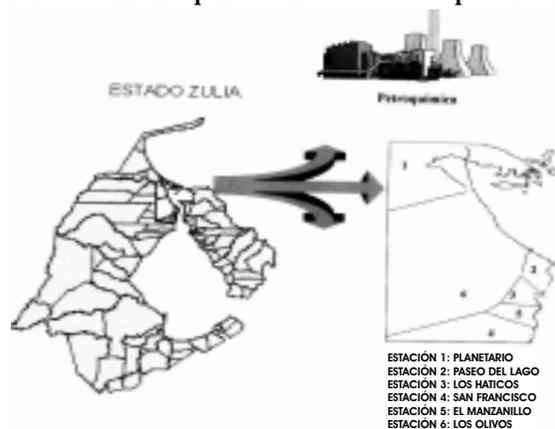


Figura 1. Ubicación de las estaciones Los Haticos y San Francisco de la Red-MECA de calidad de aire del ICLAM Mara-

Totales (PST), durante un período de 24 horas utilizando un muestreador de alto volumen (HI-Vol PM₁₀) (5), equipado con filtro de fibra de vidrio como medio de recolección de las partículas. Los equipos fueron calibrados en el punto crítico entre 40-60 pie cúbico por minuto, utilizando un calibrador de orificio Sierra Instruments. Las muestras fueron captadas en los períodos de sequía (6/02 - 13/03/98) y lluvia (22/06 - 14/07/98) con una frecuencia de cada 6 días.

Digestión

A cada uno de los sustratos con la muestra, le fue cortada una porción o tira de 38 cm² (1,9 cm x 20 cm), la cual fue dividida en pequeños trozos y sometida a una digestión ácida con 15 mL de HNO₃-HCl en proporción 1:3. La mezcla fue tapada con papel parafilm para evitar pérdidas, y colocada en ultrasonido durante 1 h a una temperatura de 60°C; previo enfriamiento, dicha mezcla se trasvasó a un balón aforado de 50 mL, se aforo hasta la marca con agua desionizada, se filtró y se guardó en frascos de polietileno para su análisis posterior (6).

Análisis de los metales

A partir de soluciones patrones de 1000 mg/L de la NIES, y mediante diluciones de estas soluciones se prepararon los patrones de cada uno de los metales, necesarios para realizar las curvas de calibración adecuadas para el análisis de dichos metales.

Las muestras digeridas y filtradas fueron analizadas para 11 elementos de interés. Las concentraciones de Na, K, Ca y Mg fueron determinadas por emisión atómica con llama, mientras las de Cu, Zn, Fe, Al y Pb se analizaron por absorción atómica con llama y las de Ni y V por absorción atómica con horno de grafito (6).

En la determinación de los metales mencionados se utilizó un blanco proveniente de la digestión del filtro no expuesto, siguiendo el mismo procedimiento descrito

anteriormente. El promedio de las lecturas obtenidas de los filtros blancos se sustrajo a las lecturas de las muestras, obteniendo así el valor real de la muestra. Esto se hace con el objeto de corregir el error en el procedimiento analítico, además de las impurezas propias del filtro (7).

Resultados y Discusión

Partículas inhalables

En la Tabla 1 se muestran las concentraciones de PM₁₀ obtenidas durante ambas épocas climatológicas en las dos áreas muestreadas. Puede observarse que la estación Los Haticos exhibió el mayor valor promedio de concentración (46 µg/m³) al considerar el período global de muestreo, evidenciando la tendencia a presentar valores más altos durante la época de lluvia (32% mayores).

En relación a la calidad del aire, la regulación Venezolana vigente no contempla valores límites para las partículas inhalables (4), y por consiguiente en este trabajo se hará uso para efectos de comparación del estándar primario anual de 50 µg/m³ promulgado por la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). Se observa que en la totalidad de las estaciones el valor promedio anual resultó inferior al estándar estadounidense.

Metales en las partículas inhalables PM₁₀

En la Tabla 2 se muestran los promedios anuales de las concentraciones para los diferentes elementos metálicos en cada una de las muestras de las estaciones estudiadas.

Al analizar los resultados obtenidos puede observarse que con excepción del cobre y el hierro en general las concentraciones en el período de sequía resultaron ser mayores que las encontradas en el período de lluvia para todas las estaciones.

En relación a la normativa sobre calidad del aire, solo se dispone de regulación para el caso del Pb (4), lo cual dificulta la dis-

Tabla 1
Concentración promedio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) y desviación estándar de las partículas inhalables

No.	San Francisco		Los Haticos	
	seca	lluvia	seca	lluvia
1	33	28	43	36
2	26	55	46	92
3	43	40	40	52
4	34	31	31	36
5	64	*	60	*
6	*	*	28	*
X	40	39	41	54
s	16	12	12	26
X	39 \pm 13		46 \pm 19	

*Problemas en el equipo de muestreo

Tabla 2
Concentración ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los metales en las partículas inhalables atmosféricas

Elementos	Haticos		San Francisco	
	seca	Lluvia	seca	lluvia
Na	7,994	4,189	6,793	5,628
K	1,088	0,630	1,313	0,674
Ca	1,944	1,278	2,093	1,060
Mg	0,302	0,265	0,336	0,277
Zn	3,475	1,532	3,843	1,728
Cu	0,014	0,027	0,022	0,040
Fe	0,392	1,038	0,387	0,387
Al	0,268	0,074	0,341	0,084
Pb	0,202	0,100	0,107	0,051
Ni	0,003	0,003	0,002	0,002
V	0,007	0,008	0,047	0,013

cusión. En este sentido, puede observarse en la Tabla 2 que la totalidad de los valores determinados resultaron inferiores a la normativa Venezolana que estipula una concentración máxima de $1,5 \mu\text{g Pb}/\text{m}^3$ con un porcentaje de excedencia no mayor al 50 % durante el período de muestreo.

Adicionalmente sobre una base comparativa con los valores guías sugeridos para metales trazas en partículas atmosféricas por la Organización Mundial de la Salud (8), puede concluirse que tanto el V, como el Pb resultaron inferiores a dichas concentraciones (W.H.O.: 1000 ngm^{-3} V, 500 ngm^{-3} Pb),

sin embargo, es importante destacar que en el caso del Ni existe un valor riesgo para cáncer pulmonar establecido por la W.H.O. ($0,38 \text{ ngm}^{-3}$) el cual fue ampliamente superado (entre $2-3 \text{ ngm}^{-3}$). Lo anterior plantea la necesidad de profundizar el estudio en relación con este metal y sus posibles implicaciones sobre la salud.

Origen de las especies estudiadas

En virtud de que las concentraciones encontradas de partículas inhalables y su contenido metálico pueden provenir de diversas fuentes, en esta sección se hará uso de varias técnicas con el fin de predecir las principales contribuciones a los niveles reportados. El proceso de predicción será analizado partiendo del factor de enriquecimiento y del análisis estadístico de las concentraciones encontradas.

Uso del factor de enriquecimiento (F.E.): En este trabajo se determinaron los F.E. con respecto a la corteza terrestre con la finalidad de evaluar la contribución de una fuente adicional de un elemento dado respecto a una fuente potencial, en relación

a otro elemento, el cual no contribuye con la fuente adicional. En este caso el Fe se seleccionó como elemento de referencia debido a su alta concentración en la corteza terrestre y en las muestras recolectadas.

Cuando F.E. es igual o menor a 1 es considerado que el elemento en estudio no está enriquecido por fuentes adicionales sino que su origen es netamente natural; si el F.E. está entre 1-10, la contribución es de ambos tipos natural y antrópico; si el F.E. es mayor de 10, se considera altamente enriquecido y confirma que una fuente alterna del tipo antrópico ha contribuido firmemente a la concentración del metal (9).

En la Tabla 3 se presentan los valores correspondientes al factor de enriquecimiento, donde se observa que la estación de San Francisco exhibió los mayores F.E. para la mayoría de los metales estudiados, con excepción del plomo y el níquel los cuales resultaron superiores en la estación Los Haticos.

En ambas estaciones, con excepción del aluminio, los metales se consideran enriquecidos.

Tabla 3
Factor de Enriquecimiento con respecto a la corteza terrestre

Elementos	Los Haticos		San Francisco	
	seca	Lluvia	seca	lluvia
Na	2645,6	524,1	3513,7	2905,1
K	8,9	2,0	11,0	5,6
Ca	48,1	12,0	60,1	30,4
Mg	33,2	11,0	45,8	37,6
Zn	1135,2	189,3	2760,4	1239,1
Cu	66,0	47,8	186,2	329,9
Fe	1,0	1,0	1,0	1,0
Al	1,8	0,2	1,3	0,3
Pb	190,2	35,8	51,2	24,5
Ni	15,7	5,4	9,0	6,3
V	13,5	5,9	179,7	47,4

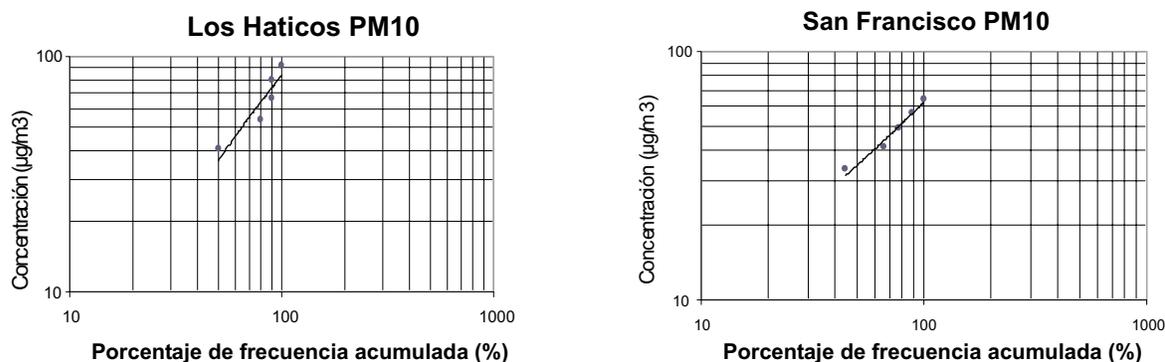


Figura 2. Distribución de frecuencia de las partículas inhalables (PM_{10}).

En el caso del sodio, zinc, cobre, plomo, calcio y magnesio, el enriquecimiento resultó muy elevado ($>>10$), durante ambas épocas climatológicas; debe destacarse el gran enriquecimiento exhibido por el Vanadio durante todo el lapso de muestreo en la estación de San Francisco y por el plomo en la estación Los Haticos.

De lo anterior se infiere que ambas zonas de muestreo están influenciadas en forma notable por fuentes artificiales que han contribuido a la presencia de dichos elementos en la fracción de partículas inhalables.

Los niveles encontrados de Zn, Cu, Pb, Ni y V pueden ser atribuidos principalmente a la presencia en la zona estudiada de procesos industriales y domésticos a elevadas temperaturas, entre ellos los procesos de fundición, refinación y manufacturación, generación termoeléctrica de energía, incineración de desechos y actividades emisoras relacionadas al transporte vehicular tales como la combustión de gasolina con tetraetilo de plomo y el desgaste de neumáticos y motores (10-11).

Uso del análisis estadístico: La sección anterior permitió establecer la naturaleza general de las fuentes que contribuyen predominantemente a los niveles encontrados. Un parámetro útil en el análisis de distribución de aerosoles con especial referencia a su procedencia (tipo de fuente), es el coeficiente de correlación binaria. Este

muestra un valor (r) que representa el coeficiente de correlación y el valor (p) el cual muestra lo significativo de la correlación. Con la finalidad de esclarecer aún más la procedencia del PM_{10} y su contenido metálico, en esta sección se efectuaron pruebas estadísticas sucesivas considerando los coeficientes de correlación binaria entre las diferentes especies y la distribución de frecuencia de dichas concentraciones.

Uso del análisis de correlación lineal y del modelo de distribución probabilística de las correlaciones: El estudio fue realizado con una confiabilidad del 95%, es decir, se consideró un nivel muy exigente de significación probabilística.

En la Estación Los Haticos, se encontró para la época de lluvia un grado de covariabilidad significativo para Na-Pb ($r = 0,978$), K-Fe ($r = 0,995$), Na-Fe ($r = 0,973$); correlación altamente significativa para Ca-Al ($r = 0,997$), y correlación altamente significativa inversa para Na-K ($r = -0,997$), Ni-V ($r = -0,995$), K-Pb ($r = -0,998$); en la época de sequía para Ca-Zn ($r = 0,781$), Al-Zn ($r = 0,895$) correlación significativa y una correlación altamente significativa para K-Ca ($r = 0,909$), K-Al ($r = 0,958$), Ca-Al ($r = 0,941$), Ca-Pb ($r = 0,897$).

En la estación San Francisco se consiguió el mayor número de correlaciones altamente significativas y con una precisión perfectamente uniforme (mismos pares) en

ambas épocas climatológicas, implicando una mayor habilidad predictiva lineal de una variable sobre la otra; resultando así para la época húmeda y para la época seca respectivamente: Ca-K ($r= 0,985$ y $0,976$), Al-K ($r= 0,988$ y $0,974$), Zn-K ($r= 0,964$ y $0,964$), Ca-Al ($r= 0,996$ y $0,921$) y Al-Zn ($r= 0,989$ y $0,994$).

En virtud de las correlaciones todas las asociaciones encontradas indican con un 95% de significación probabilística que la correlación es verdadera. Al unir este resultado con el hecho de que: 1) ha sido reportado (12) que cuando dos elementos son primordialmente emitidos por una misma fuente sus concentraciones estarían altamente correlacionadas, 2) los altos niveles de enriquecimiento exhibidos por los metales estudiados en relación a su contenido en la corteza terrestre, puede entonces concluirse acerca de su procedencia común por fuentes de naturaleza antrópica, tal como fue expuesto en la discusión del Factor de Enriquecimiento.

En los estudios de la distribución probabilística de las concentraciones de las especies de interés, se estableció distribución de frecuencia para las concentraciones en base anual (las dos épocas climatológicas) para el material de partículas s (PM_{10}), como puede observarse en la Figura 2. Cabe destacar que la estación San Francisco exhibe una distribución de frecuencia de las concentraciones de PM_{10} más ajustadas al modelo log-normal que la estación Los Haticos probablemente debido a la incidencia de una fuente local, cuyo contenido es dependiente de las condiciones meteorológicas y de operación prevalecientes.

Los resultados obtenidos en el análisis de correlación y la distribución de frecuencia, conjuntamente con los altos valores en los factores de enriquecimiento exhibidos por la casi totalidad de los metales estudiados (con excepción del aluminio), en las partículas de tamaño inhalables son indicativo de:

1. Procedencia común.

2. Indudablemente, las contribuciones de las fuentes de naturaleza antrópica superan a las de tipo natural.
3. Dichas fuentes antrópicas están representadas principalmente por procesos industriales de generación de energía, fundición, incineración de desechos conjuntamente con procesos fisico-químicos ligados al transporte.
4. En dichas operaciones toman lugar procesos de altas temperaturas y posterior condensación y por ello la tendencia a presentar un alto contenido metálico en la fracción fina de las partículas suspendidas.
5. En virtud del aceptable ajuste de los niveles de concentración de PM_{10} al modelo de distribución de frecuencia log-normal tal como es esperado para el caso de una fuente de área, puede concluirse que las zonas urbanas y semi-industrial estudiadas pueden ser consideradas como una fuente de contaminación atmosférica de tipo área.

Referencias Bibliográficas

1. LAWSON D., GUREVICH M. "The DOELN-REL. Environmental Science & Health Effects Program - An Overview". www.osti.gov/fcvt/1999-01-2249.pdf.
2. POPE C.A., DOCKUY D.W., SCHWARTZ J. *Inhalation Toxicology* 7: 1-18, 1995.
3. COVENIN. **Determinación de la concentración de partículas suspendidas en la atmósfera (PTS)**. No. 2060-83. Caracas (Venezuela), p. 27, 1983.
4. Gaceta Oficial de la República de Venezuela. Normas sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica. No. 4.899. Decreto 638, Caracas (Venezuela), p. 6, 1995.
5. Wedding and Associates. "Operations and Maintenance Manual". The Wedding and Associates PM_{10} critical flow high-volume sampler 1987.

6. JAMES P., LODGE, J.R. **Methods of Air Sampling and Analysis**. Editor Lewis Publishers, INC. Third Edition, 1990.
7. PIRELA D. Composición Elemental de las Partículas Suspendidas en la Atmósfera de la Región Occidental de la Cuenca de la Ciudad de Maracaibo (Trabajo Especial de Grado). Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), p. 110, 1994.
8. World Health Organization (W.H.O.). Guide lines for Air Quality Geneva. 2000.
9. MOYERS J.L., RANDWEILER L.E., HOPT S.B., KORTEN.E. **Environ Sci Technol** 11: 789, 1997.
10. HARRISON R.M., JONES M. **The Science of the Total Environment** 168:195-241, 1995.
11. NRIAGU J.O. **Nature** 338: 47-49, 1989.
12. GARCÍA N. Criterios a Considerar en la Planificación de una Red de Monitoreo Atmosférico (Trabajo de Asenso). Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), p. 155, 1999.