Metales trazas en precipitaciones pluviales de zonas urbanas y rurales de C uba

Rainfall trace metals at urban and rural areas of Cuba

Dra. Rosemary López– Lee | *(rosemary.lopez@insmet.cu)* | Centro de Contaminación y Química Atmosférica, INSMET Recibido: 23 de abril, 2012; aceptado: 23 de enero, 2013. pp. 83 – 88.

Resumen

Las precipitaciones desempeñan un papel preponderante en la remoción de metales trazas que se disuelven, fundamentalmente, a pH ácido. Estas especies químicas provocan lluvias contaminadas que afectan a los ecosistemas y la salud humana. Como objetivo de este trabajo se propuso determinar los elementos trazas que componen las lluvias en zonas urbanas y rurales de Cuba, para lo cual se colectaron muestras de lluvia mensuales provenientes de dos estaciones de monitoreo urbanas y de cinco estaciones de monitoreo rurales durante el período noviembre 2008-octubre 2009. La cuantificación de los elementos se realizó por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente. Por vez primera se determinaron en lluvias de Cuba los elementos trazas siguientes: bario, cobre, hierro, manganeso, selenio, zinc, cobalto, níquel, plomo. En Pinares de Mayarí, estación rural se observó las mayores tasas de depositación de algunos elementos. El cálculo de factores de enriquecimiento determinó que tal vez los elementos bario, selenio y plomo tienen un origen antrópico, precisamente, en zonas industrializadas o que se encuentran bajo la influencia directa de estas.

PALABRAS CLAVE: Metales trazas, depositación, precipitaciones, Cuba.

Abstract

Rainfall plays a major role in the removal of trace metals that dissolve mainly at acidic pH, resulting in polluted rain affecting ecosystems and human health. The aim of this study was to determine the trace elements composition of precipitation in urban and rural sites of Cuba. Rainwater samples were collected from two urban monitoring stations and rural five monitoring stations during the period November 2008-October 2009. The quantification of the elements was performed by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma. For the first time trace elements were determined: Ba, Cu, Fe, Mn, Se, Zn, Co, Ni, Pb in rains of Cuba. In Pinares de Mayari, rural station showed the highest rates of deposition of Zn, Cu, Mn, Fe, Se and Co. The calculation of enrichment factors determined that the elements Ba, Pb and Se probably have an anthropogenic origin precisely for those locations considered industrialized areas or under the direct influence of industrialized areas.

KEYWORDS: Trace metals, deposition, precipitation, Cuba.

Introducción

En la actualidad, existe un interés considerable por los metales trazas presentes en la atmósfera, dada a su creciente incorporación al medio ambiente como sustancias potencialmente tóxicas, en especial el Cu, el Cr, el Ni y el Pb (Huston *et al.*, 2009). La presencia antropogénica de estos elementos en la atmósfera se debe, principalmente, a las actividades de refinamiento de metales, la combustión de combustibles fósiles y el escape de gases del transporte automotor (Hou *et al.*, 2005).

Los mecanismos de depositaciones seca y húmeda son los únicos capaces de remover de forma natural los contaminantes presentes en la atmósfera. Desde este punto de vista, con el análisis químico de las precipitaciones, es posible obtener información de la depositación de sustancias trazas, lo cual constituye un instrumento de gestión con miras a desarrollar tácticas y estrategias dirigidas a mejorar la calidad del aire (Özsoy y Örnektekin, 2009).

Los metales pesados emitidos por los procesos de combustión tienen altas solubilidades y reactividades, generalmente, por el tamaño pequeño de las partículas en que son transportados. De esta manera, se disuelvan de forma muy fácil en las lluvias, sobre todo en condiciones de pH ácidos y provocan lluvias contaminadas. Por esta razón, es importante determinar estos elementos en las precipitaciones, con la finalidad de predecir los impactos potenciales de su incorporación a los ecosistemas y la salud humana (Herrera *et al.*, 2009).

En Cuba no existen estudios anteriores acerca del comportamiento de estos elementos en las precipitaciones; además, teniendo en cuenta que la tendencia mundial es el aumento de estos contaminantes en el futuro (Özsoy y Örnektekin, 2009). Se planteó como objetivo de este trabajo determinar los metales trazas que componen las lluvias en zonas urbanas y rurales de Cuba.

Materiales y métodos

Monitoreo

En la tabla 1 se describen las características de las estaciones de monitoreo del Sistema de Vigilancia de

TABLA 1 Estaciones de monitoreo

Estación	Provincia	Tipo	Lat. (°)	Long. (°)	Alt. (m)
Nuevitas	Camagüey	Urbana-Industrial	21º.33.36	77 °.14.52	19.0
Univ. de Oriente	Stgo. de Cuba	Urbana	20°.02.40	75°.49.01	38,00
La Palma	Pinar del Río	Rural	22º.45.59	83°.33.41	47,39
Contramaestre	Stgo. de Cuba	Rural	20°.17.42	76°.15.59	100,00
Pinares de Mayarí	Holguín	Rural	20°.29.14	75°.47.26	646,04
Gran Piedra	Stgo. de Cuba	Rural	20°.00.45	75°.38.06	1130,00
Guantánamo	Guantánamo	Rural	20°.08.04	75°.14.02	55,06

Contaminación de la Atmósfera utilizadas en este estudio. Se tomaron muestras de lluvia mensuales durante el período noviembre 2008-octubre 2009.

Procedimientos analíticos

La cuantificación de los elementos químicos se realizó por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) modelo Óptima 3-300 XL marca Perkin Elmer; para ello, a las muestras se les adicionó, primeramente, HNO₃ concentrado hasta pH < 2.

El límite de detección (*LD*) de cada elemento se definió como tres veces la desviación estándar, y el límite de cuantificación (*LC*), como diez veces la desviación estándar de siete mediciones consecutivas del estándar más bajo de la curva de calibración. Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2 Límites de detección y cuantificación para los análisis por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductiva-

	Cd	Zn	Cr	As	Cu	Ni	Pb	Al	Se
LD (µg/l)	1,08	3,69	0,96	6,36	1,72	2,64	3,93	8,04	4,92
LC (µg/l)	3,60	12,30	3,20	21,18	5,73	8,80	13,10	26,80	16,39
	Mn	Ag	V	Ba	Co	Mo	Be	В	Fe
LD (µg/l)	0,93	1,91	1,49	2,86	1,28	2,12	0,86	5,11	4,20
LC (µg/l)	3,10	6,37	4,97	9,53	4,27	7,07	2,87	17,03	14,00

mente (ICP-OES)

Ecuaciones matemáticas para expresar los resultados

Las concentraciones promedio ponderadas por volumen (CPPV), expresadas en $\mu g/l$, se calcularon de acuerdo con la ecuación (Sanhueza et al. 2005):

$$CPPV=\Sigma (Cn X Pn)/\Sigma P_{periodo}$$

Donde: Cn es la concentración del analito obtenida en la muestra $(\mu g/l)$, Pn es la de precipitación total colectada para la muestra (mm), $P_{periodo}$ es la sumatoria de los milímetros (mm) correspondientes al período de muestreo.

Se calculó la tasa de depositación húmeda (TDH) que representa el flujo iónico de masa hacia el ecosistema utilizando la siguiente ecuación (Mpehpya et al., 2004):

$$TDH = C_n X P_n$$

Donde: Cn es la concentración del analito obtenida en la muestra (mg/l), Pn son los milímetros (mm) de lluvia caída en el mes o período. Las unidades de TDH son expresadas en meq/ m^2 x año ó mg/ m^2 x año.

Los factores de enriquecimiento (FE) para los elementos se calcularon según Duce *et al.* (1975) utilizando Fe para corteza terrestre como especie normalizadora. Los valores para la normalización se tomaron de Mason (1966).

$$FE = (X/Fe)_{aqua\ de\ lluvia}/(X/Fe)_{corteza\ terrestre}$$

Donde *X* es la concentración del elemento de interés.

Resultados y discusión

Variación estacional-espacial de algunos elementos trazas en las lluvias de Cuba

Con este trabajo, por vez primera se informan los elementos traza siguientes: Ba, Cu, Fe, Mn, Se, Zn en las lluvias de Cuba cuyas concentraciones en la mayoría de las estaciones son similares, tanto en el período lluvioso, como en el poco lluvioso (Figs. 1, 2 y 3).

La figura 1 muestra las mayores concentraciones de Ba en el orden siguiente: Nuevitas > La Palma > Pinares de Mayarí > Guantánamo. Los resultados confirman que las estaciones citadas, probablemente, son afectadas por emisiones provenientes de la quema de petróleo: Nuevitas, por las emisiones locales desde una termoeléctrica y otras industrias de la zona; en el caso de La Palma, es posible que reciba la influencia del transporte de los contaminantes desde las termoeléctricas y centros industriales ubicados al noreste y desde el continente americano durante el período poco lluvioso; Pinares y Guantánamo reciben la influencia del transporte de los contaminantes desde una termoeléctrica y la zona minera ubicada en la costa norte de las provincias orientales.

La determinación de selenio en Nuevitas, Pinares y Guantánamo ratifica que estas localidades, probablemente, reciben emisiones antropogénicas asociadas a la quema de petróleo. Según Pacyma y Pacyma (2001), las emisiones antropogénicas de Ba y Se se asocian, en general, a procesos de quema de petróleo.

La figura 2 muestra las mayores concentraciones

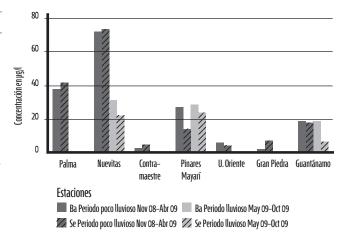


Fig. 1 Concentraciones promedio ponderados por volumen de Ba y Se en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

de zinc en la estación de Nuevitas, probablemente, a causa de una fábrica de alambre de púas y electrodos. Las altas concentraciones observadas en La Palma podrían asociarse a emisiones provenientes del desgaste de neumáticos de los vehículos que pasan por una autopista próxima a la estación. Las concentraciones de cobre fueron menores y similares en todas las estaciones, lo cual sugiere a la corteza terrestre como origen predominante.

La figura 3 muestra que las concentraciones de Mn y Fe fueron similares en todas las estaciones. No obstante, las mayores concentraciones de Fe se observaron en la estación de Pinares de Mayarí, cuyos suelos presentan un contenido alto de este elemento. Estos resultados concuerdan con lo informado en la literatura de las emisiones naturales de estos elementos (Pacyma y Pacyma, 2001).

La tabla 3 muestra las concentraciones promedio ponderadas de los elementos determinados en estaciones urbanas de este estudio y de otras ciudades del mundo. De esta comparación, se destaca que en la ciudad de Nuevitas se observaron las mayores concentraciones de Zn, Cu, Ni y Pb, lo cual sugiere la influencia de emisiones antropogénicas en esta localidad.

La tabla 4 muestra que las concentraciones promedio ponderadas de los elementos en estaciones rurales son mayores con respecto a estaciones con características similares a otros países, lo cual sugiere el transporte de contaminantes, desde zonas industriales, hasta las localidades rurales que no cuentan con fuentes antropogénicas.

Tasas de depositación húmeda (TDH) para elementos

La tabla 5 muestra las tasas de depositación húmeda para los elementos estudiados; se observa que los valores mayores fueron para Zn, Ba y Fe. La estación rural de Pinares de Mayarí recibe las tasas (*TDH*) más

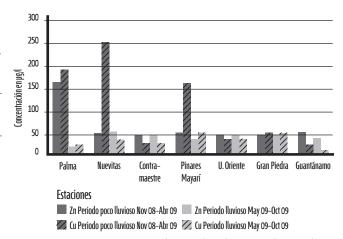


Fig. 2 Concentraciones promedio ponderados por volumen de Zn y Cu en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

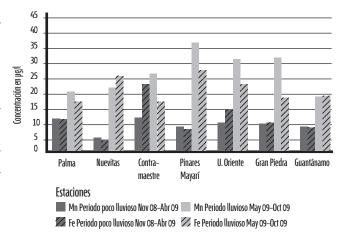


Fig. 3 Concentraciones promedio ponderados por volumen de Mn y Fe en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

TABLA 3 Concentraciones promedio ponderadas (en mg/l) de elementos presentes en las precipitaciones colectadas en estaciones de monitoreo urbanas de Cuba y otros países

Estaciones	Zn	Cu	Mn	Ba	Fe	Se	Ni	Pb
Nuevitas	240,85	32,92	3,73	73,62	26,16	23,36	16,01	16,81
Santiago de Cuba	39,05	39,05	12,98	4,81	26,83	-	-	-
San José, Costa Ricaª	-	4	16	-	58	-	3	5
Montreal, Canadáb	28	4	9,5	-	91	-	-	-
Okayama, Japón ^c	126	18	-	-	377	-	-	-

Nota: a) Herrera et al., 2009, b Poissant et al., 1994 y c Chiba 1987 citado en Hou et al., 2005.

TABLA 4
Concentraciones promedio ponderadas por volumen (en mg/l) de elementos presentes en las precipitaciones colectadas en estaciones rurales de Cuba y otros países

Estaciones	Zn	Cu	Mn	Ba	Fe	Se	Со
La Palma	186,10	24,70	11,17	39,64	17,85	-	-
Contramaestre	31,38	31,38	19,48	4,11	20,68	-	-
Pinares Mayarí	132,84	45,31	8,01	20,26	31,57	26,72	13,35
Gran piedra	57,91	57,91	9,92	5,72	22,24	-	-
Guantánamo	30,70	7,82	9,42	20,74	18,33	12,15	6,15
Hiroshima, Japón ^a	4,8	0,62	1,6	-	-	-	-
Oeste de Suiza ^b	22	2,8	5,6	-	8	-	

Nota: a) Takeda et al., 2000, 2009, b) Atteia, 1994.

 $TABLA\ 5$

Tasa de depositación húmeda para elementos (en $mg/m^2/a\tilde{n}o$) en estaciones de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba durante el período de estudio

	Zn	Cu	Mn	Ba	Fe	Se	Co	Ni	Pb
Palma (rural)	203,3	27,0	12,2	43,3	19,5	-	-	-	-
C.Maestre (rural)	31,8	19,7	4,2	37,8	21,0	-	-	-	-
P.Mayarí (rural)	215,4	73,5	13,0	32,8	51,2	43,3	21,6	-	-
G.Piedra (rural)	50,3	8,6	5,0	25,8	19,3	-	-	-	-
Guantánamo (rural)	18,2	4,6	5,6	12,3	10,9	7,2	3,6	-	-
U.Oriente (urbana))	38,1	12,7	4,7	23,5	26,2	-	-	-	-
Nuevitas (urbana)	167,7	22,9	2,6	51,3	18,2	16,3	-	11,2	11,7

TABLA 6 Factores de enriquecimiento para elementos presentes en las aguas de lluvia colectadas en Cuba durante el período noviembre 2008-octubre 2009

Estaciones	Zn	Cu	Mn	Ba	Se	Со	Ni	Pb
La Palma	7	1	0,03	0,3	-	_	-	-
Nuevitas	7	1	0,01	0,3	893	-	0,4	65
Contramaestre	1	1	0,01	0,2	-	-	-	-
P. Mayarí	3	1	0,01	0,1	846	0,9	-	-
U.Oriente	1	0,4	0,01	0,1	-	-	-	-
G. Piedra	2	0,4	0,01	0,2	-	-	-	-
Guantánamo	1	2	0,03	0,1	663	0,7	-	-

Nota: Fe, elemento normalizador.

altas de Zn, Cu, Mn, Fe, Se y Co, lo cual podría relacionarse con el hecho de estar bajo la influencia de los vientos predominantes de noreste, donde se ubica un sector industrial minero metalúrgico. No obstante, no se observó la depositación de Ni, elemento que sí está presente en la estación de Nuevitas. En esta última estación es donde único se aprecia la depositación de Pb.

Contribución de la corteza terrestre a la concentración de elementos

La tabla 6 muestra que los factores de enriquecimiento para los elementos Cu, Mn, Ba, Co y Ni fueron inferiores a 7, lo cual sugiere corteza terrestre como origen predominante, dado que los valores entre 1 y 6 fueron considerados indicativos de origen natural por las diferencias en la corteza terrestre para las diferentes partes del mundo (Herrera *et al.*, 2009). Entonces, Zn, Se y Pb tienen, probablemente, un origen antrópico.

En La Palma, el Zn evidenció un enriquecimiento atribuible a las emisiones provenientes del desgaste de los neumáticos de los vehículos que circulan por la autopista próxima a la estación, mientras que en Nuevitas se asocia, probablemente, a las emisiones provenientes de una fábrica de alambre de púas y electrodos.

Se muestra el enriquecimiento en las estaciones de Nuevitas, Pinares de Mayarí y Guantánamo. La literatura apunta a que las emisiones de este elemento se asocian a la quema de petróleo (Pacyma y Pacyma, 2001). En el caso de Nuevitas, tal vez se relacionan con la quema de petróleo para la generación de electricidad en una termoeléctrica y con otras industrias de la localidad, como la fábrica de cemento; en los casos de Pinares y Guantánamo, probablemente, reciben la influencia del transporte de los contaminantes producidos en la termoeléctrica de la costa norte de las provincias orientales; entretanto, el enriquecimiento de Pb en las aguas de lluvias de Nuevitas quizá esté asociado con una fábrica de pinturas local.

Conclusiones

Por vez primera se informan las concentraciones de metales trazas para Mn, Fe, Zn, Cu, Ba, Se, Pb, Ni y Co en las precipitaciones de Cuba.

Los elementos trazas observados en las lluvias de Cuba tienen orígenes natural y antrópico.

Nuevitas y Pinares de Mayarí son las estaciones con mayores inmisiones de metales trazas, lo cual constituye un llamado de alerta hacia el control y la fiscalización de las actividades industriales que se realizan en estas localidades y zonas aledañas.

El probable origen antrópico de los elementos Zn, Se y Pb muestra la necesidad de introducir procesos productivos ambientalmente racionales, en atención a los riesgos de estas especies químicas para la salud humana y los ecosistemas.

Recomendaciones

Con el objetivo de disminuir los riesgos de la contaminación atmosférica para la salud humana y el medio ambiente, sería conveniente revisar y ampliar el número de estaciones de monitoreo y de las especies quí- Pacyma, J, M & Pacyma, E,G 2001, 'An assessment of micas analizadas. Además, debería estudiarse por separado los eventos de lluvia, lo cual permitiría afinar la asignación de fuentes contaminantes en las diferentes localidades con vistas a contribuir de forma más específica a la solución de los problemas medioambientales.

Referencias

- Atteia, O 1994, 'Major and trace elements in precipitation on western Switzerland', Atmospheric Environment, vol. 8, pp.: 3617-3624.
- Duce, R, A, Hoffman, G, L & Zoller, W, H 1975, 'Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural', Science, vol. 187, pp.: 59-61.

Herrera, M, Rodriguez, S & Báez, A, P 2009, 'Chemi-

- cal composition of bulk precipitation in the metropolitan area of Costa Rica, Central America', Atmospheric Research, vol. 94, pp.:151-160.
- Hou, H, Takamatsub, T, Koshikawab, M, K & Hosomi, M 2005, 'Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan', Atmospheric Environment, vol. 39, pp.: 3583-3595.
- Huston, R, Chana, Y, Gardner, T, Shawe, G y Chapmanb, H 2009, 'Characterisation of atmospheric deposition as a source of contaminants in urban rainwater tanks', Water Research, vol. 43, pp.: 1630-1640.
- Mason, B 1966, Principles of Geochemistry, J. Wiley and Sons, New York, 346 pp.
- Mphepya, J, N, Pienaar, J, J, Galy-Lacaux, C, Held, G & Turner, C, R 2004, 'Precipitation Chemistry in Semi-Arid Areas of Southern Africa: A Case Study of a Rural and an Industrial Site', Journal of Atmospheric Chemistry, vol. 47, pp.: 1-24.
- Özsoy, T & Örnektekin, S 2009, 'Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean', Atmospheric Research, vol. 94, pp.: 203-219.
- global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide', Environment Research, vol. 9, pp.: 269-298.
- Poissant, L, Schmit, J, P & Beron, P 1994, 'Trace inorganic elements in rainfall in the Montreal Island', Atmospheric Environment, vol. 28, pp.: 339-346.
- Sanhueza, E, Santana, M, Donoso, L y Pacheco, M 2005,'Química atmosférica en la Gran Sabana III: Composición iónica y características ácido-básicas de las lluvias, Interciencia, vol. 30, pp.: 618-622.
- Takeda, K, Marumoto, K, Minamikawa, T, Sakugawa, H & Fujiwara, K 2000, 'Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan', Atmospheric Environment, vol. 34, pp.: 4525-4535.