Evaluación de la contaminación atmosférica en puntos críticos

de la ciudad de Lima y Callao, utilizando Tillandsia capillaris

como biomonitor

Patricia Bedregal^{1,*}, Marco Ubillús¹, Jazmín Hurtado², Pablo Mendoza¹

 ¹ División de Técnicas Analíticas Nucleares, Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú
 ² Facultad de Ciencias y Filosofía. Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado

N° 430. Urb. Ingeniería, San Martín de Porres. Lima, Perú

Resumen

Se realizó una evaluación del nivel de contaminación atmosférica por metales pesados en la zona de Puerto Nuevo, Callao, empleando como biomonitor *Tillandsia capillaris*. Se aplicó el mismo monitoreo en el distrito residencial de San Isidro como control negativo a contaminación y como control positivo en el distrito de Ate, basados en un estudio previo realizado en ocho distritos de Lima Metropolitana. La cuantificación de los elementos químicos, se realizó utilizando la técnica de análisis por activación neutrónica instrumental, para la mayoría de elementos y espectrometría de absorción atómica, para cuantificar cadmio, cobre y plomo. Los resultados revelaron contaminación antropogénica con arsénico, cadmio, cobre, plomo, antimonio, selenio y zinc en los puntos críticos del Callao C 1, C 3 y C4 del Callao y en los puntos A 1, A 2 y A 3 de Ate, debido a emisiones vehiculares e industriales.

Abstract

An assessment of the level of contamination by heavy metals was conducted in the zone of Puerto Nuevo, Callao, using as biomonitor *Tillandsia capillaris*. The same monitoring was conducted in the residential district of San Isidro as a negative control of contamination and in the district of Ate as a positive one, based in a previous study carried out in eight districts of Metropolitan Lima. The quantification of the elements was performed using instrumental neutron activation analysis, for most of the elements and atomic absorption spectrometry to determine cadmium, copper and lead. The results revealed anthropogenic contamination with arsenic, antimony, cadmium, copper, lead, selenium and zinc in the sites C 1, C 3 and C4 of Callao and in the sites A 1, A 2 and A 3 of Ate.

1. Introducción

Lima-Callao corresponde al área metropolitana conformada por la ciudad de Lima y su proyección hacia el Norte, Sur y Este, que abarca gran parte de las provincias de Lima y Callao [1].

El crecimiento demográfico acelerado ha ocasionado, que algunas industrias ubicadas inicialmente en la periferia, queden dentro de la ciudad, rodeadas de viviendas y centros poblados. A esto se suma el incremento del tráfico vehicular en algunas zonas de la ciudad, emitiéndose contaminantes tóxicos a la atmósfera, cuya inhalación incrementa las posibilidades de experimentar problemas de salud en la población. La EPA [2] define un contaminante tóxico del aire, como una sustancia venenosa que proviene de fuentes naturales o antropogénicas y que puede dañar el ambiente o la salud. Por otro lado, de acuerdo con la World Health Organization (WHO), la causa de enfermedades debidas a la contaminación del aire, responsables de más de dos millones de muertes prematuras cada año, pueden ser atribuídas a los efectos de la contaminación del aire exterior, e interior. Más de la mitad de estas enfermedades se producen en poblaciones de los países en desarrollo [3].

Así, por ejemplo, el cadmio y plomo son metales pesados con efectos adversos sobre la salud provocando, en el caso de cadmio, daño a los riñones, pulmones y huesos, y en el caso de plomo, al sistema nervioso, riñones y sistema reproductivo. Ambos son acumulativos, con una vida media biológica de varios años.

^{*} Correspondencia autor: pbedregal@ipen.gob.pe

Preocupados por el nivel de contaminación en algunas zonas de Lima Metropolitana, se realizó un biomonitoreo pasivo, utilizando como biomonitor, Tillandsia capillaris para conocer el nivel de contaminación por metales, en la zona de Puerto Nuevo y alrededores de la provincia constitucional del Callao y en dos distritos de Lima: Ate con control positivo a contaminación y San Isidro con control negativo a contaminación proveniente de actividades industriales [4]. Se utilizaron dos técnicas analíticas para cuantificar 30 elementos en el biomonitor utilizado, después de ser expuesto durante tres meses en las zonas de influencia, considerando que Tillandsia capillaris, ha sido utilizada satisfactoriamente en estudios de calidad atmosférica [5].

2. Experimental

2.1. Muestreo y preparación de muestras

Se realizó el biomonitoreo pasivo trasplantando el biomonitor, *Tillandsia capillaris*, a los sitios de estudio. En la Tabla 1 se muestra las coordenadas de los puntos de muestreo. En la zona del Callao, se colocaron los biomonitores en 5 sitios de muestreo, distribuidos en el área de Puerto Nuevo y en 4 sitios de muestreo en los distritos de Ate y San Isidro, tal como se muestra en la Figura 1; asimismo, 2 muestras de biomonitores se preservaron como control.

Tabla 1. Coordenadas de los puntos de muestreo	,
expresadas en grados decimales.	

Sitios de muestreo	Lugar	Latitud	Longitud
C 1	Callao	12.04582	77.13802
C 2	Callao	12.04640	77.13530
C 3	Callao	12.05218	77.13507
C 4	Callao	12.05101	77.13654
C 5	Callao	12.04616	77.12604
A 1	Ate	12.04087	76.92601
A 2	Ate	12.06060	76.93391
A 3	Ate	12.03849	76.93389
A 4	Ate	12.04385	76.93389
SI 1	San Isidro	12.10523	77.03392
SI 2	San Isidro	12.09111	77.04054
SI 3	San Isidro	12.09027	77.03657
SI 4	San Isidro	12.09022	77.04777



Figura 1. Sitios de muestreo.

Después de tres meses de exposición, las muestras fueron recolectadas y transportadas al laboratorio, luego las 13 muestras de biomonitor, incluida la de control, fueron preparadas para el análisis, de acuerdo con el siguiente procedimiento, se lavaron con agua desionizada, enjuagaron con agua milli Q (18m Ω) y molieron en molino criogénico. Luego fueron secadas a 80 ± 1°C, homogenizadas y almacenadas en frascos de polietileno estériles para el análisis.

2.2. Análisis de biomonitores

Los elementos Al, As, Ba, Br, Cr, Ca, Cl, Co, Cr, I, Fe, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Sm Sr, V y Zn, se analizaron mediante la técnica de análisis por activación neutrónica, basada en el método del *ksubcero* (AAN-*k*₀) y los elementos Cd, Cu y Pb mediante espectrometría de absorción atómica (AAS).

Para el AAN- k_0 , se emplearon dos procedimientos: En el primero; se pesaron 200 mg de muestra y material de referencia en viales de polietileno, luego fueron acondicionados junto con comparadores de sodio en cápsulas de polietileno, para ser irradiadas en el reactor nuclear RP-10, a un flujo térmico de neutrones de 3.10¹¹, durante segundos, utilizando el sistema 600 neumático de transferencia de muestras. Después de un tiempo de decaimiento entre 600 y 800 segundos, las muestras, comparadores y materiales de referencia fueron medidos por 1000 segundos, a una geometría de 211 mm con un detector de germanio hiperpuro (GeHP) de 15 % de eficiencia relativa y 1.8 keV de resolución para el pico de 1332.5 keV de ⁶⁰Co. Bajo estas condiciones se cuantificaron Al, Mn, Mg, I, Ca, Na, Cl y V.

En el segundo procedimiento se prepararon pastillas de muestras, materiales de referencia y comparadores de 13 mm de diámetro y 300 mg de muestra aproximadamente. Para el comparador, se depositaron 100 μ g de solución estándar de sodio sobre discos de papel filtro whatman 42, se dejaron secar bajo lámpara IR para luego ser prensados en forma de pastillas. Luego, se acondicionaron en canes de aluminio e irradiaron en una posición de la grilla del núcleo del reactor a un flujo térmico de neutrones de 3·10¹³ n cm⁻² s, durante 5 horas. Después de 2 días de decaimiento se midieron por 10000 segundos, a una geometría de 24.1 mm en un detector de GeHP de 70% de eficiencia relativa y 1.9 keV de resolución para el pico de 1408 keV de ¹⁵²Eu. Enseguida, se cuantificaron As, Ba, Br, Cr, Co, Rb, Sb, Sc, Se, Sr y Zn.

La adquisición y evaluación de los espectros se realizó utilizando el software Genie 2000 de CANBERRA. Para los cálculos de concentración se utilizó un programa en MS-Excel, desarrollado en el mismo laboratorio.

Los análisis de Cd, Cu y Pb se realizaron utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica. Para ello se pesaron 0.400 gramos de muestra en vasos de teflón, para ser pre-digestadas con ácido nítrico de calidad suprapur por 16 horas. Luego, se les agregó peróxido de hidrógeno y ácido fluorhídrico; posteriormente se llevaron a digestión en un sistema cerrado de microondas a temperatura y presión controladas por 45 minutos. Después del enfriamiento las muestras fueron aforadas a 50 mL y analizadas: Cu y Pb utilizando el método de llama y Cd utilizando el de horno de grafito.

El control de calidad en ambas técnicas, se llevó a cabo analizando junto con las muestras los materiales de referencia: BCR-CRM 281 Trace elements in Rye Grass, RM-IAEA 336 Trace and Minor Elements in Lichen y BCR-CRM 482 Trace Elements in Lichen.

3. Resultados y Discusión

En las Tablas 2 y 3 se muestra el promedio de concentración de los elementos cuantificados, con una incertidumbre expandida al 95 % de nivel de confianza aproximadamente, obtenidos en los biomonitores en cada sitio de muestreo. La Tabla 2 muestra la concentración en porcentajes de los macro elementos, en los que no se observa variación significativa entre los sitios de muestreo. Ca, Cl, K, Mg y Na están presentes en la mayoría de organismos en los niveles de concentración encontrados. Cl y Na presentan concentraciones un poco más altas en los sitios de muestreo cercanos al litoral marino, Callao y San Isidro. Al y Fe no presentan diferencia significativa en comparación con

la muestra de control, salvo el sitio A1, donde el índice de acumulación es de 1.78 para ambos elementos.

En la Tabla 3 se muestra la concentración de los elementos menores y traza y en la Tabla 4 los índices de acumulación de los elementos en el biomonitor, calculados mediante la razón de concentración del elemento y la muestra de control. Valores de índices mayores a 1 nos indican acumulación del elemento. Así tenemos que el plomo es el elemento que se ha acumulado significativamente en los sitios de muestreo seleccionados. Los puntos de muestreo C 1 y C 4 del Callao, A 1, A 2 y A 3 de Ate muestran mayores índices de acumulación de plomo así como los puntos C1 y C 2, de cadmio. En general, los resultados muestran acumulación de As, Br, Cd, Cu, Pb, Sb, Se y Zn en el sitio C 1; Al, Br, Cd, Cu, Sb, Se y Zn en el sitio C 2; Br, Cd, Cu, Pb, Sb Se y Zn en el sitio C 3; Br, Cd, Cu, Pb, Sb Se y Zn en el sitio C 3; Br, Cd, Cu, Pb, Se y Zn en el sitio C 4; Br, Pb y Sb en el sitio C 5; todos los elementos en el sitio A 1; Br, Cd, Cu y Pb en el sitio A 2; Br, Cd, Pb, Sb y Se en el sitio A 3; Br, Pb, Sb y Se en el sitio A 4; Br, Cd, Pb, Se y Zn en el sitio SI 1; Br, Cd, Pb, Se y Zn en el sitio SI 2; Br, Cd, Pb, Sb y Se en el sitio SI 3; Br, Pb, Se y Zn en el Si 4.

Tabla 2. Resultados de concentración de elementos mayores ($\% \pm U$, 95 % aprox.), expresados en base seca.

1	1	1	-			-	-
Sitios	Al	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Na
de muestreo	Control	Control	Control	Control	Control	Control	Control
de muestreo	0.56 ± 0.10	0.9 ± 0.2	0.15±0.03	0.28±0.02	1.0 ± 0.07	0.15±0.04	$0.20{\pm}0.01$
C 1	0.43±0.08	1.0 ± 0.2	0.90±0.2	0.30±0.015	0.30±0.015	0.24±0.06	0.60±0.03
C 2	0.55±0.10	1.0 ± 0.2	0.40±0.10	0.30 ± 0.017	0.90 ± 0.07	0.23±0.06	0.30±0.02
C 3	0.50±0.09	0.9 ±0.2	0.60±0.10	0.25±0.014	0.80±0.06	0.22±0.06	0.40 ± 0.02
C 4	0.52±0.09	1.0±0.2	1.0 ±0.2	0.28±0.016	0.52±0.04	0.30±0.08	0.60±0.03
C 5	0.53±0.10	1.0±0.2	0.20±0.04	0.30±0.016	0.90±0.06	0.23±0.06	0.20±0.010
A 1	1.0 ± 0.20	1.7±0.4	0.20 ± 0.04	0.50±0.03	0.40±0.03	0.32±0.08	0.30±0.02
A 2	0.60±0.10	1.2 ±0.3	0.40 ± 0.08	0.30 ± 0.02	0.90±0.30	0.25±0.06	0.30±0.015
A 3	0.50±0.09	1.1±0.3	0.30±0.06	0.25±0.014	0.90±0.06	0.24±0.06	0.20±0.012
A 4	0.51±0.09	1.0±0.2	0.23±0.04	0.27±0.015	1.0±0.07	0.24±0.06	0.20±0.010
SI 1	0.60±0.09	1.0±0.3	0.80±0.15	0.30±0.015	0.65±0.02	0.23±0.06	0.50±0.03
SI 2	0.53±0.10	1.3±0.3	0.80±0.15	0.30±0.02	0.70±0.05	0.30±0.08	0.45±0.02
SI 3	0.50±0.10	1.1±0.3	0.65±0.10	0.25±0.010	0.69±0.05	0.30±0.07	0.35±0.02
SI 4	0.50±0.09	1.0±0.2	0.62±0.10	0.30±0.015	0.90±0.06	0.30±0.07	0.30±0.02

Las Figuras 2 y 3 muestran los resultados del factor de enriquecimiento (FE). Valores de FE mayores a 10 indican la presencia de contaminación antropogénica. Para el cálculo de estos factores se ha utilizado como elemento de referencia el escandio por no presentar variabilidad entre los sitios de muestreo.

$$FE = \frac{\left[X \mid Sc\right]_{muestra}}{\left[X \mid Sc\right]_{referencia}} \;\; ;$$

X: elemento estudiado.

As, Br, Cd, Cu, Pb, Sb, Se y Zn, muestran FE mayores a 10, definiéndose contaminación antropogénica.

Asimismo, en la Tabla 5 se muestra el análisis de componentes principales. El primer componente define el 43.40 % de la La varianza. contribución para este componente es afectada por las concentraciones de los elementos Cd, Zn, Cu, Sb y As. El segundo componente principal explica el 26.93 % de la varianza, afectado por Br y Pb. Estos elementos, están correlacionados cuando la fuente de contaminación proviene del uso de

combustible vehicular con contenido de plomo. Considerando que los sitios de muestreo de mayor contaminación, Callao y Ate, están ubicados en áreas industriales y de mayor carga vehicular, las fuentes de antropogénica contaminación de estos elementos son: los procesos de combustión del carbón, el uso de vehículos motorizados para el transporte y las fundiciones de Zn, Cd y Pb [6,7]. Los puntos de muestreo en San Isidro (SI) muestran, principalmente,

contaminación antropogénica debido al tráfico vehicular y uso de combustible con contenido de plomo, puesto que siendo un lugar residencial, no se espera contaminación de fuentes industriales cercanas a los sitios de muestreo. Las concentraciones relativamente altas de Br, Pb, Cu y Zn, lo confirman.

Los resultados obtenidos en los materiales de referencia analizados dieron una muy buena concordancia con los valores del certificado.

Tabla 3. Resultados de concentración de elementos menores y trazas (mg/kg \pm U, 95% aprox.), expresados en base seca.

Sitios de muestreo	As Control 6.0±0.6	Br Control 13.0±0.7	Cd Control 0.30±0.02	Co Control 1.8±0.10	Cr Control 26.0±2.0	Cu Control 9.0±0.10	I Control 5.0±0.9	Mn Control 190±30	Pb Control <0.5	Sb Control 0.50±0.10	Sc Control 0.70±0.04	Se Control 0.09±0.02	V Control 6.0±1.0	Zn Control 55.0±3.0
C 1	55.0±3.0	49.0±3.0	19.0±3.0	2.0±0.10	12.0±1.0	103.0±2.0	15.0±3.0	190±36	122.0±7.0	2.6±0.50	0.60±0.04	0.30±0.05	6.0±1.0	560±30
C 2	10.0±1.0	35.0±2.0	35.0±2.0	35.0±2.0	31.0±2.0	55.0±5.0	12.0±2.0	190±36	190±36	4.0±0.7	0.70±0.04	0.22±0.04	7.0±1.0	330±20
C 3	6.5±0.6	44.0±2.0	0.50±0.010	1.8±0.10	14.0±1.0	19.0±2.0	12.0±2.0	160±30	29.0±1.0	1.4±0.3	0.70±0.04	0.25±0.05	6.0±1.0	110.0±6.0
C 4	7.0±0.6	64.0±3.0	0.70±0.015	2.0±0.10	36.0±2.0	26.0±1.5	23.0±4.0	190±30	90.0±3.0	0.70±0.10	0.70±0.04	0.20±0.04	7.0±1.0	120.0±6.0
C 5	7.2±0.6	31.0±1.7	0.30±0.010	2.0±0.10	17.0±1.0	9.2±0.6	2.0±0.30	190±30	7.0±1.0	1.30±0.20	0.70±0.04	0.10±0.01	6.0±1.0	55.0±3.0
A 1	11.0±1.0	57.0±3.0	0.50±0.010	3.0±0.20	37.0±2.0	22.0±1.0	9.0±2.0	300±56	60.0±5.0	1.10±0.20	1.3±0.07	0.30±0.05	11.0±2.0	102.0±6.0
A 2	7.0±0.6	50.0±3.0	0.50±0.03	2.0±0.10	26.0±2.0	14.0±1.0	13.0±2.5	195±36	83.0±4.0	0.70±0.10	0.90±0.05	0.10±0.02	8.0±2.0	74.0±4.0
A 3	6.0±0.5	35.0±2.0	0.40±0.06	2.0±0.10	12.0±1.0	12.0±1.0	9.0±2.0	190±30	87.0±6.0	1.30±0.20	0.70±0.04	0.20±0.03	6.0±1.0	72.0±4.0
A 4	7.0±0.6	29.0±1.5	0.30±0.010	2.0±0.10	15.0±1.0	10.0±1.0	4.0±0.7	190±30	9.5±1.0	1.30±0.20	0.70±0.04	0.20±0.03	5.0±1.0	54.0±3.0
SI 1	7.0±0.6	66.0±3.0	0.40 ± 0.04	2.0±0.10	15.2±1.0	13.0±1.0	23.0±4.0	190±30	14.0±1.0	0.60±0.10	0.70±0.04	0.30±0.05	5.5±1.0	94.0±5.0
SI 2	7.0±0.6	76.0±4.0	0.60±0.010	2.0±0.10	25.3±2.0	18.0±1.0	23.0±4.0	200±38	26.0±1.0	0.70±0.10	0.80±0.04	0.33±0.06	7.0±1.0	100.0±6.0
SI 3	6.3±0.6	62.0±3.0	0.40 ± 0.02	2.0±0.10	22.0±1.0	14.0±1.0	17.0±3.0	200±37	32.0±2.0	1.10±0.20	0.70±0.04	0.30±0.05	6.0±1.0	77.0±4.0
SI 4	7.0±0.6	66.0±3.0	0.40±0.02	2.0±0.10	21.0±1.0	12.0±1.0	17.0±3.0	190±30	38.0±2.0	0.50±0.10	0.70±0.04	0.25±0.04	5.0±1.0	84.0±4.0

Tabla 4. Índice de acumulación de elementos en Tillandsia capillaris

Sitios	As	Br	Cd *	Co	Cr	Cu *	Mn	Pb *	Sb	Sc	Se	V	Zn
C 1	2.0	3.8	71	1.1	0.5	11.2	1.0	245	5.2	0.9	3.1	0.9	10.2
C 2	1.7	2.7	25	1.1	1.2	6.0	1.0	1.0	7.9	1.0	2.4	1.1	6.0
C 3	1.0	3.4	1.8	1.0	0.5	2.0	0.8	58	2.8	0.9	2.8	0.9	2.0
C 4	1.1	5.0	2.5	1.1	1.4	2.8	1.0	182	1.4	1.0	2.2	1.1	2.1
C 5	1.2	2.4	1.1	1.1	0.7	1.0	1.0	13	2.6	1.0	0.1	0.9	1.0
A 1	1.8	4.4	2.0	1.7	1.5	2.4	1.6	123	2.2	1.8	3.1	1.9	1.9
A 2	1.2	3.8	1.8	1.2	1.0	1.5	1.0	165	1.3	1.2	1.0	1.2	1.3
A 3	1.0	2.7	1.6	1.1	0.5	1.3	1.0	174	2.7	0.9	2.1	0.9	1.3
A 4	1.1	2.2	1.1	1.0	0.6	1.1	1.0	19	2.7	1.0	2.1	0.8	1.0
SI 1	1.1	5.1	1.6	1.3	0.6	1.4	0.9	29	1.2	0.9	3.0	0.9	1.7
SI 2	1.1	5.9	2.1	1.2	1.0	1.9	1.1	52	1.4	1.0	3.6	1.1	1.8
SI 3	1.0	4.8	1.6	1.1	0.8	1.5	1.0	64	2.3	0.9	2.9	0.9	1.4
SI 4	1.1	5.2	1.5	1.2	0.8	1.3	0.9	76	1.1	1.0	2.7	0.9	1.5

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Cd	.982	.062	097
Zn	.973	.197	077
Cu	.957	.217	.022
Sb	.931	.107	.046
As	.865	.013	.463
Br	.089	.939	.124
Cl	.301	.846	382
Pb	075	.804	.135
Na	.464	.785	184
Sc	037	009	.988
Fe	.119	010	.985
Varianza	43.40	26.93	21.75
Varianza acumulativa (%)	43.40	70.33	92.08

 Tabla 5. Análisis de Componentes Principales de un grupo de elementos en *Tillandsia capillaris*.

.

4. Conclusiones

El biomonitoreo realizado revela la existencia de contaminación antropogénica significativa, por arsénico, cadmio, cobre, plomo, antimonio, selenio y zinc en los puntos críticos C 1, C 3 y C4 del Callao y en los puntos A 1, A 2 y A 3 de Ate, debido a emisiones vehiculares e industriales.

En los puntos de muestreo del distrito de San Isidro existe contaminación vehicular.

5. Agradecimientos

Se agradece a la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) por la oportunidad de compartir experiencias y conocimientos en el tema de biomonitoreo con otros países de la Región de América Latina y el Caribe.

6. Bibliografía

[1] Instituto Nacional de Estadística, INEI. Lima Metropolitana: Conformación por distritos. [homepage de Internet]. Disponible en http://<u>www.inei.gob.pe</u>.

[2] Environmental Protection Agency EPA. Risk assessment for toxic air pollutants: A citizen guide. [homepage de Internet]. Disponible en: http://epa.gov.

[3] World Health Organization WHO. Air Quality Guidelines. Global Update 2005.

[4] Bedregal P, Mendoza P, *et al.* El uso de *usnea sp. y Tillandsia capillaris*, como biomonitores de la contaminación ambiental en la ciudad de Lima, Perú. Rev. Soc. Quim Perú. 2009; 75(4):479-487.

[5] Pignata ML, Giudiño GL, *et al.* Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor. Environmental Pollution. 2002; 120(1):59-68.
[6] Mason BJ. Introduction to geochemistry. 3rd. Ed. New York: John Willey; 1996.

[7] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. Cosmochin. Acta. 1964; 28:1273-85.





