

CONTENIDO DE Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, Na, V y Zn EN
EL AGUA DE LLUVIA DE ALGUNAS ZONAS DE LA
CIUDAD DE MARACAIBO, VENEZUELA, AÑO 1987

BLANCA MEDINA¹, HENDER URDANETA¹ Y NEIMA GARCÍA²

¹ Centro de Investigaciones Biológicas
Facultad de Humanidades y Educación
Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4001-A
Estado Zulia, Venezuela

² Escuela de Química, Facultad de Ingeniería.
Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4001-A
Estado Zulia, Venezuela.

RESUMEN

Se realizó la evaluación espectrométrica de los metales Cadmio (Cd), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Plomo (Pb), Sodio (Na), Vanadio (V) y Zinc (Zn) en agua de lluvia colectada en algunas zonas de la ciudad de Maracaibo, entre Mayo y Diciembre de 1987. Los metales medidos presentaron el siguiente orden de concentración: Na >> Fe >> Mn > Zn >> Cu > Cr > Cd > V > Pb. Asimismo, ofrecieron el siguiente orden de enriquecimiento con respecto a la corteza terrestre : Cd >> Zn > Cu > Pb > Mn > Cr > Na > V. Los metales con un factor de enriquecimiento > 10 fueron, Cd; Cr; Cu; Mn; Pb; Na y Zn, presentando la alta posibilidad de ser emitidos por fuentes antropogénicas.

Palabras claves: Cadmio; Cobre; Cromo; Hierro; Manganeso; Plomo; Sodio; Vanadio; Zinc; agua de lluvia; atmósfera; contaminación; espectrometría atómica, Venezuela.

Recibido: 20 Diciembre 1995

Aceptado: 29 Marzo 1996

ABSTRACT

CONCENTRATION OF Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb, Na, V and Zn IN RAINWATER FROM DIFFERENT ZONES OF MARACAIBO CITY, VENEZUELA, 1987

Concentration of Cadmium (Cd), Copper (Cu), Chromium (Cr), Iron (Fe), Manganese (Mn), Lead (Pb), Sodium (Na), Vanadium (V) and Zinc (Zn) were determined by spectrometric in rainwater collected from several areas of Maracaibo city, between May and December, 1987. Metals were concentrated in the following order: Na >> Fe >> Mn > Zn >> Cu > Cr > Cd > V > Pb, and also showed the following order of enrichment in relation to the earth's crust: Cd >> Zn > Cu > Pb > Mn > Cr > Na > V. The metal Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Na and Zn, had an enrichment factor > 10, presenting a high possibility of being caused by human activities.

Key words: Cadmium, Copper, Chromium, Iron, Manganese, Lead, Sodium, Vanadium, Zinc, rainwater, atmosphere, contamination, atomic spectrometry, Venezuela.

Received: 20 Diciembre 1995

Accepted: 29 Marzo 1996

INTRODUCCIÓN

De los metales conocidos algunos son nutrientes esenciales, los organismos vivos los requieren en determinadas concentraciones, otros son tóxicos y muchos tienen uso industrial. Esto último contribuye a su introducción e incremento en la atmósfera (Nriagu y Pacyna 1988) pudiendo ser ingeridos por el hombre a través de gases y partículas respirables o bien del agua y alimentos cuando son depositados por las precipitaciones húmedas (lluvias) o deposiciones secas sobre la superficie terrestre.

En Venezuela, específicamente en Caracas, Dtto. Federal, por su alto potencial de contaminación (tráfico automotor, industrias, quema de basura) se han realizado evaluaciones de las

concentraciones de los metales presentes en la atmósfera mediante el análisis espectrométrico de partículas suspendidas y deposiciones secas (Escalona y Sanhueza 1979; Jaffe *et al.* 1993a, b).

En la ciudad de Maracaibo, Edo. Zulia, también existe un alto potencial de contaminación atmosférica por fuentes locales, vecinas y regionales, representadas por un alto tráfico automotor, planta termoeléctrica, fábrica de cemento, industria petrolera, fábricas de pinturas, talleres de metalmecánica, plantas petroquímicas e industria carbonífera; se han efectuado determinaciones de metales en la atmósfera analizando partículas suspendidas (González *et al.* 1990).

La necesidad de realizar estudios sobre la composición química del agua de lluvia para tener un indicador de calidad atmosférica en el tiempo y en el espacio ha sido señalado por otros investigadores (Junge 1963, Galloway 1984), sin embargo en Venezuela no se a utilizado el agua de lluvia como matriz para determinar los niveles de metales presentes en la atmósfera.

En este trabajo se realizó una evaluación de los metales Cadmio (Cd), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Hierro (Fe), Manganeseo (Mn), Plomo (Pb), Sodio (Na), Vanadio (V) y Zinc (Zn) presentes en la atmósfera de algunas áreas de las zonas: Noroeste, Oeste, Suroeste y Sureste de Maracaibo mediante análisis espectrométrico del agua de lluvia.

MATERIALES Y MÉTODOS

Entre Marzo y Diciembre de 1987 se realizaron muestreos de agua de lluvia (principales eventos) en cuatro áreas de la ciudad de Maracaibo, Edo. Zulia: Ciudadela Faría (Noroeste), San Miguel (Oeste), Estación Meteorológica de la Base Aérea Rafael Urdaneta (Suroeste) y Barrio Corito (Sureste) (Figura 1).

Todas las áreas de muestreo y equipos colectores se seleccionaron y ubicaron respectivamente considerando: 1) Estación lluviosa, 2) Velocidad y dirección predominante del viento y 3) Las

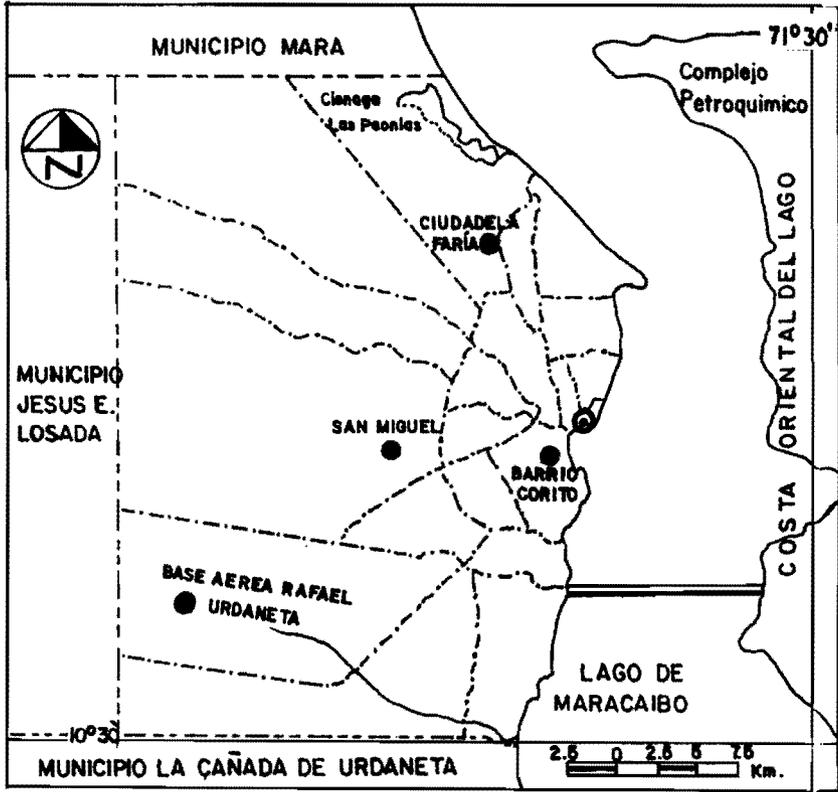


FIGURA 1. Áreas de muestreo en la ciudad de Maracaibo.

normas venezolanas COVENIN - 83, anexo A, según las cuales no deben existir fuentes puntuales de contaminación cerca de los equipos colectores, los equipos colectores deben tener una altura efectiva entre 2.0 m y 15.0 m se deben ubicar a cielo abierto y con fácil acceso, posibilidad de ser áreas influenciadas por contaminación atmosférica y tener información meteorológica de las áreas de muestreo.

En cada área se ubicó un equipo colector constituido por un soporte metálico de 1.75 m de altura, envase colector de polietileno con área de 0.123 m², embudo y envase receptor de polietileno de 1.0 L; los equipos se colocaron sobre superficies que permitieron alturas

efectivas de 3.0 m.

Previo a la captación de las muestras todos los materiales de polietileno se lavaron siguiendo la metodología sugerida por Ross (1986).

A cada muestra de agua de lluvia (precipitación > 99 mL) se le midió el volumen colectado, se preservaron con HNO₃ concentrado (grado analítico, 1.0 mL/250.0 mL de muestra), luego las muestras fueron analizadas por triplicado en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM) con un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) Varian mod. 1475 con horno de grafito mod. GTA-95, se utilizaron tubos de grafito normal y Nitrógeno (N₂) como gas de arrastre. El metal Na se midió con el mismo equipo (EAA) pero a la llama. La exactitud de los métodos se probaron mediante estudios de recuperación de los metales medidos agregados a muestras de agua de lluvia.

Para el análisis de los resultados se utilizó el promedio de peso por volumen de agua colectada (PPV): $PPV = \sum V_i \cdot X_i / \sum V_i$, donde V_i = volumen de lluvia medido en cada evento de lluvia considerado, y X_i = concentración del metal medida en cada evento de lluvia considerado.

También, se utilizó el factor de enriquecimiento (FE) con respecto a los aerosoles terrestres: $FE = [X_i / MR \text{ (en el agua de lluvia)}] / [X_i / MR \text{ (en la corteza terrestre)}]$, donde X_i = concentración del metal estudiado, y MR = concentración del metal de referencia.

Se utilizó el Fe como metal de referencia de la corteza terrestre (Ross 1987, IMO *et al.* 1989).

Las concentraciones típicas en la corteza terrestre de los metales medidos se tomaron de valores obtenidos al analizar suelos de Maracaibo aparentemente no contaminados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se ofrecen los parámetros instrumentales usados en el espectrofotómetro para los metales determinados. La precisión relativa entre los triplicados de cada muestra analizada fue menor al 3 %.

TABLA 1. Parámetros analíticos utilizados en la determinación espectrométrica de los metales.

Metal	Temp. de secado	Temp. de ceniza	Temp. atomización	Longitud de onda	Banda espectral
Cd	100	900	2300	324.8	0.5
Cr	100	1100	2500	357.9	0.2
Cu	100	900	2300	324.6	0.2
Fe	100	800	2300	248.5	0.2
Mn	100	800	2400	279.9	0.2
Pb	100	400	2000	217.0	1.0
Na	100	800	2000	589.0	0.5
V	100	1400	2700	318.5	0.2
Zn	100	400	1900	307.6	0.2

Los porcentajes promedio de recuperación de los metales presentaron una desviación menor al 2 % (Cd, 1.50 %; Cr, 1.20 %; Cu, 1.17 %; Fe, 1.25 %; Mn, 1.12 %; Pb, 1.12 %; Na, 1.30 %; V, 0.95 %; Zn, 1.35 %). Los límites de detección ($\mu\text{g/L}$) fueron: Cd, 5; Cr, 10; Cu, 20; Fe, 70; Mn, 10; Pb, 0.23; Na, 20; V, 0.4 y Zn, 14.

La Tabla 2 contiene la concentración ($\mu\text{g/L}$) de cada metal medido referida al promedio en peso por volumen de agua colectada en los principales eventos de lluvia (mayor precipitación) entre Mayo y Diciembre de 1987. En ella se aprecia que los metales presentaron un orden de concentración distinto para cada área muestreada: Noroeste, $\text{Na} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Pb}$; Oeste, $\text{Na} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{V}$; Suroeste, $\text{Na} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Pb}$; Na > Fe > Zn > Mn > Cu > Cd > V > Cr > Pb, aunque también se puede señalar que se presentaron los mismos metales entre el orden de los cinco primeros.

TABLA 2. Promedio de peso por volumen de agua colectada ($\mu\text{g/L}$) de los metales medidos por área de muestreo.

Área	n	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Na	V	Zn
Noroeste	9	26.8	4.1	75.7	354.5	97.9	1.9	1191.3	2.7	356.2
Oeste	5	8.8	20.0	63.5	731.2	62.8	3.0	1521.7	1.5	269.0
Suroeste	5	16.7	5.3	40.5	216.0	75.0	0.9	1508.5	4.6	186.6
Sureste	5	7.0	1.0	44.1	48.4	48.5	0.8	1222.4	3.9	182.8

Rahn (1976) consideró que los metales pueden presentar enriquecimiento anormal en la atmósfera. Su concentración puede resultar excesiva en relación a los valores esperados con respecto a fuentes naturales, tales como los aerosoles marinos y terrestres. Metales como el Cd, Cu, Ni, Pb y Zn se detectan principalmente en partículas atmosféricas menores a 1.0 μm , éstas son producidas por procesos industriales y domésticos donde se utilizan temperaturas muy elevadas (GESAMP 1989). Metales como Fe y Al (Aluminio) se detectan en partículas mayores a 1.0 μm provenientes de fuentes primarias como los aerosoles terrestres, en vista de su abundancia en la corteza terrestre continental y oceánica estos metales son utilizados como referencia en estudios relativos de enriquecimiento (GESAMP 1989). Por otro lado la concentración de metales como Mn, V y Cr está influenciada significativamente por fuentes naturales y antropogénicas (GESAMP 1989).

Un factor de enriquecimiento (FE) mayor a 10 es considerado un alto enriquecimiento e indica alta posibilidad de que el metal es producido por fuentes antropogénicas (Abrahams *et al.* 1988).

El FE calculado para los diferentes metales medidos ofreció el siguiente orden de enriquecimiento con respecto a los aerosoles terrestres (Tabla 3): Área Noroeste, Cd >> Zn >> Cu >> Pb > Mn > Cr >> Na > V; Oeste, Cd >> Zn >> Cu > Pb > Cr > Mn > Na > V; área Suroeste, Cd >>> Zn >> Cu > Mn > Pb > Na > Cr > V; área Sureste, Cd >> Zn > Cu > Mn > Pb > Na > V > Cr.

Los metales con un FE superior a 10 con respecto a la corteza terrestre y por área de muestreo fueron: Noroeste, Cd >> Zn > Cu > Pb > Mn; oeste, Cd >> Zn > Cu > Pb > Cr; Suroeste, Cd >>> Zn > Cu > Mn > Pb > Na; Sureste, Cd >> Zn > Cu.

El análisis permitió observar que en las cuatro áreas muestreadas los metales Cd, Cu y Zn presentaron un alto enriquecimiento, a ellos también se agregó el Cr en el área Oeste y

TABLA 3. Factor de enriquecimiento de los metales determinados con respecto a la corteza terrestre por área de muestreo.

Metal	Noroeste	Oeste	Suroeste	Sureste
Cd	1889.79	3022.43	19285.98	2114.60
Cr	8.41	13.65	12.16	0.58
Cu	194.30	78.97	170.40	49.03
Fe	1.00	1.00	1.00	1.00
Mn	14.54	4.52	18.27	3.15
Pb	20.61	15.57	15.85	3.67
Na	7.12	4.41	14.80	3.17
V	2.80	0.75	7.92	1.76
Zn	717.71	262.78	617.19	159.56

Pb en las áreas Noroeste, Oeste y Suroeste, y el Na en el área Suroeste, lo que llevó a inferir que la atmósfera de las áreas muestreadas estuvo influenciada por fuentes antropogénicas emisoras de los metales nombrados. Entre ellas se pueden mencionar plantas industriales del complejo petroquímico El Tablazo situadas en la Costa Oriental del Lago de Maracaibo cuyas emisiones son transportadas y dispersadas por los vientos NNE (vientos alisios), principalmente hacia el Oeste de Maracaibo (Barrios 1993): planta procesadora de vinilos que utiliza Pb, Cd y Zn como estabilizadores; planta productora de Amoníaco (NH_3) que emplea Zn y Cr como catalizadores y la planta clorosoda que utiliza ClNa como materia prima (Hinestroza 1993).

También se puede señalar como fuente con alta posibilidad de contaminar la atmósfera de las áreas estudiadas con los metales Cd y Pb el alto tráfico automotor, por desgaste de los motores y neumáticos así como por combustión de gasolina con Tetraetilo de plomo (Belile 1972; Ward *et al.* 1977, Morgan y Bretthaver 1977, Tumi *et al.* 1990, Portillo *et al.* 1994).

Otras fuentes importantes locales que pudieron contaminar la atmósfera con los metales señalados fueron: Talleres de metalmecánica, pintura y cromado. Igualmente, en la parte Sureste de la ciudad: planta termoeléctrica, planta de cemento y el alto tráfico automotor (Belile 1972, Ward *et al.* 1977).

CONCLUSIONES

El estudio espectrométrico del agua de lluvia (principales eventos) junto con el análisis de enriquecimiento (FE) permitieron detectar contaminación por los metales Cd, Cu y Zn en la atmósfera de las cuatro áreas muestreadas; Cr en el área Oeste; Mn en el área Noroeste; Pb en las áreas Noroeste, Oeste y Suroeste y Na en el área Suroeste.

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo se realizó gracias a la colaboración prestada por el Instituto para el Control y la Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM) en el análisis espectrométrico de las muestras de agua de lluvia.

LITERATURA CITADA

- ABRAHAMAS, P., M. TRANTER, T. DAVIES, I. BLACKWOOD Y S. LANSBERGER. 1988. Trace elements studies in remot Scottish upland catchment. *Water, Air and Soil Pollution* 37: 255-271.
- BARRIOS M. 1993. Contribución de fuentes regionales a las concentraciones atmosféricas de compuestos de Azufre y trazas de metales en la zona Noroeste de Maracaibo. Tesis de Magister en Ciencias del Ambiente, División de Postgrado, Facultad de Ingeniería, Univ. del Zulia, Maracaibo, Venezuela, 95 pp.

- BELLES, R. 1972. *Metals. Toxicology the basic science of poisons.* Macmillan Publ. Co., Inc., New York, Cap. 18, 475 pp.
- ESCALONA, L. Y E. SANHUEZA. 1979. Elemental analysis of the total suspended matter in the air in downtown Caracas. *Atmosphere Environ.* 15: 61-64.
- GESAMP. 1989. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Rep.Studies.*38: 111.
- GONZÁLEZ, M., B. SOSA Y J. MÓRALES. 1990. Distribución por tamaño de Pb, Cu, Mn, Ni y V en partículas suspendidas del aire Maracaibo. *Acta Cient. Venezolana* 41(S1): 123.
- HINESTROZA, J. 1993. La serpiente en el Lago. Transformaciones histórico-ambientales causadas por la petroquímica en El Tablazo en la comunidad del Hornito, Estado Zulia 1968-1992. Tesis de Magister, Facultad de Humanidades y Ed., Univ. del Zulia, Maracaibo, Venezuela.
- JAFFÉ, R., H. CARRERO, A. CABRERA Y J. ALVARADO. 1993a. Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas, Venezuela-I: Atmospheric particles. *Water, Air and Soil Pollution* 71: 293-313.
- JAFFÉ, R., A. CABRERA, H. CARRERO Y J. ALVARADO. 1993b. Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas, Venezuela - II: Atmospheric deposition. *Water, Air and soil Pollution* 71: 314-329.
- MORGAN, G. Y F. BRETTHAVER. 1977. Metal in bioenvironmental systems. *Analytical Chemistry* 49: 1212-1214.
- NRIAGU, J. Y J. PACYNA. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature (London)* 333: 134-139.

- PORTILLO, M., N. URDANETA Y H. URDANETA. 1994. *Nerium oleander* como indicador de contaminación ambiental por Plomo en la zona Norte de Maracaibo, Estado Zulia, Venezuela. Bol. Centro Invest. Biol. 28(1): 33-45. Univ. del Zulia, Maracaibo.
- RAHN, K. 1976. The chemical composition of the atmospheric aerosol. Technical Report, Graduate School of Oceanography, Univ. Rhode Island, Kingston, 273 pp.
- ROSS, H. 1986. The importance of reducing sample contamination in routine monitoring of trace metals in atmospheric precipitation. Atmospheric Environment 20: 401-405.
- ROSS, H. 1987. Trace metals in precipitation on Sweden. Water, Air and Soil Pollution 36: 349-363.
- TUMI, S., N. KUMAR Y A. HINSHERY. 1990. Lead contamination levels in roadside vegetation of Tripoli area, Libya. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 45: 718-721.
- WARD, N. Y R. BROOKS. 1977. Lead pollution from a New Zealand battery and smelter compared with that from motor vehicle exhaust emissions. New Zealand J. Science 20: 407-412.

