



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA
CARRERA DE BIOLOGÍA

“DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS POR ICP-MS EN
AGUA DE LLUVIA COLECTADA EN CIUDAD UNIVERSITARIA,
MÉXICO”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
B I O L O G O
P R E S E N T A
GLORIA SACHENKA QUIÑONES RIZO

DIRECTORA DE TESIS: M. EN C. ELIZABETH HERNÁNDEZ ÁLVAREZ
ASESOR INTERNO: M. EN C. GERMÁN CALVA VÁSQUEZ



MEXICO, D.F. 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres por su amor, apoyo y paciencia a lo largo de este trabajo y durante toda mi vida, a mis hermanos José y Alibey por saber que cuento siempre con ustedes.

A mi familia, amigas casi hermanas, amigos, compañeros y a todos los que me echaron porras para terminar, gracias.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo lo que me ha dado durante mi formación académica.

A los miembros del jurado:

Biól. Ma. De los Angeles Galván Villanueva.

Q. Martha T. Julieta Oliveros García.

Biól. Leticia López Vicente.

Mtra. Elizabeth Hernández Álvarez

Mtro. Germán Calva Vásquez

Por el tiempo dedicado en la revisión de esta tesis, así como por sus correcciones y sus valiosas sugerencias, las cuales contribuyeron sin duda a mejorar la calidad de este trabajo.

A la Dra. Ofelia Morton Bermea, por las facilidades brindadas en el uso de la infraestructura del laboratorio de ICP – MS y en el análisis químico de las muestras en el Instituto de Geofísica esta institución.

A la Dra. Rocío García por todas las facilidades otorgadas durante el periodo de muestreo, y el uso de las instalaciones del Laboratorio de Química Atmosférica en

A Mayte Rodríguez, por sus comentarios, consejos y material bibliográfico prestado en esta tesis.

I. Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema.....	4
1.2. Justificación.....	5
II. Hipótesis.....	6
III. Objetivos	7
IV. Antecedentes.....	8
V. Marco Teórico.....	9
5.1. Mecanismos de formación de nubes y de lluvia.....	10
5.1.1. Formación de gotas de nube por condensación.....	11
5.1.2. Formación de gotas de lluvia por colisión – coalescencia.	11
5.2. De la atmósfera a la lluvia	12
5.3. Efectos de las características de mezcla de un aerosol sobre la composición química de la precipitación.....	15
5.4. Transformación y remoción de polutantes.....	16
5.5. Metales Pesados.....	16
5.6. Fuentes de emisión de metales pesados.....	17
5.6.1. Origen antropogénico	17
5.6.2. Origen natural.....	20
5.7. Caracterización de metales pesados en la precipitación pluvial.....	20
5.8. Metales tóxicos	21
5.9 Generalidades de los metales a estudiar.....	22
Arsénico (As)	23
Bario (Ba).....	23
Cadmio (Cd)	24
Cobalto (Co)	25
Cromo (Cr).....	25
Cobre (Cu)	26
Níquel (Ni).....	27
Plomo (Pb).....	28
Rubidio (Rb).....	29
Vanadio (V).....	29
Zinc (Zn).....	30

Elementos del grupo platino (EGP)	31
5.10. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP – MS).....	32
VI. Área de estudio	34
Sitio de muestreo	34
VII. Material y Método	35
7.1. Trabajo de Campo	35
7.2. Trabajo de laboratorio.....	36
7.3. Análisis semicuantitativo por ICP-MS	37
7.4. Análisis estadístico.	39
VIII. Resultados y Discusión	40
8.1. Control de calidad	40
8.2 Concentración de Metales pesados en agua de lluvia	41
8.3 Análisis estadístico.	45
8.3.1 Estadística descriptiva.	45
8.3.2. Análisis de cluster.	46
8.4. Determinación de la deposición de metales pesados	50
8.5 Representación gráfica de los metales analizados por ICP – MS.....	52
IX. Conclusiones	60
X. Referencias bibliográficas	61
Anexos.....	70

Índice de figuras

Figura 1. Situación actual de la contaminación atmosférica en D.F.....	4
Figura 2. Ciclo hidrológico.....	13
Figura 3. Formas de traslación de partículas a la atmósfera.....	14
Figura 4. Diferentes fuentes de emisión de metales pesados.....	19
Figura 5. Esquema general del espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP – MS).....	33
Figura 6. Ubicación del sitio de muestreo C. U.....	34
Figura 7. Colector automático de precipitación (Andersen, General Metal Works, Inc.).....	35
Figura 8. Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo.....	37
Figura 9. Análisis de aglutinamiento de los elementos.....	49
Figura 10. Análisis de aglutinamiento de las muestras.....	49
Figura 11. Comportamiento de Co, V, y Rb, durante la temporada de lluvia 2007.....	53
Figura 12 Comportamiento de As, Cd y Cu durante la temporada de lluvia 2007.....	54
Figura 13 Comportamiento de Sr, Ba y Pb durante la temporada de lluvia 2007.....	56
Figura 14 Comportamiento de Ni, Cr y Zn durante la temporada de lluvia 2007.....	58
Figura 15 Comportamiento de EGP durante la temporada de lluvia 2007.....	59
Gráfico 1. Concentraciones mínimas, máximas y promedios de los Elementos del Grupo Platino.....	42
Gráfico 2. Concentraciones máximas, mínima y promedio de los oligoelementos.....	44
Gráfico 3. Concentraciones máximas, mínimas y promedio de los elementos sin función biológica aparente.....	44

Índice de tablas

Tabla 1. Ramas de la industria que produce metales pesados.....	18
Tabla 2. Importancia de los elementos traza y sus efectos.....	22
Tabla 3. Parámetros operacionales utilizados en ICP-MS.....	38
Tabla 4. Control de calidad para la medición de precisión del ICP – MS.....	41
Tabla 5. Precipitación de Elementos del Grupo Platino en el mundo.....	43
Tabla 6. Comparación de metales traza en otros lugares del mundo.....	45
Tabla 7. Promedio, máximo, mínimo y desviación estándar de los elementos analizados.....	47
Tabla 8. Promedio, mínimo, máximo y desviación estándar de los elementos estandarizados en función de transformación z.....	47
Tabla 9. Coeficiente de correlación de elementos estandarizados	48
Tabla 10. Deposición de metales pesados en mg m^{-2} periodo ⁻¹ en el periodo de lluvia 2007.....	50

Resumen

En las últimas décadas el incremento industrial y vehicular en la ciudad de México ha ido en aumento, modificando la composición química de la atmósfera en relación directa con las emisiones y factores climáticos.

A través de la lluvia, se acumulan e incorporan contaminantes de origen antropogénicos y natural, los cuales, se hayan fácilmente disueltos en la atmósfera. Al utilizar el método analítico de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP – MS) en las muestras recolectadas durante el periodo de lluvia 2007, nos permitió cuantificar la concentración de Arsénico (As), Bario (Ba), Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Estroncio (Sr), Plomo (Pb), Rubidio (Rb), Paladio (Pd), Rodio (Rh), Platino (Pt), Vanadio (V) y Zinc (Zn).

Los resultados se presentan en tres grupos (oligoelementos, metales sin función biológica y Elementos del Grupo Platino, de estos grupos se observan claramente que no presentan concentraciones elevadas si las comparamos con las obtenidas en otros lugares del mundo.

Se analizó la relación del comportamiento de cada elemento a lo largo de la temporada de lluvia, mostrando conforme iba avanzando la temporada, la concentración de los elementos disminuía mes con mes.

I. INTRODUCCIÓN

La ciudad de México es considerada una de las más contaminadas del mundo, parte por el aumento del uso vehicular, los gases emitidos por las fábricas e industrias generadores de metales pesados; y por emisiones volcánicas, cuyos gases se reúnen en la atmósfera, los cuales a través de su incorporación al momento de la precipitación pluvial, arrastran los contaminantes a otras zonas, afectando su composición química, en relación directa a las condiciones atmosféricas imperantes en los diferentes espacios de la ciudad, donde es colectada para su estudio. A través de la lluvia se registró una precipitación de 500 mm/año en el norte, en el centro de 750 mm/año y al sur < 1,000 mm/año (Jáuregui, 2000); es por ello que se hayan fácilmente disueltos en la atmósfera, permitiendo su incorporación al ecosistema urbano.

La concentración de metales pesados es influenciada por las diferentes emisiones de gases y aerosoles, los cuales pueden tener distintos orígenes como emisiones naturales o emisiones antropogénicas, afectando la calidad de nuestro ambiente. La contaminación de metales pesados repercute directamente en la salud del hombre, de la flora y de la fauna urbana, por lo que se debe poner especial atención en las concentraciones de tales elementos para reducir el riesgo de salud en las poblaciones. Gran parte de la contaminación del aire en áreas urbanas se ha originado por quema de carbón y otros combustibles fósiles, al igual por fundidoras de hierro, entre otros metales. La contaminación del medio ambiente con metales tóxicos ha ido en incremento drásticamente desde el comienzo de la revolución industrial (Nriagu, 1979). Aunque las actividades humanas no son las únicas que contribuyen a esta contaminación; algunas fuentes son naturales, como las

erupciones volcánicas o la combustión de materia orgánica en los bosques, que también deben de ser tomadas en cuenta (Kabata – Pendias, 2001).

La atmósfera es un importante medio de transporte de metales pesados. Los cuales están usualmente presentes en el aire como partículas de aerosoles con un diámetro de 5nm – 20 μm , la mayoría se encuentra entre 0.1 y 10 μm , tienen un tiempo medio de residencia de 10 – 30 días (Bowe, 1979). La dispersión y distribución de los metales traza son altamente dependiente del diámetro de las partículas y de las propiedades de la superficie del substrato en el cual son depositados. Los depósitos sobre la tierra en ambientes urbanos pueden estar indicando la recolocación y dispersión por viento y lluvia (Callender & Rice, 2000).

La dirección del viento en el ambiente urbano es influenciada por la posición y topografía de las construcciones. Con la presencia de edificios, los movimientos del aire pueden llegar a ser cambiados, obstruidos, y/o confinados. Todo esto puede causar cambios en la velocidad y dirección del viento y podría subsecuentemente afectar la dispersión y deposición de las partículas, resultando en la preferente deposición de metales pesados (Wong *et al.*, 2006).

Durante el evento de la lluvia, estos gases y aerosoles son incorporados dentro de las gotas de lluvia; en el uso del análisis de lluvia, podemos identificar y cuantificar las especies químicas presentes en la atmósfera y obtener información sobre los depósitos constituyentes atmosféricos (Freydier *et al.*, 1998) El estudio de los metales traza en la lluvia se ha incrementado en las últimas décadas por sus efectos adversos en el ambiente y en la salud de los humanos. Algunos metales como el Pb, Cd, y Hg, entre otros, se acumulan en la biosfera y pueden ser tóxicos a los sistemas vivos (Galloway *et al.*, 1982; Barrie *et al.*, 1987).

Las fuentes antropogénicas han incrementado substancialmente la concentración de metales traza depositados en la atmósfera. Además, la lluvia ácida favorece la disolución de muchos elementos traza, los cuales aumentan su biodisponibilidad. Si las concentraciones son muy altas, muchos de estos elementos traza pueden dañar la salud humana a través del agua para beber, plantas y/o organismos acuáticos. Los elementos traza de la lluvia se depositan en la superficie del agua y del suelo donde pueden causar efectos dañinos a la vida acuática y a los ecosistemas forestales (Howard *et al.*, 2004). Los metales traza son depositados por lluvia, nieve y polvo. Las lloviznas y los lavados, son los procesos predominantes de la deposición de metales por lluvia (Seinfeld & Pandis, 1998).

1.1 Planteamiento del problema

La contaminación atmosférica en la Ciudad de México (figura 1) representa una complicada situación ambiental, debido en parte al ilimitado crecimiento de la población y la industria. La presencia de metales pesados en el aire es un problema serio, con impacto negativo directo sobre la salud de quienes viven y trabajan en la Ciudad y representa un alto costo social y económico; también tiene serias afectaciones sobre la flora, la fauna y aún sobre los edificios y monumentos que constituyen su patrimonio histórico. Las emisiones de vehículos generan el smog fotoquímico, cuando se



Figura 1. Situación actual de la contaminación atmosférica en D.F.

combinan con los altos niveles de contaminantes (hidrocarburos (HC), metales pesados, óxidos de azufre en forma de partícula) derivados de las industrias. Cuatro millones trescientos mil vehículos

circulan diario en las principales avenidas de la Ciudad de México, además de las industrias y cinco plantas termoeléctricas (Raga *et al.*, 2001) que afectan a 20 millones de habitantes. Por esta razón registrar la concentración de metales en partículas suspendidas en la atmósfera es relevante para determinar las propiedades altamente tóxicas en humanos, plantas y animales (Mugica *et al.*, 2002).

1.2. Justificación

En la actualidad existen pocos trabajos reportados relacionados con el contenido de metales pesados en agua de lluvia en la Cd. de México, parte de esto, debido a la baja consideración otorgada a la lluvia en los estudios ambientales, a pesar de ser un importante indicador de contaminación. Este trabajo proporcionará información acerca del contenido de metales pesados en agua de lluvia, los datos generados nos permitirán crear un marco de referencia que servirán para monitoreos posteriores, se aportará información a esta línea de investigación básica sobre el análisis y cuantificación del depósito de metales pesados, traza y metaloides que es imprescindible para el entendimiento de la incorporación de los contaminantes a la atmósfera, así como el daño que provocan en la salud del ser humano, plantas y animales.

II. Hipótesis

Si la atmósfera es un importante receptor de diversos polutantes, entre los que destacan los metales pesados, los cuales están usualmente presentes en el aire como partículas en aerosoles que al incorporarse a la lluvia, son transportados y depositados a superficies terrestres y acuáticas, utilizando el método analítico ICP-MS permite, dada su alta sensibilidad, detectar los elementos contenidos en la lluvia a muy bajas concentraciones.

III. Objetivos

1. Cuantificar la concentración de metales pesados por **ICP-MS** que se encuentren en la fracción soluble del agua de lluvia periodo 2007, colectada en ciudad universitaria, México.
2. Realizar factores de correlación de los metales pesados en las muestras de lluvia analizadas.
3. Relacionar el incremento de los metales pesados a posibles fuentes de contaminación a partir de los resultados obtenidos y con referencia a emisiones ambientales producidas en la temporada de lluvia 2007.

IV. Antecedentes

Desde la introducción del espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) para el análisis de muestras ambientales, el número de elementos reportados ha sido ampliamente incrementado (Yamasaki & Tsumura, 1992; Dupre *et al.*, 1996; Kreamer *et al.*, 1996; Zhang & Nozaki, 1996 citado en Tadashi *et al.*, 2007).

Jickells *et al.* (1984), Church *et al.* (1990), Lim *et al.* (1990) y Veron *et al.* (1992) han mostrado la importancia de la medición de concentración de elementos traza en agua de lluvia. Desde el primer desarrollo del instrumento prototipo en el laboratorio de Apeo Geoquímico Británico (Date & Grey, 1981), la técnica de ICP-MS ha mostrado poderosas posibilidades de medición con un rango amplio de elementos traza a muy baja concentración. Los primeros datos obtenidos con esta técnica en lluvia fueron reportados por Berg *et al.* (1994) en Noruega, Poissant *et al.* (1994) en Canadá, Atteia (1994) en Suiza y Konhauser *et al.* (1994) en el Amazonas, citados por Freydier *et al.* (1998) quien llevó un estudio más detallado de concentración de metales traza en agua de lluvia por ICP-MS en el África intertropical.

En México no se ha llevado a cabo aún la determinación de metales pesados en lluvia por medio de ICP – MS, sin embargo Báez *et al.* (2006) reportó los metales traza Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, V y Al en lluvia, utilizando el método de Absorción Atómica. Este trabajo dará la pauta para el análisis de la concentración de metales pesados en el ambiente de la Ciudad de México.

V. Marco Teórico

El ambiente urbano se describe como aquel que ha sido altamente modificado por sus habitantes con una densa población y un alto nivel relativo de productividad primaria impulsada por actividades no agrícolas, posee una infraestructura sobre y subterránea, edificios, y una extensiva red de pavimentos, junto con una alta densidad de sistemas de transporte motorizado (Wong, 2006), todas estas características describen perfectamente a la ciudad de México, la cual es considerada una de las más contaminadas en el mundo.

El Distrito Federal está localizado a 2,240 metros sobre el nivel del mar, lo cual causa que el oxígeno contenido en el aire sea 23% menor. Esto reduce la eficiencia del proceso de combustión interno de los vehículos, industrias y servicios, generando altas concentraciones de polutantes dentro de la atmósfera (Comisión Ambiental Metropolitana, 2002). La Ciudad de México, DF., tiene una población de 20 000 000 de habitantes y una flota automotriz de 4 000 000 vehículos, el 82% corresponde al transporte público y el 18% al transporte privado. Las fuentes móviles constituyen la fuente principal de emisión, contribuyendo con el 85% de todos los contaminantes y con el 99% del monóxido de carbono. Se estima que el 45% de los vehículos tienen más de 10 años de antigüedad. En la última década se han vigilado cinco contaminantes en la ciudad de México, D.F. El ozono sigue siendo uno de los problemas más críticos, verificándose su presencia en el 80% de los días del año, nivel que exceden los límites permitidos (Simioni, 2003).

La atmósfera está compuesta por una pequeña capa de mezcla de gases que cubre la superficie de la Tierra. Excluida de agua, el aire atmosférico es 78.1% nitrógeno (por volumen, 21.0% oxígeno, 0.9% argón, y 0.03% dióxido de carbono.

Normalmente, el aire es 1 – 3% vapor de agua por volumen. El aire contiene una gran variedad de gases debajo de 0.002%, incluyendo el neón, helio, metano, kriptón, óxido nitroso, hidrógeno, xenón, dióxido de sulfuro, ozono, dióxido de nitrógeno, amoníaco y monóxido de carbono.

Las superficies de las urbes están expuestas al aumento de los polutantes durante la temporada seca, muchos de los cuales están asociados con la actividad humana. Cuando llueve, estos polutantes son lavados de la superficie de la tierra y movilizados en el suelo hacia agua subterráneas.

5.1. Mecanismos de formación de nubes y de lluvia

Las nubes se forman por el enfriamiento de cúmulos de aire húmedo, cuya humedad relativa es suficiente para alcanzar el estado de saturación. Esta se define como el equilibrio, en donde las velocidades de evaporación y condensación son iguales. La sobresaturación es una condición termodinámica necesaria, pero no suficiente para la formación de nubes, además de ésta, la existencia de micronúcleos de condensación de nubes (Cerón, 2002). El calor del Sol evapora el agua de la superficie terrestre; al elevarse, el aire húmedo se enfría y condensa como gotas de agua, originando las nubes (Spiro & Stigliani, 2004).

Además la presencia de partículas en suspensión en el aire, que actúan como núcleos de condensación, acumulando moléculas de agua. La ausencia de estos, impide la agregación de las primeras gotas de agua; la elevada tensión superficial de estos favorece la evaporación. Sin embargo, la película acuosa que rodea los núcleos de condensación posee una tensión superficial lo suficientemente baja como para favorecer el crecimiento de las gotas de agua sobre el proceso de evaporación (Spiro & Stigliani, 2004)

5.1.1. Formación de gotas de nube por condensación.

La formación de gotas de lluvia en la atmósfera ocurre por nucleación heterogénea en presencia de partículas de aerosol que se activan y son capaces de iniciar la formación de gotas de nube a temperaturas muy bajas. Este crecimiento por condensación es efectivo para el caso de gotitas pequeñas (hasta 20 μm), sin embargo, su diámetro aumenta muy lentamente por condensación, razón por la cuál, este proceso sólo es importante para la formación de gotitas de nube (Cerón, 2002).

Existe una relación entre el tamaño de las gotas y el número de núcleos de condensación. Una cantidad dada de vapor de agua puede formar o un pequeño número de gotas grandes, o un gran número de gotas pequeñas, un exceso de núcleos de condensación produce gotas tan pequeñas que no precipitan como lluvia (Spiro & Stigliani, 2004).

5.1.2. Formación de gotas de lluvia por colisión – coalescencia.

El proceso de condensación no es suficiente para producir tamaños de gotas de nube que puedan resultar en precipitación ya que se requiere un mecanismo adicional para producir lluvia. Este mecanismo consiste en un proceso dinámico de colisión, y la subsecuente fusión de partículas de hielo o gotas de agua. El tamaño de las gotas de nube oscilan entre 5 y 30 μm de diámetro y constituye un factor importante en el proceso de colisión, ya que las gotas más grandes y distribuidas de una forma no uniforme, se aceleran a velocidades terminales, en comparación a las gotas pequeñas.

La probabilidad de colisiones se incrementa con la amplitud del tamaño de gota y la posibilidad de crecimiento de una gota de nube a una gota de precipitación se

incrementa con la profundidad de la nube y con la presencia de corrientes ascendentes y descendentes (Cerón, 2002).

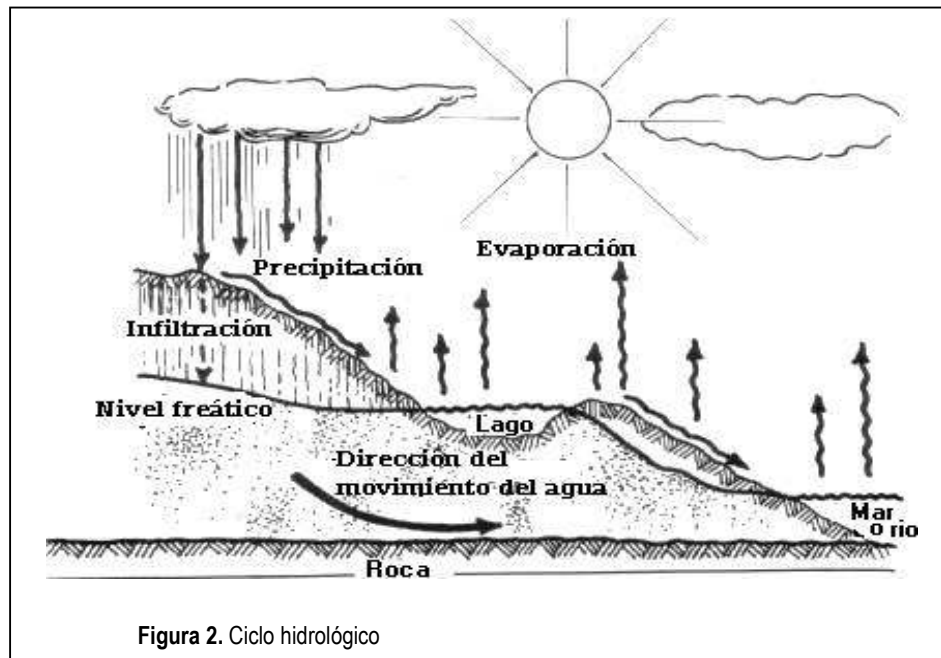
La diferencia de velocidad terminal entre gotas de agua y partículas de hielo esta en función de la forma y la densidad de las partículas, y se aplican diferentes términos al proceso de colisión dependiendo de la naturaleza de las partículas: coalescencia (líquido - líquido), agregación (sólido - sólido) y acreción (líquido - sólido) Este proceso determina la forma de la precipitación resultante, de modo que la coalescencia produce lluvia o llovizna, la agregación produce nieve, y la acreción produce hielo o granizo.

La coalescencia ocurre sólo en nubes calientes o en porciones de nube cuya temperatura es mayor a 0 °C, la agregación ocurre en porciones de nube con temperaturas debajo de - 40 °C. De este modo, la precipitación intensa producida por nubes calientes tiende a estar confinada en latitudes bajas y es durante la estación cálida cuando las nubes alcanzan su máxima profundidad. La acreción se da en nubes donde el agua superenfriada y partículas de hielo coexisten a temperaturas entre 0 y - 40 °C, las partículas de hielo tienden a crecer a expensas de las gotas de agua superenfriadas.

5.2. De la atmósfera a la lluvia

El vapor de agua contenido en la troposfera esta normalmente en un intervalo de 1 - 3% con una media global de 1%. Sin embargo, el aire puede contener un mínimo de 0.1% o un máximo de 5% de agua. El porcentaje de agua en la atmósfera decrece rápidamente con el incremento de altitud, el agua circula a través de esta en el ciclo hidrológico (figura 2).

La condensación del vapor de agua en forma de pequeñas gotas es de considerable importancia en la química atmosférica. Los efectos perjudiciales de algunos polutantes del aire requieren de la presencia de agua, la cual puede venir de la atmósfera. El vapor de agua atmosférico tiene una importante influencia en sobre la formación de polutantes en la neblina bajo algunas circunstancias, este interactúa con las partículas en la atmósfera puede reducir la visibilidad a través de la formación de partículas de aerosoles.



Las partículas son componentes comunes de la atmósfera, particularmente en la troposfera. El diámetro en las partículas se les nombra aerosoles. La mayoría de las partículas de fuentes naturales tienen un diámetro menor a $0.1\mu\text{m}$. Estas partículas originadas de la naturaleza de spray marinos, humo, polvo y la evaporación de materiales orgánicos de la vegetación.

Las partículas atmosféricas experimentan un gran número de procesos en la atmósfera. Las partículas coloidales pequeñas están sujetas a procesos de difusión. Estas coagulan junto a las partículas grandes. Sedimentación e incorporación por gotas de lluvia y por otras formas de precipitación son los mejores mecanismos de traslación de partículas de la atmósfera. (Figura 3)

Las partículas en la atmósfera, las cuales tienen un rango de diámetro de 1 - 1.5 μm bajo la dimensión molecular, son de una asombrosa variedad de materiales, estas pueden consistir tanto de sólidas o gotas líquidas. Las partículas sólidas son las más visibles y las más comunes de la polución del aire. Los aerosoles atmosféricos son pequeñas partículas sólidas o líquidas de 100 μm en diámetro. Las partículas polutantes de 0.001 a 10 μm comúnmente suspendidas en el aire cerca de fuentes de polución, semejantes a las de la atmósfera urbana, plantas industriales, carreteras y plantas termoeléctricas (Manahan,1993).

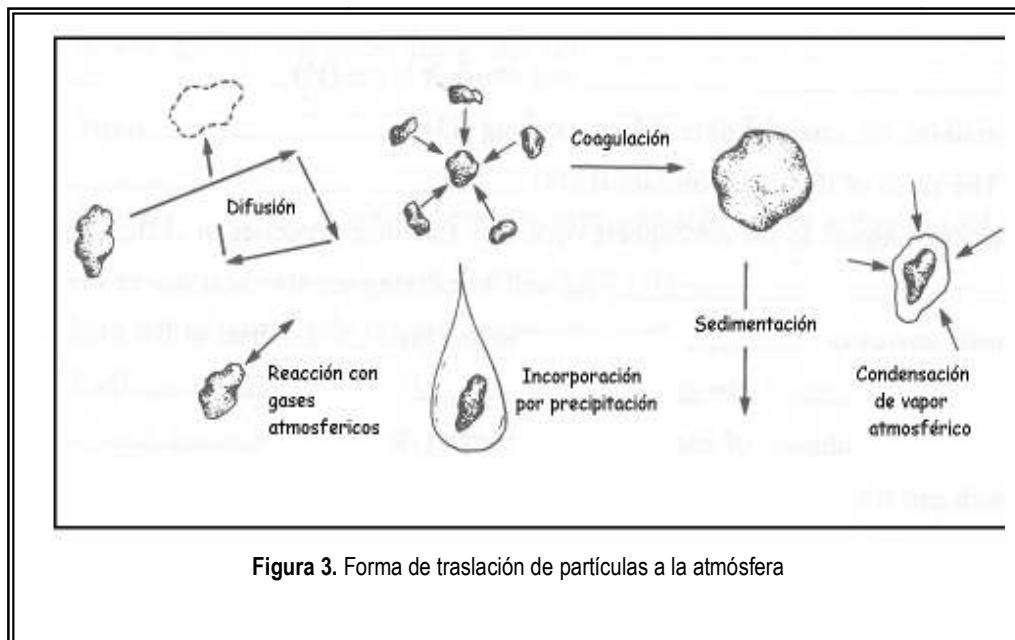


Figura 3. Forma de traslación de partículas a la atmósfera

5.3. Efectos de las características de mezcla de un aerosol sobre la composición química de la precipitación.

El análisis químico de las partículas de aerosol atmosférico muestra que la mayoría tiene una naturaleza química mezclada y que contienen tanto sustancias solubles como insolubles en agua (Pruppacher, 1978). Por lo tanto, a un tamaño determinado, las partículas de aerosol consisten en una mezcla de compuestos, pero su composición puede diferir de una partícula a otra, dependiendo de su fuente y de su historia atmosférica (Pandis et al., 1995).

El grado de homogeneidad en la composición química de las partículas de un tamaño dado, se conoce como "características de mezcla de una aerosol". De este modo, en un aerosol mezclado externamente, cada partícula individual consiste de un material simple que se deriva de una sola fuente y puede ser considerada homogénea. Por otro lado, un aerosol mezclado internamente contiene más de un material y consiste en la mezcla de varias especies que provienen de diferentes fuentes, donde las partículas del mismo tamaño tienen la misma composición química y pueden ser polifásicas.

Existe evidencia de que el tamaño de partícula influye de modo importante sobre el grado de mezcla interna. En las partículas con $0.1 \leq r \leq 1\mu\text{m}$ (partículas Aitken y grandes), el grado de mezcla interna es muy alto, y como consecuencia, están dentro del llamado modo de acumulación. En el caso de partículas con $r > 1\mu$ (partículas gigantes), el grado de mezcla interna es bajo, a causa de que el tiempo de residencia es el resultado de la dispersión de materiales. Por lo tanto, se puede esperar que el grado de mezcla interna se incremente conforme disminuye el radio de la partícula.

Al mismo tiempo, la fracción soluble también se incrementa conforme disminuye el tamaño de la partícula mientras que la cantidad relativa de material insoluble se incrementa con el radio de la partícula. Por lo tanto, un aerosol con un alto grado

de mezcla interna va a estar constituido principalmente de componentes solubles en agua; mientras que si el grado de mezcla interna es bajo, la cantidad de componentes insolubles será más alta.

5.4. Transformación y remoción de polutantes

El movimiento de los polutantes con el viento, las reacciones químicas siempre ocurren entre estos y otras especies químicas atmosféricas. Estudios teóricos y experimentales muestran que el tamaño y composición de las partículas de aerosol también determinan la eficiencia con la cual son removidas del aire e incorporadas al agua de nubes y de lluvia, no sólo por nucleación, sino también por coalescencia. (Cerón, 2002)

La lluvia remueve gases y partículas pequeñas, las gotas dan el efecto de "barrido" o "rain out" a los polutantes que caen a través del aire. La habilidad de la lluvia para remover polutantes depende de la intensidad de caída de la lluvia, el tamaño, de las propiedades eléctricas de las gotas y la solubilidad de la especie polutante (Pepper et al. 2006)

5.5. Metales Pesados

Los metales son especialmente importantes debido a su característica de acumulación en los organismos. Muchos metales se llaman "pesados" debido a que su densidad es mayor a 5 g/cm^3 , o cuyo número atómico es superior a 20, excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos. Como su concentración en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor del 0.01%, también se les conoce como metales traza (Scheiner *et al.*, 1989).

5.6. Fuentes de emisión de metales pesados

Existen diferentes fuentes para los metales pesados en el ambiente. Estos pueden ser de origen antropogénico o natural.

Los metales pesados son emitidos a la atmósfera como gases, aerosoles y partículas. Las fuentes de metales pesados provenientes del polvo mineral, partículas de sal de mar, materia extraterrestre, aerosoles volcánicos, incendios forestales, y de fuentes industriales, vehículos, combustión de carbón, y emisiones de partículas (k)

Hay dos principales tipos de aerosoles. Los primeros son aerosoles emitidos directamente dentro de la atmósfera por fuentes de la Tierra, los aerosoles secundarios son formados por reacciones químicas en la atmósfera, con emisiones estimadas de Cd, Pb, Cu y Zn dentro de la atmósfera (Bradl, 2005).

5.6.1. Origen antropogénico

Los metales pesados son liberados dentro del ambiente por varias actividades humanas, estos también son usados en una gran variedad de productos industriales, los cuales a lo largo del tiempo son depositados como desechos, las principales fuentes antropogénicas son las actividades agrícolas, donde el fertilizante, estiércol animal, y pesticidas contienen metales pesados y son intensamente usados, las actividades metalúrgicas, las cuales incluyen minería, fundidoras, terminados metalúrgicos, y otros, producción de energía y transportación, producción microelectrónica, y finalmente depósitos de desechos. Los metales pesados pueden ser liberados dentro del ambiente como gases, partículas, agua o en formas sólidas y emanadas de diferentes fuentes a la vez. (Bradl, 2005)

Las emisiones de metales pesados que se atribuyen a las actividades humanas o fuentes antropogénicas se pueden clasificar en cuatro categorías: combustión de combustibles y procesos industriales, emisiones de partículas fugitivas de procesos industriales, fuentes fugitivas no industriales (polvos provenientes de calles pavimentadas y sin pavimentar, erosión eólica de áreas agrícolas, etc.) y fuentes móviles (autos, camiones, etc.) (Migliavacca *et al.*, 2005).

Los metales pesados se encuentran entre las causas más problemáticas de la contaminación del agua, por el número de industrias que los emiten (Tabla 1). Los desechos de los hogares también contienen metales pesados, e incrementan el riesgo al introducirse en las aguas subterráneas y el agua superficial, cuando los desechos del hogar son filtrados. Los compuestos derivados de los metales pesados eran usados como protección para plantas y madera, más tarde estos fueron prohibidos. Los metales pesados que enriquecen el agua son diluidos relativamente rápidamente, unos y otros son descompuestos del tipo de carbonatos, sulfatos y sulfitos, o absorbidos por minerales y sedimentos orgánicos. Por esta razón el contenido de metales pesados en los sedimentos del agua están siempre incrementándose (Fellenberg, 2000).

Tabla 1. Ramas de la industria que produce metales pesados

Rama de la industria	Metales Pesados						
	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Sn	Zn
Papel		+	+	+	+		+
Petroquímica	+	+		+		+	+
Lejía	+	+	+	+		+	+
Fertilizantes	+	+	+	+	+		+
Refinerías petroleras	+	+	+	+	+		+
Acero	+	+	+	+	+	+	+
Metales no férricos		+	+	+			+
Vehículos de motor,	+	+		+		+	+
Vidrio, cemento,		+					
cerámica							
Textiles		+					
Piel		+					
Plantas de vapor		+					+

Los metales llegan a los cuerpos de agua a través de la descarga de diversos efluentes. Entre estos se encuentran principalmente de la extracción y refinamiento minero o por la liberación al ambiente de corrosiones, tanto industriales como vehiculares. La inadecuada disposición de residuos metálicos, ocasionan la contaminación de suelos, agua superficial y subterránea. Una gran variedad de aguas residuales, contienen metales pesados en solución, a menudo estas aguas se descargan en el sistema de alcantarillado municipal y federal (Nriagu & Pacyna, 1988; Durán de Bazúa, 1994; Díaz-Báez *et al.*, 2000).

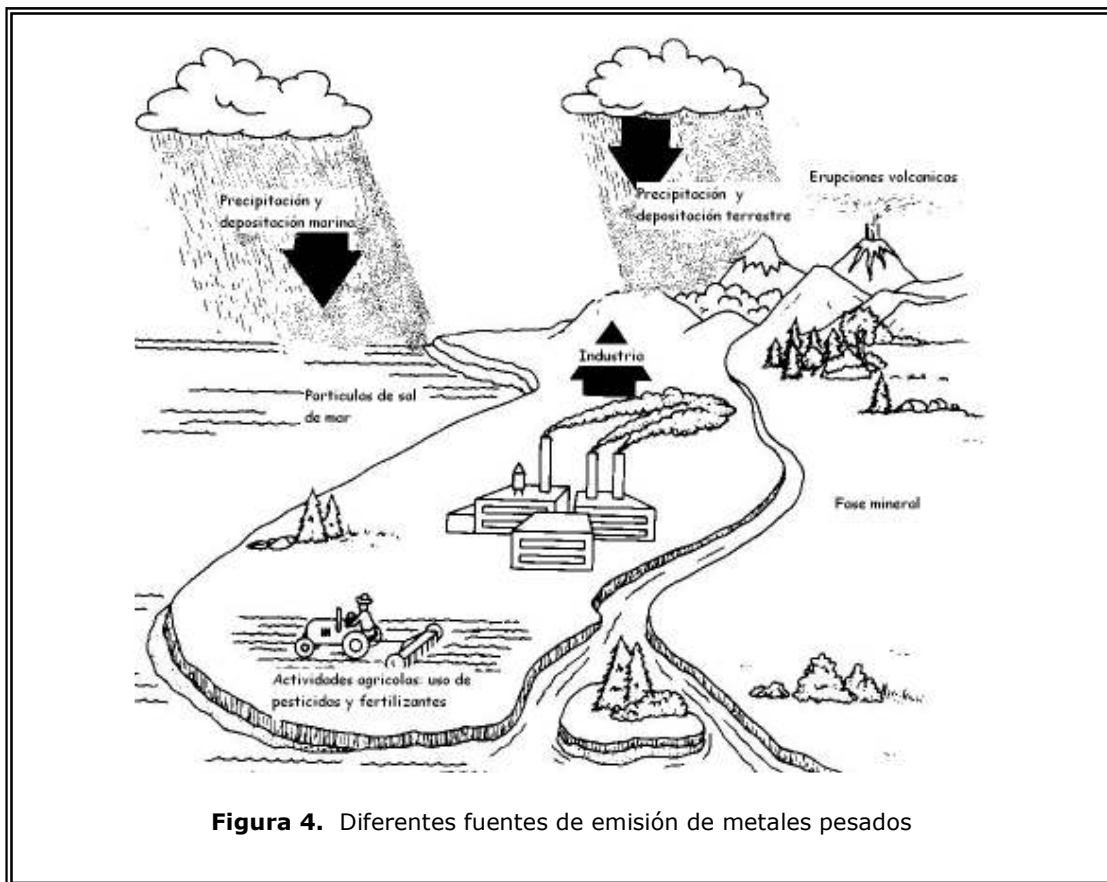


Figura 4. Diferentes fuentes de emisión de metales pesados

5.6.2. Origen natural

Las emisiones de metales por fuentes naturales, provienen fundamentalmente de los volcanes, las tormentas de arena en los desiertos, las tolvaneras en lugares

propensos a la erosión, evaporación de aguas de superficie naturales, incendios forestales de bosques, erosión de los suelos, intemperismo de material parental, descomposición de la materia orgánica en el suelo debida a la acción de bacterias. (Cyrus *et al.*, 2003; Chandra *et al.*, 2006).

5.7. Caracterización de metales pesados en la precipitación pluvial

La contaminación por metales a la atmósfera será determinada por la diferencia entre los presentes en la naturaleza y los que se eliminan a través de los procesos de remoción atmosférica, que incluyen la disolución, deposición, precipitación y erosión de los suelos. Estos procesos de incorporación a la atmósfera causan acumulación excesiva de metales traza en otros medios (vegetación, suelos, lagos, etc.) incluso lejos del punto de emisión del contaminante, debido al arrastre atmosférico producido por el viento. En las áreas donde existe una alta concentración de fuentes de emisión de metales, pueden producirse episodios de fuerte contaminación local, por la persistencia de situaciones meteorológicas adversas para la difusión de los polutantes en un área más o menos extensa, alrededor de focos contaminantes y además de las condiciones topográficas de la zona ó por la localización de barreras artificiales (edificios), que pueden favorecer su acumulación. En otros casos, los metales se incorporan a las masas de aire que forman las corrientes generales de viento sobre la tierra, siendo arrastrados a muchos kilómetros de las fuentes de emisión. (García, 2007)

5.8. Metales tóxicos

Todos los organismos desde sus primeras etapas evolutivas han aprovechado las propiedades químicas de muchos iones metálicos para el desarrollo de sus funciones bioquímicas esenciales. Aún en pequeñas dosis, son imprescindibles para el desarrollo de sus funciones vitales. El aporte insuficiente de los mismos conduce

a anomalías en el desarrollo de los organismos, sin embargo, cuando su concentración es superior a la óptima, ejerce efectos tóxicos sobre los organismos, limitando también su desarrollo (Spiro & Stigliani, 2004).

Algunos de los metales pesados son riesgosos elementos polutantes, y son de particular interés debido a su toxicidad en humanos, como el plomo y el estaño también conocidos como metales transitorios. Los metales pesados incluyen elementos esenciales como el hierro, pero también metales tóxicos como el cadmio y mercurio (Stanley, 2001).

Los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post – transición, incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Estos elementos tienen una densidad específica significativamente superior a la del sodio, calcio y otros metales ligeros. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferentes estados de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua, una forma opcional de nombrar a este grupo, es “elementos tóxicos”, de acuerdo a la lista de contaminantes tóxicos de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA, 1993)

En la tabla 2 se enlista algunos elementos traza encontrados en el agua. Algunos de estos son reconocidos como nutrimentos requeridos para la vida de plantas y animales, incluyendo algunos que son esenciales a niveles bajos, pero tóxicos a niveles altos. Este es el típico comportamiento de muchas sustancias en el ambiente acuático, el punto es saber señalar cuales de estas partículas son benéficas o perjudiciales. Algunos metales encontrados en la polución atmosféricas se saben son perjudiciales a la salud humana. El plomo es el mas cercano a presentar un nivel tóxico en la atmósfera urbana, el mercurio queda en segundo lugar. Otros incluyen el berilio, cadmio, cromo, vanadio, níquel y arsénico (un metaloide). (Manahan, 1993)

Tabla 2. Importancia de los elementos traza y sus efectos.

Elemento	Fuentes	Efectos
Arsénico	Bioproductos minerales, desechos químicos	Toxico, posible cancerígeno
Cromo	Plantas de metal	Esencial como Cr(III), tóxico como Cr(VI)
Cobre	Plantas de metal, minería, desechos industriales	Esencial como elemento traza, tóxico a algas y plantas a altos niveles
Plomo	Desechos industriales, minería, combustibles	Tóxico, perjudicial a la vida silvestre
Zinc	Desechos industriales, plantas metaleros, tuberías	Elemento esencial, toxico a plantas a niveles altos.

5.9 Generalidades de los metales a estudiar

Dentro de los metales pesados hay dos grupos:

- Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas, animales y humanos, estos son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital, sin embargo a una mayor concentración pueden resultar tóxicos. Dentro de este grupo están: As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Sr y Zn.
- Metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en seres vivos conlleva disfunciones. Resultan altamente tóxicos en bajas concentraciones y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi.

Arsénico (As)

Es un acero gris, quebradizo, un metaloide cristalino con tres formas alotrópicas de color amarillo, negro y gris, con número atómico 33, y una densidad de 5.72 g/ml, el As elemental, es formado por la reducción del óxido de arsénico. Los enlaces

covalentes del arsénico con la mayoría de los no metales y metaloides forman componentes estables con estados trivalentes y pentavalentes (Bradl, 2005).

El ciclo del Arsénico ha sido ampliado como consecuencia de la interferencia humana y debido a esto, grandes cantidades de Arsénico terminan en el Ambiente y en organismos vivos. El Arsénico es mayoritariamente emitido por las industrias productoras de cobre, pero también durante la producción de plomo y zinc y en la agricultura.

Este no puede ser destruido una vez que este ha entrado en el Ambiente, así que las cantidades que hemos añadido pueden esparcirse y causar efectos sobre la salud de los humanos y los animales en muchas localizaciones sobre la tierra (Earnshaw, 1997).

Bario (Ba)

Es un metal blanco plateado pertenece al grupo de los alcalino – terreo de los elementos, con número atómico 56 y densidad de 3.5 g/ml. El bario comercial se usa extensivamente como agente pesado en aceites y gases fluidos, otro uso mayoritario en el procesamiento químico de Ba, en vidrio, pintura, y en la industria gomera.

De forma natural los niveles de Bario en el medio ambiente son muy bajos. Altas cantidades de Bario pueden sólo ser encontradas en suelos y en comida, como son los frutos secos, algas, pescados y ciertas plantas.

Debido a sus solubilidades los compuestos del Bario pueden alcanzar largas distancias desde sus puntos de emisión. Cuando peces y otros organismos acuáticos absorben los compuestos del Bario, el Bario se acumulará en sus cuerpos. Los compuestos del Bario que son persistentes usualmente permanecen en la superficie del suelo, o en el sedimento de las aguas. El Bario es encontrado en la mayoría de los suelos en bajos niveles. Estos niveles pueden ser más altos en vertederos de residuos peligrosos (Earnshaw, 1997).

Cadmio (Cd)

Elemento químico relativamente raro, número atómico 48 y densidad relativa de 8.65; tiene relación estrecha con el zinc, con el que se encuentra asociado en la naturaleza. Es un metal dúctil, de color blanco argentino con un ligero matiz azulado. Es más blando y maleable que el zinc, pero poco más duro que el estaño (Earnshaw, 1997).

El cadmio es emitido al ambiente por depositación de fundidoras, incineración de plásticos y pigmentos, quema de combustibles fósiles y procesos metalúrgicos. En los países de primer mundo como Japón, Estados Unidos e Inglaterra las emisiones de los automóviles son la principal fuente de contaminación ambiental por cadmio y otros metales. Es un subproducto de las industrias del Zinc, es utilizado en aleaciones, pigmentos, baterías y para proteger el hierro y acero contra la corrosión. Su uso ha sido restringido mundialmente, debido a consideraciones ambientales. Sin embargo se utiliza en fungicidas. Este elemento es tóxico tanto para las plantas, vertebrados e invertebrado. En los humanos interfieren en el metabolismo de Calcio, la vitamina D y colágeno, causando degeneración en los huesos como osteoporosis (Bradl, 2005)

Cobalto (Co)

Con una densidad de 8.9 g/ml, se encuentra de forma natural en el medio ambiente en el aire, agua, suelo, rocas, plantas y animales. Este puede también entrar en el aire y el agua y depositarse sobre la tierra a través del viento y el polvo y entrar en la superficie del agua a través de la escorrentía cuando el agua de lluvia corre a través del suelo y rocas que contienen Cobalto (Earnshaw, 1997).

Se utiliza en la producción a gran escala de acero, así como también en aleaciones resistentes a al temperatura, llamadas superaleaciones, que se emplean en la industria y en las turbinas de los aviones. También se emplea en la industria de la cerámica y en el secado de pinturas, así como catalizador (Adriano, 2001). Es un elemento esencial para los humanos. El nivel de concentración en el cuerpo de un

adulto humano es de aproximadamente 1 mg. Es útil para el ser humano a la forma de vitamina B12 (cobalamina). La vitamina B12 está involucrada en cuatro tipos de reacciones importantes: a) reducción de la ribosa a desoxirribosa; b) transformación de dioles y moléculas similares; y c) transferencia de grupos metilo.

Cantidades excesivas de Co añadidas como estabilizador de espuma a la cerveza, producen anomalías hematológicas, y neurológicas en los humanos, además de cardiopatías. Investigadores rusos han reportado una correlación inversa entre el Co en agua y en el suelo, y el crecimiento en la tiroides en animales y seres humanos (Rodríguez, 2007)

Cromo (Cr)

Metal de color blanco plateado, duro y quebradizo, relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro, con una densidad relativa de 7.19 g/ml. (Earnshaw, 1997). La abundancia de Cr en la tierra indica que se encuentra en rocas máficas y ultramáficas. El contenido de este elemento en rocas ígneas y sedimentarias es mucho más bajo y varía en un intervalo de 5 a 120 mg/Kg, encontrándose el mas alto en sedimentos arcillosos, los niveles comunes de cromo encontrados en materia vegetal son usualmente en el orden de 0.02 a 0.2 mg/kg (peso seco). Sus principales usos son la producción de aleaciones anticorrosivas de gran dureza y resistentes al calor, como recubrimiento para galvanizados, en la industria del papel, industria química, fertilizantes, metalurgia, y fundidoras (Bradl, 2005).

Cobre (Cu)

Es un metal dúctil y un buen conductor de calor y electricidad, con una densidad de 8.96 g/ml. Este elemento es ampliamente usado para la producción de cables y en la industria eléctrica. Otras aplicaciones es para elaboración de baterías de cocina, fertilizantes, bactericidas y fungicidas, aditivos para la comida, promotores de

crecimiento y es un agente para el control de enfermedades en ganadería (Bradl, 2005)

El Cobre entra en el aire, a través de la liberación durante la combustión del combustible. Permanecer en el aire por un período de tiempo eminente, antes de depositarse al empezar a llover, para terminar en el suelo principalmente, como resultado los suelos pueden también contener grandes cantidades de Cobre después de que esté sea depositado desde el aire.

El Cobre puede ser liberado en el medioambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. Ejemplo de fuentes naturales son las tormentas de polvo, descomposición de la vegetación, incendios forestales y aerosoles marinos. Ejemplos de actividades humanas que contribuyen a la liberación del Cobre han sido ya mencionados. Otros ejemplos son la minería, la producción de metal, la producción de madera y la producción de fertilizantes fosfatados (Earnshaw, 1997).

El cuerpo de un adulto humano contiene aproximadamente 100 mg de Cu; concentraciones altas se presentan en el hígado, riñón, corazón y cerebro. La función esencial del Cu es la consecuencia de su función en metaloenzimas que involucran diversas trayectorias bioquímicas. Los iones cobre se utilizan como importantes cofactores catalíticos en las reacciones oxido - reducción de las proteínas que llevan a cabo funciones biológicas fundamentales. Las propiedades redox de cobre, tales como las transiciones entre el Cu (II) y el Cu (I), pueden generar especies oxígeno reactivas como los radicales superóxido e hidróxido, y dañar componentes celulares susceptibles.

Se ha demostrado que existe una alta interacción entre el Cu, Zn, Fe, Mo y Pb en diversos sistemas de seres vivos, vía de transporte de proteínas tales como ceruloplasmina, transferrina, y metalotionina. De la complejidad de tales interacciones surge la hipótesis de la enfermedad isquémica Herat, la cual propone que la adquisición de Cu disminuye, si el nivel de concentración de Zn se eleva (incrementando la excreción del Cu); dando lugar a muerte cardiaca en animales y seres humanos (Rodríguez, 2007).

Níquel (Ni)

El níquel es un metal duro, maleable y dúctil, con densidad de 8.9 g/ml. Es encontrado en una gran variedad de productos, por ejemplo en baterías, automóviles, implantes quirúrgicos, monedas, lavadoras, entre otros (Bradl, 2005).

El níquel es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas, se presenta en pequeñas cantidades en plantas y animales. Está presente en pequeñas cantidades en el agua de mar, el petróleo y en la mayor parte del carbón.

El níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras., este se deposita en el suelo o cae después de reaccionar con las gotas de lluvia, lleva un largo periodo de tiempo para ser eliminado del aire (Earnshaw, 1997).

El níquel se encuentra en tejidos humanos en muy bajas concentraciones (aprox. 0.02 – 1.5 µg/g) aunque los niveles de concentración son mayores en el cabello y en el sudor, respecto al plasma. Los tejidos de las plantas contienen mucho más zinc que los tejidos animales, y son por tanto fuentes más importantes para la dieta humana. Los efectos del exceso del níquel han reportado carcinogenicidad en animales y humanos. Las enzimas que contienen Ni participan al menos en cinco procesos metabólicos: a) Producción y consumo de hidrógeno molecular; b) hidrólisis de urea; c) oxidación reversible de monóxido de carbono bajo condiciones anóxicas; d) metanogénesis; e) desintoxicación de radicales aniónicos superóxido (Rodríguez, 2007).

Plomo (Pb)

Es un material maleable, dúctil, buen conductor de la electricidad y muy resistente a la corrosión, con densidad de 11.4g/ml. El plomo ha sido utilizado por el hombre hace más de 5000 años, es un material vital en la industria económica y es usado principalmente en baterías, pigmentos y en aditivos para gasolina. El contenido de

plomo en pesticidas a sido prohibido en algunos países como Alemania, Austria, Bélgica, pero son utilizados todavía en otros países (Bradl, 2005)

El Plomo ocurre de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones encontradas en el ambiente son el resultado de las actividades humanas.

Debido a la aplicación del plomo en gasolinas se forma un ciclo no natural. En los motores de los coches el Plomo es quemado, eso genera sales de Plomo (cloruros, bromuros, óxidos), estas entran en el ambiente a través de los tubos de escape, las partículas grandes precipitarán al suelo o la superficie de aguas, las pequeñas viajan largas distancias a través del aire y permanecen en la atmósfera. Parte de este Plomo cae de nuevo sobre la tierra cuando llueve (Earnshaw, 1997).

El Pb entra al cuerpo humano principalmente vía inhalación e ingestión. Las rutas más importantes de exposición ambiental incluyen: a) ingestión de comida contaminada con Pb, b) vino, c) polvo, y d) astillas de pintura. Las dos últimas, son importantes en el caso de los niños. Los efectos tóxicos del Pb se manifiestan como una disfunción en la producción de la hematina, en el sistema nervioso central, y en el sistema renal. El Pb inhibe varias enzimas, especialmente la ALA-deshidratasa (ALA= ácido aminolevulínico), que es crucial en la síntesis del hemo (nombre común de la mioglobinas, algunas peroxidasa, catalasas y citocromos). Los sitios de bioacumulacion de Pb en el ser humano son: los huesos, riñones e hígado.

Rubidio (Rb)

El rubidio es un metal alcalino, reactivo, con número atómico 37 ligero y de bajo punto de fusión, tiene una densidad de 1.53 g/l. El rubidio es un elemento bastante abundante en la corteza terrestre y está presente hasta en 310 partes por millón (ppm). Por su abundancia ocupa un lugar justamente por debajo del carbono y el cloro y por encima del flúor y del estroncio. El agua de mar contiene 0.2 ppm de rubidio, concentración que (aunque baja) es el doble de la concentración de litio. Se puede considerar moderadamente tóxico por ingestión. Si el rubidio se incendia,

provocará quemaduras térmicas. El rubidio reacciona rápidamente con la humedad de la piel para formar hidróxido de rubidio, que provoca quemaduras térmicas en los ojos y piel (Earnshaw, 1997).

Vanadio (V)

Es un metal que se utilizó inicialmente en aleaciones con hierro y acero, tiene una densidad relativa de 5.41 g/l. Varios de los compuestos de vanadio se emplean en la industria química, sobre todo en la fabricación de catalizadores de oxidación, y en la industria cerámica como agentes colorantes.

El Vanadio puede ser encontrado en el ambiente, en algas, plantas, invertebrados, peces y muchas otras especies. En mejillones y cangrejos se acumula fuertemente, el cual puede ser acumulado en concentraciones de 10^5 a 10^6 veces mayores que las concentraciones que son encontradas en el agua salada.

El Vanadio causa la inhibición de ciertas enzimas de animales, lo cual tiene varios efectos neurológicos. Próximo a los efectos neurológicos el Vanadio puede causar desordenes respiratorios, parálisis y efectos negativos en el hígado y los riñones (Earnshaw, 1997).

Zinc (Zn)

Es un metal maleable, dúctil y de color gris. Se conocen 15 isótopos, cinco de los cuales son estables y tienen masas atómicas de 64, 66, 67, 68 y 70. Tiene una densidad relativa de 7.14 g/l (Earnshaw, 1997).

Es extensamente usado en la industria automotriz, para la producción de capas protectoras de hierro y acero, en cosméticos, pinturas, barnices. Así como también necesitado para manufactura de neumáticos de automóviles, pantallas de televisión y equipos eléctricos (Bradl, 2005)

Se dice que hay 5.1×10^{20} átomos de Zn en el cuerpo de un recién nacido. Un adulto contiene aprox. 1.5 – 3.0 g de Zn en su organismo, los mayores niveles de

concentración se encuentran en el hígado y en los huesos, y hay evidencia de presencia de Zn en la sangre. El zinc no toma parte en reacciones redox, pero es un buen ácido de Lewis. Se coordina con donadores de N y O. Hoy se conocen más de 300 enzimas dependientes de zinc. Como por ejemplo, alcohol dehidrogenasa, enzima que representa nuestra defensa primaria contra la intoxicación por alcohol. La deficiencia de Zn se caracteriza por retraso del crecimiento y enanismo, anorexia, lesiones de la piel paraquertóticas, diarrea y daño en la función cognitiva. Se considera además que el Zn incrementa el riesgo a la osteoporosis. Ingestas elevadas de zinc, que se presentan debido al uso inadecuado de suplementos de zinc, interfieren con el metabolismo de cobre.

La absorción del Zn se inhibe por otros elementos tales como Ca, Cd, y Cu. El zinc se enlaza estequiometricamente a una serie de enzimas vitales (metaloenzimas) y sirve como catalizador de sitios activos o regulador en la formación de proteínas. Muchos de estos efectos se deben a competencia con el Ca a nivel membrana. Reportes de correlaciones negativas u opuestas, reflejan las interacciones entre el Zn, Cu, Cd y Mg, y de sus efectos potenciales sobre diversas enfermedades.

Elementos del grupo platino (EGP)

Los elementos platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh) pertenecen a los EGP, los cuales poseen 2 orbitales de valencia parcialmente llenos y por lo mismo poseen un gran número de estados de oxidación, además de su capacidad catalítica y su tendencia a formar complejos, poseen propiedades físicas y químicas muy especiales como son altos puntos de fusión y de ebullición, con radios iónicos muy similares y con excepción del Rh todos poseen varios isótopos naturales (Hernández, 2001)

Se caracterizan por su baja abundancia en la corteza: 1 – 10 ug/L (Pt), 0.1 – 3 ug/L (Pd), <0.5 ug/L (Rh) (Jarvis y Jarvis, 1992; en Rao y Reddi, 2000).

La aplicación más importante de EGP es en los convertidores catalíticos. El Pt también se usa en la industria farmacéutica en la síntesis de medicamentos. El Pt

es una parte esencial del cis-platino (base de la droga carboplatino), ha mostrado ser muy eficiente ya que esta mata menos células en buen estado que sus predecesoras, la biocompatibilidad del platino (disminuye o no presenta rechazo al cuerpo extraño) lo que lo hace un metal con grandes aplicaciones en las implantaciones (Hernández, 2001).

5.10. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP – MS)

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es en principio, el método capaz de medir la mayoría de los elementos en la tabla periódica con un bajo límite de detección y con buena precisión sobre varios ordenes de magnitud. Los elementos son medidos simultáneamente y se puede hacer un análisis en un espacio de alrededor de dos minutos, haciendo de este un método analítico extremadamente rápido. Debido a la alta sensibilidad, es adecuada para el análisis de elementos traza que se encuentran en concentraciones menores a 0.01%. El rango para la mayoría de los elementos es de 0.01 a 100 ppm.

El plasma de acoplamiento inductivo es un generador de iones, en el que se alcanzan temperaturas de 600 a 10 000°K, las cuales permiten la extracción de un electrón de la capa exterior del átomo produciendo uno o dos iones con una carga positiva, más un electrón:



El plasma de acoplamiento inductivo se genera por una descarga eléctrica (se emplea el argón en la técnica); la muestra introducida al plasma entra a la región de más alta temperatura en donde se volatiliza, se disocia, se excita y finalmente se ioniza. La fuente de iones producida en el plasma es dirigida hacia el filtro de la masa a través de lentes electrostáticas; los cuales son placas metálicas cargadas y permiten únicamente el paso de partículas de cargas positivas. El filtro de masas es

un cuadrupolo que consiste de cuatro barras hiperbólicas que ocasionan que las partículas cargadas eléctricamente sean atraídas o rechazadas (Date & Grey, 1989).

Un esquema general de un ICP – MS se presenta en la figura 5.

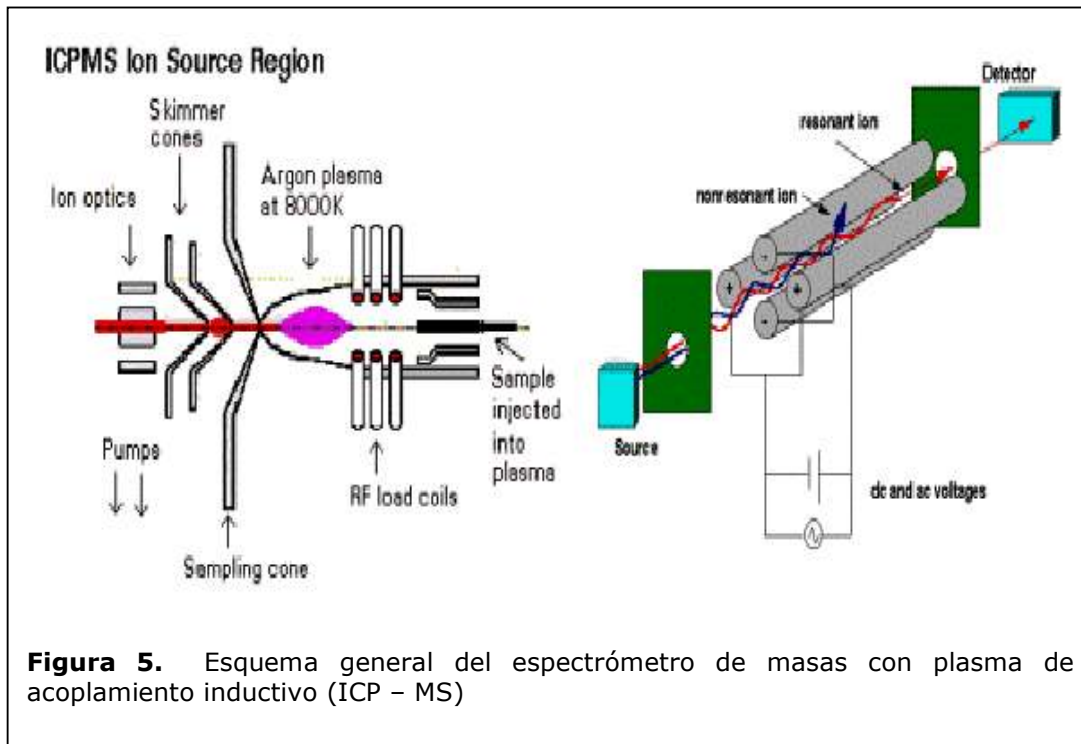


Figura 5. Esquema general del espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP – MS)

VI. Área de estudio

Sitio de muestreo

La ciudad de México esta localizada sobre una alta meseta volcánica, formada a partir de las rocas volcánicas aluvial, fluvial y los depósitos lacustres, tiene una media anual de lluvia de 860 mm. En la parte sur de la ciudad se ubica la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a una elevación de 2 200m sobre el nivel de mar (masl) a $19^{\circ} 19.57'$ latitud Norte y $99^{\circ} 10.55'$ longitud Oeste, rodeada por formaciones tales como Pedregal de Xitli, cinturón norte Ajusco-Teuhtli y cinturón sur Cerro Pelado-Cerro Tilcuaya. Estas sierras permiten en cierto grado, la recarga de acuíferos, algunos son sitios que por su riqueza forestal, constituyen reservas de fauna y flora (como la sierra del Ajusco y el Pedregal de Xitli) Ciudad Universitaria se encuentra rodeada por zonas residenciales y comerciales que actualmente superan los 51.5 km^2 . En C.U. encontramos el edificio de Centro de Ciencias de la Atmósfera (Figura 6) lugar donde se llevó a cabo el muestreo, está rodeado por áreas verdes con tráfico de moderado a alta densidad característico del campus UNAM.

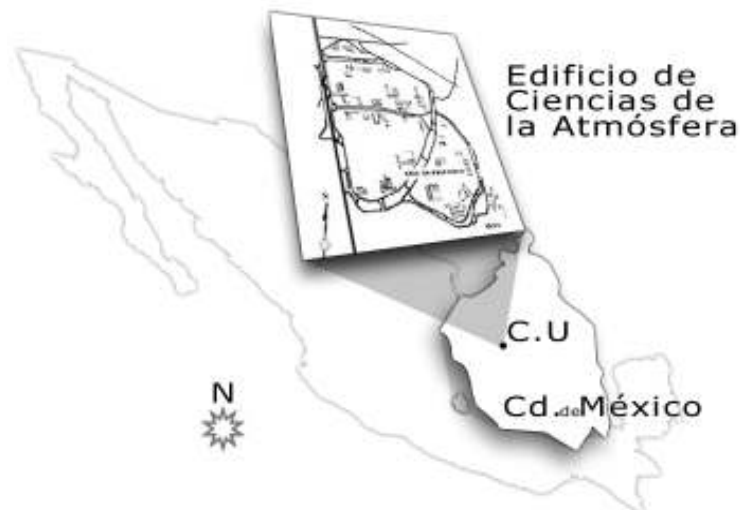


Figura 6 Ubicación del sitio de muestreo, C.U.

VII. Material y Método

7.1. Trabajo de Campo

El agua de lluvia fue colectada con un colector automático de precipitación (Andersen, General Metal Works, Inc.) wet/dry Andersen modelo 78 – 100 (Figura 7), para el muestreo se emplearon cubetas estándar de polietileno de alta densidad (HDPE), con capacidad de 20L., el colector esta instalado en la azotea del edificio de Ciencias de la atmósfera. Diariamente fueron colectadas desde finales de mayo hasta a mediados de octubre del 2007 (periodo de lluvia en la Cd. de México).



Figura 7. Colector automático de precipitación (Andersen, General Metal Works, Inc.)

La tapa de ambos colectores fue cubierta con Teflón y la cobertura original de aluminio y la tapa rellena de plástico fue remplazada con tapa de aluminio, recubierta y con relleno de Teflón, la cubeta fue firmemente sellada con cobertura de polietileno, para su transporte al laboratorio. Las cubetas usadas para la colecta de las muestras de lluvia para el análisis de metales pesados, los matraz de filtración, las botellas de almacenamiento para las muestras filtradas fueron lavadas y cepilladas, enjuagadas con agua destilada y remojadas en ácido nítrico al 20% (Merck) por 24h, después enjuagadas varias veces con agua desionizada (DI) y selladas dentro de bolsas dobles plásticas. Todo el material fue otra vez enjuagado con agua desionizada (Báez *et al.* 2007).

7.2. Trabajo de laboratorio

El siguiente tratamiento realizado a la muestra fue hecho en el laboratorio de Ciencias de la Atmósfera bajo la supervisión de la Dra. Rocío García, en este se prepararon las muestras con las condiciones óptimas de trabajo, bajo un toldo limpio mantenido a una presión positiva para limitar la posibilidad de la entrada de contaminantes a este.

Las muestras de lluvia colectadas para la medición de metales traza, fue filtradas con un filtro de membrana de policarbonato de $0.45\mu\text{m}$, la cual previamente se enjuagó con 300mL de agua desionizada usando un embudo magnético Gelman de 47mm, esto se realizó para separar la fracción insoluble de la soluble. Se tomó una alícuota aproximada de 60 mL. de la muestra filtrada (fracción soluble) y se transfirió dentro a una botella HDPE acidificada a un pH de 1.8 de HNO_3 al 0.016 N (Merck, ultrapuro), las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4°C hasta su análisis.

7.3. Análisis semicuantitativo por ICP-MS

Las muestras fueron trasladadas al Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica a cargo de la Dra. Ofelia Morton Bermea y de la M. en C. Elizabeth Hernández Álvarez.

Los análisis de metales pesados fueron realizados por un ICP-MS (marca VGEElemental modelo Plasma Quad®) (Figura 8) el cual tiene como característica una alta sensibilidad y bajos límites de detección, además se encuentra libre de interferencias en comparación con otras técnicas analíticas (Hernández *et al.* 2004).

Para reducir la contaminación durante el análisis se utilizaron:

- Ácidos analíticos tridestilados.
- Soluciones de concentración conocida (estándares), los cuales se utilizan para calibrar el instrumento y para controlar la calidad de resultados.



Figura 8. Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo. VG Elemental Plasma Quad PQ3

Los metales analizados fueron As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Pt, Rb, Rh Sr, V, y Zn.

Las condiciones de optimización se establecieron con el control de los parámetros instrumentales (flujo de gas acarreador, flujo de gas enfriador, velocidad de introducción, posición de la antorcha, voltajes de los lentes, detector y cuadrupolo). Los parámetros de operación se presentan en el siguiente cuadro.

Tabla 3. Parámetros operacionales utilizados en ICP-MS

Instrumento	VGElemental PlasmaQuad PQ3
Plasma de acoplamiento inductivo	ICP
Poder de radiofrecuencia	1510W
Potencia reflejada	< 5W
Gas del plasma	Argón (pureza 99.999%)
Nebulizador	Meinhardt "De Galen"
Cámara de nebulización	Con atomizador enfriada por agua
Antorcha	Cuarzo, 1.5 mm
Flujos del gas argón (l / min)	
Gas enfriador	16
Gas auxiliar	0.68
Gas nebulizador	0.70
Espectrómetro de Masas	MS
Cono muestreador	Níquel, 1.0 mm de orificio
Cono "Skimmer"	Níquel, 0.7 mm de orificio
Región diferencial de vacío	1.0 X 10 ⁻⁶ mbar
Cuadrupolo	Hiperbólico
Detector	Multicanal en modo de pulso

La optimización de estos parámetros se realizó con una solución de 10 ug/L de Be, Co, Bi, In y Tb para cubrir un intervalo amplio de masas. La sensibilidad más alta se logró para la masa ¹¹⁵In, debido a que es la masa intermedia entre los rangos de masas a analizar.

Se realizó un análisis semicuantitativo en donde se eligió un procedimiento que contiene los elementos a analizar. Para tener control en la calidad del análisis se preparó una muestra "cocktail" de 10 ug/l de una solución acuosa certificada multielemental de Metales Pesados, de la marca SPEX, High purity. Por otra parte se añadió una solución de Indio como estándar interno a cada uno de los blancos y muestras, con la finalidad de corregir fluctuaciones inmediatas del instrumento y efectos de matriz. Por cada 5 muestras se analizó el estándar de 10 ug/L para observar la reproducibilidad del equipo, se aceptan valores confiables hasta con un 15% de error.

7.4. Análisis estadístico.

Los valores obtenidos del ICP – MS fueron en obtenidos en ppb, con la finalidad de evaluar el "Background" (ruido de fondo) se procedió a restar el blanco analítico a cada valor de muestra.

Para la realización de factores de correlación y analizar la interrelación de los diferentes contenidos metálicos, se empleó el programa estadístico Statistica (Stat Soft USA, 1999)

Para entender la correlación entre los metales pesados, el conjunto de datos fue estandarizado con una función z , donde $z = [(x - \mu)/\sigma]$ (donde x es el valor, μ es el promedio y σ es la desviación estándar de la variable). Esta transformación supera la naturaleza no - Gaussian de la distribución de los datos, tal que cada variable tiene un valor medio de 0 (cero) y desviación estándar de 1 (Davis, 1986 citado en Swanson *et al.*, 2001). De acuerdo al coeficiente de correlación lineal entre metales pesados, los diagramas de cluster fueron construidos para identificar y separar grupos de elementos y las muestras con características similares usando la función de "asociación total" y "1 Pearson r ".

VIII. Resultados y Discusión

Para fines de alcanzar los objetivos planteados, el estudio total se constituyó por un total de 56 muestras, 36 corresponden a las muestras recolectadas de lunes a jueves y 20 a los fines de semana.

En el Anexo I. (Tablas A.1 y A.2), se presentan los datos obtenidos durante el muestreo de lluvia colectada en el año 2007, muestras tomadas diariamente y fines de semana, se apuntan las fechas, cantidad de lluvia, concentración de metales pesados en microgramos/Litro ($\mu\text{g/L}$).

8.1. Control de calidad

Los cálculos de precisión y exactitud se efectuaron de acuerdo a parámetros estadísticos de los métodos de validación de Sutarno & Stegel, (1985), (SST), donde el porcentaje de desviación estándar relativa (% Dev) indica la precisión. La exactitud se evalúa en términos del valor SST y se calcula de acuerdo a los resultados obtenidos. Se utiliza la fórmula $\frac{x-x_{lit}}{2\sigma}$ donde x_{lit} es un valor recomendado y " σ " es la desviación estándar obtenida del estándar utilizado.

La desviación estándar relativa se considera como un parámetro confiable para determinar la reproducibilidad (precisión) y validar un método analítico, los valores obtenidos se comparan con los establecidos (a partir del estándar), si son satisfactorios entonces puede utilizarse el procedimiento como un método validado (Wood, 1999).

En la tabla 4 se presentan los resultados encontrados para el control de calidad. La precisión del procedimiento fue evaluada en términos de la desviación estándar relativa (%Dev) y es para todos los elementos menor a 6%, lo cual se reporta como valor aceptable. Los resultados encontrados fueron satisfactorios respecto a los valores reportados en el estándar.

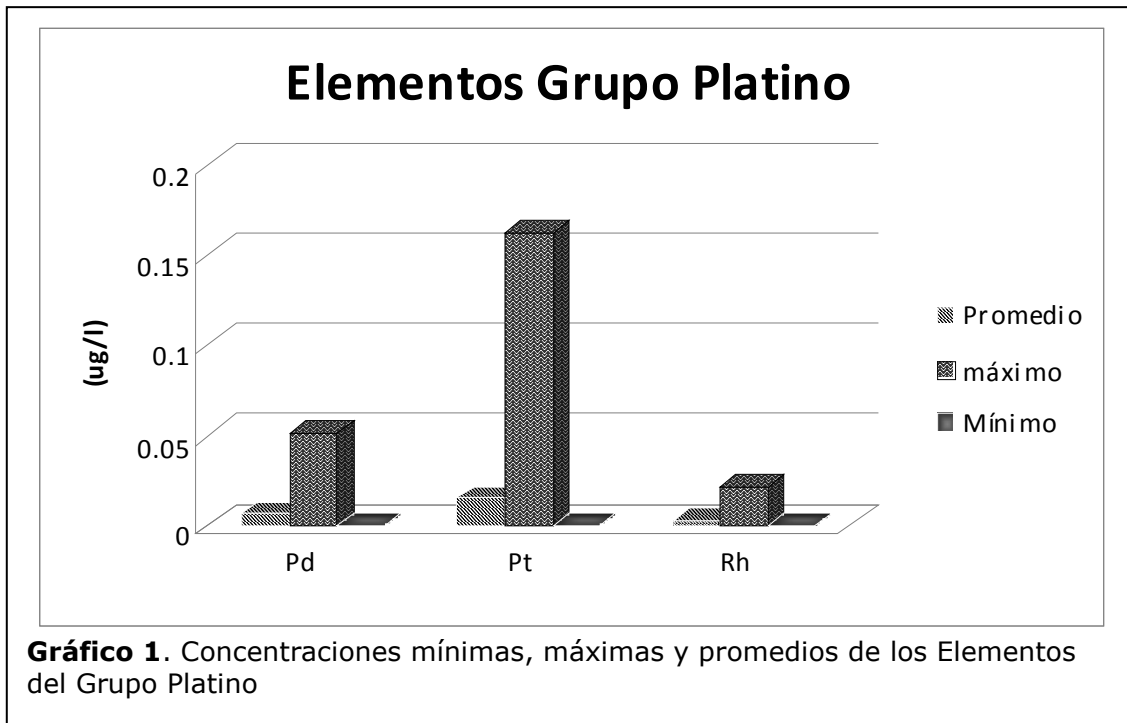
Tabla 4. Resultados del control de calidad en los metales pesados analizados por ICP – MS.

Elemento	Limite de detección (3σ)	Valor obtenido Lab. ICP-MS n=8	Valor obtenido *Estándar	Precisión (% DER)*	Exactitud (SST)*
As	0.09	11.132	10	5.049	0.318
Ba	0.057	9.567	10	4.687	0.097
Cd	0.024	8.636	10	1.431	0.084
Co	0.009	8.540	10	3.919	0.224
Cr	0.261	8.645	10	2.222	0.130
Cu	0.06	8.280	10	3.080	0.219
Ni	0.015	10.191	10	5.779	0.056
Pb	0.009	10.619	10	4.490	0.148
Rb	0.078	11.245	10	1.997	0.140
Sr	0.162	11.382	10	5.685	0.447
V	0.0189	8.847	10	1.285	0.066
Zn	0.24	9.210	10	4.279	0.286
Pd	0.0088	8.753	10	1.979	0.108
Pt	0.0043	8.620	10	2.942	0.175
Rh	0.0006	9.227	10	2.792	0.100

* Valor obtenido del estándar de la solución de SPEX High Purity.

8.2 Concentración de Metales pesados en agua de lluvia

Las concentraciones promedio de metales pesados (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V y Zn) y elementos grupos platino (Pd, Pt y Rh) se presentan en las gráficas 1, 2 y 3, estas se dividen en EGP, oligoelementos y metales sin función biológica para un análisis mas detallado.



Los elementos de EGP se encuentran en bajas concentraciones, siendo el elemento Pt el que se encuentra en proporción más alta con 0.162 ug/L, ordenándolas así en orden decreciente Pt >Pd >Rh.

El gráfico claramente muestra que la concentración de Pt llega a alcanzar 0.16 ug/L concentración mayor a los otros dos elementos del grupo platino, esto coincide con la información relacionada a la composición de fabricación de los catalizadores. Típicamente un convertidor catalítico de un automóvil contiene 0.08% de Pt; 0.04% de Pd y 0.0005 – 0.007% de Rh (Balcerzak, 1997; citado en Rao & Reddi, 2000). Se puede deducir entonces que la proporción de los EGP depende del contenido y relación de estos en los catalizadores.

En la tabla 5 se presentan los valores obtenidos para EGP de la precipitación promedio en otras partes del mundo y los encontrados en este trabajo.

Los valores encontrados en este estudio son más elevados hasta por uno o dos ordenes de magnitud respecto a los reportados en lugares remotos sin contaminación, la fuente más importante de Pt, Pd y Rh a la atmósfera es la emisión proveniente de los convertidores catalíticos de los automóviles, los cuales dependen de las condiciones de tráfico (Hernández, 2001).

Tabla 5. Precipitación de Elementos del Grupo Platino en el mundo

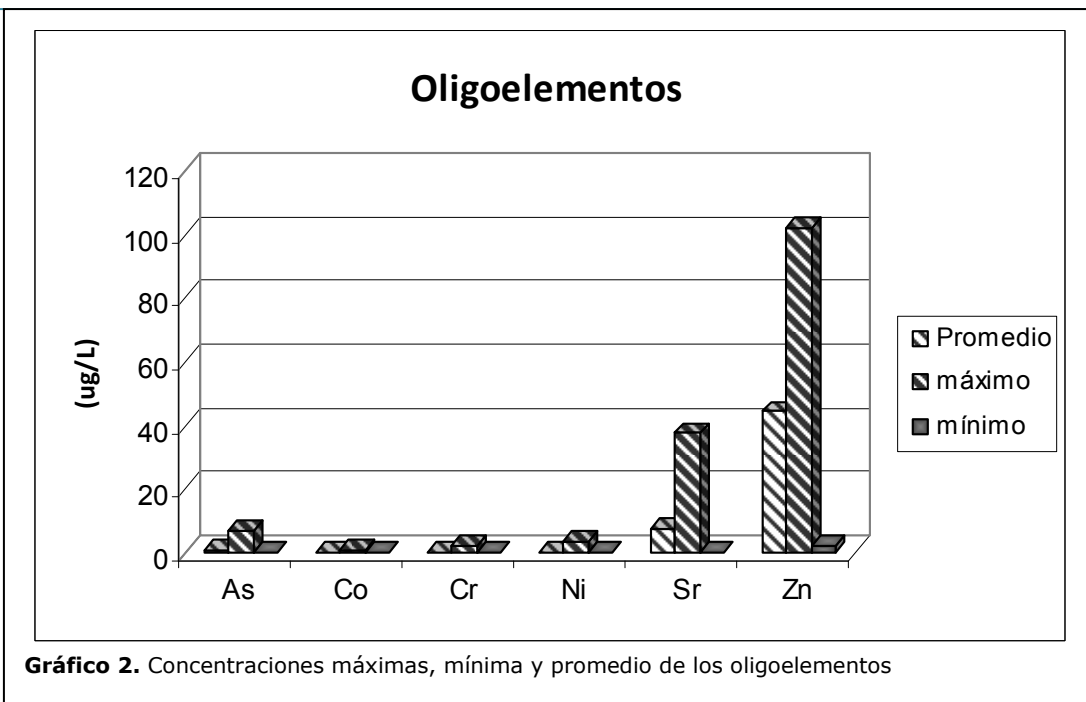
pg/g	A	B	C	En este trabajo
Rh	0.08	---	0.05	1.0
Pd	2.6	2.6	0.76	1.0
Pt	0.18	0.5	0.33	3.0

A: Nieve de los Alpes, precipitación promedio 1980 – 1991 (Van de Velde *et al.* 2000).
 B: Nieve de los Alpes, precipitación reciente 1980, a una altitud promedio de 1150 – 3232m (Veysseyre *et al.* 2001).
 C: Nieve de Groenlandia, precipitación reciente promedio 1991 – 1995 (Barbante *et al.* 1999).

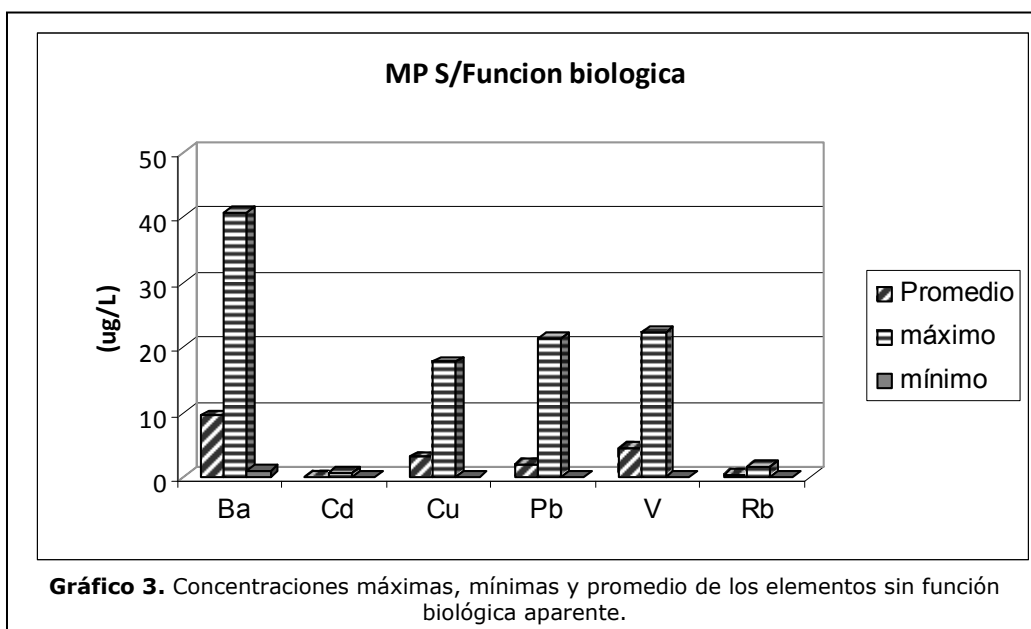
En cuanto a los oligoelementos se encontraron concentraciones incluso mayores a los 100 ug/L (en el caso del Zn), Sr muestra una concentración mayor a 40 ug/L, mientras que los elementos con un rango de concentración menor a los 10 ug/L son As > Ni > Cr > Co.

Como es sabido, la presencia de estos elementos es indispensable para la vida de varios de los organismos, tanto de las funciones básicas del metabolismo así como para un desarrollo pleno de ellos, sin embargo un exceso de estos puede también resultar severamente tóxico.

La concentración hallada en los oligoelementos, demuestran un parámetro de normal a pobre, de cada uno de ellos.



En los metales pesados sin función biológica tenemos a Ba con casi 40 ug/L, los elementos con concentraciones superiores a 15 ppb se presentaron en el siguiente orden decreciente V > Pb > Cu, mientras que los elementos que se hallaron en un rango de concentraciones menor a 5 ppb fueron Rb y Cd.



La tabla 4 muestra la comparación de los metales traza en la fracción soluble encontrada en Ciudad Universitaria y otros países, se observa que las concentraciones de los metales en otras ciudades es mucho mayor a excepción del V, colocándolo así como el mayor contaminante.

Tabla 6. Comparación de metales traza en la fracción soluble (ug/L) en este estudio y otros lugares del mundo

Elemento	Ankara, Turquía ^a	Al – Mashimya Jordan ^b	Singapore ^c	Cd. México (AT) ^d	Este estudio
Cd	8.6	0.33	11.8	0.37	0.17
Cr	0.38	1.62	6.2	0.26	0.42
Ni	2.2	3.86	--	2.98	0.79
Pb	3.3	3.37	26.9	1.58	1.97
V	0.92	3.54	--	4.78	4.26

- a. Kaya and Tuncel (1997)
- b. Al – Momani (2003)
- c. Hu and Balasubramanian (2003)
- d. Baez *et al.* (2007)

8.3 Análisis estadístico.

8.3.1 Estadística descriptiva.

El análisis estadístico se realizó con el conjunto de datos de los 12 elementos pesados y los 3 elementos del grupo platino, utilizando la precipitación como variable. El promedio, mínimo, máximo, y desviación estándar, de los metales se presenta en la Tabla 7. Los metales pesado y los EGP fueron estandarizados con una transformación de la función Z (Ver Cap. VII, 7.4.). La Tabla 8. Muestra los valores del promedio, mínimo, máximo y desviación estándar de las variables estandarizadas.

8.3.2. Análisis de cluster.

El análisis de Clusters ó de Conglomerados se aplicó con el objetivo de determinar el agrupamiento de las muestras con base a la similitud dada por diferentes variables.

Analizando estadísticamente los datos, a partir de un análisis no paramétrico de varianza (prueba de Kruskal-Wallis), se observó que existe diferencia significativa entre la concentración de metales pesados recolectados en fines de semana y los recolectados diariamente, por lo que se llevó a cabo un análisis de agrupamiento (CLUSTER).

La Tabla 9 presenta el coeficiente de correlación Pearson entre los metales pesados y la precipitación al 90% de significancia. Basado en la correlación del coeficiente lineal entre los metales pesados y EGP estandarizados, se construyeron diagramas de cluster de jerarquía los cuales diferenciaron a los elementos en diferentes grupos, con características similares usando la opción de "asociación total" y "1 Pearson r" funciones de matrices en el programa Statica (StatSoft USA). La Figura 9 muestra los cluster (I, II y III) de las variables de los elementos y la Figura 10 muestra las asociaciones de las muestras tomadas (A, B y C) con características similares. En el Grupo 1 se comprueba la correlación directa que existe entre Rh, Pd y Pt, elementos pertenecientes al grupo platino y aunque no tan marcada la relación entre Cr y Ni; el grupo 2 lo conforman los elementos Zn, V, Cu, Cd, Sr, Rb, Co y Ba, los cuales demuestran una relación relativa con el Grupo 3: Pb y As. La variable de precipitación muestra un comportamiento independiente con los metales analizados, indicándonos que no afecta en la concentración de estos, pero si en su transportación.

Tabla 7. Promedio, máximo, mínimo y desviación estándar en ug/L de los elementos analizados:

	PROMEDIO	MÍNIMO	MÁXIMO	DS
As	0,84	0,00	7,21	1,05
Ba	9,27	0,86	40,77	9,75
Cd	0,17	0,00	0,82	0,16
Co	0,14	0,00	0,93	0,19
Cr	0,42	0,00	2,17	0,54
Cu	3,05	0,00	17,72	3,70
Ni	0,79	0,00	3,86	1,05
Pb	1,97	0,03	21,30	3,81
Pd	0,01	0,00	0,05	0,02
Pt	0,03	0,00	0,16	0,03
Rb	0,37	0,01	1,75	0,45
Rh	0,01	0,00	0,02	0,01
Sr	7,25	0,29	37,75	8,16
V	4,26	0,16	42,42	7,14
Zn	44,17	2,05	565,91	76,02

Tabla 8. Promedio, mínimo, máximo y desviación estándar en ug/L de los elementos analizados, después de estandarización en una función de transformación z.

	PROMEDIO	MINIMO	MAXIMO	DS
Pp	0.00	-1.04	3.51	1.00
As	0.00	-0.80	6.06	1.00
Ba	0.00	-0.86	3.23	1.00
Cd	0.00	-1.06	4.14	1.00
Co	0.00	-0.72	4.09	1.00
Cr	0.00	-0.79	3.26	1.00
Cu	0.00	-0.82	3.96	1.00
Ni	0.00	-0.75	2.94	1.00
Pb	0.00	-0.51	5.08	1.00
Pd	0.00	-0.83	2.51	1.00
Pt	0.00	-0.87	4.49	1.00
Pb	0.00	-0.80	3.04	1.00
Rh	0.00	-0.98	2.69	1.00
Sr	0.00	-0.85	3.74	1.00
V	0.00	-0.58	5.35	1.00
Zn	0.00	-0.55	6.86	1.00

Tabla 9. Coeficiente de correlación de elementos estandarizados en un nivel significativo del 90% ($p < 0.05$)

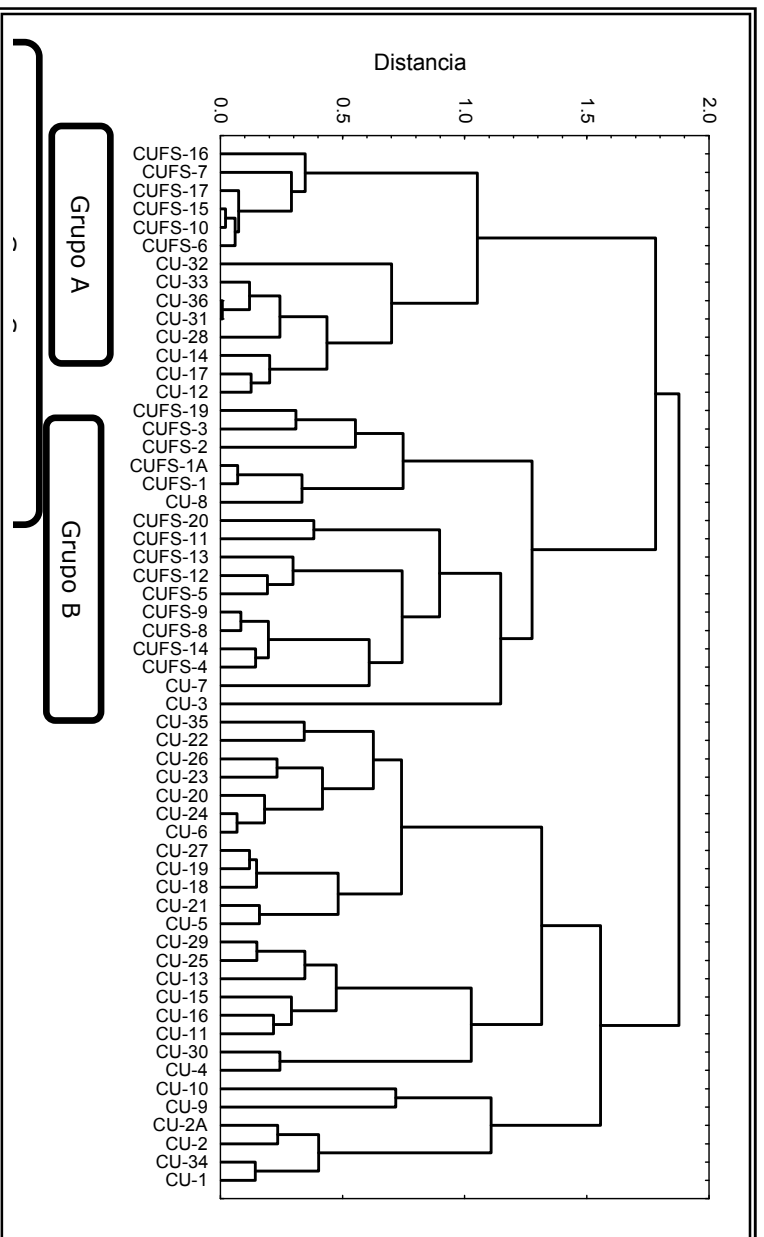
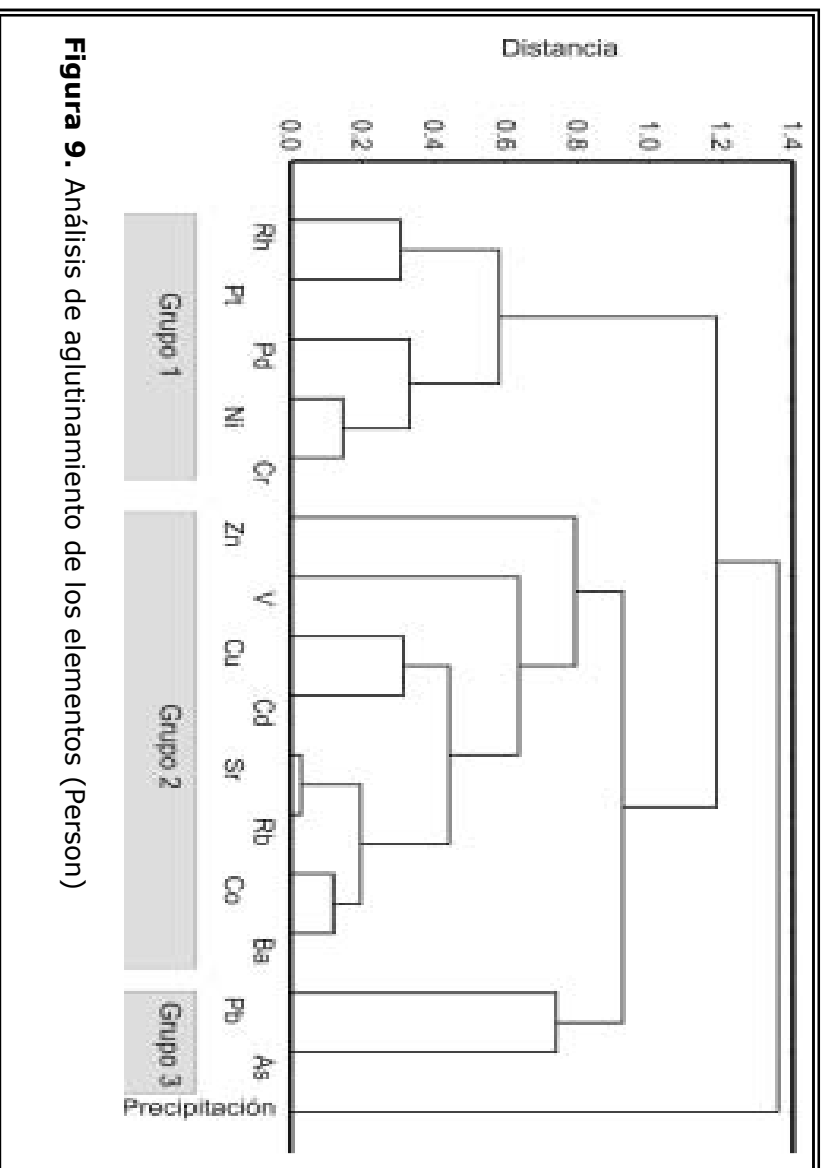
	Pp	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Pd	Pt	Rb	Rh	Sr	V	Zn
PP.	1.00															
As	-0.21	1.00														
Ba	-0.28	0.44	1.00													
Cd	-0.24	0.36	0.77	1.00												
Co	-0.31	0.43	0.88	0.79	1.00											
Cr	-0.32	0.43	0.57	0.55	0.57	1.00										
Cu	-0.28	0.39	0.85	0.68	0.63	0.54	1.00									
Ni	-0.32	0.40	0.65	0.73	0.77	0.85	0.57	1.00								
Pb	-0.08	0.26	0.63	0.50	0.37	0.50	0.67	0.43	1.00							
Pd	-0.28	0.25	0.33	0.38	0.42	0.68	0.31	0.67	0.16	1.00						
Pt	-0.36	0.19	-0.02	0.18	0.13	0.54	-0.05	0.42	0.02	0.45	1.00					
Pb	-0.31	0.41	0.84	0.63	0.89	0.52	0.64	0.66	0.40	0.41	0.03	1.00				
Rh	-0.28	0.11	-0.06	0.06	0.06	0.63	0.05	0.42	0.07	0.58	0.69	0.06	1.00			
Sr	-0.33	0.40	0.80	0.56	0.88	0.52	0.61	0.65	0.33	0.42	0.03	0.97	0.09	1.00		
V	-0.07	0.23	0.49	0.52	0.65	0.14	0.36	0.52	0.07	0.23	-0.12	0.58	-0.19	0.58	1.00	
Zn	-0.21	0.23	0.35	0.21	0.44	0.26	0.22	0.29	0.11	0.28	0.03	0.54	0.15	0.56	0.23	1.00

La figura 10, muestra el diagrama de cluster de las muestras tomadas diariamente y fines de semana; el diagrama muestra tres principales racimos (grupos); en el Grupo A se presentan las muestras correspondientes a finales de julio e inicios de septiembre, tanto muestras de fines de semana como muestras diarias, que coincidentemente abarca el periodo vacacional, donde no existe tanto flujo de transporte dentro de la ciudad de México; el grupo B, expresa la relación entre las muestras recolectadas los fines de semana, y; el grupo C, sólo muestras diarias, esto también se relaciona con el uso de vehículos, el cual debido a las actividades disminuye los fines de semana.

Acidez de la Lluvia

El tamaño de una partícula determina su grado de mezcla interna o externa, la cual a su vez determina la cantidad de sus materiales solubles e insolubles en agua presentes en el aerosol, su composición química y como consecuencia su acidez, las muestras recolectadas tienen un promedio de pH de 5.8 lo que indica que el sitio tiene influencia antropogénica, esto se debe al equilibrio del agua con el CO_2 atmosférico, de modo que la acidificación ocurre (Galloway *et al.*, 1982; Báez *et al.*, 2006), conforme la

temporada de lluvia avanza el lavado contribuye a neutralizar la acidez del agua de lluvia, incrementando la remoción de metales pesados.



8.4. Determinación de la deposición de metales pesados

Para realizar los cálculos necesarios de deposición húmeda, a partir de la concentración promedio ponderada (CPP) de los metales determinados en la precipitación pluvial, se multiplicó la CPP de cada uno de los metales, por la cantidad total de lluvia en un intervalo de tiempo, se consideró como precipitación pluvial total al periodo de lluvia que va de mediados de Mayo a finales de Octubre.

Tabla 10. Deposición de metales pesados en mg m^{-2} periodo $^{-1}$ en el periodo de lluvia 2007.

Metal	*CCP **ppm 946.4***	mg m^{-2} periodo $^{-1}$
As	8.497×10^{-4}	0.80393526
Ba	9.475×10^{-3}	8.96768384
Cd	1.710×10^{-4}	0.16187543
Co	1.388×10^{-4}	0.13141439
Cr	2.208×10^{-4}	0.20903458
Cu	3.118×10^{-3}	2.95166812
Ni	4.046×10^{-4}	0.38298461
Pb	2.046×10^{-3}	1.93717208
Pd	6.689×10^{-6}	0.00633063
Pt	1.517×10^{-5}	0.01436267
Rh	2.905×10^{-6}	0.00274935
Sr	7.419×10^{-3}	7.0220523
V	4.451×10^{-3}	4.21334654
Zn	4.446×10^{-2}	42.0848119
Rb	3.821×10^{-4}	0.36170403

*CCP: Concentración Promedio Ponderada

**ppm: Partes por millón

***Cantidad total de lluvia en milímetros (mm)

A partir de investigaciones realizadas sobre los mecanismos que controlan la deposición de metales pesados en ecosistemas acuáticos y terrestres, toman en cuenta la especiación, biodisponibilidad, reactividad, sedimentación y movilidad de los metales por acción del viento, lo que permite realizar estimaciones del impacto ambiental. La deposición de metales pesados debida al agua de lluvia, representa la parte sustancial

y el componente principal de la deposición húmeda (Kitagishi & Yamame, 1981; Collison & Thompson, 1989; Crompton, 1998).

En la tabla 10 se puede observar que el Zinc presenta el valor más alto (42.084 mg m⁻²) y para Ba (8.967 mg m⁻²). La posible explicación para el alto contenido de zinc es que este es el 24° elemento más abundante de la corteza terrestre, además que tanto el zinc como el bario son dos elementos que están influenciados por deposición atmosférica de origen antropogénico.

Los resultados muestran los valores de deposición de Zn seguido por Ba, Sr, V, Cu y Pb. Los valores de deposición de estos metales concuerdan con los reportados por otros autores (Vathiyathan & Rmanathan, 2000 citado en Báez *et al.*, 2006).

El Valle de México presenta características topográficas y físicas que limitan la dispersión de contaminantes; a la vez existen variaciones en el patrón de la distribución de la contaminación, la cual no sólo depende de la diferentes corrientes del viento, que permiten que los contaminantes sean transportados de las zonas industrializadas con actividad pesada de transporte (norte y centro) hacia el resto de la ciudad (en este caso hacia el sur), sino también de los cambios estacionales que originan que la contaminación disminuya durante el tiempo de la lluvia.

8.5 Representación gráfica de los metales analizados por ICP – MS.

Conforme la temporada de lluvia avanza se puede apreciar el proceso denominado "barrido o *rain out*", el cual provoca la disminución de concentración de los metales pesados: Co, Sr, Ba, Pb, Rb, As, Cd, Cr y V, junto con el "lavado o *whas - out*" de partículas contribuye a la remoción de estos metales en la atmósfera.

La Figura 11, muestra claramente como el Co va de una concentración máxima de 0.93 ug/L y poco a poco va disminuyendo, al igual que el Rubidio que presenta sus valores máximos en el mes de mayo y junio con valores >1.5 ug/L y conforme la temporada avanza disminuye la concentración manteniendo un promedio de 0.01 ug/L, en el caso del Vanadio el comportamiento diferencia mostrando un valor medio de 4.26 ug/L (Tabla 7), iniciando con valores >20 ug/L y descendiendo conforme la temporada de lluvia avanza, sin embargo en las últimas muestras correspondientes a finales de septiembre, inicio de octubre, la concentración vuelve a aumentar hasta llegar a su máximo de 42.41 ug/L, este elemento es usualmente utilizado en la industria, sobre todo en las aleaciones con Zn y Cr.

En la figura 12, la concentración de As es constante, con un promedio de 0.84 ug/L con un valor máximo de 7.21 ug/L, ubicando a la Ciudad de México dentro de los parámetros de contaminación urbana con este elemento. Las concentraciones de As en el aire de sitios alejados de actividades antropogénicas van de 1 a 3 ng As/m³ mientras que en áreas industriales pueden llegar a ser entre 100 y 300 ng/m³. Las concentraciones de As en el agua son usualmente menores a 10ug As/L, mientras en sitios cercanos a minas o ricos en minerales arsenicales, fluctúan entre 200 y 1000 ug As/L (Del Razo *et al.* 2004) .

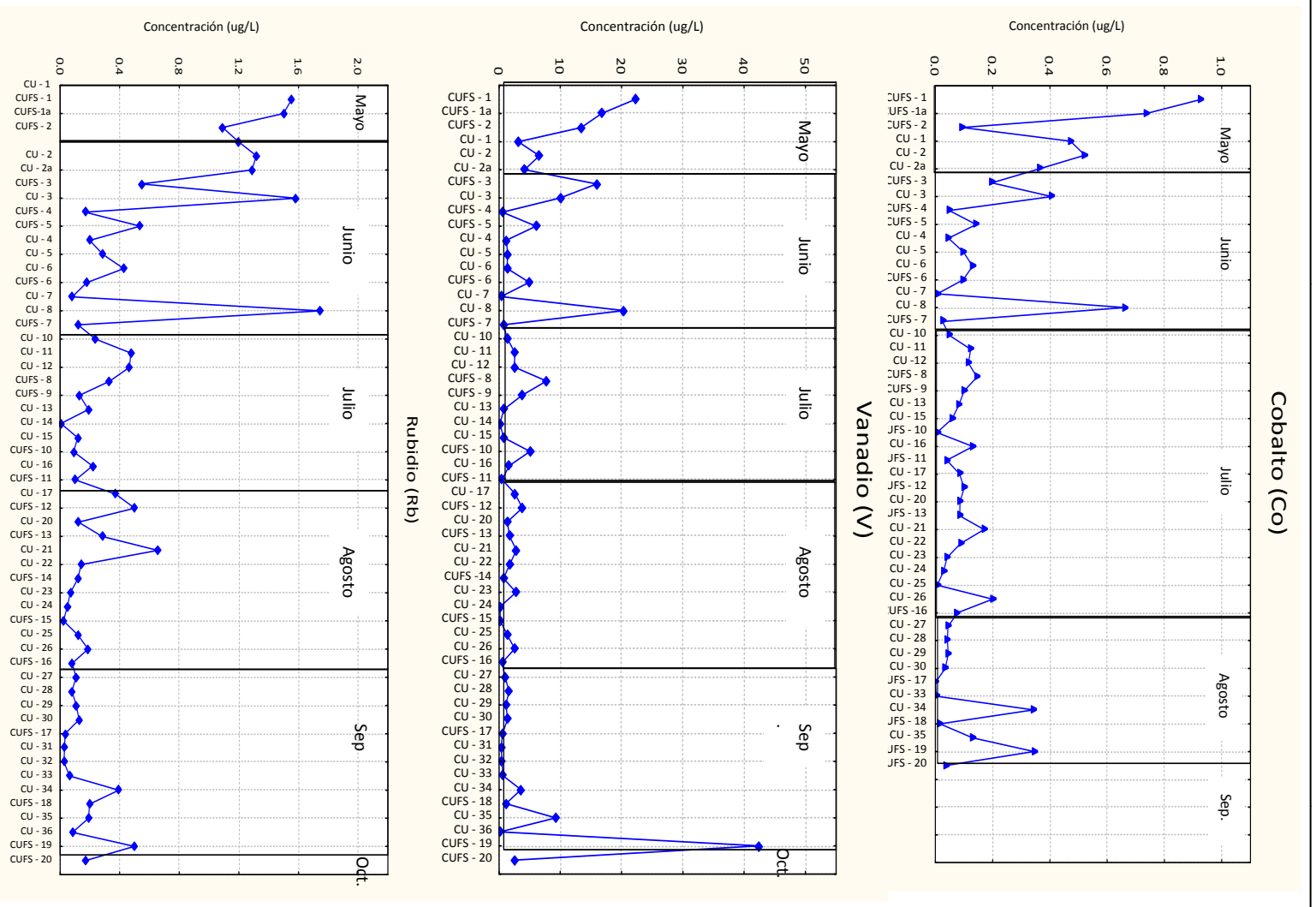


Figura 11. Comportamiento de Co, V y Rb, durante la temporada de lluvia 2007.

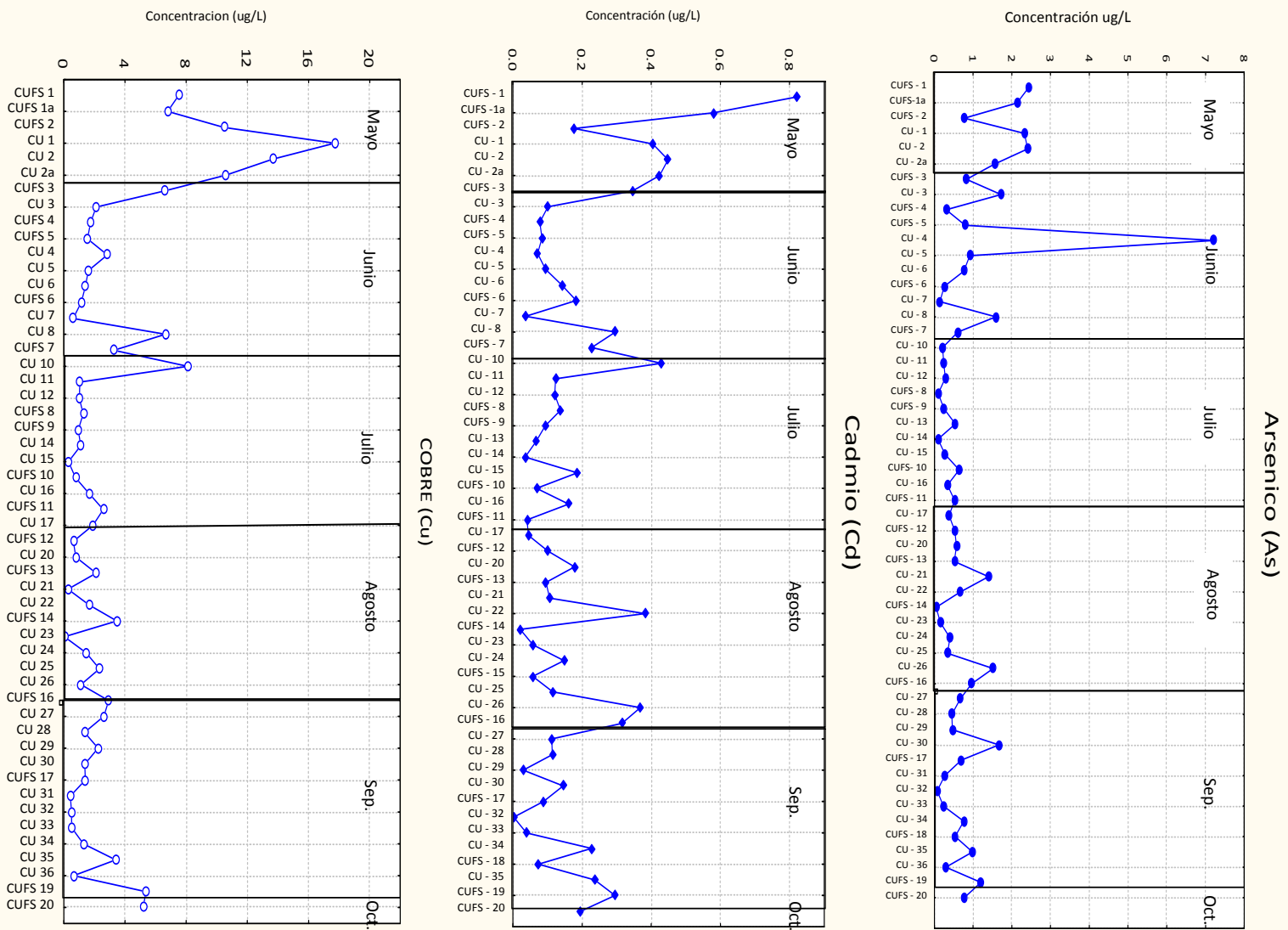


Figura 12. Comportamiento de As, Cd y Cu durante la temporada de lluvia 2007.

El As en pequeñas cantidades está presente de manera natural en casi todos los ecosistemas, las actividades antropogénicas liberadoras de este elemento son el uso de combustible fósiles en plantas termoeléctricas, los procesos de fundición y refinación de metales no ferrosos como Pb, Zn y Cu, el uso de conservadores a base de cobre, cromo y arsénico para madera, la manufactura de semiconductores a base de arseniuros de galio e indio para la industria eléctrica, y el almacenamiento inadecuado de desechos que contienen As.

En el caso del Cd, presentó un promedio de 0.17ug/L con un máximo de 7.21 ug/L, colocándolo arriba de las concentraciones típicas en el aire que van en zonas rurales de 0.001 a 0.005 mg/m³ y, en áreas industriales, son de alrededor de 0.060 mg/m³. Aunque su presencia natural es baja, su prolongada vida media ($t_{1/2}$ de 10 – 30 años) y capacidad de bioacumulación lo hacen un importante agente de contaminación ambiental. Las dos fuentes principales de este elemento son la producción y uso del cadmio y otros metales no ferrosos y el depósito de desechos que contienen el metal (Saldívar *et al.* 2004).

El Cu muestra un máximo de 17.27 ug/L y un promedio de 3.05 ug/L, estas concentraciones entran en los parámetros normales del elemento, también es notable la disminución y posterior estabilidad de concentraciones conforme la temporada de lluvia avanza.

En la Figura 13 los metales Sr, Ba y Pb también se comportan de acuerdo al proceso de "lavado o wash out", al igual que los elementos anteriores, se alcanza a percibir un aumento de concentración a finales de la temporada, esto debido a que los eventos de lluvia ya no son tan continuos logrando que la acumulación de elementos en la atmósfera aumenta, también es importante señalar que durante estos meses inicia nuevamente el aumento de transporte debido a la reincorporación de actividades después del periodo vacacional.

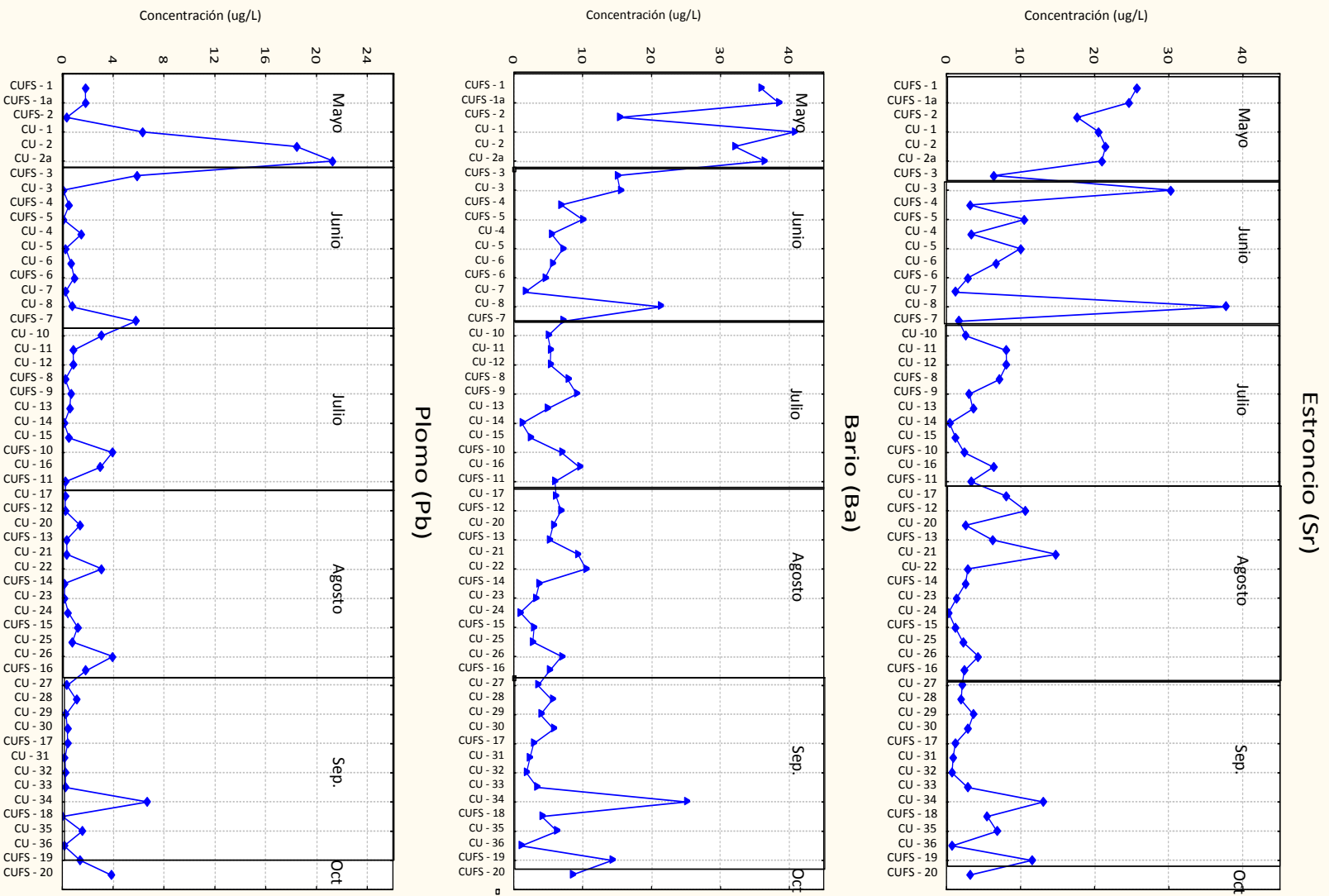


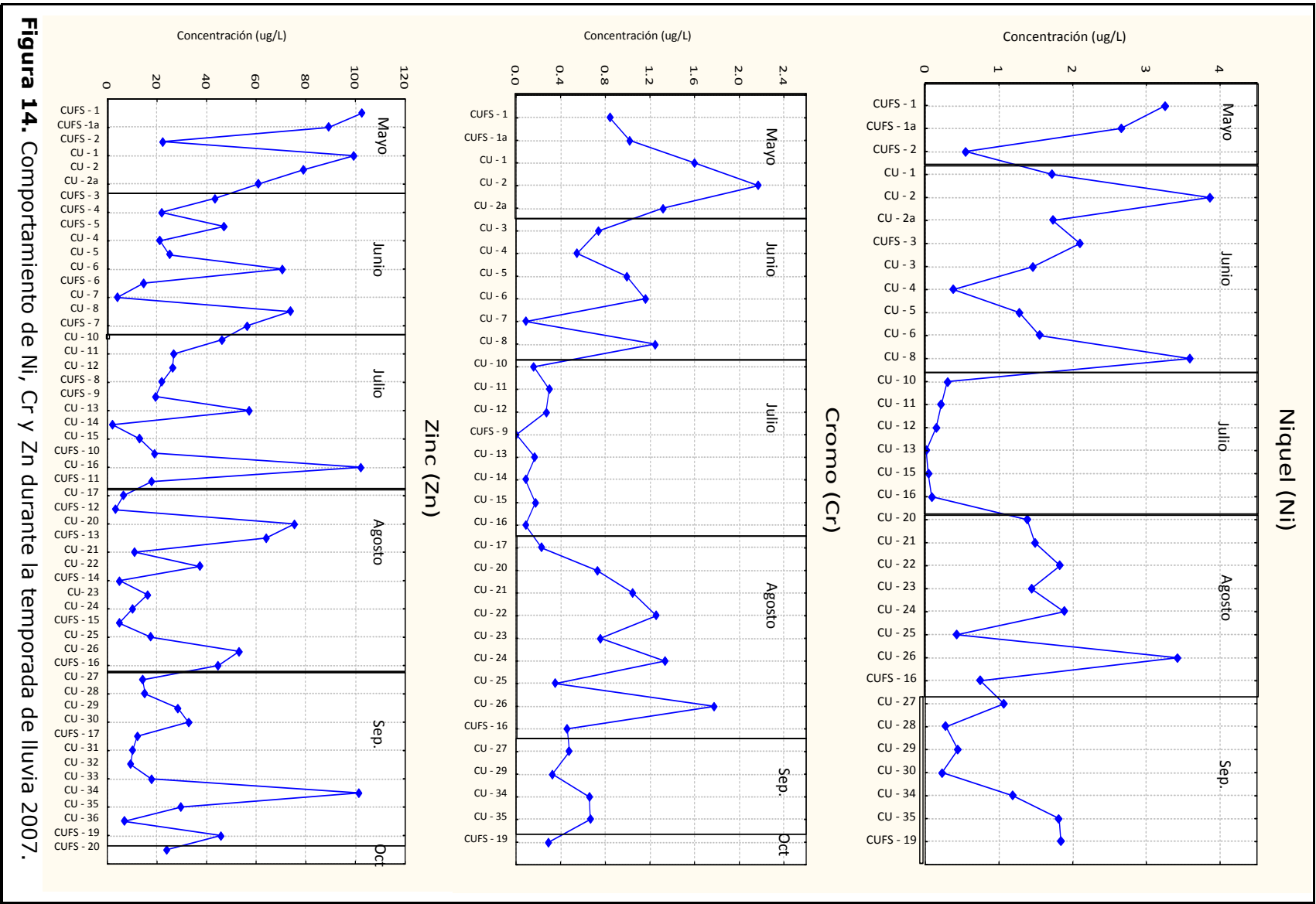
Figura 13. Comportamiento de Sr, Ba y Pb durante la temporada de lluvia 2007.

La figura 14 expone los elementos Cr, Ni y Zn, los cuales a diferencia de los anteriores muestran un comportamiento muy cambiante con diversas variaciones a lo largo de todo el periodo de lluvia por lo que se pensaría la inexistencia de un patrón de lavado. La concentración natural de plomo en la atmósfera oscila entre 0.00002 y 0.00007 ug/L. En las zonas urbanas, el plomo atmosférico puede provenir de fuentes móviles o estacionarias (Saldívar *et al.* 2004). La concentración promedio de Pb en este trabajo es de 1.97 ug/L con un máximo de 21.3 ug/L, son valores altos sin embargo a disminuido a lo largo de la última década, como resultado de la reducción del uso del plomo en las gasolina.

En el caso del cromo los efluentes industriales que contienen este elemento se incorporan a las aguas; la forma química dependerá de la presencia de materia orgánica en las aguas, si ésta está presente en grandes cantidades, el cromo (VI) se reducirá a cromo (III), el cual se puede adsorber en las partículas del sedimento o formar complejos insolubles, los cuales pueden permanecer en suspensión cerca del sitio de entrada al ambiente precipitar y ser incorporados a los sedimentos.

Los niveles naturales de concentración de cromo en aire son bajos, por ejemplo, la concentración de cromo total (cromo III + cromo VI) en aire de zonas rurales, generalmente es menor de 0.01 mg/m³ y de 0.03mg/m³ en zonas urbanas (Albert, 2004). En este trabajo se reportó un promedio de 0.42 ug/L, y el valor más alto fue de 2.17ug/L, lo que indica que se encuentra dentro de los parámetros normales.

Debido a que los elementos del grupo platino no se encuentran en el ambiente de forma natural, las concentraciones son atribuidas exclusivamente al origen antropogénico, teniendo variaciones durante todo el periodo de lluvia.



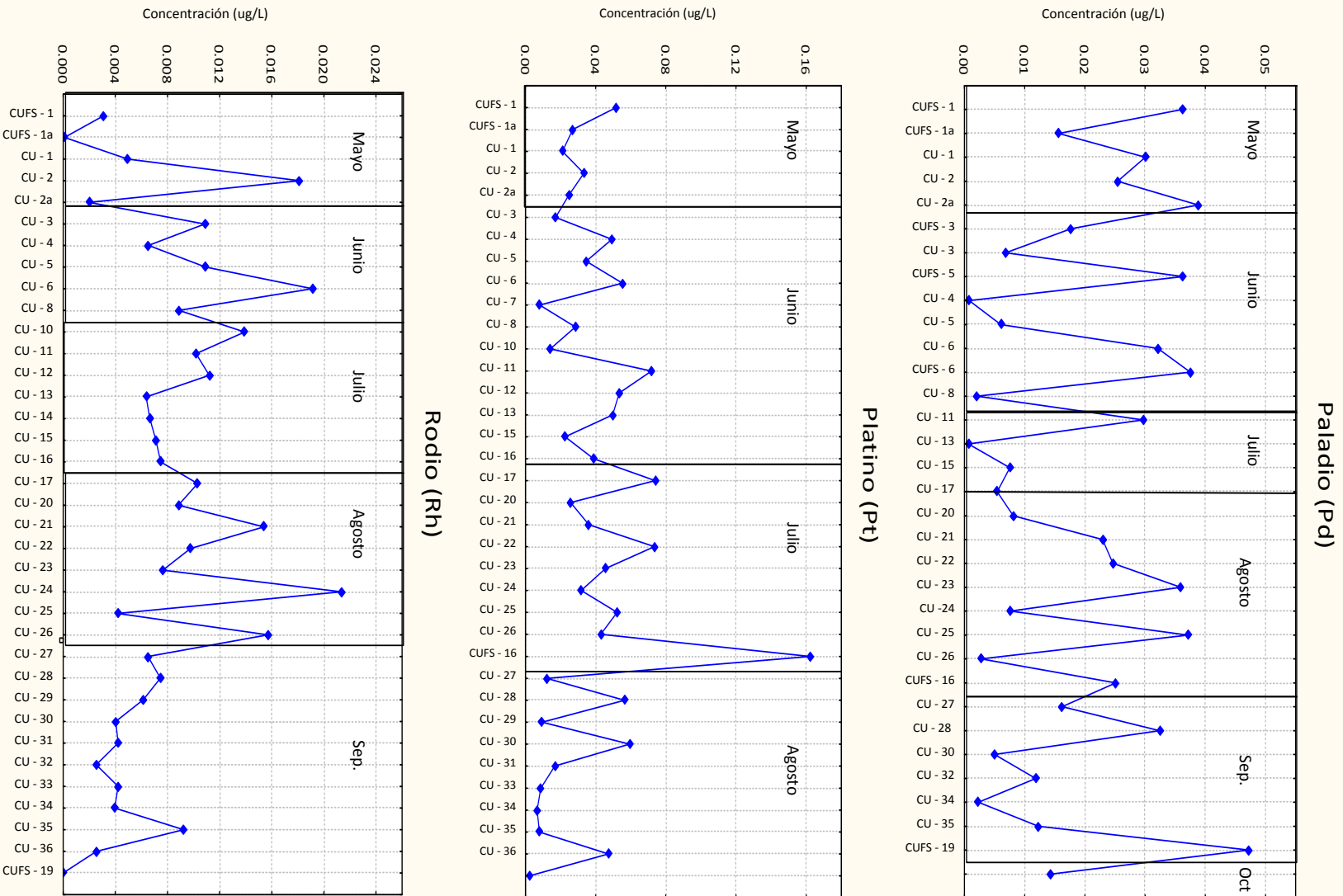


Figura 15. Comportamiento de EGP durante la temporada de lluvia 2007.

IX. Conclusiones

- El método analítico ICP-MS se considera idóneo para la determinación rutinaria de metales pesados en agua de lluvia, debido a que se consideran matrices sencillas y presenta bajos límites de detección.
- Las concentraciones obtenidas para los elementos As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Sr, Rb, Rh, Pt, Pd, Pb, V y Zn en la fracción soluble de la lluvia, presentan variaciones significativas de un mes a otro. Se puede observar que las concentraciones obtenidas se encuentran en los intervalos reportados por varios autores de otras partes del mundo en zonas urbanas.
- Las concentraciones elevadas de Elementos del Grupo del Platino (Pt, Pd y Rh) se deben principalmente a las emisiones provenientes de los convertidores catalíticos de los automóviles.
- Las concentraciones registradas de los elementos Zn, V, Cu, Cd, Sr, Rb, Co, Ba, Pb y As están de acuerdo a lo reportados para sitios urbanos y no son tóxicas para el hombre.
- Por la cantidad y el tipo de los elementos detectados, se deduce que la actividad de mayor aporte a las emisiones es el uso vehicular.
- Es relevante la importancia del proceso "**rain-out**" de metales pesados, conforme la temporada de lluvia avanza, el proceso "**wash-out**" de partículas, contribuyen a neutralizar la acidez del agua de lluvia; incrementando la remoción de metales pesados.

IX. Referencias bibliográficas

- Adriano, D., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risk of Metals, second ed. Springer – Verlag, Berlín.
- Al Momani, I.F. 2003 Trace Elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP – MS: acidity and possible source. *Atmospheric Environment*, 37: 4507 – 4515.
- Albert, L.2004, *Toxicología ambiental*, México, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.
- Atteia, O. (1994) Major and trace elements in precipitation on western Switzerland. In: Freydier, R., Dupre, B., Lacaux, J.P. 1998. Precipitation chemistry in intertropical Africa. *Atmospheric Environment*, 32, 749 – 765.
- Báez, A., Belmont, R., García, R., Padilla, H., Torres, M.C., 2007. Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico. *Atmospheric Research*, 20: 1 – 15.
- Báez, A., Belmont, R., García, R., Torres, M.C., Padilla, H., 2006. Rainwater Chemicals composition at two sites in Central Mexico. *Atmospheric Research*, 80: 67 – 85.
- Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Van de Velde, K., Ferrari, C., Veyseyre, A., Boutron, C.F., Scarponi, G., Cescon, P., 1999. Determination of Rh, Pd, and Pt in Polar and Alpine Snow and Ice by Double-Focusing

ICPMS with Microconcentric Nebulization. *Analitica Chemistry*, 71: 4125-4133.

- Barrie L.A., Limberg S.E., Chang W.H., Ross H.B., Arimoto R., Church T.M. 1987. On the concentration of trace metals in precipitation. *Atmospheric Environment*. 21(5): 1113-1135.
- Berg, T., Royset, O. and Steinnes, E. (1994) Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. In: Freydier, R., Dupre, B., Lacaux, J.P. 1998. Precipitation chemistry in intertropical Africa. *Atmospheric Environment*, 32, 749 – 765.
- Boweb, H.J., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London
- Brandl, H.B., 2005. *Heavy Metals in the Environment*. Edición Elsevier Academic Press. 15-18
- Callender, E., Rice, K.C., 2000. The urban environmental gradient: anthropogenic influences on the spatial and temporal distribution of lead and zinc in sediment. *Environmental Science and Technology*, 34: 232 – 238.
- Cerón, R.S., 2002. *Composición Química de la precipitación pluvial en zonas costeras*. Tesis de Doctorado (Física de la Atmósfera), UNAM.
- Chandra Mouli P., Venkata Mohan S., Balaram V., Praveen Kumar M., Jayarama Reddy S. 2006. A study on trace elemental composition of atmospheric aerosols at semi-arid urban site using ICP-MS technique. *Atmospheric Environment*. 40: 136-146.

- Church, T. M., Veron, A., Patterson, C. C., Settle, D., Erel, Y., Maring, H. R. and Flegal, A. R. (1990) Trace elements in the North Atlantic troposphere: Shipboard results of precipitation and aerosols. In: Freydier, R., Dupre, B., Lacaux, J.P. 1998. Precipitation chemistry in intertropical Africa. *Atmospheric Environment*, 32, 749 – 765.
- Collison, J.D.; Thompson, D.B. 1989. Sedimentary structures. Unwin & Hyman. 207.
- Comisión Ambiental Metropolitana, 2002. Programa para el mejorar la calidad del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2002 – 2010, 2ºed., México: Jano S.A. de C.V.
- Crompton T, 1998. Occurrence and analysis of organometallic compounds in the environment. John Wiley and Sons. New York, USA. 235pp.
- Cyrus J., Stölzel M., Heinrich J., Kreylig W.G., Menzel N., Wittmaack K., Tuch T., Wichmann T. E. 2003. Elemental composition and sources of fine and ultrafine ambient particles in Erfurt, Germany. *The Science of the Total Environment*. 305: 143-156.
- Date, A. R. and Gray, A. L. 1989. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter. *Analyst* 112: 1217-1222.
- Del Razo, L.M., Quintanilla, B., Albores, A. 2004. Arsénico en Albert, L., en *Toxicología ambiental* (295-308) Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, México.

- Díaz-Báez, M.C., Cruz, L.E., Rodríguez, D., Pérez, J. and Vargas, C.M., 2000, "Evaluation of Three Water Concentration Techniques as a Prior Step to Test Acute Toxicity", *Environmental Toxicology*. 15 (4): 345-351.
- Dupre, B., Gaillardet, J., Rousseau, D. and Allegre, C. J. (1996). Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. Tadashi, S., Masato, I., Satoe, I., Megumi, S., Yuichi, T., 2007. Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokio. *Atmospheric Environment*, 41: 6999 – 7010
- Durán de Bazúa C. Saneamiento de aguas residuales y desechos en un ingenio azucarero. Sep – Oct 1994. *UNAM Hoy*, AÑO 3, (14):57-62.
- Earshaw, A., Greenwood, N., 1997. *Chemistry of the Elements*. Elsevier Science 2° ed. U.S.A. 1305pp.
- Fellenberg, G. 2000. *The Chemistry of Pollution*. Wiley, 3° ed., New York.
- Freydier, R., Dupre, B., Lacaux, J.P. 1998. Precipitation chemistry in intertropical Africa. *Atmospheric Environment*, 32, 749 – 765.
- Galloway, J.N., Linkens, G.E, Keene, W.C., Miller, J.M. 1982. The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research*, 87: 8771-8776.
- García M, R. 2007. Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana (ciudad de México) y de una zona rural (Rancho Viejo, Edo. De México) Tesis de Doctorado en Ciencias (Física de la Atmósfera) Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

- Hernández A, E. 2001. Determinación por ICP – MS de elementos del grupo platino y metales pesados en suelos superficiales de la ciudad de México. Tesis de Maestría en Ciencias (Aguas subterráneas) Instituto de Geofísica, UNAM.
- Hernández E., González G., Morton, O., 2004. Manual para la preparación de muestras para análisis por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Reportes internos, Instituto de Geofísica, UNAM, México.
- Howard, C.R., Brunette, R., Gürleyük, H., 2004. Determination of Arsenic, selenium, and various trace metals in rain waters. Proceedings of NADP 2004 Technical Committee Meeting and Scientific Symposium, September 21–23, 2004, Halifax, Nova Scotia, Canada. <http://nadp.sws.uiuc.edu/lib/proceedings/NADPpro2004.pdf>.
- Hu, G.P., Balasubramanian, R., 2003. Wet deposition of trace metals in Singapore. *Water, Air, and Soil Pollut.* 144: 285-300.
- Jáuregui, E., 2000. El clima de la Ciudad de México 1.4.1. In: y Valdés, Plaza, de C.V., S.A. (Eds.), *Temas selectos de Geografía de México* Instituto de Geofísica, UNAM, México. 131
- Jickells, T. D., Knap, A. H. and Church, T. M. (1984) Trace metals in Bermuda rainwater. In: Freydier, R., Dupre, B., Lacaux, J.P. 1998. *Precipitation chemistry in intertropical Africa. Atmospheric Environment*, 32, 749 – 765.

- Kabata - Pendias, A., 2001. *Trace elements in soil and plants*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- Kaya, G., Tuncel, G., 1997. Trace element and major ion composition of wet and dry depositon in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment*, 31: 3985-3998.
- Kitagishi, K. Yamame, I. 1981. Heavy metal pollution in solis of Japan. *Tokio Japan Scient. Soc.* 32: 302-312.
- Konhauser, K. O., Fyfe, W. S. and Kronberg, B. I. (1994) Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. In: Freydier, R., Dupre, B., Lacaux, J.P. 1998. *Precipitation chemistry in intertropical Africa*. *Atmospheric Environment*, 32, 749 – 765.
- Kreamer, D.K., Hodge, V.F., Rabinowitz, I., Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., 1996. Trace element geochemistry in water from selected springs in Death Valley National Park, California. In: Tadashi, S., Masato, I., Satoe, I., Megumi, S., Yuichi, T., 2007. Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokio. *Atmospheric Environment*, 41: 6999 – 7010
- Lepp, N., 1981. *Effect of heavy metal pollution on plants*. Applied science publisher, 2º ed. London
- Lim, B. and Jickells, T. D. (1990) Dissolved, Particulate and acid-leachable trace metal concentrations in north atlantic precipitation collected on the global change expedition. In: Freydier, R., Dupre, B., Lacaux, J.P. 1998.

Precipitation chemistry in intertropical Africa. *Atmospheric Environment*, 32, 749 – 765.

- Manahan, S.E., 1993. *Fundamentals of environmental Chemistry*, U.S.A.; Lewis Publisher
- Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., Rico E., 2002. Temporal and spatial variations of metals content in TSP and PM10 in Mexico City during 1996 – 1998. *Journal Aerosol Science*, 33: 91 – 102.
- Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338: 47 – 49.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air water and soils by trace metals. *Nature*. 333: 134-139.
- Pandis, S.N; Wexley, A.S; y Seinfeld, J.H., 1995. Dynamics of Tropospheric Aerosol. *Journal of Physical Chemistry*, 99:9646 – 9659.
- Pepper, I., Gerba, C., Brusseau, M., 2006. *Environmental and pollution science*, 2ª edición Elsevier.
- Pruppacher, H.R. 1978. *Microphysics of clouds and precipitation*. D. Reidel Publishing Company
- Raga, G., Castro, T., Baumgardner, D., 2001. The impact of megacity pollution on local climate and implications for the regional environment: Mexico City. *Atmospheric Environment*, 35:1805 – 1811.

- Rao, C.R. M., Reddi, G.S., 2000. Platinum group metals (PMG); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trend in analytical chemistry*, 19[9]: 565-568.
- Reiman, C. and Caritatt, P., 2000. Chemical elements in the environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist
- Sáldivar, L. Tovar, A., Fortoul, T., 2004 Cadmio en Albert, L., en *Toxicología ambiental* (259-275) Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, México.
- Scheiner, B., Doyle F, Kamatra S. 1989. *Biotechnology in Minerals and Metal processing*. Society of Minion Engineers. Inc., Littleton. 209.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc, New York. 1326.
- Simioni, D., 2003. Contaminación atmosférica y conciencia ciudadana, Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), 86.
- Spiro, T., Stiggliani, W., 2004. *Química Medioambiental*, 2ª edición Pearson Prentice Hall, Madrid, 520.
- Stanley, E.M., 2001. *Fundamental of environmental chemistry*, 2ºed., USA: Lewis Publishers
- Sutarno, R. and Steger, H.F., 1985. The use of certified reference materials in the verification of analytical data and methods. *Talanta*. 32:439 – 445.

- Swanson, S.K., Bahr, J.M., Schwar, M.T., Potter, K.W., 2001. Two way cluster analysis of geochemical data to constrain spring waters. *Chemical geology*, 179: 73 – 91.
- Tadashi, S., Masato, I., Satoe, I., Megumi, S., Yuichi, T., 2007. Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokio. *Atmospheric Environment*, 41: 6999 – 7010.
- U.S. EPA, 1993. Methods for Measuring that Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organism, 4th ed., EPA/600/4-90/027F, Office of Research and Development, Washinton, D.C.
- Van de Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Moret, I., Bellomi, T., Ferrari, C., Boutro, C., 2000. Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmospheric Environment*, 34:3117-3127
- Veron, A., Church, T. M., Patterson, C. C., Erel, Y. and Merrill, J. T. (1992) Continental origin and industrial sources of trace metals in the northwest Atlantic troposphere. In: Freydier, R., Dupre, B., Lacaux, J.P. 1998. Precipitation chemistry in intertropical Africa. *Atmospheric Environment*, 32, 749 – 765.
- Veyseyre, A., Moutard, K., Ferrari, C., Van de Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Boutron, C., 2001. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atmospheric Environment*, 35: 415-425.
- Wong, C., Li, X.D., Thorthon, I., 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environmental Pollution*, 142: 1 – 16.

- Wood, R., 1999. How to validate analytical methods. Trends in analytical chemistry, 18[9 – 10]: 624 – 632.
- Yamasaki, S., Tsumura, A., 1992. Determination of ultra-trace levels of elements in water by high resolution ICP-MS with an ultrasonic nebulizer. In: Tadashi, S., Masato, I., Satoe, I., Megumi, S., Yuichi, T., 2007. Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokio. Atmospheric Environment, 41: 6999 – 7010.
- Zhang, J., Nozaki, Y., 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basin of the western South Pacific Ocean. In: Tadashi, S., Masato, I., Satoe, I., Megumi, S., Yuichi, T., 2007. Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokio. Atmospheric Environment, 41: 6999 – 7010.

ANEXO ITabla A.1 Resultados obtenidos de los metales pesados ($\mu\text{g/L}$) en muestras colectadas en agua de lluvia diarias en Ciudad Universitaria, 2007.

MUESTRA	FECHA	CANTIDAD	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Pd	Pt	Rb	Rh	Sr	V	Zn
	2007	(mm)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)
CU-1	22/5	5.2	2.32	40.77	0.40	0.47	1.599	17.721	1.724	6.326	0.025	0.021	1.199	0.005	20.544	3.127	99.53
CU-2	23/5	10	2.41	32.09	0.44	0.52	2.172	13.645	3.859	18.418	0.039	0.033	1.317	0.018	21.490	6.594	79.04
CU2a	23/5	10	1.55	36.40	0.42	0.36	1.315	10.563	1.728	21.296	0.018	0.025	1.289	0.002	20.949	4.188	60.74
CU-3	6/6	6.2	1.72	15.43	0.10	0.40	0.739	2.106	1.467	0.067	0.036	0.017	1.584	0.011	30.314	9.997	565.9
CU-4	18/6	12	7.21	5.49	0.07	0.04	0.548	2.837	0.382	1.521	0.006	0.049	0.200	0.007	3.348	1.219	21.23
CU-5	19/6	2.1	0.91	7.18	0.09	0.09	0.992	1.600	1.276	0.273	0.032	0.035	0.287	0.011	9.967	1.419	25.00
CU-6	21/6	19.8	0.76	5.64	0.14	0.13	1.156	1.397	1.550	0.694	0.037	0.055	0.426	0.019	6.658	1.334	70.62
CU-7	25/6	8.0	0.14	1.63	0.03	0.007	0.088	0.613	< L.D.	0.238	<L.D.	0.008	0.081	< L.D.	1.207	0.307	3.90
CU-8	28/6	0.8	1.58	21.30	0.29	0.66	1.245	6.637	3.591	0.750	0.030	0.028	1.746	0.009	37.746	20.401	73.60
CU-9	30/6	9.6	1.21	11.73	0.08	0.09	0.684	4.613	0.582	1.303	0.013	0.023	0.103	0.011	8.343	1.146	58.58
CU-10	2/7	0.8	0.21	4.94	0.42	0.05	0.159	8.104	0.298	3.112	<L.D.	0.014	0.237	0.014	2.643	1.414	46.09
CU-11	3/7	1.6	0.24	5.39	0.12	0.12	0.298	1.043	0.218	0.867	0.001	0.072	0.474	0.010	8.075	2.598	26.84
CU-12	4/7	36.4	0.28	5.31	0.12	0.11	0.269	1.017	0.147	0.874	<L.D.	0.053	0.466	0.011	8.084	2.468	26.22
CU-13	16/7	16.3	0.54	4.86	0.06	0.08	0.171	1.095	0.015	0.597	0.008	0.050	0.190	0.006	3.584	0.802	57.26

MUESTRA	FECHA	CANTIDAD	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Pd	Pt	Rb	Rh	Sr	V	Zn
	2007	(mm)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
CU-14	17/7	21.2	0.095	1.196	0.035	<L.D.	0.08	0.303	<0.065	0.14	<L.D.	0.02	0.006	0.007	0.427	0.156	2.048
CU-15	18/7	1.6	0.274	2.503	0.186	0.060	0.17	0.766	0.041	0.53	0.005	0.03	0.118	0.007	1.241	0.724	13.132
CU-16	23/7	1.4	2.412	32.097	0.449	0.522	2.17	13.645	3.859	18.4	0.039	0.03	1.317	0.018	21.490	6.594	79.045
CU-17	1/8	29.6	1.555	36.405	0.424	0.362	1.31	10.563	1.728	21.2	0.018	0.02	1.289	0.002	20.949	4.188	60.742
CU-18	6/8	8.8	1.726	15.436	0.101	0.407	0.73	2.106	1.467	0.06	0.036	0.01	1.584	0.011	30.314	9.997	565.91
CU-19	7/8	3.2	7.213	5.493	0.071	0.046	0.54	2.837	0.382	1.52	0.006	0.04	0.200	0.007	3.348	1.219	21.237
CU-20	8/8	13	0.916	7.185	0.095	0.098	0.99	1.600	1.276	0.27	0.032	0.03	0.287	0.011	9.967	1.419	25.000
CU-21	15/8	3.2	0.761	5.646	0.142	0.130	1.15	1.397	1.550	0.69	0.037	0.05	0.426	0.019	6.658	1.334	70.622
CU-22	16/8	16.6	0.661	10.491	0.382	0.088	1.25	3.468	1.829	3.11	0.036	0.04	0.141	0.010	2.881	1.747	37.118
CU-23	21/8	2.6	0.159	3.183	0.058	0.041	0.75	1.458	1.438	0.18	0.008	0.03	0.069	0.008	1.398	2.783	16.129
CU-24	22/8	25.2	0.401	0.964	0.148	0.028	1.33	2.320	1.884	0.47	0.037	0.05	0.048	0.021	0.289	0.177	10.136
CU-25	28/8	9.0	0.34	2.758	0.116	0.007	0.35	1.117	0.425	0.78	0.003	0.04	0.119	0.004	2.209	1.321	17.599
CU-26	29/8	7.6	1.52	6.951	0.368	0.200	1.77	2.923	3.420	3.98	0.025	0.16	0.189	0.016	4.330	2.573	53.192
CU-27	3/9	6.6	0.671	3.557	0.112	0.044	0.47	1.345	1.068	0.39	0.032	0.05	0.107	0.007	2.094	0.982	14.264
CU-28	4/9	23.8	0.45	5.555	0.114	0.042	<L.D.	2.232	0.281	1.12	0.005	0.09	0.079	0.007	1.994	1.627	15.206

CU-29	5/9	3.2	0.466	3.898	0.030	0.045	0.32	1.377	0.444	0.30	<0.003	0.05	0.108	0.006	3.641	1.147	28.455
--------------	------------	-----	-------	-------	-------	-------	------	-------	-------	------	--------	------	-------	-------	-------	-------	--------

MUESTRA	FECHA	CANTIDAD	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Pd	Pt	Rb	Rh	Sr	V	Zn
	2007	(mm)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
CU-30	6/9	1.2	1.66	5.80	0.145	0.035	<L.D.	1.411	0.226	0.406	0.012	0.017	0.127	0.004	2.915	1.384	32.648
CU-31	10/9	45.8	0.27	2.34	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.497	<L.D.	0.219	<L.D.	0.009	0.031	0.004	0.910	0.308	10.157
CU-32	11/9	10.2	0.07	1.83	0.002	<0.024	<L.D.	0.523	<0.143	0.246	0.002	<L.D.	0.026	0.003	0.744	0.490	9.417
CU-33	12/9	20.4	0.23	3.41	0.040	0.003	<L.D.	1.284	<0.012	0.260	<0.006	0.007	0.063	0.004	2.864	0.646	17.659
CU-34	13/9	1.6	0.76	25.0	0.227	0.342	0.65	11.988	1.193	6.721	0.012	0.008	0.393	0.004	13.054	3.605	101.438
CU-35	18/9	25.2	0.98	6.30	0.236	0.130	0.66	3.400	1.815	1.562	0.047	0.047	0.191	0.009	6.813	9.245	29.785
CU-36	19/9	54.2	0.29	1.12	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.647	<L.D.	0.149	<L.D.	0.002	0.082	0.003	0.789	0.196	6.801

Tabla A.2. Resultados obtenidos de metales pesados ($\mu\text{g/L}$) en muestras colectadas en agua de lluvia en fines de semana en Ciudad Universitaria, 2007.

MUESTRA	MES	FECHA	CANTIDAD	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Pd	Pt	Rb	Rh	Sr	V	Zn
		2007	(mm)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)
CUFS-1	5	11-13	5.2	2.43	35.9	0.82	0.92	0.84	7.49	3.26	1.81	0.036	0.05	1.55	0.003	25.6	22.30	102.4
CUFS-1a	5	11-13	5.2	2.13	38.4	0.58	0.73	1.01	6.79	2.65	1.84	0.016	0.02	1.50	0.00	24.57	16.75	89.22
CUFS-2	5	19-21	17	0.77	15.4	0.18	0.09	<L.D.	10.47	0.54	0.35	0.03	<L.D.	1.09	<L.D.	17.68	13.40	22.46
CUFS-3	5	25-27	12.4	0.83	15.0	0.35	0.19	<L.D.	6.56	2.09	5.88	0.007	<L.D.	0.54	<L.D.	6.45	15.93	43.44
CUFS-4	6	8-10	20	0.30	6.91	0.08	0.04	<L.D.	1.74	<L.D.	0.54	<L.D.	<L.D.	0.16	<L.D.	3.16	0.56	21.75
CUFS-5	6	15-17	5	0.79	9.99	0.08	0.14	<L.D.	1.54	<L.D.	0.08	0.001	<L.D.	0.53	<L.D.	10.52	6.07	47.13
CUFS-6	6	22-24	54	0.25	4.58	0.18	0.09	<L.D.	1.13	<L.D.	0.94	0.002	<L.D.	0.17	<L.D.	2.92	4.93	14.62
CUFS-7	6,7	29,30 ,1	33	0.61	7.17	0.23	0.02	<L.D.	3.27	<L.D.	5.77	<L.D.	<L.D.	0.12	<L.D.	1.68	0.69	56.33
CUFS-8	7	6-9	30.4	0.10	7.83	0.14	0.14	<L.D.	1.26	<L.D.	0.24	<L.D.	<L.D.	0.33	<L.D.	7.12	7.75	22.06
CUFS-9	7	13-15	25.2	0.24	9.13	0.10	0.10	0.004	0.94	<L.D.	0.66	<L.D.	<L.D.	0.13	<L.D.	3.10	3.78	19.42
CUFS-10	7	20-23	68.6	0.64	6.92	0.07	0.01	<L.D.	1.66	<L.D.	3.93	<L.D.	<L.D.	0.09	<L.D.	2.38	5.05	19.07
CUFS-11	7	26-30	10.8	0.52	5.97	0.04	0.04	<L.D.	1.89	<L.D.	0.26	<L.D.	<L.D.	0.10	<L.D.	3.30	0.49	17.83
CUFS-12	8	3 - 5	16.2	0.53	6.86	0.10	0.10	<L.D.	0.78	<L.D.	0.24	<L.D.	<L.D.	0.50	<L.D.	10.72	3.79	3.16
CUFS-13	8	10-12	11.2	0.51	5.20	0.09	0.08	<L.D.	0.26	<L.D.	0.35	<L.D.	<L.D.	0.28	<L.D.	6.18	1.71	63.91
CUFS-14	8	17-19	16	0.05	3.72	0.02	<L.D.	<L.D.	0.04	<L.D.	0.18	<L.D.	<L.D.	0.12	<L.D.	2.57	0.71	4.97
CUFS-15	8	24-26	30.6	<L.D.	2.96	0.06	<L.D.	<L.D.	<0.25	<L.D.	1.20	<L.D.	<L.D.	0.02	<L.D.	1.16	0.19	4.71
CUFS-16	8,9	31,1, 2	37.6	0.96	5.18	0.31	0.07	0.45	2.61	0.74	1.82	0.01	0.01	0.08	<L.D.	2.40	0.50	44.76
CUFS-17	9	7 - 9	32	0.69	2.89	0.09	0.0	<L.D.	0.42	<L.D.	0.42	<L.D.	<L.D.	0.03	<L.D.	1.18	0.61	12.02
CUFS-18	9	14-16	14	0.53	4.06	0.07	0.01	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.02	<L.D.	<L.D.	0.19	<L.D.	5.54	1.11	<L.D.
CUFS-19	9	28-30	21.8	1.20	14.3	0.29	0.34	0.29	5.35	1.84	1.41	0.01	<L.D.	0.49	0.00	11.48	42.41	45.75
CUFS-20	20	5 - 7	6.2	0.78	8.49	0.19	0.03	<L.D.	5.19	<L.D.	3.83	<L.D.	<L.D.	0.17	<L.D.	3.21	2.6	24.09



Anexos