

EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA POR METALES PESADOS EN LA HABANA UTILIZANDO LAS TÉCNICAS DE BIOMONITOREO CON LÍQUENES

ENTIDADES EJECUTORAS PRINCIPALES: ¹Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear y ²Instituto de Ecología y Sistemática

AUTORES PRINCIPALES: Juan Reinaldo Estévez Álvarez¹, Alfredo Montero Alvarez¹, Iván Pupo González¹ y Zahily Herrero Fernández¹

OTROS AUTORES: Nelis Blanco Hernández² y Diana López Sánchez¹

OTRAS ENTIDADES PARTICIPANTES: ³Interfacultair Reactor Institute, Holanda, ⁴Universidad Federal de Pernambuco-Recife, Brasil

COLABORADORES: Daniel Frías Fonseca¹, Dennys Leyva Bombuse¹, Marvic Ortueta Milán (InSTEC-MES), Nancy Alberro Macías¹, Débora Hernández Torres¹, Orayna Pérez Arriba (CIMAB), Bert.H. TH. Wolterbeek³, Jose Araújo dos Santos Júnior⁴, Roman Padilla Alvarez (OIEA)

AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA:

Juan R. Estévez Alvarez
CEADEN, CITMA,
Calle 30. No. 502, entre 5ta. y 7ma, Miramar, Playa, C. Habana,
C.P. 11 300., Fax y teléfono: 72066110
Correo Electrónico: jestevez@ceaden.edu.cu

RESUMEN

La degradación del medio ambiente durante el último siglo, debida a la desmedida explotación de los recursos naturales por el hombre, ha dado lugar a uno de los problemas capitales que la humanidad tiene planteados en la actualidad: la contaminación. La atmósfera es esencial para la vida por lo que sus alteraciones tienen una gran repercusión en el hombre y otros seres vivos y, en general, en todo el planeta. La contaminación de la misma consiste en la alteración de su composición química media, produciendo efectos medibles e indeseables sobre la salud humana y otros elementos del medio ambiente, tales como animales, vegetación, materiales de construcción y ecosistemas.

En Cuba se reconoce la necesidad de proteger la atmósfera como componente primordial del entorno y su control se basa en los requisitos establecidos en la Norma NC 1020:2014 "Calidad del aire". Sin embargo, debido a limitaciones del soporte tecnológico para la evaluación directa de las partículas en suspensión y otros contaminantes atmosféricos son restringidos los resultados obtenidos. El uso de especies biológicas, en el estudio de la contaminación atmosférica por metales y no metales, constituye una herramienta muy útil que

complementa las investigaciones que se realizan con el método directo. Entre las especies más utilizadas como biomonitores para determinar la contaminación atmosférica se encuentran los líquenes, los musgos y la corteza de los árboles.

Los líquenes presentan ciertas características que lo convierten en los monitores ideales de la contaminación atmosférica. En nuestro país existen limitados trabajos sobre la evaluación de los contenidos de elementos químicos en el aire y su posible origen. Con la realización de este trabajo se aportaron metodologías, datos y resultados que ayudan a solucionar parte de las interrogantes existentes.

El objetivo general del presente trabajo consistió en la evaluación de los métodos de biomonitorio con líquenes para estudiar el estado de la contaminación atmosférica por metales pesados y otros elementos químicos y su relación con diferentes fuentes de emisión en La Habana.

MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación de la deposición atmosférica de Al, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V y Zn se realizó en muestras de líquenes colectados sobre palmas reales en la provincia La Habana. Primeramente y con el objetivo de seleccionar el liquen más adecuado se evaluaron 38 muestras de las especies *Physcia alba*, *Parmotrema stuppeum* y *Ramalina peruviana*, en cuanto a su capacidad de acumulación de metales y la posible correlación entre las mismas.

Para estudiar la distribución espacial de la deposición atmosférica de los metales de interés y poder identificar las posibles fuentes de emisión de estos elementos, se colectaron 225 muestras de líquenes en 181 puntos de muestreo.

Para evaluar el comportamiento temporal de la deposición de los elementos químicos de interés se compararon los resultados de las campañas de del 2004, 2009 y 2010 respectivamente (55 sitios de muestreo).

Se evaluaron los parámetros de veracidad y precisión de los métodos analíticos: Espectrofotometría de Absorción Atómica, Polarografía, Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado por Inducción y los resultados obtenidos simultáneamente por al menos dos técnicas. Se determinaron los límites de detección para cada método.

Se utilizaron diferentes herramientas estadísticas tales como: Análisis de varianza de Friedman para la comprobación o no de la igualdad de las medianas (para los estudios de comparación entre especies y distribución temporal), análisis de tendencia lineal, análisis de componentes principales (ACP) y factor de enriquecimiento para la identificación de posibles fuentes de contaminación. Se empleó por primera vez en Cuba el método de determinación de las relaciones isotópicas de plomo en muestras de líquenes, suelos superficiales, crudos nacionales y gasolinas por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente con el objetivo de profundizar en el origen de plomo en la deposición atmosférica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El valor de la Prueba-t Student revela que en general no existen diferencias significativas (para $\alpha=0,05$ y $n=4$ $t_{teo}=3,18$) entre los resultados obtenidos y los valores certificados correspondientes para todos los elementos analizados por las cinco técnicas. Los valores de repetibilidad, evaluados para los MRC utilizados, expresados como la desviación estándar en por ciento, fueron en un 86% menores al 10% y 96% menores al 15%; resultado aceptable según lo establecido para ensayos de aptitud organizados por el OIEA. Los valores de límites de detección obtenidos resultaron en todos los casos, menores a los contenidos de los elementos en los líquenes colectados en La Habana (ver Anexo 8), con excepción del Cd por EAA para algunas muestras) por lo que las concentraciones reportadas para este elemento en los líquenes fueron las de polarografía.

Se realizó un análisis comparativo entre los resultados obtenidos por las diferentes técnicas en las muestras de líquenes. Se obtuvo que es verdadera la hipótesis nula de que no existen discrepancias entre los resultados obtenidos por las técnicas utilizadas.

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de comparación entre las especies, se decidió el uso solo de la *Physcia alba* para los estudios de distribución espacial y temporal, debido a que esta presenta el mayor factor de acumulación de metales en relación a las otras dos estudiadas y que la calibración entre las tres especies no permite el uso simultáneo de las mismas.

Los patrones de distribución espacial obtenidos para cada elemento, refleja que las máximas concentraciones se encuentran en áreas cercanas a algunas de las principales fuentes de contaminación de La Habana e indican una clara y específica influencia de estas sobre los contenidos de los mismos en los líquenes. A modo de ejemplo se ilustran en la Figura 1 los mapas de contornos obtenidos para el V y Cd.

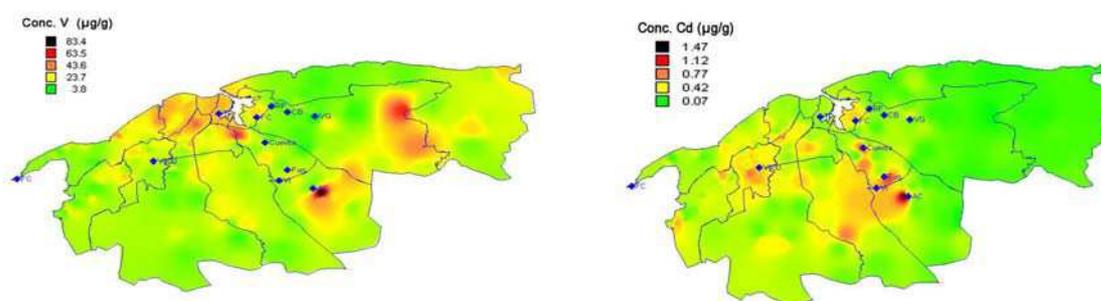


Figura 1 Mapa de distribución de V y Cd en las muestras de líquenes ($\mu\text{g/g}$ de masa seca).

El patrón de distribución de plomo es muy complejo. Los sitios de mayores concentraciones pudieran estar vinculados con actividades tales como el uso de combustible plomado en los vehículos, la existencia de fábricas de baterías, el uso de combustibles fósiles, la utilización de pesticidas y el polvo del suelo.

La utilización del análisis estadístico multivariado de Componentes Principales permitió reducir el número de las variables iniciales (16 elementos) a 5 factores, los cuales reflejan la influencia

de las principales fuentes de contaminación atmosféricas en La Habana.

Los contenidos medios de los elementos determinados en las muestras de *Physcia alba*, colectadas para los mismos sitios durante las campañas del 2004, 2009 y 2010, revelan, que en general, no hubo cambios significativos entre estos resultados. Esto se pudiera interpretar como que no se han producido cambios significativos en las emisiones de los elementos por las principales fuentes de contaminación.

El factor de enriquecimiento (FE) obtenido para plomo, utilizando el valor de referencia de calidad para los suelos de Cuba ($50\mu\text{g/g}$) reportado por Rodríguez (2015b), es mayor que 10 para un 71% de las muestras y menor para un 29%, reflejando la alta contribución del suelo para estos últimos líquenes.

El empleo de las relaciones isotópicas de plomo ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) para las muestras de líquenes, suelos superficiales y crudo nacional reflejan un proceso de mezcla lineal entre las dos principales posibles fuentes (proceso industriales + quema de combustible y suelo); de esta forma se calculó el porcentaje de mezcla. Se obtuvo que la contribución promedio que pudiera estar relacionada con los procesos industriales y/o quema de combustible fue de un 68%, mientras que la proveniente de los suelos fue de un 32 %. Estos valores se corresponden con los resultados obtenidos durante el análisis de componentes principales y los del factor de enriquecimiento.

El contenido de plomo en las gasolinas analizadas estuvo por debajo del límite de detección ($0,007\ \mu\text{g/g}$), por lo que no se pudo encontrar una evidencia del uso de plomo como antidetonante en la gasolina.

El índice de polución integral (IPI), obtenido a partir de los niveles de deposición de los elementos estudiados en 225 muestras de líquenes de la especie *Physcia alba*, refleja que el 30% de los sitios clasifican como no contaminados ($1 < \text{IPI} < 2$), 62% con baja contaminación y solo el 8% con contaminación moderada. Los sitios con mayores valores de IPI se encuentran ubicados en las cercanías de algunas de las principales fuentes de contaminación atmosférica de la ciudad (Figura 2). Esta distribución presenta un patrón similar a lo reportado por Cuesta (2014) en el trabajo sobre el diagnóstico del medio ambiente atmosférico producto de las principales fuentes fijas de La Habana

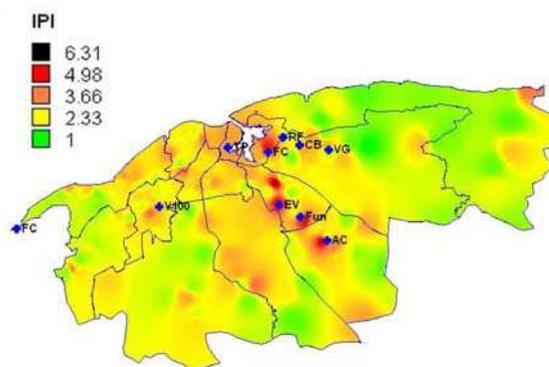


FIGURA 2. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DEL ÍNDICE DE POLUCIÓN INTEGRAL

CONCLUSIONES

1. Se demostró la factibilidad de la aplicación de los métodos de empleados para la determinación de los elementos estudiados

2. La técnica de biomonitorio con líquenes permitió reflejar las diferencias ambientales existentes entre las diferentes áreas. De acuerdo a estos resultados se puede plantear que el 30% de los sitios estudiados en la ciudad clasifican como no contaminados, un 62% con baja contaminación y solo el 8% con contaminación moderada.
3. La similitud de las concentraciones para 14 de los 16 elementos químicos estudiados en las muestras de líquenes colectadas en las campañas del 2004, 2009 y 2010, podría indicar que no se han producido cambios significativos en las emisiones de estos elementos por las principales fuentes de contaminación en La Habana.
4. La implementación por primera vez en Cuba de estudios de relaciones isotópicas de plomo en líquenes, permitió identificar la influencia del uso de combustibles fósiles y de los suelos sobre los niveles de Pb en los niveles de deposición atmosférica en La Habana.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Ayrault S, Clochiatti R, Carrot F, Daudin L, Bennett J.P. Science of The Total Environment. 372 (2), 717–727, 2007.
2. Bajpai R, Mishra G.K, Mohabe S., Upreti D, Nayaka S.. J. . Environ. Biol. 32, 195-199, 2011.
3. Baptista M., Teresa M., Vasconcelos S., Carbral J., Freitas C., Pacheco A. Environ. Pollut. 151, 408-413, 2008.
4. Carreras H., Rodriguez J., González C., Wannaz E., Garcia F., Perez C., Pignata MAtmospheric Environment 43, 2944–2949, 2009.
5. Cuesta O. Diagnóstico del medio ambiente atmosférico producto de las principales fuentes fijas de la Ciudad de la Habana. Informe de Proyecto 30205. Centro de Contaminación y Química Atmosférica (CECONT). INSMET, Cuba, 2014.
6. Díaz R., Díaz A., Molina E., Suárez B. La calidad del aire en Cuba. Consulta: 7 de Julio de 2012. Disponible en:
<http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsci/e/fulltext/2encuent/cuba2.pdf>, 2012.
7. Guidelines for indoor air quality: selected pollutants. World Health Organization Regional Office for Europe WHO Regional Publications, European Series, ISBN 978 92 890 0213 4, 2010.
8. Isaac K, Solís C, Martínez MA, Andrade E, López C, Longoria L.C., Constantino L, Hernández B. Applied Radiation and Isotopes. 70, 589–594, 2012.
9. Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevič M.. Environment International. 34, 562–577, 2008
10. Lodenius M., Kiiskinen J., Tulisalo E. I Environmental Research 15, 446-452, 2010.
11. Molina E, Brown C, Prieto V, Mariano B, Cuéllar L. Rev cubana med gen integr. 17(1), 10-20, 2001.
12. Norma Cubana NC 1020:2014. Calidad del aire.. ICS: 13.040, 2014.
13. Oostdam J Van et. al., The Science of the Total Environment. 165–246, 2005.
14. Pacyna J. John Wiley & Sons Ltd, 1987.
15. Pacheco A., Freitas M., Baptista M., Vasconcelos M., Environmental Pollution. 151, 326-333, 2008.
16. Paoli L, Corsini A, Bigagli V, Vannini J, Bruscoli C, Loppi . Environmental Pollution.161, 70-75, 2012.

Revista Anales de la Academia de Ciencias de Cuba Vol. 7 No. 1

17. Rodríguez J.A., Arana C, Ramos J.J. , Gil C, Boluda R.. Environmental Pollution.196, 156-163, 2015a.
18. Rodríguez M., Montero A., Muñiz O., Araújo C., Aguiar A., Environ Monit Assess. 187, 4198, 2015b.
19. Seinfeld J.; Pandis S. Second Edition. Wiley-Interscience. U.S, 2006.
20. Turtós L. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Meteorológicas. La Habana. Cuba, 2012.
21. US EPA National Ambient Air Quality Standard (NAAQS) 2013.
22. Wolterbeek H., Bode P., Verburg T. The Science of the Total Environment. 180, 107-116, 1996.
23. Wolterbeek B, Sarmiento S, Verburg T. J Radioanal Nucl Chem. 286, 195–210, 2010.