

Niveles de metales en particulado atmosférico de ambientes urbanos y laborales (*)



SUMARIO

El objetivo principal de este trabajo es la determinación de metales (As, Bi, Cr, Mn, Sb, Se y Te) en distintos ambientes laborales de la ciudad de A Coruña (taller mecánico, una obra en construcción, estación de ferrocarril, estación de autobuses y un parking público subterráneo). Una vez puesto a punto un método de análisis, se toman las diferentes muestras de particulado atmosférico interior en diferentes puntos de la ciudad con una bomba manual en filtros de microfibra de vidrio. A continuación se propone un método de extracción por microondas de dichos metales en particulado atmosférico, determinándose los niveles de dichos metales mediante espectroscopia de absorción y fluorescencia atómica.

Palabras clave: Contaminación urbana, particulado atmosférico, determinación de metales, factores de exposición.

CARMEN M^a MOSCOSO PÉREZ
*Licenciada en Ciencias Químicas
Especialidad Química Analítica*

JORGE MOREDA PIÑEIRO
*Doctor en Química
Profesor ayudante del Departamento de
Química Analítica
Universidad de A Coruña*

DARÍO PRADA RODRÍGUEZ
*Catedrático de Química Analítica
Universidad de A Coruña*

* Este artículo es el resumen del trabajo de investigación presentado a la Fundación MAPFRE, como resultado final de la investigación desarrollada durante el año 2002, a raíz de una beca concedida en su convocatoria 2001/2002.

INTRODUCCIÓN

Los metales se encuentran ampliamente difundidos en el medio ambiente. Su presencia puede tener un origen natural o ser el resultado de distintas actividades antropogénicas derivadas del desarrollo industrial. Su distribución geográfica y las concentraciones encontradas en distintos compartimentos medioambientales, como aire, agua y suelos, son factores importantes a la hora de evaluar la exposición de los seres vivos a la contaminación metálica (Fang, 1996).

En las últimas décadas ha aumentado la preocupación por la contaminación ambiental. La introducción en el medio ambiente de sustancias por el hombre causa efectos adversos para la salud pública, la agricultura, la productividad y el ecosistema natural (Alloway y Ayres, 1997).

La toxicidad debida a los metales es conocida desde la antigüedad, así, el arsénico, considerado universalmente como el veneno ideal, posee una tradición tóxica milenaria. Sus efectos tóxicos ya eran bien conocidos en el año 340 a.C.; sin embargo sus propiedades tóxicas sólo fueron claramente reconocidas poco después del descubrimiento del trióxido de arsénico por el alquimista Geber en el siglo VIII.

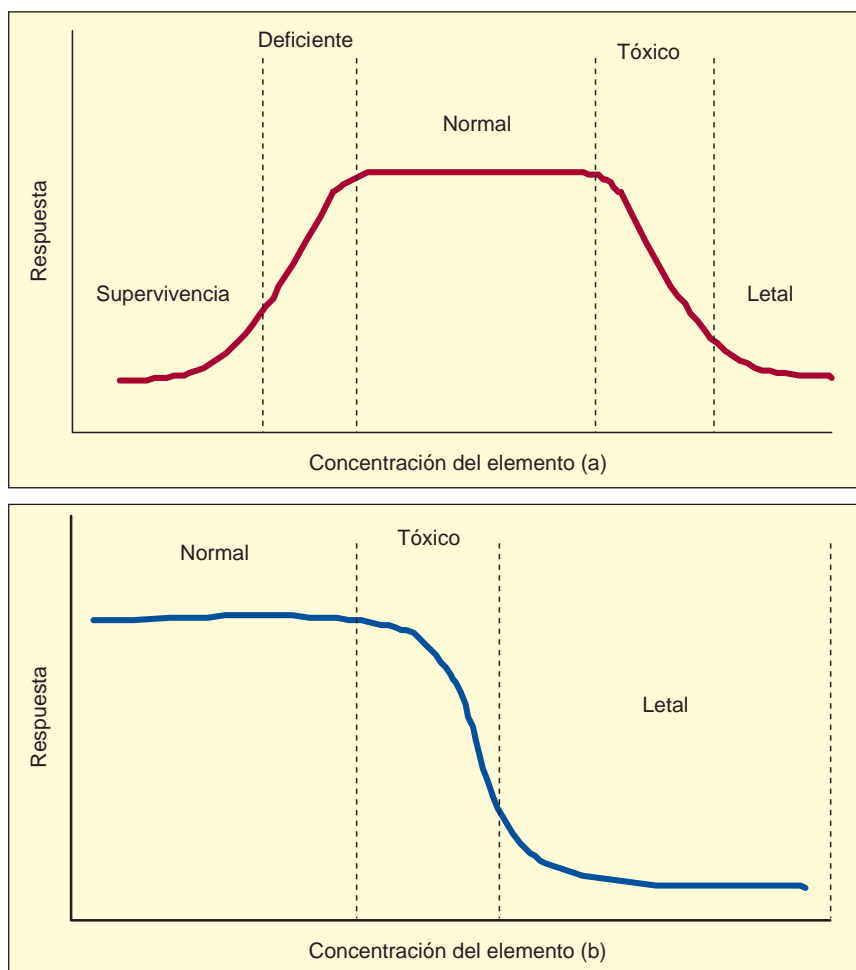
Las actividades antropogénicas han provocado el enriquecimiento de los metales en el medio ambiente, originándose una acumulación de 100 a 1000 veces más alta en relación con su proporción natural en la corteza terrestre, con la excepción del Fe y Hg (Wedepohl, 1991).

El efecto perjudicial de los metales sobre los seres humanos y el medio ambiente es ampliamente conocido, como se refleja en casos de contaminación masiva en Taiwan, México o Argentina (As), encefalopatías en Francia y Australia producidas por contaminación por Bi, o casos recientes de enfermedades endémicas encontradas en China debidas al Se (Azcue, 1993; y Amini y cols., 2002; Tan y cols., 2002).

La contaminación debida a metales, como As, Bi o Sb, puede producir en el hombre fiebre, anorexia, arritmia cardiaca y eventual fallo cardiovascular. La pérdida sensorial en el sistema nervioso periférico es el efecto neurológico más común. Cánceres de pulmón e hígado debidos a exposiciones laborales han sido diagnosticados, así como cánceres de piel producidos por la exposición a arsénico, que difieren de los producidos por la luz UV en que se localizan en zonas no expuestas al sol (Azcue, 1993).

Una sustancia tóxica es aquella que tiene un efecto adverso sobre la sa-

FIGURA 1. Relación entre concentración y respuesta para elementos: a) esenciales, y b) tóxicos.



lud. Muchas sustancias químicas pueden ser clasificadas como tóxicas, pero algunas más que otras. El nivel de toxicidad de una sustancia, indica la cantidad que causa un efecto adverso (Ferguson, 1990).

La relación entre la cantidad y el efecto o respuesta de un elemento, es distinta si se trata de un elemento esencial o no esenciales (tóxicos) (Figs. 1a y 1b).

La toxicidad de los metales depende además de la forma química en la cual sean introducidos en el organismo. Por lo general los compuestos orgánicos de los metales son más tóxicos que los compuestos inorgánicos. Así, los compuestos orgánicos de Hg y Sn son 10-100 veces más tóxicos que los inorgánicos; sin embargo, no ocurre así con el As, donde las formas orgánicas son menos tóxicas que el As(III) y As(V) (Willie, 1996).

También el estado de oxidación determina el carácter tóxico de un metal. Un ejemplo notable es el caso del Cr; mientras el Cr(III) es un elemento esencial, el Cr(VI) es cancerígeno a niveles muy bajos.

En el ser humano, las principales vías de entrada de metales traza son la ingestión y la inhalación. Su efecto en el organismo produce daño en distintos órganos (hígado, pulmón...) y en distintos sistemas (nervioso, reproductivo...) presentando, además, carácter mutagénico y carcinogénico. A esto hay que añadir que los metales no son biodegradables, es decir, una vez que penetran en el organismo tienden a bioacumularse hasta su excreción (Torreblanca y cols., 1993).

El arsénico, bismuto, antimonio, selenio, telurio, cromo y manganeso son componentes minoritarios en la litosfera, donde su concentración media varía en función de la naturaleza de las rocas que constituyen la corteza terrestre. En general, su concentración en rocas sedimentarias es mayor que en las rocas ígneas. La actividad volcánica y la quema de combustibles fósiles influyen en la presencia atmosférica de estos metales. Debido a la lluvia pueden depositarse sobre el suelo, las aguas superficiales y los mares y de ahí pasar a la cadena alimenticia.

Actualmente, las actividades humanas son una fuente importante de contaminación (Fergusson, 1990, y Merian, 1991). En el caso del arsénico, debido al consumo de combustibles fósiles en la industria metalúrgica y en la fabricación de plaguicidas; el bismuto es usado en la industria metalúrgica, farmacéutica y cosmética, en la fabricación de pigmentos, semiconductores y baterías, lo mismo que el antimonio, el cual, además, es usado en producción de cerámica y cristal. El selenio se utiliza en la fabricación de cristal, pigmentos, piensos animales y en fotocopiadoras, y el telurio, en la industria farmacéutica, como aditivo metalúrgico y para la vulcanización del caucho. El Se y el Te son usados, además, en electrónica (como electrodos en celdas fotoquímicas y en semiconductores). El Cr y el Mn están presentes fundamentalmente en la industria siderometalúrgica, en la composición de los aceros y ferroaleaciones. Las actividades laborales de soldadura y oxiacorte generan humos que contienen apreciables concentraciones en estos metales, que, por otra parte, presentan una apreciable toxicidad. La gran variedad de procesos industriales en los que estos metales se encuentran presentes, unido a su alta toxicidad, hace que sea necesario evaluar los niveles de los mismos en las atmósferas de trabajo, donde éstas puedan ser emitidas.

Por este motivo existen diversas Directivas y disposiciones relativas a los niveles máximos permitidos para estos metales, además de otros productos químicos, en el medio ambiente laboral. Entre ellas se encuentran la Ley 31/1995, 8 de noviembre, de Prevención de Riesgos Laborales, y el Real Decreto 39/1997, de 17 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de los Servicios de Prevención, los cuales implican la necesaria utilización de valores límite de exposición para poder valorar los riesgos específicos debidos a exposiciones de agentes químicos. Los agentes químicos en la actualidad, están regulados en España por el Real Decreto 374/2001, de 6 de abril, sobre la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo, siendo los valores límite de referencia los VLA reflejados en el «Documento sobre límites de exposición profesional para agentes químicos en España 2001-2002» publicado por el INSHT y aprobado por la Comisión Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo.

Asimismo, el Real Decreto 665/1997, de 12 de mayo, es la normativa específica laboral contra los riesgos relaciona-

dos con la exposición a agentes químicos durante el trabajo.

De esta manera, se muestran a continuación los valores límite de exposición profesional diaria adoptados para los metales objeto de este estudio de acuerdo con la legislación vigente:

– As:

- Como arsénico elemental, 0,1 mg/m⁻³ (cancerígeno C1).
- Como arsenamina, 0,05 ppm/ 0,16 mg/m⁻³.
- Como arseniato de Pb, 0,15 mg/m⁻³ (cancerígeno C1).

– Sb, 0,5 mg/m⁻³.

Los metales se encuentran ampliamente difundidos en el medio ambiente. Su presencia puede tener un origen natural o ser el resultado de distintas actividades antropogénicas derivadas del desarrollo industrial. Su distribución geográfica y las concentraciones encontradas en distintos compartimentos medioambientales como aire, agua y suelos son factores importantes a la hora de evaluar la exposición de los seres vivos a la contaminación metálica.

– Se, 0,1 mg/m⁻³ y 0,07 mg/m⁻³ (como seleniuro de hidrógeno).

– Te, 0,1 ppm.

– Cr:

- Como cromita, 0,05 mg/m⁻³.
- Como Cr⁶⁺ soluble, 0,05 mg/ m⁻³ (C2).
- Como Cr⁶⁺ insoluble, 0,01 mg/ m⁻³ (C1).

– Mn inorgánico, 0,2 mg m⁻³

La importancia de los metales como agentes contaminantes hace necesario un control no sólo a nivel local, sino también es necesario un control internacional para evitar el incremento de la concentración de metales en el medio ambiente.

A nivel comunitario, sólo el As es reconocido como contaminante en la Directiva 96/62/CE, de 27 de septiembre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente (DOE, núm. L 296, de 21 de noviembre de 1996).

El Estado contempla al As como contaminante, en la Orden de 18 de

octubre de 1976 sobre prevención y corrección de la contaminación atmosférica de origen industrial (BOE, núm. 290, de 3 de diciembre de 1976). Asimismo, lo cataloga también, junto con el Cr, Mn, Sb y Se, como contaminante derivado de las industrias químicas dentro de las actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera en el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico (BOE, núm. 96, de 22 de abril de 1975; c. e. BOE, núm. 137, de 9 de junio de 1975).

Algunas Comunidades Autónomas, como Andalucía y Cataluña, siguen el mismo criterio para la clasificación de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera (Anexo I del Decreto 74/1996 (Andalucía), de 20 de febrero, por el que se aprueba el Reglamento de la Calidad del Aire (BOJA, núm. 30, de 7 de marzo de 1996; c. e. BOJA, núm. 48, de 23 de abril de 1996) y Anexo I del Decreto 322/1987 (Cataluña), de 23 de septiembre de 1987, que desarrolla la Ley de 21 de noviembre de 1983, de protección del ambiente atmosférico (DOGC, núm. 919, de 25 de noviembre de 1987). El programa de vigilancia ambiental implantado para instalaciones de incineración en Cataluña exige la realización de dos mediciones anuales de estos contaminantes en los gases finales de combustión (Anexo 3.1 del Decreto 323/1994 (Cataluña), de 4 de noviembre, DOGC, núm. 1986, de 16 de diciembre de 1994; rectif. DOGC núm. 2022, de 10 de marzo de 1995).

La Comunidad Foral de Navarra establece también controles periódicos de As, Cr, Mn, Sb y Te en el Decreto Foral 6/2002, de 14 de enero, por el que se establecen las condiciones aplicables a la implantación y funcionamiento de las actividades susceptibles de emitir contaminantes a la atmósfera (BO Navarra, núm. 31, de 11 de marzo de 2002).

Por otro lado, cabe decir que los niveles de estos metales traza en los ambientes de trabajo se encuentran por debajo de los límites de detección de la mayoría de las técnicas analíticas disponibles en la actualidad. Este hecho implica la necesidad de realizar una etapa de preconcentración del analito previa a la medida, con todos los problemas asociados (consumo de tiempo, pérdida del analito y/o posible contaminación de la muestra) que ello conlleva. La gran sensibilidad (límites de detección de unas pocas partes por trillón), rapidez, versatilidad y automatización proporcionada por la

espectroscopía de absorción y fluorescencia atómica hace que esta técnica sea la idónea para llevar a cabo la determinación de los niveles de estos metales en atmósferas de trabajo.

OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo se centra en la determinación de los niveles de diversos metales tóxicos (As, Bi, Sb, Se, Te, Mn y Cr) en concentración traza en ambientes laborales, con el fin de determinar el posible efecto nocivo de los mismos sobre el personal trabajador.

PARTE EXPERIMENTAL

Toma de muestra

Para la determinación de los metales objeto de estudio en muestras de particulado atmosférico se han seleccionado cinco zonas de muestreo, en las cuales se desarrollan actividades laborales, con el objetivo de determinar, además, el posible efecto nocivo de dichos metales en las personas expuestas a ellos.

Para ello se realizó un muestreo en un taller mecánico (muestra 1), una obra en construcción (muestra 2), estación de ferrocarril (muestra 3), estación de autobuses (muestra 4) y un parking público subterráneo (muestra 5) de la ciudad de A Coruña (Fig. 2).

El muestreo se realizó mediante una bomba manual Buck I. H. con un accesorio para recogida de material particulado sobre un filtro de microfibras de vidrio Whatmann 3.2 cm GF/A (Fig. 3).

El protocolo seguido fue el siguiente (Fig. 4). Se secaron los filtros a 400 °C en un horno mufla durante al menos ocho horas para eliminar la materia orgánica, guardándolos en placas petri en un desecador hasta su utilización (Fig. 5).

Antes de realizar el muestreo se pesaron los filtros, y después del muestreo se volvieron a pesar, permaneciendo a -18 °C hasta su análisis. La diferencia de peso indica la masa de particulado recogida.

Se hizo un muestreo a un volumen de 2 ml/min durante tres horas reuniéndose así un volumen aproximado de 360 l de aire. Una vez realizados todos los muestreos, los filtros que previamente se habían guardado a -18 °C se pasan de nuevo a un desecador durante ocho horas, se vuelven a pesar y se someten a un proceso de extracción ácida en horno microondas

FIGURA 2. Localización de los puntos de muestreo de particulado atmosférico (ciudad de A Coruña).

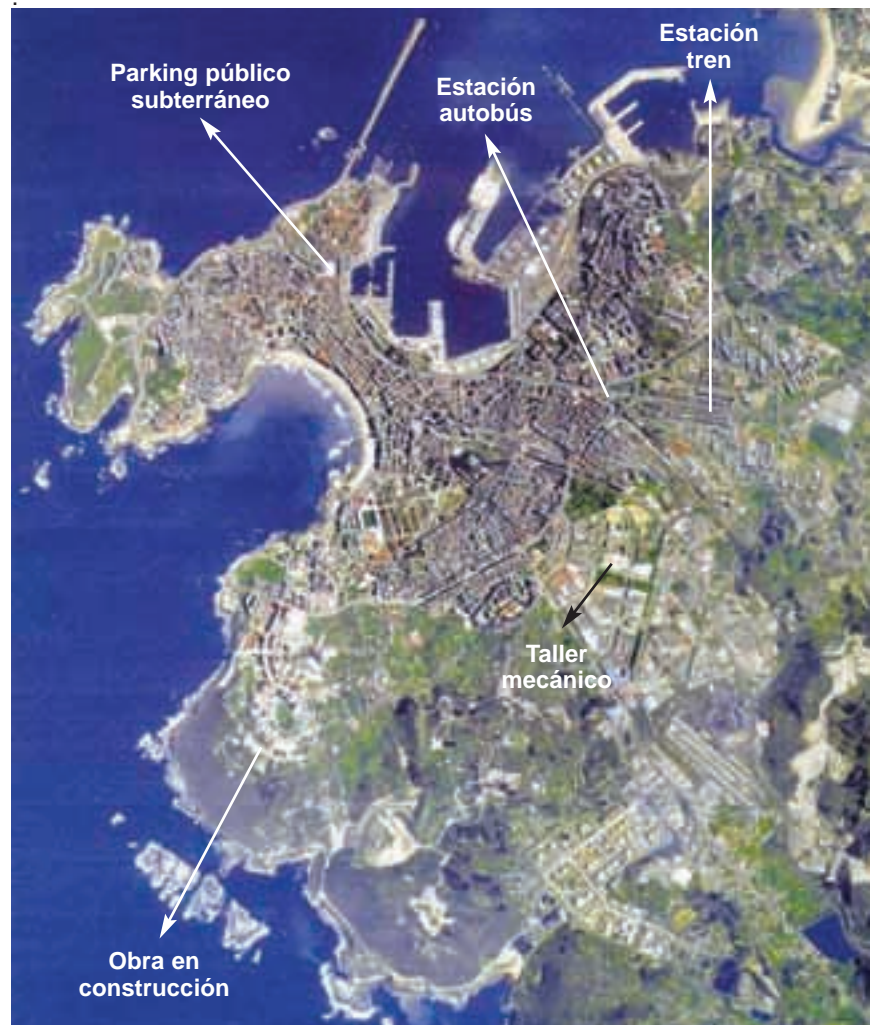
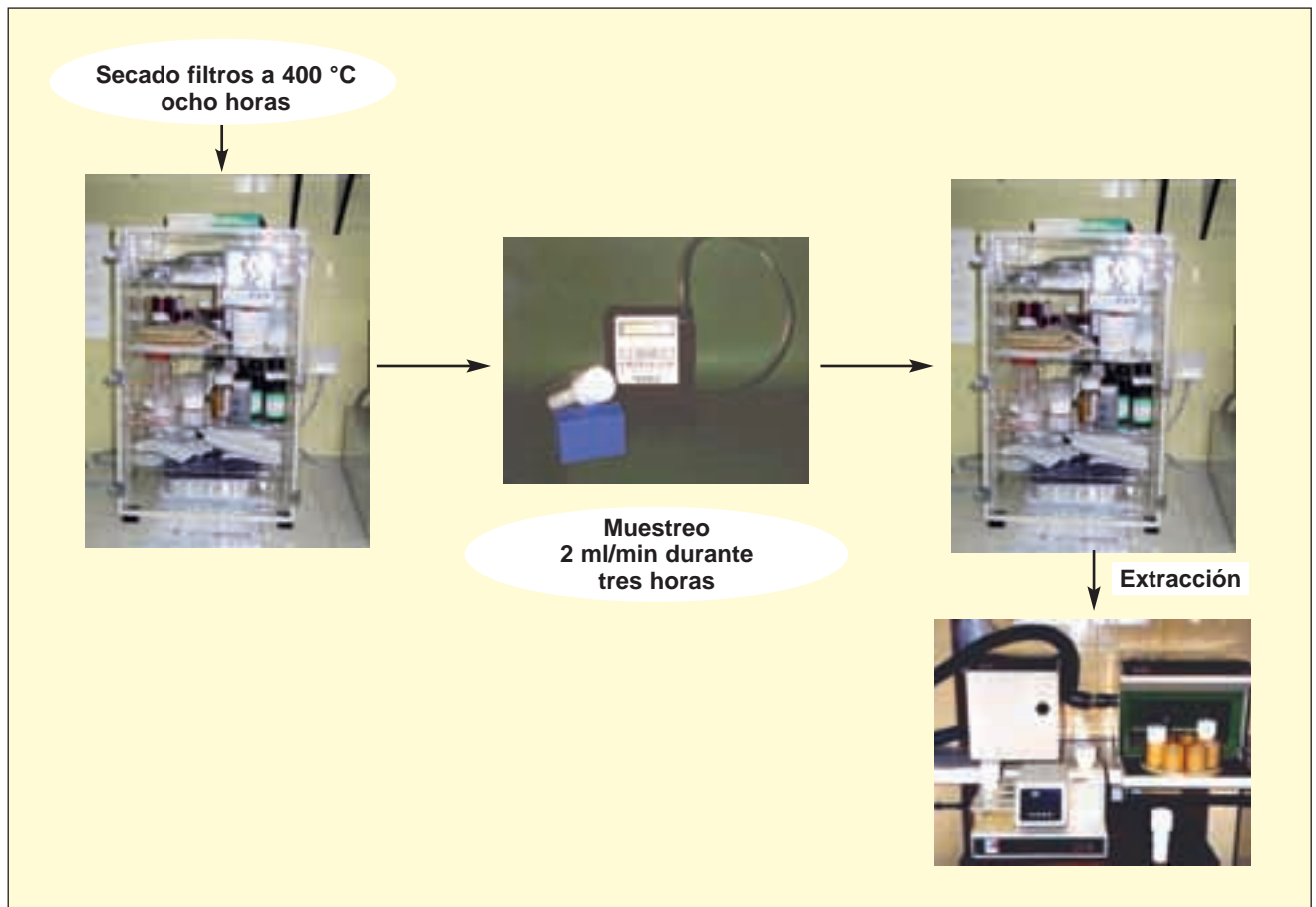


FIGURA 3. Bomba Buck I. H. con accesorio para recogida de particulado.



FIGURA 4. Protocolo de muestreo seguido para las muestras de particulado atmosférico.



junto con dos blancos de filtro. El horno microondas utilizado se muestra en la figura 6.

Proceso de extracción de las muestras

El proceso de extracción ácida de los filtros se llevó a cabo utilizando agua regia de la siguiente forma. Se depositó el filtro dentro de unas bombas de teflón, a continuación añadimos 6 ml de HCl, 2 ml de HNO₃ y 1 ml de H₂O. Se sometió al programa de microondas mostrado en la Tabla 1.

El objetivo del presente trabajo se centra en la determinación de los niveles de diversos metales tóxicos (As, Bi, Sb, Se, Te, Mn y Cr) en concentración traza en ambientes laborales, con el fin de determinar el posible efecto nocivo de los mismos sobre el personal trabajador.

Una vez finalizado el programa, se dejaron enfriar las bombas aproximadamente, una hora en baño de agua y se filtra (filtros Whatmann nº 40) el contenido de las bombas en matraces de 25 ml; las muestras digeridas se trasvasan a frascos de polietileno y se conservan en nevera a 4 °C hasta su medida.

RESULTADOS

De las muestras tomadas en los distintos puntos de la ciudad, la muestra 4 (estación de autobuses) es la que presenta mayores niveles de todos los metales excepto de Se y Mn (Figs. 7 y 8). Esta muestra es la única que presenta un valor de Bi en particulado de 0,30 µg m⁻³ valor bastante superior a los niveles encontrados en aire exterior (0,0001-0,0007 µg/m⁻³) (De Doncker y cols., 1984). No existe un valor límite de exposición diaria para el Bi, lo que hace, si cabe, más interesante la determinación de los niveles del mismo en ambientes laborales.

Como era de esperar, la muestra 2 (obra en construcción) presenta los

TABLA 1. Programa de microondas para la extracción ácida de las muestras.

Etapa	Tiempo/min.	Potencia/W
Etapa 1	5	300
Etapa 2	3	650
Etapa 3	3	450
Venteo	3	0

menores niveles de metales en el particulado atmosférico, excepto para el Cr, obteniéndose una concentración de $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$, debido a que el Cr se encuentra asociado a diversos procesos de la industria del metal. También es significativa en dicha muestra la concentración de Sb ($0,05 \mu\text{g m}^{-3}$). Dicho elemento varía entre $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ encontrados en la obra y en la estación de ferrocarril, y $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$, encontrado en la estación de autobuses; valores inferiores a los encontrados en atmósfera industrial ($0,8-2,9 \mu\text{g m}^{-3}$) por Castillo y cols. Diversos autores han dado valores de Sb en atmósfera urbana de diversas ciudades, como Bilbao y Milán ($0,01-0,02 \mu\text{g m}^{-3}$), siendo éstos inferiores a los valores encontrados en las muestras estudiadas en este trabajo (Castillo y cols., 1982; Moreno y cols., 1998; Rizzio y cols., 2000). Los valores límite de antimonio para exposición industrial están entre $0,2-2 \text{ mg m}^{-3}$ de aire, por lo que las muestras estudiadas cumplen dicho valor límite. En Alemania, la concentración de antimonio en el lugar de trabajo no puede exceder de $0,5 \text{ ng m}^{-3}$, y para estibina, la concentración máxima recomendada es $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ (Merian, 1991). El valor límite para la exposición diaria en ambientes laborales es de $0,5 \text{ mg m}^{-3}$.

Los niveles de As encontrados están entre $0,02 \mu\text{g m}^{-3}$ en la obra y $0,32 \mu\text{g m}^{-3}$ en el parking subterráneo, valores similares a los encontrados en áreas urbanas ($0,02 \mu\text{g m}^{-3}$), mientras que en áreas rurales los niveles de As disminuyen a $0,001-0,01 \mu\text{g m}^{-3}$. Rizzio y cols. obtuvieron valores de arsénico en particulado urbano y rural de $0,001-0,0005 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, en la ciudad de Milán (Rizzio y cols., 2000). Cerca de fundiciones o fábricas que queman carbón, los niveles pueden alcanzar $1 \mu\text{g m}^{-3}$ o más (Merian, 1991). Los valores límites de exposición diaria para el As son $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ como arsénico elemental, $0,05 \text{ ppm}$ / $0,16 \text{ mg m}^{-3}$ como arsenamina y $0,15 \text{ mg m}^{-3}$ como arseniato de Pb, siendo estos valores límite superiores a los encontrados en nuestro caso.

Solo dos muestras ofrecen valores de Se superiores al límite de detección: $0,02 \mu\text{g m}^{-3}$ en el taller mecánico y $0,04 \mu\text{g m}^{-3}$ en el parking subterráneo, valores inferiores al TLV recomendado por la ACGIH (1980) para lugares de trabajo de $2,10^{-4} \mu\text{g m}^{-3}$, así como a las concentraciones normales de selenio en atmósfera urbana y rural de $0,003-0,001 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, (Merian, 1991)

Se obtuvieron concentraciones menores del límite de detección para Mn en las distintas muestras, excepto en las muestras 3 y 4 (estación de ferro-

FIGURA 5. Desecador para el almacenamiento de los filtros antes del muestreo.



FIGURA 6. Horno microondas Milestone con reactores.



FIGURA 7. Concentración de As, Bi, Sb y Se en muestras de particulado atmosférico interior.

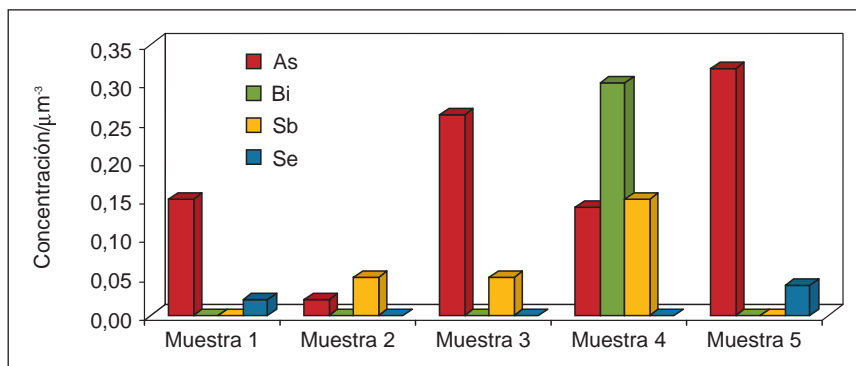
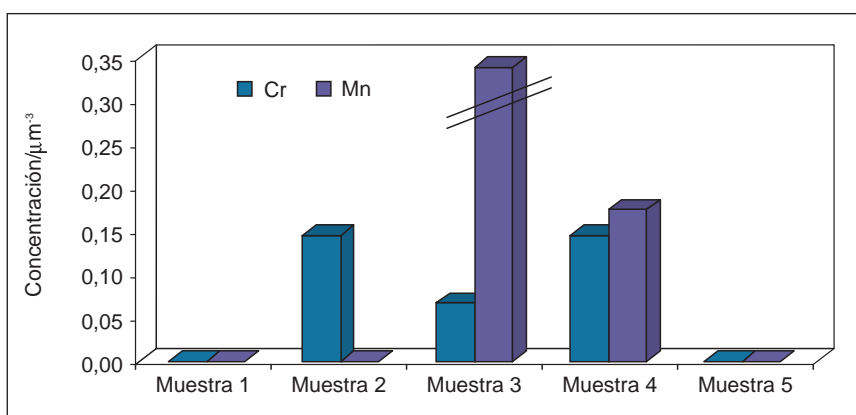


FIGURA 8. Concentración de Cr y Mn en muestras de particulado atmosférico interior.



De las muestras tomadas en los distintos puntos de la ciudad de A Coruña, la muestra 4 (estación de autobuses) es la que presenta mayores niveles de todos los metales, excepto de Se y Mn. Esta muestra es la única que presenta un valor de Bi en particulado de 0,30 µg/m⁻³ valor bastante superior a los niveles encontrados en aire exterior (0,0001-0,0007 µg/m⁻³). No existe un valor límite de exposición diaria para el Bi, lo que hace si cabe, más interesante la determinación de los niveles del mismo en ambientes laborales.

carril y estación de autobús) donde se obtuvieron valores de 1,0 y 0,18 µg/m⁻³, respectivamente.

Finalmente, cabe destacar que de todas las muestras tomadas en los distintos ambientes laborales de la ciudad de A Coruña, en ninguna de ella se alcanzaron valores superiores a los permitidos para los metales estudiados.

BIBLIOGRAFÍA

- ALLOWAY, B. J. y AYRES, D. C. (1997) *Chemical principles of environmental pollution*, Blackie Academic and Professional, (London).
- AZCUE, J. M. (1993) «Contaminación por efecto de la actividad humana», en *Metales en sistemas biológicos*, A. MAS y J. M. AZCUE (Eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, Barcelona.
- CASTILLO, J. R.; LANAJA, J.; MARTINEZ, M^a. C. y AZNÁREZ, J. (1982): «Flame atomic-absorption spectroscopic determination of antimony in atmospheric particulates by using direct atomisation of the covalent hydride» *Analyst* 107 1488-1489
- DE DONCKER, K.; DUMAREY, R.; DAMS, R. y HOSTE, J. (1984): «Determination of bismuth in atmospheric particulate matter by hydride generation and atomic absorption spectrometry» *Analitica Chimica*, Acta 161, 365-368.
- FANG, A. M. (1996): «An introduction to monitoring the environmental and human risk assessment of metals», en *Toxicology of metals*: L. W. Chang; L. Magos; T. Suzuki (Eds.), Lewis Publishers CRC Press, Boca Raton, (Florida).
- FERGUSON, S. E. (1990) *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press.
- MERIAN, E. (1991): *Metals and their compounds in the environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*, Weinheim (Germany).
- MORENO, M^a. E.; PÉREZ-CONDE, C. y CÁMARA, C. (1998) «Sensitization of stibine generation: antimony determination in environmental samples by atomic fluorescence spectrometry» *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 1181-1187
- RIZZIO, E.; GIAVERI, G., y GALLORINI, M. (2000): «Some analytical problems encountered for trace elements determination in the airborne particulate matter of urban and rural areas» *The Science of the Total Environment*, 256, 11-22
- TAN, J.; ZHU, W.; WANG, W.; LI, R.; HOU, S.; WANG, D., y YANG, L. (2002): «Selenium in soil and endemic diseases in China», *The Science of the Total Environment*, 284, 227-235.
- TORREBLANCA, A.; DÍAZ MAYANS, J., y J. DEL RAMO, (1993): «Acumulación de Metales», en *Metales en Sistemas Biológicos*: A. Mas y J. M. Azcue (Eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, (Barcelona).
- WEDEPOHL, K. H. (1991): «The Composition of the Upper Earth's Crust and the Natural Cycles of Selected Metals. Metals in Natural Raw Materials. Natural Sources», en *Metals and their Compounds in the Environment*: E. Merian (Eds.), WCH, Weinheim, (Germany).
- WILLIE, S. N. (1996): «First order speciation of As using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping of the arsine in a graphite furnace», *Spectrochimica Acta*, 51B, 1781-1790.
- YAMINI, Y.; CHALOOSI, M., y EBRAHIMZADEH, H. (2002) «Solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of ultra trace amounts of bismuth in water samples», *Talanta*, 56, 797-803.