

Determinación de concentraciones y flujos atmosféricos de metales pesados y radionucleidos de interés ambiental en deposiciones atmosféricas totales

Determination of Atmospheric Fluxes and Concentrations of Heavy Metals and Radionuclides of Environmental Concern in Total Atmospheric Deposition

Lic. Yendry Jomolca-Parra^I, Dr. Lázaro Lima-Cazorla^{II}, Lic. Michel Manduca-Artiles^{II}
yendry@ceac.cu; lima@instec.cu; manduca@instec.cu



^ICentro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Ciudad Nuclear, Cienfuegos, Cuba; ^{II}Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, La Habana, Cuba

● Resumen

En este trabajo se hace una propuesta de metodología para la cuantificación de las concentraciones y flujos atmosféricos de los radionucleidos de interés ambiental: ${}^7\text{Be}$, ${}^{210}\text{Pb}$, ${}^{40}\text{K}$ y ${}^{137}\text{Cs}$ y los metales pesados: Cd, Pb, Ni, Co, Zn, Cr, Fe, Mn, en las deposiciones atmosféricas totales colectadas en el Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas en la Quinta de los Molinos, en el periodo de septiembre de 2010 a enero de 2012. El muestreo se realizó en un recipiente diseñado con este objetivo. Las mediciones de actividad y las concentraciones de los radionucleidos se realizaron por espectrometría gamma, y las concentraciones de metales pesados se determinaron mediante espectrofotometría de absorción atómica. Las concentraciones promedio obtenidas para los radionucleidos ${}^{210}\text{Pb}$, ${}^7\text{Be}$, ${}^{40}\text{K}$ y ${}^{137}\text{Cs}$ fueron de: 2,13 Bq g⁻¹, 30,71 Bq g⁻¹, 1,59 Bq g⁻¹, 0,04 Bq g⁻¹ y los flujos atmosféricos fueron de: 167,95 mBq m⁻² d⁻¹, 2 888,19 mBq m⁻² d⁻¹, 112,93 mBq m⁻² d⁻¹ y 2,96 mBq m⁻² d⁻¹, respectivamente. Las concentraciones de los metales presentaron el siguiente orden de deposición: Fe>Mn>Cu>Zn>Pb>Ni>Cr>Co>Cd, obteniéndose un valor máximo para el Fe de 0,89 mg m⁻² d⁻¹, y el mínimo fue del Cd con un valor de < 0,001 mg m⁻² d⁻¹.

Palabras clave: deposición atmosférica, flujo atmosférico, actividad, concentración.

● Abstract

In this paper it has been proposed a methodology for the quantification of concentrations and atmospheric fluxes of radionuclides of environmental concern: ${}^7\text{Be}$, ${}^{210}\text{Pb}$, ${}^{40}\text{K}$ and ${}^{137}\text{Cs}$ and heavy metals: Cd, Pb, Ni, Co, Zn, Cr, Fe, Mn, in total atmospheric deposition collected on the Institute of Technology and Applied Sciences at the Quinta de los Molinos, in the period September 2010 to January 2012. Sampling was carried out in a container designed for this purpose. Activity measurements and concentrations of radionuclides were performed Gamma Spectrometry and heavy metal concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry. The average concentrations obtained for the radionuclides ${}^{210}\text{Pb}$, ${}^7\text{Be}$, ${}^{40}\text{K}$ and ${}^{137}\text{Cs}$ were: 2,13 Bq g⁻¹, 30,71 Bq g⁻¹, 1,59 Bq g⁻¹, 0,04 Bq g⁻¹ and atmospheric flows were: 167,95 mBq m⁻² d⁻¹, 2 888,19 mBq m⁻² d⁻¹, 112,93 mBq m⁻² d⁻¹ and 2,96 mBq m⁻² d⁻¹ respectively. The concentrations of the metals shown the following order of deposition: Fe>Mn>Cu>Zn>Pb>Ni>Cr>Co>Cd, obtaining a maximum value of 0,89 mg Fe m⁻² d⁻¹ and a Cd minimum of < 0,001 mg m⁻² d⁻¹.

Keywords: atmospheric deposition, atmospheric flow, activity, concentration.

● Introducción

La explotación intensiva de los recursos naturales y el desarrollo de grandes concentraciones industriales y urbanas son fenómenos que, por incontrolados, han dado lugar a la saturación de la capacidad asimiladora y regeneradora de la naturaleza. Los mismos pueden llevar a perturbaciones irreversibles del equilibrio ecológico general, cuyas consecuencias a largo plazo no son fácilmente previsibles.

Acciones tales como la lucha contra la contaminación del aire, de las aguas continentales y marítimas, del suelo, así como la defensa del paisaje, entre otras, son aspectos parciales e interrelacionados que han de tenerse en cuenta al abordar programas de actuación para la defensa del medio ambiente.

La presencia de contaminantes en el aire es una gran preocupación tanto para la comunidad científica, como para la población en general. Están bien documentados los efectos perjudiciales que causa la contaminación atmosférica, en especial para los seres vivos. En muchos casos se han encontrado relaciones directas entre la presencia de determinadas sustancias nocivas en el aire y algunos tipos de afectaciones específicas a la salud.

Los metales pesados son elementos que pueden estar presentes en pequeños niveles en la atmósfera terrestre y que implican riesgos a la salud de las personas. Aunque los mismos pueden incorporarse al aire a través de procesos naturales como la erosión y la actividad volcánica, las emisiones antrópicas constituyen una de las fuentes más significativas. Es por ello que no es de extrañar que los sistemas regulatorios de varios países consideren obligatorio el control periódico de los niveles de un grupo de estos elementos, especialmente en el material particulado.

Otro aspecto que es usualmente controlado en la atmósfera son los niveles de radioactividad existente, ya que elevadas exposiciones a las radiaciones pueden llegar a constituir un riesgo importante para la salud.

De acuerdo con el tipo de fuente del contaminante atmosférico, su intensidad y características, pueden existir afectaciones locales, regionales o incluso globales. Un ejemplo reciente de la transferencia de contaminantes a escala planetaria fue resultado del

accidente en la central nuclear de Fukushima en Japón en el 2011, el cual generó una ola de preocupaciones mundiales por el transporte a grandes distancias de sustancias radioactivas.

La deposición atmosférica puede ser uno de los factores que aporta más metales pesados y radionucleidos a los suelos. Por ejemplo, se considera que en Reino Unido entre el 38 y el 97 % del total del vertido de metales a terrenos agrícolas es resultado directo de este proceso /1/.

Además del suelo, las plantas son los principales receptores de la materia sedimentable. Con frecuencia, la capacidad de eliminación por los vegetales y el efecto de lavado en los suelos, es inferior a la deposición que se realiza sobre los mismos, dando lugar a una considerable y paulatina acumulación de dichos contaminantes en estas matrices.

En el caso de nuestro país, la información existente sobre las deposiciones atmosféricas totales es muy limitada, e incluso su evaluación no está recogida como obligatoria en ninguna norma. Sin embargo, es conocido que el suelo y las plantas, los principales receptores de la materia sedimentable, constituyen la base de la cadena alimentaria del hombre.

● Fundamentación teórica

La atmósfera es un sistema complejo de estudiar, ya que se comporta como un gran reactor, donde constantemente ocurren reacciones químicas que dan lugar a la formación de nuevas sustancias. Está compuesta en gran medida por nitrógeno y oxígeno, cuyos gases constituyen el 79 y el 20 % de la masa total, respectivamente. Otros gases presentes en menores proporciones son: vapor de agua, argón, dióxido de carbono, hidrógeno, helio, criptón y xenón. Los tipos de dispersión que ocurren en la atmósfera varían en función del origen y la naturaleza de las partículas y del gas, siendo los más frecuentes los polvos, humos y nieblas /2, 3/.

La composición del material particulado se divide en dos grupos principales, la fracción inorgánica y la fracción orgánica. Los principales componentes inorgánicos del material particulado son las sales inorgánicas solubles en agua, carbón elemental, metales pesados, NO₃⁻, SO₄²⁻ y polvo mineral /4-6/.

El interés por las partículas atmosféricas se debe a dos causas fundamentales: afectan el balance de la radiación terrestre y poseen efectos nocivos sobre la salud. Las partículas penetran en los pulmones, bloqueándolos y evitando el paso del aire, ocasionando efectos en el sistema respiratorio y cardiovascular, la

alteración de los sistemas de defensa del organismo contra materiales extraños, daños al tejido pulmonar, carcinogénesis y mortalidad prematura. En la tabla 1 se presentan un resumen con las principales aplicaciones que poseen un grupo de metales pesados y los efectos que pueden tener estos compuestos sobre la salud humana /7/.

TABLA 1. PRINCIPALES APLICACIONES Y EFECTOS PARA LA SALUD, DE LOS METALES PESADOS /8-10/

| Metales | Aplicaciones industriales y agrícolas | Efectos perjudiciales para la salud | Esencial para la vida |
|---------------|---|---|-----------------------|
| Cadmio - Cd | En pesticidas para las plagas. | Diarreas, vómitos, daño al sistema nervioso central, fractura de huesos. | No |
| Cobre - Cu | Metalurgia, en las plantaciones. | Vómitos, diarreas, daños hepáticos y renales. | Sí |
| Níquel - Ni | Metalurgia. | Cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, erupciones cutáneas. | Sí |
| Plomo - Pb | Productos metálicos, cables, tuberías, baterías en pinturas y pesticidas. | La presión sanguínea, daño a los riñones, abortos, perturbación del sistema nervioso, daño al cerebro. | No |
| Mercurio - Hg | Barómetros, termómetros, bombillas fluorescentes, interruptores eléctricos. | Daño al sistema nervioso, al cerebro, daño al ADN y cromosomas, imitación de la piel, cansancio, y dolor de cabeza. | No |
| Cobalto - Co | En las plantaciones, en la medicina (problemas de hemoglobina), en las cervecerías. | Daños al sistema respiratorio, problemas cardiovasculares, daños a la visión. | Sí |
| Cinc - Zn | Metalurgia (producción de acero). | Nauseas, vómitos, anemia, imitación de la piel. | Sí |

El término deposición atmosférica se define como la masa total de contaminantes transferida desde la atmósfera a la superficie (suelo, vegetación, agua, edificios...) en un área determinada y durante un periodo determinado /11/.

Diversos son los métodos que se emplean para estimar los niveles de las partículas en la atmósfera y los contaminantes asociados. En general se utilizan muestreadores activos o pasivos, cada uno con sus ventajas y desventajas. Los muestreadores activos permiten obtener contenidos en un volumen de aire en condiciones alteradas del medio. Para el caso de los estudios de deposición atmosférica se utilizan fundamentalmente muestreadores pasivos, aunque también se han empleado con frecuencia los biomonitores /12-16/.

Usualmente los niveles de metales pesados y radionucleidos en el material atmosférico son bajos, lo que conlleva a la necesidad de su colección durante periodos relativamente largos y/o a partir de volúmenes "grandes" de muestras y, por otra parte, a la utilización de técnicas analíticas con adecuada sensibilidad.

En el caso de los radionucleidos emisores gamma con una energía entre 60-2 000 KeV se pueden determinar utilizando la espectrometría gamma. Los metales pesados pueden ser determinados por varias técnicas analíticas: Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), Fluorescencia de Rayos X (FRX), ICP-Masas, etcétera.

● Materiales y métodos

Con el objetivo de caracterizar la composición química de una serie de contaminantes previamente escogidos, se procedió a realizar el muestreo de las deposiciones atmosféricas en una zona urbana (Quinta de los Molinos) en el

municipio Plaza de la Revolución en Ciudad Habana, figura 1, que se encuentra $23^{\circ} 7'$ de latitud N, $82^{\circ} 22'$ de longitud O. Predominan los vientos del NE durante todo el año y los promedios mensuales de temperaturas y humedad relativas han oscilado en los últimos 30 años entre 24 y 30°C y 70 y 80% , respectivamente.

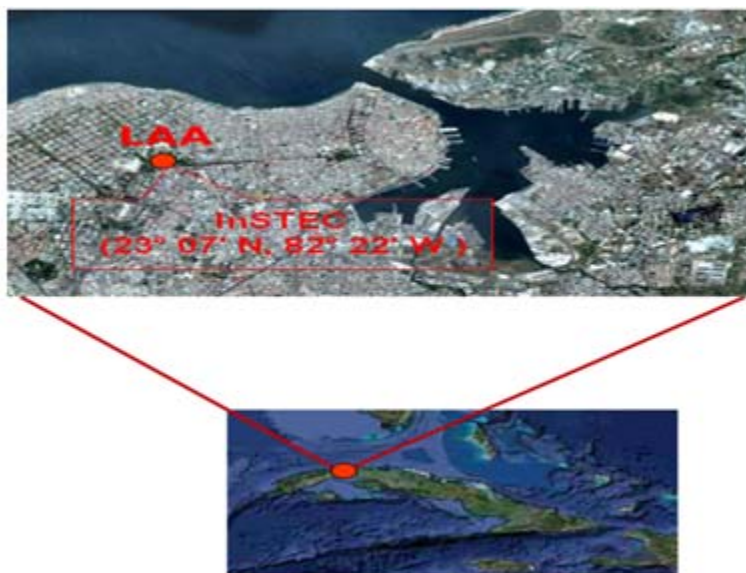


Fig. 1 Área de estudio.

Colección y preparación de las muestras

Las deposiciones atmosféricas fueron obtenidas usando un colector de polietileno con una capacidad de 25 L y un área de superficie de $0,246\text{ m}^2$, situado a una altura de 3 m sobre la tierra. Las paredes de los tanques poseen una altura de 46 cm para evitar pérdidas por salpicaduras o evitar que se depositen partículas por arrastre del viento dentro de estos. La colección de las muestras se realizó siempre en horas de la mañana y en días despejados, utilizando agua destilada para recoger los residuos que quedaban adheridos a las paredes de los colectores. Después de cada evento de colección el tanque se limpió con agua destilada y se colocó en la misma posición.

El muestreo se realizó entre septiembre de 2010 y enero de 2012 a intervalos mensuales, obteniéndose un total de 14 muestras, los cuales oscilaron entre 29 y 35 días de exposición. El cúmulo de las precipitaciones en la región durante el periodo de estudio fue de 1298 mm. Los valores de las precipitaciones fueron obtenidos de la Estación Meteorológica de Casa Blanca en la Ciudad de La Habana, localizada a 4,12 km de distancia del Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA). El comportamiento mensual de las precipitaciones en el municipio Plaza de la Revolución perteneciente a La Habana se encuentra en el gráfico 1.

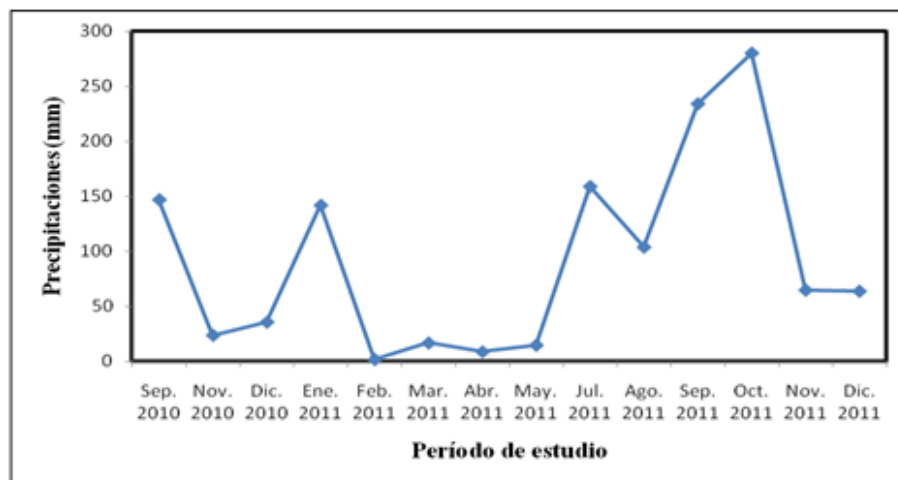


Gráfico 1: Comportamiento mensual de las precipitaciones en el municipio Plaza de la Revolución.

Las muestras, una vez colectadas, pasaron al laboratorio donde se procedió a la preparación de las mismas para los diferentes ensayos a los que se sometieron. El primero fue la determinación del flujo total de partículas depositadas (TDP por sus siglas en inglés), para lo cual se usó el método de evaporación. Las deposiciones atmosféricas se evaporaron en recipientes de vidrio hasta que se obtuvo un líquido concentrado, el cual se vertió en *beakers* y se

continuó evaporando en una estufa a 85 °C hasta obtener peso constante. La masa seca depositada en los meses de estudio se determinó por la diferencia de masa entre los *beakers* antes de ser usados y después de secado el líquido concentrado en ellos. Conocidas la masa seca depositada, el área de la superficie de los colectores y la duración del periodo de colección, se calculó el flujo total de partículas en $mg/m^2 d^1$.

$$TDP = \frac{\text{Masa total depositada}}{\text{Área} * \text{Tiempo de colección}} \quad (mg\ m^{-2}\ d^{-1})$$

donde TDP: flujo total de partículas.

El segundo ensayo consistió en la determinación de las concentraciones de actividad y flujos de actividad atmosférica de los emisores gamma por espectrometría gamma de bajo fondo. Para

esto se tomó la masa seca correspondiente a cada uno de los meses de muestreo, se maceró, se tamizó a 100 micras y se procedió a la construcción de pastillas para su posterior medición en un espectrómetro gamma de bajo fondo que se muestra en la figura 2.

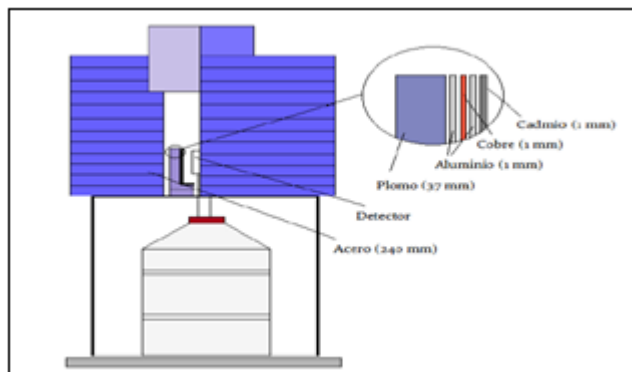


Fig. 2 Esquema de espectrómetro gamma de bajo fondo.

El tercer ensayo fue la digestión de las muestras para su medición mediante Espectrometría por Absorción Atómica (EAA), que consistió en los pasos siguientes:

Las muestras previamente secadas se colocaron en una mufla a una temperatura de calcinación de 450 °C durante 16 h para eliminar la materia orgánica presente en esta. Posteriormente, se le adicionaron a la muestra 5 mL de agua destilada y se realizó nuevamente el proceso de calcinación; luego se le añadieron 5 mL de de HCl 6 M y se realizó el mismo procedimiento.

Una vez retiradas las muestras de la mufla y enfriadas a temperatura ambiente, se llevó a

cabo el proceso de digestión, en el cual se le agregaron a las muestras 3 mL de HNO₃ 6 M y se colocó en una plancha hasta llevar la solución a sequedad; luego se le adicionaron 3 mL de HCl 6M y se llevó la solución nuevamente a sequedad, después se le adicionaron 3 mL de HF 6 M y se dejó en reposo durante 12 h. Una vez alcanzado este tiempo se colocó la muestra nuevamente en la plancha hasta llevarla a sequedad, y se adicionan 3 mL de HCl 6 M, reduciendo el volumen final de la muestra hasta 1 mL. Esta solución es transvasada a un volumétrico de 25 mL y enrazada con agua destilada para su posterior medición por un espectrofotómetro por absorción atómica (figura 3).



Fig.3 Espectrofotómetro por Absorción Atómica.

Para evaluar la veracidad del método de digestión se utilizó el material de referencia certificado (IAEA-CU-2009-02TE sample 1), el cual se obtuvo a partir de un alga concentradora de metales. A este material de referencia se le determinó la veracidad de la

digestión por separada y, además, se determinó la veracidad del método completo (incluye colecta, secado y digestión). En la tabla 2 aparecen los valores de recobrados reportados por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA).

TABLA 2. VALORES DE RECOBRADOS REPORTADOS POR LA IAEA

| Analito | Valor IAEA | IAEA Unc (mg/kg) |
|---------|------------|------------------|
| Cd | 204 | 8,5 |
| Co | 4,24 | 0,25 |
| Cr | 377 | 14 |
| Cu | 11,1 | 0,5 |
| Fe | 1370 | 39 |
| Mn | 158 | 3,4 |
| Zn | 169 | 3,3 |

● **Resultados y discusión**

Flujos totales de partículas

En el periodo comprendido entre septiembre de 2010 a enero de 2012 se realizó la evaluación de las masas de sustancias que se depositaron en la instalación para la colecta de muestras de deposiciones totales. La masa depositada en el periodo de muestreo alcanza un valor promedio de 0,68 g, oscilando entre 0,41 – 0,98 g (tabla 3) para los meses de febrero y diciembre de 2011, respectivamente. El valor promedio del flujo total de partícula alcanzado fue de 86,46 mg m⁻² d⁻¹ el cual se encuentra en un rango de 60,79-118,34 mg m⁻² d⁻¹ (tabla 3), estando en

concordancia con los meses donde se registra el menor y mayor valores de deposición total.

Al comparar los valores de flujos de partículas totales con otros reportados en la literatura encontraron niveles de deposiciones totales entre (8,7 -210 mg m⁻²d⁻¹)/17/, para el caso de /18/ reportó valores de 30,68 mg m⁻²d⁻¹, en el caso de /19/ se verificaron flujos entre (27,39-433,37 mg m⁻¹d⁻¹), es interesante que estas evaluaciones se realizaron en nuestro país en la región centro sur de la isla donde existen determinados aportes de la actividad industrial, puede comprobarse los valores obtenidos en este trabajo se encuentran en el rango citados por estos trabajos.

TABLA 3. VALORES DE LOS FLUJOS TOTALES DE PARTÍCULAS (TDP) Y LAS MASAS TOTALES DEPOSITADAS (MT)

| Período de muestreo | Tiempo de muestreo (días) | Mt (g) | TDP (mg m ⁻² d ⁻¹) |
|---------------------|---------------------------|-------------|---|
| Sep. 2010 | 32 | 0,67 | 83,93 |
| Nov. 2010 | 30 | 0,69 | 92,33 |
| Dic. 2010 | 35 | 0,58 | 66,69 |
| Ene. 2011 | 29 | 0,61 | 83,81 |
| Feb. 2011 | 27 | 0,41 | 60,79 |
| Mar. 2011 | 35 | 0,71 | 81,06 |
| Abr. 2011 | 29 | 0,52 | 71,96 |
| May. 2011 | 31 | 0,80 | 10,10 |
| Jul. 2011 | 32 | 0,70 | 87,81 |
| Ago. 2011 | 32 | 0,86 | 107,24 |
| Sep. 2011 | 30 | 0,52 | 68,97 |
| Oct. 2011 | 32 | 0,81 | 100,70 |
| Nov. 2011 | 30 | 0,63 | 83,72 |
| Dic. 2011 | 33 | 0,98 | 118,34 |

Concentraciones de radionucleidos emisores gamma

Para la determinación de las concentraciones de radionucleidos emisores gamma, se realizó, en primer lugar, la curva de calibración de eficiencia y energías en el equipamiento que se iba a utilizar en las determinaciones. La curva obtenida se muestra en la gráfica 2, la cual se obtuvo utilizando el Material de Referencia Certificado (MRC) DL-1a trazable a NIST (en inglés National Institute of Standards and Technology), que contiene ²²⁶Ra y ²¹⁰Pb en equilibrio, barriendo un rango energético desde los 46,54 keV hasta 1 764 keV y las fuentes

puntuales de ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, y ²²⁶Ra, que cubren un rango energético desde los 46,54 keV hasta 1 764 keV, mediante la cual se realizaron las mediciones de concentraciones de los radionucleidos (⁷Be, ⁴⁰K, ¹³⁷Cs, ²¹⁰Pb). Como resultado de la evaluación, se comprobó que la curva obtenida indica una relación típica y adecuada entre los parámetros eficiencia y energía, lo cual es un indicativo de que es factible la utilización del sistema de medición para realizar las mediciones de los radionucleidos de interés en las muestras de deposiciones totales (gráfica 2).

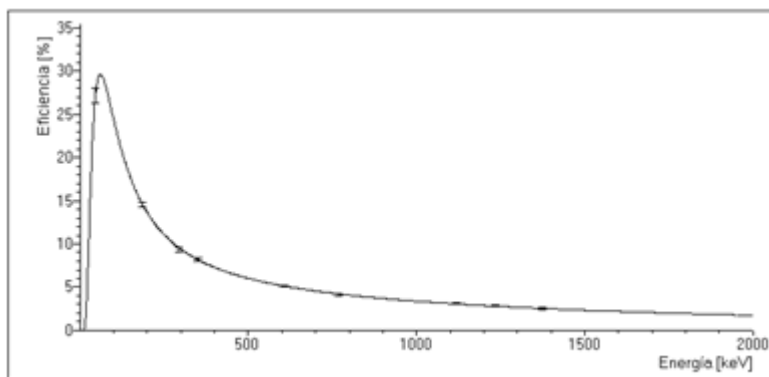


Gráfico 2. Curva de calibración de eficiencia y energía para la determinación de los radioisótopos.

Concentraciones de ²¹⁰Pb, ⁷Be, ¹³⁷Cs y ⁴⁰K en deposiciones atmosféricas totales

En la tabla 4 aparecen las concentraciones de los radionucleidos ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K y ¹³⁷Cs en las deposiciones atmosféricas mensuales. Las concentraciones obtenidas para el ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K y ¹³⁷Cs tuvieron una media y un rango de variación de 2,13 Bq g⁻¹ (1,30-3,36 Bq g⁻¹), 30,71 Bq g⁻¹ (14,10-44,16 Bq g⁻¹); 1,59 Bq g⁻¹ (0,80-5,39 Bq g⁻¹) y 0,04 Bq g⁻¹ (0,02-0,06 Bq g⁻¹), respectivamente.

Para los radionucleidos ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K, los valores de concentraciones obtenidos en este trabajo son similares a los obtenidos en Cienfuegos /19/, y en el caso de ¹³⁷Cs se encuentran ligeramente por encima de los mismos. Los valores de ¹³⁷Cs obtenidos en nuestro trabajo son inferiores a los reportados por /20/ lo que coincide con lo sugerido en la actualidad de que en nuestro país los niveles de ¹³⁷Cs han disminuido en los últimos años relacionados con la no ocurrencia de nuevas explosiones nucleares o accidentes importantes.

TABLA 4. DISTRIBUCIÓN MENSUAL DE LA CONCENTRACIÓN ²¹⁰PB, ⁷BE, ⁴⁰K Y ¹³⁷CS EN DEPOSICIONES ATMOSFÉRICAS TOTALES

| Fecha | Bq g ⁻¹ | | Bq g ⁻¹ | | Bq g ⁻¹ | | Bq g ⁻¹ | |
|-----------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|-------|
| | ²¹⁰ Pb | σ | ⁷ Be | σ | ⁴⁰ K | σ | ¹³⁷ Cs | σ |
| May.2011 | 1,30 | 0,10 | 20,19 | 1,83 | 0,90 | 0,15 | 0,045 | 0,007 |
| Jul. 2011 | 2,09 | 0,13 | 32,56 | 1,17 | 0,87 | 0,15 | 0,061 | 0,007 |
| Ago.2011 | 3,36 | 0,16 | 44,16 | 1,14 | 0,8 | 0,13 | 0,045 | 0,008 |
| Sep. 2011 | 2,32 | 0,15 | 42,88 | 1,19 | 1,19 | 0,21 | 0,042 | 0,008 |
| Oct. 2011 | 2,65 | 0,13 | 41,09 | 0,90 | 1,10 | 0,13 | 0,022 | 0,005 |
| Nov.2011 | 1,90 | 0,14 | 19,97 | 0,56 | 5,39 | 0,23 | 0,034 | 0,008 |
| Dic.2011 | 1,32 | 0,08 | 14,10 | 0,31 | 0,87 | 0,11 | 0,019 | 0,004 |

Determinación de los flujos atmosféricos de ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K y ¹³⁷Cs

En la tabla 5 aparecen los valores de los flujos atmosféricos, así como los promedios, mínimos y máximos, para los radionucleidos ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K y ¹³⁷Cs en el InSTEC.

TABLA 5. FLUJOS ATMOSFÉRICOS DE ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K Y ¹³⁷Cs

| Fecha | mBq m ⁻² d ⁻¹ | | mBq m ⁻² d ⁻¹ | | mBq m ⁻² d ⁻¹ | | mBq m ⁻² d ⁻¹ | |
|-----------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|--------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|------|
| | ²¹⁰ Pb | σ | ⁷ Be | σ | ⁴⁰ K | σ | ¹³⁷ Cs | σ |
| May.2011 | 107,86 | 8,30 | 2 033,30 | 184,30 | 74,58 | 12,43 | 3,73 | 0,61 |
| Jul. 2011 | 155,53 | 9,67 | 2 950,73 | 106,32 | 64,65 | 11,15 | 4,52 | 0,55 |
| Ago.2011 | 303,92 | 14,47 | 4 877,80 | 125,92 | 72,27 | 11,74 | 4,21 | 0,70 |
| Sep. 2011 | 118,32 | 7,65 | 2 638,42 | 73,22 | 60,61 | 10,70 | 2,14 | 0,43 |
| Oct. 2011 | 231,11 | 11,32 | 4 375,94 | 95,85 | 95,80 | 11,32 | 1,94 | 0,45 |
| Nov.2011 | 128,35 | 9,45 | 1 627,56 | 45,64 | 336,60 | 15,52 | 2,30 | 0,56 |
| Dic.2011 | 130,59 | 7,91 | 1 713,56 | 37,68 | 85,95 | 10,87 | 1,91 | 0,43 |
| Promedio | 167,95 | 9,82 | 2 888,19 | 95,56 | 112,93 | 11,96 | 2,96 | 0,53 |
| Mínimo | 107,86 | 7,65 | 1 027,56 | 37,68 | 60,61 | 10,70 | 1,91 | 0,43 |
| Máximo | 303,82 | 14,47 | 4 877,80 | 184,30 | 336,64 | 15,52 | 4,52 | 0,70 |

La distribución mensual de los flujos atmosféricos de ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K y ¹³⁷Cs en el InSTEC y los valores de precipitaciones en el municipio Plaza de la Revolución se muestran en la figura 4. Los flujos de los radionucleidos ²¹⁰Pb y ⁷Be, presentan un comportamiento muy similar durante el periodo de estudio. Los mayores valores se obtienen en los

meses de julio a octubre, coincidiendo con los meses de mayores acumulados de lluvias; mientras que los valores más bajos se producen en los meses de mayo, noviembre y diciembre, en los que las precipitaciones fueron muy escasas (INSMET, 2012). En la literatura se reportan valores de los flujos de ²¹⁰Pb y ⁷Be similares a los de este trabajo /19, 20-22/.

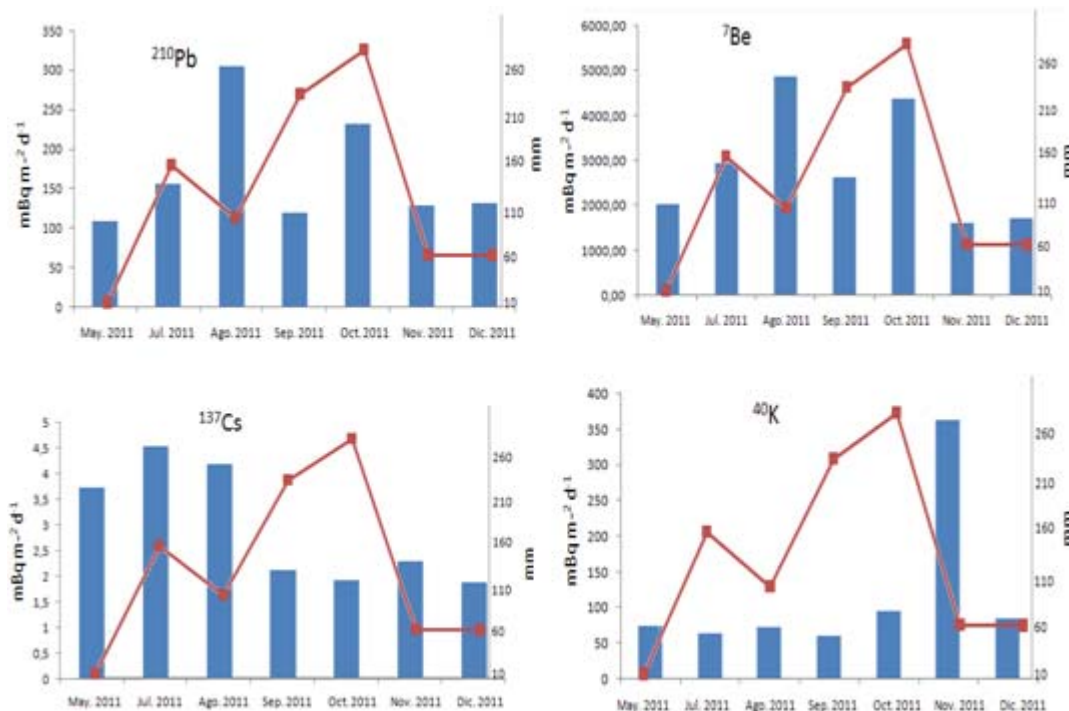


Fig. 4 Distribución mensual de los flujos atmosféricos de ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K y ¹³⁷Cs.

Como era de esperar no se obtienen relaciones estadísticamente significativas entre los flujos atmosféricos de ^{210}Pb , ^7Be , ^{40}K y ^{137}Cs y los niveles de precipitaciones (tabla 6), ya que en nuestro estudio se evaluaron simultáneamente las deposiciones totales que comprenden las deposiciones húmedas y secas en conjunto. Sin embargo, se encontró relación

altamente significativa entre los flujos de ^{210}Pb y ^7Be , este tipo de comportamiento ha sido previamente verificado por otros autores como es el caso de /19/ según el mismo puede ser debido a que las deposiciones de estos radionucleidos sobre la superficie de la tierra son afectadas fundamentalmente por los mismos mecanismos.

TABLA 6. CORRELACIONES ENTRE LAS PRECITACIONES (PRECIP.) OCURRIDAS EN EL MUNICIPIO PLAZA DE LA REVOLUCIÓN Y LOS FLUJOS ATMOSFÉRICOS DE ^{210}Pb , ^7Be , ^{40}K Y ^{137}Cs

| | Precip.(mm) | ^{210}Pb | ^7Be | ^{40}K | ^{137}Cs |
|-------------------|-------------|-------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| Precip.(mm) | 1,00 | 0,29 | 0,54 | -0,29 | -0,30 |
| ^{210}Pb | | 1,00 | 0,93 | -0,21 | 0,29 |
| ^7Be | | | 1,00 | -0,41 | 0,30 |
| ^{40}K | | | | 1,00 | -0,31 |
| ^{137}Cs | | | | | 1,00 |

Las correlaciones marcadas en negrita son significativas para $p < 0,05$.

Los valores de flujos atmosféricos de ^{210}Pb , ^7Be , ^{40}K y ^{137}Cs fueron extrapolados a un año de muestreo utilizando el promedio diario, de lo que resultó $60,63 \pm 3,53 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, $1\ 040,16 \pm 34,08 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, $42,05 \pm$

$1,07 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ y $1,07 \pm 0,19 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, respectivamente. En la tabla 7 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con otras estaciones costeras del mundo para el ^7Be y ^{210}Pb .

TABLA 7. FLUJO ANUAL DE ^{210}Pb Y ^7Be EN VARIAS REGIONES DEL MUNDO

| Lugar | Año | ^{210}Pb ($\text{Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) | ^7Be ($\text{Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) | Referencia |
|---------------------|------------------|--|--|---------------------|
| Izmir, Turquía | 2000-2003 | 48 | - | /24/ |
| Groningen, Holanda | 1991 | 57 | - | /21/ |
| Shanghai, China | 2006 | 479 | 2 070 | /25/ |
| Odawa, Japón | 1997-1998 | 73,3 | - | /17/ |
| Tsukuba, Japón | 2001 | 182 | 918 | /22/ |
| Geneva, Suiza | 1997-1998 | 150 | 2 087 | /26/ |
| Bordeaux, Francia | 2006-2007 | 103 | 1 256 | /23/ |
| Tampa, EUA | 2003-2004 | 123,3 | 1 468 | /27/ |
| Cienfuegos, Cuba | 2010-2011 | 46,96 | 700,29 | /19/ |
| Habana, Cuba | 2010-2012 | 60,63 | 1 040,16 | Este trabajo |

El flujo de ^{210}Pb medido en el InSTEC, La Habana, con un valor de $60,63 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ es similar a otros reportados en estaciones costeras de Cienfuegos, Japón, Turquía y Holanda ($47, 73, 48$ y $57 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, respectivamente), que son afectadas principalmente por masas de aire oceánicas, las cuales se caracterizan por bajos niveles de ^{210}Pb /27/. Sin embargo, es inferior a los reportados en Suiza ($150 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) y China ($479 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$), las que están marcadas por la influencia de masas de aire continentales ricas en ^{210}Pb . Este resultado confirma la utilidad del ^{210}Pb como trazador de los procesos de transportes de las masas de aire atmosféricas /28/.

Debido a la ausencia de datos, en Cuba, de flujos atmosféricos de radionucleidos en las deposiciones atmosféricas totales, solo podemos comparar los resultados obtenidos en este estudio con los resultados obtenidos por /19/ que realizó un estudio similar de las deposiciones atmosféricas totales en el CEAC, Cienfuegos, que reportó flujos para el ^{210}Pb , ^7Be , ^{40}K y ^{137}Cs de $46,96 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, $700,29 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, $11,62 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ y valores inferiores a $0,05 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, respectivamente. En la figura 5 se presenta la comparación de los flujos obtenidos en este trabajo con el arriba mencionado.

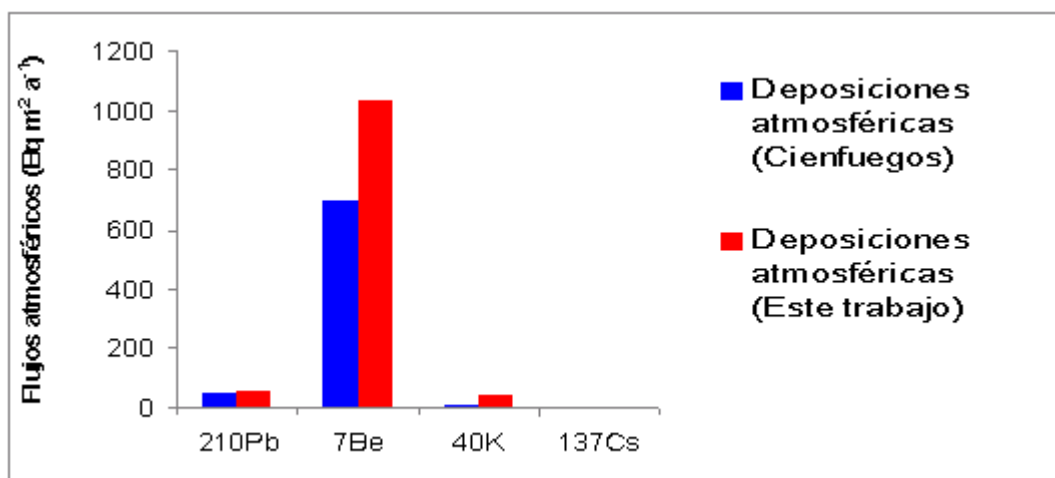


Fig. 5 Flujos atmosféricos de ^{210}Pb , ^7Be , ^{40}K y ^{137}Cs , en Cienfuegos /19/ y en el InSTEC, La Habana, a partir de deposiciones atmosféricas totales.

En la figura 5 se observa un comportamiento bastante similar de los flujos atmosféricos de cada uno de los radionucleidos, aunque existen diferencias en los valores de los flujos. Las mismas pueden ser causadas por el hecho de que no se comparan periodos similares de muestreo, además de otros aspectos que pudieran ser considerados si se pretende profundizar en las causas de las diferencias.

En el caso del ^7Be , el flujo obtenido en este trabajo ($1\ 040,16 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) es menor que los reportados para otras estaciones estudiadas en Suiza ($2\ 087 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) y China ($2\ 070 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) y similar a los publicados para regiones como Japón ($918 \text{ Bq m}^{-2} \text{ a}^{-1}$).

Como se explicó anteriormente, los procesos de transporte del ^7Be en la atmósfera son muchos por su

carácter latitudinal y los regímenes de precipitaciones, por tanto deben ser independientes de la geografía para cualquier latitud /26/. En publicaciones recientes /29, 26/ se ha discutido el peso del efecto de dilución de radionucleidos como el ^{210}Pb y ^7Be en los flujos atmosféricos. Estos autores explican que durante los meses de verano, la fuente de vapor de agua en las tardes de tormentas eléctricas es, generalmente en el océano, y la subsecuente precipitación ocurre solo unas horas después, lo que conlleva a que el tiempo de residencia del vapor de agua en los meses de verano sea más corto.

Debido a la ocurrencia casi a diario de tormentas eléctricas, el lavado atmosférico no permite grandes acumulados de ^7Be . El movimiento lateral de las masas de aire marinas unido al movimiento vertical

hacia arriba en el proceso de condensación del vapor de agua puede resultar en una relativamente baja concentración de ^{7}Be en el aire. Esto podría constituir una explicación para el bajo valor del flujo anual de ^{7}Be obtenido en el periodo estudiado, sin embargo, será necesario realizar futuras investigaciones para profundizar en el conocimiento de los mecanismos de

barrido de estos radionucleidos en condiciones tropicales.

Determinación de metales pesados en las deposiciones atmosféricas totales por EAA. Curva de calibración del EAA

En la figura 6 se muestra un ejemplo de estas curvas de calibración para el manganeso (Mn).

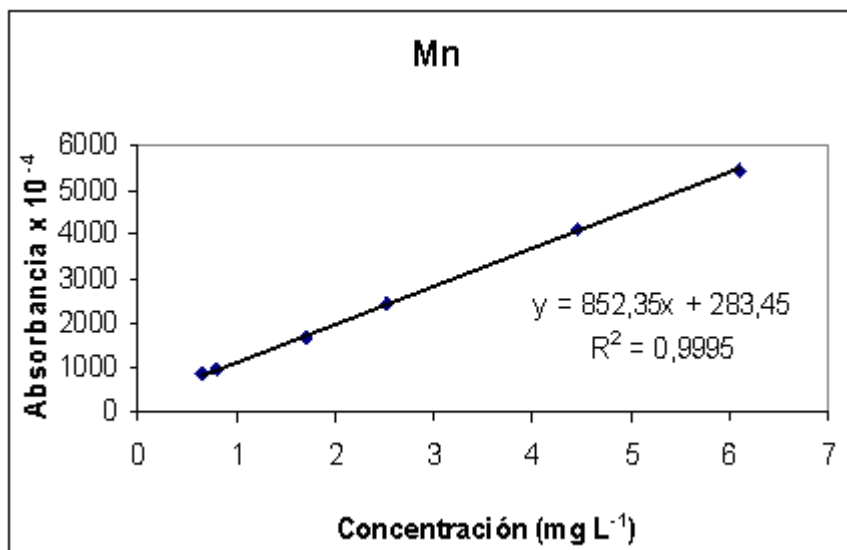


Fig. 6 Curva de calibración de para el Mn.

Análisis del material de referencia certificado para la determinación de metales pesados

En el análisis de los resultados obtenidos para el material de referencia certificado (IAEA-CU-2009-02TE sample 1), utilizando el proceso de digestión y

el procedimiento completo (colecta, secado y digestión), se comprobó que no existen diferencias importantes entre los resultados de recobrados obtenidos para los elementos: Cd, Cr, Mn, Zn. En las tablas 8 y 9 se observan los valores de recobrados para cada uno de los procedimientos mencionados anteriormente.

TABLA 8. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DIGESTIÓN

| Analito | Valor IAEA [mg kg ⁻¹] | Valor obtenido LAA [mg kg ⁻¹] | Recobrado (%) | p |
|---------|-----------------------------------|---|---------------|--------|
| Cd | 204 | 216 | 105 | > 0,05 |
| Cr | 377 | 347 | 92 | > 0,05 |
| Mn | 158 | 163 | 103 | > 0,05 |
| Zn | 169 | 171 | 101 | > 0,05 |

TABLA 9. RESULTADOS OBTENIDOS EN EL PROCEDIMIENTO COMPLETO

| Analito | Valor IAEA [mg kg ⁻¹] | Valor obtenido LAA [mg kg ⁻¹] | Recobrado (%) | P |
|---------|--------------------------------------|--|------------------|--------|
| Cd | 204 | 198 | 97 | > 0,05 |
| Cr | 377 | 357 | 95 | > 0,05 |
| Mn | 158 | 152 | 96 | > 0,05 |
| Zn | 169 | 160 | 95 | > 0,05 |

Los resultados obtenidos en ambos procedimientos son veraces, se obtuvo una recuperación por encima del 95 % en ambos casos, por tanto, a partir de los resultados alcanzados para el material de referencia, se procedió a la validación del método.

Validación de las técnicas analíticas empleadas en la cuantificación de los metales pesados de interés

Para la validación del método de digestión propuesto se determinaron varios parámetros analíticos. En la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos para los parámetros límite de detección, límite de cuantificación, rango lineal y los ajustes de las curvas de calibración. En principio pueden considerarse como adecuados los parámetros obtenidos tomando en cuenta la cercanía de los

límites de detección y cuantificación con los reportados para esta técnica por (Soltanpour, 1996).

En la tabla 10 se muestran los siguientes parámetros: Ecuación de la curva (EC), coeficiente de determinación de la curva (CD), límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), rango de trabajo (RT), valor de p del ajuste (VpA), valor de p para la evaluación de veracidad (VpEV).

Se puede concluir que los métodos de determinación utilizados en el trabajo brindan resultados veraces y precisos para los niveles de concentración de los metales estudiados, los cuales son necesarios a determinar para las partículas atmosféricas. Este resultado resulta muy importante pues a partir de capacidades nacionales es posible realizar la determinación de los niveles de metales pesados en las deposiciones atmosféricas.

TABLA 10. PARÁMETROS ANALÍTICOS DETERMINADOS

| Elemento | EC | CD | LD mg L ⁻¹ | LC mg L ⁻¹ | RT (mg L ⁻¹) | VpA | VpEV |
|----------|--|---------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------|--------|
| Cu | Abs=794,05c(x)+106,22 | 0,999 7 | 0,01 | 0,02 | 0,04 – 6,0 | < 0,05 | > 0,05 |
| Fe | Abs=9E-05c(x) ² +0,0251c(x)+5,080 | 0,999 8 | 0,01 | 0,02 | 0,02 – 5,0 | < 0,05 | > 0,05 |
| Ni | Abs=447,45c(x)+55,967 | 0,999 8 | 0,01 | 0,02 | 0,03 – 5,0 | < 0,05 | > 0,05 |
| Co | Abs=599,58c(x)+24,741 | 0,999 5 | 0,01 | 0,02 | 0,03 – 4,0 | < 0,05 | > 0,05 |
| Mn | Abs=852c(x)+283,45 | 0,999 8 | 0,01 | 0,02 | 0,02 – 4,5 | < 0,05 | > 0,05 |
| Cd | Abs=2536c(x)+82,894 | 0,997 9 | 0,008 | 0,01 | 0,02 – 1,2 | < 0,05 | > 0,05 |
| Zn | Abs=607,16c(x)+345,63 | 0,998 9 | 0,008 | 0,01 | 0,02 – 1,0 | < 0,05 | > 0,05 |
| Pb | Abs=113,6c(x)-30,635 | 0,998 8 | 0,3 | 0,4 | 0,5 – 20,0 | < 0,05 | > 0,05 |
| Cr | Abs=646,59c(x)+25,247 | 0,998 8 | 0,04 | 0,06 | 0,1 – 6,0 | < 0,05 | > 0,05 |

Determinación de las concentraciones de metales pesados

El promedio de las concentraciones obtenidas para los metales pesados en estudio se presentan

en la tabla 11. Las concentraciones obtenidas utilizando las curvas de calibración en mg L^{-1} fueron llevadas a mg g^{-1} y presentan un orden decreciente, siendo: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Cd}$ (tabla 12).

TABLA 11. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS PRESENTES EN LAS DEPOSICIONES ATMOSFÉRICAS TOTALES

| Elemento | Co | Ni | Cr | Fe | Mn | Cu | Cd | Pb | Zn |
|---|------|------|------|--------|------|------|------|------|------|
| Concentración promedio (mg L^{-1}) | 0,08 | 1,55 | 0,57 | 200,96 | 4,13 | 3,62 | 0,02 | 1,82 | 2,17 |
| Concentración mínima (mg L^{-1}) | 0,04 | 0,86 | 0,40 | 122,65 | 2,98 | 1,75 | 0,02 | 1,14 | 0,59 |
| Concentración máxima (mg L^{-1}) | 0,10 | 2,29 | 0,95 | 281,94 | 4,73 | 5,14 | 0,02 | 2,38 | 3,25 |

TABLA 12. VALORES DE CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS MEDIDOS EN LAS DEPOSICIONES ATMOSFÉRICAS TOTALES

| Elemento | Co | Ni | Cr | Fe | Mn | Cu | Cd | Pb | Zn |
|---|-------|------|------|-------|------|------|---------|------|------|
| Concentración promedio (mg g^{-1}) | 0,003 | 0,06 | 0,03 | 8,09 | 0,18 | 0,15 | < 0,001 | 0,08 | 0,08 |
| Concentración mínima (mg g^{-1}) | 0,002 | 0,04 | 0,01 | 5,05 | 0,12 | 0,07 | < 0,001 | 0,05 | 0,02 |
| Concentración máxima (mg g^{-1}) | 0,005 | 0,10 | 0,06 | 11,76 | 0,29 | 0,27 | 0,001 | 0,09 | 0,12 |

Existe una gran variedad en las concentraciones de los diferentes metales pesados presentes en las deposiciones atmosféricas totales. De los valores obtenidos, el metal de mayor concentración fue el Fe (tabla 13).

Se observan algunas similitudes en los niveles de los metales y también diferencias. Por ejemplo, los niveles de Ni y Pb son muy cercanos, mientras que existen diferencias para el resto de los elementos.

TABLA 13. CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS (mg g^{-1}) EN LAS DEPOSICIONES TOTALES

| Elemento | Co | Ni | Cr | Fe | Mn | Cu | Cd | Pb | Zn |
|-----------|-------|------|------|-------|------|------|---------|------|------|
| Sep. 2010 | 0,004 | 0,09 | 0,02 | 10,50 | 0,17 | 0,19 | < 0,001 | 0,07 | 0,12 |
| Nov. 2010 | 0,003 | 0,04 | 0,01 | 5,72 | 0,16 | 0,11 | 0,001 | 0,09 | 0,10 |
| Dic. 2010 | 0,003 | 0,04 | 0,02 | 6,68 | 0,17 | 0,11 | < 0,001 | 0,09 | 0,09 |
| Ene. 2011 | 0,002 | 0,04 | 0,02 | 5,05 | 0,12 | 0,07 | < 0,001 | 0,05 | 0,02 |
| Feb. 2011 | 0,005 | 0,10 | 0,06 | 11,76 | 0,29 | 0,27 | < 0,001 | 0,09 | 0,09 |
| Mar. 2011 | 0,003 | 0,05 | 0,02 | 8,16 | 0,12 | 0,13 | < 0,001 | 0,06 | 0,06 |
| Abr. 2011 | 0,004 | 0,08 | 0,02 | 8,73 | 0,20 | 0,18 | < 0,001 | 0,09 | 0,11 |

Trabajar con fracciones diferentes y en distintos periodos de muestreo pueden ser las causas de la divergencia en algunos de los resultados. Tampoco es descartable que la distancia a las fuentes contaminantes sea diferente y también se deben tener en cuenta para estudios posteriores algunas variables meteorológicas como dirección del viento, temperatura, humedad relativa, presión, etcétera.

Determinación de los flujos atmosféricos de metales pesados en las deposiciones atmosféricas totales

Los promedios de los flujos atmosféricos de los metales pesados de interés, así como sus valores mínimos y máximos, en este trabajo, se muestran en la tabla 14.

TABLA 14. FLUJOS ATMOSFÉRICOS DE METALES PESADOS EN ($\text{mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$)

| Elemento | Co | Ni | Cr | Fe | Mn | Cu | Cd | Pb | Zn |
|--|---------|-------|-------|------|-------|-------|----------|-------|-------|
| Promedio de los flujos atmosféricos ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) | 0,000 3 | 0,005 | 0,002 | 0,63 | 0,014 | 0,012 | <0,000 1 | 0,006 | 0,007 |
| Mínimo ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) | 0,000 1 | 0,003 | 0,001 | 0,43 | 0,010 | 0,006 | <0,000 1 | 0,004 | 0,002 |
| Máximo ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) | 0,000 3 | 0,007 | 0,004 | 0,89 | 0,018 | 0,017 | 0,000 1 | 0,008 | 0,010 |

En el caso de los flujos atmosféricos de estos metales entre septiembre de 2010 y abril de 2011, resulta interesante comprobar que el metal que en mayor proporción es arrastrado desde la atmósfera es el Fe (ver tabla 14). Este comportamiento podría estar en relacionado tanto con la abundancia de este elemento a nivel natural como a su alta utilización en las actividades domésticas e industriales como parte de equipos y/o herramientas.

Por otra parte, la propia oxidación que sufren los materiales puede favorecer que la erosión de estas superficies aumente los niveles de partículas que contienen este elemento en la atmósfera. Puede estar favorecido, además, por la cercanía al mar, lo que favorece los procesos oxidativos de los materiales. El orden de deposición de los metales de mayor a menor niveles es el $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Cd}$ (tabla 15).

TABLA 15. FLUJOS ATMOSFÉRICOS TOTALES DE METALES PESADOS ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) EN LAS DEPOSICIONES ATMOSFÉRICAS TOTALES

| Elemento | Co | Ni | Cr | Fe | Mn | Cu | Cd | Pb | Zn |
|-----------|---------|-------|-------|------|-------|-------|-----------|---------|-------|
| Sep. 2010 | 0,000 3 | 0,007 | 0,002 | 0,89 | 0,015 | 0,016 | < 0,000 1 | 0,005 9 | 0,010 |
| Nov. 2010 | 0,000 2 | 0,004 | 0,001 | 0,49 | 0,014 | 0,009 | 0,000 1 | 0,007 3 | 0,009 |
| Dic. 2010 | 0,000 2 | 0,003 | 0,001 | 0,45 | 0,012 | 0,007 | < 0,000 1 | 0,006 4 | 0,006 |
| Ene. 2011 | 0,000 1 | 0,003 | 0,002 | 0,43 | 0,010 | 0,006 | < 0,000 1 | 0,004 0 | 0,002 |
| Feb. 2011 | 0,000 3 | 0,006 | 0,004 | 0,73 | 0,018 | 0,017 | < 0,000 1 | 0,005 8 | 0,005 |
| Mar. 2011 | 0,000 3 | 0,004 | 0,002 | 0,67 | 0,010 | 0,010 | < 0,000 1 | 0,005 0 | 0,005 |
| Abr. 2011 | 0,000 3 | 0,007 | 0,002 | 0,74 | 0,017 | 0,015 | < 0,000 1 | 0,007 5 | 0,009 |

En el periodo en estudio, para un mismo metal no se obtuvo una deposición uniforme en los meses evaluados, encontrándose diferencias importantes, por ejemplo en el caso del Pb, donde el flujo en el mes de noviembre es mucho mayor que el flujo en el mes de enero. Estas diferencias son también marcadas para casi todos los elementos estudiados (figura 7). Cuando se valora el comportamiento entre los metales en el

periodo de muestreo se comprueba que todos no siguen el mismo patrón de deposición. Por ejemplo, para el elemento Co se obtienen los mayores valores de flujos en el mes de septiembre de 2010, mientras que para Pb los mayores valores de deposición se obtienen en noviembre de 2010. No se puede establecer un patrón de comportamiento temporal similar para la deposición para todos los elementos evaluados.

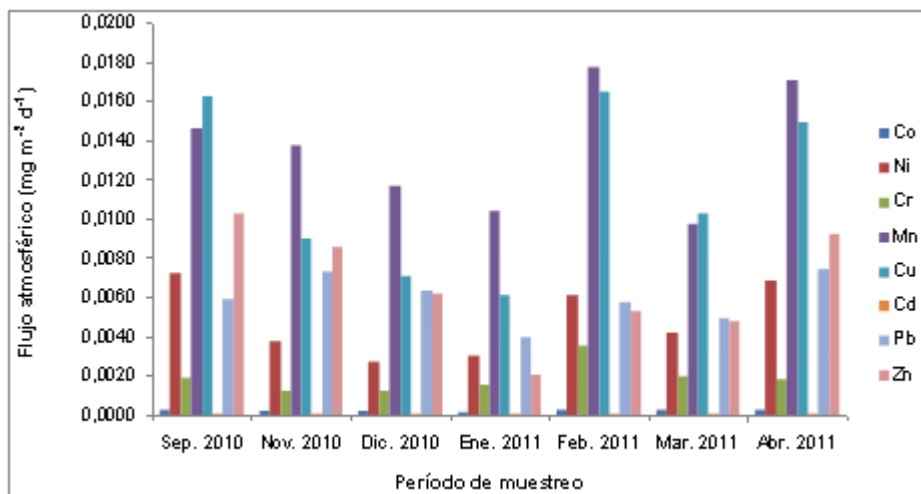


Fig. 7 Comportamiento de los flujos de los metales pesados en las deposiciones atmosféricas totales en el periodo de estudio.

En la tabla 16 se pueden observar algunas correlaciones significativas entre los parámetros evaluados. Se encontró una fuerte correlación estadísticamente significativa entre los niveles de Zn y Pb ($p=0,80$), para el caso del Cu se encontró con Ni ($p=0,85$), Cr ($p=0,97$), Fe ($p=0,93$), Mn ($p=0,82$), para el Mn se encontró una correlación con el Ni ($p=0,78$), para el Fe con el Co ($p=0,86$) y el Ni ($p=0,94$)

y para el caso del Ni con el Co ($p=0,78$). Resulta interesante comprobar que ninguno de los elementos estudiados presentan una correlación con la lluvia. Tomando en cuenta lo reportado por Piñera (2010), se podría considerar que la fuerte asociación encontrada para Pb, Cd y Zn en este estudio pudiera estar relacionada con los aportes industriales que se hacen en las zonas cercanas al lugar de muestreo.

TABLA 16. CORRELACIONES ENTRE LAS PRECIPITACIONES (PRECIP. mm) OCURRIDAS EN EL MUNICIPIO PLAZA DE LA REVOLUCIÓN Y LOS FLUJOS ATMOSFÉRICOS DE METALES PESADOS EN ESTUDIO

| | Precip. | Co | Ni | Cr | Fe | Mn | Cu | Pb | Zn |
|---------|---------|-------|-------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------|
| Precip. | 1,00 | -0,43 | -0,00 | -0,28 | 0,04 | -0,33 | -0,15 | -0,54 | -0,08 |
| Co | | 1,00 | 0,78 | 0,54 | 0,86 | 0,55 | 0,85 | 0,38 | 0,56 |
| Ni | | | 1,00 | 0,54 | 0,94 | 0,78 | 0,97 | 0,33 | 0,64 |
| Cr | | | | 1,00 | 0,52 | 0,58 | 0,69 | -0,17 | -0,15 |
| Fe | | | | | 1,00 | 0,57 | 0,93 | 0,18 | 0,58 |
| Mn | | | | | | 1,00 | 0,82 | 0,60 | 0,55 |
| Cu | | | | | | | 1,00 | 0,33 | 0,57 |
| Pb | | | | | | | | 1,00 | 0,80 |
| Zn | | | | | | | | | 1,00 |

Las correlaciones marcadas en negrito son significativas para $p < 0,05$.

Comparación de los valores de flujos atmosféricos de metales pesados obtenidos con los reportados en la literatura

Según comparación de estudios de /12/, el orden de deposiciones de los metales son: Fe>Zn>Cu>Pb>Mn>Ni>Cr>Co>Cd y Fe>Zn>Cu>Mn≈Pb>Ni>Cr>Co>Cd, respectivamente; siendo prácticamente el mismo.

En general, puede considerarse que los niveles de flujos de los metales en el InSTEC se corresponden con la ubicación del área de muestreo, zona urbana con alto impacto antrópico. Al estar enclavada en un ambiente urbano con altos niveles de circulación vehicular e impacto industrial, los valores de los flujos son relativamente elevados, similares a los reportados en otros estudios, como es el caso de /30/ realizado en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación (ETSIIyT) de la Universidad de Cantabria (Santander).

En dicho estudio, los niveles de flujos de metales Zn y Mn son menores a los encontrados por /30/; los valores, inusualmente elevados para estos dos

elementos, los autores los atribuyen a la presencia de fábricas de acero y fundidos y a fábricas de ferroaleaciones de Mn y Zn en las cercanías de su área de muestreo. Sin embargo, para metales como el Cd, Pb, Cr y Cu los niveles de deposición total son muy similares a los encontrados en el presente trabajo, lo cual no es de extrañar puesto que las áreas de muestreo tienen, por lo común, un importante aporte antropogénico.

Al realizar una comparación de los niveles de los flujos atmosféricos de los metales pesados en estudio con otros trabajos publicados por diferentes autores /30, 31/, se puede observar que los flujos obtenidos se encuentran en el orden de los presentados por estos autores, aunque si se comparan los flujos atmosféricos de Ni y Cu, se evidencia que los valores reportados por nuestro trabajo son ligeramente superiores, lo que puede estar relacionado con el área analizada, la naturaleza del material depositado por vía húmeda o seca, la necesidad de obtener una información muy específica, o con las condiciones climáticas de las áreas. En la tabla 17 se muestran los valores reportados por los autores citados.

TABLA 17. COMPARACIÓN DE LOS FLUJOS ATMOSFÉRICOS DE METALES PESADOS CON OTROS TRABAJOS PUBLICADOS

| Elemento | Este trabajo InSTEC (Habana) ($\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$) | /31/ (España) ($\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$) | /32/ (EUA) ($\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$) |
|----------|--|---|--|
| Co | 0,3 | - | 0,126 |
| Ni | 4,9 | 2,4 | - |
| Cr | 1,9 | 7,7 | 0,411 |
| Mn | 1,6 | 61 | 6,849 |
| Cu | 11,4 | 10,6 | 4,11 |
| Cd | 0,1 | 0,023 | 0,17 |
| Pb | 6,0 | 9 | 4,657 |



Conclusiones

1- La metodología establecida permitió cuantificar de manera adecuada los niveles de radionucleidos: ^{210}Pb , ^7Be , ^{40}K , ^{137}Cs y los metales pesados: Cu, Cd, Pb, Ni, Co, Zn, Cr, Fe, Mn en las deposiciones atmosféricas totales colectadas en el InSTEC.

2- Se determinó la concentración de los radionucleidos de interés ambiental y los metales pesados durante el periodo 2010-2012, encontrándose que:

- Las concentraciones de ^{210}Pb , ^7Be , ^{40}K , ^{137}Cs obtenidas fueron de: $2,13 \text{ Bq g}^{-1}$, $30,71 \text{ Bq g}^{-1}$, $1,59 \text{ Bq g}^{-1}$ y $0,039 \text{ Bq g}^{-1}$, respectivamente.

- Las concentraciones obtenidas para el Cu, Cd, Pb, Ni, Co, Zn, Cr, Fe, Mn tuvieron valores promedio de: 0,15 mg g⁻¹; 0,001 mg g⁻¹; 0,08 mg g⁻¹; 0,06 mg g⁻¹; 0,003 mg g⁻¹; 0,08 mg g⁻¹; 0,03 mg g⁻¹; 8,09 mg g⁻¹; 0,18 mg g⁻¹, respectivamente. Estas concentraciones obtenidas para estos radionucleidos pueden considerarse como niveles ambientales normales al ser comparables en magnitud a los presentes en otras regiones del mundo.

- En las deposiciones atmosféricas totales colectadas en el InSTEC, las concentraciones de los metales presentaron el siguiente orden: Fe>Mn>Cu>Zn>Pb>Ni>Cr>Co>Cd.

3- Se determinó la distribución temporal de los flujos atmosféricos en las deposiciones atmosféricas colectadas en el InSTEC, encontrándose que:

- Los flujos atmosféricos de los radionucleidos de interés ambiental ²¹⁰Pb, ⁷Be, ⁴⁰K y ¹³⁷Cs en deposiciones atmosféricas totales promedio fueron de: 167,95 mBq m⁻² d⁻¹; 2 888,19 mBq m⁻² d⁻¹; 112,93 mBq m⁻² d⁻¹ y 2,96 mBq m⁻² d⁻¹, respectivamente, y están en concordancia con los valores obtenidos por diferentes autores.

- Los valores de flujo promedio de metales pesados: Cu, Cd, Pb, Ni, Co, Zn, Cr, Fe, Mn en las deposiciones atmosféricas totales se encuentran entre los resultados reportados, con valores de: 0,011 5 mg m⁻² d⁻¹; < 0,000 1 mg m⁻² d⁻¹; 0,006 0 mg m⁻² d⁻¹; 0,004 9 mg m⁻² d⁻¹; 0,000 3 mg m⁻² d⁻¹; 0,006 7 mg m⁻² d⁻¹; 0,001 9 mg m⁻² d⁻¹; 0,629 1 mg m⁻² d⁻¹ y 0,013 6 mg m⁻² d⁻¹, respectivamente.



Bibliografía

1. Diario Oficial de la Unión Europea. 2003, C 128/45.
2. PINDADO, O. "Caracterización de la fracción orgánica del aerosol atmosférico en una zona rural de Madrid mediante el empleo de técnicas cromatográficas". Tesis de doctorado. Universidad Complutense de Madrid, 2009
3. VALERA, A. *La contaminación atmosférica*. Colegio Discípulos de Cristo, Ciencias Superiores, 2004.
4. EDNEY, E. O., et al. "Polar organic oxygenates in PM2.5 at a southeastern site in the United States". *Atmos Environ.* 2003, 37, p. 3947-3965.
5. KALAITZOGLOU, M.; TERZI, E.; SAMARA, C. "Patterns and sources of particlephase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece". *Atmos Environ.* 2004, 38, p. 2545-2560.
6. SHARMA, M.; MALOO, S. "Assessment and Characterization of Ambient Air PM10 and PM2.5 in the City of Kanpur, India". *Atmos Environ.* 2005, 39, p. 6015-6026.
7. ALLEY, E. R., et al. *Manual de Control de la Calidad del Aire*. México, 2000.
8. BOLAN, N. S.; ADRIANO, D. C.; NAIDU, R. "Role of Phosphorus in (Im) Mobilization and Bioavailability of Heavy Methal in the Soil-Plant System". *Rev. Environmental Contamination Toxicology*. 2003, vol. 177, p. 1-44.
9. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR) [en línea]. Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU. Resumen de salud pública de Cobalto, abril, 2004. Disponible en Web: <http://www.atsdr.cdc.gov/es,cas:7440-48>.
10. Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR) [en línea]. Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU. Resumen de salud pública de Cinc, abril 2004. Disponible en Web: <http://www.atsdr.cdc.gov/es,cas:7440-66-6>.
11. REAL DECRETO 812/2007, de 22 junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.
12. AZIMI, S.; ROCHER, V.; GARNAUD, S.; VARRAULT, G.; THEVENOT, D. R. "Decrease of Atmospheric Deposition of Heavy Metals in an Urban Area from 1994 to 2002 (Paris, France)". *Chemosphere*. 2005, 61, p. 645-651.
13. BASILE, A.; SORBO, S.; APRILE, G.; CONTE, B.; CASTALDO COBIANCHI, R. "Comparison of the Heavy Metal Bioaccumulation Capacity of an Epiphytic Moss and an Epiphytic Lichen". *Environmental Pollution*. 2008, 151, p. 401-407.
14. FERNÁNDEZ, J. A.; ABOAL, J. R.; CARBALLEIRA, A. "Identification of Pollution Sources by Means of Moss Bags". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2004, 59, p. 76-83.
15. FRATI, L.; BRUNIALTI, G.; LOPPI, S. "Problems Related to Lichen Transplants to Monitor Trace Element Deposition in Repeated Surveys: A Case Study from Central Italy". *Journal of Atmospheric Chemistry*. 2005, 52, p. 221-230.
16. WOLTERBEEK, H. T.; VERBURG, T. G. "Atmospheric Metal Deposition in Amoss Data Correlation Study with Mortality and Disease in the Netherlands". *Science of the Total Environment*. 2004, 319.
17. TATEDA, Y.; IWAO, K. "High ²¹⁰Po Atmospheric Deposition Flux in the Subtropical Coastal Area of Japan". *Journal of Environmental Radioactivity*. 2008, 99(1), p. 98-108.

18. MORALES BAQUERO, R. E.; PULIDO VILLENA, E.; RECHE, I. "Atmospheric Inputs of Phosphorus and Nitrogen to the Southwest Mediterranean Region: Biogeochemical Responses of High Mountain Lakes". *Limnol. Oceanogr.* 2006, 51(2), p. 830-837.
19. ALONSOHERNÁNDEZ, C., *et al.* "Atmospheric Deposition of ¹³⁷Cs between 1994 and 2002 at Cienfuegos, Cuba". *Journal of Environmental Radioactivity.* 2006, 88(2), p. 199-204.
20. BEKS, J. P.; EISMA, D.; VAN DER PLICHT, J. "A Record of Atmospheric ²¹⁰Pb Deposition in The Netherlands". *The Science of the Total Environment.* 1998, 222(1), p. 35-44.
21. HIROSE, K.; HONDA, T. "Deposition Behaviors of ²¹⁰Pb, ⁷Be and Thorium Isotopes Observed in Tsukuba and Nagasaki". *Japan.* 2004, 38, p. 6601-6608.
22. SAARI, H. K., *et al.* "The particulate ⁷Be/²¹⁰Pb and ²³⁴Th/²¹⁰Pb Activity Ratios as Tracers for Tidal-To-seasonal Particle Dynamics in the Gironde Estuary (France): Implications for the Budget of Particle-Associated Contaminants". *Science of the Total Environment.* 2010, 408(20), p. 4784-4794.
23. UGUR, A.; OZDEN, B.; FILIZOK, I. "Determination of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb Concentrations in Atmospheric Deposition in Izmir (Aegean Sea-Turkey)". *Atmospheric Environment.* 2010, 45(27), p. 4809-4813.
24. DU, J., *et al.* "Deposition patterns of Atmospheric ⁷Be and ²¹⁰Pb in Coast of East China Sea, Shanghai, China". *Atmospheric Environment.* 2008, 42(20), p. 5101-5109.
25. CAILLET, S., *et al.* "Factors Controlling ⁷Be and ²¹⁰Pb Atmospheric Deposition as Revealed by Sampling Individual Rain Events in the Region of Geneva, Switzerland". *Journal of Environmental Radioactivity.* 2001, 53(2), p. 241-256.
26. BASKARAN, M.; SWARZENSKI, P. W. "Seasonal Variations on the Residence Times and Partitioning of Short-Lived Radionuclides (²³⁴Th, ⁷Be and ²¹⁰Pb) and Depositional Fluxes of ⁷Be and ²¹⁰Pb in Tampa Bay, Florida". *Marine Chemistry.* 2007, 104(1-2), p. 27-42.
27. BASKARAN, M.; COLEMAN, C. H.; SANTSCHI, P. H. "Atmospheric Depositional Fluxes of ⁷Be and ²¹⁰Pb at Galveston and College Station, Texas". *Journal of Geophysical Research.* 1993, 98, p. 20555-20571
28. ALI, N., *et al.* "The Effect of Air Mass Origin on the Ambient Concentrations of ⁷Be and ²¹⁰Pb in Islamabad, Pakistan". *Journal of Environmental Radioactivity.* 2011, 102, p. 35-42.
29. GUEBUEM, K. "Factors Influencing the Atmospheric Depositional Fluxes of Stable Pb, ²¹⁰Pb, and ⁷Be into Chesapeake Bay". *Journal of Atmospheric Chemistry.* 2000, 36, p. 65-79.
30. PUENTE, M.; FERNÁNDEZ OLMO, I.; IRABIEN GULÍAS, A. "Metodología para la determinación de metales traza en depósitos atmosféricos". En: CONAMA 10. Congreso Nacional de Medio Ambiente. Madrid, España, 2010.
31. RIDAME, C.; GUIEU, C.; LOÏE PILOT, M. D. "Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminum, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985–1997)". *Journal of Geophysical Research.* 1999, vol. 104, no. D23, p. 30, 127-130, 138.