



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Evaluación de la contaminación atmosférica por metales
pesados en la zona urbana de la Ciudad de México,
usando *Ficus benjamina* como biomonitor.**

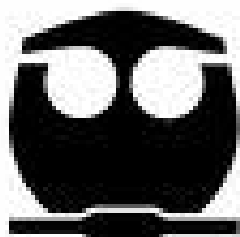
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Química

PRESENTA
Janin Guzmán Morales

MÉXICO, D.F.

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Pedro Villanueva González**

VOCAL: **Profesor: María del Pilar Cañizares Macias**

SECRETARIO: **Profesor: Ofelia Morton Bermea**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Ernesto Sánchez Mendoza**

2° SUPLENTE: **Profesor: María Antonieta Portilla Rossier**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Geofísica, UNAM

ASESOR DEL TEMA: Ofelia Morton Bermea

(nombre y firma)

SUPERVISOR TÉCNICO: Elizabeth Hernández Álvarez

(nombre y firma)

SUSTENTANTE: Janin Guzmán Morales

(nombre y firma)

Agradecimientos especiales

A la Dra. Ofelia Morton Bermea y a M. en C. Elizabeth Hernández Álvarez por dirigir este trabajo, por creer en mi y darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo.

A los integrantes del jurado, por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis y a sus valiosas contribuciones a las mejoras del contenido del presente documento.

A María Elena García Arreola del Laboratorio ICP-MS, Universidad Autónoma de San Luis Potosí; por las facilidades analíticas prestadas.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente del Instituto de Geografía, UNAM por las facilidades experimentales prestadas.

A Víctor Tapia Cruz por las asesorías y el apoyo con todo lo relacionado a Sistemas de Información Geográfica.

A María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar, por las pláticas constructivas sobre algunos aspectos de la tesis.

Este trabajo se realizó en parte con apoyo económico del Programa de Becas del Instituto de Geofísica, UNAM.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por el enorme y maravilloso crecimiento personal al que me ha conducido asistir a la universidad con todo lo que implica.

A mi Facultad de Química, que me dio disciplina, perseverancia y sobre todo una profesión.

A mi familia, aunque pequeña no hace falta nadie más: Eréndira Morales Martínez, Javier Guzmán Blando, Itzia Guzmán Morales (hermana te quiero mucho) y Eva Morales Martínez.

A mi otra familia hecha de los hermanitos de la vida: Alma, Rodrigo, Jairo, Silvia, Jonathan, Jordi, Maynez y Anita. A mi Hugi querido.

A todos mis compañeros y nuevos amigos del laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica ¡están increíbles!: Víctor (gracias infinitas por los mapas y los chistes por supuesto), Nely, Mayte (fantástica compañía y apoyo en el cubículo), Liz, y Moni.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPÓTESIS	2
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
4. OBJETIVOS	4
4.1 Objetivo general	
4.2 Objetivos particulares	
5. MARCO TEÓRICO	5
5.1 La Zona Metropolitana del Valle de México	5
5.1.1 Población	6
5.1.2 Industria	6
5.1.3 Flota vehicular	6
5.1.4 Uso del suelo	7
5.2 Metales pesados	8
5.2.1 Contaminación atmosférica por metales pesados	8
5.2.2 Fuentes en zonas urbanas	9
5.2.3 Efectos en la salud	11
5.3 Biomonitorio	13
5.3.1 Plantas como biomonitores de la atmósfera	14
5.3.2 Absorción foliar	15
5.4 Métodos instrumentales de análisis	15
5.4.1 Técnicas de espectrometría atómica	16
5.4.2 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	18
5.5 Métodos de preparación de muestra	25
5.5.1 Sistema de digestión cerrada por microonda	25
5.5.2 Reactivos comunes en digestiones vía húmeda	26
5.6 Control de la calidad analítica	28
5.6.1 Método del estándar interno	28
5.6.2 Material certificado de referencia	29
5.6.3 Criterios de desempeño analítico	30
5.7 Métodos para la evaluación de datos	32
5.7.1 Sistemas de información geográfica	32
5.7.2 Comparación de dos medias: Prueba t apareada	33
5.7.3 Correlación de Pearson	34

6. MATERIALES Y MÉTODO	36
6.1 Metodología analítica	36
6.1.1 Digestión vía húmeda en sistema cerrado por microondas	36
6.1.2 Cuantificación analítica por ICP-MS	37
6.2 Muestreo	37
6.2.1 Preparación de muestras	38
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
7.1 Validación de la metodología analítica	41
7.1.1 Linealidad e intervalo lineal	41
7.1.2 Límites de detección del método	41
7.1.3 Exactitud y precisión de la metodología analítica	42
7.2 Concentración y distribución espacial de metales pesados en la zona urbana de la Ciudad de México	44
7.3 Evaluación de la calidad ambiental en la zona urbana de la Ciudad de México	49
7.3.1 Comparación con otras zonas urbanas	53
7.4 Evaluación de las fuentes de contaminación	54
7.5 <i>Ficus bejamina</i> como biomonitor de metales pesados en la atmósfera	56
8. CONCLUSIONES	59
9. BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXO	63

SIGLAS POR SUS NOMBRES EN INGLÉS

AAS	Espectrometría de absorción atómica
AS	Espectrometría atómica
AES	Espectrometría de emisión atómica
ICP	Plasma acoplado inductivamente
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
FAAS	Espectrometría de absorción atómica con flama
GFAAS	Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito
GPS	Sistema de posicionamiento global
MS	Espectrometría de masas
XRFS	Espectroscopia de fluorescencia rayos X

1. INTRODUCCIÓN

El elevado crecimiento industrial y urbanización en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), la han convertido en una de las regiones más densamente pobladas de la Tierra con más de 20 millones de habitantes en una área de aproximadamente 4700 km². El alto nivel de contaminación ambiental, sobre todo producto de las emisiones de más de 4 millones de automóviles que circulan en la ciudad, han hecho de esta zona un área vital de estudio.

El impacto en términos de metales pesados de las emisiones vehiculares en suelos superficiales de la Ciudad de México ha sido presentado en Morton-Bermea *et al.* (2002) y Morton-Bermea *et al.* (2009). Sin embargo no hay información concerniente a la distribución espacial y a la disponibilidad de metales pesados en el ambiente aéreo urbano de esta zona.

Frecuentemente la calidad ambiental se expresa en términos de índices cuantitativos evaluados en monitores ambientales. Diferentes organismos vivos han sido empleados como biomonitores, en este sentido se han reportado numerosos trabajos respecto a plantas mayores, las cuales han sido ampliamente usadas para asignar y monitorear la contaminación atmosférica en áreas urbanas (Fernández y Rossini 2006; Monaci *et al.* 2001; Mutaz y Khakhathi 2007; Çelik *et al.* 2005; Rossini y Mingorance 2006; Gratani *et al.* 2008). Así el biomonitoreo provee información valiosa sobre la identidad y la cantidad de los contaminantes en la atmósfera, siendo además, un método fácil, económico y práctico cuando se compara con métodos tradicionales de monitoreo (Zurayk *et al.* 2001).

El estudio de la distribución espacial de metales pesados en los ambientes urbanos es muy importante para la identificación de áreas problemáticas y la asignación de las fuentes potenciales de contaminación. La distribución de metales pesados puede ser estudiada basados en tecnología de sistemas de información geográfica (SIG). Los mapas geoquímicos producidos usando SIG, permiten la visualización y el análisis de la información en un contexto geográfico para simular y presentar futuros escenarios, con el objetivo de formular medidas proactivas apropiadas.

2. HIPÓTESIS

El incremento y distribución de vanadio, V; cromo, Cr; cobalto, Co; níquel, Ni; cobre, Cu; zinc, Zn; arsénico, As; cadmio, Cd; antimonio, Sb; y plomo, Pb; evaluados mediante sus concentraciones en hojas de *Ficus benjamina*, no es uniforme en el ambiente aéreo de la zona urbana de la Ciudad de México, y depende directamente del tipo e intensidad de las actividades antropogénicas realizadas dentro de la zona bajo investigación.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT) mediante La Secretaría de Medio Ambiente reporta la distribución espacial de los contaminantes criterios, dentro de los que se incluyen las partículas menores a 10 y 2.5 micrómetros (PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente). Algunos metales son parte importante de la constitución de las PM₁₀ y PM_{2.5}, específicamente en el caso de la ZMVM se ha reportado que aproximadamente del 70-80% de las PM₁₀, esta conformado por metales (Chow *et al.* 2002), siendo el 13% de las PM₁₀ metales tóxicos. Sin embargo este tipo de partículas también están constituidas por otro tipo de compuestos orgánicos y minerales, por lo que la distribución espacial de las PM₁₀ y PM_{2.5} no es representativa de la distribución espacial de los metales pesados ni de la identidad de los mismos.

El desglose de algunas de las emisiones de interés, reportadas por La Secretaría de Medio Ambiente, de metales y sus compuestos químicos, con base en los datos recolectados por el SIMAT se muestra en la Tabla 1.

Contaminante	(ton/año)
Antimonio	243
Plomo	241
Níquel	54
Arsénico	28
Cromo	28
Cadmio	19
Mercurio	18

Tabla 1. Emisión de metales tóxicos evaluados en la ZMVM¹

Lo anterior sugiere la importancia de la evaluación del incremento de metales pesados respecto a las concentraciones base de la zona y a la distribución espacial de cada uno de ellos.

¹ Fuente: Inventario de emisiones de contaminantes tóxicos de la Zona Metropolitana del Valle de México, Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México, 2006.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar la calidad atmosférica de la zona urbana de la Ciudad de México, en términos del incremento de metales pesados (V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Sb y Pb) respecto a los valores base, en hojas de *Ficus benjamina*.

4.2 Objetivos particulares

1. Implementar y validar una metodología analítica apropiada para la determinación de los metales pesados mencionados por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).
2. Evaluar la contaminación atmosférica en la zona urbana de Ciudad de México en términos cuantitativos y comparativos con otras zonas urbanas.
3. Producir mapas geoquímicos de la zona de estudio e identificar zonas de riesgo.
4. Relacionar la contaminación de los metales pesados a diferentes fuentes de emisión antropogénica.
5. Evaluar las hojas de *Ficus benjamina*, como biomonitor atmosférico de metales pesados.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 La Zona Metropolitana del Valle de México

La ZMVM forma parte de una cuenca endorreica², con una altitud promedio de 2,240 msnm³, abarca la totalidad del Distrito Federal y el Estado de México. En el contexto geográfico, la zona, se ubica en la parte Este de la región conocida como Sistema Neovolcánico Transversal, formando parte del ecosistema de Bosque Templado y de la región fisiográfica del Eje Neovolcánico. Se sitúa entre los 19°03´-19° 54´ de latitud Norte, y los 98° 38´-99° 31´ de longitud Oeste.

El área urbana se extiende en una cuenca semicerrada, la cual está sujeta de manera natural a condiciones que no favorecen una adecuada ventilación de la atmósfera. Entre los principales factores fisiográficos y climáticos que afectan la calidad del aire destacan los siguientes:

- El entorno montañoso que rodea la cuenca constituye una barrera natural que dificulta la libre circulación del viento y la dispersión de los contaminantes. Por ello, es un medio propicio para la acumulación de los contaminantes atmosféricos. Las montañas que delimitan la cuenca alcanzan una altitud promedio de 3,200 metros, con elevaciones que superan los 5,400 metros.
- Las frecuentes inversiones térmicas que ocurren en el valle, en más del 70% de los días del año, son un fenómeno natural que causa un estancamiento temporal de las masas de aire en la atmósfera. Ello inhibe la capacidad de autodepuración de ésta y favorece la acumulación de los contaminantes.
- Los sistemas anticiclónicos que se registran frecuentemente en la región centro del país, tienen la capacidad de generar cápsulas de aire inmóvil en áreas que pueden abarcar regiones mucho mayores que el Valle de México.

² Área geográfica donde las aguas bajan de las montañas para llegar a un lago y no son vertidas a otro río, lago o mar.

³ Metros sobre el nivel del mar.

5.1.1 Población

A lo largo del siglo XX, la superficie ocupada por la zona metropolitana se ha expandido dramáticamente a la par del crecimiento de la población. La alta densidad de población y concentración de actividades productivas, implica la presencia de factores de presión ambiental. En el año 2005 se registraron 20 millones de habitantes en la ZMVM, cifra que representa el 19% del total nacional. De ellos, el 44% vive en las 16 delegaciones del DF, el 56% en los 59 municipios del Estado de México. Cabe mencionar que más de la mitad de la población de la ZMVM, vive aglutinada en 5 delegaciones del Distrito Federal y 5 municipios del Estado de México.

5.1.2 Industria

El 16% de las industrias manufactureras del país se encuentra ubicado en la ZMVM, principalmente en grandes parques industriales.

En el Distrito Federal existen 28,025 establecimientos del sector manufacturero, por lo cual, ocupa el segundo lugar a nivel nacional. El subsector correspondiente a la producción de alimentos, bebidas y tabaco, es el giro de mayor representación con un 36%, le siguen las manufacturas de productos metálicos con el 23% y la producción de papel, productos de papel, imprentas y editoriales con el 15%. El comportamiento que tiene la industria manufacturera a nivel delegacional, es que sólo cuatro delegaciones concentran el 53% de las manufacturas (Iztapalapa, Cuauhtémoc, Gustavo A. Madero e Iztacalco).

En el caso del Estado de México, la actividad industrial se concentra en los municipios de Tlalnepantla, Naucalpan y Ecatepec; los principales subsectores son: productos alimenticios, bebidas y tabaco, seguido de los productos metálicos, maquinaria y equipo. Además, en esta entidad se encuentran ubicadas las plantas generadoras de energía eléctrica.

5.1.3 Flota vehicular

La flota vehicular de la ZMVM se estima en mas 4.2 millones de vehículos, de los cuales el 80% son autos particulares. Cabe mencionar que los 41 municipios conurbados que se agregaron recientemente a la ZMVM, solo representan el 12% de la flota del Estado de

México. En numerosos estudios se ha reportado la incidencia de algunos metales pesados en el ambiente aéreo de zonas con alta densidad vehicular.

5.1.4 Uso del suelo

Los usos del suelo que predominan en la ZMVM, se pueden clasificar en: bosques, pastizales, matorrales, agricultura y zona urbana. La ZMVM cuenta con 4,18414 Km² de suelo destinado a la agricultura (430 Km² en el Distrito Federal y 3,754 Km² en el Estado de México).

El suelo del Distrito Federal se divide para fines prácticos, en urbano y de conservación, cada categoría depende de los usos productivos del suelo y las actividades de la población, así como los de carácter administrativo que determinan la línea limítrofe entre el área de desarrollo urbano y el área de conservación ecológica. Dentro del Distrito Federal la actividad agropecuaria se concentra principalmente en las delegaciones Milpa Alta, Tlalpan, Xochimilco y Tláhuac, aunque abarca extensiones menores en las delegaciones de Álvaro Obregón, Cuajimalpa de Morelos y La Magdalena Contreras. Existen poco más de 30,000 hectáreas de uso agrícola y 8,000 hectáreas de pastizales. En la Figura 1 se muestra en verde la línea limítrofe de suelo de conservación.

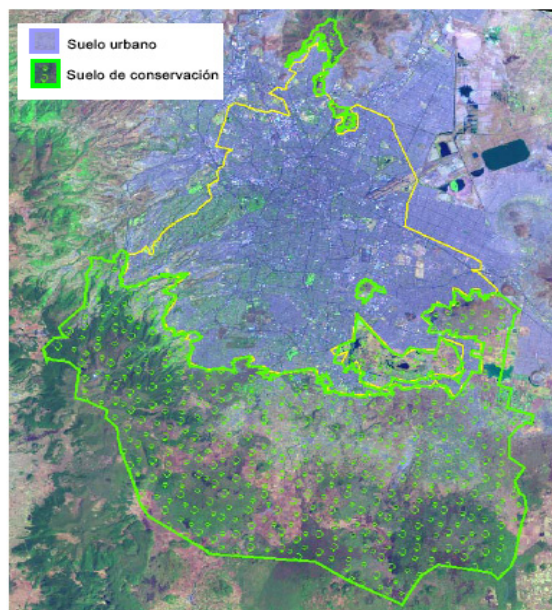


Figura 1. Uso de suelo en el Distrito Federal⁴.

⁴ Fuente: Inventario de emisiones de contaminantes criterio de la Zona Metropolitana del Valle de México, Secretaria de Medio Ambiente de la Ciudad de México, 2004.

5.2 Metales pesados

“Los metales pesados” es un termino general que aplica al grupo de metales y metaloides con una densidad atómica mayor de 6 g/cm. Este es un término muy general, por lo que se reconoce y aplica a elementos tales como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn; los cuales están asociados comúnmente a problemas de contaminación y toxicidad.

A diferencia de la mayoría de los contaminantes orgánicos, como los organohaluros, los metales pesados se encuentran naturalmente en formaciones rocosas y minerales y por tanto existe un intervalo de concentraciones normales o base de estos elementos en el suelo, sedimentos, agua y organismos vivientes. La contaminación sucede cuando se presentan concentraciones elevadas en comparación con los valores base; por lo tanto la presencia de los metales es evidencia insuficiente de contaminación. En términos generales los metales pesados tienden a llegar al medio ambiente por medio de un vasto número de fuentes antropogénicas así como de procesos naturales geoquímicos.

5.2.1 Contaminación atmosférica por metales pesados

La mayor parte de la contaminación atmosférica ha surgido de la combustión de carbón y otros combustibles fósiles; y de la fundición de hierro y otros metales. En general los elementos que forman compuestos volátiles o que están presentes en partículas de radios pequeños, pueden ser fácilmente liberados a la atmósfera. Los materiales liberados por las actividades del hombre no son la única contribución a la contaminación global del aire; algunas fuentes naturales tales como polvos eolíticos, erupciones volcánicas, evaporación del agua y otros deben ser tomados en cuenta. Se han observado concentraciones atmosféricas relativamente altas en regiones remotas tanto en el sur como en el norte del planeta para Se, Sb, Pb y Cd. La depositación atmosférica de elementos traza, principalmente metales pesados, contribuyen a la contaminación de todos los demás componentes de la biosfera (ej. agua, suelo y vegetación). Las características ambientales de los contaminantes inorgánicos traza en el aire son las siguientes:

- Gran dispersión y transporte a larga distancia.
- Bioacumulación, la mayoría de las veces afectando la composición química de las plantas sin causar daño visible

- La reacción en tejidos vivos mediante la perturbación de los procesos metabólicos y la reducción de la luz solar que pueden percibir las plantas.
- Resistencia a la desintoxicación metabólica, y por tanto la entrada a la cadena alimenticia.

5.2.2 Fuentes en zonas urbanas

Fuente natural. En términos geológicos los metales pesados están incluidos en un grupo de elementos referidos como “elementos traza” que juntos constituyen menos del 1% de las rocas en la corteza terrestre. Estos elementos ocurren como “impurezas” isomórficamente sustituidas en la red cristalina de muchos minerales primarios. Los minerales primarios son aquellos encontrados en rocas ígneas que originalmente se cristalizaron del magma. Por lo tanto es importante determinar las concentraciones base locales de los metales pesados para poder evaluar si la concentración de la matriz ambiental bajo investigación es significativamente mayor que aquellas de las del área.

Fuentes antropogénicas. Incluso los metales pesados son ubicuos en la mayoría de los materiales naturales, las siguientes son las fuentes más significativas de metales al ambiente:

Agricultura: La agricultura constituye una de las fuentes puntuales más importantes de contaminación por metales. Las mayores fuentes son:

- Impurezas en los fertilizantes: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn (ej. Cd y U en fertilizantes de fosfatos).
- Pesticidas: Cu, As, Hg, Pb, Mn y Zn (ej. fungicidas con Cu, Zn y Mn; aerosoles para huertos con As y Pb).
- Desecantes As (en el caso del algodón).
- Preservativos para madera: As y Cu.
- Residuos de la producción porcina y avícola intensa: Cu y As.
- Composta y estiércol: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn y As.
- Fangos de aguas residuales: especialmente Cd, Ni, Cu, Pb y Zn (entre muchos otros elementos).

- Corrosión de objetos metálicos (ej. techos de metal galvanizado y alambrados Zn y Cd).

Combustibles fósiles: En los combustibles fósiles se encuentra un amplio rango de metales pesados, los cuales son emitidos al ambiente como partículas durante la combustión, o bien, se acumulan en las cenizas que pueden transportarse y contaminar suelos y aguas. Algunos de los metales originados de la combustión de energéticos fósiles son Pb, Cd, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn y V.

La combustión de gasolina con aditivos de plomo durante muchos años dieron lugar a grandes cantidades de partículas de plomo, principalmente PbBrCl. Incluso muchos países han restringido el plomo en la gasolina, es ampliamente reconocido que la combustión de la gasolina con tetraetilplomo ha sido la mayor fuente antropogénica del Pb encontrado en los suelos de ambientes urbanos (Wong *et al.* 2004; Komarek *et al.* 2008). En México la reducción en el uso de plomo en gasolinas se inicio en 1986, hasta la prohibición oficial en abril de 1996. También han sido reportadas la influencia de otras fuentes como las actividades industriales (Chen *et al.* 2005).

Las cenizas de carbón puede contener relativamente altas concentraciones de compuestos solubles incluyendo óxidos de B, As y Se. Así mismo el carbón mineral es una fuente importante de Cr (<172µg/g). El petróleo crudo puede contener cantidades relativamente altas de V, el cual es emitido durante la combustión de algunos productos derivados del petróleo.

Electrónicos: Un gran número de elementos traza, incluyendo los metales pesados, son usados en la manufactura de semiconductores y otros componentes eléctricos. Esto incluye Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, Y, W, Cr, Se Sm, Ir, In, Ga, Ge, Re, Tb, Co, Mo, Hg, Sb, As, y Gd. La contaminación ambiental puede ocurrir desde la manufactura hasta el desecho de los componentes.

Otras fuentes: Otras fuentes significativas de contaminación por metales pesados durante la manufactura, uso y desecho incluyen:

Baterías — Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg, Pm

Pigmentos y pinturas — Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co, I, Ti

Catálisis — Pt, Sm, Sb, Ru, Co, Rh, Re, Pd, Os, Ni, Mo, I

Estabilizadores de polímeros — Cd, Zn, Sb, Pb (de la incineración de plásticos)

Gráficos e impresiones — Se, Pb, Cd, Zn, Cr, Ba.

Lubricantes y aditivos de combustibles — Se, Te, Pb, Mo, Li.

Usos médicos — Aleaciones metálicas, Ag, Sm, Sn, Hg, Cu y Zn

Preparaciones medicinales y drogas: As, Bi, Sb, Se, B, Ta, Li, Pt

Desecho de basura: Muchos metales especialmente Cd, Cu, Pb, Sn y Zn son dispersados en el ambiente a partir de filtraciones de vertederos, los cuales contaminan suelos y mantos acuíferos, o por chimeneas de incineradores.

Las fuentes citadas anteriormente que ejercen los efectos más significativos en la atmósfera son:

- Fungicidas en aerosol (agricultura)
- Partículas en aerosol producto de la combustión (quema de combustibles fósiles)
- Partículas en aerosol de hornos y polvos de resuspensión de partículas mayores (Industrias metalúrgicas)
- Aerosoles provenientes de los procesos de manufactura (electrónicos)
- Volatilización de electrodos y catalizadores (industrias químicas)
- Gotas de pintura en spray y partículas de pinturas deslavadas (pigmentos y pinturas)
- Aerosol proveniente de la incineración de residuos que contienen metales (desecho de basura)

5.2.3 Efectos en la salud

Algunos metales pesados se requieren para la vida, en pequeñas pero críticas concentraciones, para un crecimiento y salud normal (referidos como micronutrientes o “elementos traza esenciales”), sin embargo un exceso causan toxicidad. Aquellos metales que son inequívocamente esenciales porque cuya deficiencia causa enfermedad bajo condiciones normales de vida incluyen Fe, Mn, Cu y Zn para plantas y animales; Co, Cr, I y

Se para los animales; y B y Mo para las plantas. La mayoría de los micronutrientes deben su importancia por ser constituyentes de enzimas y otras proteínas importantes involucradas en rutas metabólicas.

Existen también elementos sin función bioquímica esencial llamados “elementos no-esenciales”, denominados incorrectamente “tóxicos”, entre estos se encuentran As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl y U. La toxicidad (cualquier efecto tóxico o adverso que un agente físico o químico, puede producir dentro de un organismo viviente) se presenta cuando el nivel de concentración en el organismo excede el nivel de tolerancia, pero no provocan desórdenes en el organismo cuando se encuentran a baja concentración. Los organismos tienen mecanismos homeostáticos que les permiten tolerar pequeñas fluctuaciones en el suministro de la mayoría de los elementos pero un exceso prolongado eventualmente excede la capacidad del sistema homeostático y la toxicidad ocurre, la cual si es severa puede causar la muerte de los organismos.

La biotoxicidad inducida a través de la exposición al metal, es la consecuencia de reacciones bioquímicas que interrumpen los procesos biológicos mediante el bloqueo de grupos funcionales de biomoléculas (desplazando los iones de elementos traza esenciales en las biomoléculas, o modificando la configuración activa de tales moléculas). La biotoxicidad se induce por: a) exposición directa a las sustancias químicas (por ejemplo, en ambientes laborales vía inhalación o contacto dérmico), o b) exposición indirecta a través de la transferencia de la cadena alimenticia, inhalación e ingestión eventual. A nivel bioquímico, los efectos tóxicos debido a un exceso en el nivel de concentración de estos metales incluyen: competencia con los metabolitos esenciales por los sitios activos, reemplazo de iones esenciales, reacciones con grupos S-H, daño a las membranas celulares y reacciones con los grupos fosfato de ADP y ATP (difosfato y trifosfato de adenosina, este último es el principal almacén de energía del organismo).

La evaluación de la toxicidad de un elemento inorgánico puede ser reportado considerando todos los compuestos de dicho elemento (ej. en evaluaciones genéricas por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer, IARC por sus siglas en ingles) o se asume que todos los efectos biológicos de un compuesto son mediados por especies iónicas solubles (la teoría iónica). Sin embargo, en la literatura científica existe gran número de

ejemplos documentados indicando que la toxicidad varía significativamente de acuerdo al estado de oxidación, la formación de complejos, y la biotransformación del elemento. Una evaluación de estos datos indican que la consideración de la especiación permite un mayor entendimiento de los mecanismos de toxicidad de un elemento y el refinamiento en la evaluación del riesgo por exposición directa a las especies más relevantes. La relevancia de la especiación en los efectos sobre la salud en humanos ha sido demostrada para Cr, As, Pb, Hg, Ni, Cd y Co, principalmente.

La lista original de contaminantes peligrosos del aire (*Hazardous Air Pollutant*, HAP, por sus siglas en inglés) publicada por la EPA⁵ incluye los compuestos de níquel, plomo, manganeso, cadmio cromo, cobalto, antimonio y arsénico; los cuales son considerados tóxicos debido a que pueden tener efectos a corto plazo (agudos) o a largo plazo (crónicos).

5.3 Biomonitorio

Según Markert *et al.* (2003), un bioindicador es un organismo (o parte de un organismo o una comunidad de organismos) que provee información sobre la calidad del ambiente (o una parte del ambiente). Mientras que un biomonitor es un organismo (o parte de un organismo o una comunidad de organismos) que provee información sobre aspectos cuantitativos de la calidad del ambiente. Un biomonitor siempre es un bioindicador, pero un bioindicador no necesariamente cubre los requerimientos para ser un biomonitor.

El biomonitorio es la observación continua de un área con la ayuda de bioindicadores, es decir, por la medición repetida de sus respuestas a los cambios espaciales y temporales. El biomonitorio activo es cuando los biomonitores se cultivan en laboratorio o se recolectan en un sitio seleccionado del área en investigación de forma estandarizada por un periodo de tiempo definido. El biomonitorio pasivo es cuando los organismos endémicos o introducidos son examinados en sus reacciones.

⁵ Environmental Protection Agency.

5.3.1 Plantas como biomonitores de la atmósfera

Las plantas responden directamente al estado del aire, sus partes altas son colectores de todos los contaminantes aéreos, y su composición química puede ser un buen indicador de áreas contaminadas cuando se determina contra valores base, obtenidos de vegetación no contaminada. A veces, la contaminación ambiental no causa daño apreciable a las plantas y solo puede ser evaluada mediante la determinación de la concentración de contaminantes en especies que los acumulan a niveles que reflejen aquellos en la atmósfera.

Las plantas pueden acumular elementos traza, especialmente metales pesados, dentro o sobre sus tejidos debido a su gran habilidad para adaptarse a las propiedades químicas variables del ambiente. La respuesta de las plantas a la química del ambiente es controlada por varios factores bioquímicos y externos. El análisis químico de las plantas es una herramienta útil para estudiar las propiedades y los cambios de la litosfera.

En general, hay varias características clave que las especies de plantas deben tener para usarse como biomonitores con capacidad de acumulación de metales pesados como contaminantes aéreos (Wittig, 1993):

- Velocidad de acumulación apropiada
- Toxitolerancia y poca sensibilidad hacia la acumulación
- Presente en grandes cantidades en el ecosistema bajo investigación
- Amplia distribución en varios ambientes y un amplio intervalo geográfico
- Fácil de identificar y muestrear
- Sin diferencias estacionales en disponibilidad y aplicabilidad
- Correlación entre la acumulación y la entrada al ecosistema

Se sabe que los musgos y líquenes son los indicadores más sensibles de la contaminación atmosférica. Sin embargo en ambientes muy contaminados es común la ausencia de estos organismos, por lo que las plantas mayores son apropiadas para el monitoreo de la contaminación por metales en áreas urbanas e industriales (Mutaz y Khakhathi 2007).

5.3.2 Absorción foliar

La absorción por las raíces es la principal vía de entrada a las plantas de los elementos traza (Kabata-Pendias 2001) la habilidad de las plantas para absorber elementos químicos del medio es evaluado mediante el cociente de la concentración del elemento en la planta entre la concentración del elemento en el suelo, comúnmente llamado: coeficiente de absorción biológica, índice de bioacumulación ó factor de transferencia, conocidos por sus siglas en inglés como BAC, IBA, TF, respectivamente. Sin embargo la habilidad de otros tejidos para absorber fácilmente algunos nutrientes, incluyendo elementos traza, también ha sido observada. En este sentido la biodisponibilidad de elementos traza de fuentes aéreas a través de las hojas puede tener un impacto significativo en la contaminación de la planta. La absorción de los elementos traza, directamente de depositaciones (secas ó húmedas) por las partes superiores de las plantas, ha sido reportada con frecuencia. Donde la morfología de la superficie de las hojas es un factor importante que gobierna la absorción foliar de los elementos traza.

La biodisponibilidad de los elementos traza de fuentes aéreas a través de hojas puede tener un impacto significativo en la contaminación de las plantas. Se cree que la absorción foliar se lleva acabo de dos formas: 1) por penetración cuticular no metabólica, la cual se considera generalmente la principal ruta de entrada y 2) por mecanismos metabólicos, que participa en la acumulación de los elementos contra un gradiente de concentración.

Para distinguir entre el aporte aéreo y terrestre de Pb, Cu, Cd y Zn; Mutaz y Khakhathi (2007), comparan agujas lavadas y no lavadas de *Pinus halepensis* L. Encontrando que el lavado de las agujas reduce significativamente la concentración de los metales, lo que indica que la depositación aérea, es el principal mecanismo de acumulación de los metales estudiados.

5.4 Métodos instrumentales de análisis

El biomonitorio de metales pesados presentes en muestras complejas requiere métodos analíticos sensibles con extraordinaria precisión y capacidad de manejar un gran número de

muestras. Las técnicas instrumentales disponibles para el análisis ambiental han logrado un alto grado de sensibilidad para la mayoría de los elementos químicos de la tabla periódica.

5.4.1 Técnicas de espectrometría atómica

Las técnicas de espectrometría atómica (AS) como la espectrometría de absorción atómica (AAS), la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y la espectroscopia de fluorescencia rayos X (XRFS) son particularmente sensibles para la determinación del contenido total de un elemento.

Espectrometría de emisión atómica. La espectrometría de emisión atómica (AES) es el método más antiguo de espectrometría atómica multielemental. La técnica AES se basa en la producción y detección de las líneas espectrales emitidas durante el proceso de excitación de los electrones que experimentan una transición entre niveles excitados y niveles de menor energía o basales. Estos electrones pertenecen a la capa más externa de los átomos y son llamados electrones ópticos. La línea espectral es especificada para un elemento y la selección adecuada de una línea dada y su aislamiento mediante un sistema dispersivo permite al analista verificar la presencia de este elemento y determinar su concentración. AES esta dividida en categorías de acuerdo a la fuente de radiación que causa la excitación de los elementos. La misma fuente es en general usada para atomizar y excitar (incluso ionizar) la muestra. En este sentido la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es hoy día una de las técnicas instrumentales mas ampliamente usada para el análisis multielemental de muestras ambientales.

Espectrometría de absorción atómica. En contraste con la espectrometría de emisión atómica, la espectrometría de absorción atómica (AAS) es una técnica reciente en términos de instrumentación analítica. AAS se basa en la absorción y radiación de energía por átomos libres en el estado basal, las energías de transición corresponden a la región visible y ultravioleta del espectro electromagnético. La absorción de la radiación implica la baja poblacional de los átomos en el estado basal. El valor de la absorción es relacionada a la concentración de los átomos en el estado basal, y por lo tanto a la concentración del elemento. Como solo átomos en el estado basal están implicados en este proceso, la

ionización debe mantenerse al mínimo, esto puede ser logrado por la atomización de la muestra en una flama (Espectrometría de absorción atómica con flama, FAAS) o en un horno de grafito (Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito, GFAAS), donde una temperatura de 3000K es raramente excedida.

Espectrometría de masas. El primer espectrómetro de masas inorgánico (MS) fue descrito en 1950s y originalmente desarrollado para aplicaciones analíticas. Un espectrómetro de masas es un aparato usado para separar iones gaseosos por su diferencia de masa, dividida por la carga. El primer uso de plasma como fuente de iones fue descrito por Gray en 1975. La introducción del plasma inductivamente acoplado (ICP) a mediados de 1980 dio paso al creciente mercado de lo que se denomina espectrometría de masas inorgánica. La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) no solo es útil para la determinación de elementos en varios tipos de muestras sino también para la medición de la abundancia natural isotópica. El fundamento y descripción instrumental de ICP-MS se hace a detalle en la sección 5.4.2.

La Tabla 2 muestra a grandes rasgos las características y diferencias esenciales citadas anteriormente.

	ICP-MS	ICP-AES	FAAS	GFAAS
Elementos accesibles	>80	70	62	50
Tipo de análisis	multielemental	multielemental	monoelemental	monoelemental
Limites de detección (n elementos)	<1ppt (65)	1-50ppb (60)	<10ppb (10)	<100ppt (28)
Intervalo lineal dinámico	10 ⁸	10 ⁵	10 ³	10 ²
% de sólidos disueltos	0.1-0.2	2-25	0.5-1	> 20
Interferencias	isobáricas poliatómica	espectral	química/molecular/espectral	
Preparación de muestra	cuidadosa	cuidadosa	compleja	compleja
Desarrollo del método	habilidad requerida	compleja	fácil	habilidad requerida
Costo de operación	muy alto	alto	bajo	mediano/alto

Tabla 2. Comparación simplificada entre las técnicas de análisis de metales pesados más comunes.

5.4.2 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

Han sido reportados numerosos trabajos respecto a la determinación de elementos traza en material botánico aplicado a estudios ambientales usando ICP-MS como técnica de análisis (Catinon *et al.* 2009; Catinon *et al.* 2008; Freitas *et al.* 2006; Monaci *et al.* 2000). Hay varias características que hacen a la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente una técnica adecuada para estudios ambientales de elementos traza, principalmente el amplio intervalo lineal de concentraciones para el análisis multielemental, especialmente en presencia de los componentes mayoritarios de matrices ambientales tales como Na, Cl, S, P y Si.

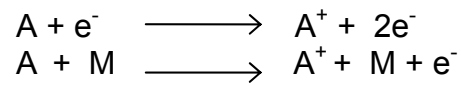
Fundamento. Un espectrómetro de masas es un instrumento empleado para la separación de iones con diferentes valores de la relación masa/carga (m/z), a partir de un flujo de iones gaseosos. Los plasmas son la fuente de radiación más común para la producción de los iones.

Un plasma es un gas altamente ionizado eléctricamente neutro, compuesto de iones, electrones y partículas neutras. Los plasmas comúnmente utilizados tienen temperaturas significativamente mayores y ambientes químicos menos reactivos que las flamas. Usualmente el gas plasma es una corriente de argón (gas químicamente inerte con alto potencial de ionización: 15.76 eV) el cual es energizado generalmente, mediante la aplicación de campos magnéticos de alta frecuencia (radiofrecuencia, RF). Para un gas X un plasma puede ser descrito por el siguiente equilibrio:

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q ne \quad \text{Ec. I}$$

donde X^{n+} es un ión con n veces la carga del electrón y e es el electrón.

La temperatura de operación (5000-10000 K) lleva a la desolvatación y a la atomización térmica de los analitos introducidos en la región central del plasma. Una vez atomizados, la ionización puede ocurrir por varios procesos. La ionización térmica es inducida por la colisión entre los iones, átomos y electrones libres en el plasma.



El filtrado de iones se basa en la diferencia de trayectorias de estos a través de un campo eléctrico. El sistema de detección provee una señal eléctrica que es proporcional a la cantidad de iones que salen del filtro de masas.

Instrumentación. Los componentes instrumentales principales de un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente se muestran esquemáticamente en la Figura 2 y son:

- Sistema de introducción de la muestra
- Antorcha de plasma acoplado inductivamente
- Interfase
- Sistemas de lentes
- Analizador de masas
- Sistema de vacío
- Detector
- Sistema de control y manejo de datos

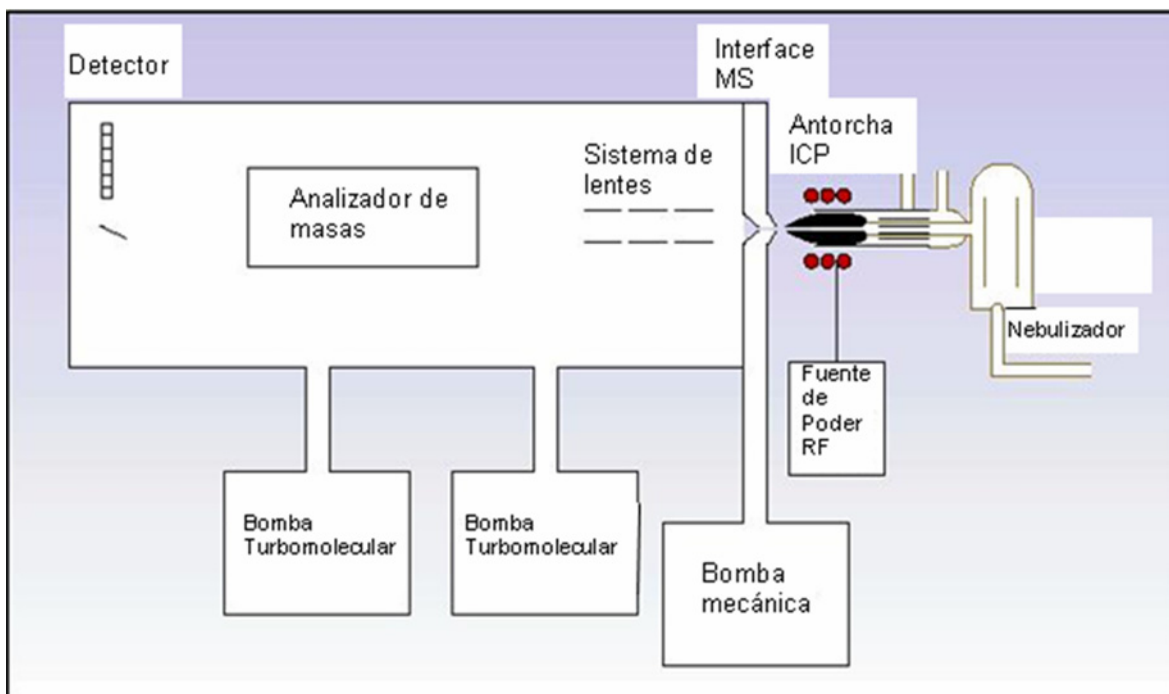


Figura 2. Esquema general de un espectrómetro de masas acoplado inductivamente.

El medio más común para la introducción de muestra en el espectrómetro de masas acoplado inductivamente es la nebulización de la disolución de muestra empleando:

- a) Nebulización neumática
- b) Nebulización ultrasónica
- c) Nebulización mediante aerosol térmico

La antorcha de un plasma acoplado por inducción consiste de un conjunto de tubos de cuarzo a través de los cuales fluye tangencialmente un gas inerte (Ar comúnmente), los tubos se encuentran circundados por una bobina de inducción enfriada por agua y conectada a un generador de alta frecuencia operando a frecuencias entre 4 a 50 MHz. La frecuencia más empleada es de 27 Mhz. Un intenso campo magnético oscilante se desarrolla alrededor de la bobina. Se producen electrones libres del flujo de argón por una chispa de alto voltaje que procede de una bobina Tesla. El campo magnético oscilante acelera los electrones libres, los cuales producen colisiones de alta energía y la ionización del gas de argón. La corriente iónica inducida fluye en una trayectoria circular, calentando inductivamente el gas a alta temperatura y manteniendo la ionización necesaria para tener un plasma estable. Los plasmas analíticos se generan en la punta de la antorcha.

El ICP es utilizado la mayoría de las veces con el analizador de masas de baja resolución: cuadrupolo, ICP-MS. El punto crucial del sistema acoplado ICP-MS radica en que el ICP opera a presión atmosférica y a alta temperatura, mientras que el sistema MS requiere condiciones de alto vacío y una temperatura ambiente, por tanto, se necesita una interfase para reducir la presión y la temperatura. Generalmente, la interfase de muestreo consiste de dos conos de Cu, Ni ó Pt (el más comúnmente empleado es del de Ni debido a su alta conductividad térmica y resistencia contra la corrosión). El primer cono se denomina de muestra y el segundo cono discriminador. El diámetro del orificio de los conos es menor ó igual a 1 mm y se encuentran alineados en el eje del plasma. La distancia entre las puntas de ambos conos es menor a 10 mm. La punta del cono de muestra debe localizarse en el canal central del ICP, en donde se encuentran presentes los iones. La presión entre el cono de muestra y el cono discriminador se reduce mediante un bomba mecánica (aproximadamente 2.5 mbar). Un haz molecular supersónico se obtiene después del cono de muestra (éste tiene la ventaja de que puede reducir significativamente la temperatura de las especies iónicas debido a la expansión del plasma) y en el eje del haz se localiza la punta del cono

discriminador. Después de que los iones abandonan este último, se dirigen hacia el analizador de masas mediante el sistema de lentes de extracción de iones. La función de los lentes es la siguiente:

- a) realinear los iones para obtener un rayo colineal que es requerido para hacer la filtración eficiente de los iones y la transmisión al filtro del cuadrupolo.
- b) atrapar los fotones emitidos por el plasma para la supresión de la contribución del ruido que estos pueden causar si llegan al detector.

La eficiencia real de la extracción y transmisión de iones resulta en 10^{-7} cuentas s^{-1} para $1\mu\text{g mL}^{-1}$ de analito en disolución. El sistema de lentes iónicos provee poca o nula separación en m/z del haz compacto de iones, lo cual se realiza mediante el analizador de masas cuadrupolar, el cual consiste de cuatro rodillos paralelos, dos con voltajes negativos de radio frecuencia, (RF) y corriente directa (CD), y dos con voltajes positivos RF y CD; desfasados 180° con el otro par. Los iones se introducen dentro del cuadrupolo a lo largo del eje, a velocidades determinadas por su energía y masa. Los voltajes aplicados de RF, desvían todos los iones en trayectoria oscilatoria a través de los rodillos cuadrupolares. Si los voltajes de RF y CD se seleccionan apropiadamente, sólo los iones de una relación m/z determinada tendrán trayectorias estables a través de los rodillos y emergerán en el otro extremo del analizador. Para la medición del número de iones que emergen del cuadrupolo se utiliza el detector denominado *Channeltron* (multiplicador electrónico), el cual se opera generalmente en el modo de conteo de pulsos. Mediante un amplificador los pulsos se envían a un analizador multicanal, acoplado y controlado por una computadora.

Interferencias. Las interferencias que se presentan en ICP-MS se dividen en dos grupos: “espectroscópicas” y “no-espectroscópicas” o “efecto de matriz”. El primer tipo se puede subdividir en 4 áreas:

- *Solapamiento isobárico:* Se presenta cuando dos elementos tienen isótopos de, esencialmente, la misma masa. En realidad, las masas pueden diferir por una cantidad muy pequeña ($0.005 m/z$) la cual no puede resolverse con el sistema cuadrupolo. La mayoría de los elementos en la Tabla periódica tienen al menos uno, dos o tres isótopos libres de solapamiento isobárico (ej. Co, Sm y Sn, respectivamente). En principio,

cualquier interferencia isobárica puede corregirse mediante las ecuaciones del software del equipo.

- *Iones poliatómicos o aductos*: Se consideran la interferencia práctica más seria en ICP-MS. Estos iones como su nombre lo indica, resultan de una combinación de dos o más especies atómicas, ej. ArO⁺. El argón, hidrógeno y oxígeno son las especies dominantes presentes en el plasma y pueden combinarse con los elementos presentes en la matriz de la muestra. Los elementos mayoritarios presentes en los solventes o en los ácidos usados durante la preparación de la muestra (ej. N, S y Cl) también participan en estas reacciones. Aunque la composición del gas extraído en la interfase se enfría aproximadamente 1 μs después de abandonar el plasma pueden presentarse reacciones rápidas ión-molécula entre las especies presentes en el gas. Los iones poliatómicos más significativos se enlistan en la Tabla 3.

Isótopo analito	Interferentes
²⁸ Si	N ₂ ⁺
³² S	O ₂ ⁺
⁴⁷ Ti	PO ⁺
⁴⁸ Ti	SO ⁺
⁵¹ V	ClO ⁺
⁵² Cr	ArC ⁺
⁵⁵ Mn	ArNH ⁺
⁵⁶ Fe	ArO ⁺
⁶³ Cu	PO ₂ ⁺
⁶⁴ Zn	SO ₂ ⁺ / S ₂ ⁺
⁷⁵ As	ArCl ⁺
⁷⁷ Se	ArCl ⁺

Tabla 3. Iones poliatómicos interferentes más comunes en ICP-MS.

- *Iones de óxidos refractarios*: Se presentan como resultado de la disociación incompleta de la matriz de la muestra. El resultado es una interferencia 16 (MO⁺), 32 (MO²⁺) o 48 (MO³⁺) unidades de masa sobre el pico M⁺. Aquellos elementos con mayor fuerza de enlace proporcionan usualmente el mayor rendimiento de iones MO⁺. Los niveles de óxidos se

reportan como MO^+ / M^+ . En general el nivel de óxidos rara vez excede de 1.5 % para la mayoría de los elementos, aunque debe resaltarse que las condiciones de operación del plasma pueden influenciar la formación de iones óxido.

- *Especies doblemente cargadas:* En el ICP, la mayoría de los iones producidos son especies monocargadas aunque también se presentan las especies múltiplemente cargadas. El grado de formación de un ión doblemente cargado en el plasma (M^{2+}), está controlado por la segunda energía de ionización del elemento y la condición de equilibrio del plasma. Sólo aquellos elementos con una segunda energía de ionización mas baja que la primera energía de ionización del argón experimentan algún grado significativo de formación de iones $2+$. Estos son los alcalinotérreos, algunos metales de transición y los elementos de tierras raras. El flujo del gas nebulizador también afecta la producción de iones M^{2+} : a velocidades bajas de flujo, la temperatura del plasma se incrementa y el equilibrio se desvía hacia altos rendimientos de iones M^{2+} . A condiciones normales de operación la producción de estos iones es generalmente pequeña, menor al 1%. En la práctica el efecto de la presencia de iones doblemente cargados se manifiesta de dos maneras: a) pequeña pérdida de señal y por tanto, sensibilidad a las especies monocargadas y b) el más importante: genera un número de solapamientos isotópicos a la mitad de la masa del elemento padre. Afortunadamente el número de elementos susceptibles es poco, pero se necesitan correcciones de interferencia si no es posible utilizar otro isótopo para el análisis.

El segundo grupo: Interferencias no-espectroscópicas se consideran como efectos de la matriz, es decir, cambios en la intensidad de la señal analítica debido a la composición de la matriz. El grado de interferencia de la matriz depende de la naturaleza de la muestra y ésta puede disminuirse o eliminarse mediante una cuidadosa preparación de muestra. Estos se puede dividir ampliamente en:

- *Alta concentración de sólidos disueltos:* Dan lugar a la obstrucción de la apertura de entrada del cono de muestra, especialmente cuando se miden disoluciones con sales de baja volatilidad. El depósito de sales disminuye el diámetro de la apertura del cono, empeorando la sensibilidad y disminuyendo gradualmente la señal analítica en función del

tiempo (pérdida de la señal). Se recomienda analizar soluciones con menos de 2000 mg/L sólidos totales suspendidos.

- *Efectos de supresión y reforzamiento de la señal analítica:* Estos efectos dependen del número de masa del analito. La supresión de ionización se da cuando se introduce un elemento fácilmente ionizable dentro del plasma, por ejemplo un elemento alcalino o alcalino-térreo, éste contribuye fuertemente a la densidad electrónica del plasma desviando el equilibrio de ionización del analito evitando disminuyendo su grado de ionización. Una máxima ionización significa mejor sensibilidad, ésta se ve influenciada además por la profundidad de muestreo ya que un mayor tiempo de residencia del aerosol en el plasma permite una destrucción más completa de la matriz y una mayor ionización de los analitos con alto potencial de ionización. Sin embargo, también se atribuye la supresión (o pérdida) de la señal analítica por las matrices ácidas debido a la variación en la viscosidad de la muestra que altera la eficiencia de la nebulización.

Para la corrección de las interferencias no-espectroscópicas se emplean diversos métodos, entre los más comunes:

- a) Dilución de la muestra. Mediante este procedimiento la sensibilidad es disminuida, incrementando los límites de detección obtenidos mediante ICP-MS.
- b) Igualación de matriz. Esto se aplica a matrices de composición sencilla (ej. metales), pero no a matrices complejas de composición variada.
- c) Uso de un estándar interno. Un estándar interno es un elemento añadido en concentración conocida e igual a muestras y estándares. La señal analítica será la señal del analito dividida por la señal del estándar interno (ver sección 5.6.2). Este método corrige las fluctuaciones aleatorias de la señal y las variaciones sistemáticas de la señal analítica en muestras y estándares debidas a los efectos de la matriz. El uso del estándar interno puede también corregir fluctuaciones por condiciones experimentales: cantidad de muestra analizada, introducción de la muestra, temperatura de la fuente de radiación, etc., en condiciones que la señal para el analito y la referencia están influenciados de la misma manera. Algunos elementos empleados como estándar interno son los siguientes: Be para masas bajas, Co para metales de transición, In para masas medias y Tl para masas altas.

Aplicaciones. La espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado es usada preferentemente cuando se desean determinar bajas concentraciones y abundancia isotópica. Los campos de aplicación son muy amplios: materiales semiconductores y cerámicos, muestras ambientales, material biológico, reactivos de alta pureza, materiales nucleares, muestras geológicas, comida, etc.

5.5 Métodos de preparación de muestra

Prior al análisis para la mayoría de las técnicas analíticas, incluyendo ICP-MS hay un requerimiento intrínseco de convertir la muestra a una forma líquida. Para muestras sólidas esto puede ser logrado mediante procedimientos de digestión. Para ser efectivos, los métodos de digestión deben descomponer eficientemente la matriz de la muestra de tal forma que los analitos de interés se liberen y solubilicen completamente. Un método efectivo de digestión de muestra es por tanto un prerrequisito crucial para un análisis exacto.

5.5.1 Sistema de digestión cerrada por microondas

En 1975, Abu-Samra reportó por primera vez el uso de microondas como fuente de calentamiento para los métodos de digestión húmeda. La técnica de digestión por microondas ha ganado gradualmente aceptación como un método efectivo de preparación de muestras. Mediante el uso de esta técnica no solo se ha reducido dramáticamente los tiempos de digestión (por un factor de 2 a 5), sino también ofrece otros beneficios tales como la reducción de contaminación de la muestra, menor uso de reactivo y muestra, reducción en la pérdida de especies volátiles y mayor seguridad del operador. La exposición a las microondas da lugar a reacciones más rápidas y limpias comparadas con el calentamiento convencional (parrillas) ya que este tipo de radiación se caracteriza por su alta penetración en diversos materiales.

La técnica de digestión cerrada consiste en colocar la muestra en un vial (o bomba), usualmente hecho de un polímero fluorado tal como el politetrafluoroetileno (PTFE) ó el perfluoroalcoxi (PFA). Después de la adición de los reactivos de digestión, la bomba es cerrada y colocada en el horno de microondas para ser irradiada por energía de microondas.

La mayor ventaja de la técnica de digestión cerrada por microondas, es la alta eficiencia de calentamiento que puede ser obtenida. El calentamiento causa un incremento en la presión, debido a la evaporación de los ácidos de digestión y a los gases desprendidos durante la descomposición de la matriz de la muestra. Sin embargo, el aumento excesivo de la presión, especialmente durante la digestión de muestras con alto contenido de materia orgánica, puede romper los recipientes cerrados. Por esta razón la mayoría de las bombas de digestión son equipadas con válvulas para liberar la presión, diseñadas para abrir cuando la presión se vuelve muy grande haciéndolas más seguras. Durante la ventilación, la pérdida de muestra es probable y debido a la reducción de los vapores ácidos, puede resultar una digestión menos activa.

Un método para evitar el exceso de presión es la predigestión de la muestra, permitiendo con esto el desprendimiento de gases de la descomposición de la materia orgánica fácilmente oxidable antes de comenzar el procedimiento de digestión cerrada. Otra técnica reportada para controlar el incremento de presión es monitorear la presión o temperatura durante el transcurso de la reacción y subsecuentemente aplicar mayor potencia de microondas solo cuando las lecturas son menores que las requeridas, de esta manera la presión puede ser controlada y por tanto se minimiza la ventilación de los recipientes de digestión. La tecnología de monitorear la temperatura o presión de la digestión ofrece el potencial de producir procedimientos mucho más reproducibles y controlables.

5.5.2 Reactivos comunes en digestiones vía húmeda

Las muestras biológicas consisten de una mezcla compleja de carbohidratos, proteínas y lípidos que no son completamente solubles en agua o disolventes orgánicos. La mayoría de los procedimientos de digestión usados a la fecha involucran el uso inicial de agentes oxidantes fuertes para descomponer la materia orgánica de la matriz de la muestra. Un buen procedimiento de disolución depende de la elección de los reactivos usados y del perfil específico de temperatura.

El ácido nítrico es un ácido oxidante que puede disolver la mayoría de los metales para formar nitratos metálicos solubles en agua. Tiene una fuerza oxidante pobre a concentraciones menores de 2 M, pero es un poderoso oxidante en la forma concentrada. La

mayoría de los metales y aleaciones son oxidadas por ácido nítrico. Otros reactivos comunes son el ácido fluorhídrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido perclórico y ácido sulfúrico; estos se pueden usar junto con el ácido nítrico en muy diversas combinaciones y proporciones. Sin embargo, comparado con otros ácidos, el ácido nítrico produce la menor interferencia espectral por blanco reactivo en el análisis con ICP-MS, y se ha convertido en el preservativo y agente de disolución de muestras preferido para el análisis con ICP-MS.

Wu *et al.* (2007) estudió la determinación por ICP-MS de 26 elementos en cuatro materiales certificados de referencia del NIST⁶ (1575 Pine Neddles, 1573 Tomato Leaves, 1515 Apple Leaves, 1547 Peach Leaves), usando una digestión vía húmeda con ácido nítrico en sistema cerrado de microondas y predigestión durante 16 hrs. Las recuperaciones reportadas fueron del 90-115% para As, B, Ba, Ca, Cd, Cu, Mg, Mn, Mo, Pb, Sr y Zn; del 70-100% para Al, Co, Cr, Fe, K, Sb y V; y del 40-80% para Ni, Th, Ti y Y.

Adicionalmente Rhoades (1996) evaluó una metodología de digestión cerrada por microondas con 15 mL de ácido nítrico, usando 1571 Orchard Leaves, 1572 Citrus Leaves y 1547 Peach Leaves. Una evaluación de los datos reveló que 32 de 41 concentraciones certificadas elementales a nivel traza medidas por ICP-AES se encuentran dentro de la incertidumbre de la técnica, además de obtener límites de detección extremadamente bajos lo que la hace apropiada para la determinación de elementos traza. Los autores exponen que a pesar de que el ácido nítrico no remueve completamente la matriz orgánica de las muestras botánicas, se obtuvo un procedimiento reproducible, el cual reduce la matriz a un nivel despreciable. Cualquier método que limite el número de reactivos tiene la ventaja de reducir posibles fuentes de contaminación.

⁶ National Institute of Standards and Technology

5.6 Control de la calidad analítica

5.6.1 Método del estándar interno

En el método del estándar interno, una concentración conocida x_r de una referencia, un elemento diferente del analito, es añadido a todas las muestras, estándares y blancos antes del análisis. La respuesta del detector del analito (y_i) es comparada con la respuesta del estándar interno (y_r). Se considera una técnica analítica para la cual el parámetro medido y de un analito obedece la relación:

$$y = kbx \quad \text{Ec. II}$$

donde b = respuesta del detector (valor constante) para un elemento dado; k = una variable del parámetro, cuyo valor no es conocido, pero que puede depender de las fluctuaciones en las condiciones experimentales y x = concentración del analito. Las siguientes ecuaciones pueden ser escritas para el analito y para el estándar interno, respectivamente

$$y_1 = k_1 b_1 x_1 \quad \text{Ec. III}$$

$$y_r = k_r b_r x_r \quad \text{Ec. IV}$$

Si las dos medidas y_1 y y_r se obtienen de la misma porción de la muestra, k_1 y k_r son iguales, entonces de las ecuaciones III y IV se obtiene:

$$\frac{y_1}{y_r} = \frac{b_1 x_1}{b_r x_r} \quad \text{Ec. V}$$

$$\frac{y_1}{y_r} = R \frac{x_1}{x_r} \quad \text{Ec. VI}$$

con $R = b_1/b_r$; R es llamada el factor respuesta.

Cuando se usa el método del estándar interno, usualmente en la práctica una serie de soluciones de calibración es preparada, que contienen diferentes concentraciones del analito puro x_i junto con una concentración constante conocida de estándar interno x_r . La Ec. VI puede reescribirse como:

$$\frac{y_i}{y_r} = R \frac{x_i}{x_r} = R' x_i \quad \text{Ec. VII}$$

con R' = coeficiente de la respuesta factor R y x_r = concentración constante conocida del estándar interno.

Una curva de calibración se prepara en la cual el radio del analito y la señal de referencia analítica (y_i/y_r) se grafica contra la concentración del analito del estándar (x_i). De hecho en relación con la curva de calibración, la señal analítica y_i es sencillamente remplazada por y_i/y_r .

El estándar interno debe tener propiedades similares (químicas y espectroscópicas), que las del analito y debe ser un elemento que pueda ser determinado con precisión. Por supuesto el estándar interno no debe reaccionar con la muestra (ej. formar compuestos insolubles) o interferir con la medida del analito.

5.6.2 Material certificado de referencia

Para establecer la exactitud de un procedimiento analítico el enfoque más común es mediante el análisis de un material de referencia o material certificado de referencia. Este enfoque no solo sirve para validar el análisis sino también puede ser usado como un control de calidad rutinario mediante el uso regular.

Un material de referencia es un material o sustancia que tiene una o mas propiedades suficientemente bien establecidas para ser usadas en la calibración de un aparato, la evaluación de un método de medida o para la asignación de valores de un material (Currie L.A., 1968)

Un Material de Referencia Certificado (MRC) es un material de referencia con una o más propiedades certificadas por un procedimiento técnicamente valido, y el cual es acompañado por un certificado que es trazable u otros documentos expedidos por un organismo de certificación (Guía 35 ISO).

5.6.3. Criterios de desempeño analítico

Límite de detección del método. El límite de detección de un método analítico es definido como la concentración más pequeña que puede ser reportada como presente en una muestra con un nivel de confianza significativa. Cuando la concentración de un componente disminuye, el parámetro físico medido será tan pequeño, a cierta concentración, que esta no puede ser distinguida de las fluctuaciones aleatorias del blanco reactivo. La señal más pequeña que es estadísticamente significativa puede ser definida como (Vandecasteele, 1993):

$$\bar{y}_B + k s_B \quad \text{Ec. VIII}$$

donde y_B y s_B son el promedio y la desviación estándar del blanco reactivo. El factor k puede ser escogido pero debe ser ≥ 0 . Si $k \leq 1$, varias señales serán erróneamente atribuidas al componente, incluso estas sean derivaciones del blanco reactivo; usualmente se decidirá que el elemento está presente cuando no lo está (error tipo α). Si la k escogida es muy grande ($k \geq 4$), la presencia de un componente será pasada por alto; usualmente se fallará en decidir que el analito está presente (error tipo β). En química analítica usualmente se toma $k = 3$.

El significado estadístico del límite de detección es mostrado en la Figura 3, donde se asume que la desviación estándar es independiente de la concentración. Para una concentración D_L , el promedio de la señal medida será $y_B + 3s_B$, y solo el 50 % de las señales serán consideradas como detectadas. Por lo tanto la medida de concentraciones menores no serán confiables. Un resultado neto de $6s_B$, corresponde a una concentración de $2D_L$, que tiene un coeficiente de variación de 16 %. Para una concentración de $10D_L$ el resultado neto es $30s_B$ y el coeficiente de variación es 3 %.

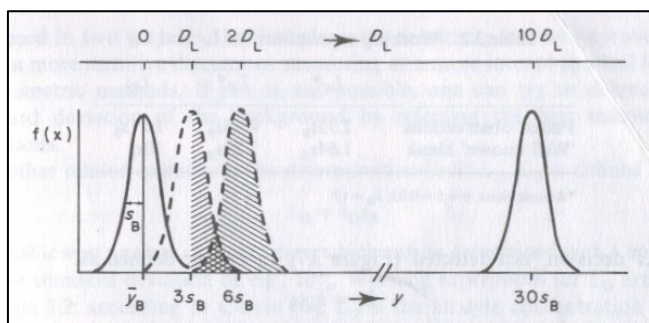


Figura 3. Significado estadístico del límite de detección

Linealidad, intervalo lineal e intervalo de trabajo. La linealidad se define como la habilidad del método para obtener resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito. Para cualquier método cuantitativo es necesario determinar el intervalo de las concentraciones analíticas o los valores de las propiedades sobre los cuales el método va a ser aplicado. Al término menor del intervalo de concentración, los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o cuantificación. Al término superior del intervalo de concentración, las limitaciones quedarán impuestas por varios efectos que dependerán del sistema de respuesta del instrumento.

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal, en el que, la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito o el valor de la propiedad. La determinación del intervalo puede ser establecida durante la evaluación del intervalo de trabajo.

Exactitud. La “exactitud” expresa la cercanía de un resultado al valor verdadero. La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados mediante el establecimiento de efectos sistemáticos y aleatorios en los resultados. La asignación práctica de la veracidad se fundamenta en la comparación de los resultados promedio de un método con valores conocidos, esto es, la veracidad se asigna contra un valor de referencia (ej. un valor verdadero o un valor verdadero convencional).

El error promedio es la diferencia del valor promedio obtenido y del valor verdadero ($E_m = x - x_v$); los resultados de exactitud se pueden expresar en términos del error relativo promedio ó % error.

$$\%error = \left(\frac{E_m}{x} \right) \times 100 \quad \text{Ec. IX}$$

Precisión. La “precisión” es una medida de que tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante mediciones tal como la desviación estándar la cual describe la dispersión de los resultados.

Una de las medidas de precisión más comunes es la “repetibilidad”. La repetibilidad dará una idea de la clase de variabilidad esperada cuando un método se desarrolla por un solo analista, con equipo en un periodo corto de tiempo. La precisión se establece por lo general en términos de la desviación estándar o desviación estándar relativa, la cual se define como:

$$\%RDS = \left(\frac{s}{x} \right) \times 100 \quad \text{Ec. X}$$

La repetibilidad comúnmente depende de la concentración del analito y debe determinarse a un número de concentraciones y, de ser relevante, establecer la relación entre la precisión y la concentración del analito.

5.7 Métodos para la evaluación de datos

5.7.1 Sistemas de información geográfica

Los sistemas de información geográfica (SIG) están definidos como un conjunto de herramientas fundamentales y universalmente aplicables para capturar, transformar, manejar, analizar y presentar información que esta geográficamente referenciada (Sunday 1995). Una de las características más importantes de los SIG es la habilidad de combinar un conjunto de datos espaciales de diferentes fuentes y manipular combinaciones que pueden llevar a una mejora en el entendimiento e interpretación del fenómeno espacial que no son apreciables de forma simple cuando tipos individuales de datos espaciales son considerados aisladamente.

Burrough (1986) identifica cinco componentes funcionales básicos de un sistema de información geográfica: (1) adquisición y verificación de datos, (2) almacenamiento y mantenimiento de datos, (3) transformación y análisis de datos, (4) salida y presentación de datos, e (5) interfase del usuario. Los componentes de adquisición y verificación de datos de un SIG involucra todos los aspectos de entrada y transformación de datos de la fuente original (ej. mapas) a una forma digital. Los componentes del almacenamiento de datos y el mantenimiento de la base de datos están relacionados con la manera en la cual los datos son estructurados, organizados y hechos disponibles al usuario. Los componentes de

transformación de datos de SIG abarca aquellas actividades que son necesitadas para remover errores de la base de datos y el gran número de técnicas que pueden ser aplicadas a los datos para responder a las necesidades del usuario; este componente también facilita la conversión de datos a un formato y sistema de coordenadas común y abarca la recuperación de todos o algunos de los atributos de la información de la base de datos. Los componentes de salida de datos y presentación se relacionan con la forma en la cual los datos son mostrados, y la manera en la cual los resultados del análisis espacial son reportados al usuario. Generalmente, los datos y los resultados del análisis espacial pueden ser representados como mapas, Tablas y graficas y en una variedad de formas que van desde la exposición en la pantalla de la computadora hasta la generación de impresiones.

En el manejo ambiental la tecnología SIG ha sido extensivamente utilizada en: auditoria ambiental, evaluación del impacto ambiental, análisis en el cambio del uso de suelo y modelación ambiental (Goodchild *et al.* 1993).

5.7.2 Comparación de dos medias: Prueba t apareada

Una de las aplicaciones de esta prueba estadística consiste en determinar si los análisis para las mismas muestreas tratadas por dos diferentes métodos dan resultados similares. Cuando datos apareados son usados en este tipo de prueba deben estar correlacionados. Los requerimientos para una prueba apareada son que los datos tengan una distribución normal y que las muestras sean independientes.

La prueba para un pequeño número de muestras ($n < 30$) de la diferencia de dos medias basados en experimento apareado comprende de los siguientes pasos:

1. La hipótesis nula: $H_0: \mu_1 - \mu_2 = D_0$

2. Prueba estadística: $t = \frac{\bar{d} - D_0}{s_d / \sqrt{n}}$

donde n es igual al número de diferencias apareadas y s_d esta dada por:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}$$

y es la desviación estándar de las n diferencias apareadas.

La hipótesis alternativa H_a y α son especificadas por el experimentador y son usadas para localizar el valor crítico de t para la región de rechazo.

5.7.3 Correlación de Pearson

A menudo una medida de asociación entre dos variables, digamos x y y , es necesitada. El coeficiente de correlación lineal de Pearson es un índice que evalúa el grado de relación lineal entre dos variables cuantitativas. La forma de ver a la correlación de Pearson es como el cociente de la covarianza de las muestras de dos variables y del producto de dos desviaciones estándar.

$$r_{xy} = \frac{Cov(x, y)}{s_x s_y} = \frac{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}} \quad \text{Ec. XI}$$

$$r_{xy} = \frac{Cov(x, y)}{s_x s_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x'_i y'_i)}{\left[\sum_{i=1}^n (x'_i)^2 \right]^{1/2} \left[\sum_{i=1}^n (y'_i)^2 \right]^{1/2}} \quad \text{Ec. XII}$$

Donde la prima denota sustracción de los valores promedio.

La correlación de Pearson tiene dos propiedades importantes. La primera es que $-1 \leq r_{xy} \leq 1$. Si $r_{xy} = -1$ hay una perfecta asociación lineal negativa entre x y y . Esto es la grafica y vs. x que consiste de puntos a lo largo de una línea con pendiente negativa. Similarmente si $r_{xy} = 1$, entonces hay una asociación lineal positiva perfecta. El coeficiente de correlación no provee explicación a todo sobre la relación entre x y y al menos no en cualquier sentido físico o

causal. Puede ser que x físicamente causa y o viceversa, pero usualmente ambos resultan físicamente de algún otro o muchos otros cantidades o procesos.

La significación de este coeficiente se estudia mediante una prueba F basada en la ley de Snedecor: A partir de esta prueba se ha construido la Tabla H que permite hallar directamente la significación del coeficiente. La tabla H proporciona, para diferentes riesgos los valores críticos $r(v, \alpha)$ para efectuar la prueba bilateral de significación de estos coeficientes, en función de sus grados de libertad.

El número de grados de libertad para estos coeficientes vale:

$$v = n - L \qquad \text{Ec. XIII}$$

Siendo n el tamaño de la muestra y L el número de variables que intervienen. Si la muestra tiene menos de 30 casos, para estudiar con esta Tabla la significación del coeficiente de correlación es necesario que las variables se distribuyan según la ley normal. En el anexo se revisan algunos conceptos estadísticos útiles, empleados el desarrollo del análisis de los resultados.

6. MATERIALES Y MÉTODO

Este trabajo consta de dos partes experimentales: Validación de un procedimiento analítico para la determinación de metales en material vegetal y la aplicación de este método en la evaluación de la calidad ambiental de la zona urbana de la Ciudad de México en términos del contenido de metales pesados en un biomonitor.

6.1 Metodología analítica

La validación de la metodología analítica se llevo a cabo usando dos materiales de referencia certificados (MRC): 1573 Tomato Leaves y 1547 Peach Leaves del *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Los límites de detección del método se calcularon con base al promedio y a la desviación estándar de los blancos reactivos de los MRC, usando la ecuación VIII descrita en la sección 5.6.3 y un valor de $k = 3$.

6.1.1 Digestión vía húmeda en sistema cerrado de microondas

Se peso 0.5g de MRC en balanza analítica con cuatro cifras significativas, OHAUS modelo ANALYTICAL Plus. Se añadió 10mL de ácido nítrico J.T.Baker ULTREX II, dejándose en predigestión a temperatura ambiente aproximadamente 24 hrs. Se llevó a cabo una digestión en sistema cerrado de horno de microondas CEM MarsX press. El programa de digestión consistió de una rampa de temperatura de tres etapas: 1) calentamiento a 175 °C, 10 min; 2) mantenimiento a 175 °C, 20 min; y 3) enfriamiento, 5 min. La potencia se ajusto a 1600W. Se prepararon al menos tres replicas de cada MRC y tres blancos reactivos.

Las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se filtraron con papel Whatman® No. 46, llevándose a 100mL de aforo con agua desionizada. Antes del aforo se añadió indio (In HIGH PURITY STANDARDS) como estándar interno a una concentración final de 10µg/L. Las disoluciones se almacenaron y etiquetaron en frascos de polietileno para el análisis instrumental.

El material utilizado durante la experimentación rutinariamente se dejó en HNO₃ al 30% durante 12hrs y posteriormente se enjuagó con agua desionizada. Para el lavado del material, preparación de los MRC, las muestras ambientales y las curvas de calibración se uso agua desionizada con conductividad no menor a 18.2 MΩ/cm.

6.1.2 Cuantificación analítica por ICP-MS

Para la cuantificación de los analitos se prepararon curvas calibración empleando la disolución estándar multielemental QCS-19 HIGH PURITY STANDARDS. La Tabla 4 muestra las concentraciones empleadas en las curvas de calibración. El intervalo lineal requerido se estimó en función de concentraciones preliminares de los analitos en las muestras y de las concentraciones esperadas en los MRC.

Las muestras se leyeron en un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente ThermoElemental XSeries, usando ¹¹⁵In como estándar interno. Los isótopos utilizados para el análisis instrumental fueron: ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ¹²¹Sb y ²⁰⁸Pb.

Analito	Puntos de la curva de calibración (µg/L)					
	0.1	0.5	1.0	10	100	200
V	0.1	0.5	1.0	10	100	
Cr	0.1	0.5	1.0	10	100	
Co	0.1	0.5	1.0	10	100	
Sb	0.1	0.5	1.0	10	100	
Ni	0.5	1.0	10	100	200	
Cu	0.5	1.0	10	100	200	
Zn	0.5	1.0	10	100	200	
Pb	0.1	0.5	1.0	10	100	200

Tabla 4. Curvas de calibración para la determinación de los analitos de interés.

6.2 Muestreo

En el presente estudio se llevo a cabo un biomonitoreo activo mediante un muestreo a juicio de experto de la zona de estudio durante los meses de abril y mayo 2008, en un lapso de 15

días sin lluvias. Se utilizaron hojas de la especie *Ficus benjamina* como indicador cuantitativo de la contaminación atmosférica. Por punto muestreado, se tomaron aproximadamente 50g de hojas del estrato basal, rodeando la periferia del árbol; las hojas se cortaron desde las ramas, para evitar remover contaminantes durante la manipulación.

Las muestras fueron tomadas de la zona de estudio (mostrada en la Figura 4), la cual se ubica dentro de la ZMVM, incluyendo la mayor parte del Distrito Federal y algunos municipios del Estado de México. Esta zona se dividió en tres subzonas: norte, centro y sur; basados en la intensidad de actividad antropogénica que caracteriza a cada una de ellas. Donde la zona norte es un importante centro industrial con alta densidad de población y vehicular; mientras que, la zona centro es un distrito histórico con la mayor actividad socio-económica y alta densidad vehicular; por ultimo la zona sur esta dominada por actividades residenciales y comerciales, siendo de las tres zonas la que cuenta con mayor extensión de áreas verdes o suelos de conservación.

En total se muestrearon 28 puntos, de los cuales 10 corresponden a la zona norte (M-1 a M-10), 10 a la centro (M-11 a M-20) y 8 a la sur (M-21 a M-28). En lo posible, los sitios de muestreo en cada una de las zonas incluyeron: sitios residenciales e industriales, jardines, parques, áreas vehiculares y suelos agrícolas; expuestos a diversas fuentes de contaminación. Las ubicaciones de los puntos de muestreo se registraron por sistema de posicionamiento geográfico (GPS, por sus siglas en inglés). En la Tabla 5 se indica la entidad federativa, colonia y coordenadas geográficas correspondientes a cada punto y en la Figura 4 se presenta la ubicación de las muestras dentro de la zona de estudio.

De forma independiente se muestreo una planta crecida en un ambiente no urbano (planta control), proveniente de un invernadero ubicado en Cuautla, Morelos; cuya concentración de los metales de interés fue tomada como referencia o concentración base.

6.2.1 Preparación de muestras

Una vez en la laboratorio cada muestra se separó en dos grupos: el primero se lavó con agua desionizada, mientras que el segundo se dejó intacto. Ambos grupos se secaron a 45 °C por 2 días en horno eléctrico BINDER. El procedimiento de lavado no se realizó para la

muestra de la plata control. Las muestras se etiquetaron y se almacenaron en bolsas de polietileno ZIPLOC®. La digestión y análisis instrumental de las muestras ambientales se realizó de la forma descrita en las secciones 6.1.1 y 6.1.2, respectivamente. Por cada corrida de digestión (40 muestras) se prepararon tres blancos reactivos. En total se procesaron 56 muestras, de las cuales el 25% fueron digeridas y analizadas por duplicado. La determinación de metales en la planta control se realizó por triplicado.

Muestra	Entidad	Colonia	Coordenadas GPS	
			N	W
M-1	G.A. Madero	Tlacaoel	19°33'39.1"	99°08'33.1"
M-2	Ecatepec	Alfredo del Mazo	19°34'00.2"	99°00'55.0"
M-3	Tlalnepantla	Ignacio Lopez Rayón	19°32'36.3"	99°14'06.7"
M-4	Tlalnepantla	U. Hab. Gustavo Baz Prada	19°30'55.0"	99°11'03.4"
M-5	G.A. Madero	Barrio San Rafael Ticoman	19°30'23.6"	99°07'19.7"
M-6	Tlalnepantla	La Laguna	19°31'00.5"	99°05'50.4"
M-7	Naucalpan	Santa Cruz Acatlán	19°29'45.3"	99°14'19.9"
M-8	Azcapotzalco	Barrio Sta. Cruz de las Salinas	19°29'20.0"	99°09'23.9"
M-9	G.A. Madero	Lindavista	19°28'56.2"	99°07'29.9"
M-10	Nezahualcoyotl	Bosque de Aragón	19°27'44.2"	99°02'53.9"
M-11	Naucalpan	Country Club	19°25'46.1"	99°14'23.8"
M-12	V. Carranza	Ampliación Caracol	19°25'34.0"	99°03'53.6"
M-13	Miguel Hidalgo	Bosque de Chapultepec tres secciones	19°23'55.1"	99°12'46.8"
M-14	Cuauhtémoc	Hipódromo de la Condesa	19°24'35.1"	99°10'44.2"
M-15	Miguel Hidalgo	Retorno de Bezares	19°23'15.1"	99°14'51.7"
M-16	Iztapalapa	U. Hab. Ignacio Zaragoza	19°22'55.1"	99°02'21.8"
M-17	B. Juárez	Insurgentes Mixcoac	19°22'12.5"	99°10'53.4"
M-18	Iztapalapa	Vicentina	19°22'21.7"	99°04'06.6"
M-19	Coyoacan	Barrio la Concepción	19°20'47.4"	99°09'33.5"
M-20	Iztapalapa	Los Angeles	19°20'35.7"	99°03'59.6"
M-21	Coyoacan	Cd. Universitaria	19°18'40.0"	99°10'13.3"
M-22	Coyoacan	Ajusco	19°19'14.5"	99°09'34.6"
M-23	Coyoacan	Jardines de Coyoacan	19°18'57.2"	99°07'31.0"
M-24	Iztapalapa	Lomas Estrella 2ª Sección	19°19'15.5"	99°05'33.5"
M-25	Tlalpan	Barrio Cueva de Curamaguey	19°17'41.7"	99°11'32.3"
M-26	Tlalpan	Belisario Domínguez Secc XVI	19°17'33.0"	99°09'32.5"
M-27	Tlalpan	Villa Coapa	19°17'06.3"	99°07'30.8"
M-28	Tláhuac	Peña Alta	19°14'42.9"	99°00'48.3"

Tabla 5. Ubicación de los puntos de muestreo

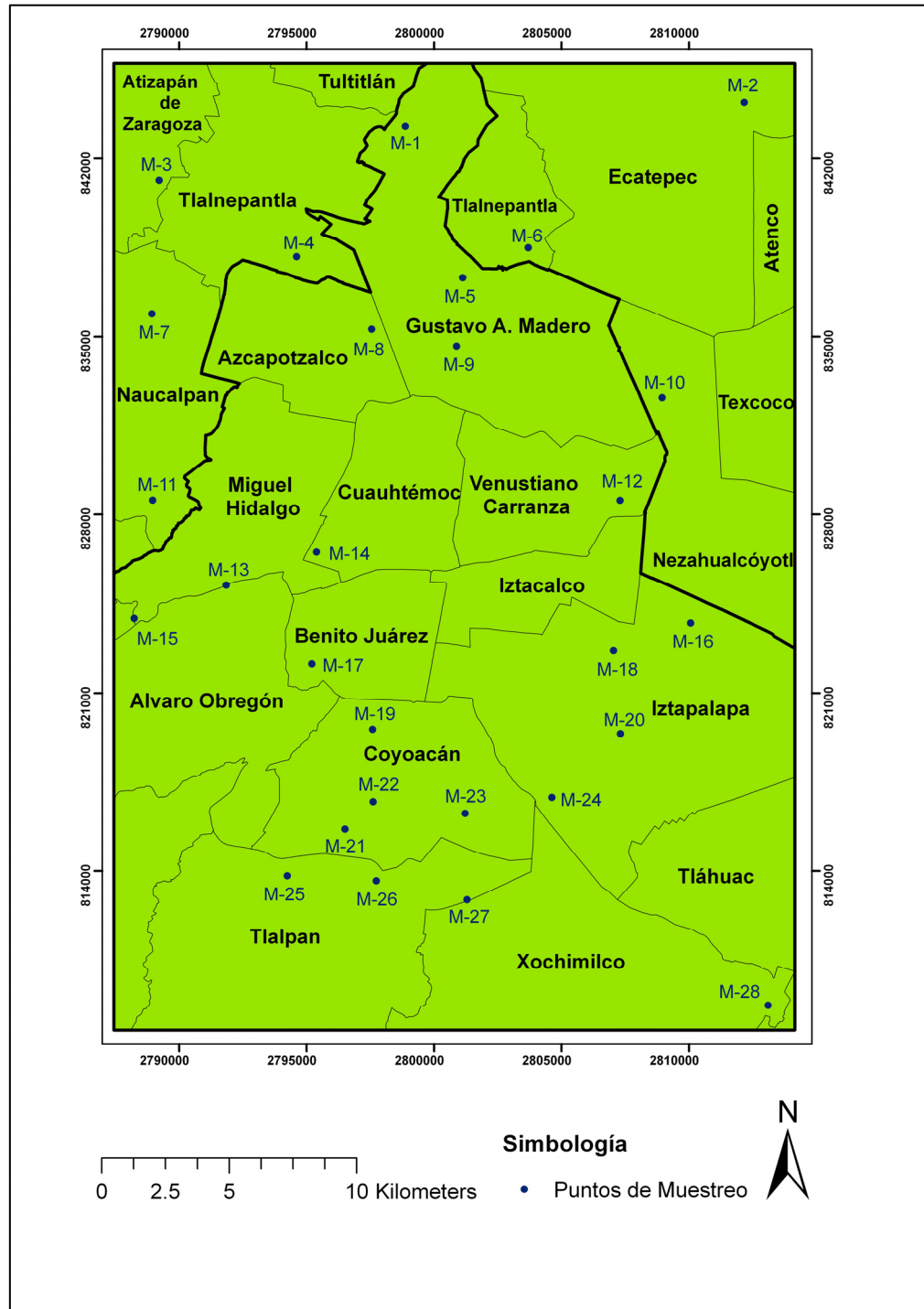


Figura 4. Zona de estudio y ubicación geográfica de los puntos de muestreo.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Validación de la metodología analítica

7.1.1 Linealidad e intervalo lineal

Los coeficientes de linealidad de las curvas de calibración empleadas en la determinación de los metales de interés, así como las ecuaciones de la recta que describen la relación entre la señal instrumental y el analito se presentan en la Tabla 6. Partiendo del primer parámetro mencionado, vemos que todas las curvas de calibración presentan excelente linealidad, lo que implica que la señal instrumental es proporcional a la concentración del analito. La respuesta lineal del detector, descrita por la ecuación de la recta, se verifico en el intervalo de concentraciones de los MRC y de las muestras ambientales concernientes a la presente investigación.

Analito	Ecuación	Coefficiente de linealidad (r^2)
V	$y = 0,032x - 0,002$	0.9999
Cr	$y = 0,030x + 0,045$	0.9989
Co	$y = 0,035x - 0,002$	0.9999
Ni	$y = 0,007x + 0,004$	0,9998
Cu	$y = 0,009x + 0,004$	0,9999
Zn	$y = 0,007x + 0,002$	0,9999
Sb	$y = 0,035x - 0,001$	0,9999
Pb	$y = 0,079x - 0,020$	0,9999

Tabla 6. Ecuaciones y linealidad de la curvas de calibración, esta última en términos del coeficiente de linealidad.

7.1.2 Límites de detección del método

Los límites de detección del método (Tabla 7) calculados son mayores que todas las concentraciones medidas en los materiales certificados de referencia y en las muestras estudiadas. A excepción del cromo, el cual presentó concentraciones menores en seis muestras de hojas lavadas; estos datos no se consideraron en los análisis subsecuentes.

Analito	LDM
V	0.10
Cr	1.10
Co	0.01
Ni	0.01
Cu	1.49
Zn	8.45
Sb	0.11
Pb	1.28

Tabla 7. Límites de detección del método ($\mu\text{g/L}$).

7.1.3 Exactitud y precisión de la metodología analítica

De los ocho metales en estudio, para 1547 Peach Leaves se reportan cuatro valores certificados y cuatro valores no certificados (recomendados), mientras que para 1573a Tomato Leaves se tienen siete valores certificados y no se reporta ningún valor para plomo. Los datos obtenidos de los dos MRC se exponen en las Tablas 8 y 9, acompañados del % error y % DER.

En general, para el MRC 1547 (Peach Leaves) se obtuvieron valores de % error (-16.7–7.7) más consecuentes en comparación con los correspondientes (-36.4–7.1) al MRC 1573a (Tomato Leaves). No obstante la mejor exactitud de las determinaciones de V, Cr, Co, Ni y Cu se observaron para 1573a Tomato Leaves; mientras que solo las determinaciones de Zn y Sb presentan mejor exactitud en 1547 Peach Leaves (ver Tablas 8 y 9). La exactitud de los valores experimentales de plomo (% error = -13.6) solo se verificó con el MRC 1547. Los errores porcentuales negativos indican valores obtenidos menores que los certificados. Los metales con errores porcentuales negativos (con concentraciones moderadamente menores que las concentraciones certificadas) se presentan en ambos MRC, esto se atribuye (a excepción del antimonio) a una digestión incompleta, particularmente para 1547 Peach Leaves, y a pérdidas del analito por errores experimentales. La diferencia de recuperación entre ambos MRC puede deberse a pequeñas diferencias intrínsecas de la matriz. Una manera de mejorar el procedimiento de digestión, y con ello lograr una disolución más eficiente podría obtenerse mediante la adición de otros reactivos que refuercen la destrucción de la matriz, sin embargo la utilización de ácido nítrico como único reactivo de digestión es ampliamente utilizada como pretratamiento al análisis por ICP-MS.

La precisión del método esta dado por un % DER < 9.8 para 1547 Peach Leaves, y % DER < 4.7 para 1573a Tomato Leaves, exceptuando antimonio. El valor más discordante de precisión (% DER = 18.9) y exactitud (% error = 36.4) corresponde a antimonio para 1547 Peach Leaves y 1573a Tomato Leaves, respectivamente. En ambos MRC el antimonio es el elemento con las concentraciones mas bajas encontradas, las cuales están muy cercanas al límite de detección sobre todo en el caso del MRC 1547.

Metal	Valor experimental ^a	Valor certificado	% Error	% DER
V	0.31 ±0.004	0.37 ±0.03	-16.7	1.1
Cr	0.87 ±0.02	1 ^b	-13.2	2.1
Co	0.08 ±0.001	0.07 ^b	7.7	1.2
Ni	0.61 ±0.05	0.69 ±0.09	-11.2	5.0
Cu	3.4 ±0.3	3.7 ±0.4	-9.3	6.7
Zn	15.5 ±0.3	17.9 ±0.4	-13.3	1.6
Sb	0.02 ±0.006	0.02 ^b	-12.7	18.9
Pb	0.75 ±0.124	0.87 ^b	-13.6	9.8

Tabla 8. Resultados de la determinación de metales en el material certificado de referencia 1547 Peach Leaves. Concentraciones dadas en µg/g.

^a Promedio de la determinaciones al 95% de confianza: $\bar{x} \pm t_{0,05} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right)$.

^b Valores recomendados.

Metal	Valor experimental ^a	Valor certificado	% Error	% DER
V	0.769 ±0.034	0.835 ±0.010	-7.9	4.7
Cr	1.88 ±0.03	1.99 ±0.06	-5.4	1.6
Co	0.61 ±0.01	0.57 ±0.02	7.1	1.5
Ni	1.59 ±0.17	1.59 ±0.07	0.2	2.4
Cu	4.4 ±0.09	4.7 ±0.14	-5.7	2.1
Zn	25.2 ±0.8	30.9 ±0.7	-18.5	3.2
Sb	0.040 ±0.013	0.063 ±0.006	-36.4	7.2
Pb^b	0.470 ±0.051	-----	-----	2.4

Tabla 9. Resultados de la determinación de metales en el material certificado de referencia, 1573^a Tomato Leaves. Concentraciones dadas en µg/g.

^a Promedio de la determinaciones al 95% de confianza: $\bar{x} \pm t_{0,05} \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right)$.

^b Valor no reportado

La evaluación de la calidad del procedimiento analítico, con base en los límites de detección del método, linealidad, precisión y exactitud, evaluadas mediante los MRC, son aceptables para V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn y Pb. En el caso de Sb la precisión y exactitud no son satisfactorias; no obstante la determinación de este metal en la zona de estudio se incluye en el presente trabajo, dado que las concentraciones encontradas en las muestras ambientales son en promedio 11 veces mayores que el límite de detección del método. Considerando que las determinaciones de Sb, pobres en exactitud y precisión en los MRC analizados, fueron ocasionadas por la baja concentración, cercana al límite de detección.

7.2 Concentración y distribución espacial de metales pesados en la zona urbana de la Ciudad de México

Las concentraciones encontradas en las 28 muestras de hojas no lavadas, la muestra control y la concentración promedio de cada metal se muestran en la Tabla 10. Como primera observación podemos ver que el intervalo de las concentraciones en la muestra control de los ocho metales estudiados varía de 1-2 órdenes de magnitud, lo que refleja la abundancia natural relativa de los metales en estudio.

Basados en las concentraciones promedio de los metales en las muestras, se observa un incremento respecto a las concentraciones base, encontradas en la muestra control. No obstante, el incremento observado difiere para cada metal, donde la magnitud del incremento es fundamental para asignar el grado de contaminación. De manera particular encontramos que Cr, Ni, Zn, Sb y Pb presentan concentraciones mayores en todos los puntos muestreados, respecto al control. Las concentraciones más bajas encontradas de V (M-1, M-15, M-25 y M-27), Co (M-15 y M-28) y Cu (M-1 y M-28), en la zona de estudio están en el mismo orden de magnitud que la muestra control, por lo que no se consideran valores anómalos.

Muestra	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb
M-1	0.77	0.49	0.20	1.73	5.0	15.1	0.066	1.37
M-2	1.79	1.10	0.21	1.26	5.8	19.4	0.113	2.51
M-3	2.00	2.24	0.23	1.31	7.3	24.2	0.180	4.27
M-4	3.08	2.17	0.34	1.82	9.3	30.9	0.115	7.34
M-5	1.39	1.50	0.29	3.49	12.4	85.9	0.205	4.12
M-6	1.94	2.08	0.30	2.63	53.5	95.7	0.235	12.70
M-7	3.51	2.62	0.40	2.34	13.0	32.7	0.409	8.96
M-8	2.24	2.14	0.33	2.30	26.6	89.7	0.183	7.62
M-9	1.48	1.43	0.20	1.37	17.3	93.6	0.306	4.58
M-10	1.02	0.80	0.18	1.88	10.5	25.6	0.126	1.79
M-11	1.73	2.17	0.22	1.41	15.0	25.0	0.778	7.98
M-12	1.28	1.12	0.19	1.10	8.0	17.6	0.139	2.73
M-13	2.24	3.80	0.34	2.21	25.7	77.7	1.239	6.56
M-14	1.18	1.23	0.16	1.09	12.0	16.8	0.443	3.86
M-15	0.68	0.76	0.09	1.09	7.6	9.8	0.463	1.88
M-16	0.92	1.10	0.13	1.76	6.5	16.3	0.213	2.40
M-17	1.51	1.24	0.19	1.18	8.7	15.9	0.342	4.05
M-18	6.61	7.01	0.92	4.59	22.8	88.2	0.536	16.88
M-19	1.26	1.25	0.23	2.35	11.4	19.5	0.347	3.66
M-20	1.98	3.10	0.31	2.84	15.5	61.6	0.366	6.25
M-21	0.87	1.13	0.13	1.08	5.7	12.2	0.225	2.37
M-22	1.18	1.24	0.17	1.21	6.1	15.3	0.280	3.33
M-23	0.67	0.53	0.13	1.03	5.4	16.9	0.141	1.57
M-24	0.84	0.94	0.13	1.68	10.1	18.9	0.341	2.35
M-25	0.43	0.37	0.10	1.37	6.5	11.9	0.210	0.87
M-26	0.89	0.79	0.18	1.90	6.5	14.2	0.183	2.02
M-27	0.72	0.68	0.14	1.76	6.6	14.7	0.206	2.75
M-28	0.82	0.69	0.21	0.86	3.8	9.3	0.064	1.76
\bar{x}	1.61	1.63	0.24	1.81	12.3	34.8	0.302	4.59
Control	0.81	0.37	0.10	0.84	5.6	7.7	0.011	0.27

Tabla 10. Concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de metales pesados en la zona urbana de la Ciudad de México.

Con la finalidad de tener una visualización global de los datos presentados en la Tabla 10, se generaron los mapas geoquímicos que muestran la distribución espacial de los metales en la zona de estudio (Figuras 5 y 6). Basados en los mapas geoquímicos se advierte que la distribución de los ocho metales no es uniforme en la zona urbana de la Ciudad de México. Cada metal muestra una distribución espacial e intervalo de concentraciones característica; sin embargo es posible observar ciertas similitudes, en mayor o menor grado, entre algunos de ellos.

En este sentido los mapas geoquímicos de V, Co y Cr conforman un primer grupo, que se caracteriza por presentar una zona común de bajas concentraciones en la parte sur-suroeste y otra de concentraciones moderadas en la parte norte. En segundo orden, el Ni presenta un área menos extensa de bajas concentraciones en el suroeste y un conjunto de muestras con concentraciones medias en el norte.

En el segundo grupo, aunque con diferencias notables, encontramos Zn, Cu y Pb; también con los menores niveles de concentración en la zona sur-suroeste. Los mapas de Cu y Pb, a diferencia del primer grupo, muestran concentraciones elevadas en la parte noreste del área metropolitana. De forma independiente, el mapa de distribución espacial de Zn muestra el área más extensa encontrada de altas concentraciones en la parte norte; adicionalmente, se observan concentraciones medias de Pb en la parte noroeste.

El antimonio muestra un patrón único de distribución, presentando la zona de mayor impacto en la parte oeste de la ciudad y comprende las muestras M-13, M-11, M-15 y M-14, en orden decreciente de concentración.

Los puntos de riesgo en el área de estudio están definidos por la magnitud del enriquecimiento presentado por el mayor número de metales analizados. De acuerdo a lo anterior la muestra M-18 ubicada en la delegación Iztapalapa representa el principal punto de riesgo, para la cual se determinaron las mayores concentraciones de cinco de los ocho metales estudiados (V, Co, Cr, Ni y Pb). En segundo lugar esta la muestra M-6 en la delegación Tlalneplantla, con las mayores concentraciones de Zn y Cu.

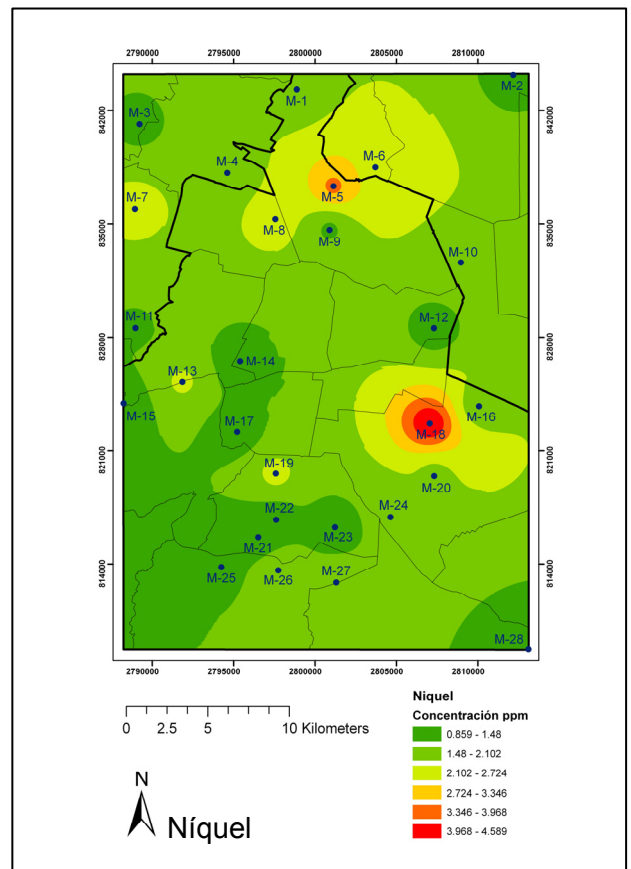
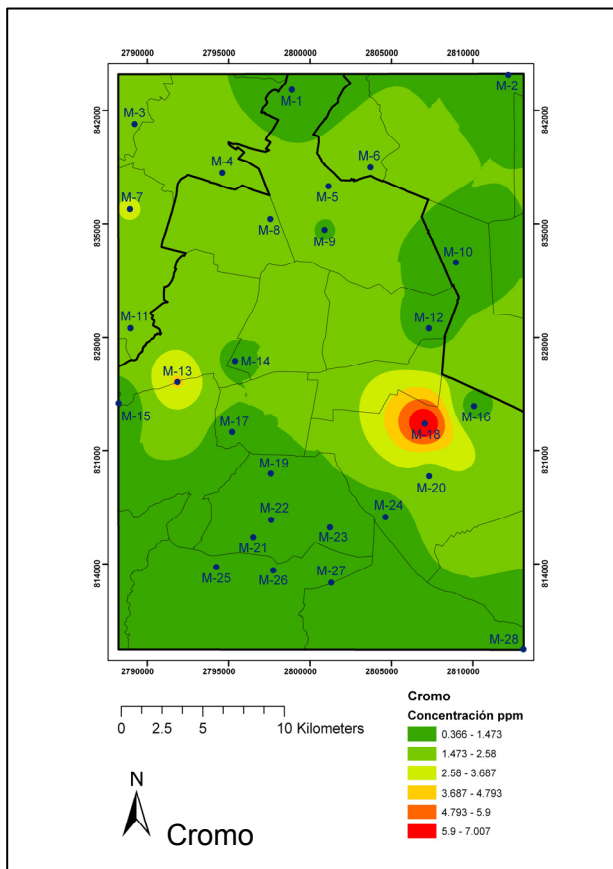
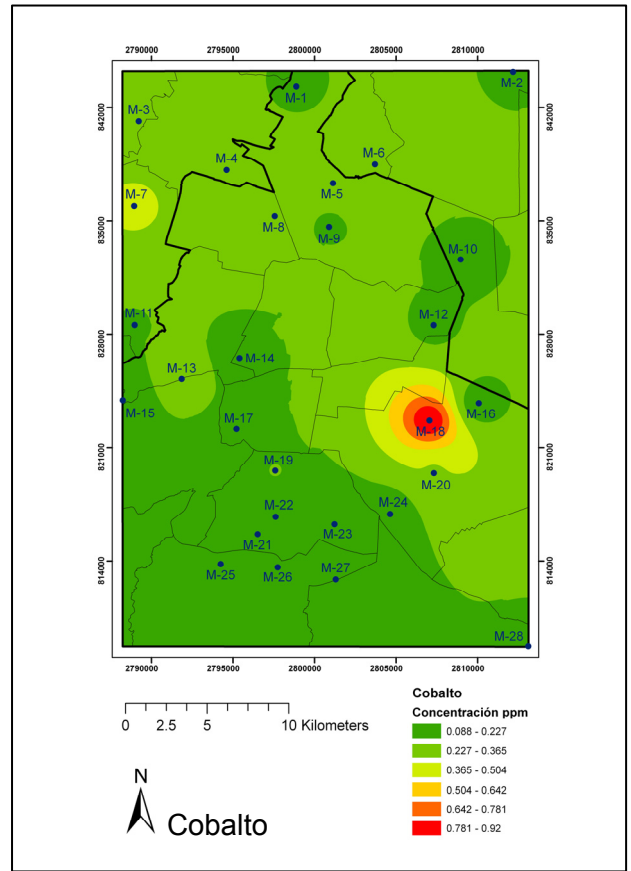
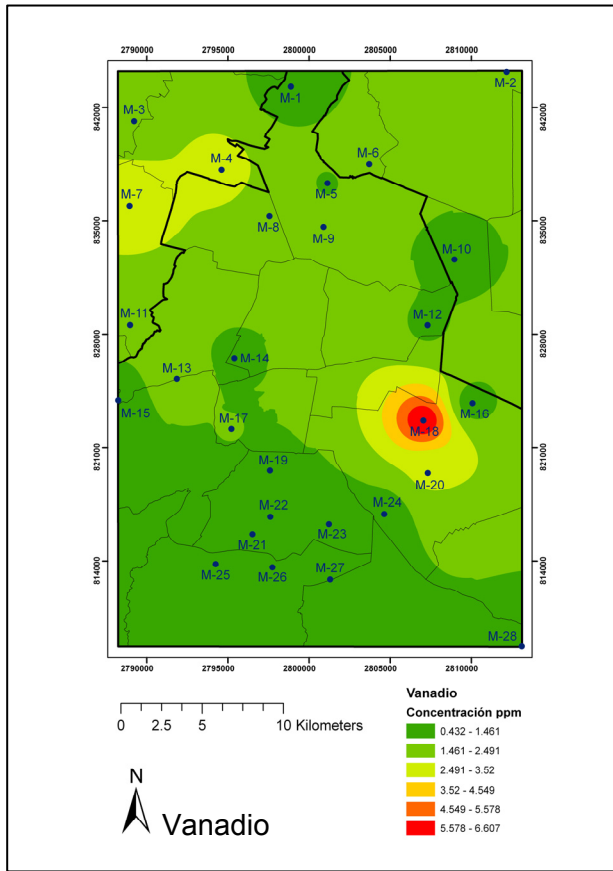


Figura 5. Mapas de distribución espacial de V, Co, Cr y Ni. Por orden de similitud se agrupa V, Co y Cr; y en segundo término Ni.

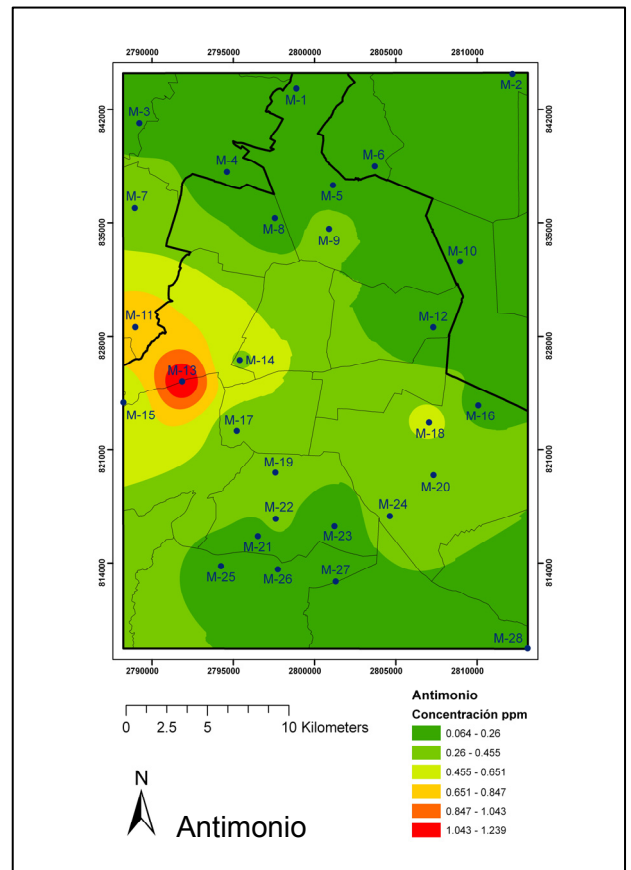
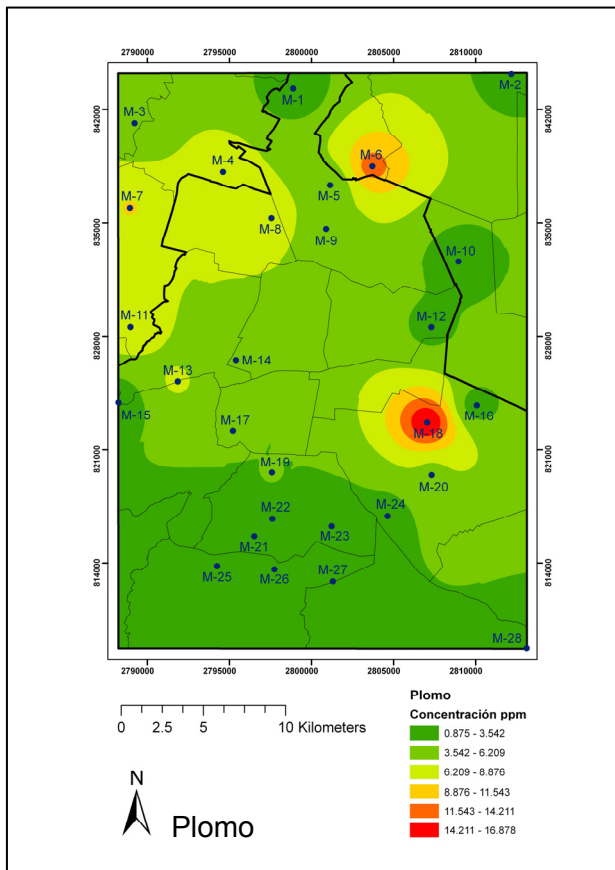
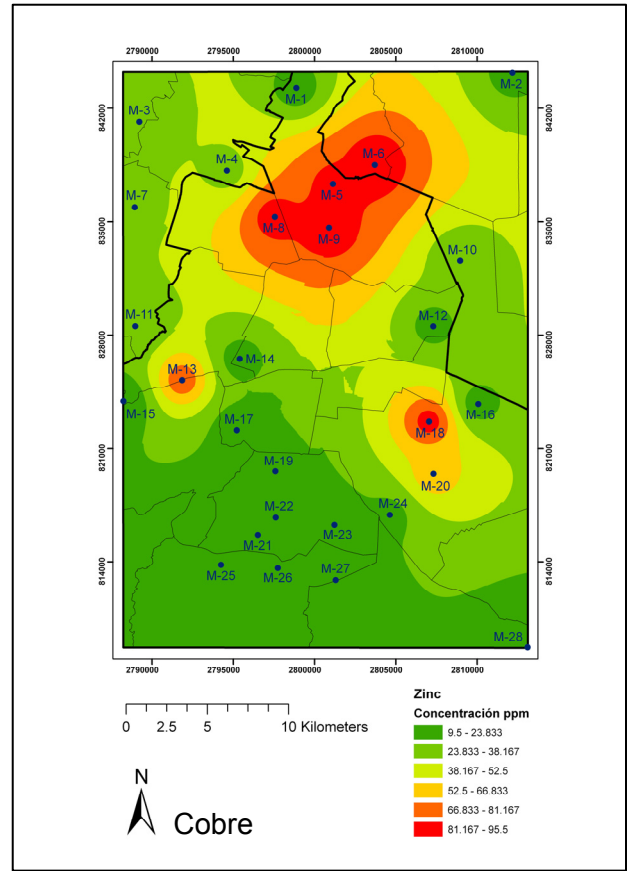
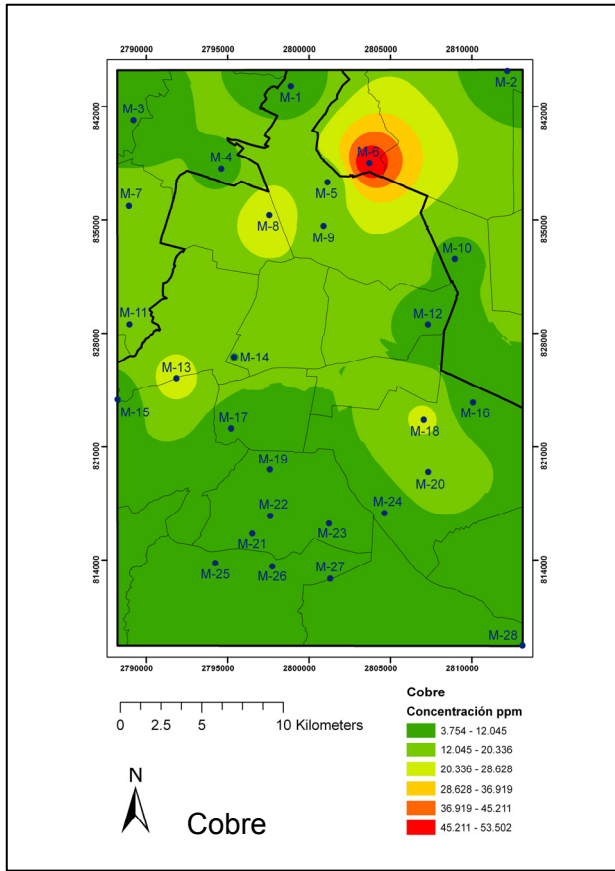


Figura 6. Mapas de distribución espacial de Cu, Zn, Pb y Sb.

7.3 Evaluación de la calidad ambiental en la zona urbana de la Ciudad de México

El factor de enriquecimiento es un enfoque específico para la evaluación de la contaminación con biomonitores vegetales y ha sido definido por Mingorance *et al.* (2007), como:

$$FE = \frac{M_{planta}}{M_{control}} \quad \text{Ec. XIX}$$

donde M_{planta} es la concentración de metal en la muestra vegetal y $M_{control}$ es la concentración de metal en la muestra vegetal control, esta última nos proporciona el aporte geoquímico o natural de los metales y es en relación a la cual se asigna el grado de contaminación. Adicionalmente Rossini y Fernández (2007) reportan que una gran variabilidad de metales pesados, en vez de altas concentraciones, dentro del área bajo investigación es un indicador de una fuente inusual. La variabilidad comúnmente es expresada en términos de la desviación estándar.

De acuerdo al criterio de división de la zona de estudio en la Tabla 11 se muestra la concentración promedio, la desviación estándar y los factores de enriquecimiento de las zonas norte, centro y sur, así como para la zona entera.

	Muestra	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb
Norte	\bar{x}_N (n=10)	1.92	1.66	0.27	2.01	16.1	51.3	0.194	5.53
	s_N	0.86	0.70	0.07	0.70	14.6	34.8	0.103	3.59
	FE_N	2.4	4.4	2.6	2.4	2.9	6.7	18.3	20.7
Centro	\bar{x}_C (n=10)	1.94	2.28	0.28	1.96	13.3	34.8	0.487	5.62
	s_C	1.71	1.93	0.24	1.11	6.6	29.2	0.317	4.42
	FE_C	2.4	6.1	2.7	2.3	2.4	4.5	46.0	21.0
Sur	\bar{x}_S (n=8)	0.80	0.80	0.15	1.36	6.3	14.2	0.206	2.13
	s_S	0.21	0.30	0.03	0.38	1.8	3.0	0.084	0.75
	FE_S	1.0	2.1	1.4	1.6	1.1	1.8	19.5	8.0
Total	\bar{x} (n=28)	1.61	1.63	0.24	1.81	12.3	34.8	0.302	4.59
	s	1.22	1.34	0.16	0.83	12.2	30.4	0.242	3.67
	FE	2.0	4.4	2.3	2.1	2.2	4.5	28.6	17.2

Tabla 11. Factores de enriquecimiento, concentraciones promedio ($\mu\text{g/g}$) y desviación estándar de las zonas norte, centro, sur y del área de estudio. En negro valores significativos de FE.

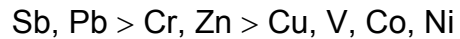
La mayor desviación estándar de V, Cr, Co, Ni, Sb y Pb se presenta en la zona centro, este comportamiento esta dado principalmente por la muestra M-18, a excepción del antimonio, cuyo mayor contenido se encontró en la M-13, también localizada en la zona centro (Figura 6). Por su parte la zona norte presenta la mayor desviación de Cu y Zn. Mientras que la zona sur tiene las menores desviaciones estándar para todos los metales. La alta variabilidad de los datos en las zonas norte y centro de los metales mencionadas para cada una de ellas sugiere la existencia de fuentes no presentes en la zona sur, además de reflejar en cierta medida la ubicación de las zonas de riesgo encontradas para cada metal.

En el presente estudio, para fines prácticos, la asignación a un impacto ambiental significativo se restringe a valores de $FE \geq 3$. Partiendo de lo anterior y de la Tabla 11, se puede decir que la zona de estudio, en general no esta enriquecida significativamente por V, Co, Ni y Cu en las tres zonas. Aunque puntualmente se encuentran algunas excepciones sobresalientes a este comportamiento: La muestra M-18 muestra factores de enriquecimiento de 8.1, 8.9 y 5.4, para V, Co y Ni, respectivamente, mientras que la muestra M-6 correspondiente a la parte norte, exhiben factores de enriquecimiento con valores de 9.5 para Cu; indicando en ambos casos fuentes antropogénicas. En contraparte observamos niveles de enriquecimiento significativo de Cr, Zn, Sb y Pb, en al menos dos de las tres subzonas.

Específicamente la zona norte muestra contaminación por Cr, Zn, Sb y Pb, aunque con valores de enriquecimiento de Cu muy cercanos al límite ($FE=2.9$), lo que se advierte fácilmente en el mapa de distribución correspondiente. La zona centro a su vez presenta contaminación por Cr, Zn, Sb y Pb; y finalmente la zona sur por Sb y Pb,

Para facilitar la visualización de los factores de enriquecimiento calculados para cada una de las zonas, se elaboraron sus graficas de manera comparativa, y orden decreciente de concentración (Figura 7). Se observa que los mayores valores de enriquecimiento, correspondientes a Sb, Pb, Zn y Cr, poseen un orden idéntico en las zonas centro y sur, encabezado por antimonio; mientras que la zona norte muestra un patrón muy similar de estos mismos cuatro metales, en este caso encabezados por plomo. En las tres zonas se observa que los metales menos enriquecidos son V, Co, Ni y Cu, aunque no presentan ninguna posición relativa idéntica entre alguna de ellas.

Recopilando la información anterior se puede establecer un orden de enriquecimiento de los metales válido para el área completa de estudio, que consta de tres grupos:



No debe perderse de vista, que si bien el orden de los factores de enriquecimiento de los metales es muy semejante entre las zonas, la magnitud de los valores difiere, lo cual se indica de forma explícita al conservar la misma escala en las tres gráficas de la Figura 7. La diferencia más clara en este aspecto está dada por la zona sur que presenta los valores más bajos de factores de enriquecimiento de todos los metales analizados, a excepción de antimonio. Tal como el análisis de la distribución espacial refiere, en el análisis de los factores de enriquecimiento se hace evidente que el antimonio presenta un comportamiento único respecto al orden de enriquecimiento entre las zonas, siendo: centro > sur > norte, donde la zona norte y sur muestran factores de enriquecimiento muy similares (FE=18.3 y FE=19.5, respectivamente). Nótese que los valores de enriquecimiento más elevados en las zonas centro y sur corresponden a antimonio. En cuanto al resto de los metales significativamente enriquecidos (Pb, Zn y Cr) en la zona norte y centro; el mayor valor de Zn es encontrado en la zona norte, mientras que el mayor valor de Sb, Pb y Cr corresponde a la zona centro. Sin embargo las diferencias citadas entre estas dos zonas son pequeñas, especialmente para plomo.

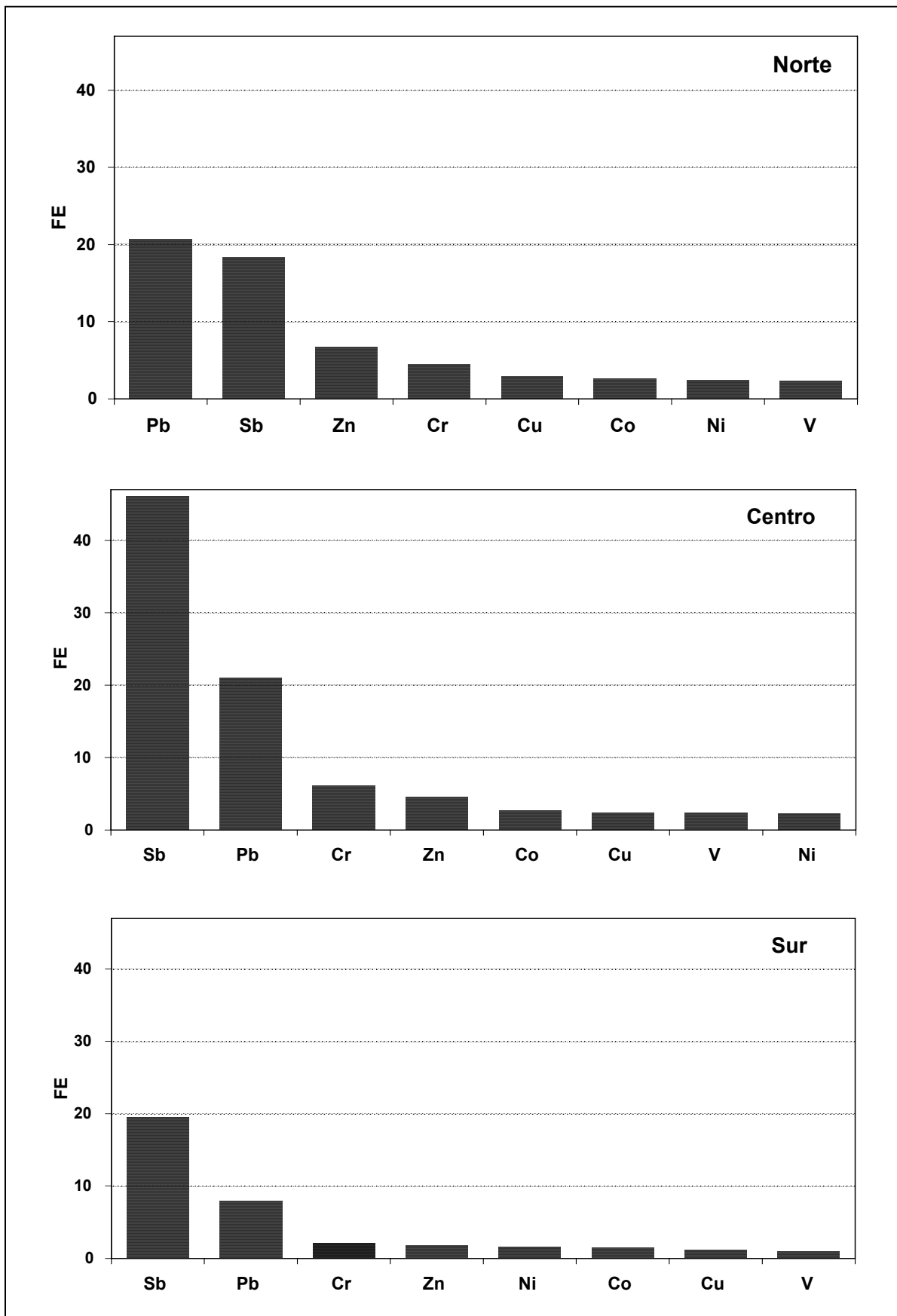


Figura 7. Factores de enriquecimiento de las tres subzonas.

7.3.1 Comparación con otras zonas urbanas

Los resultados obtenidos en el presente estudio se compararon con los reportados para distintas zonas urbanas (Tabla 12). Los trabajos se eligieron por la similitud de los biomonitores empleados (hojas perennifolias de plantas mayores), con excepción de la especie caducifolia *R. pseudoacacia* (Çelik *et al.* 2005).

Zona urbana (país)	Referencia	Biomonitor	Uso de aditivos de plomo ^a	Concentración de metal ($\mu\text{g mg}^{-1}$)					
				Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	V
Florenia (Italia)	Monaci et al. (2000)	<i>Q. ilex</i>	no	0.94 1.35	6.0 10.3	1.32 1.48	10.10 40.00	24.1 40.1	0.49 0.51
Ciudad de México (México)	Presente estudio	<i>F. benjamina</i>	no	0.37 7.01	3.8 53.5	0.86 4.59	0.87 16.88	9.3 95.7	0.43 6.61
Aqaba (Jordania)	Al-Khlaifat et al. (2007)	<i>P. dactylifera</i>	si	2.05 3.97	11.0 39.0	14.0 40.0	67.3 177.0	19.0 56.0	NR
Kampala (Uganda)	Nabulo et al. (2006)	<i>A. dubius</i>	si	NR	NR	NR	4.80 13.00	33.0 74.3	NR
Sevilla (España)	Fernandez et al. (2006)	<i>N. oleander</i>	no	NR	4.8 7.0	0.09 0.17	0.71 0.91	NR	0.61 0.72
Denizli (Turkia)	Çelik et al. (2005)	<i>R. pseudoacacia</i>	si	NR	12.2 20.8	NR	21.84 206.20	33.2 139.0	NR

Tabla 12. Concentración de metales en otras zonas urbanas. Se muestran el menor y mayor valor.

^a Durante el periodo de muestreo

NR: valor no reportado

El mayor intervalo de concentraciones de Cr corresponde a la Ciudad de México, la cual presenta, aproximadamente, concentraciones hasta 5 y 2 veces mayores que las correspondientes a Florenia y Aqaba. Las concentraciones de Cu en referencia con las otras zonas urbanas, también presentan el mayor intervalo en la Ciudad de México, con concentraciones hasta 7 veces mayores que las reportadas por Fernández *et al.* (2006) en la ciudad de Sevilla, la cual se caracteriza por las concentraciones mas bajas de las distintas ciudades. La Ciudad de México es la segunda ciudad más contaminada por Zn después de Denizli, con una concentración aproximadamente 2 veces mayor a la ciudad de Florenia.

Las concentraciones de Ni en la Ciudad de México, aún con valores mayores a los encontrados en Florenia y Sevilla, son considerablemente menores que el mayor valor reportado en la ciudad de Aqaba. En relación a V, las concentraciones mas elevadas

corresponden a la Ciudad de México, sin embargo esto concuerda con reportes que indican que las concentraciones naturales de V en la cuenca de la Ciudad de México están determinadas por altos contenidos de este elemento en la roca parental de la zona (Morton-Bermea *et al.* 2009). Lo anterior señala que las altas concentraciones de V encontradas en este estudio en comparación a los valores reportados en la literatura, no son originadas por fuentes antropogénicas y que están directamente relacionadas a fuentes naturales

Los valores reportados para Pb muestran un intervalo amplio de concentraciones. De la Tabla 12 se puede observar que las concentraciones encontradas en México son moderadas con respecto a Denizli, Turquía y Aqaba, Jordania; pero significativamente mayores al estudio conducido en Sevilla. El uso de aditivos de plomo en las gasolinas durante el periodo de muestreo es un factor determinante del contenido de plomo en el ambiente de las ciudades de Aqaba y Denizli; sin embargo las concentraciones reportadas de Pb en Kampala (Uganda) y Florencia (Italia), parecen discordantes considerando el contenido de plomo en las gasolinas en estas regiones

7.4 Evaluación de las fuentes de contaminación

El análisis por correlación de Pearson, como su nombre lo indica, permite agrupar a los metales (variables) en función de su correlación. En aplicaciones ambientales los grupos resultantes de contaminantes son asociados a una misma fuente. En la Tabla 13 se muestra la matriz de correlación de Pearson, de los datos obtenidos.

La distribución espacial de V, Co, Cr y en segundo término de Ni, concuerda con las altas correlaciones encontradas entre estos metales. De acuerdo a la evaluación del impacto ambiental; V, Co y Ni no presentaron factores de enriquecimiento considerables, por lo que su distribución y concentración se atribuye principalmente al material parental¹ de la zona urbana de Ciudad de México, a diferencia de cromo cuyo enriquecimiento en la zona norte y centro, aunque moderado (4.4 y 6.6, respectivamente), sugiere fuentes antropogénicas. Por

¹ El material parental se considera como el material mineral resultante del intemperismo en la superficie de la Tierra. El intemperismo en la acción combinada de procesos (climáticos, biológicos, etc.) mediante los cuales la roca madre es decompuesta y desintegrada, transformando a las rocas en un manto residual finalmente fragmentado.

lo tanto se considera que las altas correlaciones de Cr con V, Co y Ni pueden resultar del aporte de dos factores, comunes en los cuatro metales: 1) la muestra anómala M-18 y 2) el escaso enriquecimiento en la zona sur; por lo cual el contenido de cromo en esta zona también se considera proveniente del material parental.

	V	Co	Cr	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb
	1.00							
Co	0.93	1.00						
Cr	0.96	0.93	1.00					
Ni	0.71	0.75	0.81	1.00				
Cu	0.40	0.49	0.43	0.51	1.00			
Zn	0.53	0.62	0.60	0.69	0.79	1.00		
Sb	0.31	0.53	0.29	0.22	0.34	0.30	1.00	
Pb	0.88	0.87	0.86	0.72	0.74	0.69	0.38	1.00

Tabla 13. Matriz de correlación de Pearson. En negro se marcan correlaciones significativas a $\alpha < 0,001$ y $v = 26$ grados de libertad. En amarillo correlaciones principalmente atribuidas a fuentes naturales. En azul correlaciones probablemente originadas por fuentes industriales. En rojo correlaciones atribuidas a fuentes de índole vehicular.

El enriquecimiento de plomo en toda el área de estudio, especialmente uniforme en las zonas norte y centro, indican una fuente común. El uso de aditivos de plomo en las gasolinas en México ha sido totalmente restringido desde 1996, sin embargo estudios de otras zonas urbanas con emisiones vehiculares libres de plomo (Monaci et al. 2000; Rossini y Fernández 2007) han reportado la permanencia de plomo en el ambiente, proveniente de la combustión de gasolinas con tetraetilplomo en las décadas pasadas. Las partículas que contienen plomo acumulado en el suelo, pueden ser resuspendidas en la atmósfera por ráfagas de viento o por movimiento vehicular aunque actualmente solamente algunas emisiones industriales contienen plomo en altos niveles. Monaci *et al.* (2000) basado en el análisis de hojas de *Q. illex* y de PM_{10} , determinó que Pb, Cu y Zn son los principales metales producidos por tráfico vehicular. En este contexto y dada la correlación encontrada de Pb/Cu (0.74), Pb/Zn (0.69) y Cu/Zn (0.79), estos metales pueden asociarse a fuentes vehiculares, sin embargo las correlaciones de Pb y Zn con metales sin asociación reportada al tráfico vehicular, indican la existencia de otro tipo de fuentes que contribuyen a su enriquecimiento. Opuestamente, las únicas correlaciones de Cu con Pb y Zn, indican que el enriquecimiento encontrado (aunque bajo) solamente depende del tráfico vehicular en concordancia con los resultados reportados

por Çelik *et. al* (2005). El recubrimiento de los neumáticos es una fuente importante de Zn, mientras que el desprendimiento de partículas de los frenos y de otros componentes de los automóviles de Cu (Monaci *et al.* 2000).

El resto de las correlaciones encontradas Cr/Pb, Cr/Ni, Ni/Pb, Pb/V, Pb/Co, Zn/Co, Zn/Cr, Zn/Ni y específicamente las correlaciones de metales atribuidos a fuentes naturales con metales atribuidos a fuentes antropogénicas, pueden ser explicadas por fuentes de carácter puntual, probablemente de índole industrial, originadas en su mayor parte por la incidencia de altas concentraciones en la M-18.

Los aglomerados de muestras que conforman las áreas más extensas de altas concentraciones corresponden a Zn en la zona norte y Sb en la zona centro (ver Figura 6), sugieren la existencia de fuentes industriales, ya que las áreas de altas concentraciones se localizan en las delegaciones y municipios con mayor actividad industrial registrada, donde las muestras con mayor concentración Zn se encontraron en la Gustavo A. Madero, Azcapotzalco y Tlalnepantla; mientras que para Sb en Miguel Hidalgo y Naucalpan.

Debido al número de muestras consideradas, el análisis de las fuentes industriales, no aportan resultados concluyentes. Sin embargo estos se consideran útiles como guía de una investigación exhaustiva para la evaluación de la magnitud de la contaminación atmosférica en términos de las emisiones industriales.

Por último es importante notar que la ausencia de correlaciones positivas significativas de Sb con algún otro metal estudiado, indican fuentes antropogénicas no relacionadas a la emisión de los otros metales en estudio.

7.5 *Ficus benjamina* como biomonitor de metales pesados en la atmósfera

El estudio llevado a cabo por Sharma *et al.* (2008) sugiere que la técnica del lavado puede ser usado como una herramienta para evaluar la carga de metales pesados a través de depositaciones atmosféricas en material vegetal. Puesto que uno de los criterios mas

importantes para seleccionar un biomonitor es la capacidad de diferenciar entre la cantidad de metales transportados y depositados superficialmente por aire de aquella transportada vía suelo hacia el interior de la planta, se llevo a cabo el lavado de las hojas para realizar la comparación cuantitativa del contenido de los metales dentro y fuera de hoja.

Como primera aproximación de este análisis, en la Figura 8, se asigna el 100% a la concentración total de cada metal, encontrado en las hojas no lavadas. La concentración de las hojas lavadas se considera como el contenido de metal dentro de la hoja (barra amarilla); mientras que el contenido de metal fuera de la hoja se considera, a su vez, como el metal depositado superficialmente sobre la hoja (barra roja) por medio del aire y esta dado por la diferencia entre la concentración de las hojas no lavadas y la concentración de la hojas lavadas.

La gráfica mostrada en la Figura 8, permite visualizar de forma cualitativa una reducción considerable (70-40%) en el contenido de metales durante el lavado de las hojas. Lo anterior sugiere que el contenido de metales en las hojas de *Ficus benjamina* esta dado principalmente por depositaciones atmosféricas.

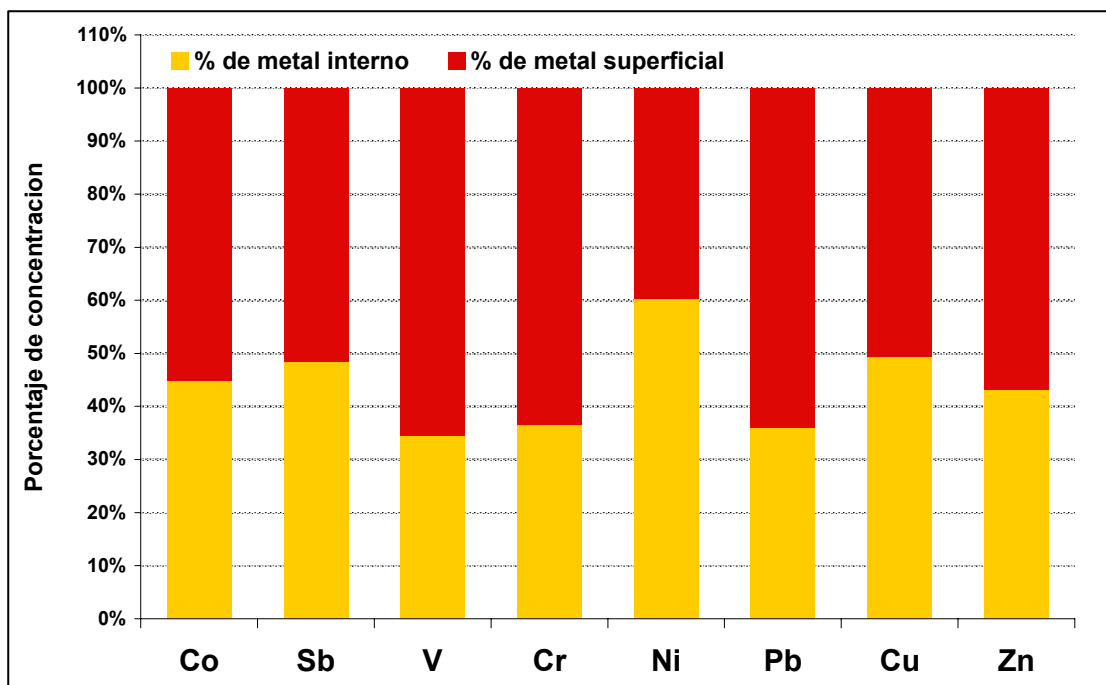


Figura 8. Porcentajes del contenido de metales en el interior de la hoja y del contenido de metales depositados superficialmente respecto al contenido total.

Para confirmar si el contenido de metal determinada en las hojas no lavadas, depende en mayor parte de las depositaciones atmosféricas, se compararon las hojas no lavadas y lavadas mediante una prueba-t apareada. La importancia de este análisis se debe a que el contenido de metales después de un tratamiento de lavado depende de las características morfológicas y fisiológicas, de cada especie. Los resultados de la prueba estadística se suman en la Tabla 15, donde los valores p indican la probabilidad de que las concentraciones en la hojas lavadas y no lavadas sean iguales. Por lo tanto se concluye que el contenido de los diez metales es significativamente mayor en las hojas no lavadas.

Lo anterior indica que la concentración total de todos los metales estudiados en las hojas de *Ficus benjamina* no lavadas es principalmente un indicador de los metales aerotransportados, dependiendo en menor medida de la traslocación y biodisponibilidad de los metales en el suelo.

Metal	No lavadas	Lavadas	t calculada	p
V	1,61	0,56	4,50	0,000116
Cr	1,63	0,60	4,79	0,000054
Co	0,24	0,11	4,45	0,000134
Ni	1,81	1,09	5,38	0,000011
Cu	13,6	6,1	3,63	0,000403
Zn	35,5	15,0	4,13	0,000328
Sb	0,302	0,146	6,73	0,000000
Pb	4,59	1,66	4,55	0,000103

Tabla 15. Diferencia significativa entre las hojas no lavadas y lavadas. En negro se marcan las diferencias significativas a $\alpha < 0,01$.

8. CONCLUSIONES

- La metodología analítica propuesta es apropiada para la evaluación de la calidad del ambiente aéreo en la zona urbana de la Ciudad de México; en términos de precisión, exactitud, límite de detección, número de metales estudiados y practicidad.
- La aplicación de la metodología analítica a la evaluación de la contaminación atmosférica por metales pesados, muestra respecto a los valores control:
 - Altas concentraciones de Sb y Pb en la zona de estudio
 - Bajas concentraciones de V, Co, Ni y Cu en la zona de estudio
 - Concentraciones medias de Cr y Zn en las subzonas norte y centro.
- Los análisis de la distribución espacial, los factores de enriquecimiento, otras zonas urbanas y la correlación de Pearson indican que las concentraciones encontradas de los metales estudiados se deben principalmente a:
 - Fuentes naturales dadas por el material parental, en el caso de V, Co y Ni.
 - Fuentes antropogénicas, relacionadas con el tráfico vehicular para Pb, Zn y Cu.
 - Fuentes antropogénicas probablemente vinculadas a actividades industriales para Cr, Zn, Pb y Sb.
- Las hojas de *Ficus benjamina*, son biomonitores adecuados de la contaminación atmosférica por los metales pesados en de la zona urbana de la Ciudad de México, ya que:
 - El contenido de metales pesados en sus hojas depende principalmente de depositaciones aéreas.
 - Permite determinar las intensidades de emisión de metales pesados en distintas zonas, mediante la asignación cuantitativa del contenido de V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sb y Pb. Lo que refleja consistencia entre la acumulación y la entrada al ecosistema.

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Adriano D.C., *Biogeochemistry of trace metals*. Ed. Lewis, 1992
- 2) Alloway B.J. y Ayres D.C., *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Ed. Chapman & Hall, 1a Ed., Great Britain, 1993.
- 3) Alloway B.J., *Heavy metals in soils*. Ed. Chapman and Hall, 2a. Ed., Great Britain, 1995.
- 4) Al-Khlaifat A.L. y Al-Khashman O.A., *Atmospheric heavy metal pollution in Aqaba city, Jordan, using Phoenix dactylifera L. leaves*. *Atmos. Environ.* **41** (2007) 8891-8897.
- 5) Bargagli R., *Trace elements in terrestrial plants: an ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery*. Ed. Springer, New York, 1998.
- 6) Catinon M., et al., *Atmospheric inorganic contaminants and their distribution inside steam tissues of Fraxinus excelsior L.* *Atmos. Environ.* **42** (2008) 1223-1238.
- 7) Catinon M., et al., *The anthropogenic atmospheric elements fraction: A new interpretation of elemental deposits on tree barks*. *Atmos. Environ.* **43** (2009) 1124–1130.
- 8) Çelik A., et al., *Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using Robinio pseudoacacia L.* *Environ. Int.* **31** (2005) 105-112.
- 9) Certification of reference materials, Guide 35 ISO, 1989.
- 10) Chow J.C., et al. *Chemical composition of PM_{2.5} y PM₁₀ in Mexico City during winter 1997*. *Sci. Total Environ.* **287** (2002) 177-201.
- 11) Currie L.A., *Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry*. *Anal Chem.* **40** (1968) 586-593.
- 12) De Miguel E.M., et al., *The overlooked contribution of compost application to the trace element load in the urban soil of Madrid (Spain)*. *Sci. Total Environ.* **215** (1998) 113-122.
- 13) Fernandez Espinoza A.J. y Rossini Oliva S., *The composition and relationship between trace element levels in inhalable atmospheric particles (PM₁₀) and leaves of Nerium oleander L. and Lantana camara L.* *Chemosphere.* **62** (2006) 1665-1672.
- 14) Freitas M.C., et al., *Multianalytical determination of trace elements in atmospheric biomonitors by k₀-INAA, ICP-MS y AAS*. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A* **564** (2006) 733-742.
- 15) Goodchild M.F., et al., *Environmental Modeling with GIS*. Ed. Oxford Univ. Press, New York, 1993.
- 16) Gratini L., et al., *Long-term monitoring of metal pollution by urban trees*. *Atmos. Environ.* **42** (2008) 8273-8277.
- 17) Inventario de emisiones de contaminantes criterio de la Zona Metropolitana del Valle de México, Secretaria de Medio Ambiente de la Ciudad de México, 2006.
Disponible vía Internet: <http://www.sma.df.gob.mx>

- 18) Inventario de emisiones de contaminantes criterio de la Zona Metropolitana del Valle de México, Secretaria de Medio Ambiente de la Ciudad de México, 2004.
Disponible vía Internet: <http://www.sma.df.gob.mx>
- 19) Inventario de emisiones de contaminantes tóxicos de la Zona Metropolitana del Valle de México, Secretaria de Medio Ambiente de la Ciudad de México, 2006.
Disponible vía Internet: <http://www.sma.df.gob.mx>
- 20) Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants*. Ed. CRC Press LLC, USA, 2001.
- 21) Kellner R., et al, *Analytical chemistry*. Ed. Weinheim, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 1998.
- 22) Kingston H.M., et al. *Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications*. Ed. American Chemical Society, U.S.A., 1997
- 23) Komárek M., et al., *Lead isotopes in environmental sciences: A review*. Environ. Int. **34** (2008) 562-577.
- 24) Lambie K.J. y Hill S.J., *Microwave digestion procedures for environmental matrices*. The Analyst, **123** (1998) 103-133.
- 25) Kowalczyk G.S., et al., *Identification of atmospheric particulate sources in Washington. D.C. using chemical element balances*. Environ. Sci. and Technol. **16** (1982) 79-90.
- 26) Markert B., et al., *Bioindicators & Biomonitors: Principles, Concepts, and Applications*. Ed. Pergamon. Amsterdam. 2003.
- 27) Mendenhall W., et al., *Statistics for management and economics*. Ed. Duxbury Press. USA. 1993.
- 28) Monaci F., et al., *Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicles, in place of lead*. Environ. Pollut. **107** (2000) 321-327.
- 29) Morton-Bermea O., et al., *Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City*. J. Geochem. Explor. **101** (2009) 218-224.
- 30) Morton-Bermea O., et al., *Heavy metal concentration in surface soils from Mexico City*. Bull. Environ. Contami. Toxicol. **68** (2002) 383-388.
- 31) Mutaz M.A. y Khakhathi L.M., *The use of Aleppo pine needles as a bio-monitor of heavy metals in the atmosphere*. J. Hazard. Mater. **148** (2007) 43-46.
- 32) Nabulo G., et al., *Assessment of lead, cadmium and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda*. Environ. Res. **101** (2006) 42-52.
- 33) Reimann C., et al., *Statistical data analysis explained: Applied environmental statistics with R*. Ed. John Wiley & Sons. England. 2008.
- 34) Rhoades C.B., *Clean laboratory chemistry for the microwave-assisted digestion of botanical samples*. J. Anal. At. Spectrom. **11** (1996) 751-757.

- 35) Rodríguez S., M.T.J., et al., *Evaluación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico en muestras sólidas ambientales*. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica). Facultad de Química, UNAM, 2001
- 36) Rossini O.S. y Mingorance M.D., *Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts*. Chemosphere. **65** (2006) 177-182.
- 37) Sharma R.K. et al., *Heavy metal (Cu, Zn, Cd y Pb) contamination of vegetables in urban India: A case of study in Vanasi*. Environ. Pollut. **154** (2008) 254-263.
- 38) Sunday U.T., *The application of GIS in environmental health science: Opportunities and limitations*. Environ. Res. **71** (1995) 75-88.
- 39) Vandecasteele C., et al., *Modern Methods for Trace Element Determination*. Ed. John Wiley & Sons, Ltd., England, 1993.
- 40) Wilks D.S., *Statistical methods in the atmospheric sciences*. Ed. Elsevier. USA. 2006.
- 41) Williams P.L., et al. *Principles of toxicology. Environmental and industrial applications*. Ed. John Wiley & Sons, USA, 2000.
- 42) Wu S., et al. *Microwave digestion of plant and grain reference material in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma mass spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom. **12** (1997) 797-806.
- 43) Zurayk R., et al., *Common hydrophytes as bioindicators of nickel, chromium and cadmium pollution*. Water Air Soil Pollut. **127** (2001) 373-388

ANEXO

I. Conceptos estadísticos

I.I Distribución normal

Un gran número de variables aleatorias observados en la naturaleza poseen una frecuencia de distribución que es aproximadamente acampanada, conocida como distribución de probabilidad normal:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad \text{para} \quad -\infty \leq x \leq \infty$$

μ y σ ($\sigma > 0$) son parámetros que representan la media de la población y la desviación estándar, respectivamente.

La función de densidad normal tienen un área total bajo de la curva igual a 1. La grafica de la distribución de la probabilidad normal con una media μ y una desviación estándar σ esta dada en la Figura X. De la forma de la función de la densidad normal vemos que la distribución normal es simétrica respecto a su media μ . Por lo tanto la forma de la distribución esta determinada por σ , la desviación estándar de la población. Valores grandes de σ reducen la altura de la curva e incrementa la dispersión; pequeños valores de σ incrementan la altura y reducen la dispersión de la curva.

Para un numero dado z , la probabilidad encontrar entre z desviaciones estándar de μ es el mismo para todas las distribuciones normales; en particular, la probabilidad es igual a 0.68 entre $z=1$ desviaciones estándar, 0,95 entre $z=2$ desviaciones estándar y 0,997 entre $z=3$ desviaciones estándar.

En la práctica pocas veces encontramos variables que van desde valores negativos infinitamente pequeños a valores positivos infinitamente grandes. Sin embargo muchas variables positivas aleatorias tal como alturas, pesos, y tiempos generan un histograma de frecuencias que esta bien aproximado a la distribución normal. La aproximación aplica porque casi todos los valores de una variable normal aleatoria cae dentro de 3 desviaciones estándar del promedio, y, en estos casos, $(\mu \pm 3\sigma)$ casi siempre abarca valores positivos.

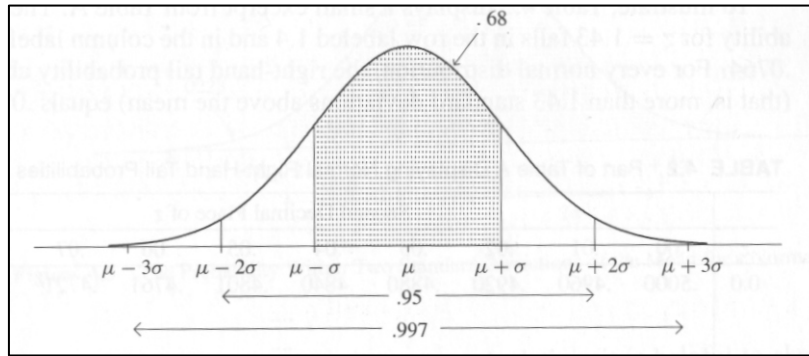


Figura I. Distribución normal

I.II Intervalos de confianza

Un intervalo de confianza para un parámetro de la población es un intervalo de números dentro del cual se cree que el parámetro caerá. La probabilidad que el intervalo de confianza contenga el parámetro es llamada el coeficiente de confianza. Este es un número escogido cercano a 1, tal como 0.90, 0.95 o 0.99.

Si α denota la probabilidad de error, entonces, $1-\alpha$ es el coeficiente de confianza. Por ejemplo, para una probabilidad de error de $\alpha=0.05$, el coeficiente de confianza es igual a $1-\alpha=0.95$. El valor z para el intervalo de confianza es tal que la probabilidad es $1-\alpha$ que \bar{x} caiga dentro de z desviaciones estándar de μ . Equivalentemente, la probabilidad es α de que \bar{x} caiga a más de z desviaciones estándar de μ .

I.III Pruebas de hipótesis

En una prueba de hipótesis se estudia la validez de una proposición o una inferencia que hacemos sobre algún aspecto de una distribución de probabilidad. Y a fin de probar una proposición, es preciso formular una hipótesis nula y una hipótesis alterna. En una prueba de hipótesis casi siempre se examina una característica específica, en el presente trabajo esta será la media. En este procedimiento de prueba figuran 5 pasos:

- 1) Formular una hipótesis nula, H_0 , de manera que pueda determinarse exactamente α (esto equivale a determinar el parámetro de población que interesa y proponer la validez de un valor para él).
- 2) Formular una hipótesis alterna H_a , de manera que el rechazo de la hipótesis nula signifique aceptar la hipótesis alterna. Al formular las dos hipótesis anteriores, se determinan el parámetro y el valor propuesto.
- 3) Establecer los criterios de prueba; es decir, precisar qué valores del estadístico de prueba delimitan la aceptación o el rechazo de la hipótesis nula. La región de rechazo se llama región crítica. Los otros valores posibles del estadístico de prueba constituyen el intervalo de aceptación, la región donde se decide "no rechazar". La ubicación de la región crítica se determina mediante la forma de la hipótesis alterna. Esta hipótesis puede adoptar tres formas. Cada forma dicta una ubicación específica de las regiones críticas:
 - Un signo " $<$ ": la región crítica se localiza a la izquierda del histograma de la distribución normal.
 - Un signo " \neq ": región crítica a cada lado del histograma.
 - Un signo " $>$ ": región crítica al lado derecho del histograma

Si la hipótesis alterna contiene un signo " $<$ " ó " $>$ ", la situación se llama prueba de un cola. Si la hipótesis contiene " $=$ ", se tiene entonces una prueba de dos colas.

- 4) Se determina el valor estadístico de la prueba.
- 5) Se toma la decisión de rechazar o no la hipótesis nula probada, y se llega a la conclusión donde se describe verbalmente la interpretación de la decisión adoptada. Esta decisión se alcanza al comparar el valor del estadístico experimental calculado en el paso 4) con los criterios experimentales establecidos en el paso 3). Si el valor del estadístico queda en la región crítica, es preciso rechazar la hipótesis nula, lo cual a su vez significa que se acepta la hipótesis alterna; si el estadístico no queda en al

región crítica, la decisión será “no rechazar” la hipótesis nula y concluir que tal hipótesis aparentemente es cierta.