Caracterización metálica de material particulado PM_{10} en la atmósfera de Fonseca, La Guajira, Colombia

Metallic characterization of PM_{10} particulate material in the atmosphere of Fonseca, La Guajira, Colombia

Caracterização de metal de partículas PM_{10} na atmosfera de Fonseca, La Guajira, Colômbia

Carlos Doria Argumedo

Licenciado en Química, Magister en Química.

Facultad de Ingeniería. Universidad de La Guajira. Riohacha, Colombia.

cdoria@uniguajira.edu.co

Resumen

Teniendo en cuenta la importancia del efecto sobre la salud de las partículas inhalables PM_{10} y los metales asociados a ellas, se evaluaron los niveles de metales: Al, Cr, V, As, Se, Na, K, Mg, Ca, Bi, Fe, Hg y Pb, generados por fuentes naturales como el aerosol marino y la re-suspensión del suelo; y de fuentes antropogénicas como las actividades mineras de carbón y la circulación vehicular, en Fonseca, La Guajira, Colombia, Las muestras fueron colectadas en dos sitios cercanos al complejo carbonífero, durante las épocas de sequía y de lluvia, empleando un muestreador de alto volumen con filtros de fibra de cuarzo, con una frecuencia mensual para un total de 20. Las muestras fueron sometidas a un proceso de digestión ácida, y analizadas por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Los niveles de PM_{10} reportados superaron el estándar anual de 20 µg/m^3 establecido por la OMS. Los metales de mayor concentración corresponden a Na (2,4 µg/m^3 + 1,49 µg/m^3), Al (0,52 µg/m^3 + 1.78 µg/m^3), Ca (0,49 µg/m^3 + 0,60 µg/m^3) y Cr (0,40 µg/m^3 + 0,18 µg/m^3). No se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre los sitios de muestreo. El V, Hg y Pb no excedieron el estándar de calidad del aire establecido para Colombia y la OMS; por su parte, el As sobrepasó ampliamente el límite permisible de Colombia y la OMS. Adicionalmente, el análisis estadístico permite concluir que los metales pueden provenir de una misma fuente, tanto natural como antropogénica.

Palabras clave: minería, carbón, Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente, metales, partículas inhalables PM_{10}.

Abstract

Taking into account the importance of the effect on the health of PM_{10} inhalable particles and the metals associated with them, the levels of metals were assessed: Al, Cr, V, As, Se, Na, K, Mg, Ca, Bi, Fe, Hg and Pb, generated by natural sources such as marine aerosol and re-suspension of the soil and anthropogenic sources such as coal mining and vehicular circulation, in Fonseca, La Guajira,

Colombia, samples were collected at two sites near the carboniferous complex, during drought and rainfall periods, using a high volume sampler with quartz fiber filters, with a monthly frequency for a total of 20. The samples were subjected to a process of acid digestion, and analyzed by mass spectrometry with inductively coupled Plasma (ICP-MS). The reported PM_{10} levels exceeded the WHO-established 20 µg/m^3 annual standard. The most concentrated metals correspond to Na (2.4 µg/m_3 1.49 µg/m^3), Al (0.52 µg/m^3 1.78 µg/m^3), Ca (0.49 µg/m^3 0.60 µg/m^3) and Cr (0.40 Mg/m^3 0.18 µg/m^3). There were no statistically significant differences between the sampling sites. V, Hg and Pb did not exceed the air quality standard established for Colombia and who; As such, the As has largely exceeded the permissible limit of Colombia and OMS. In addition, the statistical analysis allows to conclude that metals can come from the same source, both natural and anthropogenic.

Key-words: mining, coal, mass spectrometry with inductively coupled plasma, metals, inhalable particles $PM_{10.}$

Resumo

Considerando a importância dos efeitos para a saúde das partículas inaláveis PM10 e dos metais associados, os níveis de metais: Al, Cr, V, As, Se, Na, K, Mg, Ca, Bi, Fe , Hg e Pb, gerados por fontes naturais, como aerossóis marinhos e re-suspensão do solo; e de fontes antropogênicas, como atividades de mineração de carvão e circulação de veículos, em Fonseca, La Guajira, Colômbia. As amostras foram coletadas em dois locais próximos ao complexo carbonífero durante a seca e as estações chuvosas, usando um amostrador de alto volume com filtros de fibra de quartzo, com uma freqüência mensal de um total de 20. As amostras foram submetidas a um processo de digestão ácida e analisadas por Espectrometria de massa plasmática acoplada indutivamente (ICP-MS). Os níveis reportados de PM10 excederam o padrão anual da OMS de 20 µg / m^3. Os metais com maior concentração correspondem a Na (2,4 µg / m^3 + 1,49 µg / m^3), Al (0,52 µg / m^3 + 1,78 µg / m^3), Ca (0,49 µg / m^3 + 0, 60 µg / m ^{3}) e Cr (0,40 µg / m ^{3} + 0,18 µg / m ^{3}). Não houve diferenças estatisticamente significativas entre os locais de amostragem. V, Hg e Pb não excederam o padrão de qualidade do ar estabelecido para a Colômbia e a OMS; Por sua vez, o As ultrapassou o límite permitido da Colômbia e da OMS. Além disso, a análise estatística permite concluir que os metais podem vir da mesma fonte, tanto natural como antropogênica.

Palavras-chave: mineração, carvão, espectrometria de massa plasmática acoplada indutivamente, metais, partículas inaláveis de PM_{10}.

Introducción

La contaminación ambiental por material particulado fracción respirable (PM_{10}) es uno de los mayores problemas presentes en la atmósfera de nuestras ciudades (Quijano *et al.,* 2010). Las partículas menores a 10 µm (PM_{10}) son partículas sólidas o líquidas dispersas en la atmósfera, en su mayoría de pH básico, producto de la combustión no controlada (Samet, 2000). La contaminación de estas partículas es causada por diferentes fuentes de origen natural o antropogénico como por ejemplo, polvo proveniente de la erosión de los suelos o de la actividad volcánica, polen, residuos de combustión incompleta, procesos industriales, tala de árboles, incineradores de residuos tanto sólidos como hospitalarios y la combustión vehicular. (Molina & Molina, 2004). Los efectos de las partículas dependen fuertemente de su distribución de tamaño, composición química, la concentración de masa; que están relacionados con las fuentes de origen, incluyendo las primarias locales, y las

transportadas a distancia de otros lugares (Deng *et al*., 2015). Los aerosoles atmosféricos contienen compuestos inorgánicos hidrosolubles, carbono orgánico, carbono elemental y metales. Entre los componentes hidrosolubles se encuentran el sulfato, nitrato, amonio y cloruro, que son de gran importancia en el ambiente urbano porque controlan el grado de acidez de las partículas y el impacto en la acidificación ambiental (Du *et al*., 2011).

A pesar de que en la actualidad aún existe incertidumbre acerca de los efectos provocados por las diferentes especies químicas, la mayoría de los estudios apuntan a que el mayor impacto en la salud es causado por las partículas de carbono elemental (CE), compuestos orgánicos (CO), especialmente hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), sulfatos y nitratos, y determinados metales como As, Cd, Fe, Zn, Cr, Cu, Al, V, Ni y Pb (Machado *et al.,* 2008). Entre los principales mecanismos de toxicidad de los metales se encuentran: el bloqueo de grupos funcionales esenciales en biomoléculas (Peralta-Videa *et al*., 2009), el desplazamiento de centros catiónicos en enzimas importantes, como es el caso de la ribulosa 1-5 bisfosfato carboxilasa-oxigenasa (Smeets *et al*., 2005) y la autooxidación de metales (Fe^{2+} o Cu^{+}), facilita la formación de H_2O_2 y del radical OH (Schützendübel & Polle 2002). Las emisiones de metales pesados a la atmósfera se asocian con fuentes naturales, p.ej., tormentas de arena e incendios forestales, y fuentes antropogénicas fijas y móviles (García, 2007). La re-suspensión de partículas del suelo ha sido señalada como fuente principal de K, Mg y Mn presente en polvo urbano de sedimento. Junto con la combustión de carbón, debe aportar también, la mayor parte del Al, Ca, Ce, Cr, Fe, La, Sc, Sr, Ti y Th (Boni *et al*., 1988).

Teniendo en cuenta que entre las principales fuentes de contaminación se encuentran la minería, la metalúrgica, la agricultura, los vehículos automotores (Covarrubias & Peña, 2017); y que en La Guajira colombiana la minería del carbón constituye una de las actividades económicas de mayor tradición; este estudio tuvo como objetivo el revelar la composición de ciertos metales en las partículas respirables (PM_{10}) en la atmósfera de la localidad de Fonseca ubicada en su zona de influencia del complejo minero de carbón El Cerrejón; teniendo en cuenta la evaluación de la composición química de las partículas determina no solo su potencial toxicológico y su comportamiento en el ambiente (Herrera & Rodríguez, 2010), sino que resulta una ayuda muy valiosa para evaluar la contribución de las distintas fuentes, sobre todo a la hora de desarrollar estrategias para controlar y abatir la contaminación atmosférica (Bessagnet *et al*., 2004).

Materiales y métodos

Área de estudio y ubicación de sitios de muestreo. Para determinar la composición de metales en las partículas, se colectaron 20 muestras de PM_{10} en la localidad de Fonseca ubicada al norte de Colombia (10° 53′ 9″ N, 72° 50′ 53″ O) (Figura 1); con una frecuencia mensual durante el período de marzo a diciembre de 2015, teniendo en cuenta lo establecido en el protocolo y seguimiento de la calidad del aire (MAVDT, 2008). Para la ubicación de las estaciones de muestreo se consideraron dos puntos localizados estratégicamente, teniendo en cuenta el área de influencia directa de la mina de carbón a cielo abierto y la zona agrícola y pecuaria: El punto 1= Conejo y el punto 2 =Sitio Nuevo (Figura 2).

Las muestras de partículas atmosféricas se recolectaron por medio de filtros de cuarzo de 23,3 x 25,4 cm mediante muestreadores de alto volumen PM10 (Hi-Vol VFC) (Figura 3). Estos filtros cuentan con un pH ligeramente mayor a 7,5 y una eficiencia de colección del 99% de partículas >0,3 micrómetros de diámetro (MAVDT, 2008). Los filtros fueron acondicionados 24 horas antes de pesarlos a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 45 %. El tiempo de muestreo fue 24 horas continuas con flujo entre 1,10 y 1,34 m^3/min.

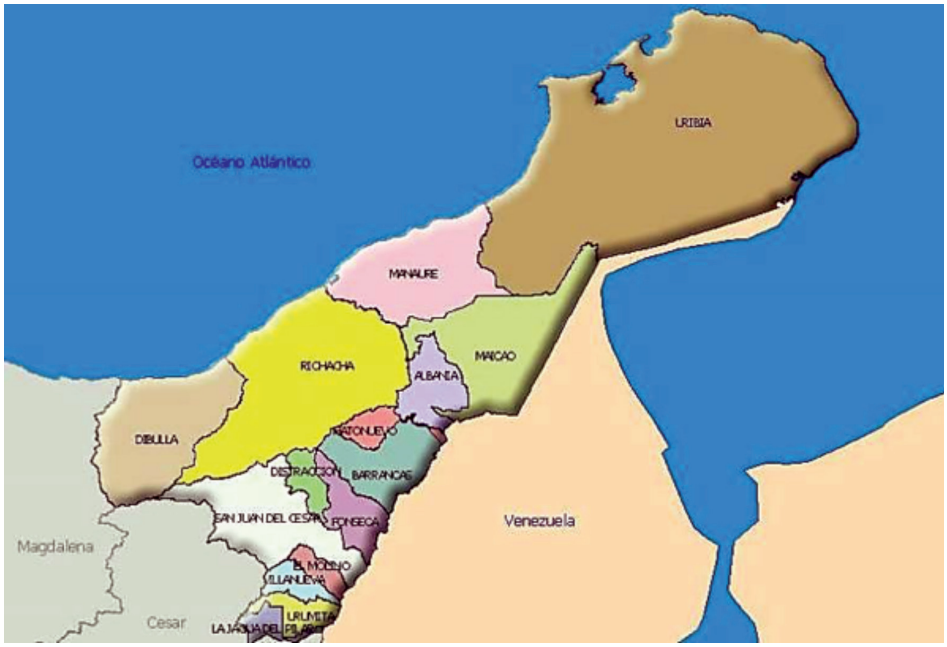

Figura 1. Ubicación de la población de Fonseca, La Guajira, Colombia. Fuente: Corpoguajira (2015)

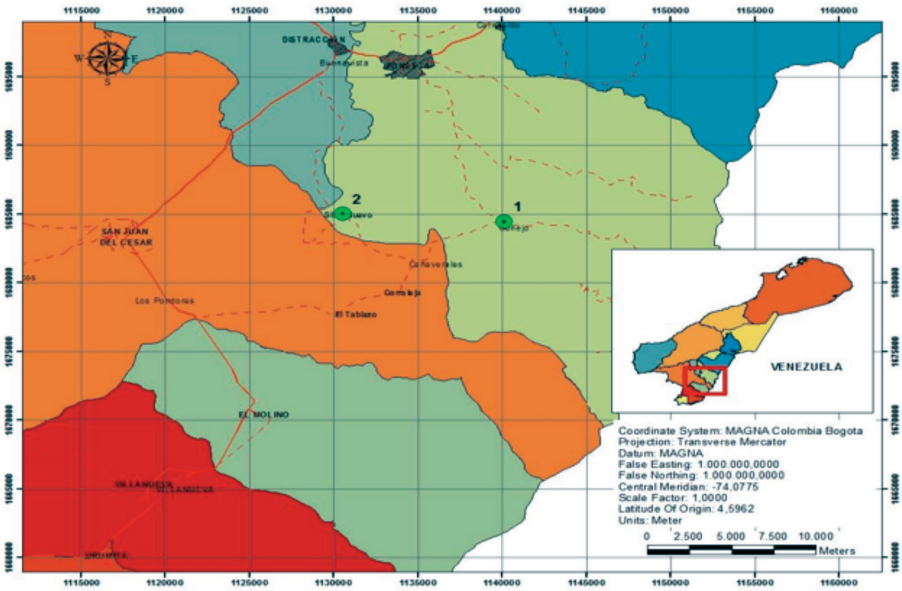

Figura 2. Ubicación de sitios de muestreo de partículas PM_{10} en Fonseca, La Guajira, Colombia.

Análisis químico de filtros. Después de colectadas las muestras de PM_{10}, del acondicionamiento de los filtros y determinada la concentración de partículas mediante el método gravimétrico, se realizó la digestión en medio ácido de los filtros. Para tal fin a 1/4 del filtro se le realizó una extracción ácida con 40 ml de agua regia (65 mL de HNO_3 + 182 mL de HCl, a un volumen total de 500 mL) y 3 mL de $HClO_4$ en vaso de precipitado. Pasadas las 24 horas, el contenido del vaso de precipitado se somete a calentamiento (plancha de calentamiento) por una hora de 60 a 80°C hasta quedar un pequeño extracto, se agrega aproximadamente 20 ml de agua desionizada recién hervida, se agita y se filtra al vacío (filtro Whatman de fibra de vidrio 0,45 µm, 0,47mmØ). El filtrado final se afora a 250 mL. Se refrigera a 4°C hasta su posterior análisis (Doria, 2002). Los metales (Na, K, Ca , Mg, Bi, V, Al, Cr, Fe,

As, Se, Hg y Pb) fueron analizados por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) (APHA, 2012) mediante el equipo ICP-MS Agilent Technologies 7000 series, utilizando Argón 5,0 como gas de arrastre a 0.9 L/min, bomba de nebulización a 0,4 rps, tiempo de retención de 0,3 s. y la utilización de solución patrón multielemental ICP: Solutions Plus Inc. (5% HNO_3).

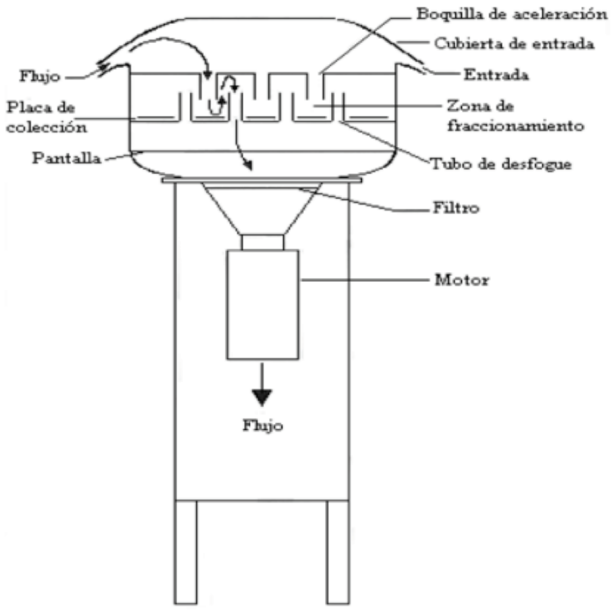

Figura 3. Equipo muestreador de alto volumen PM_{10}

Fuente: REDAIRE (2012)

Los análisis fueron realizados por triplicado. El procesamiento de los datos se llevó a cabo con el programa estadístico PASW Statistics Versión 21 IBM en Windows 10. A través de este programa, se corroboró estadísticamente la existencia de diferencias en cada uno de los iones a través de una prueba de análisis de varianzas y comparaciones múltiples con la prueba de diferencia significativa honesta (HSD, por sus siglas en inglés) de Tukey, con un nivel de significancia del 5% (α = 0,05), el análisis de correlación (entre concentración de iones) y análisis de componentes principales para las concentraciones en los sitios de monitoreo con el objeto de determinar posibles asociaciones (procedimiento de rotación Varimax).

Teniendo en cuenta que durante los procesos de extracción y análisis de las muestras se pierde cantidad de masa de cada ion, se procedió a determinar los respectivos porcentajes de recuperación en muestra preparada de concentración conocida y el respectivo análisis de un filtro de cuarzo en blanco. La sensibilidad del método utilizado fue definida a través del límite de detección (LD) y de cuantificación (LC) que fueron estimados en 0,017-0,040 µg/m^3 para Na, 0,005-0,028 µg/m^3 para K, 0,030-0,053 µg/m^3 para Ca, 0,012-0,035 µg/m^3 para Mg, 0,0008 -0,0011 µg/m^3 para Al, 0,0009-0,0012 µg/m^3 para Cr, 0,0002 – 0,0006 µg/m^3 para V, 0,0026 – 0,0029 µg/m^3 para Fe, 0,0012-0,0016 µg/m^3 para Se, 0,0011-0,0013 µg/m^3 para As, 0,0009 – 0,0014 µg/m^3 para Hg, 0,0032-0,0036 µg/m^3 para Bi y 0,0003-0,0005 µg/m^3 para Pb.

Resultados y discusión

Es importante resaltar, que los niveles y composición de las partículas atmosféricas generadas en la zona de estudio están influenciados por la geología local y la dinámica de las operaciones mineras, y actividades agrícolas y pecuarias; con consideraciones adicionales que incluyen la topografía, la efectividad de las medidas de control de emisiones de material particulado y las condiciones meteorológicas y el aerosol marino impulsado por las corrientes de aire; lo que explica una concentración media anual de 30,1 µg/m^3 (Tabla 1). Como se observa este valor supera el límite máximo permitido de 20 µg/m^3 propuesto por la OMS (OMS, 2005) pero se encuentra por debajo de 50 µg/m^3 de acuerdo con la Norma Oficial Colombiana (MAVDT, 2010). En cuanto a su contenido químico, los metales de mayor concentración corresponden a Na (2,40 µg/m^3), Al (0,52 µg/m^3), Ca (0,49 µg/m^3) y Cr (0,40 µg/m^3) (Tabla 1). De manera general las concentraciones de los sitios de muestreo presentan poca variación (Figura 4) y no se observaron diferencias significativas durante el tiempo de estudio ($p>0,05$).

Tabla 1. *Concentraciones partículas PM_{10} (µg/m³) y del contenido químico (µg/m³) en Fonseca, La Guajira, Colombia*

	Conejo	Sitio Nuevo	Promedio
Concentración PM_{10}	30,2	30	30,1
Na	2,83	1,96	2,40
K	0,049	0,057	0,053
Ca	0,41	0,57	0,49
Mg	0,24	0,17	0,21
Cr	0,47	0,32	0,40
Al	0,90	0,13	0,52
V	0,37	0,29	0,33
Bi	0,31	0,24	0,28
Fe	0,37	0,27	0,32
As	0,12	0,10	0,12
Se	0,092	0,055	0,073
Hg	0.035	0,035	0,035
Pb	0,053	0,00	0.026

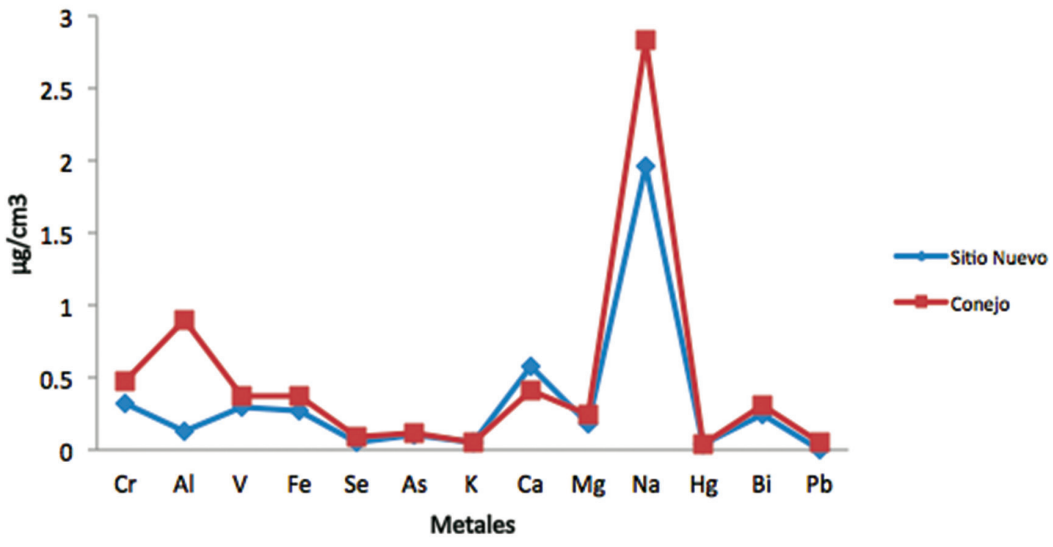

Figura 4. Variación de las concentraciones (µg/m³) de metales en los sitios de muestreo de Fonseca, La Guajira, Colombia

Las correlaciones significativas positivas entre Al y K (p=0,01 r= 0,625), Al y Hg (p=0,01 r= 0,995), Cr y V (p=0,01 r= 0,808), Cr y As (p=0,01 r= 0,967), Cr y Se (p=0,01 r= 0,783), Cr y Bi (p=0,01 r= 0,728), V y As (p=0,01 r= 0,822), V y Se (p=0,01 r= 0,886), V y Bi (p=0,01 r= 0,947), As y Se (p=0,01 r= 0,855), As y Bi (p=0,01 r=769), Se y Bi (p=0,01 r=0,690) K y Mg (p=0,01 r=0,709), K y Fe (p=0,01 r=0,717) Fe y Ca (p=0,01 r=0,705), Fe y Mg (p=0,01 r=0,753), y Ca y Mg (p=0,01 r=0,608) (Tabla 2); indican que de manera natural el Al, Cr, K, Mg, Ca, Fe, V, As, Se y Hg pueden derivarse de la re-suspensión del suelo. El Na presente en el material particulado proviene del aerosol marino que es impulsado por las corrientes de aire provenientes de la Costa Atlántica. La composición química del aerosol marino deriva de su fuente de origen: el agua de los mares y océanos y su fracción primaria está principalmente compuesta por cloruro sódico (NaCl) aunque otras formas de cloruros y sulfatos (ej. $MgSO_4$ o K_2SO_4) también se encuentran presentes (Harrison & Pio 1983).

Tabla 2. *Matriz de correlaciones entre los metales de las partículas atmosféricas*

	Al	Cr	V	As	Se	Fe	Na	K	Ca	Mg	Bi	Hg
Al	1											
Cr	0,065	1										
V	0,077	**0,808***	1									
As	0,079	**0,967***	**0,822***	1								
Se	0,189	**0,783***	**0,886***	**0,855***	1							
Fe	0,380	0,515	0,484	0,572	0,453	1						
Na	0,301	0,407	0,584	0,476	0,469	0,449	1					
K	**0,625***	0,036	0,288	0,091	0,086	**0,717***	0,530	1				
Ca	0,131	0,279	0,346	0,302	0,095	**0,705***	0,320	0,573	1			
Mg	0,423	0,348	0,405	0,412	0,289	**0,753***	0,520	**0,709***	**0,608***	1		
Bi	0,123	**0,728***	**0,947***	**0,769***	**0,690***	0,419	0,555	0,236	0,279	0,331	1	
Hg	**0,995***	0,036	0,042	0,039	0,168	0,297	0,268	0,566	0,069	0,355	0,100	1

*La correlación es significativa al nivel 0,01

Al tener en cuenta las concentraciones de los iones en exceso (*) respecto al aerosol marino, calculadas a partir de la ecuación 1: (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000)

$$X^* = X_{total} - Na_{total}$$
(X agua de mar/ Na agua de mar) (1)

En donde X es el ión considerado, y que para el cálculo se usó como referencia el Na por ser este un componente mayoritario de los aerosoles marinos y no se conoce otra fuente importante de este elemento en la zona de estudio, lo que implicó las relaciones de la composición química del agua de mar para los metales K, Mg y Ca: X/Na(µN/ µN): 0,021(K); 0,044 (Ca); y 0,25(Mg), exceptuando los demás, debido a que los aportes del aerosol marino no son significativos. Se evidencia que el Mg al no presentar concentración en exceso y que las concentraciones de K (0,05 µg/m^3) y de Ca (0,10 µg/m^3) representadas en un 0,26% y 36,4% respectivamente, no existe contribución de otras fuentes importantes diferentes a la del aerosol marino en la atmósfera de Fonseca, que como

se indicó anteriormente pueden corresponder a la re-suspensión del suelo principalmente. De manera general se observó que las concentraciones de Al, Cr, Fe, Ca, Mg, K y Na tendieron a aumentar durante los meses de mayo y junio, adicionalmente, las concentraciones de estos metales tendieron a disminuir durante los meses de octubre y noviembre; indicando esta situación el aumento en las concentraciones de los elementos metálicos en estudio en tiempo de sequía y una disminución en época de lluvia (Figura 5). El aumento en la concentraciones de los durante el verano, puede proponerse que se debe a factores como la re-suspensión de partículas al suelo y el transporte de aerosoles marinos influenciados por los vientos de mayor intensidad, con predominancia en la dirección noreste y que durante la época de invierno el lavado de las partículas solubles disminuye su concentración atmosférica total (Galloway *et al*., 1982). Por su parte el Hg y Bi presentaron concentraciones constantes en los diferentes tiempos. El Pb sólo se detectó su concentración durante los meses de junio y julio.

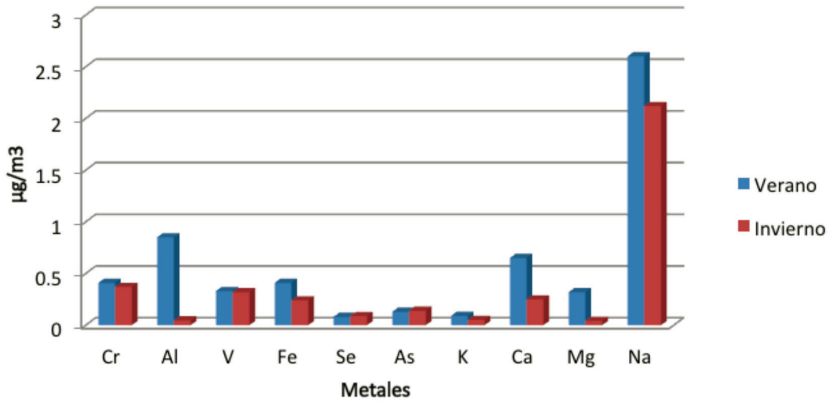

Figura 5. Variación de las concentraciones (µg/m^3) de metales en los sitios de muestreo de Fonseca durante los períodos de verano e invierno

Con relación a la asociación de los metales en la Figura 6 que corresponde a los análisis de rotación, se indica que en el factor 1 las variables corresponden estadísticamente a metales asociados similarmente; lo que podría corresponder a que estas especies provienen de las mismas fuentes naturales como el aerosol marino y el suelo.

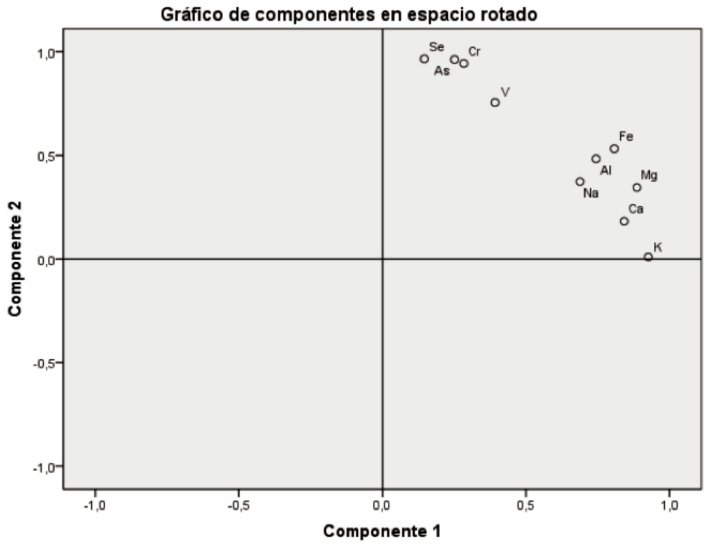

Figura 6. Matriz de factores rotados correspondientes a los metales

El territorio de la zona de Fonseca tiene importantes recursos de caliza asociados a unidades sedimentarias con edades desde el Pérmico hasta el Cenozoico, entre los que se encuentra las Formaciones Sianamá del Oligoceno, Hatonuevo edad cretácica – poliocena, el Grupo Cogollo y las rocas del Pérmico y de Pensilvanio del cerro Cerrejón, entre otros (Corpoguajira, 2012). El material de caliza se forma por la simple aglomeración de cristales de calcita. La deterioración de los materiales calcáreos se produce por disolución de la calcita a través de un ataque ácido superficial, según el proceso mostrado en la ecuación 2:

$$CaCO_3 + H^+ Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (2)$$

En el que la calcita se disuelve para dar iones calcio y bicarbonato. Por otro lado, la exposición al medio circundante de rocas ígneas que contienen ion calcio, abundantes en la corteza terrestre, como por ejemplo el diópsido ($CaMgSi_2O_6$), dan lugar a la producción de carbonato de calcio ($CaCO_3$), silicato de magnesio ($MgSiO_3$) y dióxido de silicio (SiO_2), consumiendo al mismo tiempo CO_2, según el proceso de la ecuación 3:

$$CaMgSi_2O_6 + CO_2\ MgSiO_3 + CaCO_3 + SiO_2 \quad (3)$$

Hay además otros procesos en los que intervienen las rocas calcáreas, liberando iones Ca^{2+}, que corresponden a la influencia del CO_2 disuelto en el agua lluvia o de los flujos acuíferos, favoreciendo la disolución del carbonato de calcio que constituye la caliza, dando lugar al ión bicarbonato (HCO_3^-), por medio del proceso químico de la ecuación 4 (Brown *et al*., 1978.)

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2\ Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad (4)$$

En el suelo una fracción del magnesio es intercambiable al encontrase electrostáticamente fijada a la materia orgánica o minerales arcillosos, específicamente estos últimos, abundan sobre todo en el territorio norte de La Guajira, de tipo limoso de las capas superiores de sedimentos cuaternarios de origen fluvial, el cual es liberado por procesos de meteorización de los silicatos. La fracción no intercambiable del magnesio en el suelo corresponde al que se encuentra haciendo parte de las rocas ígneas, que similar a como se indicó anteriormente para el caso del Ca^{2+} este tipo de rocas, especialmente el diópsido ($CaMgSi_2O_6$) da lugar a la producción del silicato de magnesio ($MgSiO_3$). Otro constituyente del Mg^{2+} en el suelo corresponde a las olivinas como minerales de las rocas ígneas que contienen fosterita (Mg_2SiO_4).

El Al se utiliza como elemento indicador de partículas procedentes de la combustión del carbón y/o de la re-suspensión de suelo por su composición aluminio-silicatada. El Al tiene relación con partículas procedentes de la combustión del carbón mayoritariamente que las producidas por la re-suspensión del suelo (Tomza, 1984). El cromo puede existir en diferentes formas, dependiendo de su estado de oxidación, puede encontrarse en estado líquido, sólido o gaseoso. Las formas químicas más comunes son el Cr (0), Cr (III) y Cr (VI), siendo este último su forma más tóxica (ASTDR, 2012). El V se ha utilizado como indicador de combustión de crudos de petróleo y gasoil en la composición química de partículas aerotransportadas. Los combustibles crudos contienen trazas detectables de V (desde menos de 1 a 1600 mg V/kg) y las cenizas de la combustión del petróleo contienen más de un 80% de V_2O_5 (García, 2006). Algunos autores también han atribuido la presencia de V a la re-suspensión de partículas de suelo aerotransportadas desde zonas árido-desérticas (Cornille *et al*., 1990). El petróleo crudo también se considera como fuente de elementos en concentraciones menores como el Al, Fe, Zn, Cu y Pb (Sadiq & Mian, 1994).

En la naturaleza, el As se encuentra principalmente en formas inorgánicas como el arsenato [As (V)] y la arsenita [As (III)] (Prohaska & Stingeder, 2005). Bajo condiciones aeróbicas el arsenato tiene una alta afinidad por oxihidróxidos de hierro [FeO(OH)] y óxidos de manganeso (MnO_2), lo que lo vuelve una forma relativamente inmóvil en suelos (Meharg & Zhao, 2012). La especie química de Pb más abundante en el polvo atmosférico urbano es el $PbSO_4$. El mayor aporte del Hg a la atmósfera proviene de las actividades antrópicas, principalmente la minería y la combustión

industrial. A diferencia de otros metales el mercurio se encuentra presente en la atmósfera en estado gaseoso, lo cual facilita su transporte a través de la biósfera (Li & Tse, 2015). Otras especies mayoritarias son el PbO y Pb_3O_4. Principalmente el $PbSO_4$ está presente en atmosferas urbanas contaminadas por emisiones de vehículos, y proceden de la relación del PbBrCl con sulfatos de carácter ácido y neutro respectivamente (Biggins & Harrison, 1980). El Pb también se encuentra como componente mayoritario en muestras tomadas en aparcamientos, gasolineras, etc…. es decir en lugares en donde los motores de los vehículos arrancan en frio, y su origen, está, muy probablemente en el proceso de deposición en el sistema de escape que se produce en tales situaciones (Olson & Skogerboe, 1975). Entre un 60% y un 75% del Pb añadido a las gasolinas es emitido por el sistema de escape de los vehículos como sales inorgánicas de Pb y alrededor del 1% es emitido como Pb tetralquilo (García, 1995).

Al comparar las concentraciones de los metales con respecto a la legislación colombiana (MAVDT, 2010) y los recomendados por la OMS (OMS, 2005), se puede observar que las concentraciones de Pb, V y Hg no superaron los límites permisibles. Pero el As se encuentra muy por encima (» 10 veces) de lo permitido por la OMS (Tabla 3).

Tabla 3. *Comparación legislativa de las concentraciones de algunos metales pesados en partículas atmosféricas*

Lugar	Pb ($\mu g/m^3$)	V ($\mu g/m^3$)	Hg ($\mu g/m^3$)	As ($\mu g/m^3$)
Límite. Colombia (anual)	0,5	1,0	1,0	
Límite permisible (OMS)	0,20			0,01
Fonseca	0,026	0,33	0,035	0,12

Las concentraciones de Cr son muy superiores (~ 100 veces) a las registradas en Riohacha en Colombia (Rojano *et al*., 2014) y en zonas de alto tráfico vehicular del estado Zulia (Venezuela) (Machado *et al*., 2008). Los niveles de As y Pb también se encuentra muy por encima de lo registrado en la ciudad de Riohacha (Rojano *et al*., 2014). Por su parte el Fe y Pb se encuentran muy por debajo de las registradas en la zona industrial de Puente Aranda de Bogotá (Machado *et al*., 2008), Pamplona (Quijano *et al*., 2010), Riohacha (Rojano *et al*., 2014) en Colombia y de Potosí en México (Aragón *et al.,* 2006) (Tabla 4).

Tabla 4. *Comparación de concentraciones ($\mu g/m^3$) de algunos metales en partículas atmosféricas de Fonseca con otras zonas de Colombia y del mundo*

Lugar	Cr	Pb	Fe	As
Fonseca Este estudio	0,40	0,026	0,32	0,12
Riohacha (Colombia) (Rojano *et al*., 2014)	0,0048	0,0066	0,36	0,001
Bogotá (Colombia) (Pérez & Hernández, 2006)	0,25	1,50	2,12	*
Pamplona (Colombia) (Quijano *et al*., 2010)	0,88	1,02	22,97	*
Potosi (México)(Aragón *et al*., 2006)	*	0,26	6,79	0,26
Edo Zulia (Venezuela) (Machado, 2008)	0,05	1,13	*	*

*No hay registro

Conclusiones

Los niveles de PM_{10} reportados en este estudio en la zona de Fonseca, La Guajira, Colombia, superaron el estándar anual de 20 µg/m³ establecido por la OMS para proteger la salud pública con un buen margen de seguridad. Las concentraciones de metales presentes en las partículas PM_{10} se ven afectadas por las condiciones climatológicas, de forma tal que los niveles más altos se presentan en la época de sequía, cuando la velocidad de los vientos aumenta la re-suspensión del suelo y el aporte de aerosol marino desde la zona de costa. Los metales de mayor concentración corresponden a Na (2,4 µg/m³ + 1,49 µg/m³), Al (0,52 µg/m³ + 1.78 µg/m³), Ca (0,49 µg/m³ + 0,60 µg/m³) y Cr (0,40 µg/m³ + 0,18 µg/m³). Los niveles de Pb, V y Hg reportados en este estudio, no superan el estándar anual nacional y los establecidos por la OMS, sin embargo se observa riesgo potencial para la salud por parte del As, debido a que su valor promedio sobrepasa ampliamente el estándar establecido por esta norma internacional.

Los metales evaluados en las partículas pueden ser emitidos a la atmósfera producto de las actividades mineras, relacionadas con las excavaciones (Fe, Se, Ar) y el parque automotor (V, Pb, Hg, Cr); y dese el punto de vista natural por el aerosol marino (Na, K) y la re-suspensión del suelo (Ca, Mg).

Literatura citada

1. APHA-American Public Health Association, American Water Works Association Water Pollution Control Federation. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22ed. New York. 541p.
2. Aragón, A., Campos, A., Layva, R., Hernández, M., Miranda, N. & Luszczewski, K. (2006). Influencia de emisiones industriales en el polvo atmosférico de la ciudad de Potosí, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 22(1), 0188-4999.
3. ATSDR. (2012). ToxFAQs for Chromium. Agency for toxic substances and disease registry Recuperado de: *http://www. atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts7.pdf 08/01/2017*
4. Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honore, C., Liousse C. & Rouil, L. (2004). Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment*. 38, 2803–2817.
5. Biggins, D. & Harrison, R. (1980). Chemical speciation of lead compounds in street dusts. *Enviromental Science and Technology*. 14, 336-339.
6. Boni, C., Caruso, E., Cereda, E., Lombardo, G., Braga, G. & Redaelli, P. (1988). Particulate matter elemental characterization in urban areas. Pollution and source identification. *Journal of Aerosol Science*. 19, 1271-1274.
7. Brown, G., Newman, J., Rayner, H. & Weir, H. (1978). The Structures and Chemistry of Soil Clay Minerals. En The Chemistry of Soil Constituents. Hayes Ed. Nueva York.
8. Cornille, P., Maenhaut, W. & Pacyna, J. (1990). Sources and Characteristics of the atmospheric aerosol near Damascus, Syria. *Atmospheric and Environment*. 24 (5), 1083-1093. *https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90075-X*
9. Corpoguajira- Corporación Autónoma Regional de La Guajira. (2012). Atlas Ambiental del Departamento de La Guajira. Riohacha. Colombia. Recuperado de: *http://corpoguajira.gov.co/wp/atlas-ambiental-del-departamento-de-la-guajira/*
10. Corpoguajira - Corporación Autónoma Regional de La Guajira. Fortalecimiento y operación del sistema de vigilancia de la calidad del aire (SVCA) de Corpoguajira en todo el departamento de La Guajira. Informe Especial de Avances Técnicos. Riohacha. 2015.
11. Covarrubias, S. & Peña, J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 33, 7-21.
12. Deng, X., Chun, S., Bi, W., Yuan, Y., Qi J., Hong, W., Song, Z. & Cai, Y. (2015). Characteristics of the water-soluble components of aerosol particles in Hefei, China, *J. Environ. Sci*. 1-9.
13. Doria, C. (2002). Estudio sobre la composición química de la lluvia y partículas suspendidas en un sitio del área de influencia de las actividades de explotación del carbón mineral en La Guajira Colombiana. (Tesis de Maestría) Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo.
14. Du, H., Kong, L., Cheng, T., Chen, J., Du, J. & Li, L. (2011). Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols. *Atmos. Environ*. 45 (29), 5131–5137.
15. Finlayson –Pits B. & Pitts J. (2000). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications. Academic press. 969 p.
16. Galloway, J., Likans, G., Keene, W. & Miller, J. (1982). The composition in remore areas of the world. *Journal Geophysic*. 87, 8771-8786.
17. García, R. (2007). Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana (Ciudad de México) y de una zona rural (Rancho Viejo, Edo. de México. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F.

18. García, G. (2006). El vanadio, un elemento ambiguo. *Acta Toxicol. Argent*. 14 (2), 32-36

19. García, M. (1995). Geoquímica Urbana de elementos traza. (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Madrid. Madrid.

20. Harrison, R & Pio, C. (1983). Size differentiated composition of inorganic aerosol of both marine and continental polluted origin. *Atmospheric Environment*. 17, 1733-1738.

21. Herrera, J. & Rodríguez, S. (2010). Validación de un método de análisis para la determinación de metales pesados en partículas pm10 colectadas en aire ambiente *Tecnología en Marcha*. 23(3), 33-46.

22. Li, W. & Tse, H. (2015). Health risk and significance of mercury in the environment. *Environ. Sci. Pollut. Res*. 22, 192-201.

23. Machado, A., García, N., García, C., Acosta., Córdova, A., Linares, M., Giraldoth, D. & Velásquez, H. (2008). Contaminación por metales (Pb, Zn, Ni y Cr) en aire, sedimentos viales y suelo en una zona de alto tráfico vehicular. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 24 (4).

24. MAVDT- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2010). Resolución 610 "Por la cual se modifica la Resolución 601 del 4 de abril de 2006" la Norma de Calidad del Aire o Nivel de Inmisión, para todo el territorio nacional. Bogotá. *http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/bf-Resoluci%C3%B3n%20610%20de%202010%20-%20Calidad%20del%20Aire.pdf*

25. MAVDT- Ministerio de Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2008). Protocolo para el monitoreo y seguimiento de la calidad del aire. Bogotá. Colombia.

26. MAVDT- Ministerio de Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2008). Protocolo para muestreo de partículas respirables (PM_{10}) utilizando el equipo muestreador de alto volumen PM_{10} de flujo constante. Recuperado de: *http:/www.unalmed.edu.co/redaire/. Acessado en diciembre de 2016*

27. Meharg, A. & Zaho, F. (2012). Arsenic and Rice. Springer Science+Business Media B.V. Dordrecht, Holanda. 166 p.

28. Molina, M. & Molina, L. (2004). Megacities and Atmospheric Pollution. J. *Air & Waste Manage. Assoc*. 54: 644-680.

29. Olson, K. & Skogerboe, R. (1975). Identification of soil lead compounds from automovile sorces. *Environmental Science and Technology*. 9: 227-230.

30. OMS –Organización Mundial de la salud. (2005). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial. 25 p.

31. Peralta-Videa J., López, M., Narayan, M., Saupe, G. & Gardea-Torresdey, J. (2009). The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. Int. J. Biochem. *Cell Biol.* 41: 1665-1677.

32. Pérez, L. & Hernández, L. (2006). Determinación de metales pesados en partículas respirables e identificación de fuentes de emisión, a partir de un muestreo atmosférico en la localidad de Puente Aranda en la ciudad de Bogotá. (Tesis de pregrado) Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad de La Salle. Bogotá.

33. Prohaska, T. & Stingeder, G. (2005). Speciation of arsenic. En: Handbook of elemental speciation II — species in the environment, food, medicine and occupational health. (R. Cornelis, J. Caruso, Eds.). John Wiley and Sons Ltd, Chicester, Reino Unido, p. 69-85.

34. Quijano, A., Quijano, M. & Henao, J. (2010). Caracterización fisicoquímica del material particulado fracción respirable $PM_{2.5}$ en Pamplona-Norte de Santander-Colombia. *Bistua*. 8 (1): 1-20.

35. REDAIRE -Red de Vigilancia de la calidad del aire. Protocolo para muestreo de partículas respirables (PM_{10}) utilizando el equipo muestreador de alto volumen PM_{10} de flujo constante (2012). Recuperado de: *http:/www.unalmed.edu.co/redaire/*

36. Rojano, R., Arregoces, H. & Restrepo, G. (2014). Composición Elemental y Fuentes de Origen de Partículas Respirables (PM_{10}) y Partículas Suspendidas Totales (PST) en el Área Urbana de la Ciudad de Riohacha, Colombia. *Información Tecnológica*. 25(6): 3-12.

37. Sadiq, M. & Mian, A. (1994). Nikel and Vanadium in air particulates at Dharahn (Saudi Arabia) during and after the Kuwait Oil Fires. *Atmospheric and Environment*. 28: 2249-2253.

38. Samet, J. (2000). The National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study. Part II: Morbidity and mortality from air pollution in the United Statesα, *Res.Rep.Health Eff. Inst*. 94 (2): 5-70.

39. Schützendübel, A. & Polle, A. (2002). Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization. *J. Exp. Bot.* 53: 1351-1365.

40. Smeets, K., Cuypers, A., Lambrechts, A., Semane, B., Hoet, P., Van Laere, A. & Vangronsveld, J. (2005). Induction of oxidative stress and antioxidative mechanisms in Phaseolus vulgaris after Cd application. *Plant Physiol. Biochem*. 43: 437-444.

41. Tomza, U. (1984). Trace elements in the atmospheric aerosol and Katowice, Poland. Technical report Instituut voor Nucleaire Wetenschappen, Rijksuniversiteit Gent. Bélgica.

Conflicto de Intereses
Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses

Recibido: Abril 03 de 2017
Aceptado: Mayo 17 de 2017