



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CARRERA DE QUÍMICA

**Evaluación de la contaminación por metales pesados en muestras de musgo
recolectadas durante el período febrero – marzo 2011
en la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado**

Autora: Deisy Verónica Sarmiento Viteri

churitod_25@hotmail.com

Tesis para optar por el Título Profesional de

QUÍMICA

Tutor: Quím. Ronny Adrián Flores Ortega. PhD

raflores@uce.edu.ec

Quito, Julio 2013

Sarmiento Viteri, Deisy (2013). Evaluación de la contaminación por metales pesados en muestras de musgo recolectadas durante el período febrero – marzo 2011 en la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado. Trabajo de investigación para optar por el grado de Química. Carrera de Química. QUITO: UCE. 126p.

Dedicatoria

El presente trabajo lo dedico ante todo, a Dios, el cual me ha guiado durante todos estos años de estudio y me ha dado sabiduría para continuar superándome; llenando mi vida de bendiciones y rodeándome de las personas correctas para tener un crecimiento en todos los campos de mi vida.

A mami, que desde el primer día, me ha dado el calor de una madre, y me ha apoyado en todo aspecto, gracias a ella y a sus sabios consejos hoy puedo decir que soy una persona hecha y derecha.

A papi, pues es un ejemplo de padre y persona para mí, su gran sabiduría y confianza me ha servido para fortalecer mi carácter y saber apreciar las cosas buenas y malas que hay en esta vida.

A mis tres hermanas; que las quiero mucho y les doy gracias porque siempre me han ayudado y apoyado en todo aspecto.

Y por último, a todos los estudiantes de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central del Ecuador, para que mi tesis les sirva como una guía de investigación y para que puedan realizar sus respectivas tesis.

Agradecimientos

Primero que a nadie, a Dios por mantenerme viva y haberme permitido alcanzar una meta más en mi vida; a mis padres y hermanas porque me han apoyado en todo aspecto y nunca dejaron de darme ánimos para poder continuar con mi carrera.

A todos aquellos que durante mi carrera universitaria se fueron sumando, para contribuir con un granito de arena, y alcanzar un éxito más en mi vida; este logro es de todos, no solo mío.

A mis compañeros de curso que día a día fuimos formando un buen equipo para sacar nuestra carrera adelante y dar a conocer los buenos conocimientos que poseemos gracias a los profesores.

A todos y cada uno de los profesores, que con sus conocimientos, de una u otra forma, me sirvieron para culminar con éxito, cada año / semestre universitario. En especial quiero agradecer a los maestros de la Carrera de Química.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CARRERA DE QUÍMICA

Yo, Deisy Verónica Sarmiento Viteri en calidad de autora del trabajo de investigación realizada sobre “Evaluación de la contaminación por metales pesados en muestras de musgo recolectadas durante el período febrero – marzo 2011 en la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado”, por la presente autorizo a la UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR, hacer uso de todos los contenidos que me pertenecen o de parte de los que contienen esta obra, con fines estrictamente académicos o de investigación.

Los derechos que como autora me corresponden, con excepción de la presente autorización, seguirán vigentes a mi favor, de conformidad con lo establecido en los artículos 5, 6, 8 19 y demás pertinentes de la Ley de Propiedad Intelectual y su Reglamento.

Quito, a 25 Junio 2013

FIRMA



Deisy Sarmiento

C.C. 171919421-7

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CARRERA DE QUÍMICA

Por la presente, dejo constancia que he leído la tesis presentada por la Señorita Deisy Verónica Sarmiento Viteri para optar por el título profesional cuyo tema es; “Evaluación de la contaminación por metales pesados en muestras de musgos recolectadas durante el período febrero – marzo 2011 en la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado”, la misma que reúne los requerimientos, y los méritos suficientes para ser sometida a evaluación por el Tribunal Calificador.

En la ciudad de Quito, a los 25 días del mes de Junio de 2013.

Firma



Dr. Ronny Flores

CI: 170955636-7

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

INFORME DEL TRIBUNAL CALIFICADOR

Quito, 5 Julio 2013

Señor

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Presente

Señor Decano:

El tribunal encargado de calificar la Tesis Evaluación de la contaminación por metales pesados en muestras de musgos recolectadas durante el período febrero – marzo 2011 en la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado presentada por: Deisy Verónica Sarmiento Viteri estudiante de la Carrera de Química luego del estudio y revisión correspondiente, resolvió:

APROBAR ☒ la Tesis con la NOTA de: 20 y autorizar para que la escriba definitivamente.

REPROBAR ☐ la Tesis


Es cuanto podemos informar.

Atentamente




PROFESOR

Dr. Ronny Flores



PROFESOR

Dr. Eduardo Mayorga



PROFESOR

Dr. Wilmer Narváez

CONTENIDO

pág.

Páginas preliminares.....	i-xvi
1. CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 HIPÓTESIS DEL TRABAJO	1
1.3 OBJETIVOS	2
1.3.1 Objetivo General	2
1.3.2 Objetivos Específicos.....	2
1.4 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN	2
2. CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 ANTECEDENTES	4
2.2 MARCO TEÓRICO	5
2.2.1 Contaminación	5
2.2.2 Bioindicadores	23
2.2.3 Plantas	29
2.2.4 Estación Antártica Pedro Vicente Maldonado	32
2.2.5 Área de influencia de la Estación Pedro Vicente Maldonado	33
2.2.6 Digestión asistida por microondas	36
2.2.7 Espectrometría	37
3. CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	47
3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN	47
3.2 POBLACIÓN Y MUESTRA.....	47
3.2.1 Población.....	47
3.2.2 Muestra.....	47
3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL	48
3.3.1 Diseño Metodológico	48
3.3.2 Diseño Estadístico	49
3.4 MATERIALES Y MÉTODOS	49
3.4.1 Equipos y Aparatos	49
3.4.2 Reactivos	50
3.4.3 Muestra.....	50
3.4.4 Métodos.....	50

	pág.
4. CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1 ANÁLISIS DE MUSGO	53
4.2 ARSÉNICO	54
4.3 CADMIO	56
4.4 CROMO	58
4.5 MERCURIO	60
4.6 PLOMO	62
4.7 ÁREA DE INFLUENCIA DE LA ESTACIÓN PEDRO VICENTE MALDONADO	64
4.8 PRESENCIA Y AUSENCIA DEL HOMBRE EN LA ANTÁRTIDA.....	65
4.9 ACUMULACIÓN DE METALES EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA A PARTIR DE LA ESTACIÓN PEDRO VICENTE MALDONADO	66
5. CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	68
5.1 CONCLUSIONES.....	68
5.2 RECOMENDACIONES	69
6. BIBLIOGRAFÍA	70
7. ANEXO A. FOTOGRAFÍAS	74
8. ANEXO B. TABLA DE DATOS	81
9. ANEXO C. MÉTODOS EPA	89
10. ANEXO D. Certificado de ponencia oral en el VI Simposio Latinoamericano sobre Investigaciones Antárticas, Lima – Perú, Septiembre de 2011	110

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 2.1 Clases de biomonitores	28
Tabla 2.2 Comparación de los principales grupos sin semillas.....	29
Tabla 2.3 Propiedades de la llama.....	43
Tabla 3.1 Sitios entorno a la Estación Científica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado donde se tomaron las muestras de musgo.	48
Tabla 3.2 Sitios donde se tomaron las muestras de musgo especificando si se encuentran cerca, medio o lejos de la estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado.....	48
Tabla 3.3 Ejemplo de recopilación de datos para Hg.....	49
Tabla 3.4 Cuantificación de metales por Absorción Atómica.....	52
Tabla 4.1 Porcentaje de humedad de muestras de musgo en los diferentes sitios de muestreo	53
Tabla 4.2 Análisis de varianza para la concentración de arsénico presente en el musgo.....	55
Tabla 4.3 Prueba de rango múltiple Duncan al 95% de confianza para concentración de arsénico	55
Tabla 4.4 Análisis de varianza para la concentración de cadmio presente en el musgo	57
Tabla 4.5 Prueba de rango múltiple Duncan al 95% de confianza para concentración de cadmio	57
Tabla 4.6 Análisis de varianza para la concentración de cromo presente en el musgo.....	59
Tabla 4.7 Prueba de rango múltiple Duncan al 99% de confianza para concentración de cromo.....	59
Tabla 4.8 Análisis de varianza para la concentración de mercurio presente en musgo	61
Tabla 4.9 Prueba de rango múltiple de Duncan 99% de confianza para concentración de mercurio	61
Tabla 4.10 Análisis de varianza para la concentración de plomo presente en el musgo.....	63
Tabla 4.11 Prueba de rango múltiple Duncan al 99% de confianza para concentración de plomo.....	63
Tabla B.1 Peso de las muestras de musgo húmedo y seco de los diferentes sitios de muestreo	81
Tabla B.2 Datos obtenidos después de realizar el análisis cuantitativo de las muestras de musgo.....	82
Tabla B.3 Valores obtenidos de la lectura de absorción atómica.....	84
Tabla B.4 Medias calculadas para cada metal en cada sitio de muestreo	86
Tabla B.5 Datos obtenidos para arsénico según el sitio de muestreo.....	87
Tabla B.6 Datos obtenidos para cadmio según el sitio de muestreo.	87
Tabla B.7 Datos obtenidos para cromo según el sitio de muestreo.....	87
Tabla B.8 Datos obtenidos para mercurio según el sitio de muestreo.....	88
Tabla B.9 Datos obtenidos para plomo según el sitio de muestreo.....	88

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 2.1 Circulación de mercurio en el ambiente	20
Figura 2.2 Ciclo de vida del musgo.....	31
Figura 2.3 Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado.....	33
Figura 2.4 Área de influencia directa e indirecta de la Estación Pedro Vicente Maldonado..	35
Figura 2.5 Diseño de un equipo experimental para medir absorción o transmitancia a una cierta longitud de onda	39
Figura 2.6 Procesos que ocurren durante la atomización	42
Figura 2.7 Quemador de flujo laminar	43
Figura 2.8 Generación de un hidruro y sistema de atomización para espectrometría de absorción atómica	45
Figura 2.9 Diagrama de Absorción Atómica por Vapor Frío.....	46
Figura 4.1 Comparación de la concentración de arsénico, cadmio, cromo, mercurio y plomo en los diferentes sitios de muestreo en μg de metal/g de musgo seco..	54
Figura 4.2 Concentración de arsénico en un gramo de musgo seco en los cinco puntos de muestreo...	56
Figura 4.3 Concentración de cadmio en un gramo de musgo seco en los cinco puntos de muestreo. ...	58
Figura 4.4 Concentración de cromo en un gramo de musgo seco en los cinco puntos de muestreo.....	60
Figura 4.5 Concentración de mercurio en un gramo de musgo seco en los cinco puntos de muestreo..	62
Figura 4.6 Concentración de plomo en un gramo de musgo seco en los cinco puntos de muestreo.....	64
Figura 4.7 Área de influencia directa e indirecta de la Estación Pedro Vicente Maldonado para los diferentes sitios de muestreo	65
Figura 4.8 Acumulación de metales por lugar de muestreo	67

ABREVIATURAS

Cr	Cromo
Hg	Mercurio
Pb	Plomo
Cd	Cadmio
As	Arsénico
MG	Delante del módulo de generadores
TR	Tras el módulo de generadores
ML	Frente al módulo de laboratorio
IT	Isla Torre
PF	Punta Figueroa
AAS	Espectrometría de Absorción Atómica
S	Desviación estándar
\bar{X}	Media
HGAAS	Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros
CVAAS	Espectrometría de Absorción Atómica por Vapor Frío
PEVIMA	Estación Pedro Vicente Maldonado

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A.1 Fotografía de Módulo de Laboratorio (ML) de la Estación PEVIMA	74
Anexo A.2 Fotografía delante del Módulo de generadores (MG) de la Estación PEVIMA	74
Anexo A.3 Fotografía detrás del Módulo de generadores (TR) en la Estación PEVIMA	75
Anexo A.4 Fotografía de la Isla Torre (IT) frente a la Estación PEVIMA	75
Anexo A.5 Fotografía de Punta Figueroa (PF) a un costado de la Estación PEVIMA	76
Anexo A.6 Toma de muestra de musgo	76
Anexo A.7 Fotografía de muestras de musgo empacadas en fundas ziploc luego de ser desecadas.....	77
Anexo A.8 Tratamiento de la muestras luego de la digestión para el respectivo análisis cuantitativo ..	77
Anexo A.9 Muestras listas para el análisis cuantitativo	78
Anexo A.10 Implementos necesarios para la respectiva digestión de muestras	78
Anexo A.11 Equipo de digestión microondas BerghofSpeedwave.....	79
Anexo A.12 Equipo de Absorción Atómica.....	79
Anexo A.13 Equipo de Absorción Atómica acoplado a un generador de hidruros.....	80

RESUMEN DOCUMENTAL

Durante la XV expedición ecuatoriana a la Antártida, desarrollada por el Instituto Antártico Ecuatoriano en los meses de febrero y marzo de 2011, se recolectaron muestras de musgo en el área cercana a la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado, ubicada en la Isla Greenwich, para conocer la posible afectación que tiene la actividad humana en la región. El musgo fue utilizado como biomonitor de la contaminación por metales pesados. Se establecieron cinco puntos de muestreo que corresponden a áreas de influencia directa e indirecta de la Estación. Los elementos se cuantificaron por espectroscopia de absorción atómica y se determinó que el arsénico (1.193 $\mu\text{g/g}$), cromo (0.013 $\mu\text{g/g}$), plomo (0.067 $\mu\text{g/g}$) y cadmio (0.0031 $\mu\text{g/g}$) se encuentran en mayor concentración en el musgo recogido en el área cercana al Módulo de los Generadores Eléctricos de la estación, que en el musgo recolectado de los otros sitios más distantes. También, se determinó que mercurio (9.25 $\mu\text{g/g}$) se encuentra en mayor concentración en el área del Módulo de Laboratorio. Las actividades realizadas en los módulos, como quema de combustibles fósiles, uso de pinturas anticorrosivas, procesos de soldadura, etc., pueden ser los causantes del incremento de metales en el sitio. Esta investigación fue presentada como ponencia oral durante el VI Simposio Latinoamericano sobre Investigaciones Antárticas en Lima – Perú en septiembre 2011.

PALABRAS CLAVES: MUSGO - SANIONA UNCINATA, CONTAMINACIÓN DEL AIRE, METALES PESADOS, ANTÁRTIDA, BIOMONITOR, ESTACIÓN ANTÁRTICA ECUATORIANA PEDRO VICENTE MALDONADO

ABSTRACT

During the XV Ecuadorian expedition to Antarctica, developed by the Antarctic Institute of Ecuador in February and March 2011, moss samples were collected in the area near the station Pedro Vicente Maldonado, located on Greenwich Island, to know the possible effect that human activity is having on the region. The moss was used as an indicator of pollution by heavy metals. It established five sampling points correspond to areas of direct and indirect influence of the Station. The elements were quantified by atomic absorption spectroscopy and found that arsenic (1.193 $\mu\text{g/g}$), chromium (0.013 $\mu\text{g/g}$), lead (0.067 $\mu\text{g/g}$), and cadmium (0.0031 $\mu\text{g/g}$) are found in highest concentration in mosses collected in the area near the Generators module of the station that the moss collected from other more distant sites. Also it was determinate that mercury (9.25 $\mu\text{g/g}$) is found in highest concentration in the area the Laboratory module. Activities in the Generator module as burning fossil fuels, use of protective coatings, welding, etc., may be causing the increase of metals in the site. This investigation was presented like an oral ponential during the VI Latin American Symposium on Antarctic research in Lima – Peru in September 2011.

KEYWORDS: SANIONA UNCINATA MOSS, AIR POLLUTION, HEAVY METALS, ANTARCTICA, BIOMONITOR, PEDRO VICENTE MALDONADO ECUADORIAN ANTARCTIC STATION.

LUGAR DE INVESTIGACIÓN

La investigación se llevó a cabo en dos etapas: La primera fue la recolección de musgo en la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado en los meses de febrero y marzo de 2011, y la segunda fue el análisis instrumental cuantitativo de las muestras en el Laboratorio de Química Ambiental y en el Laboratorio de Oferta de Servicios y Productos OSP, ambos pertenecientes a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central del Ecuador.

La presente investigación es parte del proyecto C-02-11 Presencia de contaminantes antropogénicos orgánicos volátiles, orgánicos persistentes, gases invernadero y metales pesados entorno de la Estación Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado que se ejecuta con el apoyo del Instituto Antártico Ecuatoriano.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Uno de los problemas que ha venido dándose a nivel mundial es la contaminación del ambiente, como el suelo, aire y agua. Las fuentes más comunes que generan contaminación de origen antropogénico son incineración de basura, uso de combustibles, pinturas, descarga de aguas residuales, desecho de envases y pañales, actividad minera y petrolera, desechos de sólidos domésticos e industriales, exceso de fertilizantes y productos químicos.

Un efecto negativo importante es la contaminación por metales en la corteza terrestre. Las actividades antropogénicas introducen estos elementos en el ambiente y puede llegar a lugares tan aislados como la Antártida. Los metales, también, pueden provenir de la actividad en las estaciones científicas antárticas cuando se utiliza pinturas y combustibles, cuando se genera aguas residuales y cuando se incinera la basura; a éstas se las denomina fuentes locales.

Estudios ha demostrado que los metales se acumulan fácilmente en plantas no vasculares como los musgos. Estos son buenos bioindicadores de la contaminación atmosférica porque absorben los contaminantes directamente del aire.

Por esta razón parece prudente realizar el análisis cuantitativo de algunos elementos ampliamente utilizados como son arsénico, cadmio, cromo, mercurio y plomo presentes en el musgo alrededor de la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado como indicativos del grado de contaminación antropogénica que puede existir en el ambiente del continente Antártico.

1.2 Hipótesis del trabajo

El musgo es un bioindicador que permite determinar si existe contaminación de metales alrededor de la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Evaluar la presencia de metales pesados en muestras de musgo recolectadas durante el período febrero – marzo de 2011 en la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Recolectar muestras de musgo en el área de influencia directa e indirecta de la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado para realizar los respectivos análisis de metales pesados.
- Cuantificar los metales pesados presentes en las muestras de musgo recolectadas para ver la cantidad de contaminación existente en la Estación.
- Comparar los resultados de la cuantificación de metales entre los diferentes sitios de muestreo para determinar cuál es el metal que está en mayor cantidad y qué lugar es el más contaminado.
- Determinar el nivel de contaminación por metales en las áreas de influencia directa e indirecta de la Estación.
- Establecer los lugares afectados por metales pesados debido a la presencia del hombre en torno de la Estación.

1.4 Importancia y Justificación

El trabajo a efectuar se apoya en investigaciones científicas que vienen realizándose desde hace muchos años en diversas partes del mundo y que han demostrado que, además de causar algunos de los problemas ambientales más graves, la exposición a metales pesados en determinadas circunstancias son la causa de la degradación y muerte de vegetación, ríos, animales e incluso de daños directos en el hombre.

Algunos metales pesados como el hierro, cobre o el zinc, son necesarios para determinados procesos biológicos. El problema surge cuando estos elementos y otros no esenciales como el mercurio se encuentran en concentraciones excesivamente elevadas para los organismos. Los metales pesados son parte fundamental de los desechos líquidos domésticos, agrícolas e industriales (Ocampo, Calisto, Gómez, & Astorga, 2011).

A pesar de que la Antártida es una región aislada, no está libre de contaminación ambiental ya que puede llegar por el arrastre del aire o del agua o por la presencia antropogénica. Por esta razón es importante saber el grado de contaminación por metales pesados que existe en el continente Antártico y realizar una comparación entre diferentes lugares que indique cuál es el metal que está en mayor cantidad y qué lugar es el más contaminado por metales.

Estos datos son muy importantes para que se puede sugerir, de ser necesario, medidas que permitan disminuir, de alguna manera, la contaminación producida en su mayor parte por el hombre.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Aunque el lejano continente de la Antártida es percibido como el símbolo del gran desierto, la presencia del ser humano en el océano del sur y en el continente se inició en el año 1900 por la caza, pesca y exploración; además, muchas plantas invasoras y especies animales han sido introducidas deliberadamente en varias islas sub- antárticas (Bargagli R. , 2008).

El frío extremo de la Antártida encierra el agua en la tierra en forma de nieve y hielo durante gran parte del año y da lugar a la inmovilización de los contaminantes terrestres; sin embargo durante el verano, el hielo y la nieve se derriten lentamente y el agua empieza a fluir libremente; por ende existe la liberación de todos los contaminantes.

En el continente antártico existe una flora microbial que incluye a procariotas fotosintéticos, algas unicelulares y microhongos, pero por el momento no han sido bien documentadas; posee, también, pocas especies de plantas hepáticas y dos especies de plantas con flores (Ordoñez, 2008). Se caracteriza, en especial, por tener musgos y líquenes que podrían ser utilizados como indicadores de contaminación.

El empleo de los musgos para medir la deposición de metales pesados por vía atmosférica fue desarrollado a finales de los años 60 en el norte de Europa, siendo cada vez más utilizado por su eficacia y facilidad en otros países (Fernández, Ederra, & Carballeira, 1997). Los musgos tienen la capacidad de acumular contaminantes atmosféricos y, después de las investigaciones en Suecia, han sido ampliamente utilizadas para monitorizar metales pesados, plaguicidas clorados y elementos de la lluvia radiactiva (Yogui & Sericano, 2008). A continuación se analizan algunos estudios realizados.

Durante el período de 1834 a 1990 se midieron metales como V, Cr, Mn, Cu, Pb, etc., en muestras de nieve recolectadas en la Antártida, lo que demostró que la contaminación atmosférica no sólo implicaba Pb y Cu sino también otros metales. Esto fue un indicio más de que la contaminación atmosférica por metales es realmente global.

Muestras de musgo y suelo tomadas en octubre de 1990 y abril de 1993 fueron mineralizadas en un sistema de digestión a presión con HCl concentrado y HNO₃ a 120°C por ocho horas. Se analizó Ca,

Mg, K, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Na, Ni, Pb y Zn por espectrofotometría de absorción atómica. Las concentraciones para K y Na fueron altas en comparación con los otros metales y para Al, Ba, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb se mostró una gran variabilidad de concentración en comparación con Cd, Hg, Mg, Zn, Ca que tuvieron una menor variabilidad en lo que se refiere a concentraciones (Bargagli, Brown, & Nelli, 1995).

En el verano antártico 2002, en una base Argentina se realizaron análisis para la presencia de arsénico en diez especies de algas. Se realizó una digestión ácida por microondas y posteriormente se cuantificó por espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros. Los resultados indicaron que este metaloide se encuentra en cantidades elevadas del orden de mg/g y se debe a la presencia de organismos marítimos en el ambiente prístino (Farías, 2007).

En el período 2005-2006 (verano austral), en la Isla Rey Jorge, se recogieron musgos (*Sanionia uncinata Hedw*) y líquenes (*Usnea antarctica* y *Usnea aurantiaco-atra*), en los cuales se analizaron bifenilos polibromados (PBDEs), que se utilizan como retardantes de llama para evitar el riesgo de incendio en materiales poliméricos. En promedio, se encontró que los niveles de PBDE en los musgos fueron significativamente mayores que en los líquenes, esto se debe a los diferentes mecanismos de captación que tiene el musgo en la atmósfera (Yogui & Sericano, 2008).

2.2 MARCO TEÓRICO

2.2.1 Contaminación

Es "degradación de uno o más elementos o aspectos del medio ambiente, debido a desperdicios industriales, químicos o biológicos nocivos, provenientes de desechos de productos hechos por el hombre y por el mal manejo de residuos naturales" (DMA, 2008).

La contaminación es una entrada al ambiente de sustancias sean dañinas o no, radioactividad, organismos como virus y bacterias, ruido, aumento de temperatura, afectación visual y otros elementos que alteran de forma sustancial la composición natural de un medio específico, como puede ser agua, aire, paisaje, etc. Las sustancias dañinas son sustancias sólidas, líquidas o gaseosas, y perjudican el bienestar de las personas, animales o plantas, porque afectan elementos naturales esenciales para el normal desarrollo de la vida o de sus actividades cotidianas y de desarrollo orgánico (Fraume, 2006).

La contaminación se origina por distintas causas como emanaciones procedentes de la industria, de vehículos o sistemas de calefacción que afectan la pureza del aire; vertidos de crudo y de materias residuales que dañan el ecosistema marino y las aguas corrientes (Fraume, 2006); por tanto, es la alteración hecha por el ser humano a la integridad física, biológica, química y radiológica del ambiente.

Para que exista contaminación deben cumplirse las siguientes condiciones:

- Presencia de una sustancia extraña no deseada.
- Concentración suficiente
- Permanencia durante un tiempo determinado.
- Interferir el confort, salud, bienestar de los bienes de las personas.

2.2.1.1 Contaminación ambiental

Es un cambio indeseable en las características del ambiente, éste puede ser físico, químico o biológico, tiene lugar en el aire, agua y/o suelo, y puede evidenciarse en la flora y fauna (Fraume, 2006). Este cambio indeseable es provocado por el hombre llegando a niveles que producen efectos negativos para los seres vivos (Sánchez, 2011).

2.2.1.2 Contaminación atmosférica

Es la presencia en la atmósfera de materia o energía en cualquiera de sus estados físicos y formas que, al incorporarse al aire, altera o modifica su composición y condición natural, provocando un desequilibrio ecológico (Solís & López, 2003), siendo así una alteración de su composición, transitoria o permanente.

La presencia de residuos o productos secundarios, gaseosos, sólidos o líquidos, pueden poner en peligro la salud del ser humano y la salud y bienestar de las plantas y animales, atacar a distintos materiales, reducir la visibilidad o producir olores desagradables (Fraume, 2006).

Contaminantes atmosféricos

Los contaminantes que se emiten a la atmósfera pueden ser transportados de un lugar a otro o depositados en un sitio específico, donde durante todo el proceso sufren transformaciones químicas o físicas.

Las especies químicas pueden depositarse en la tierra, o como superficies coloidales ser arrastradas a la superficie terrestre en forma de lluvia hasta que se eliminan o se establecen en las altas capas de la atmósfera (Solís & López, 2003).

Clasificación de contaminantes atmosféricos

Los contaminantes atmosféricos se clasifican de la siguiente manera:

Por su origen

- **Contaminantes primarios:** son emitidos a la atmósfera como resultado de un proceso natural¹ o antropogénico. Estos contaminantes están presentes en la atmósfera en su mayor parte como fueron emitidos, por ejemplo el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de azufre (SO₂).
- **Contaminantes secundarios:** se forman en la atmósfera como el producto de alguna reacción, por ejemplo el ozono (O₃) y los sulfatos.

Por su estado físico

- **Gases:** incluyen también a los vapores, una vez difundidos no tienden a depositarse, sino que permanecen en la atmósfera, transformándose en compuestos más simples o más complejos.
- **Partículas:** pueden ser líquidas o sólidas, incluyendo polvo, humo y cenizas. Miden entre 500 a 0.0002 micras; las de mayor tamaño se depositan con más rapidez y producen sus efectos cerca de la fuente de emisión y las más pequeñas se quedan suspendidas.

Por su composición química

- **Orgánicos:** son aquellos que contienen carbono e hidrógeno, como los hidrocarburos y sus derivados pudiendo contener otros elementos.
- **Inorgánicos:** son aquellos que no contienen compuestos con carbono.

¹ El 20% de los hogares de Estados Unidos tienen concentraciones elevadas de radón (contaminante de fuente natural), que presenta riesgo para las personas por producir cáncer de pulmón.

Por el sitio en el que se encuentran

- **Aire del exterior:** aire atmosférico
- **Aire del interior:** aire dentro de los inmuebles

2.2.1.3 Contaminación del suelo

Es la alteración producida por introducir sustancias químicas que proceden de distintas actividades humanas; las cuales cambian las propiedades naturales del suelo ocasionando perjuicios y riesgos.

Los efectos más comunes, cuando se contamina el suelo son:

- El suelo pierde la función que tenía.
- El agua de lluvia que se filtra por el suelo también se contamina con las sustancias que hay en un suelo contaminado.
- Las plantas pueden tomar los contaminantes que hay en el suelo contaminado a través de sus raíces.
- Las personas y animales pueden contaminarse a través de la piel si hay contacto con las sustancias, por ingestión y por inhalación de las sustancias contaminantes del suelo (Solís & López, 2003).

Origen de los contaminantes del suelo

Existen sustancias que contaminan el suelo, algunas de ellas son por medio de:

Agricultura: el hombre utiliza sustancias que son producidas en las industrias químicas y éstas aumentan el rendimiento de las cosechas. Algunas de estas sustancias son añadidas de forma artificial al suelo por lo que el exceso de producto queda acumulado en el suelo. Un ejemplo de esto son los fertilizantes.

Abonos: la mayoría de los abonos son no naturales, obviamente producidos por las industrias químicas, y se añaden al suelo para que las plantas que crezcan en él tengan más nutrientes. Algunos ejemplos de esto son los nitratos, nitritos, sulfatos, sulfitos, etc. (Casas, 2007).

Plaguicidas: son sustancias que eliminan seres vivos que obstaculizan el crecimiento de las cosechas, por ejemplo, hongos, plagas de insectos, hierba mala y bacterias que atacan a las plantas.

Ganadería: la ganadería intensiva genera sustancias que contaminan los suelos rurales. Existen una gran cantidad de desechos tales como purines, estiércol, piensos ya caducados, animales muertos y otros productos relacionados con el mantenimiento y funcionamiento de las granjas (chatarra, neumáticos, desinfectantes, plásticos, etc.)

Minería: las explotaciones mineras diseminan y dispersan sustancias que, de forma natural, están en zonas muy concretas. Las aguas de lavado de material extraído de las minas disuelven y arrastran sustancias que pueden ser muy tóxicas para los seres vivos a determinadas concentraciones. El mercurio, plomo, arsénico, cadmio son contaminantes que pueden proceder de las minas (Solís & López, 2003).

Núcleos humanos: pueden ser los vertederos no controlados y la actividad industrial.

Clasificación de los contaminantes del suelo

Los contaminantes más comunes son:

- Hidrocarburos (benceno, tolueno, xileno)
- Metales (plomo, mercurio, cadmio, cromo)
- Arsénico, cianuros, amonio, sulfatos, fluoruros, nitratos
- Materiales radioactivos
- Plaguicidas
- Detergentes (Casas, 2007)

2.2.1.4 Contaminación por metales

Los metales son muy importantes para la fabricación de ciertos equipos, reactivos y sustancias, pero a la vez son perjudiciales para el ambiente, por ejemplo, la fundición de metales y procesos de combustión son las principales fuentes antropogénicas de emisión de metales a la atmósfera (Bjerregaard & Andersen, 2007). Los metales son transportados a largas distancias por las pequeñas partículas que estos emiten.

2.2.1.4.1 Plomo

El plomo es un importante veneno que se acumula en el organismo. Las aguas naturales rara vez contienen por encima de 5 µg/L, aunque se ha informado sobre valores mucho más altos; el plomo de un suministro de agua puede ser de origen industrial, minero y de descargas de hornos de fundición o de

cañerías viejas de plomo. Las aguas de grifo blandas y ácidas y que no reciben un tratamiento adecuado contiene plomo como resultado del ataque a las tuberías de servicio (Clescery, 1992).

El plomo es un metal pesado con estado de oxidación +2 y +4, es maleable, resiste a la oxidación y a la mayoría de productos agresivos de la atmósfera (Hugon & Serre, 1982), de color plateado con tono azulado que se empaña para adquirir un color gris mate, se funde con facilidad. El plomo es anfótero, ya que forma sales de los ácidos así como sales metálicas del ácido plúmbico.

Entre las fuentes y usos del plomo se encuentra lo siguiente:

- Fabricación de baterías ² para autos
- Aleaciones para soldaduras
- Laminados
- Tuberías
- Fabricación de pigmentos sintéticos
- Vidrios
- Materiales cerámicos
- Fabricación de forros protectores para cables (Townsend & Snape, 2008).
- Químico para la refinación de petróleo (fuentes locales), etc.

Otro de sus usos más conocidos es en la medicina debido a que es un buen protector contra la radiación producida por las máquinas de rayos X. Debido a su efecto anti-corrosivo se usa para el manejo y fabricación de ácido sulfúrico y nítrico (snmpe, 2006).

- **Efectos del plomo en el ambiente**

El plomo es un elemento relativamente abundante en la naturaleza (13ppm en la corteza terrestre, encontrado especialmente como PbS) y prácticamente ausente en los océanos (0.03ppb). Este metal suele estar en rocas ácidas (ricas en sílice, granitos, etc.), en pizarras y en algunos casos en calizas. La mayor

² La primera batería de plomo fue creada por Gaston Plante en 1859. Alrededor del 71% de todo el plomo se destina para esta aplicación.

parte del plomo que participa en el ciclo biogeoquímico es de origen antropogénico³. Al igual que el mercurio, el plomo no juega ningún papel en el metabolismo normal de los organismos, aunque estos se ven afectados por su presencia, debido a su capacidad para unirse a la materia orgánica, incluyendo aminoácidos, hemoglobina, diversas enzimas, RNA y DNA.

De todas las sustancias químicas tóxicas presentes en el ambiente, el plomo⁴ es el más persistente y cada año origina miles de envenenamientos, especialmente en niños de áreas urbanas. Al contrario que otros contaminantes habituales, como el cadmio, el plomo no se acumula en el interior de las plantas. No obstante, el plomo puede estar en los alimentos, ya que es muy frecuente en las partículas de polvo que se depositan sobre las plantas o durante el procesado de alimentos. El plomo presente en el polvo es la principal vía de adquisición de este elemento por parte de los organismos. Este metal se ha originado fundamentalmente en la combustión de las gasolinas con plomo, donde se forma partículas de PbCl_2 o PbBr_2 que son expulsadas al aire junto con los gases de escape y que pueden ser fácilmente respiradas o absorbidas a través de la piel (Castillo, 2005).

Las partículas de plomo también se originan en la combustión de petróleos y carbones, en las industrias metalúrgicas, en las incineradoras de residuos, a partir del plomo contenido en pinturas empleadas en las viviendas ($[\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$, plomo blanco) en la protección de estructuras metálicas frente a la corrosión (PbO_3 , plomo rojo), o en la señalización de carreteras (PbCrO_4 , plomo amarillo).

Otra vía de exposición al plomo es a través del agua potable, donde este puede encontrarse por disolución del que se encuentra en las soldaduras o el de las propias tuberías, especialmente en las viviendas antiguas. En estos casos la reacción de plomo metálico con el oxígeno disuelto en el agua provoca su oxidación y solubilización en forma de Pb^{2+} , sobre todo en medio ácido.

- **Efectos del plomo en la salud**

La Organización Mundial de la Salud recomienda una ingestión máxima de 3 mg de plomo a la semana, el tiempo de residencia del plomo en el ser humano es de 5 años (Sapiña, 2006). Los problemas relacionados con la sobre exposición al plomo en adultos incluye daño en los riñones, tracto gastroin-

³ Se ha calculado que más del 90% del plomo en la atmósfera tiene su origen en las actividades humanas.

⁴ El tiempo medio de residencia del plomo en el ser humano es de 5 años.

testinal, sistema reproductor, daño en los órganos productores de sangre, daños neurológicos y abortos (Oyarzun & Higuera, 2007).

Los efectos en el ser humano se manifiestan por problemas en la síntesis del grupo hemo (a concentraciones bajas como 20-200 µg Pb/kg), hipertensión, hiperactividad y daños cerebrales (Castillo, 2005).

- **Toxicidad por plomo**

Una vez ingerido, el plomo puede absorberse o eliminarse, se estima que el porcentaje absorbido por los adultos es del 7-15%, mientras que en los niños ese porcentaje asciende al 30-40%. Sin embargo, la extensión de la absorción depende de las propiedades físicas y químicas del plomo.

Cuando se ha absorbido por el organismo, el plomo penetra en la corriente sanguínea donde es transportado hacia los tejidos blandos, a la vez se deposita fácilmente en los huesos debido a la similitud con el radio iónico del calcio. El contenido de plomo en los huesos se incrementa con la edad y puede movilizarse y pasar de nuevo a la sangre originando efectos tóxicos adicionales. Estos efectos se manifiestan inicialmente en la formación de la sangre y en los tejidos nerviosos (Spiro & Stigliani, 2004).

El plomo puede eliminarse del organismo mediante inyección por vía intravenosa de agentes quelantes. El agente quelante compite con el sitio de unión de la proteína y origina un complejo Pb^{2+} – quelato que se excreta a través de los riñones.

2.2.1.4.2 Cadmio

El cadmio es muy tóxico, y se le han atribuido algunos casos de intoxicación con alimentos; se cree que muy pequeñas cantidades de cadmio podrían ser las causantes de alteraciones adversas en las arterias renales; también produce cánceres generalizado en animales de laboratorio y se han relacionado epidemiológicamente con ciertos cánceres humanos (Clescery, 1992). El cadmio puede llegar al agua por el deterioro de tuberías galvanizadas.

El cadmio es un metal electropositivo con su estado de oxidación +2, es suave, maleable, de color gris plata. Se encuentra en el mismo grupo de zinc y mercurio, pero es más similar al zinc (Sharpe, 1993). En la naturaleza se encuentra asociado a zinc, cobre y plomo y de esta manera se extrae en forma conjunta. El cadmio se ha convertido en uno de los metales con mayor capacidad tóxica, debido a la utilización en la industria.

Entre las aplicaciones del cadmio se tiene:

- Fabricación de utensilios metálicos
 - Pigmentación de plásticos y pinturas
 - Galvanización y electrodeposición
 - Recubrimientos electrolíticos
 - Estabilización de plásticos
 - Endurecimiento del cobre
 - Fabricación de electrodo en baterías recargables de níquel – cadmio (calculadoras).
 - Protección del hierro frente a la corrosión y oxidación
 - Aleaciones de baja temperatura de fusión
-
- **Efectos del cadmio en el ambiente**

Es un metal tóxico, para la mayor parte de las especies, se libera en el ambiente desde ciertas industrias como galvanoplastia en cantidades suficientes para justificar su clasificación como contaminante. La exposición a las emanaciones, de las cuales se sospecha que son carcinógenas, puede causar degeneración de las articulaciones (Glynn & Gary, 1999).

El cadmio se halla en el ambiente cuando se quema carbón, o cuando se incineran residuos que contienen cadmio (Noriega, 2008); se lo halla también en la llamada basura electrónica, los fumadores también están expuestos al cadmio, el cual es absorbido por las hojas de tabaco del suelo y del agua de irrigación y es emitido incorporado en el humo cuando se quema el cigarrillo; las personas que fuman en exceso tienen aproximadamente, el doble de cadmio del que ingiere un no fumador a partir de las otras fuentes.

Debido a su semejanza con el zinc, las plantas absorben el cadmio del agua de irrigación, y debe ser eliminado de los fertilizantes de fosfato, antes de venderlo al consumidor; el suelo también recibe cadmio de la deposición atmosférica; puesto que la asimilación de cadmio por las plantas aumenta al disminuir el pH del suelo, un efecto de la lluvia ácida es el de aumentar los niveles de cadmio en los alimentos (Baird, 2001); pero no se puede estimar las consecuencias ecotóxicas del cadmio presente en los sedimentos, parece ser que las concentraciones de cadmio en el suelo comprendidas entre 5 a 50 mg de Cd/kg pueden inhibir o alterar los procesos microbianos tales como la reproducción y el crecimiento.

- **Efectos de cadmio en la salud**

La intoxicación por cadmio se manifiesta por una variedad de patologías que son disfunción renal y lesión renal, hipertensión, daños pulmonares, lesiones óseas, disfunciones sexuales, carcinogénesis, mutagénesis y teratogénesis (Repetto, 1995). Esto depende de la dosis, de la ruta de entrada y, por tanto, resultan diferentes tanto en efectos agudos como crónicos.

En la sangre, el 70% está en los hematíes. Se acumula en riñones e hígado y ya se ha determinado su carácter carcinógeno (Ramírez, 2006). La mayoría de cadmio en la dieta, proviene de las patatas, trigo, arroz, especialmente de mariscos y la carne de órganos en particular los riñones (Baird, 2001).

- **Toxicidad⁵ por cadmio**

El cadmio puede entrar en los organismos por vía respiratoria como vía oral; precisamente por su semejanza con el calcio, el cadmio se incorpora a los tejidos óseos (desplazando al calcio) originando en los mismos gran fragilidad y deformaciones importantes y dolorosas (Valenzuela, 1999).

Por vía digestiva, ingestas de hasta 100 mg van a producir síntomas gastrointestinales, mientras que a partir de los 350 mg se considera que es potencialmente mortal; por vía respiratoria, concentraciones ambientales superiores a 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ inducen la fiebre de los metales, a partir de 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aparece una neumonitis química y más allá de los 5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ se considera que es mortal.

Los valores límites umbrales (BLV) para cadmio en la sangre y orina se basan en la correlación entre niveles biológicos que originan disfunción renal. El valor límite umbral de cadmio en varios países es 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ en sangre y 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ creatinina en orina.

La intoxicación aguda puede producirse por la ingestión de altas concentraciones de cadmio procedente de bebidas y alimentos contaminados. Por tanto sus síntomas son náuseas, vómito, dolor abdominal, diarrea y shock. Por vía respiratoria provoca neumonitis química, disnea, debilidad, fiebre e insuficiencia respiratoria que puede concluir con un edema agudo de pulmón (Hernández & Sastre, 1999).

⁵En la región del Japón del Valle del río Jintsu se produjo uno de los más graves problemas ambientales contrayendo las personas la enfermedad itai- itai llamada así por los fuertes dolores en las articulaciones debido a la intoxicación con cadmio producto de la utilización de agua de río, contaminada por las industrias mineras, que servía para regar campos de arroz y el veneno pasaba al ser humano a través del producto básico de la alimentación japonesa.

La intoxicación crónica afecta principalmente al riñón. Primero aparece una lesión en el túbulo proximal, que se pone de manifiesto por un incremento de cadmio en la orina. La intoxicación con cadmio afecta al metabolismo del calcio, originando cambios esqueléticos relacionados con la pérdida de calcio.

2.2.1.4.3 Arsénico⁶

El arsénico es tóxico para los organismos, aunque algunos problemas de crecimiento y en la reproducción de algunos organismos se han asociado a su deficiencia; éste puede encontrarse en el agua como resultado de una disolución de minerales, descargas industriales o aplicación de insecticidas (Clescery, 1992). El arsénico es un subproducto de las menas que contienen plomo, oro, zinc, cobalto y níquel.

El arsénico pertenece al grupo de metales pesados, a veces llamado metaloide ya que muestra propiedades intermedias entre metales y no metales, aunque se refiere con frecuencia como metal, su estado de oxidación es +5, se presenta en tres estados alotrópicos gris o metálico, amarillo y negro. El arsénico gris metálico es la forma estable en condiciones normales con estructura romboédrica, este es un buen conductor del calor pero pobre conductor eléctrico.

Entre los usos y aplicaciones de arsénico se tiene:

- Fundiciones de metales básicos
- Minas de oro
- Sitios de eliminación de desechos de plantas de procesamiento de arsénico
- Vertederos industriales y municipales (Nriagu, 2007)
- Industria microelectrónica (arseniuro de galio)
- En conservadores de pesticidas, fungicidas, herbicidas y pinturas
- Combustión de combustibles fósiles
- Remedios de la medicina general
- Agente conservante en alimentos y madera

⁶ El Arsénico ha sido el villano químico en más de un complot de asesinato (Manahan, 2007).

- **Efectos de Arsénico en el ambiente**

El arsénico sobre la superficie terrestre proviene, en último término, de la actividad volcánica y en los suelos se encuentra a concentraciones muy bajas que van desde 0.1 a 100 ppm. La concentración en ambientes acuáticos naturales oscila entre los valores de 0.4 a 2.6 ppb. Sin embargo, en zonas mineras o industriales la concentración en el polvo atmosférico puede llegar a ser del orden de 400 ppm.

Este contaminante se transporta por el aire, aunque puede contaminar cuerpos de agua y acumularse en los peces. El efecto principal en la salud es el envenenamiento por arsénico de los trabajadores de la industria minera del oro y de los trabajadores agrícolas que manejan materiales que contienen arsénico (Glynn & Gary, 1999).

Este metal es el contaminante principal del agua. El envenenamiento agudo con arsénico puede ser el resultado de la ingestión de más de 100 mg del elemento. El envenenamiento crónico ocurre con la digestión continuada de cantidades pequeñas de arsénico en un período largo de tiempo.

- **Efectos de arsénico en la salud**

En lo que se refiere a sus efectos, el arsénico es un veneno acumulativo, causando vómitos y dolores abdominales antes de la muerte, puede causar dermatitis y bronquitis y puede ser cancerígeno para los tejidos de la boca, esófago, laringe y vejiga (Fernández, 2001), también provoca alteraciones en el sistema respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular y nervioso.

El arsénico se localiza inicialmente en la sangre unido a las globulinas, redistribuyéndose a las 24 horas a hígado, pulmones, intestino y bazo. Sólo pequeñas cantidades atraviesan la barrera hematoencefálica. Se deposita también en los huesos, en donde pueden permanecer años. Dentro de las 30 horas posteriores a la ingesta, el arsénico se deposita en el pelo y las uñas, favorecido por el alto contenido en queratina de éstos. Los niveles de cabello en las diferentes secciones pueden proporcionar información del tiempo de exposición basado en el tiempo de crecimiento.

- **Toxicidad por arsénico**

Respecto a su toxicidad tienen una DL_{50} en roedores de 11.2 mg/kg para As (III) y de 112 mg/kg para As (V), ambas expresadas como arsénico.

El arsénico se puede absorber por diferentes vías, pero la digestiva es la más frecuente. El arsénico pentavalente es absorbido en el intestino y es algo menor el trivalente al ser más liposoluble. La vía inhalatoria es muy importante a nivel laboral.

Por intoxicación aguda se origina irritación oral intensa y dolor abdominal severo, por vía oral se genera un cuadro gravísimo asociado a Shock circulatorio y síntomas gastrointestinales. En el examen neurológico, el paciente presenta nistagmos, hiperreflexia y signos meníngeos, seguido de coma y muerte.

Por intoxicación crónica, el comienzo es insidioso, con presencia de cefaleas, astenia, vértigos, asociados con dermatitis; aparecen estrías blanquecinas transversales sobre la lúnula de las uñas llamadas líneas de Mee. Otros síntomas son algias y debilidad muscular, pigmentación de la piel, hay olor a ajo del aliento y sudor, hipersalivación, estomatitis, dolor torácico, lagrimeo (Bataller, 2004). Esta intoxicación puede presentarse incluso con niveles de sangre y orina dentro de los límites normales.

2.2.1.4.4 Mercurio

El mercurio cumple ciertos requisitos que hace que haya mucha atención por parte de la Salud Pública; la exposición de la población es amplia y diversas, incluyendo situaciones laborales y generales: es creciente la preocupación respecto de la dispersión de su uso y de los mecanismos posibles de prevención. Este metal es un tóxico de interés a nivel internacional por el volumen de producción de insumos y elementos que lo contienen.

El mercurio es un elemento metálico de color plateado, pesado, 13.5 veces más denso que el agua, A temperatura ambiente parte del mercurio metálico se evapora, estos vapores son incoloros e inodoros. Algunas personas que han inhalado vapores de mercurio reportan que sienten un sabor metálico líquido (ATSDR, 2007).

Este es un buen conductor de electricidad y es el único metal que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, ataca al cobre y otros metales como oro, plata, platino formando amalgamas.

Entre las fuentes y usos de mercurio se tiene:

- Termómetros
- Interruptores eléctricos

- Amalgamas⁷ dentarias
- Composición de ciertos fármacos
- Centrales eléctricas
- Extracción de recursos naturales
- Quema de combustibles fósiles (Dos Santos, 2006)
- Procesos de incineración
- Combustión de derivados de petróleo y carbón.
- Efluentes y emisiones de industrias (farmacéuticas, plaguicidas)
- Lámparas de bajo consumo
- Fabricación de fieltros
- Recuperación de metales preciosos
- Fotografía y fotograbado
- Pinturas y pigmentos
- Electrodeposición del oro, plata, bronce y estaño
- Explosivo para la mezcla detonante (fulminato de mercurio)
- Fabricación de lámpara de vapor de mercurio como fuente de luz ultravioleta

- **Efectos de mercurio en el ambiente**

El mercurio es un elemento que se encuentra en la naturaleza, pero la contaminación industrial es una de las fuentes principales de mercurio que hay en el ambiente; la contaminación tiene varios orígenes, como las plantas generadoras de energía eléctrica que queman carbón mineral, refinerías, escurrimientos de fábricas y desechos que lanzan las industrias; también, este metal entra en el ambiente desde otras fuentes como, los gases del escape de los automóviles, plantas de tratamiento de aguas negras, instalaciones médicas y dentales, y escurrimientos de agua provenientes de las minas de oro y de mercurio (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

El mercurio en el ambiente depende de la forma química del mercurio liberado y las condiciones ambientales. El mercurio elemental (metálico), el mercurio inorgánico (cinabrio⁸), y el metilmercurio son

⁷ El mercurio contenido en amalgamas dentales es la principal fuente no industrial de vapor de mercurio y expone a la población a niveles significativos que exceden a aquellos admitidos como guía para alimentos y aire (PNRQ, 2007).

las tres formas más importantes de mercurio en el ambiente natural acuático. La mayor parte del mercurio se libera en el ambiente como mercurio inorgánico; este se une a las partículas y sustancias orgánicas y hace que no esté en contacto directo con los organismos acuáticos (Beckvar, Field, Salazar, & Hoff, 1996). El mercurio se acumula principalmente en peces, animales invertebrados, plantas acuáticas y mamíferos. En la Figura 2.1, se muestra la circulación del mercurio en el ambiente, en el que cada número explica lo siguiente:

0: El vapor de mercurio es estable en la atmósfera, dándose así tiempo para su distribución global, hasta convertirse en formas hidrosolubles que permiten su vuelta a la tierra con el agua de lluvia. En esta etapa, el metal puede reducirse nuevamente y volver como vapor a la atmósfera, o puede ser metilado.

1: La metilación es una reacción química que se da en los sistemas biológicos mediante la cual se logra la adición de uno o más grupos metilos ($-\text{CH}_3$), dando lugar a compuestos de metilmercurio.

2: Son los microorganismos naturales del suelo, de los sedimentos, y del agua dulce y salada los que llevan a cabo esta reacción de metilación, interviniendo en este proceso (catalizado por las enzimas metiltransferasas) diversas poblaciones microbianas.

3: Los compuestos orgánicos del mercurio, ingresan en la cadena alimentaria a partir de su captación por el plancton, que lo vuelve disponible para el resto de los organismos del sistema, convirtiéndose en un verdadero reservorio biológico de mercurio.

4, 5, 6: En la cadena trófica, los compuestos orgánicos de mercurio encuentran posibilidades de bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación

7: El consumo de pescado contaminado, es una de las principales fuentes de exposición para el hombre.

⁸ Es un mineral de génesis hidrotermal a temperatura muy baja, que se forma junto a rocas volcánicas y fuentes cálidas. Este término puede provenir de la India, donde llaman así a la resina roja.



Figura 2.1 Circulación de mercurio en el ambiente. Por PNRQ Proyecto BAN-HG. 2007.

- **Efectos de mercurio en la salud⁹**

Los efectos tóxicos por mercurio¹⁰ que se producen en el humano son infartos del miocardio, autismo, fibromialgias, síndrome de fatiga crónica, lupus eritematoso sistémico, demencia, mal de Parkinson, Alzheimer, esclerosis múltiple.

- **Toxicidad por mercurio**

Las vías de ingreso del mercurio al organismo son la dérmica, inhalatoria, parenteral y digestiva. La dosis de referencia (DdR) estimada por el Consejo Nacional de Investigación de los Estados Unidos para el efecto perjudicial más comúnmente aceptado como no letal (efectos en el desarrollo neuronal) es de 58 µg/L de mercurio total en sangre del cordón umbilical o de 10 µg/g de mercurio total en el

⁹ En Japón en el año 1956 se detecta el primer caso de enfermedad por envenenamiento de mercurio llamada Minamata que es un síndrome neurológico grave y permanente producto de la ingestión de pescado y marisco contaminados por los vertidos de la empresa petroquímica Chisso.

¹⁰ Los bebés y mujeres afectadas y en período de lactancia son los principales grupos de riesgo de la contaminación por mercurio.

pelo de la madre. Los niveles en tejidos se estima a partir de una ingesta diaria promedio de aproximadamente 1 g de metilmercurio por kilogramo de peso corporal al día (1 g/kg de peso corporal por día).

Por toxicidad aguda presentan manifestaciones respiratorias, gripe, dolor muscular, sabor metálico en la boca, convulsiones y da lugar a una insuficiencia renal aguda o una hepatitis tóxica, también, produce fatiga, debilidad, palidez, hemorragia gastrointestinal.

Por toxicidad crónica presenta tríada que consiste en temblor (más frecuente), gingivitis y eretismo, motricidad reducida. En los niños pequeños la enfermedad generalmente es insidiosa con anorexia, náuseas, vómitos, pérdida de peso, insomnio e irritabilidad, sudoración, fotofobia.

2.2.1.4.5 Cromo

Según los informes, las aguas potables de los Estados Unidos, tienen una concentración de cromo hexavalente que oscila entre 3 y 40 µg/L con una media de 3.2 µg/L. en los procesos industriales se utilizan mucho las sales de cromo, y pueden pasar al suministro de agua a través de los desechos industriales. Frecuentemente se añaden cromatos al agua de refrigeración para control de la corrosión. El cromo puede encontrarse en los suministros de agua tanto en estado hexavalente como trivalente, aunque la forma trivalente raramente aparece en el agua potable (Clescery, 1992).

El cromo es un elemento metálico de transición, duro, frágil, brillante, de color plateado, es muy resistente frente a la corrosión cuando se encuentra a temperatura ambiente (Oxford-Complutense, 2003), presenta estados de oxidación +2, +3 y +6 siendo el más estable el +3 y estados de oxidación poco frecuentes que son +4, +5. Este metal presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo, el método habitual de preparación es partiendo de óxido de cromo +3 en presencia de aluminio o silicio realizando una electrólisis en disolución acuosa.

Entre las fuentes y usos de cromo se tiene:

- Pinturas anticorrosivas
- Metalurgia para dar resistencia a la corrosión, acabado brillante
- Procesos de galvanizado y cromados
- Fotografía
- Curtido del cuero
- Reactivo químico ($K_2Cr_2O_7$)

- Catalizador
- Fabricación de ladrillo
- Conservantes de la madera
- Cemento
- Pigmentos
- Fabricación de cintas magnéticas
- Se encuentra en carnes, cereales integrales, queso, hierbas y levadura de cerveza

- **Efectos de cromo en el ambiente**

El cromo se encuentra principalmente en el suelo como Cr^{3+} y en estructuras minerales, o forma mezclas con óxidos de Fe^{3+} . El contenido de este elemento en las plantas está controlado principalmente por el Cr soluble en los suelos, usualmente se ha observado un alto contenido de este elemento en raíces más que en hojas y tallos, mientras que las concentraciones menores se encuentran en granos, la forma más disponible para las plantas es Cr^{6+} que en condiciones anaerobias se transforma a Cr^{3+} y precipita (Bautista, 1999).

Las altas concentraciones de cromo en el ambiente se deben a las emisiones industriales, las descargas de efluentes industriales, lodos de perforación, la combustión de combustible fósil y la incineración de los sólidos municipales.

Las concentraciones de cromo total en la atmósfera de zonas remotas oscilan entre 0.005 y 2.6 ng/m^3 , siendo normalmente menor a 10 ng/m^3 en las zonas rurales y de 10 a 30 ng/m^3 en las zonas urbanas. Se han notificado concentraciones más elevadas mayor a 500 ng/m^3 cerca de fuentes antropogénicas.

- **Efectos del cromo en la salud**

Se considera que el cromo metal y los compuestos de cromo +3 no presentan riesgo para la salud sino más bien se trata de un elemento esencial para el ser humano, pero en altas concentraciones resulta tóxico.

La gente puede estar expuesta al cromo por inhalación, por comerlo o beberlo y a través del contacto con la piel. Para las personas que consumen comida que es almacenada en tanques de acero o latas las concentraciones de cromo puede aumentar (Melo & Cuamatzi, 2007) y a pesar de que el cromo +3 es

esencial para los humanos y la falta de este puede causar daños al corazón, trastornos metabólicos y diabetes, el cromo +3 puede causar efectos sobre la salud por ejemplo erupciones cutáneas.

El cromo +6 es un peligro para la salud de los humanos, especialmente para los que trabajan en industrias de acero y textil, causando malestar de estómago y úlcera, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, cáncer de pulmón hasta puede llegar a la muerte.

- **Toxicidad por cromo**

Los compuestos de cromo +6 son tóxicos si son ingeridos, siendo la dosis letal de unos pocos gramos. En niveles no letales, el Cr^{+6} es cancerígeno. La mayoría de los compuestos de cromo (+6) irritan los ojos, la piel y las mucosas. La exposición crónica a compuestos de cromo +6 puede provocar daños permanentes en los ojos. Se recomienda que la concentración máxima sea de 0,05 mg/litro de cromo +6 en el agua de consumo.

Por intoxicación aguda las sales hexavalentes de cromo aparece intensa irritación gastrointestinal con náuseas, vómitos, diarreas, dolor epigástrico violento, hemorragias gastrointestinales que, en casos graves, puede crear pérdida masiva de fluidos, shock, inconsciencia y muerte. Por inhalación produce irritación de vías respiratorias y en contacto con la piel provoca dermatitis irritativa.

La intoxicación crónica suele producirse por inhalación y vía cutánea, los compuestos hexavalentes de cromo son muy sensibilizantes y una vez que se ha desarrollado la sensibilización, los compuestos trivalentes pueden desencadenar una reacción alérgica. Se produce una dermatitis alérgica eccemati-forme muy pruriginosa (el cromo presente en el cemento parece ser el responsable del eccema de los albañiles) y una dermatitis ulcerativa con úlceras de la mucosa nasal, inflamación de la laringe, tos, asma, bronquitis crónica (Rodríguez & Mayero, 2000).

2.2.2 Bioindicadores

Son organismos o comunidades en los que su existencia, sus características estructurales, su funcionamiento y sus reacciones dependen del medio en que se desarrollan y cambian al modificarse las condiciones ambientales. Los bioindicadores manifiestan una respuesta clara frente a una determinada sustancia y a una determina concentración de esa sustancia (Lera, 2009).

La capacidad de respuesta de los bioindicadores depende de muchos factores, como son:

- De la composición genética del organismo, debido a que puede o no favorecer la adaptación a los cambios.
- De su estado de desarrollo, pues hay etapas en el ciclo vital que son más influyentes, un ejemplo son los individuos juveniles que suelen ser más sensibles, mientras que los adultos suelen ser más resistentes.
- De las propias condiciones ambientales, porque los estímulos pueden ser muy variados y sus efectos no siempre son aditivos, sino que puede haber sinergismos o efectos potenciadores de unas condiciones frente a otras.

- **Tipos de bioindicadores**

Entre los tipos de bioindicadores podemos encontrar los siguientes:

- a. Grado de sensibilidad:** se muestran frente a los estímulos ambientales; así, se puede diferenciar especies muy sensibles, sensibles, poco sensibles y resistentes.
- b. Forma de respuesta**
 - **Detectores:** bioindicadores que viven naturalmente en un área y que, muestran respuestas tales como cambios de vitalidad, mortalidad, capacidad reproductora, etc., ante los cambios ambientales que se produzcan en su entorno. Por ejemplo, los musgos epífitos que viven en las ciudades se vuelven estériles o se atenúa mucho su capacidad reproductora por causa de la contaminación atmosférica.
 - **Explotadores:** a menudo son organismos que, de forma más o menos repentina, se hacen muy abundantes en un lugar, casi siempre debido a la falta de competidores, que han sido previamente eliminados por perturbación. Por ejemplo, las cianobacterias indican que las aguas están eutrofizadas.
 - **Centinelas:** bioindicadores sensibles o muy sensibles. Estos se introducen artificialmente en un medio y funcionan como alarmas, porque detectan de manera rápida todos los cambios. Se utilizan especialmente para detectar contaminantes.
 - **Acumuladores:** bioindicadores que son resistentes a ciertos compuestos al ser capaces de absorberlos y acumularlos en cantidades medibles. Por ejemplo, ciertas briofitas acumulan metales pesados en cantidades apreciables.

- **Organismos test o bioensayo:** bioindicadores que se utilizan en el laboratorio a modo de reactivos para detectar la presencia, concentración de contaminantes y establecer listas de contaminantes según su toxicidad (Capó, 2002).

c. Posibilidad de medida

- **Bioindicadores en sentido estricto:** aquellos que con su presencia o ausencia y abundancia, indican los efectos de un factor ambiental de forma cualitativa. Por ejemplo, los bioindicadores positivos que pueden ser plantas que sólo viven en lugares donde hay ciertos metales como Pb, Cu o Au; y como bioindicadores negativos puede citarse a líquenes, que por ser muy sensibles a los contaminantes de la atmósfera urbana suelen desaparecer de las ciudades.
- **Biomonitores:** son especies que indican la presencia de contaminantes o perturbaciones no sólo de forma cualitativa, sino también de forma cuantitativa.

Las especies pueden ser biomonitores porque acumulan los contaminantes y llegan a tenerlos en cantidades medibles, es decir, acumulación.

Los biomonitores, por otra parte, pueden ser pasivos, si son naturales en la zona que se esté considerando, o activos, si son introducidos por el hombre mediante trasplantes; por ejemplo, como ya se ha mencionado anteriormente algunas briofitas, tienen la capacidad para acumular metales pesados; en su hábitat típico serían biomonitores acumuladores pasivos, pero si se trasplantan a un lugar donde se sospecha la presencia de metales pesados, las briofitas las irán absorbiendo y podrán medirse las cantidades acumuladas, en cuyo caso serían biomonitores acumuladores activos (Capó, 2002).

• Requisitos de los bioindicadores

Entre los requisitos que deben cumplir los bioindicadores se pueden resumir en:

- Dar respuestas de interés para el ecosistema que esté estudiándose y que éstas sean fáciles de observar y medir.
- Tener límites de tolerancia estrechos respecto a variables ambientales.
- Dar distintas respuestas ante estímulos diferentes.
- Deben ser sedentarios o tener una capacidad de dispersión limitada.
- Deben ser fáciles de muestrear, para lo cual deben estar presentes en cantidad suficientes como para no alterar ni destruir la población.

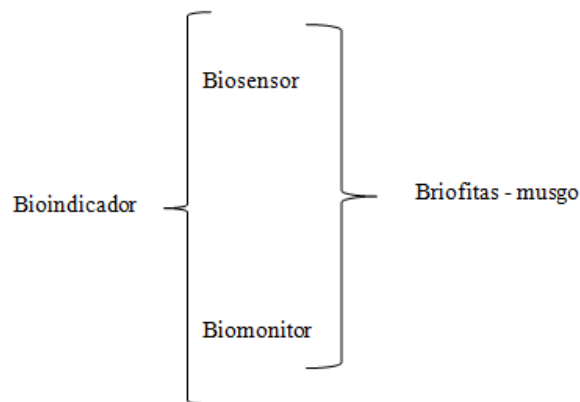
- Deben ser resistentes a la acumulación de contaminantes, en especial si se trata de bioindicadores acumuladores.
- Deben ser organismos de larga vida para poder muestrear diferentes grupos de edades.

- **Ventajas de los bioindicadores**

Las ventajas de los bioindicadores se pueden resumir en:

- Reflejan el complejo efecto de todos los factores ambientales en dicho medio.
- Evitan la tarea de hacer medidas físicas o químicas, que no suelen estar disponibles.
- Ayudan a visualizar la velocidad y la dirección de los cambios ambientales.
- Muestran los efectos sobre los seres vivos y su potencial peligrosidad.
- Localizan zonas de los ecosistemas donde las materias tóxicas y contaminantes se acumulan.

Algunos autores, como Capó (2002), indican que dentro de los bioindicadores pueden encontrarse los biosensores y los biomonitores. Las briofitas, en general, y el musgo, en particular, pueden considerarse dentro de cualquiera de los dos términos anteriormente descritos.



2.2.2.1 Biomonitores

Según Speliegerg monitorizar es "realizar observaciones sistemáticas de parámetros relacionados con un problema específico, diseñadas para dar información sobre las características del problema y sus cambios con el tiempo".

Esta monitorización puede ser fisicoquímica, que mide concentraciones de contaminantes en el medio, pero los valores que se obtienen sólo informan acerca de lo que hay en el medio en ese momento y no dice nada de los efectos a corto ni a largo plazo; en cambio, la biomonitorización, por trabajar con organismos vivos, da información acerca de las relaciones entre las condiciones ambientales y el mundo vivo.

Por esta razón a la biomonitorización es considerada como la base para poder desarrollar programas de control efectivo y gestión del ambiente (Capó, 2002).

- **Tipos de Biomonitorización**

Pueden distinguirse dos tipos de biomonitorización que son:

Directa: se miden contaminantes en los seres vivos en lugar de hacerlo en el medio, este método se emplea cuando se desea chequear el estado de una zona donde se desconoce la existencia, la localización y el momento del impacto contaminante. Un ejemplo típico es la utilización de briofitas como biomonitores de contaminación atmosférica por metales pesados.

Indirecta: es la verdadera monitorización, sirve para monitorizar cualquier tipo de proceso, y se basa en detectar los cambios visibles o medibles que el medio provoca en los organismos, como son:

- En individuos de una especie: se estudian las respuestas que manifiestan los individuos de las especies biomonitoras.
- En la población de una especie: se inician variables o procesos que se refieran a la población de una especie elegida.
- En la comunidad: se estudian cambios en dos o más especies de un mismo lugar. Se detectan cambios globalmente.
- En un ecosistema: se estudian comunidades y se añaden datos de estudios relativos al medio abiótico.

Por los años cincuenta ya había preocupación por la protección de la naturaleza y la UNESCO en su programa "Man and Biosphere" propuso desarrollar programas y sistemas de monitorización, el cual dio una lista de contaminantes e indicó en qué medios debían estudiarse. Estos se indican en la Tabla 2.1 (Capó, 2002).

Tabla 2.1 Clases de biomonitores

Grupo vegetal	Utilización
Algas marinas	<ul style="list-style-type: none">• Detección de contaminación.• Temperatura dominante del agua.
Algas Dulceacuícolas	<ul style="list-style-type: none">• Detección de contaminación orgánica.• Indicadores de algunos aspectos de la calidad del agua: cantidad de eutrofización, salinidad, alcalinidad, etc.• Depuración de aguas residuales.
Hongos y Micorrizas	<ul style="list-style-type: none">• Indicadores de la contaminación del suelo por metales pesados y elementos radioactivos.• Potenciadores de la recuperación económica y ecológica de espacios degradados.
Líquenes	<ul style="list-style-type: none">• Indicadores de ambientes puros, estables y no contaminados.• Indicadores de contaminación atmosférica, sobre todo por SO₂.
Briofitos	<ul style="list-style-type: none">• Indicadores de la contaminación atmosférica, especialmente por metales pesados indicadores de contaminación orgánica del agua.• Indicadores de la presencia de ciertos elementos metálicos en el sustrato.• Indicadores de la calidad global de ambientes terrestres.• Indicadores de espacios alterados.
Plantas Vasculares	<ul style="list-style-type: none">• Indicadores de muchas características del medio: metales en suelo, acidez en suelo y lluvia, climatología a lo largo del tiempo.• Recuperación de espacios alterados.• Atenuación del impacto ambiental de obras humanas.

Nota: Por Miguel Capó. 2002. Principios de ecotoxicología.

2.2.2.2 Biosensor

Es un organismo vivo que presenta una respuesta ante la presencia de un contaminante. El biomarcador será la parte integrante del organismo vivo, que aislada o no, responde ante la acción de un contaminante. El bioindicador o indicador biológico será la especie de un organismo vivo que se mostrará sensible a un contaminante (concepto próximo a biosensor) (Capó, 2002).

2.2.3 Plantas

Las plantas, a diferencia de los animales, pueden fabricar su propio alimento. A este grupo de seres vivos se les denomina como reino vegetal y se clasifica en plantas sin flores, llamadas criptógamas (musgos, helechos, algas) y plantas con flores o fanerógamas (gimnospermas y angiospermas).

2.2.3.1 Briofitas

También llamadas muscíneas (Vidal, 1965), son plantas no vasculares y comprenden más de 15000 especies de musgo (Tabla 2.2) (Solomon, Berg, & Martin, 2001). Tienen pocos centímetros de largo y se las encuentra principalmente en ambientes húmedos. Producen espermatozoides flagelados que requieren de agua líquida para llegar a los óvulos y fertilizarlos (Starr & Taggart, 2005). No tienen raíces, tallos y hojas verdaderas, las estructuras parecidas a la raíz se las llama rizoides, anclan a las briofitas a la tierra.

Tabla 2.2 Comparación de los principales grupos sin semillas

Grupo vegetal	Fase dominante del ciclo vital	Géneros representativos
Avasculares: se reproducen por esporas		
Musgo	Gametofito: planta foliosa	Polytrichum, Spbagnum
Hepáticas	Gametofito: planta taloide o foliosa	Marchantia, Porella
Antoceradas	Gametofito: planta taloide	Anthoceros
Vasculares: se reproducen por esporas		
Helechos	Esporofito: raíces, rizomas y hojas (megáfílos)	Pteridium, Polypodium
Psilofitas	Esporofito: rizomas y tallos erectos; sin raíces ni hojas verdaderas	Psilotum, Tmesipteris
Equisetos	Esporofito: raíces, rizomas, tallos erectos y hojas (megáfílos reducidos)	Equisetum
Licopodios	Esporofito: raíces, rizomas, tallos erectos y hojas (megáfílos)	Lycopodium, Selaginella

Nota: Por Solomon, Berg, Martin. 2001. Biología.

Debido a que las briofitas viven en ambientes húmedos, absorben suficiente humedad de fuentes como la lluvia y el rocío y como estas viven agrupadas retienen bastante bien la humedad (Alexander, Bahret, Chaves, Courts, & D'Alessio, 1992).

2.2.3.2 Musgos

Son plantas pequeñas que crecen siempre asociadas en grandes cantidades, constituyen unas 9000 especies que suelen vivir en colonias o mantos (Solomon, Berg, & Martin, 2001). Se las encuentra en bosques húmedos y suelos pantanosos, donde forman alfombras almohadillas de 15 a 20 cm de espesor; también se las encuentra en lugares secos en los cuales forman céspedes bajos a modo de un simple tapiz verde (Vidal, 1965).

Además, los musgos tienen estructura de cuerpo verde filamentoso (protonema), de donde parte un tallo recto sobre el cual se encuentra un verticilo espiral de hojas de una célula de espesor. A partir de la base del tallo se extienden los rizoides (parecidas a la raíz). Los musgos nunca alcanzan más de 15 a 20 cm de altura, pues los rizoides no pueden absorber mucha agua (Viljee, 1999).

Las plantas no vasculares se utilizan como bioindicadores pues poseen propiedades que las hacen adecuados para el seguimiento de los contaminantes del aire. Los contaminantes del aire se depositan en musgos en solución acuosa, en forma gaseosa o adherida a partículas (Poikolainen, 2004). La acumulación de contaminantes en los musgos se produce a través de mecanismos diferentes: como atrapamiento en la superficie de las células, incorporación en las paredes exteriores de las células a través de procesos de intercambio de iones, y metabolismo controlado en las células.

Hace más de treinta años las briofitas son consideradas como buenos bioindicadores, entre ellas, los musgos epífitos son sensibles al bióxido de azufre y a otros contaminantes atmosféricos como el ozono y fluoruros volátiles que causan graves daños a plantas y animales; su respuesta a esas sustancias es útil para diagnosticar niveles tóxicos en el ambiente.

Como los gametofitos carecen de cutícula y obtienen sus nutrimentos en solución a través de todo el cuerpo sirven como indicadores de depósitos minerales. Los musgos absorben muchos de los elementos que se encuentran en alta concentración en el sustrato; su análisis químico, para la detección de dichos elementos, es más confiable que el análisis de sustrato (Delgadillo & Cárdenas, 1990).

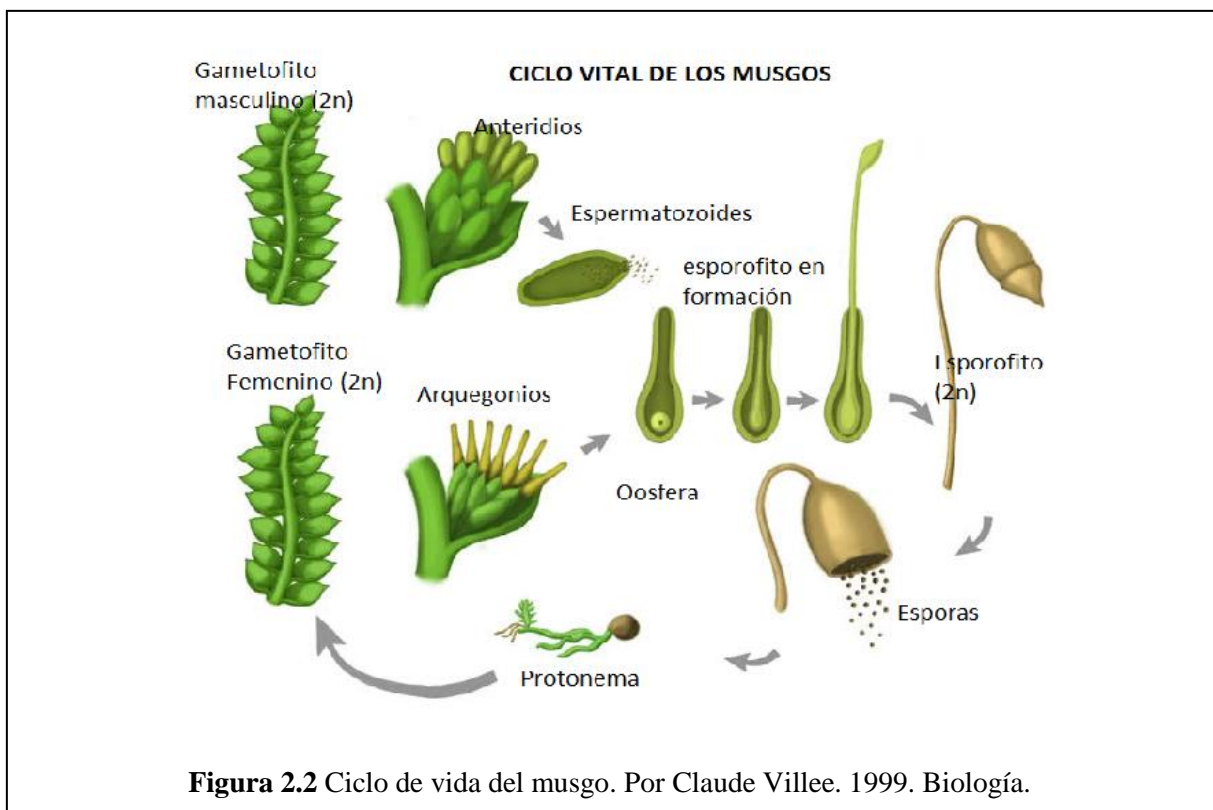
Los musgos y las briofitas en sí no tienen tejidos vasculares especializados y no los necesitan pues la mayoría crece en hábitats húmedos en algunas estaciones o perpetuamente. Pueden secarse y revivir una vez que hayan absorbido agua. Esto explica la supervivencia de los tipos resistentes en el desierto y en las llanuras de la Antártida azotados por el viento.

Los musgos y líquenes constituyen la primera vegetación que aparece sobre las rocas. En los céspedes formados por musgo, se acumula bastante cantidad de polvo y junto con las hojas que se secan y se pulverizan, constituyen la tierra del musgo, lo cual permite a otras plantas vivir (Vidal, 1965).

Los musgos cumplen funciones ecológicas muy importantes, puesto que son organismos fotosintéticos, se encuentran en la base de las cadenas alimentarias y actúan como sumideros de CO₂, uno de los gases responsables del cambio climático. También absorben nutrientes, minerales de la lluvia, frenan la erosión al tapizar el suelo con sus verdes alfombras, surgen rápidamente tras los incendios, favorecen la germinación de las semillas y sirven a muchas aves y pequeños mamíferos para construir sus nidos y madrigueras (Infante, 2006).

Reproducción de los musgos

La espora al germinar da un filamento ramificado (protonema), el cual produce las plantitas de musgos con órganos sexuales: anteridios (producen anterozoides), arquegonios (producen oosferas); al fusionarse ambos, forman la célula huevo que germina en el mismo sitio, dando origen a un órgano asexual, que se compone de un pedicelo y del esporangio, que contiene las esporas (Figura 2.2) (Vilée, 1999).



2.2.3.3 *SanionaUncinata* (Hedw)

En la Antártida se encuentran dos especies de musgo como son *S. Uncinata* (Hedw.) *Loeske* y *S. Georgico-Uncinata* (Muell. Hal.), pero no existen características específicas como para diferenciarlas, por esta razón se debe realizar más estudios. La primera especie se la conoce también como *Hypnumuncinatum* Hedw, *Stereodonuncinatus* (Hedw.), *Amblystegiumuncinatum* (Hedw.), *Drepanocladusuncinatus* (Hedw.) Warnst (Putzke & Batista, 2001).

Saniona Uncinata son plantas entre delgadas y robustas, de color amarilla, café, verde, brillantes, sus tallos son erguidos aproximadamente entre 5-10 mm. Esta especie es una de las más comunes en la Antártida, formando largas alfombras en todas las altitudes o asociadas con otros musgos y líquenes (principalmente *MuscicolousUsnea's*). *S. georgico-uncinata* var. *Uncinata* (Putzke & Batista, 2001). Muchos de los autores han descrito esta especie como *Drepanocladusuncinatus* (Hedw.), pero según estudios realizados comentan que *Saniona* es el género más apropiado para estas especies.

2.2.4 Estación Antártica Pedro Vicente Maldonado

La estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado se encuentra instalada en la isla Greenwich. La Isla Greenwich está ubicada en el grupo de islas meridionales que conforman el archipiélago de Shetland del Sur, en la Península Antártica. Tiene una extensión de 24 kilómetros de largo por 9.6 kilómetros de ancho y se encuentra separada de las Islas Robert por el Estrecho Inglés y de la Isla Livingston por el Estrecho de McFarlane. Respecto al topónimo, se documenta que en inicios del siglo XIX por el año 1821 cuando embarcaciones bosqueras norteamericanas bordeaban la isla y la nombraron de este modo para recordar la localidad de Greenwich en Connecticut (EE.UU), lugar de donde provenían. La Isla Greenwich también es motivo de reclamaciones de países que demandan soberanía territorial, estos son: Chile, Argentina y el Reino Unido, no obstante, según lo estipulado en el Tratado Antártico esto es improcedente, por lo que se encuentran suspendidas (SAMBITO, 2010).

2.2.4.1 Estaciones científicas en la Isla Greenwich

Las principales estaciones en la Isla Greenwich son:

- Base Naval Capitán Arturo Prat (perteneciente al país de Chile)
- Estación Científica Pedro Vicente Maldonado (perteneciente al país de Ecuador)

2.2.4.2 Estación Pedro Vicente Maldonado

La Estación Científica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado (Figura 2.3) inaugurada el 2 de marzo de 1990, se ubica en la Punta Fort William de la Isla de Greenwich que pertenece al archipiélago Shetland del Sur a $62^{\circ}26'57,6''$ de latitud sur y $59^{\circ}44'32,1''$ de longitud oeste. Es una base Antártica temporal, dependiente del Instituto Antártico Ecuatoriano, que funciona durante el verano austral que empieza a finales de diciembre y se extiende hasta marzo de cada año, el resto del año permanece deshabitado. Tiene una capacidad aproximada para treinta personas y las labores que se realiza en ella son investigativas en los campos de geología, meteorología, oceanografía, contaminación ambiental y fisiología humana (Ordoñez, 2008). En la actualidad cuenta con cuatro módulos. Dos de habitabilidad, uno de máquinas y, el más reciente, de laboratorio. El suministro de energía eléctrica y calor se obtiene gracias a dos generadores ubicados en el módulo de máquinas que funcionan con diesel.



Figura 2.3 Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado

2.2.5 Área de influencia de la Estación Pedro Vicente Maldonado

El área de influencia es el espacio donde se presentan los posibles impactos ambientales y sociales derivados de la implementación de un proyecto.

Se define también como la zona o ámbito espacial que puede ser afectada, positiva o negativamente, por el desarrollo de un proyecto o se encuentra bajo influencia de procesos, acciones y/o actividades que afectan la dinámica normal o cotidiana, directa o indirectamente.

El área de influencia o entorno constituye la fracción del ambiente que interacciona con la Estación Científica Pedro Vicente Maldonado y con las actividades de operación y científicas que se desarrollan en el ámbito de la Estación, en términos de entradas (recursos, instalaciones, equipos, insumos, mano

de obra y espacio) y salidas (distribución de energía eléctrica, desechos sólidos peligrosos y no peligrosos, niveles de ruido, emisiones atmosféricas).

Para determinar el área de influencia, generalmente se analizan tres criterios que tienen relación con el alcance geográfico, con la temporalidad o duración de un proyecto y con la situación de los factores ambientales previo a iniciar actividades. Los criterios son los siguientes:

- **Límites administrativos:** Se refiere a los límites Políticos - Administrativos a los que pertenece el área donde se asienta la Estación Científica Pedro Vicente Maldonado, que son: Punta Fort William de la Isla Greenwich del Archipiélago de las Shetland del Sur.
- **Límites ecológicos, de operación y acción de la Estación:** Se determinan por los accidentes geográficos cercanos y el límite establecido por la autonomía de las embarcaciones menores que se utilizan para el transporte y realización de actividades científicas, en los cuales se manifestarían los eventuales impactos ambientales que se ocasionen. Estos límites están dados por:
 - Ensenada Guayaquil
 - Isla Dee
 - Isla Barrientos
 - Isla Torre
 - Bahía Chile
 - Paso Drake
 - Estrecho Inglés

2.2.5.1 Área de influencia directa

Es el ámbito geográfico donde se presentará, de manera evidente, los impactos ambientales y socioculturales. Para la Estación Científica Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado, el área de influencia directa puede definirse como el espacio físico ocupado en forma permanente durante la construcción de los diferentes módulos y su operación, incluida las actividades de investigación científica, así como el espacio destinado para albergar la infraestructura auxiliar de la estación.

En esta área se incluyen las zonas en las cuales los diferentes componentes o aspectos ambientales puedan ser persistentemente o significativamente afectados por las actividades desarrolladas durante la fase de construcción y operación del proyecto.

Por otra parte, se incluyen en esta área todos los lugares donde se depositan materiales excedentes, áreas de préstamo de materiales para la construcción, lugares de muestreo de agua, suelo y monitoreo de calidad de aire ambiente y ruido ambiente para los proyectos científicos que se realizan en la zona, etc. Estas áreas son susceptibles de afectación por las diferentes actividades, tanto de construcción como de mantenimiento y operación que cotidianamente se llevan a cabo en la Estación, las cuales, eventualmente pueden ocasionar impactos negativos sobre los ecosistemas intervenidos (SAMBITO, 2010).

Se determina, entonces como área de influencia directa las instalaciones de la estación científica, hasta una distancia aproximada de 500 metros alrededor de la misma (Figura 2.4).

2.2.5.2 Área de influencia indirecta

Se establece como área de influencia indirecta de la Estación, a la zona sobre la cual uno o varios aspectos ambientales afectados en el área de influencia directa, puedan, a su vez, trasladar esas afectaciones, aunque sea en mínima proporción, a otros aspectos ambientales más alejados de las actividades directas de la Estación (SAMBITO, 2010).

Con este criterio, se determina como área de influencia indirecta, el ámbito de Punta Fort William, incluyendo los ecosistemas terrestres de Islas Dee, Barrientos y Torre, además de los cuerpos hídricos de Ensenada Guayaquil y Bahía Chile, cubriendo una distancia de cinco kilómetros alrededor de la Estación (Figura 2.4).

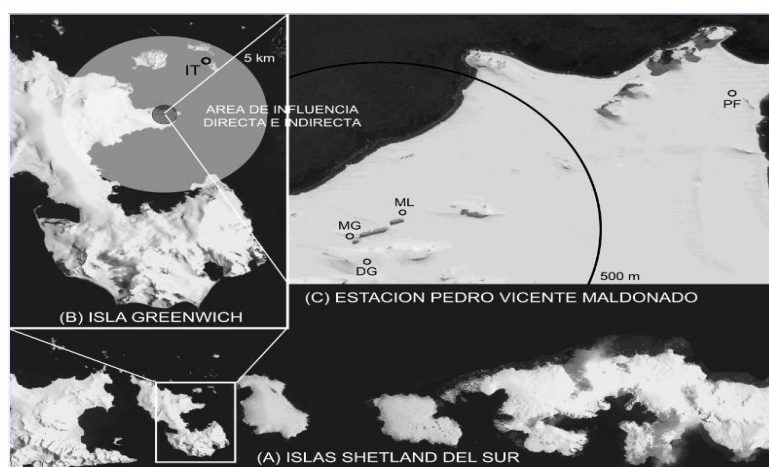


Figura 2.4 Área de influencia directa e indirecta de la Estación Pedro Vicente Maldonado. Adaptado de R. Flores. LIMA. 2012. Landsat Image Mosaic of Antarctica.

En la Figura 2.4 se muestra: (A) fotografía satelital de las Islas Shetland del Sur en la Península Antártica. (B) Isla Greenwich donde se indican las áreas de influencia directa e indirecta de la estación y el sitio de muestreo IT en la Isla Torre. (C) Estación científica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado en Punta Fort William, se indica el área de influencia directa y los puntos de muestreo MG delante del módulo de generadores, TR tras el módulo de generadores, ML frente al módulo de laboratorio y PF Punta Figueroa.

2.2.6 Digestión asistida por microondas

Los procedimientos convencionales de digestión de muestras de origen botánico para análisis de metales son muy lentos y necesitan horas para llevarlos a cabo. Por el contrario, los procedimientos de digestión basados en la utilización de microondas se completan en minutos (Lachica, 1997).

La digestión por microondas es una técnica muy especial, debido a que no produce contaminación y los tiempos de digestión son cortos. Los recipientes se fabrican con teflón ya que es un material puro, químicamente resistente y relativamente transparente a la radiación de las microondas y están dotados de una válvula de escape para evitar explosiones.

2.2.6.1 Digestión en recipientes cerrados

La digestión bajo presión (recipientes cerrados) representa un método importante para tratar muestras, actualmente, en la química analítica es uno de los procedimientos estándar más empleados para la cuantificación de elementos (Gutwerk, 2010).

Para obtener una buena digestión de la muestra son deseables altas temperaturas y para alcanzarlas en muchos casos es necesaria la adición de agentes oxidantes como H_2O_2 . La presión dentro del recipiente se incrementa debido al aumento de la presión de vapor de los reactivos al elevarse la temperatura y de los productos gaseosos de reacción formados. Los ácidos que usualmente se usan son el HNO_3 o mezclas de HNO_3 y H_2SO_4 (Santiago, 2006).

El proceso consiste en introducir las muestras junto con una mezcla ácida conveniente, en unos recipientes diseñados especialmente para este tipo de digestión. Estas mezclas son calentadas (200 – 260°C) directamente por la absorción de la radiación de la microonda, donde, las moléculas polares como el agua y los ácidos minerales absorben la energía de la microonda, lo que provoca un calentamiento rápido (Gutwerk, 2010), este proceso conlleva un efecto colateral, es decir el incremento de la

presión dentro del recipiente por lo que se debe tener muy en cuenta este parámetro en lo que se refiere a seguridad. Las muestras luego de ser digestadas se obtienen en solución.

Las digestiones típicas de microonda toman de 20 a 40 minutos y como sus reacciones son exotérmicas la progresión de la temperatura de cada muestra se debe ir registrando continuamente.

Las variables que afectan a la eficiencia de digestión son:

- Horno de microondas
- Tipo de recipiente
- Número de recipientes
- Tipo y masa de la muestra
- Reactivos, y la cantidad de éstos

Las limitaciones que presentan están relacionadas con las temperaturas y presiones límites de los recipientes y con las características físicas y químicas de las muestras.

Ventajas

- Corto tiempo para producir la descomposición de la muestra
- Calentamiento directo de las muestras y reactivos
- Calentamiento homogéneo de la muestra ácida
- Contaminación mínima con poca pérdida de elementos volátiles
- Más eficiente que la digestión normal
- Se utiliza menor cantidad de muestra y reactivos

2.2.7 Espectrometría

La medida de la emisión y la adsorción de la luz por parte de las sustancias se denominan espectrofotometría, a menudo simplificada como espectrometría que es el término que más se utiliza. Los términos absorción y emisión tienen el mismo significado que el de uso cotidiano: absorción significa tomar y emisión significa dar. Los instrumentos específicos utilizados para la espectrometría se denominan espectrofotómetros, espectrorradiómetros o espectrómetros, dependiendo de su construcción (Rubinson & Rubinson, 2001).

La producción y detección de radiación requiere diferentes técnicas en diferentes regiones del espectro electromagnético. Sin embargo, en todos los métodos espectrométricos se miden fundamentalmente dos variables:

- La longitud de onda de la radiación
- La cantidad de radiación de esa longitud de onda

Cuando un material específico absorbe energía de la luz, absorbe únicamente ciertas longitudes de onda. Para otras longitudes de onda, el material puede ser transparente. De manera similar, cuando un átomo o molécula emite luz, sólo lo hace a sus longitudes de onda características. A otras longitudes de onda, no se produce emisión. Por tanto las longitudes de onda absorbidas o emitidas dependen de la identidad del compuesto. Estas longitudes de onda permanecen iguales pese a la cantidad de analito presente. Sin embargo, la cantidad de luz absorbida o emitida depende de la concentración del compuesto presente en el paso óptico (Rubinson & Rubinson, 2001).

Se puede utilizar la espectrometría para determinar el contenido molecular o elemental de los materiales. Sin embargo, es importante darse cuenta de que cada método espectrométrico tiene sus propios beneficios, inconvenientes, especificaciones e interferencias. Ampliando este último se puede clasificar las posibles interferencias en espectrometría dentro de tres tipos:

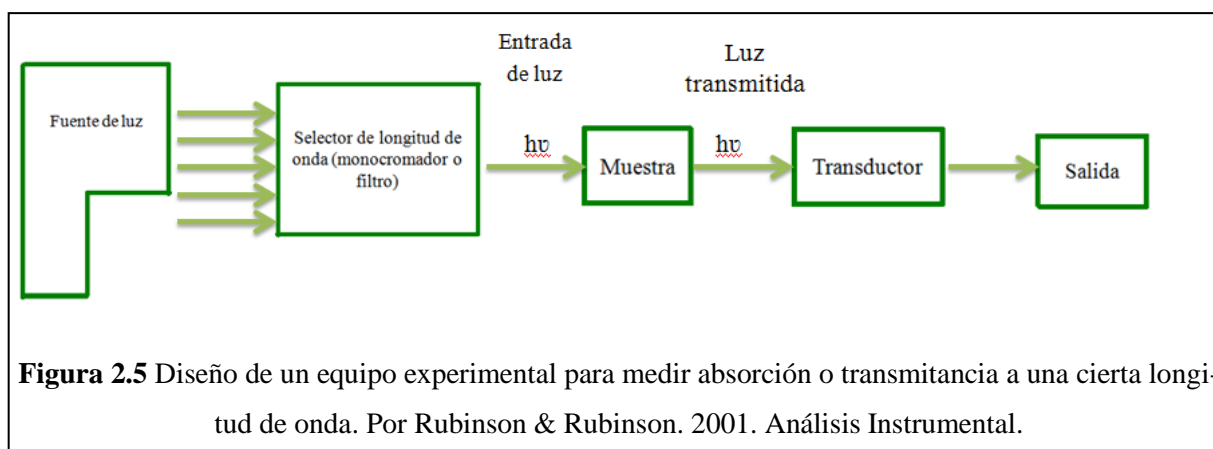
- **Interferencias espectrales:** la absorción o emisión de otros componentes de la matriz que se produce a la misma longitud de onda que la utilizada para el análisis.
- **Interferencias químicas:** el material a determinar no se encuentra en la misma forma química en todo el intervalo de concentración del análisis o la forma varía significativamente con los cambios en la matriz. Así parte del comportamiento espectral esperado puede no aparecer a la longitud de onda elegida para el análisis.
- **Interferencias instrumentales:** la iluminación en exceso llega al transductor debido a imperfecciones en el instrumento.

2.2.7.1 Espectrometría de Absorción

La espectrometría de absorción implica la medida de la fracción de luz de una longitud de onda dada que pasa a través de una muestra. La geometría del equipo se indica en el Figura 2.5. La muestra (como solución coloreada) no emite luz por sí misma por lo que se debe incluir una fuente de radiación.

La mayoría de las fuentes producen luz con longitudes de onda no deseadas además de la deseada. (La excepción de esta característica general está en las fuentes de radio frecuencia y los láseres).

El paso de la luz a través de un monocromador o un filtro selecciona la longitud de onda para el análisis. La Figura 2.5 muestra el monocromador entre la fuente y la muestra. Sin embargo, en otros diseños se colocan policromadores en el lado opuesto de la muestra, entre la muestra y el transductor, y en algunos instrumentos se sitúa ahí el monocromador.



Para los análisis se hacen dos medidas de la cantidad de luz absorbida. En la primera se mide la cantidad de luz (a la longitud de onda elegida) que llega al transductor, cuando se coloca un blanco. Se denomina intensidad P_0 del blanco cuando la concentración del material analizado es cero. La medida final se obtiene comparando las medidas de las muestras o los patrones de calibración con la medida del blanco. Llamamos P a la intensidad que se mide con las muestras o con el estándar. La comparación que siempre se hace implica la relación P/P_0 , con ambas intensidades medidas en las mismas condiciones del instrumento (Robinson & Robinson, 2001).

2.2.7.2 Espectrometría de Absorción Atómica

La espectrometría de absorción atómica (AAS) se parece a la fotometría de llama de emisión en que la muestra es aspirada en una llama y atomizada. La principal diferencia consiste en que en la fotometría de llama se mide la cantidad de luz emitida, mientras que en la espectrometría de absorción atómica se dirige un rayo luminoso a través de una llama a un monocromador y sobre un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama.

Para determinar metales, la adsorción presenta una sensibilidad superior a la emisión de llama. Como cada material tiene su propia longitud de onda de absorción, se utiliza como fuente luminosa una lámpara compuesta de dicho elemento, esto presenta un método relativamente libre de interferencias espectrales o de radiación. La cantidad de energía absorbida en la llama a una longitud de onda característica es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, en un intervalo de concentraciones limitado.

2.2.7.3 Instrumentos para Absorción Atómica

- Fuente de radiación
- Soporte¹¹ de muestra
- Selector de longitud de onda
- Detector
- Procesador de señal y lectura

En los métodos de absorción atómica se encuentran interferencias de dos tipos:

Interferencias espectrales: surgen cuando la absorción o emisión de una especie se traslapa o está tan cerca de la absorción o emisión del analito que se vuelve imposible la resolución mediante el monocromador.

Debido a que las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas, la interferencia como resultado del traslape de líneas es rara. Para que ocurra tal interferencia, la separación entre las dos líneas tendría que ser menor que 0.1 \AA .

Estas interferencias son el resultado también de la presencia de productos de combustión que exhiben absorción de banda ancha o de partículas que dispersan la radiación. Ambos reducen la potencia del haz transmitido y originan errores analíticos positivos. Cuando la fuente de estos productos es el combustible y la mezcla oxidante por sí solos, los datos analíticos se pueden corregir haciendo medidas de absorción mientras se aspira un blanco en la llama.

¹¹ El soporte de la muestra en los instrumentos de absorción atómica es la celda del atomizador que contiene la muestra gaseosa atomizada.

Un problema se suscita cuando la fuente de absorción o dispersión se origina en la matriz de la muestra. En este caso, la potencia del haz transmitido P es reducida por los componentes de la matriz, pero no la potencia P_0 del haz incidente; así resulta un error positivo de absorbancia y concentración. Por esta razón con adelantos técnicos se han perfeccionados varios métodos para corregir las interferencias espectrales causados por productos de la matriz. Estos son:

- Método de corrección de dos líneas
- Métodos de corrección de fuente continua.
- Corrección de fondo basada en el efecto Zeeman
- Corrección de fondo basada en la autoinversión de la fuente

Interferencias químicas: Resultan de varios procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito; éstas son más comunes que las interferencias espectrales, sus efectos se pueden reducir con frecuencia mediante una elección adecuada de las condiciones de operación.

Tanto la evidencia teórica como la experimental hacen pensar que muchos de los procesos que ocurren en el manto de la llama están en equilibrio aproximado. Por tanto, es posible considerar los gases quemados como un medio disolvente al que se le pueden aplicar cálculos termodinámicos. Sus equilibrios principales son:

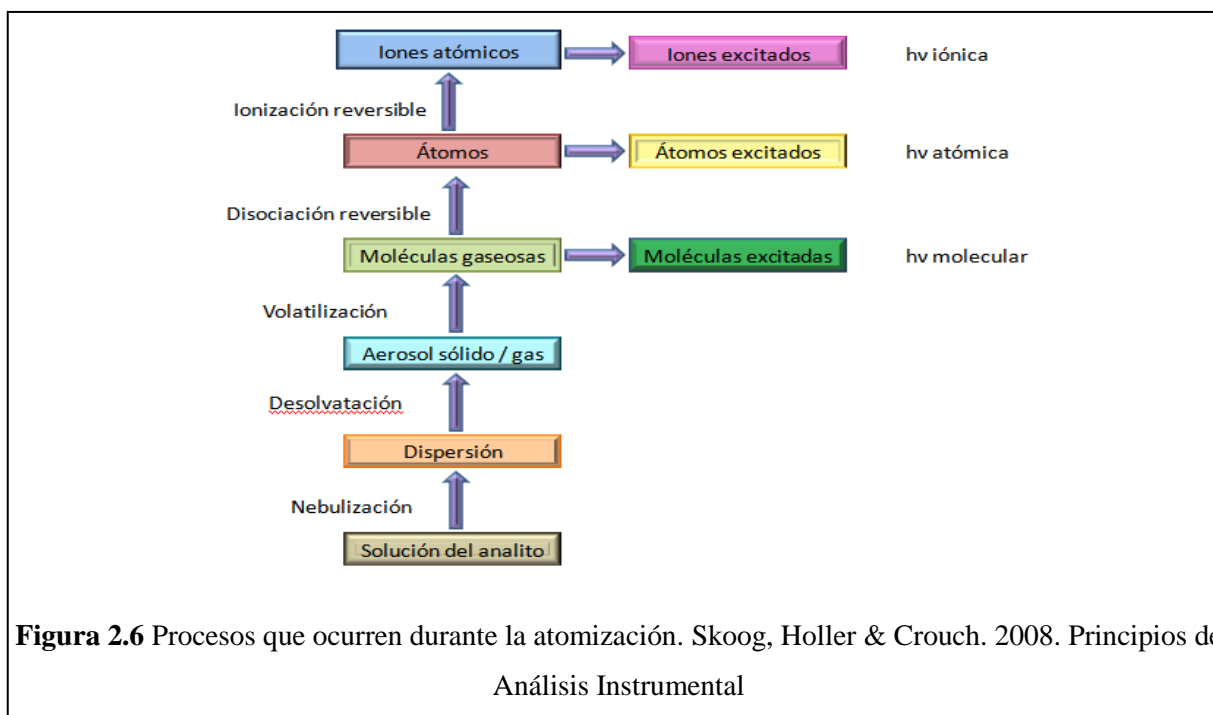
- Formación de compuestos de baja volatilidad
- Equilibrios de ionización
- Equilibrios de disociación

2.2.7.4 Técnicas analíticas de absorción atómica

- Preparación de la muestra
- Introducción de la muestra mediante inyección de flujo
- Solventes orgánicos
- Curvas de calibración
- Métodos de adición de estándar

2.2.7.5 Absorción Atómica por Atomización de Llama

En esta fase la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo oxidante, mezclado con el gas combustible, y se transporta a una llama donde se produce la atomización. El primer paso es la desolvatación (Figura 2.6) en el que se vapora el solvente hasta producir un aerosol molecular sólido finalmente dividido. Luego, la disociación de la mayor parte de estas moléculas produce un gas atómico, algunos de los átomos del gas se ionizan para formar cationes y electrones, y una parte de moléculas, átomos e iones se excitan por el calor de la llama para producir espectros de emisión atómicos, iónicos y moleculares.



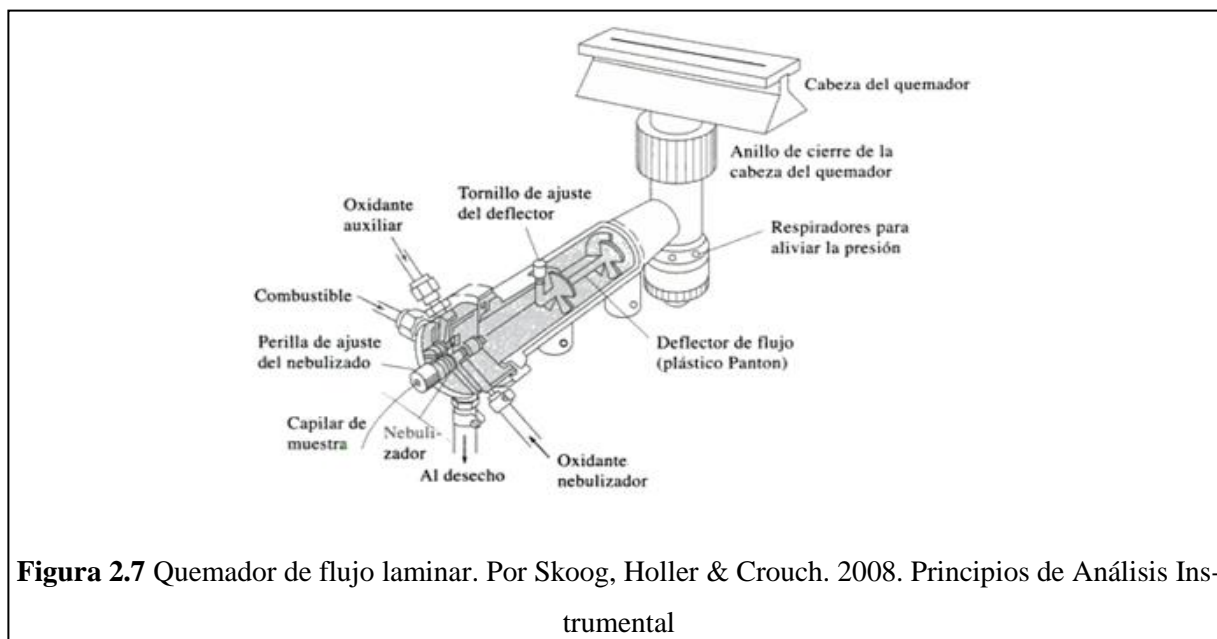
En la Tabla 2.3 se muestra un listado de combustibles y oxidantes comunes en la espectroscopia de llama y el intervalo aproximado de temperaturas que se logran con estas mezclas; cuando el aire es oxidante, es decir temperaturas de 1700 a 2400 °C, se atomizan muestras que se descomponen con facilidad, por tanto, se debe usar oxígeno u óxido nitroso como oxidante para muestras refractarias (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

Tabla 2.3 Propiedades de la llama

Combustible	Oxidante	Temperatura °C	Velocidad de combustión máxima cm/s
Gas natural	Aire	1700 – 1900	39 – 43
Gas natural	Oxígeno	2700 – 2800	370 – 390
Hidrógeno	Aire	2000 – 2100	300 – 440
Hidrógeno	Oxígeno	2550 – 2700	900 – 1400
Acetileno	Aire	2100 – 2400	158 – 266
Acetileno	Oxígeno	3050 – 3150	1100 – 2480
Acetileno	Nitroso	2600 – 2800	285

Nota: Por Skoog, Holler & Crouch. 2008. Principios de Análisis Instrumental

En el Figura 2.7 se indica el quemador de flujo laminar que es utilizado con un nebulizador de tubo concéntrico. El aerosol que se forma por el flujo de oxidante, es mezclado con combustible (proporciona llama de 5 a 10 cm de alto) y pasa por los deflectores que eliminan las gotas que no sean muy finas. La llama estable y larga que se forma incrementa la sensibilidad y reproducibilidad en la espectrometría de absorción atómica.



Cuando se vaya a identificar metales que forman óxidos estables, la llama debe tener un exceso de combustible, por esta razón el combustible y el oxidante siempre se deben colocar en cantidades estequiométricas.

Una reacción química llevada a cabo a temperatura ambiente provoca la vaporización del analito ya sea en forma de molécula o en estado atómico. Cuando el analito es vaporizado desde la muestra en forma de molécula "concretamente un hidruro", se habla de la Técnica de Absorción Atómica con Generación de Hidruros (HGAAS). Si el analito es vaporizado en forma atómica, se habla de Espectrometría de Absorción Atómica de Vapor Frío (CVAAS).

2.2.7.6 Absorción Atómica por Atomización de Generador de Hidruros

Esta técnica permite cuantificar elementos que forman hidruros covalentes volátiles como As, Se, Te, Bi y Pb (Gallarta, Sanz, & Galbán, 1992) o directamente generan vapor como mercurio. Esta técnica es 5 o 10 veces más sensible comparada con el horno de grafito, porque se puede aislar el elemento o el hidruro del elemento de la sustancia que acompañan la muestra, por ende no tendrán interferencias por efecto de la matriz.

Este procedimiento incrementa los límites de detección para los elementos descritos anteriormente de 10 a 100. Debido a que varias de estas especies son muy tóxicas, es muy importante determinarlas en niveles de concentración bajos. Esta toxicidad dicta también que los gases de la atomización deben ser eliminados de modo seguro y eficiente.

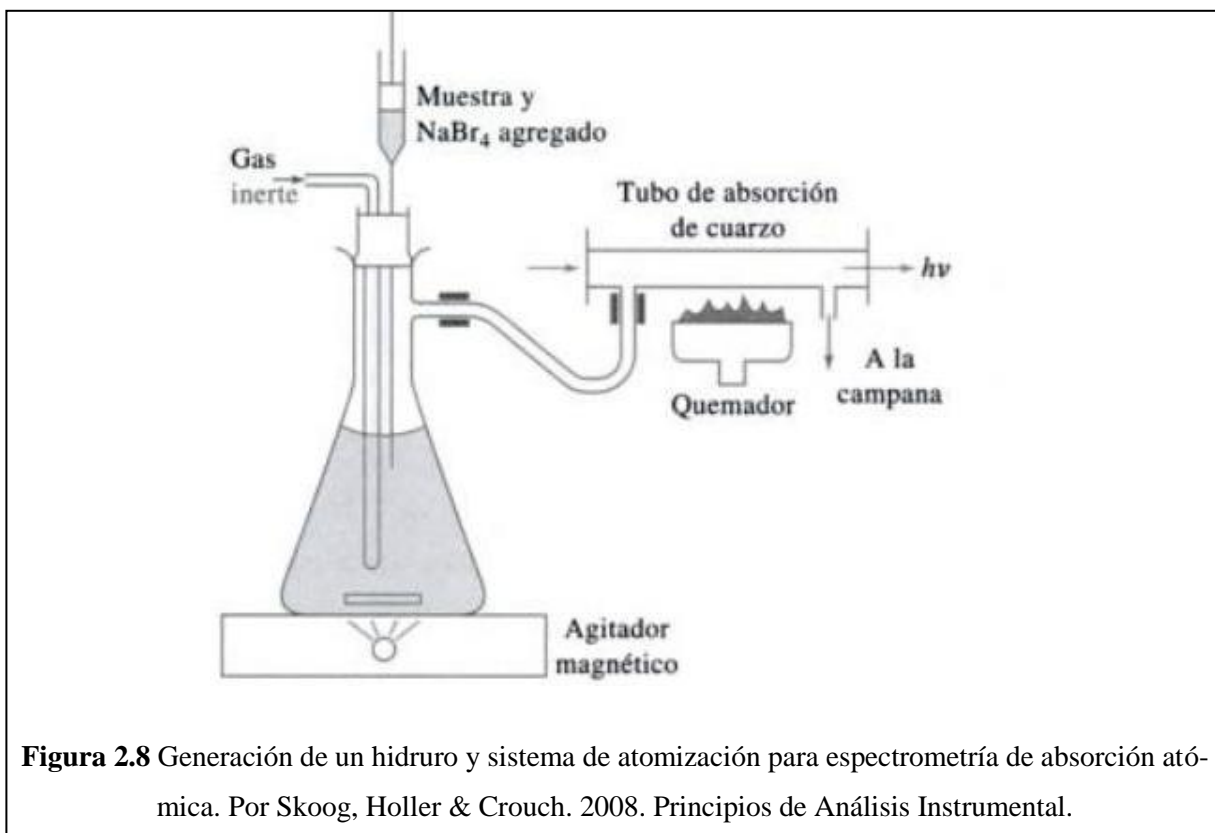
En absorción atómica por generación de hidruros la máxima sensibilidad se obtiene cuando el elemento analito está en un estado de oxidación particular, por esta razón la muestra, los estándares y el blanco deben ser tratados previamente de tal manera de llevar todo el analito al estado de oxidación apropiado.

Existen dos métodos para formar un hidruro:

- El método del borohidruro de sodio (NaBH_4), que implica la reacción del elemento analito, en una solución ácida, con el NaBH_4 1% para formar hidruros gaseosos del elemento en estudio.
- El método del cloruro de estaño II, SnCl_2 , en el cual se agrega $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a la muestra. La solución obtenida reacciona con el SnCl_2 que está en medio ácido para formar el hidruro gaseoso del elemento de interés.

El hidruro volátil formado (ejemplo, arsina AsH_3), se barre hacia la cámara de atomización mediante un gas inerte (Figura 2.8). La cámara es por lo regular un tubo de sílice calentado a cientos de grados en un horno de tubo o en una flama donde tiene lugar a la formación de átomos de analito. La concentración de analito se mide entonces por absorción o emisión atómica. La señal tiene una forma de pico similar a la que se obtiene con la atomización electrotrémica (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

Esta técnica está restringida para elementos que se reduzcan al estado elemental en condiciones apropiadas; a la vez no tiene interferencias por señal de fondo, pues el analito se aísla de la matriz por volatilización.

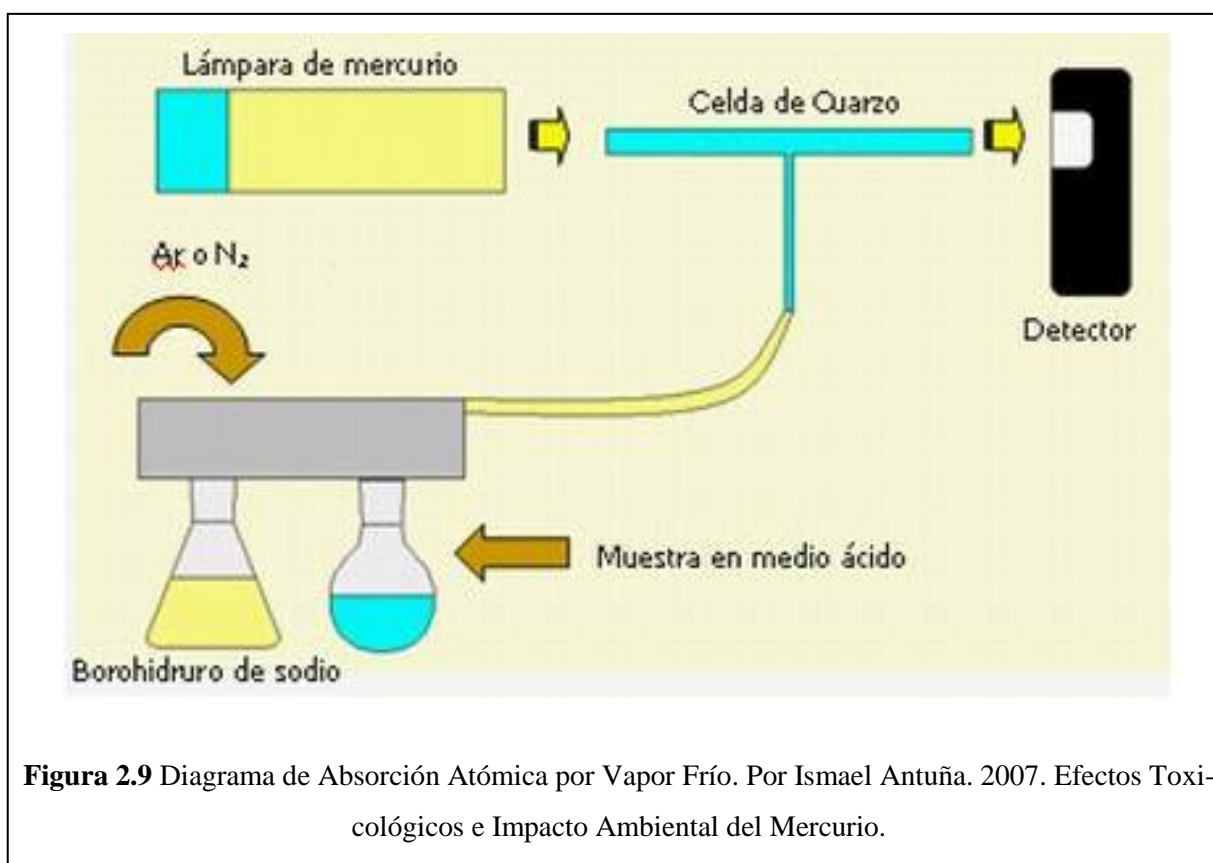


El éxito de estas técnicas es que separa efectivamente el elemento analito de su matriz química, eliminando así el efecto de interferencias de matriz en el proceso de atomización y disminuyendo la absorción de fondo y proporciona un medio más eficiente de atomización para estos elementos que la absorción atómica convencional.

2.2.7.7 Absorción Atómica por Atomización de vapor frío

Este método se aplica para determinar mercurio ya que es el único metal que tiene una presión de vapor considerable a temperatura ambiente. En este método el mercurio se convierte en mercurio +2 mediante tratamiento de las muestras con una mezcla oxidante de ácido nítrico y sulfúrico, seguida por la reducción de mercurio +2 a metal con SnCl_2 .

El mercurio (0) es barrido hacia un tubo de absorción de paso largo al burbujear una corriente de gas inerte (Figura 2.9) por la mezcla de reacción. La determinación concluye cuando se mide la absorbancia a 253.7 nm, teniendo como resultado cantidades en intervalos que van entre ppm-ppb.



CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 Tipo de investigación

Este proyecto de investigación fue de tipo experimental, de campo y cuantitativo, ya que todos los datos fueron recolectados directamente en los alrededores de la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado, y con el conocimiento que se posee se pudieron obtener resultados de concentración para los distintos metales, el cual fue aprovechado en el Laboratorio de Química Ambiental.

3.2 Población y Muestra

3.2.1 Población

En este proyecto de investigación la población fue el musgo que crece entorno de la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado.

3.2.2 Muestra

La muestra corresponde al musgo recolectado durante la XV expedición Ecuatoriana a la Antártida en los meses de febrero y marzo de 2011. Las muestras se tomaron por triplicado. En la Tabla 3.1 se indican los lugares donde se tomaron las muestras de musgo y la cantidad recogida en peso húmedo, detallando en el Anexo B, Tabla 8.1 los pesos de inicio, es decir, muestra húmeda, y peso después de secado de la muestra.

En la Tabla 3.2 se especifican las características de los sitios de muestreo. La influencia que reciben por ausencia o presencia del hombre y si están cerca o lejos de la Estación.

Tabla 3.1 Sitios entorno a la Estación Científica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado donde se tomaron las muestras de musgo.

Lugar	Iniciales	Coordenadas UTM	Distancia desde la Estación (m)	Muestra húmeda (g)
Isla Torre	IT	21E 358677X 3077012Y	4234	306,267
Punta Figueroa	PF	21E 359283X 3073205Y	828	494,350
Frente al módulo de generadores	MG	21E 358524X 3072780Y	14	422,760
Tras el módulo de generadores	TR	21E 358565X 3072720Y	52	160,873
Frente al módulo de laboratorio	ML	21E 358617X 3072849Y	25	610,721

Tabla 3.2 Sitios donde se tomaron las muestras de musgo especificando si se encuentran cerca, medio o lejos de la estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado.

INFLUENCIA DIRECTA			INFLUENCIA INDIRECTA	
Presencia del hombre			Ausencia del hombre	
Cerca			Medio	Lejos
DG	ML	TR	PF	IT

3.3 Diseño Experimental

3.3.1 Diseño Metodológico

3.3.1.1 VARIABLES

Independiente: Lugar, sitio de toma de muestras de musgo.

Dependiente: Concentración de metales en el musgo (Hg, Cd, Pb, As, Cr).

3.3.2 Diseño Estadístico

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) y la prueba de significancia de Duncan al 95 y 99% para cada metal en los diferentes sitios. Los análisis se realizaron por triplicado (Tabla 3.3). Para los respectivos cálculos, en lo que se refiere a ANOVA se utilizó el programa Microsoft Office Excel 2007, haciendo uso de la herramienta "Base de datos" y para la prueba de Duncan se realizó manualmente.

Tabla 3.3 Ejemplo de recopilación de datos para Hg.

Hg	<i>MG</i>	<i>ML</i>	<i>TR</i>	<i>PF</i>	<i>IT</i>
R_1					
R_2					
R_3					
Σ					
\bar{X}					
S					

Nota: Se procedió de la misma manera para As, Cd, Pb y Cr. Donde R_1 , R_2 , R_3 son las réplicas y S la desviación estándar

3.4 Materiales y Métodos

3.4.1 Equipos y Aparatos

- **Refrigerador marca Indurama:** modelo RI-280, capacidad total 12 pies con sistema no-frost.
- **Tamizador:** marca VEB, MetallwebereiNeustadt, malla de 315 y 630 μm de luz.
- **Balanza analítica:** Mettler Toledo, modelo AL204, apreciación ± 0.1 mg, rango de pesaje; máximo 210.0 g, mínimo 0.01 g (ver Anexo 7.7).
- **Digestor de Microondas:** Berghof, modelo SpeedwadeFour, desviación de temperatura mínimo -1°C , máximo $\pm 10^\circ\text{C}$ (ver Anexos 7.10 - 7.11).
- **Espectrofotómetro de Absorción atómica:** marca Perkin Elmer, modelo Analyst 100 (ver Anexo 7.12).
- **Equipo de seguridad personal:** Mascarilla con filtro, guantes de calor, guantes de caucho, gafas de seguridad, mandil.

3.4.2 Reactivos

- **Peróxido de hidrógeno 30%:** para análisis.
- **Ácido nítrico¹² 65%:** para análisis.
- **Agua destilada:** obtenida de Laboratorio OSP de la Facultad de Ciencias Químicas.
- **Gases:** acetileno, aire, óxido nitroso

3.4.3 Muestra

- La muestra corresponde al musgo que crece alrededor de la Estación Pedro Vicente Maldonado recolectada durante la XV expedición ecuatoriana a la Antártida en los meses de febrero y marzo de 2011.

3.4.4 Métodos

XV Expedición Ecuatoriana a la Antártida, febrero-marzo 2011:

3.4.4.1 Muestreo

Durante la XV expedición Ecuatoriana a la Antártida, tercera etapa (febrero-marzo 2011), se establecieron cinco puntos de muestreo, que corresponden al área de influencia directa e indirecta de la Estación Antártica Pedro Vicente Maldonado. Los sitios fueron georeferenciados para toma de muestras futuras.

3.4.4.2 Recolección de muestras

Se recolectaron muestras de musgo frente del módulo de laboratorio (Anexo A.1), frente al módulo de generadores (Anexo A.2), tras el módulo de generadores (Anexo A.3), en la Isla Torre (Anexo A.4) y Punta Figueroa (Anexo A.5). En cada uno de los lugares anteriormente descritos se tomaron tres réplicas con una pala pequeña (Anexo A.6) y se guardaron en bolsas Ziploc (Anexo A.7) para trasportarlas hasta la Estación.

¹² El HNO_3 es un oxidante fuerte por tanto oxida la materia orgánica a compuestos oxidados como CO_2 , nitritos y nitratos.

3.4.4.3 Secado de muestras

Las muestras se secaron en una estufa a 80°C durante 5 horas. Después de este tiempo se almacenaron en fundas Ziploc y se guardaron en refrigeración.

3.4.4.4 Transportación

Las muestras de musgo secas fueron transportadas al laboratorio de Química Ambiental en Quito en un cooler con gel frío y en el laboratorio se guardaron en refrigeración hasta su respectiva extracción y análisis.

Facultad de Ciencias Químicas:

3.4.4.5 Separación

Debido a que el musgo se encuentra con tierra se procedió a separarlo utilizando tamices de 630 y 315 µm, en el primero quedó retenido el musgo y la tierra pasó al segundo tamiz. Para los análisis se utilizó el musgo y se guardó, para estudios posteriores en caso de ser necesario, el suelo.

3.4.4.6 Digestión

El procedimiento de digestión del musgo se realizó de acuerdo a la técnica *Microwave digestion of herbs*¹³, descrita en la base de datos del equipo microondas (ver Anexos A.10 - A.11): Pesar 500 mg de la muestra de musgo en el recipiente de digestión, añadir 6 ml de ácido nítrico al 65% y 2 ml de peróxido de hidrógeno al 30%. Agitar la mezcla con cuidado con una varilla de vidrio. Esperar por lo menos veinte minutos, antes de cerrar el frasco y digerir (Berghof, 2004).

Las condiciones utilizadas para la digestión fueron: 170°C, presión 80 bar, tiempo de digestión 15 minutos, rampa 45 minutos, máxima potencia que se aplicó 90%, tiempo total de ejecución 60 minutos. Para evitar la formación de espuma y salpicaduras después de la digestión hay que esperar que los vasos estén completamente fríos para abrirlos.

¹³ A la técnica se la modificó duplicando las cantidades descritas para la muestra de musgo, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno.

3.4.4.7 Tratamiento de muestra

Después de la digestión del musgo, se filtró con papel filtro cuantitativo los residuos sólidos (Anexo A.8). Para el análisis se utilizó el filtrado que se aforó a 25 ml con agua para la respectiva cuantificación de metales por absorción atómica (Anexo A.8, A.9).

3.4.4.8 Cuantificación de metales

Se realizó la cuantificación de metales por espectrofotometría de absorción atómica (Anexos A.12, A.13 y Tabla 3.4) siguiendo las técnicas validadas de la EPA en el Laboratorio de Ambiental del OSP, que es un laboratorio acreditado en más de 300 parámetros.

Tabla 3.4 Cuantificación de metales por Absorción Atómica

Metal	Códigos EPA	Técnica	Gas
As	7061	Generación de hidruros	Argón, aire
Hg	7471 ^a	Generación de hidruros	Argón, método de vapor frío, aire
Cd	7130	Llama	Aire comprimido, acetileno
Cr	7190	Llama	Aire comprimido, acetileno
Pb	7420	Llama	Aire comprimido, acetileno

Nota: Adaptado de Skoog, Holler & Crouch. 2008. Principios de Análisis Instrumental.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis de musgo

La especie vegetal encontrada en todos los lugares donde se recolectaron las muestras (Anexo A.6) fue *Saniona Uncinata* (Hedw). El reconocimiento de la especie lo realizó el Dr. Antonio Batista Pereira (Putzke & Batista, 2001), investigador de la Universidad Federal do Pampa en Brasil y especialista en el estudio de las comunidades vegetales en las zonas de deshielo en la Antártida.

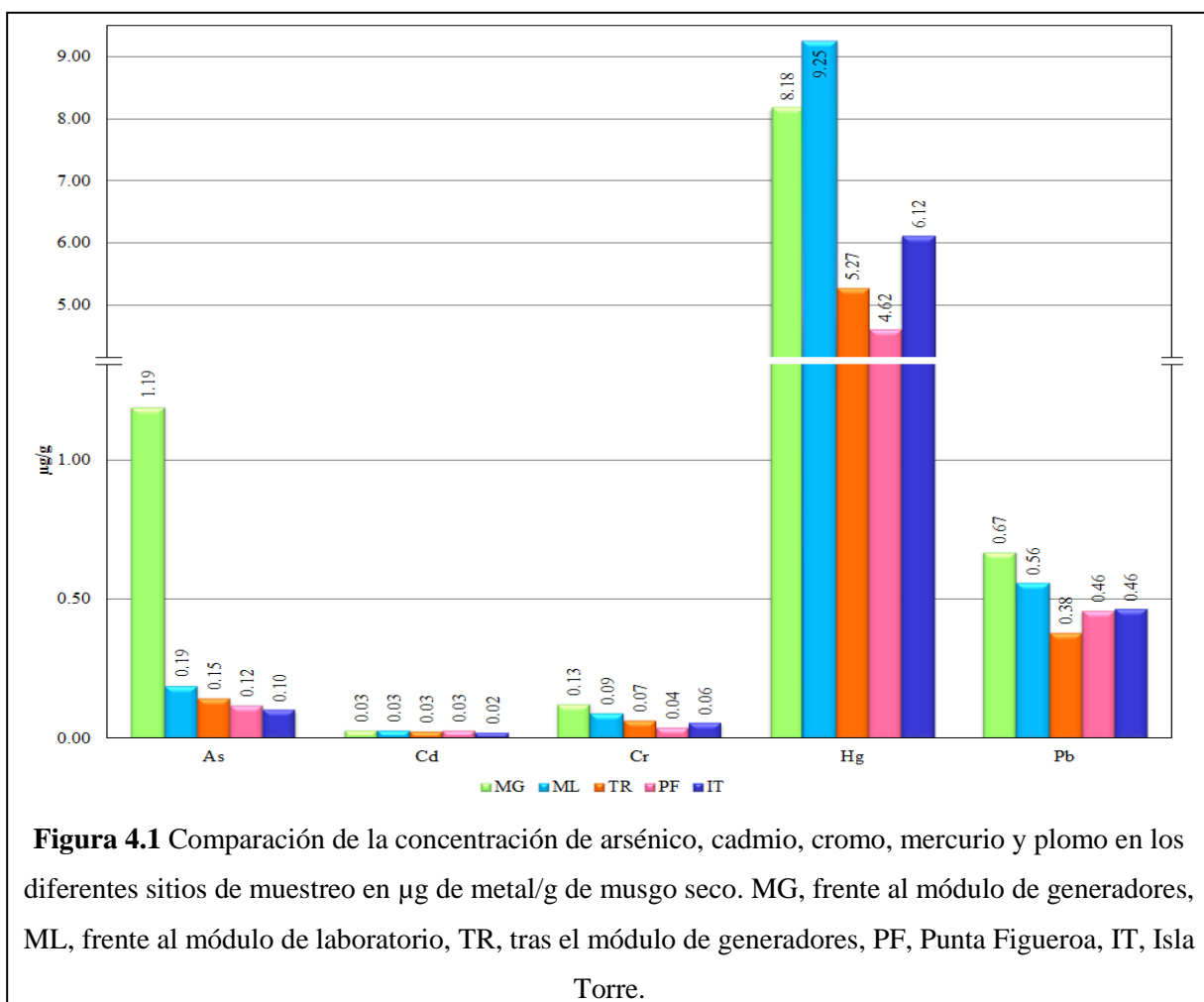
Se realizó la recolección del musgo húmedo en la Antártida, y luego del proceso de secado (Tabla 4.1) se determinó que la mayor cantidad de muestra corresponde a suelo y no a musgo. Para el análisis se utilizó el musgo recolectado en el tamiz de 630 μm de luz.

Tabla 4.1 Porcentaje de humedad de muestras de musgo en los diferentes sitios de muestreo

Lugar de muestreo	Número de réplica	% humedad
PF	R ₁	80,04
	R ₂	81,68
	R ₃	80,73
ML	R ₁	64,00
	R ₂	67,06
	R ₃	63,61
IT	R ₁	37,54
	R ₂	37,63
	R ₃	37,25
MG	R ₁	35,82
	R ₂	72,67
	R ₃	64,12
TR	R ₁	62,43
	R ₂	61,13
	R ₃	53,72

El metal que se encuentra en mayor cantidad en todos los sitios de muestreo es el mercurio (Figura 4.1), siendo ML el lugar con mayor concentración. Las actividades que realiza el hombre como proce-

sos de incineración, combustión de derivados de petróleo, residuos de pinturas, desechos de la planta generadora de energía eléctrica y el arrastre de este metal a través del aire y agua hace que el mercurio esté en cantidades mayores a los otros metales. El Hg forma compuestos volátiles, como el dimetilmercurio, que escapa al ambiente por acción de bacterias anaerobias en los sedimentos y que puede bioacumularse (Manahan, 2007). El Cd y Cr son los metales que se encuentran en menor concentración en todos los sitios de muestreo.



4.2 Arsénico

Se realizó el análisis de varianza de la concentración de arsénico presente en el musgo en los diferentes sitios de muestreo (Tabla 4.2), se observó que existe diferencia significativa entre los datos, es decir, se acepta la hipótesis alternativa ya que el valor de F calculado es mucho mayor al valor F tabulado, por lo que se concluye que las concentraciones son diferentes en los sitios de muestreo MG, ML, TR, PF

e IT, lo que obligó a realizar la prueba de rango múltiple Duncan para saber en qué sitios la concentración de arsénico fue igual.

Hipótesis nula: La concentración de arsénico es igual en todos los sitios de muestreo.

Hipótesis alternativa: La concentración de arsénico es diferente en los sitios de muestreo

Tabla 4.2 Análisis de varianza para la concentración de arsénico presente en el musgo

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	2,670	4	0,667	19,351*	0,000	3,478
Dentro de los grupos	0,345	10	0,034			
Total	3,015	14				

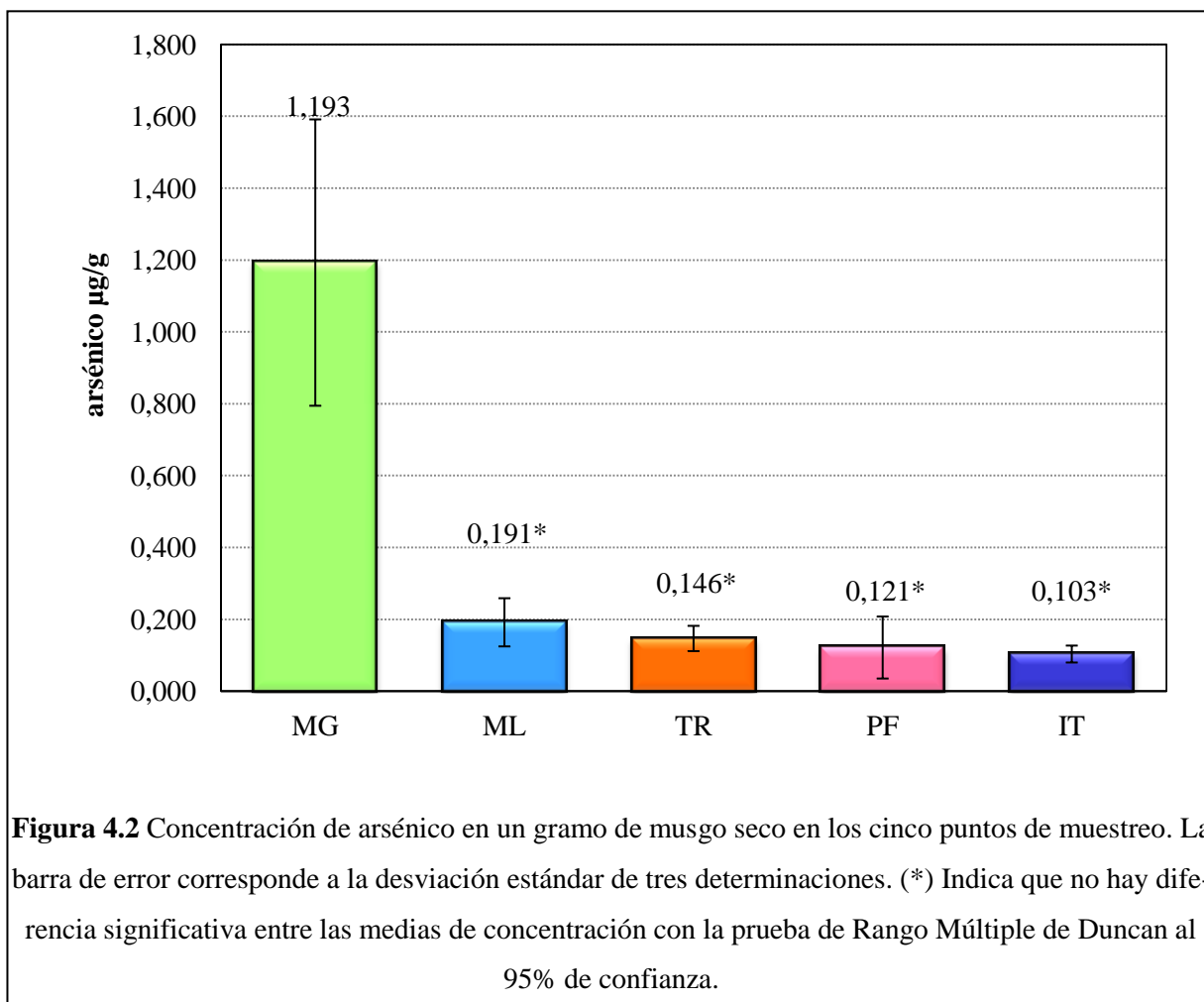
Nota: *Representa que el valor es significativo al 5%

La prueba de rango múltiple de Duncan al 95% de confianza (Tabla 4.3) para el arsénico, indicó que la concentración en MG es distinta la de los cuatro lugares restantes ya que está en mayor concentración (figura 4.2). El As al igual que el Hg puede convertirse por las bacterias en derivados metílicos más móviles (Manahan, 2007). El lugar que tiene menos concentración de este elemento es IT, esto queda claro ya que no existe actividad humana en el lugar.

Tabla 4.3 Prueba de rango múltiple Duncan al 95% de confianza para concentración de arsénico

Lugar	X	Duncan			
MG	1,193				
ML	0,191	A			
TR	0,146	A	B		
PF	0,121	A	B	C	
IT	0,103	A	B	C	

La concentración de arsénico es diez veces mayor en MG (Figura 4.2) que en los otros sitios. Frente al módulo de laboratorio, tras el módulo de generadores, Punta Figueroa e Isla Torre, tienen concentraciones similares entre sí y menores que MG.



4.3 Cadmio

Una vez realizado el análisis de varianza de la concentración de cadmio presente en el musgo de los diferentes sitios de muestreo (Tabla 4.4), se observó que existe diferencia significativa, es decir, que se acepta la hipótesis alternativa ya que el valor de F calculado es mayor al valor de F tabulado, por lo que se concluye que las concentraciones son diferentes en MG, ML, TR, PF e IT, lo que obligó a realizar la prueba de rango múltiple Duncan para saber en qué sitio la concentración de cadmio es igual y en cual es distinta.

Hipótesis nula: La concentración de cadmio es igual en todos los sitios de muestreo.

Hipótesis alternativa: La concentración de cadmio es diferente en los sitios de muestreo.

Tabla 4.4 Análisis de varianza para la concentración de cadmio presente en el musgo

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1,65E-06	4	4,13E-07	6,1825*	0,0090	3,4780
Dentro de los grupos	6,68E-07	10	6,68E-08			
Total	2,32E-06	14				

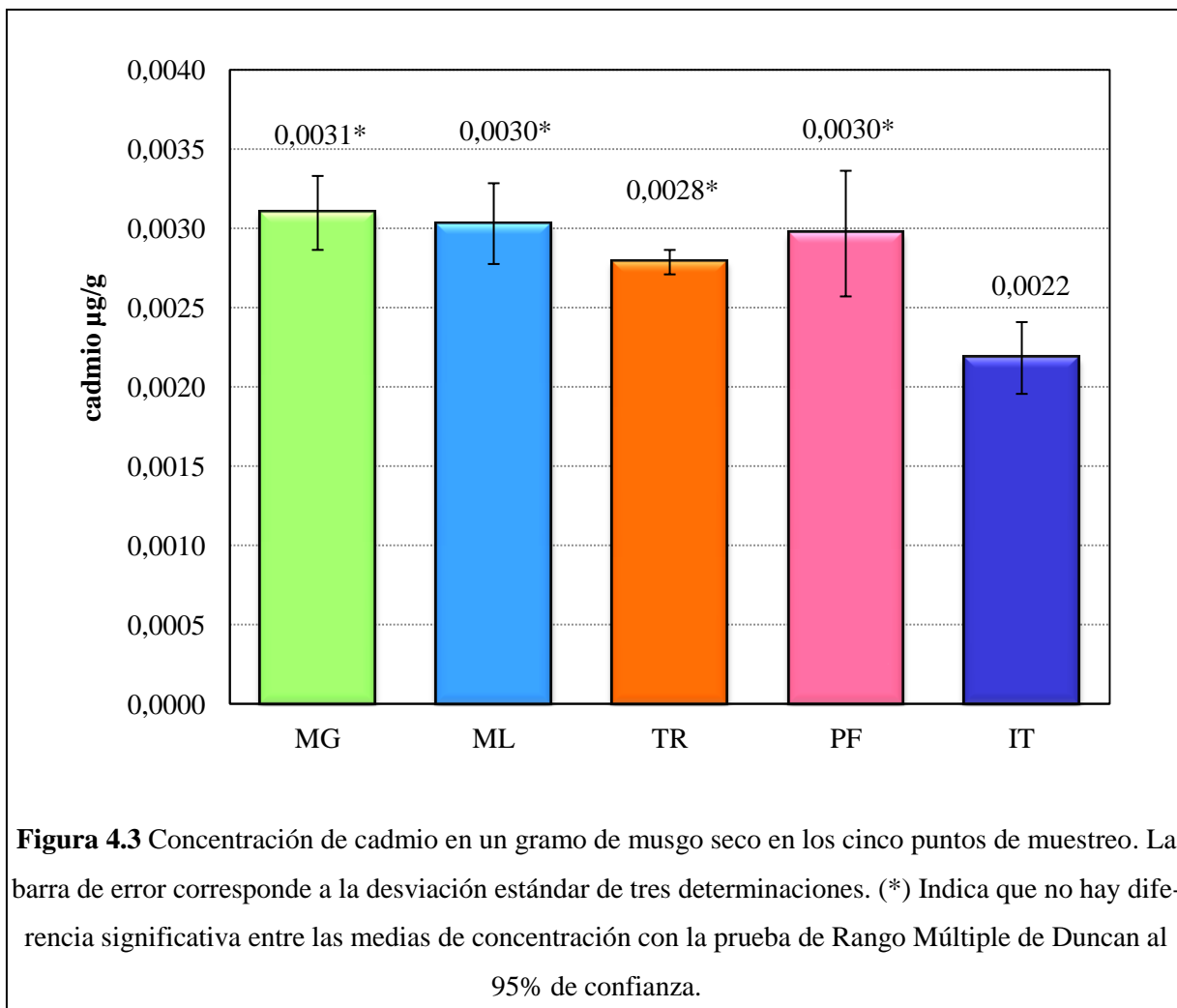
Nota: *Representa valor significativo al 5%

La prueba de rango múltiple Duncan al 95% de confianza (Tabla 4.5) para el cadmio, indicó que la concentración de este metal en MG, ML PF y TR son iguales, a diferencia de IT que es el lugar que tiene menos concentración y difiere de las otras (Figura 4.3); por ende se aceptó la hipótesis alternativa.

Tabla 4.5 Prueba de rango múltiple Duncan al 95% de confianza para concentración de cadmio

Lugar	X	Duncan			
MG	0,0031	A			
ML	0,0030	A	B		
PF	0,0030	A	B	C	
TR	0,0028	A	B	C	
IT	0,0022				

La concentración de cadmio en IT puede deberse a la contaminación atmosférica, es decir, al arrastre del metal a esta zona.



4.4 Cromo

De acuerdo al análisis de varianza realizado para el cromo (Tabla 4.6), se encontró que el valor de F calculado es mayor al valor F tabulado, lo que indicó que MG, ML, TR, PF e IT presentan diferencia significativa, es decir, que se acepta la hipótesis alternativa; por esta razón se realizó la prueba de rango múltiple Duncan para saber en qué sitio la concentración de cromo fue igual y en cual fue distinta.

Hipótesis nula: La concentración de cromo es igual en todos los sitios de muestreo.

Hipótesis alternativa: La concentración de cromo es diferente en los sitios de muestreo.

Tabla 4.6 Análisis de varianza para la concentración de cromo presente en el musgo

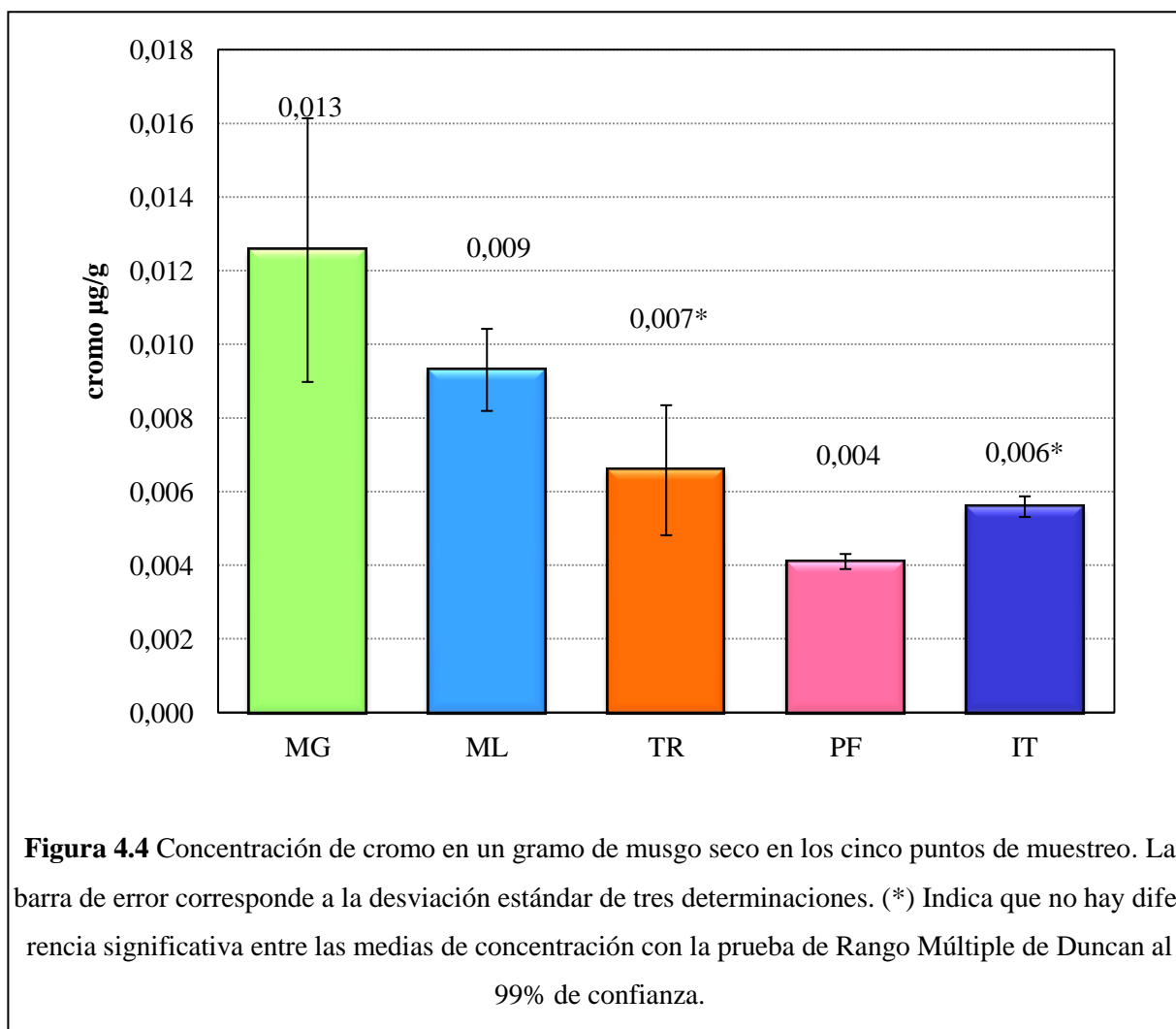
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1,34E-04	4	3,36E-05	9,714*	0,002	3,478
Dentro de los grupos	3,46E-05	10	3,46E-06			
Total	1,69E-04	14				

Nota: *Representa valor significativo al 5%

La prueba de rango múltiple Duncan al 99% (Tabla 4.7) para cromo, indicó que MG tienen la mayor concentración y difiere de TR, IT y PF que tienen concentraciones similares y menores, por lo que se aceptó la hipótesis alternativa. La concentración de Cr en MG y ML son estadísticamente similares (Figura 4.4). IT y PF son los lugares que contienen menor cantidad de cromo.

Tabla 4.7 Prueba de rango múltiple Duncan al 99% de confianza para concentración de cromo

Lugar	X	Duncan			
MG	0,013	A			
ML	0,009	A	B		
TR	0,007		B	C	
IT	0,006		B	C	D
PF	0,004		B	C	D



4.5 Mercurio

De acuerdo al análisis de varianza realizado para el mercurio (Tabla 4.8), se mostró que el valor de F calculado es mayor al valor F tabulado, lo que indicó que MG, ML, TR, PF e IT presentan diferencia significativa, es decir, que se acepta la hipótesis alternativa; por esta razón se realizó la prueba de rango múltiple Duncan para saber en qué sitio la concentración de mercurio es igual y en cual es distinta.

Hipótesis nula: La concentración de mercurio es igual en todos los sitios de muestreo.

Hipótesis alternativa: La concentración de mercurio es diferente en los sitios de muestreo.

Tabla 4.8 Análisis de varianza para la concentración de mercurio presente en musgo

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	46,224	4	11,556	5,104*	0,017	3,478
Dentro de los grupos	22,640	10	2,264			
Total	68,864523	14				

Nota: *Representa valor significativo al 95%

La prueba de rango múltiple de Duncan al 99% de confianza para mercurio (Tabla 4.9), indicó que ML tiene la mayor concentración de metal pero similar, estadísticamente, a MG e IT. MG, IT, TR y PF tienen concentraciones similares pero menores a ML por lo que se aceptó la hipótesis alternativa. TR y PF son los sitios con menor concentración de mercurio (Figura 4.5). Cabe recalcar que PF es un sitio alejado de la Estación y presenta la concentración más baja.

Tabla 4.9 Prueba de rango múltiple de Duncan 99% de confianza para concentración de mercurio

Lugar	X	Duncan			
ML	9,25	A			
MG	8,18	A	B		
IT	6,12	A	B	C	
TR	5,27		B	C	D
PF	4,62		B	C	D

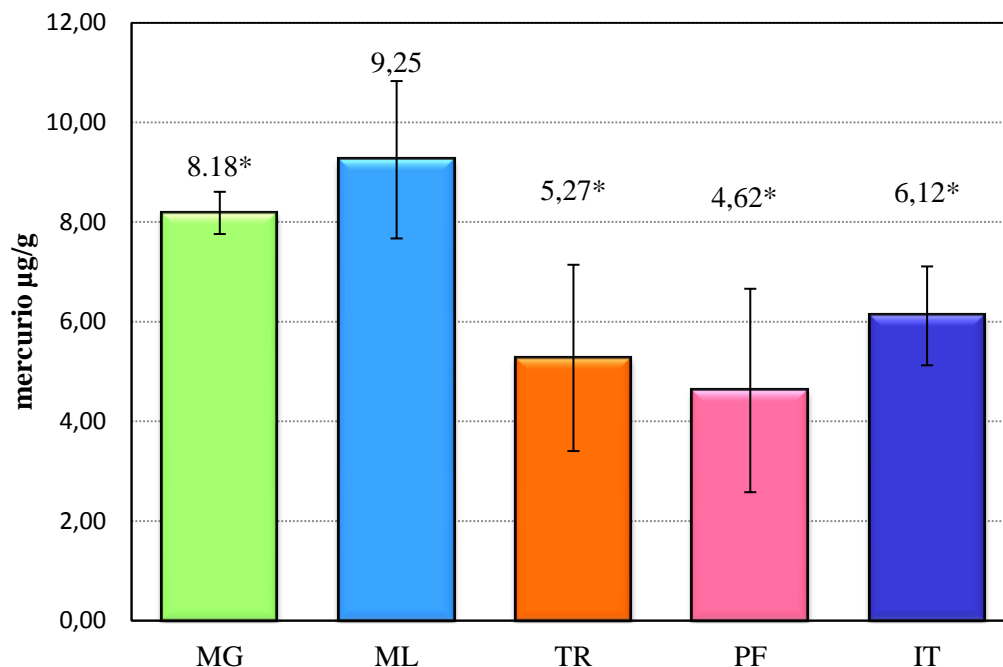


Figura 4.5 Concentración de mercurio en un gramo de musgo seco en los cinco puntos de muestreo. La barra de error corresponde a la desviación estándar de tres determinaciones. (*) Indica que no hay diferencia significativa entre las medias de concentración con la prueba de Rango Múltiple de Duncan al 99% de confianza.

4.6 Plomo

Una vez realizado el análisis de varianza para plomo (Tabla 4.10), se aceptó la hipótesis alternativa ya que el valor de F calculado es mayor al valor de F tabulado, lo que indicó que MG, ML, TR, PF e IT presentan diferencia significativa, es decir, que son iguales entre sí. Por esta razón se realizó la prueba de rango múltiple para saber en qué sitio la concentración es igual y en qué sitio la concentración es distinta.

Hipótesis nula: La concentración de plomo es igual en todos los sitios de muestreo.

Hipótesis alternativa: La concentración de plomo es diferente en los sitios de muestreo.

Tabla 4.10 Análisis de varianza para la concentración de plomo presente en el musgo

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	1,46E-03	4	3,65E-04	7,458*	0,005	3,478
Dentro de los grupos	4,89E-04	10	4,89E-05			
Total	1,95E-03	14				

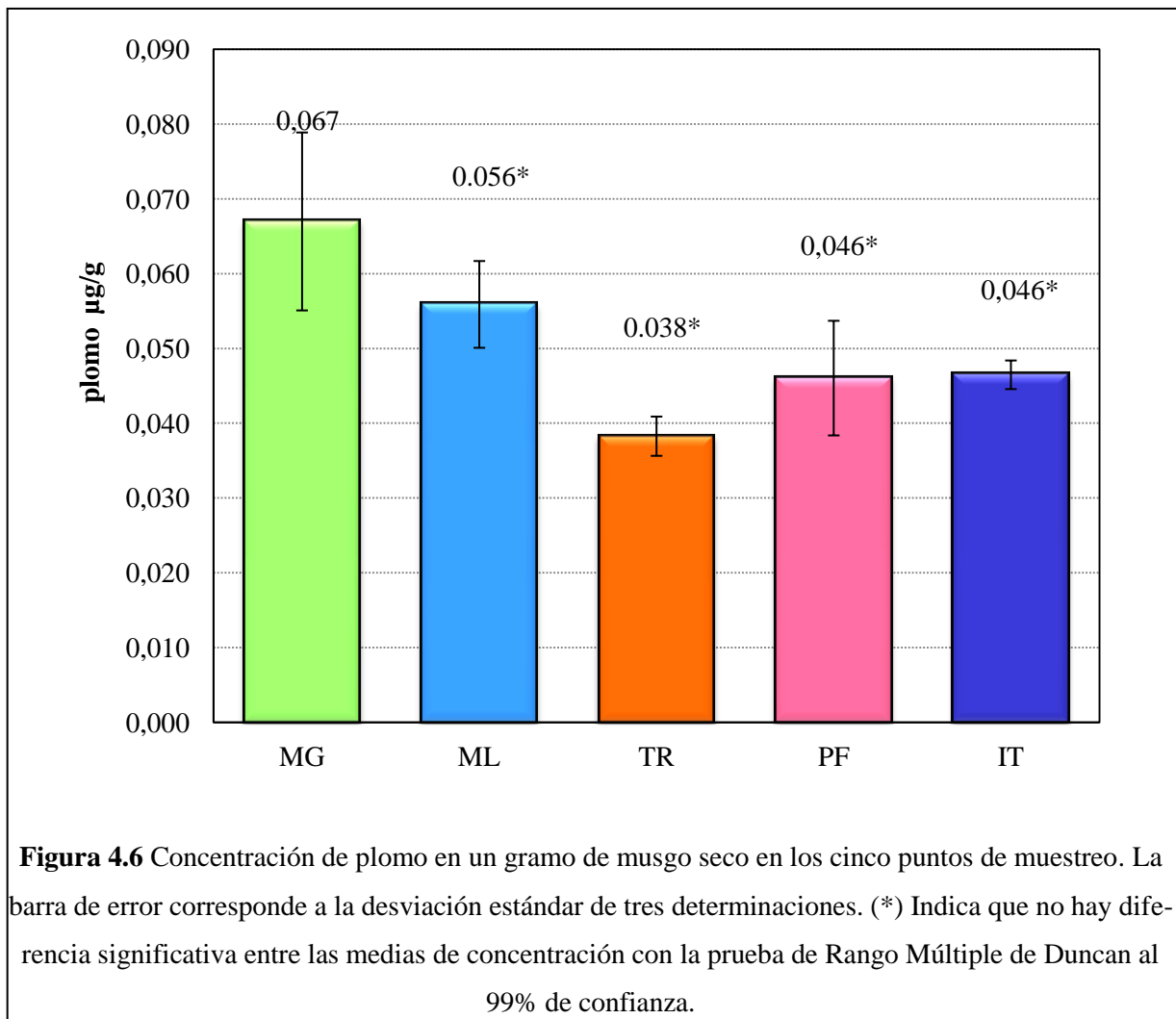
Nota: *Representa valor significativo al 5%

Una vez realizada la prueba de rango múltiple Duncan al 99% de confianza para el plomo (Tabla 4.11), se aceptó la hipótesis alternativa ya que MG tiene concentración distinta y mayor a los otros sitios de muestreo; IT, PF, TR tienen concentraciones de plomo similares. MG y ML mantienen concentraciones estadísticamente parecidas (Figura 4.6).

Tabla 4.11 Prueba de rango múltiple Duncan al 99% de confianza para concentración de plomo

Lugar	X	Duncan			
MG	0,067	A			
ML	0,056	A	B		
IT	0,046		B	C	
PF	0,046		B	C	D
TR	0,038		B	C	D

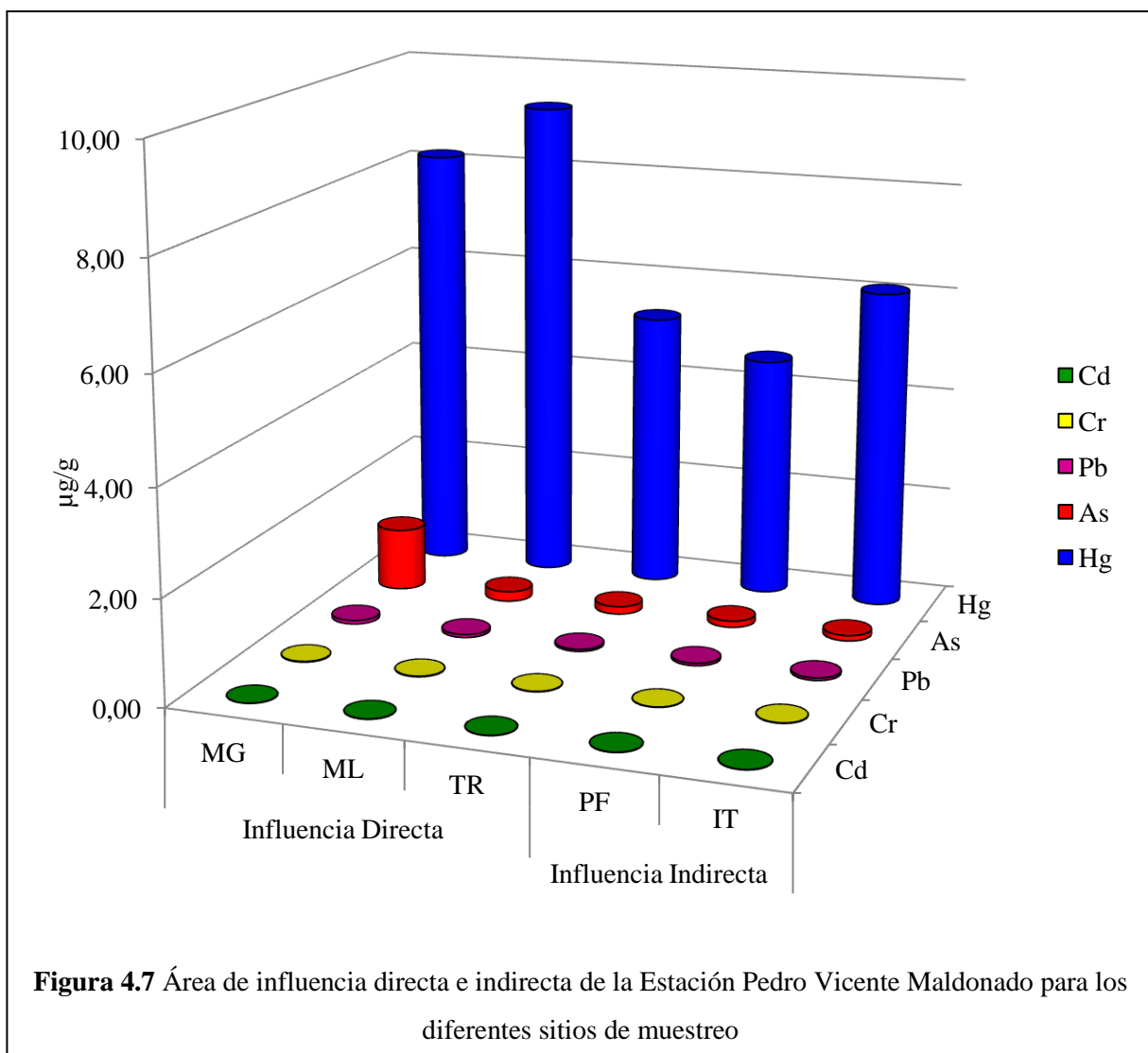
Del análisis estadístico de la concentración de los diferentes metales en cada sitio de muestreo se comprobó que el musgo es un excelente biomonitor ya que permitió diferenciar las áreas afectadas por la actividad humana.



4.7 Área de influencia de la Estación Pedro Vicente Maldonado

Se determinó que el arsénico, cadmio, cromo, plomo se encuentran en mayor concentración en el musgo recogido en MG que en el musgo recolectado de los otros sitios más distantes (Figura 4.7); mercurio se encontró en mayor concentración en los sitios MG y ML que, junto con TR, se los identificó como parte del área de influencia directa ya que se localizan cerca de la estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado.

A la vez, se consideró que PF e IT son áreas de influencia indirecta ya que son lugares donde no se realizan actividades humanas. Los datos confirmaron que en estos sectores es, en general, menor la concentración de metales, y su presencia puede deberse al arrastre de los metales desde otros sitios contaminados, como por ejemplo, las corrientes de agua que cruzan la Antártida.



4.8 Presencia y ausencia del hombre en la Antártida

Se determinó que MG, ML y TR son áreas influenciadas por el hombre (Figura 4.7) ya que se encuentran próximas a la Estación Pedro Vicente Maldonado. Allí se encontraron cantidades elevadas de arsénico y mercurio; PF e IT son áreas sin influencia del hombre pues se hallan distantes a la Estación y presentaron concentraciones bajas de arsénico y mercurio en comparación con los sitios donde existe presencia del hombre. La baja concentración de estos elementos en PF e IT puede deberse al arrastre por el aire o el agua desde otros lugares. Cadmio, cromo y plomo están en concentraciones bajas en todos los sitios muestreados. Pb y Cr son importantes en MG.

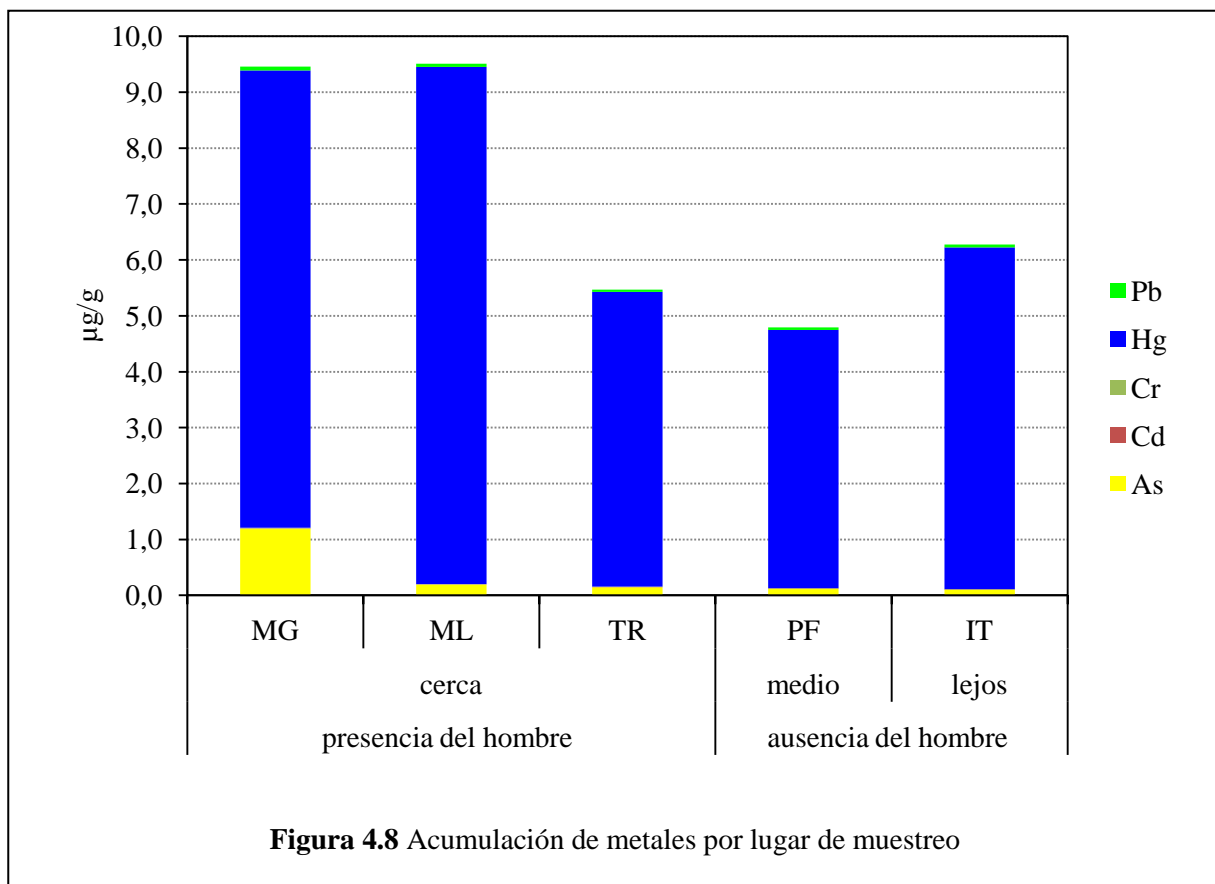
4.9 Acumulación de metales en función de la distancia a partir de la Estación Pedro Vicente Maldonado

Las actividades realizadas en la Estación, como quema de combustibles en la planta generadora de electricidad, utilización de pinturas anticorrosivas, manejo de material que contiene metales, generación de desechos, etc., hacen que MG, ML y TR, que son lugares cercanos a la estación Pedro Vicente Maldonado, sean sitios en donde hubo mayor contaminación por metales a diferencia de PF e IT que son lugares distantes de la estación y, con excepción de mercurio, los otros metales estuvieron en concentraciones bajas (Figura 4.8). Donde existe actividad humana la concentración de metales pesados va aumentando paulatinamente, por lo que a distancias cortas de la Estación Antártica Ecuatoriana la presencia de metales puede ser mayor.

Pudo determinarse que el metal que se encuentra en mayor concentración en todos los sitios de muestreo fue mercurio (Figura 4.8), esto puede deberse a labores en el sitio y/o al arrastre del contaminante a través del aire y agua que llegan a la Antártida. El mercurio que ingresa como contaminante en el agua es recogido por la materia particulada y depositado en los sedimentos, posteriormente, se transforma, por actividad microbiana, en metilmercurio, que es volátil, y puede ser tomado por el musgo.

El arsénico fue el segundo elemento que estuvo en concentración más elevada, en comparación con cadmio, cromo y plomo, esto se debe a que es un contaminante que se transporta por el aire y puede bioacumularse en los seres vivos igual que el mercurio.

Otras investigaciones relacionadas con la contaminación por metales en la Antártida (Bargagli R. , 2008), (Dos Santos, y otros, 2006), (Szefer, Szefer, Pempkowiak, Skwarzec, & Bojanowski, 1994) han determinado presencia de metales como arsénico, cadmio ($0,13-0,07\mu\text{g/g}$), mercurio (23.1 ng/g), plomo ($0,01-0,03\mu\text{g/g}$) y cromo (menor $0,03\text{ }\mu\text{g/g}$) en algas, musgos (especies distintas a las utilizadas en este proyecto), pingüinos y hielo; por lo que se concluye que la Antártida a pesar de ser un continente aislado, sufre contaminación ambiental ya sea por arrastre a través del aire o agua y/o por actividades en el sitio.



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Se confirmó que el musgo puede ser un excelente biomonitor para determinar metales pesados en la Antártida, lo que permitió diferenciar la contaminación en los distintos sitios de muestreo de la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado.

El arsénico se encontró en mayor cantidad en MG 1,193 $\mu\text{g/g}$, y los cuatro sitios de muestreo restantes, ML, TR, PF e IT, tuvieron concentraciones estadísticamente similares y menores, IT tuvo la concentración más baja de 0,103 $\mu\text{g/g}$.

La concentración de cadmio en IT fue 0,0022 $\mu\text{g/g}$, que fue la más baja en comparación con los otros lugares analizados. La concentración en los sitios restantes: MG, TR, PF y ML fueron estadísticamente parecidas y superiores a IT.

Existe mayor concentración de cromo en MG 0,013 $\mu\text{g/g}$ y fue estadísticamente similar a ML, en cambio, TR, PF e IT tuvieron concentraciones similares y PF tuvo la concentración más baja de 0,004 $\mu\text{g/g}$.

El mercurio estuvo la concentración más elevada en ML 9,25 $\mu\text{g/g}$, pero, estadísticamente similar a MG e IT. MG, IT, TR y PF tuvieron concentraciones similares pero menores a ML. PF fue el sitio con menor concentración de mercurio 4,62 $\mu\text{g/g}$.

Existen concentraciones estadísticamente similares de plomo en PF, IT y TR. MG y ML presentaron concentraciones estadísticamente similares y la concentración de plomo más alta se observó en MG con 0,067 $\mu\text{g/g}$.

Después de haber realizado el estudio cuantitativo se concluye que el metal que está en mayor cantidad alrededor de la Estación Antártica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado fue el mercurio y el lugar más contaminado por este metal fue ML con una concentración de 9.25 $\mu\text{g/g}$.

En el estudio se encontró que en las zonas de influencia directa la concentración de los metales fue mayor en comparación con las zonas de influencia indirecta. La zona de influencia directa y la zona de

influencia indirecta están directamente relacionadas con la presencia o ausencia del hombre, respectivamente. Es de gran importancia poder identificar las zonas de influencia directa e indirecta de la Estación Antártica Ecuatoriana para conocer el grado de afectación que genera y, llegado el caso, realizar los correctivos necesarios.

Pudo determinarse, gracias a esta investigación, que la distancia desde la Estación Antártica Pedro Vicente Maldonado es un factor que determina el grado de contaminación por metales. Ya que mientras más lejos se está de la Estación (PF e IT) menor fue la concentración de metales.

5.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda que en los próximos muestreos en la Antártida se recoja más cantidad de musgo en cada uno de los sitios, debido a que la mayor cantidad de la muestra recolectada fue tierra y no el musgo que se necesitaba para los respectivos análisis.

Para una determinación óptima en el equipo de absorción atómica, se recomienda que la muestra que fue aforada a 25 ml con agua luego de la digestión, se concentre o si fuera el caso se afore a un menor volumen y la alícuota que se tomó para leer en el equipo debe aforarse máximo a 5 mililitros en vez de 10 ml.

Se recomienda utilizar, para el análisis cuantitativo de plomo y cadmio, espectrometría de absorción atómica por horno de grafito, ya que se obtiene una mayor sensibilidad para estos metales.

Se recomienda que se realicen, de forma periódica, más estudios de contaminación por metales en la Antártida, utilizando, además de musgo, suelo y líquenes para tener una comprensión más amplia de la contaminación antropogénica.

Se recomienda tomar muestras de diferentes materiales, como pilas recargables, combustible, baterías viejas, pinturas anticorrosivas, aceite lubricante, etc. de los módulos de la Estación Pedro Vicente Maldonado, para analizarlos y determinar si la contaminación por metales encontrada en la Antártida es por actividad antropogénica.

BIBLIOGRAFÍA

- Alexander, P., Bahret, M. J., Chaves, J., Courts, G., & D'Alessio, N. (1992). *Biología*. New Jersey: Prentice Hall.
- Antuña, I. (2007). *Efectos Toxicológicos e Impacto Ambiental del Mercurio*. Retrieved 06 2013, from monografias.com: <http://www.monografias.com/trabajos53/impacto-ambiental-mercurio/impacto-ambiental-mercurio2.shtml>
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007). *Mercury*. Retrieved 01 25, 2013, from Encyclopedia of earth: <http://www.eoearth.org/article/Mercury?topic=74544>
- Baird, C. (2001). *Química Ambiental* (Segunda ed.). Barcelona: Reverté.
- Bargagli, R. (2008). Environmental contamination in Antarctic ecosystems. *Science of The Total Environment*, 400(1-3), 212-226.
- Bargagli, R., Brown, D., & Nelli, L. (1995). Metal biomonitoring with mosses: Procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution*, 89(2), 169-175.
- Bataller, R. (2004). *Toxicología clínica*. Valencia : Universitat de Valencia.
- Bautista, F. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados* (Vol. 1). México: Universidad Autónoma de Yucatán.
- Beckvar, N., Field, J., Salazar, S., & Hoff, R. (1996). Contaminants in aquatic habitats at Hazardous waste sites: mercury. In *NOAA Technical memorandum NOSS ORCA 100*. Washington: National Oceanic and Atmospheric Administration.
- Berghof. (2004). Application report microwave pressure digestion Speedwave four: Food, Pharma, Cosmetics, V 6.0. Alemania: Berghof Products.
- Bjerregaard, P., & Andersen, O. (2007). Ecotoxicology of Metals - Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (third ed., pp. 251-280). Amsterdam: Academy Press.
- Capó, M. (2002). Principios de ecotoxicología. In *Diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente* (pp. 128-139). Madrid: McGraw-Hill.
- Casas, J. M., Gea, F., Javaloyes, E., Martín, A., Pérez, J. Á., Triguero, I., & Vives, F. (2007). Educación Medioambiental. Alicante: Club universitario.
- Castillo, F., Roldán, M., Blasco, R., Huertas, M. J., Caballero, F., Moreno, C., & Martínez, M. (2005). *Biotechnología Ambiental*. Madrid: Tébar.
- Clescery. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales* (Décima Séptima ed.). Madrid: Díaz de Santos.

- Delgadillo, C., & Cárdenas, M. (1990). *Manual de briofitas. Cuaderno 8*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- DMA. (2008). *Normas Técnicas para la aplicación de la codificación del artículo V "De la Prevención y Control del medio ambiente" Resolución N° 0002-DMA-2008*. Quito: Dirección Metropolitana Ambiental.
- Dos Santos, I., Silva-Filho, E., Schaefer, C., Cella, S. M., Silva, C., Gomes, V., . . . Van Ngan, P. (2006). Baseline mercury and zinc concentrations in terrestrial and coastal organism of Admiralty Bay Antarctica. *Environmental Pollution*, 140(2), 304-311.
- Farías, S., Smichowskia, P., Vélez, D., Montoro, R., Curtosi, A., & Vodopívez, C. (2007). Total and inorganic arsenic in Antarctic macroalgae. *Chemosphere*, 69(7), 1017-1024.
- Fernández, A. (2001). *Especiación química y física de metales en la materia particulada atmosférica: aplicación al estudio de la contaminación ambiental en la ciudad de Sevilla*. Sevilla: Fundación Focus -Abengoa.
- Fernández, J., Ederra, A., & Carballeira, A. (1997). Biocontrol de la deposición atmosférica de metales pesados en Navarra (España) mediante musgos terrestres. *MINUBE (Ciencias Naturales - Natur Zientziak)*(49), 101-109.
- Fraume, N. (2006). *Manual abecedario ecológico la más completa guía de términos ambientales*. Bogotá: San Pablo.
- Gallarta, F., Sanz, J., & Galbán, J. (1992). Generación de hidruros - Espectrometría de Absorción molecular UV-VIS en fase gas. Determinación de arsénico, antimonio y selenio. *Zubía*(10), 53-85.
- Glynn, H., & Gary, H. (1999). *Ingeniería Ambiental*. México: Prentice Hall.
- Gutwerk, D. (2010). *Procesos modernos para la digestión de materiales*. Retrieved 03 01, 2013, from TAISA: http://www.taisa.co.cr/Productos/Berghof/Digestion_Berghof_GmbH.pdf
- Hernández, M., & Sastre, A. (1999). *Tratado de nutrición*. Madrid: Díaz de Santos.
- Hugon, A., & Serre, M. (1982). Técnicas de construcción. In *Enciclopedia de la construcción* (Vol. 4). Barcelona: Técnicos Asociados .
- Infante, M. (2006). *Casa de las ciencias*. Retrieved 01 25, 2013, from Musgos la añoranza del agua: <http://www.unirioja.es/ecophys/PDFs/Exposicion/TripticoExposicion.pdf>
- Lachica, M. (1997). Métodos de digestión de material vegetal. Aplicación del horno microondas. *Información Tecnológica*, 8(4), 365-367.
- Lera, S. (2009). *Indicadores de la contaminación atmosférica*. Retrieved 03 6, 2012, from Universidad de Sevilla: <http://secundaria.us.es/sanlerrod/ctma/apuntes/bioindicadores.pdf>
- Manahan, S. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. México: Reverté.

- Melo, V., & Cuamatzi, O. (2007). *Bioquímica de los procesos metabólicos* (Segunda ed.). México: Reverté .
- Noriega, P., Medici, A., Murillo, A., Bedón, J., Haro, F., & Galecio, G. (2008). Estudio de la concentración de cadmio y plomo en el aire de la ciudad de Quito, empleando briofitas como biomonitores. *La Granja*, 8(2), 17-24.
- Nriagu, J., Bhattacharya, P., A.B. Mukherjee, A., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., & Loeppert, R. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, 3-60.
- Ocampo, N., Calisto, N., Gómez, C., & Astorga, M. S. (2011). Metales pesados en bahía Fildes. *Boletín Antártico Chileno*, 30(1 y 2), 52-53.
- Ordoñez, N., Yii, H., Cárdenas, W., Aisyah, S., Moreano, H., Riofrio, M., . . . Burbano, L. (2008). Estudio Preliminar de la Cobertura Superficial en la Isla Greenwich, Antártida. *Revista Tecnológica ESPOL*, 21(1), 17-21.
- Oxford-Complutense. (2003). *Diccionario de Química*. Madrid: Complutense.
- Oyarzun, R., & Higuera, P. (2007). *Minerales, metales, compuestos químicos, y seres vivos: una difícil pero inevitable convivencia*. Retrieved 03 2013, from Universidad Complutense http://pendientedemigracion.ucm.es/info/crismine/Geologia_Minas/Mineria_toxicidad.htm
- PNRQ, Programa Nacional de Riesgos Químicos Proyecto BAN-HG. (2007). *Mercurio: Cartilla de información*. Retrieved 01 15, 2013, from Facultad de Medicina UBA: <http://www.fmed.uba.ar/depto/toxico1/mercurio.pdf>
- Poikolainen, J. (2004). Mosses, Epiphytic lichens and tree bark as biomonitors for air pollutants—specifically for heavy metals in regional surveys. Oulu: Oulu University Press.
- Putzke, J., & Batista, A. (2001). *The Antarctic Mosses with special reference to the South Shetland Islands*. Canoa: Da Ulbra.
- Ramírez, A. (2006). Biomarcadores en monitoreo de exposición a metales pesados en metalurgia. *Anales de la Facultad de Medicina Universidad Nacional Mayor de San Marcos*, 67(1), 49-58.
- Repetto, M. (1995). *Toxicología avanzada*. Madrid: Díaz Dos Santos .
- Rodríguez, E., & Mayero, L. (2000). *Manual de toxicología básica*. Madrid: Díaz Dos Santos.
- Rubinson, K., & Robinson, J. (2001). *Análisis Instrumental*. Madrid: Pearson Education.
- SAMBITO, Soluciones Ambientales Totales. (2010). *Estudio de impacto ambiental Ex-Post: Estación Científica Ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado*. Retrieved 01 2013, from <http://es.slideshare.net/sambitoeco/eia-expost-pevima>
- Sánchez, A. (2011). *Conceptos básicos de gestión ambiental y desarrollo sustentable*. México: S y G Editores.

- Santiago, S. (2006). *Contribución a la determinación de la fracción de metales traza ligados a las proteínas similares a las metalotioneinas en muestra de mejillón*. España: Universidad de Santiago de Compostela.
- Sapiña, F. (2006). *¿Un futuro sostenible? El cambio global visto por un científico preocupado*. Valencia: Universitat de Valencia.
- Sharpe, A. (1993). *Química Inorgánica* (Segunda ed.). Barcelona: Reverté .
- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2008). *Principios de Análisis Instrumental* (Sexta ed.). México: Cengage Learning.
- snmpe. (2006, Mayo). El plomo. *Informe quincenal de la Sociedad Nacional de minería, petróleo y energía*(53), 1-3.
- Solís, L., & López, J. (2003). *Principios básicos de contaminación ambiental*. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Solomon, E., Berg, L., & Martin, D. (2001). *Biología* (Quinta ed.). México: McGraw-Hill .
- Spiro, T. G., & Stigliani, W. M. (2004). *Química Medioambiental*. España: Pearson Prentice Hall.
- Starr, C., & Taggart, R. (2005). *Biología la unidad y diversidad de la vida* (Décima ed.). México: Thomson Learning.
- Szefer, P., Szefer, K., Pempkowiak, J., Skwarzec, B., & Bojanowski, R. (1994). Distribution and coassociations of selected metals in seals of the Antarctic. *Environmental Pollution*, 83(3), 341-349.
- Townsend, A., & Snape, I. (2008). Multiple Pb sources in marine sediments near the Australian Antarctic Station, Casey. *The science of the total environment*, 389(2-3), 466-474.
- Valenzuela, C. (1999). *Introducción a la Química Inorgánica* (Segunda ed.). Salamanca: Universidad de Salamanca.
- Vidal, J. (1965). *Curso de Botánica*. Buenos Aires: Stella.
- Villee, C. A. (1999). *Biología* (Octava ed.). México: McGraw-Hill.
- Yogui, G., & Sericano, J. (2008). Polybrominated diphenyl ether flame retardants in lichens and mosses from King George Island, maritime Antarctica. *Chemosphere*, 73(10), 1589-1593.

ANEXO A. FOTOGRAFÍAS

Anexo A.1 Fotografía de Módulo de Laboratorio (ML) de la Estación PEVIMA



Anexo A.2 Fotografía delante del Módulo de generadores (MG) de la Estación PEVIMA



Anexo A.3 Fotografía detrás del Módulo de generadores (TR) en la Estación PEVIMA



Anexo A.4 Fotografía de la Isla Torre (IT) frente a la Estación PEVIMA



Anexo A.5 Fotografía de Punta Figueroa (PF) a un costado de la Estación PEVIMA



Anexo A.6 Toma de muestra de musgo



Anexo A.7 Fotografía de muestras de musgo empacadas en fundas ziploc luego de ser desecadas



Anexo A.8 Tratamiento de la muestras luego de la digestión para el respectivo análisis cuantitativo



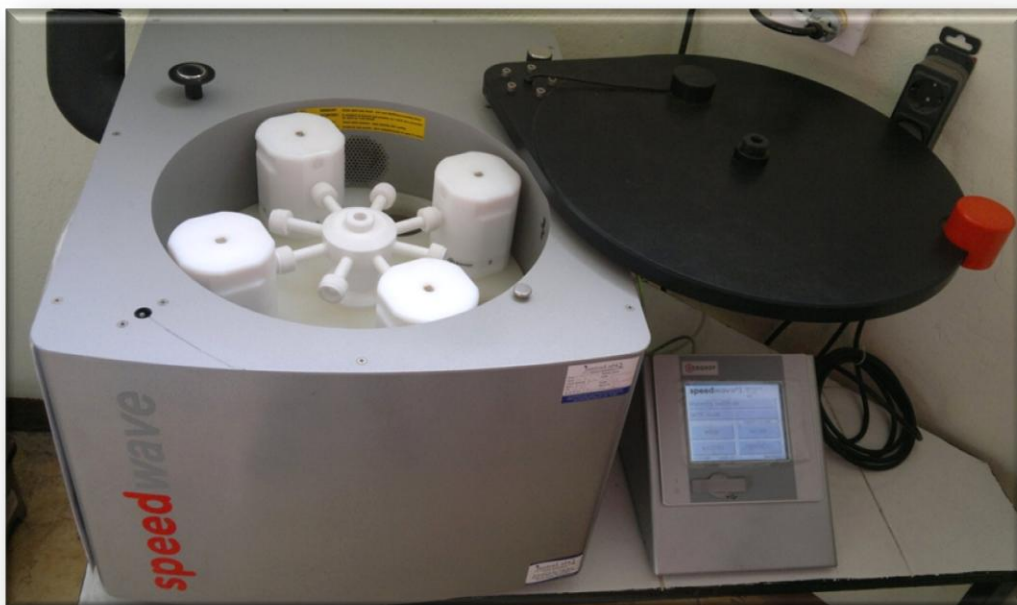
Anexo A.9 Muestras listas para el análisis cuantitativo



Anexo A.10 Implementos necesarios para la respectiva digestión de muestras



Anexo A.11 Equipo de digestión microondas BerghofSpeedwave



Anexo A.12 Equipo de Absorción Atómica



Anexo A.13 Equipo de Absorción Atómica acoplado a un generador de hidruros



ANEXO B. TABLA DE DATOS

Tabla B.1 Peso de las muestras de musgo húmedo y seco de los diferentes sitios de muestreo

Lugar	No. Réplica	Muestra húmeda (g)	Muestra seca (g)	% humedad
PF	R ₁	132,169	26,375	80,04
	R ₂	184,152	33,743	81,68
	R ₃	178,029	34,300	80,73
ML	R ₁	173,168	62,335	64,00
	R ₂	183,670	60,503	67,06
	R ₃	253,883	92,398	63,61
IT	R ₁	109,431	68,348	37,54
	R ₂	110,380	68,840	37,63
	R ₃	86,456	54,254	37,25
MG	R ₁	146,232	93,851	35,82
	R ₂	118,491	32,386	72,67
	R ₃	158,037	56,696	64,12
TR	R ₁	45,419	17,062	62,43
	R ₂	55,898	21,730	61,13
	R ₃	59,556	27,562	53,72

Tabla B.2 Datos obtenidos después de realizar el análisis cuantitativo de las muestras de musgo

Lugar	Masa (g)	Masa inicial papel filtro (g)	Masa final papel filtro + residuo (g)	Aforo (mL)	Masa resi- duo después de digestar	Masa real muestra (g)
MG1 (1)	0,9975	0,5152	0,6575	25	0,1423	0,8552
MG1(2)	1,0012	0,5568	0,7302	25	0,1734	0,8278
MG1(3)	1,0023	0,5390	0,6952	25	0,1562	0,8461
MG2(1)	1,0113	0,5254	0,7771	25	0,2517	0,7596
MG2(2)	1,0096	0,5323	0,7530	25	0,2207	0,7889
MG2(3)	1,0180	0,5276	0,8335	25	0,3059	0,7121
MG3(1)	0,9940	0,5286	0,6516	25	0,1230	0,8710
MG3(2)	0,9908	0,5211	0,5452	25	0,0241	0,9667
MG3(3)	0,9995	0,5589	0,6545	25	0,0956	0,9039
ML1(1)	0,9896	0,5100	0,7436	25	0,2336	0,7560
ML1(2)	0,9912	0,5076	0,7022	25	0,1946	0,7966
ML1(3)	0,9941	0,5214	0,7402	25	0,2188	0,7753
ML2(1)	0,9990	0,5151	0,6336	25	0,1185	0,8805
ML2(2)	0,9930	0,5440	0,6818	25	0,1378	0,8552
ML2(3)	0,9915	0,5281	0,6727	25	0,1446	0,8469
ML3(1)	0,9969	0,5206	0,6852	25	0,1646	0,8323
ML3(2)	1,0568	0,5062	0,7139	25	0,2077	0,8491
ML3(3)	1,0061	0,5140	0,6894	25	0,1754	0,8307
TR1(1)	1,0084	0,5249	0,6338	25	0,1089	0,8995
TR1(2)	0,9937	0,5574	0,6707	25	0,1133	0,8804
TR1(3)	0,9924	0,5157	0,5594	25	0,0437	0,9487
TR2(1)	0,9919	0,5474	0,6501	25	0,1027	0,8892
TR2(2)	0,9993	0,5461	0,6416	25	0,0955	0,9038

Tabla B.3 Datos obtenidos después de realizar el análisis cuantitativo de las muestras de musgo (*continuación*)

Lugar	Masa (g)	Masa inicial papel filtro (g)	Masa final papel filtro + residuo (g)	Aforo (mL)	Masa residuo después de digestar	Masa real muestra (g)
TR2(3)	0,9918	0,5172	0,6164	25	0,0992	0,8926
TR3(1)	1,0091	0,5378	0,6627	25	0,1249	0,8842
TR3(2)	0,9931	0,5446	0,6442	25	0,0996	0,8935
TR3(3)	0,9939	0,5403	0,7303	25	0,1900	0,8039
PF1(1)	0,9948	0,5116	0,5449	25	0,0333	0,9615
PF1(2)	1,0008	0,5370	0,6250	25	0,0880	0,9128
PF1(3)	1,0002	0,5189	0,6012	25	0,0823	0,9179
PF2(1)	0,9955	0,5542	0,6168	25	0,0626	0,9329
PF2(2)	1,0010	0,5429	0,5657	25	0,0228	0,9782
PF2(3)	1,0133	0,5180	0,6494	25	0,1314	0,8819
PF3(1)	0,9970	0,5054	0,5790	25	0,0736	0,9234
PF3(2)	1,0097	0,5355	0,5721	25	0,0366	0,9731
PF3(3)	0,9974	0,5143	0,5411	25	0,0268	0,9706
IT1(1)	1,0146	0,5211	0,6498	25	0,1287	0,8859
IT1(2)	0,9930	0,5158	0,6163	25	0,1005	0,8925
IT1(3)	1,0232	0,5109	0,5883	25	0,0774	0,9458
IT2(1)	1,0074	0,5339	0,6256	25	0,0917	0,9157
IT2(2)	1,0002	0,5201	0,6248	25	0,1047	0,8955
IT2(3)	0,9908	0,5109	0,5970	25	0,0861	0,9047
IT3(1)	1,0027	0,5332	0,7283	25	0,1951	0,8076
IT3(2)	1,0025	0,5295	0,6732	25	0,1437	0,8588
IT3(3)	0,9941	0,5319	0,6285	25	0,0966	0,8975

Nota: MG frente al módulo de generadores, ML frente al módulo de laboratorio, TR tras el módulo de generadores, PF Punta Figueroa e IT Isla Torre, tres réplicas para cada muestra de musgo

Tabla B.4 Valores obtenidos de la lectura de absorción atómica

Lugar	As ($\mu\text{g/L}$)	Alícuota muestra As (mL)	Cr ($\mu\text{g/L}$)	Hg ($\mu\text{g/L}$)	Alícuota muestra Hg (mL)	Cd ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/L}$)
MG1(1)	17,47	1	0,38	197,30	0,50	0,11	2,00
MG1(2)	20,38	1	0,35	54,96	0,25	0,09	1,83
MG1(3)	39,25	1	0,40	46,30	0,25	0,09	2,41
MG2(1)	33,06	1	0,45	150,30	0,50	0,09	1,91
MG2(2)	57,26	1	0,63	136,20	0,50	0,10	3,31
MG2(3)	49,60	1	0,43	63,86	0,30	0,11	2,11
MG3(1)	53,87	1	0,33	72,67	0,30	0,10	2,23
MG3(2)	52,52	1	0,32	55,20	0,30	0,12	2,46
MG3(3)	32,54	1	0,43	133,20	0,30	0,12	1,75
ML1(1)	45,82	10	0,28	177,90	0,55	0,10	1,95
ML1(2)	48,45	10	0,29	151,80	0,55	0,09	1,88
ML1(3)	34,75	10	0,29	146,10	0,55	0,09	1,88
ML2(1)	37,97	10	0,30	154,10	0,55	0,11	1,56
ML2(2)	80,04	10	0,29	138,90	0,55	0,11	1,93
ML2(3)	56,01	10	0,26	141,30	0,55	0,12	1,65
ML3(1)	64,57	10	0,38	173,50	0,55	0,10	2,04
ML3(2)	102,40	10	0,35	214,40	0,50	0,10	1,70
ML3(3)	101,40	10	0,32	171,00	0,50	0,08	1,93
TR1(1)	66,09	10	0,19	59,60	0,50	0,11	1,58
TR1(2)	59,42	10	0,17	22,30	0,50	0,10	1,70
TR1(3)	47,16	10	0,27	99,56	0,50	0,10	1,07
TR2(1)	34,74	10	0,15	99,22	0,50	0,09	1,24
TR2(2)	41,44	10	0,22	126,90	0,50	0,10	1,49

Tabla B.5 Valores obtenidos de la lectura de absorción atómica (*continuación*)

Lugar	As (µg/L)	Alícuota muestra As (mL)	Cr (µg/L)	Hg (µg/L)	Alícuota muestra Hg(mL)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)
TR2(3)	38,55	10	0,21	72,81	0,50	0,10	1,06
TR3(1)	42,13	10	0,26	78,21	0,50	0,09	1,07
TR3(2)	32,55	10	0,36	143,70	0,50	0,10	1,43
TR3(3)	100,10	10	0,27	136,30	0,50	0,10	1,54
PF1(1)	78,82	5	0,14	163,00	0,50	0,12	1,54
PF1(2)	27,52	5	0,15	97,71	0,50	0,13	1,29
PF1(3)	18,13	5	0,15	113,90	0,50	0,12	1,33
PF2(1)	11,94	5	0,18	104,60	0,50	0,12	1,85
PF2(2)	8,95	5	0,12	112,80	0,50	0,11	1,76
PF2(3)	23,96	10	0,18	41,80	0,50	0,11	1,94
PF3(1)	48,71	10	0,17	50,85	0,50	0,11	1,92
PF3(2)	18,94	10	0,16	58,75	0,55	0,09	2,03
PF3(3)	28,70	10	0,13	48,85	0,55	0,09	1,90
IT1(1)	15,65	10	0,22	168,30	0,50	0,08	1,72
IT1(2)	35,15	10	0,18	50,70	0,50	0,07	1,98
IT1(3)	32,54	10	0,18	175,50	0,50	0,07	1,56
IT2(1)	45,81	10	0,19	91,22	0,50	0,07	1,58
IT2(2)	72,12	10	0,18	89,42	0,50	0,07	1,68
IT2(3)	12,15	10	0,27	105,30	0,50	0,08	1,78
IT3(1)	35,12	10	0,17	98,70	0,50	0,08	1,60
IT3(2)	41,28	10	0,17	70,39	0,50	0,09	1,42
IT3(3)	39,86	10	0,23	133,20	0,50	0,08	1,54

Nota: Para As se tomó alícuotas de 1 a 5 mL y se aforó a 10 mL, para Hg se tomó alícuotas de 0.25 mL a 0.55 mL y se aforó a 10 mL, y para Cd, Pb y Cr se utilizaron las muestras que fueron aforadas en un principio a 25mL

Tabla B.6 Medias calculadas para cada metal en cada sitio de muestreo

DESCRIPCIÓN	As (µg/g)	Cd (µg/g)	Cr (µg/g)	Hg (µg/g)	Pb (µg/g)
MG1	0,7620	0,003	0,01	7,8823	0,06
MG2	1,5480	0,003	0,02	8,6663	0,08
MG3	1,2681	0,003	0,01	7,9971	0,06
ML1	0,1385	0,003	0,01	9,3079	0,06
ML2	0,1690	0,003	0,01	7,6405	0,05
ML3	0,2669	0,003	0,01	10,7977	0,06
TR1	0,1589	0,003	0,01	3,2755	0,04
TR2	0,1068	0,003	0,01	5,5594	0,04
TR3	0,1738	0,003	0,01	6,9805	0,04
PF1	0,2198	0,003	0,00	6,6776	0,04
PF2	0,0592	0,003	0,00	4,5806	0,05
PF3	0,0848	0,003	0,00	2,5951	0,05
IT1	0,0762	0,002	0,01	7,2057	0,05
IT2	0,1200	0,002	0,01	5,2644	0,05
IT3	0,1133	0,002	0,01	5,8765	0,04

Nota: Corregido para un gramo de musgo seco y para el factor de dilución correspondiente y por triplicado. MG frente al módulo de generadores, ML frente al módulo de laboratorio, TR tras el módulo de generadores, PF Punta Figueroa e IT Isla Torre.

Tabla B.7 Datos obtenidos para arsénico según el sitio de muestreo.

Rep. / Trat.	MG	ML	TR	PF	IT
I	0,762	0,139	0,159	0,220	0,076
II	1,548	0,169	0,107	0,059	0,120
III	1,268	0,267	0,174	0,085	0,113
Σ	3,578	0,574	0,439	0,364	0,310
\bar{X}	1,193	0,191	0,146	0,121	0,103
S	0,398	0,067	0,035	0,086	0,024

Nota: \bar{X} media de tres réplicas, S desviación estándar, expresada en µg/g.

Tabla B.8 Datos obtenidos para cadmio según el sitio de muestreo.

Rep. / Trat.	MG	ML	TR	PF	IT
I	0,0029	0,0030	0,0028	0,0033	0,0020
II	0,0033	0,0033	0,0027	0,0030	0,0021
III	0,0031	0,0028	0,0028	0,0025	0,0024
Σ	0,0093	0,0091	0,0084	0,0089	0,0065
\bar{X}	0,0031	0,0030	0,0028	0,0030	0,0022
S	0,0002	0,0003	0,0001	0,0004	0,0004

Nota: \bar{X} media de tres réplicas, S desviación estándar, expresada en µg/g.

Tabla B.9 Datos obtenidos para cromo según el sitio de muestreo

Rep. /Trat.	MG	ML	TR	PF	IT
I	0,011	0,009	0,006	0,004	0,005
II	0,017	0,008	0,005	0,004	0,006
III	0,010	0,010	0,009	0,004	0,006
Σ	0,038	0,028	0,020	0,012	0,017
\bar{X}	0,013	0,009	0,007	0,004	0,006
S	0,0036	0,0011	0,0018	0,0002	0,0003

Nota: \bar{X} media de tres réplicas, S desviación estándar, expresada en µg/g.

Tabla B.10 Datos obtenidos para mercurio según el sitio de muestreo

Rep. / Trat.	MG	ML	TR	PF	IT
I	7,88	9,31	3,28	6,68	7,21
II	8,67	7,64	5,56	4,58	5,26
III	8,00	10,80	6,98	2,60	5,88
Σ	24,55	27,75	15,82	13,85	18,35
\bar{X}	8,18	9,25	5,27	4,62	6,12
S	0,42	1,58	1,87	2,04	0,99

Nota: \bar{X} media de tres réplicas, S desviación estándar, expresada en $\mu\text{g/g}$.

Tabla B.11 Datos obtenidos para plomo según el sitio de muestreo.

Rep. / Trat.	MG	ML	TR	PF	IT
I	0,062	0,061	0,040	0,037	0,048
II	0,081	0,050	0,035	0,050	0,046
III	0,059	0,056	0,039	0,051	0,045
Σ	0,201	0,168	0,115	0,138	0,139
\bar{X}	0,067	0,056	0,038	0,046	0,046
S	0,012	0,006	0,003	0,008	0,002

Nota: \bar{X} media de tres réplicas, S desviación estándar, expresada en $\mu\text{g/g}$.

ANEXO C. MÉTODOS EPA

METHOD 7130

CADMIUM (ATOMIC ABSORPTION, DIRECT ASPIRATION)

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 See Section 1.0 of Method 7000.

2.0 SUMMARY OF METHOD

2.1 See Section 2.0 of Method 7000.

3.0 INTERFERENCES

3.1 See Section 3.0 of Method 7000 if interferences are suspected.

3.2 Nonspecific absorption and light scattering can be significant at the analytical wavelength. Thus background correction is required.

4.0 APPARATUS AND MATERIALS

4.1 For basic apparatus, see Section 4.0 of Method 7000.

4.2 Instrument parameters (general):

4.2.1 Cadmium hollow cathode lamp.

4.2.2 Wavelength: 228.8 nm.

4.2.3 Fuel: Acetylene.

4.2.4 Oxidant: Air.

4.2.5 Type of flame: Oxidizing (fuel lean).

4.2.6 Background correction: Required.

5.0 REAGENTS

5.1 See Section 5.0 of Method 7000.

5.2 Preparation of standards:

5.2.1 Stock solution: Dissolve 1.000 g cadmium metal (analytical reagent grade) in 20 mL of 1:1 HNO₃ and dilute to 1 liter with Type II water. Alternatively, procure a certified standard from a supplier and verify by comparison with a second standard.

5.2.2 Prepare dilutions of the stock solution to be used as calibration standards at the time of analysis. The calibration standards should be prepared using the same type of acid and at the same

7130 - 1

CD-ROM

Revision 0
Date September 1986

concentration as will result in the sample to be analyzed after processing.

6.0 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION, AND HANDLING

6.1 See Chapter Three, Section 3.1.3, Sample Handling and Preservation.

7.0 PROCEDURE

7.1 Sample preparation: The procedures for preparation of the sample are given in Chapter Three, Section 3.2.

7.2 See Method 7000, Paragraph 7.2, Direct Aspiration.

8.0 QUALITY CONTROL

8.1 See Section 8.0 of Method 7000.

9.0 METHOD PERFORMANCE

9.1 The performance characteristics for an aqueous sample free of interferences are:

Optimum concentration range: 0.05-2 mg/L with a wavelength of 228.8 nm.

Sensitivity: 0.025 mg/L.

Detection limit: 0.005 mg/L.

9.2 For concentrations of cadmium below 0.02 mg/L, the furnace procedure (Method 7131) is recommended.

9.3 Precision and accuracy data are available in Method 213.1 of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes.

9.4 The data shown in Table 1 were obtained from records of state and contractor laboratories. The data are intended to show the precision of the combined sample preparation and analysis method.

10.0 REFERENCES

1. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-82-055, December 1982, Method 213.1.

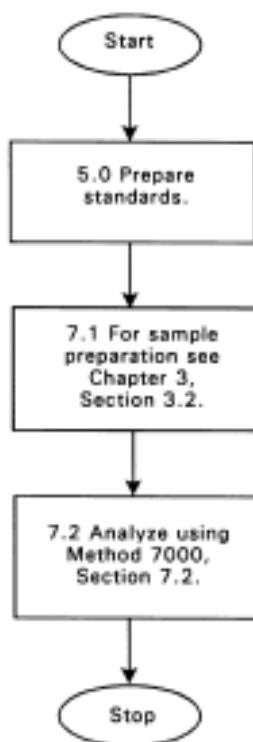
2. Gaskill, A., Compilation and Evaluation of RCRA Method Performance Data, Work Assignment No. 2, EPA Contract No. 68-01-7075, September 1986.

CD-ROM

7130 - 2

Revision 0
Date September 1986

METHOD 7130
CADMIUM (ATOMIC ABSORPTION, DIRECT ASPIRATION)



CD-ROM

7130 - 4

Revision 0
Date September 1986

METHOD 7190

CHROMIUM (ATOMIC ABSORPTION, DIRECT ASPIRATION)

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 See Section 1.0 of Method 7000.

2.0 SUMMARY OF METHOD

2.1 See Section 2.0 of Method 7000.

3.0 INTERFERENCES

3.1 See Section 3.0 of Method 7000 if interferences are suspected.

3.2 An ionization interference may occur if the samples have a significantly higher alkali metal content than the standards. If this interference is encountered, an ionization suppressant (KCl) should be added to both samples and standards.

3.3 Background correction may be required because nonspecific absorption and scattering can be significant at the analytical wavelength. Background correction with certain instruments may be difficult at this wavelength due to low-intensity output from hydrogen or deuterium lamps. Consult the specific instrument manufacturer's literature for details.

4.0 APPARATUS AND MATERIALS

4.1 For basic apparatus, see Section 4.0 of Method 7000.

4.2 Instrument parameters (general):

4.2.1 Chromium hollow cathode lamp.

4.2.2 Wavelength: 357.9 nm.

4.2.3 Fuel: Acetylene.

4.2.4 Oxidant: Nitrous oxide.

4.2.5 Type of flame: Fuel rich.

4.2.6 Background correction: Not required.

5.0 REAGENTS

5.1 See Section 5.0 of Method 7000.

CD-ROM

7190 - 1

Revision 0
Date September 1986

5.2 Preparation of standards:

5.2.1 Stock solution: Dissolve 1.923 g of chromium trioxide (CrO_3 , analytical reagent grade) in Type II water, acidify with redistilled HNO_3 , and dilute to 1 liter. Alternatively, procure a certified standard from a supplier and verify by comparison with a second standard.

5.2.2 Prepare dilutions of the stock solution to be used as calibration standards at the time of analysis. The calibration standards should be prepared using the same type of acid and at the same concentration as will result in the sample to be analyzed after processing.

6.0 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION, AND HANDLING

6.1 See Chapter Three, Section 3.1.3, Sample Handling and Preservation.

7.0 PROCEDURE

7.1 Sample preparation: The procedures for preparation of the sample are given in Chapter Three, Section 3.2.

7.2 See Method 7000, Paragraph 7.2, Direct Aspiration.

8.0 QUALITY CONTROL

8.1 See Section 8.0 of Method 7000.

9.0 METHOD PERFORMANCE

9.1 The performance characteristics for an aqueous sample free of interferences are:

Optimum concentration range: 0.5-10 mg/L with a wavelength of 357.9 nm.

Sensitivity: 0.25 mg/L.

Detection limit: 0.05 mg/L.

9.2 For concentrations of chromium below 0.2 mg/L, the furnace procedure (Method 7191) is recommended.

9.3 Precision and accuracy data are available in Method 218.1 of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes.

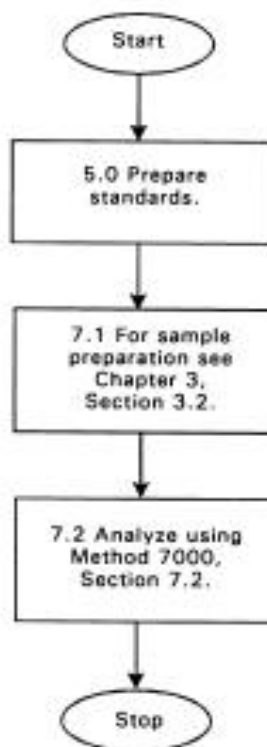
9.4 The data shown in Table 1 were obtained from records of state and contractor laboratories. The data are intended to show the precision of the combined sample preparation and analysis method.

7190 - 2

CD-ROM

Revision 0
Date September 1986

METHOD 7190
CHROMIUM (ATOMIC ABSORPTION, DIRECT ASPIRATION)



CD-ROM

7190 - 5

Revision 0
Date September 1986

METHOD 7471A

MERCURY IN SOLID OR SEMISOLID WASTE (MANUAL COLD-VAPOR TECHNIQUE)

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 Method 7471 is approved for measuring total mercury (organic and inorganic) in soils, sediments, bottom deposits, and sludge-type materials. All samples must be subjected to an appropriate dissolution step prior to analysis. If this dissolution procedure is not sufficient to dissolve a specific matrix type or sample, then this method is not applicable for that matrix.

2.0 SUMMARY OF METHOD

2.1 Prior to analysis, the solid or semi-solid samples must be prepared according to the procedures discussed in this method.

2.2 Method 7471, a cold-vapor atomic absorption method, is based on the absorption of radiation at the 253.7-nm wavelength by mercury vapor. The mercury is reduced to the elemental state and aerated from solution in a closed system. The mercury vapor passes through a cell positioned in the light path of an atomic absorption spectrophotometer. Absorbance (peak height) is measured as a function of mercury concentration.

2.3 The typical instrument detection limit (IDL) for this method is 0.0002 mg/L.

3.0 INTERFERENCES

3.1 Potassium permanganate is added to eliminate possible interference from sulfide. Concentrations as high as 20 mg/Kg of sulfide, as sodium sulfide, do not interfere with the recovery of added inorganic mercury in reagent water.

3.2 Copper has also been reported to interfere; however, copper concentrations as high as 10 mg/Kg had no effect on recovery of mercury from spiked samples.

3.3 Samples high in chlorides require additional permanganate (as much as 25 mL) because, during the oxidation step, chlorides are converted to free chlorine, which also absorbs radiation of 253 nm. Care must therefore be taken to ensure that free chlorine is absent before the mercury is reduced and swept into the cell. This may be accomplished by using an excess of hydroxylamine sulfate reagent (25 mL). In addition, the dead air space in the BOD bottle must be purged before adding stannous sulfate.

3.4 Certain volatile organic materials that absorb at this wavelength may also cause interference. A preliminary run without reagents should determine if this type of interference is present.

4.0 APPARATUS AND MATERIALS

4.1 Atomic absorption spectrophotometer or equivalent: Any atomic absorption unit with an open sample presentation area in which to mount the absorption cell is suitable. Instrument settings recommended by the particular manufacturer should be followed. Instruments designed specifically for the measurement of mercury using the cold-vapor technique are commercially available and may be substituted for the atomic absorption spectrophotometer.

4.2 Mercury hollow cathode lamp or electrodeless discharge lamp.

4.3 Recorder: Any multirange variable-speed recorder that is compatible with the UV detection system is suitable.

4.4 Absorption cell: Standard spectrophotometer cells 10 cm long with quartz end windows may be used. Suitable cells may be constructed from Plexiglas tubing, 1 in. O.D. x 4.5 in. The ends are ground perpendicular to the longitudinal axis, and quartz windows (1 in. diameter x 1/16 in. thickness) are cemented in place. The cell is strapped to a burner for support and aligned in the light beam by use of two 2-in. x 2-in. cards. One-in.-diameter holes are cut in the middle of each card. The cards are then placed over each end of the cell. The cell is then positioned and adjusted vertically and horizontally to give the maximum transmittance.

4.5 Air pump: Any peristaltic pump capable of delivering 1 L/min air may be used. A Masterflex pump with electronic speed control has been found to be satisfactory.

4.6 Flowmeter: Capable of measuring an air flow of 1 L/min.

4.7 Aeration tubing: A straight glass frit with a coarse porosity. Tygon tubing is used for passage of the mercury vapor from the sample bottle to the absorption cell and return.

4.8 Drying tube: 6-in. x 3/4-in.-diameter tube containing 20 g of magnesium perchlorate or a small reading lamp with 60-W bulb which may be used to prevent condensation of moisture inside the cell. The lamp should be positioned to shine on the absorption cell so that the air temperature in the cell is about 10°C above ambient.

4.9 The cold-vapor generator is assembled as shown in Figure 1 of reference 1 or according to the instrument manufacturers instructions. The apparatus shown in Figure 1 is a closed system. An open system, where the mercury vapor is passed through the absorption cell only once, may be used instead of the closed system. Because mercury vapor is toxic, precaution must be taken to avoid its inhalation. Therefore, a bypass has been included in the system either to vent the mercury vapor into an exhaust hood or to pass the vapor through some absorbing medium, such as:

1. equal volumes of 0.1 M KMnO_4 and 10% H_2SO_4 , or
2. 0.25% iodine in a 3% KI solution.

A specially treated charcoal that will adsorb mercury vapor is also available from Barneby and Cheney, East 8th Avenue and North Cassidy Street, Columbus, Ohio 43219, Cat. #580-13 or #580-22.

4.10 Hot plate or equivalent - Adjustable and capable of maintaining a temperature of 90-95°C.

4.11 Graduated cylinder or equivalent.

5.0 REAGENTS

5.1 Reagent Water: Reagent water will be interference free. All references to water in this method refer to reagent water unless otherwise specified.

5.2 Aqua regia: Prepare immediately before use by carefully adding three volumes of concentrated HCl to one volume of concentrated HNO₃.

5.3 Sulfuric acid, 0.5 N: Dilute 14.0 mL of concentrated sulfuric acid to 1 liter.

5.4 Stannous sulfate: Add 25 g stannous sulfate to 250 mL of 0.5 N sulfuric acid. This mixture is a suspension and should be stirred continuously during use. A 10% solution of stannous chloride can be substituted for stannous sulfate.

5.5 Sodium chloride-hydroxylamine sulfate solution: Dissolve 12 g of sodium chloride and 12 g of hydroxylamine sulfate in reagent water and dilute to 100 mL. Hydroxylamine hydrochloride may be used in place of hydroxylamine sulfate.

5.6 Potassium permanganate, mercury-free, 5% solution (w/v): Dissolve 5 g of potassium permanganate in 100 mL of reagent water.

5.7 Mercury stock solution: Dissolve 0.1354 g of mercuric chloride in 75 mL of reagent water. Add 10 mL of concentrated nitric acid and adjust the volume to 100.0 mL (1.0 mL = 1.0 mg Hg).

5.8 Mercury working standard: Make successive dilutions of the stock mercury solution to obtain a working standard containing 0.1 ug/mL. This working standard and the dilution of the stock mercury solutions should be prepared fresh daily. Acidity of the working standard should be maintained at 0.15% nitric acid. This acid should be added to the flask, as needed, before adding the aliquot.

6.0 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION, AND HANDLING

6.1 All samples must have been collected using a sampling plan that addresses the considerations discussed in Chapter Nine of this manual.

6.2 All sample containers must be prewashed with detergents, acids, and reagent water. Plastic and glass containers are both suitable.

6.3 Non-aqueous samples shall be refrigerated, when possible, and analyzed as soon as possible."

7.0 PROCEDURE

7.1 Sample preparation: Weigh triplicate 0.2-g portions of untreated sample and place in the bottom of a BOD bottle. Add 5 mL of reagent water and 5 mL of aqua regia. Heat 2 min in a water bath at 95°C. Cool; then add 50 mL reagent water and 15 mL potassium permanganate solution to each sample bottle. Mix thoroughly and place in the water bath for 30 min at 95°C. Cool and add 6 mL of sodium chloride-hydroxylamine sulfate to reduce the excess permanganate.

CAUTION: Do this addition under a hood, as Cl_2 could be evolved. Add 55 mL of reagent water. Treating each bottle individually, add 5 mL of stannous sulfate and immediately attach the bottle to the aeration apparatus. Continue as described under step 7.4.

7.2 An alternate digestion procedure employing an autoclave may also be used. In this method, 5 mL of concentrated H_2SO_4 and 2 mL of concentrated HNO_3 are added to the 0.2 g of sample. Add 5 mL of saturated KMnO_4 solution and cover the bottle with a piece of aluminum foil. The samples are autoclaved at 121°C and 15 lb for 15 min. Cool, dilute to a volume of 100 mL with reagent water, and add 6 mL of sodium chloride-hydroxylamine sulfate solution to reduce the excess permanganate. Purge the dead air space and continue as described under step 7.4. Refer to the caution statement in section 7.1 for the proper protocol in reducing the excess permanganate solution and adding stannous sulfate.

7.3 Standard preparation: Transfer 0.0-, 0.5-, 1.0-, 2.0-, 5.0-, and 10-mL aliquots of the mercury working standard, containing 0-1.0 ug of mercury, to a series of 300-mL BOD bottles or equivalent. Add enough reagent water to each bottle to make a total volume of 10 mL. Add 5 mL of aqua regia and heat 2 min in a water bath at 95°C. Allow the sample to cool; add 50 mL reagent water and 15 mL of KMnO_4 solution to each bottle and return to the water bath for 30 min. Cool and add 6 mL of sodium chloride-hydroxylamine sulfate solution to reduce the excess permanganate. Add 50 mL of reagent water. Treating each bottle individually, add 5 mL of stannous sulfate solution, immediately attach the bottle to the aeration apparatus, and continue as described in Step 7.4.

7.4 Analysis: At this point, the sample is allowed to stand quietly without manual agitation. The circulating pump, which has previously been adjusted to a rate of 1 L/min, is allowed to run continuously. The absorbance, as exhibited either on the spectrophotometer or the recorder, will increase and reach maximum within 30 sec. As soon as the recorder pen levels off (approximately 1 min), open the bypass valve and continue the aeration until the absorbance returns to its minimum value. Close the bypass valve, remove the fritted tubing from the BOD bottle, and continue the aeration.

7.5 Construct a calibration curve by plotting the absorbances of standards versus micrograms of mercury. Determine the peak height of the unknown from the chart and read the mercury value from the standard curve. Duplicates, spiked samples, and check standards should be routinely analyzed.

7.6 Calculate metal concentrations: (1) by the method of standard additions, (2) from a calibration curve, or (3) directly from the instrument's concentration read-out. All dilution or concentration factors must be taken into account. Concentrations reported for multiphased or wet samples must be appropriately qualified (e.g., 5 ug/g dry weight).

8.0 QUALITY CONTROL

8.1 Refer to section 8.0 of Method 7000.

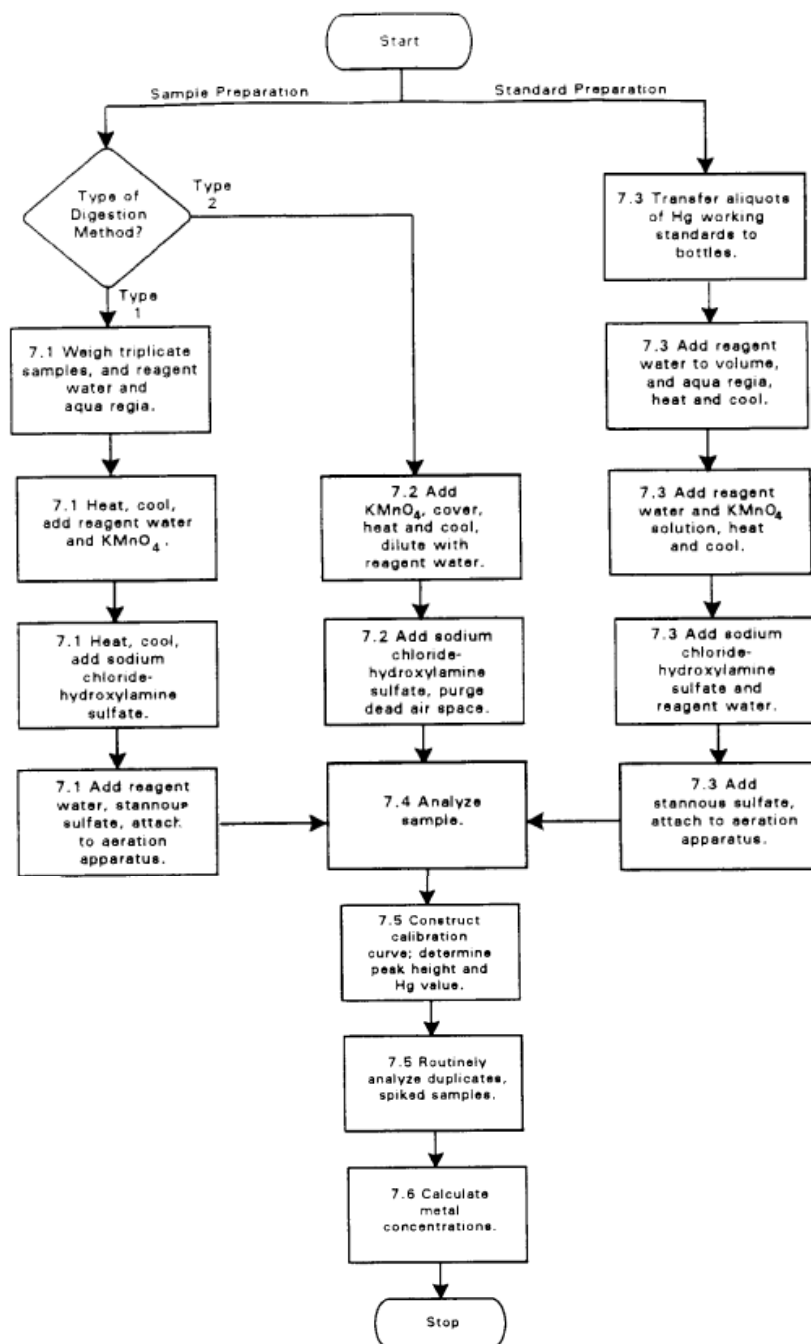
9.0 METHOD PERFORMANCE

9.1 Precision and accuracy data are available in Method 245.5 of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes.

9.2 The data shown in Table 1 were obtained from records of state and contractor laboratories. The data are intended to show the precision of the combined sample preparation and analysis method.

10.0 REFERENCES

1. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-82-055, December 1982, Method 245.5.
2. Gaskill, A., Compilation and Evaluation of RCRA Method Performance Data, Work Assignment No. 2, EPA Contract No. 68-01-7075, September 1986.



METHOD 7061A

ARSENIC (ATOMIC ABSORPTION, GASEOUS HYDRIDE)

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 Method 7061 is an atomic absorption procedure for determining the concentration of arsenic in wastes, mobility procedure extracts, soils, and ground water. Method 7061A is approved only for sample matrices that do not contain high concentrations of chromium, copper, mercury, nickel, silver, cobalt, and molybdenum. All samples must be subjected to an appropriate dissolution step prior to analysis. Spiked samples and relevant standard reference materials are employed to determine the applicability of the method to a given waste.

2.0 SUMMARY OF METHOD

2.1 Samples are prepared according to the nitric/sulfuric acid digestion procedure described in this method (Step 7.1). Next, the arsenic in the digestate is reduced to the trivalent form with tin chloride. The trivalent arsenic is then converted to a volatile hydride using hydrogen produced from a zinc/hydrochloric acid reaction.

2.2 The volatile hydride is swept into an argon-hydrogen flame located in the optical path of an atomic absorption spectrophotometer. The resulting absorption of the lamp radiation is proportional to the arsenic concentration.

2.3 The typical detection limit for this method is 0.002 mg/L.

3.0 INTERFERENCES

3.1 High concentrations of chromium, cobalt, copper, mercury, molybdenum, nickel, and silver can cause analytical interferences.

3.2 Traces of nitric acid left following the sample work-up can result in analytical interferences. Nitric acid must be distilled off by heating the sample until fumes of sulfur trioxide (SO_3) are observed.

3.3 Elemental arsenic and many of its compounds are volatile; therefore, certain samples may be subject to losses of arsenic during sample preparation.

4.0 APPARATUS AND MATERIALS

4.1 Beaker or equivalent - 100-mL.

4.2 Electric hot plate or equivalent - adjustable and capable of maintaining a temperature of 90-95°C.

4.3.1 Medicine dropper - Capable of fitting into a size "0" rubber stopper and delivering 1.5 mL.

4.3.2 Pear-shaped reaction flask - 50-mL, with two 14/20 necks (Scientific Glass JM-5835 or equivalent).

4.3.3 Gas inlet-outlet tube - Constructed from a micro cold-finger condenser (JM-3325) by cutting the portion below the 14/20 ground-glass joint.

4.3.4 Magnetic stirrer - To homogenize the zinc slurry.

4.3.5 Polyethylene drying tube - 10-cm, filled with glass to prevent particulate matter from entering the burner.

4.3.6 Flow meter - Capable of measuring 1 liter/min.

4.3.7 Class A volumetric flasks.

4.3.8 Graduated cylinder or equivalent.

4.4 Atomic absorption spectrophotometer - Single or dual channel, single- or double-beam instrument having a grating monochromator, photo-multiplier detector, adjustable slits, a wavelength range of 190 to 800 nm, and provisions for interfacing with a strip-chart recorder.

4.5 Burner - Recommended by the particular instrument manufacturer for the argon-hydrogen flame.

4.6 Arsenic hollow cathode lamp or arsenic electrodeless discharge lamp.

4.7 Strip-chart recorder.

5.0 REAGENTS

5.1 Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available. Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 Reagent Water. Reagent water will be interferent free. All references to water in the method refer to reagent water unless otherwise specified.

5.3 Nitric acid (concentrated), HNO_3 . Acid should be analyzed to determine levels of impurities. If a method blank is $< \text{MDL}$, the acid can be used.

5.4 Sulfuric acid (concentrated), H_2SO_4 . Acid should be analyzed to determine levels of impurities. If a method blank is < MDL, the acid can be used.

5.5 Hydrochloric acid (concentrated), HCl . Acid should be analyzed to determine levels of impurities. If a method blank is < MDL, the acid can be used.

5.6 Diluent - Add 100 mL 18N H_2SO_4 and 400 mL concentrated HCl to 400 mL water and dilute to a final volume of 1 liter with water.

5.7 Potassium iodide solution - Dissolve 20 g KI in 100 mL water.

5.8 Stannous chloride solution - Dissolve 100 g SnCl_2 in 100 mL concentrated HCl .

5.9 Arsenic solutions

5.9.1 Arsenic standard solution (1,000 mg/L) - Either procure a certified aqueous standard from a supplier and verify by comparison with a second standard, or dissolve 1.320 g of arsenic trioxide As_2O_3 in 100 mL of water containing 4 g NaOH . Acidify the solution with 20 mL concentrated HNO_3 and dilute to 1 liter.

5.9.2 Intermediate arsenic solution - Pipet 1 mL stock arsenic solution into a 100-mL volumetric flask and bring to volume with water containing 1.5 mL concentrated HNO_3 /liter (1 mL = 10 ug As).

5.9.3 Standard arsenic solution - Pipet 10 mL intermediate arsenic solution into a 100-mL volumetric flask and bring to volume with water containing 1.5 mL concentrated HNO_3 /liter (1 mL = 1 ug As).

6.0 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION, AND HANDLING

6.1 All samples must have been collected using a sampling plan that addresses the considerations discussed in Chapter Nine of this manual.

6.2 All sample containers must be prewashed with detergents, acids, and water. Plastic and glass containers are both suitable.

6.3 Special containers (e.g. containers used for volatile organic analysis) may have to be used if very volatile arsenic compounds are to be analyzed.

6.4 Aqueous samples must be acidified to a pH of < 2 with nitric acid.

6.5 Nonaqueous samples shall be refrigerated, when possible, and analyzed as soon as possible.

7.0 PROCEDURE

7.1 Place a 50-mL aliquot of digested sample (or, in the case of analysis of EP extracts, 50 mL) of the material to be analyzed in a 100-mL beaker. Add 10 mL concentrated HNO_3 and 12 mL 18N H_2SO_4 . Evaporate the sample in the hood on an electric hot plate until white SO_3 fumes are observed (a volume of about 20 mL). Do not let the sample char. If charring occurs, immediately turn off the heat, cool, and add an additional 3 mL of HNO_3 . Continue to add additional HNO_3 in order to maintain an excess (as evidenced by the formation of brown fumes). Do not let the solution darken, because arsenic may be reduced and lost. When the sample remains colorless or straw yellow during evolution of SO_3 fumes, the digestion is complete. Cool the sample, add about 25 mL water, and again evaporate until SO_3 fumes are produced in order to expel oxides of nitrogen. Cool. Transfer the digested sample to a 100-mL volumetric flask. Add 40 mL of concentrated HCl and bring to volume with water.

7.2 Prepare working standards from the standard arsenic solution. Transfer 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, and 2.5 mL of standard to 100-mL volumetric flasks and bring to volume with diluent. These concentrations will be 0, 5, 10, 15, 20, and 25 $\mu\text{g As/liter}$.

7.3 If EP extracts are being analyzed or if a matrix interference is encountered, take the 15-, 20-, and 25-mg/liter standards and quantitatively transfer 25 mL of each of these standards into separate 50-mL volumetric flasks. Add 10 mL of the prepared sample to each flask. Bring to volume with water containing 1.5 mL HCl/liter .

7.4 Add 10 mL of prepared sample to a 50-mL volumetric flask. Bring to volume with water containing 1.5 mL HCl/liter . This is the zero addition aliquot.

NOTE: The absorbance from the zero addition aliquot will be one-fifth that produced by the prepared sample. The absorbance from the spiked samples will be one-half that produced by the standards plus the contribution from one-fifth of the prepared sample. Keeping these absorbances in mind will assist in judging the correct dilutions to produce optimum absorbance.

7.5 Transfer a 25-mL portion of the digested sample or standard to the reaction vessel and add 1 mL KI solution. Add 0.5 mL SnCl_2 solution. Allow at least 10 minutes for the metal to be reduced to its lowest oxidation state. Attach the reaction vessel to the special gas inlet-outlet glassware. Fill the medicine dropper with 1.50 mL zinc slurry that has been kept in suspension with the magnetic stirrer. Firmly insert the stopper containing the medicine dropper into the side neck of the reaction vessel. Squeeze the bulb to introduce the zinc slurry into the sample or standard solution. The metal hydride will produce a peak almost immediately. After the recorder pen begins to return to the base line, the reaction vessel can be removed.

CAUTION: Arsine is very toxic. Precautions must be taken to avoid inhaling arsine gas.

7.6 Use the 193.7-nm wavelength and background correction for the analysis of arsenic.

7.7 Follow the manufacturer's instructions for operating an argon-hydrogen flame. The argon-hydrogen flame is colorless; therefore, it may be useful to aspirate a low concentration of sodium to ensure that ignition has occurred.

7.8 If the method of standard additions was employed, plot the absorbances of spiked samples and blank vs. the concentrations. The extrapolated value will be one-fifth the concentration of the original sample. If the plot does not result in a straight line, a nonlinear interference is present. This problem can sometimes be overcome by dilution or addition of other reagents if there is some knowledge about the waste. If the method of standard additions was not required, then the concentration can be part of the calibration curve.

8.0 QUALITY CONTROL

8.1 Refer to section 8.0 of Method 7000.

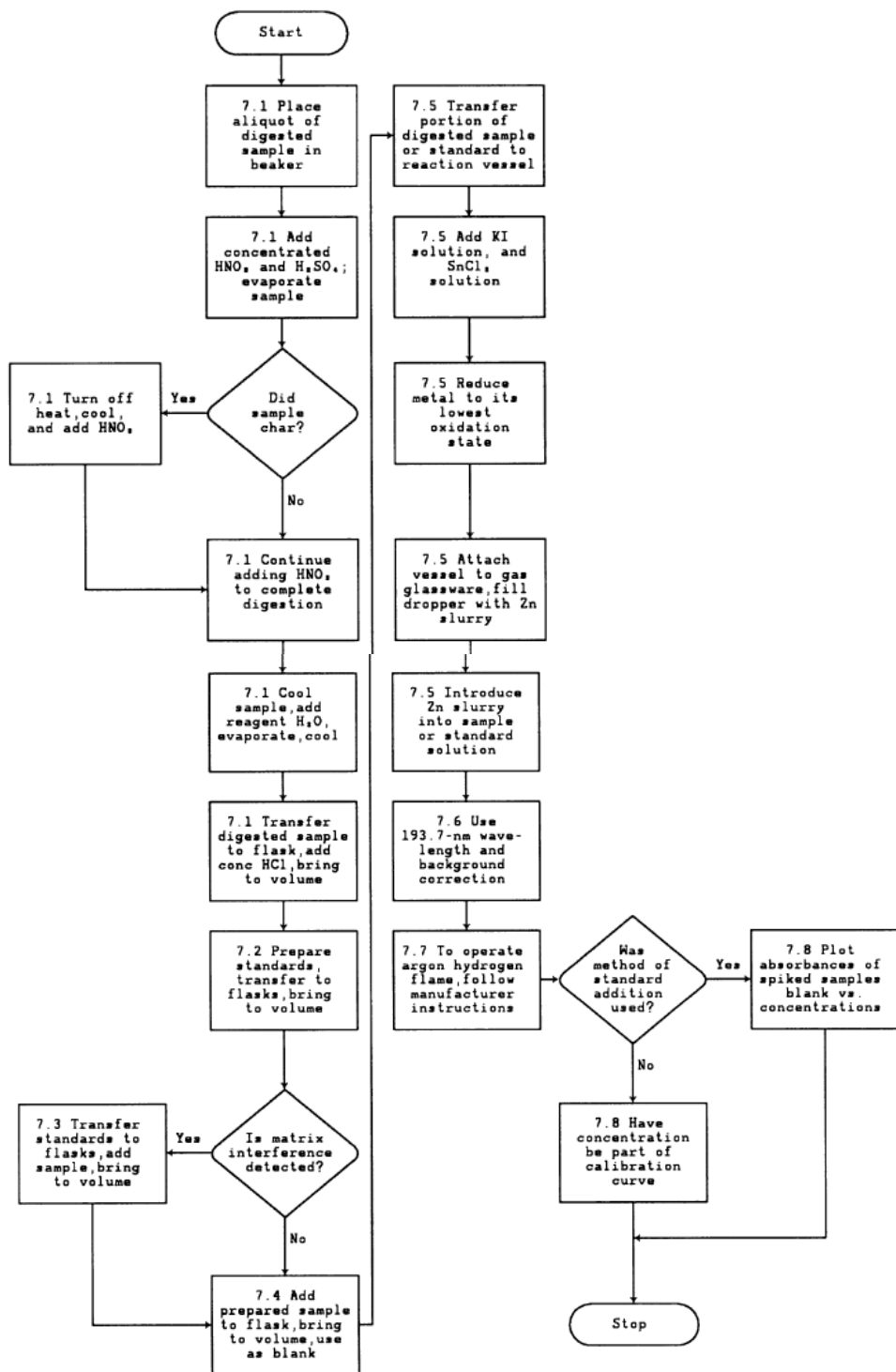
9.0 METHOD PERFORMANCE

9.1 Precision and accuracy data are available in Method 206.3 of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes.

10.0 REFERENCES

1. Methods For Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-82-055, December 1982, Method 206.3.
2. Rohrbough, W.G.; et al. Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, 7th ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1986.
3. 1985 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01; "Standard Specification for Reagent Water"; ASTM: Philadelphia, PA, 1985; D1193-77.

METHOD 7061A
ARSENIC (ATOMIC ABSORPTION, GASEOUS HYDRIDE)



METHOD 7420

LEAD (ATOMIC ABSORPTION, DIRECT ASPIRATION)

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 See Section 1.0 of Method 7000.

2.0 SUMMARY OF METHOD

2.1 See Section 2.0 of Method 7000.

3.0 INTERFERENCES

3.1 See Section 3.0 of Method 7000 if interferences are suspected.

3.2 Background correction is required at either wavelength.

4.0 APPARATUS AND MATERIALS

4.1 For basic apparatus, see Section 4.0 of Method 7000.

4.2 Instrument parameters (general):

4.2.1 Lead hollow cathode lamp.

4.2.2 Wavelength: 283.3 nm (primary); 217.0 nm (alternate).

4.2.3 Fuel: Acetylene.

4.2.4 Oxidant: Air.

4.2.5 Type of flame: Oxidizing (fuel lean).

4.2.6 Background correction: Required.

5.0 REAGENTS

5.1 See Section 5.0 of Method 7000.

5.2 Preparation of standards:

5.2.1 Stock solution: Dissolve 1.599 g of lead nitrate, $Pb(NO_3)_2$ (analytical reagent grade), in Type II water, acidify with 10 mL redistilled HNO_3 , and dilute to 1 liter with Type II water. Alternatively, procure a certified standard from a supplier and verify by comparison with a second standard.

5.2.2 Prepare dilutions of the stock solution to be used as calibration standards at the time of analysis. The calibration standards should be prepared using the same type of acid and at the same concentration as will result in the sample to be analyzed after processing.

7420 - 1

CD-ROM

Revision 0
Date September 1986

6.0 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION, AND HANDLING

6.1 See Chapter Three, Section 3.1.3, Sample Handling and Preservation.

7.0 PROCEDURE

7.1 Sample preparation: The procedures for preparation of the sample are given in Chapter Three, Section 3.2.

7.2 See Method 7000, Paragraph 7.2, Direct Aspiration.

8.0 QUALITY CONTROL

8.1 See Section 8.0 of Method 7000.

9.0 METHOD PERFORMANCE

9.1 The performance characteristics for an aqueous sample free of interferences are:

Optimum concentration range: 1-20 mg/L with a wavelength of 283.3 nm.

Sensitivity: 0.5 mg/L.

Detection limit: 0.1 mg/L.

9.2 For concentrations of lead below 0.2 mg/L, the furnace technique (Method 7421) is recommended.

9.3 Precision and accuracy data are available in Method 239.1 of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes.

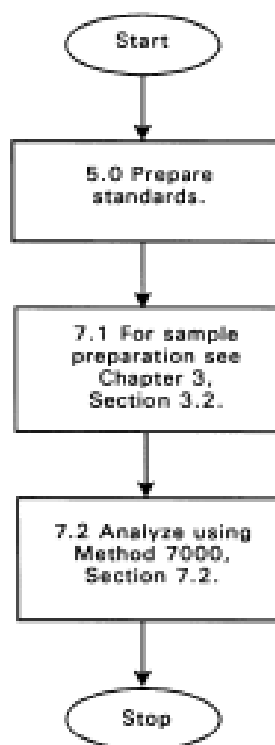
9.4 The data shown in Table 1 were obtained from records of state and contractor laboratories. The data are intended to show the precision of the combined sample preparation and analysis method.

10.0 REFERENCES

1. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-82-055, December 1982, Method 239.1.

2. Gaskill, A., Compilation and Evaluation of RCRA Method Performance Data, Work Assignment No. 2, EPA Contract No. 68-01-7075, September 1986.

METHOD 7420
LEAD (ATOMIC ABSORPTION, DIRECT ASPIRATION)



ANEXO D. Certificado de ponencia oral en el VI Simposio Latinoamericano sobre Investigaciones Antárticas, Lima – Perú, Septiembre de 2011.

 **SIMPOSIO
LATINOAMERICANO
SOBRE INVESTIGACIONES
ANTÁRTICAS**

 **La Antártida**
en futuros escenarios globales

CONSTANCIA

Se otorga a:

SARMIENTO, DEISY

Por su participación como:

PONENTE

En el VI Simposio Latinoamericano sobre Investigaciones Antárticas realizado en Lima los días 28, 29 y 30 de setiembre del 2011.


Rogelio Villanueva Flores
Jefe del Área Científica - Antártica
Dirección de Asuntos Antárticos
Ministerio de Relaciones Exteriores


Dr. Augusto Castro
Director del Instituto de Ciencias de
la Naturaleza, Territorio y Energías Renovables
Pontificia Universidad Católica del Perú


Dña. Sonia Valle Rubio
Docente de la Facultad de
Biología Marina y Ecosistemas
Universidad Católica del Sur

 **MRE**
Ministerio de Relaciones Exteriores

 **PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATOLICA
DEL PERU**

 **UNIVERSIDAD
CIENTIFICA
DEL SUR**