

Indicadores biológicos y análisis por activación neutrónica en estudios de la contaminación atmosférica con metales pesados

Los musgos, la corteza de los árboles, los líquenes y otros materiales pueden revelar información importante sobre la contaminación ambiental y sus probables fuentes

por M. de Bruin

El creciente interés por los niveles actuales y futuros de contaminación ambiental ha hecho que aumente la demanda de métodos experimentales para el estudio del medio ambiente. Aunque aún en fase de desarrollo, la utilización de "centinelas" o indicadores biológicos puede aportar información importante acerca de los niveles, la presencia y las rutas de diversos contaminantes en el medio ambiente.

En este tipo de aplicaciones, la información suele derivarse del estudio del organismo que se utiliza para realizar la vigilancia (el organismo indicador). Uno de los métodos que se sigue comprende el análisis de los cambios en el comportamiento del organismo, como por ejemplo, abundancia, diversidad, comportamiento ecológico o morfología. Un segundo método entraña el análisis de las concentraciones de sustancias específicas acumuladas en los tejidos del organismo. Ejemplos típicos del primer método son el uso de la distribución de las especies de líquenes como indicador de los niveles de dióxido de azufre en el medio ambiente y el estudio del comportamiento de determinadas especies de peces en relación con la calidad del agua.

En el segundo método se utilizan las concentraciones de sustancias indicadoras en un organismo para medir las concentraciones o la presencia de estas sustancias en algunas partes del medio ambiente. Este método se examina más a fondo en el presente artículo, que se concentra en la "vigilancia biológica" de la contaminación atmosférica con metales pesados y en la función del análisis instrumental por activación neutrónica (AIAN) en esos procedimientos. Para ilustrar la utilidad de combinar la vigilancia biológica y el AIAN en los estudios de la contaminación atmosférica, se presentarán algunos de los resultados obtenidos en un estudio efectuado recientemente en los Países Bajos.

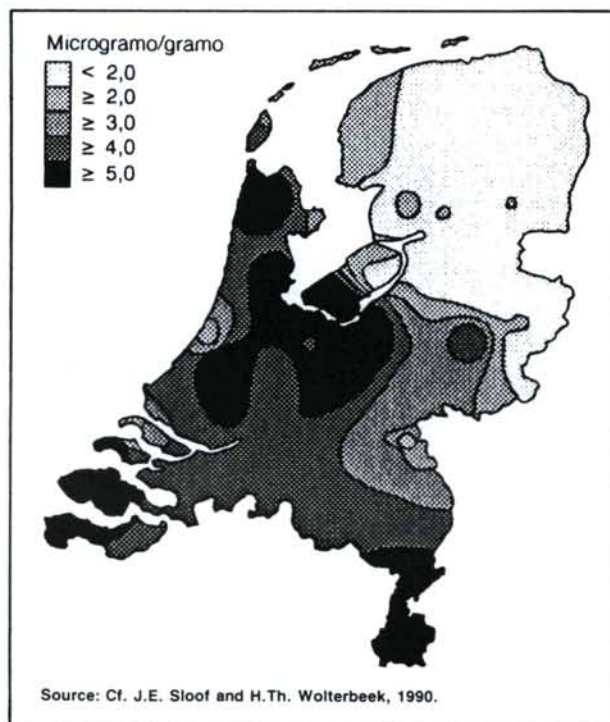
Vigilancia biológica de la contaminación atmosférica

El empleo de materiales biológicos para vigilar la contaminación atmosférica con metales pesados comenzó hace unos 30 años. Desde entonces se han propuesto diversos materiales

y organismos para los fines de la vigilancia biológica, entre ellos el musgo, el líquen, la corteza de los árboles, los cortes anulares de la corteza, las agujas de los pinos, las hojas de las plantas, las hierbas, los helechos, o tejidos de animales como las plumas, el pelo y el hígado.

La comparación minuciosa de los materiales más comúnmente empleados permite llegar a la conclusión de que el musgo y el líquen y, en menor grado, la corteza de los árboles, son los más idóneos para vigilar los metales pesados en la atmósfera. Sin embargo, aún no se conocen bien los mecanismos de absorción y retención de metales de todos los materiales que se emplean para la vigilancia biológica. De ahí

Figura 1. Concentraciones de cadmio en la *Parmelia sulcata* en los Países Bajos, 1986-1987



El Prof. de Bruin es Director del Interfaculty Reactor Institute, de la Delft University of Technology, 2629 JB Delft, Países Bajos. El autor desea agradecer a los señores J.E. Sloof y H. Th. Wolterbeek las fructíferas conversaciones sostenidas con ellos, y pone a disposición de los interesados las referencias técnicas del presente artículo.

que no se puedan predecir las relaciones *cuantitativas* entre la concentración del elemento en el tejido del indicador biológico y su concentración en un compartimento determinado de la atmósfera. Por tanto, sin una calibración exacta en todas las condiciones pertinentes, la utilización incluso de uno de los organismos más adecuados sólo arrojará información *cualitativa* sobre los niveles atmosféricos como función del tiempo o el lugar. Probablemente sea por esto que la mayoría de las publicaciones sobre vigilancia biológica de la contaminación atmosférica hacen referencia a las relaciones observadas entre las concentraciones de los elementos en el indicador biológico y las fuentes o los niveles conocidos de materiales pesados. Sólo en contados casos los indicadores biológicos de la contaminación atmosférica se han aplicado en situaciones ambientales reales y no en situaciones conocidas *a priori*.

Programa de vigilancia biológica de los Países Bajos

En 1986 se comenzó a aplicar en los Países Bajos un programa de vigilancia biológica basado en el uso del líquen epífito *Parmelia sulcata* para vigilar la contaminación atmosférica con metales pesados. Ya se están publicando todos los pormenores y resultados de este estudio efectuado para dar seguimiento a un programa anterior iniciado en 1982.

Se recogieron muestras en 250 lugares diseminados por todo el país. Las muestras de líquen se separaron del sustrato de la corteza y fueron lavadas, secadas y homogeneizadas. Se analizaron partes alícuotas de 30 a 100 miligramos de peso seco utilizando el sistema que aplica el Interfaculty Research Institute (IRI) para el AIAN de rutina. Se empleó un protocolo estándar que comprendía una irradiación de 30 segundos seguida de una medición a los 15 minutos; y una segunda irradiación de cuatro horas seguida de dos mediciones, a los cinco días y a los veinte días, respectivamente. Las irradiaciones se realizaron en el reactor de investigaciones de dos megavoltios que posee el Instituto. En una parte alícuota de una muestra específica se determinó la presencia de plomo mediante la espectrometría de absorción atómica en horno de grafito, después de la destrucción ácida.

Para la interpretación de los datos se siguieron dos métodos. Con el método directo, las concentraciones de cada oligoelemento se representaron geográficamente. (Véase un ejemplo en la figura 1.) Esas representaciones dan una idea clara de las variaciones regionales de la contaminación atmosférica con metales pesados. Además, combinando estas representaciones con la información sobre la dirección del viento en un momento determinado se puede obtener información sobre la posición geográfica de cada una de las fuentes de contaminación atmosférica. Empero, como cabe suponer, este método de designación de fuentes sólo rinde resultados adecuados en situaciones poco complejas con un número de fuentes limitado. El estudio de 1986 y el estudio anterior de 1982 han revelado que con este método por sí solo no se alcanzarían resultados satisfactorios en los Países Bajos, dadas las numerosas fuentes de contaminación que hay dentro y fuera del país.

Con el otro método se derivó información adicional sobre las correlaciones existentes entre las concentraciones de distintos elementos. En la mayoría de las fuentes, las emisiones no se limitan a un solo elemento, sino que comprenden una mezcla de elementos tóxicos y no tóxicos con un régimen de concentración característico de fuentes específicas. Por consiguiente, las correlaciones y proporciones observadas entre las

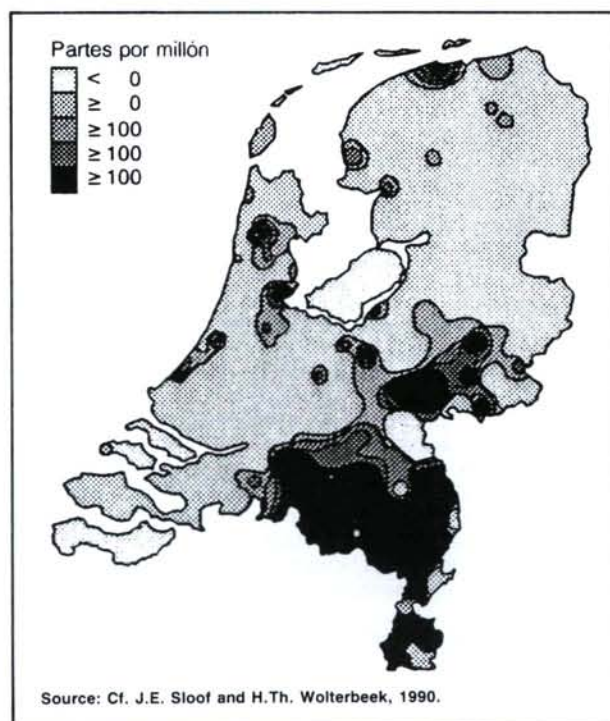
concentraciones de diversos elementos pueden suministrar una información importante sobre la naturaleza de las fuentes contribuyentes.

La información pertinente puede deducirse de los datos analíticos mediante un procedimiento estadístico multivariado específico conocido como "Análisis factorial de transformación del objetivo" (AFTO). De los regímenes de concentración observados en el conjunto de muestras se deducen los conjuntos de elementos correlacionados y los perfiles (factores) de concentración asociados, que pueden considerarse emisiones (hipotéticas) de las fuentes de contaminación. Sobre la base de la naturaleza de los elementos constitutivos y de sus proporciones, las emisiones hipotéticas pueden identificarse a menudo como materiales procedentes de fuentes reales específicas. La identificación puede mejorarse aún más representando geográficamente las contribuciones estimadas de las distintas emisiones hipotéticas provenientes de cada punto de muestreo. (Véase en la figura 2 un ejemplo de esta representación.) Esta combinación de los regímenes de concentración de los elementos y de la distribución geográfica permite determinar inequívocamente las fuentes de contaminación, incluso en un medio muy complejo.

Resultados seleccionados

En el estudio realizado en los Países Bajos en 1986 se observaron comúnmente 34 elementos en las muestras de

Figura 2. Contribución estimada de las fundiciones de zinc a las concentraciones de cadmio en los Países Bajos



En este mapa de los Países Bajos elaborado por computadora se muestra la distribución geográfica de la contribución estimada a la concentración en la *Parmelia sulcata* de las presuntas emisiones de cadmio procedentes de las fundiciones de zinc y de la industria electrónica. Los valores máximos observados coinciden totalmente con las concentraciones conocidas de las industrias de metales no ferrosos en la zona sudoccidental del país.

Análisis de muestras en la vigilancia biológica

Gran parte del trabajo que se lleva a cabo en los programas de vigilancia biológica se basa en el análisis de las muestras reunidas. Hoy se emplean varias técnicas de análisis para estudiar la contaminación atmosférica con metales pesados, entre ellas la espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICPES), la espectrometría de absorción atómica (EAA), el sistema de análisis por fluorescencia X (AFX), el análisis por emisión de rayos X inducida por partículas cargadas (PIXE), y el análisis instrumental por activación neutrónica (AIAN).

El éxito del programa de vigilancia biológica en su conjunto depende por completo de la calidad de los datos analíticos. Al seleccionar el método de análisis adecuado, hay que tener en cuenta varios aspectos. Particularmente pertinentes son la capacidad de los multielementos, la sensibilidad, la exactitud y precisión, el costo de los análisis, las características de las muestras y la disponibilidad.

Capacidad de los multielementos. Como es lógico, en los estudios sobre la contaminación atmosférica con metales pesados el procedimiento de análisis aplicado al material de vigilancia estará dirigido primordialmente a las concentraciones de estos elementos de metales pesados. El espectro de elementos deberá ser lo más amplio posible a fin de minimizar la posibilidad de que se pase por alto algún contaminante insospechado. Cuando sea posible, el procedimiento de análisis también deberá proporcionar información sobre los elementos no tóxicos asociados. Los regímenes de concentración de estos elementos adicionales pueden proveer información sobre la naturaleza y el origen de ciertos contaminantes, y permiten distinguir las fuentes naturales de las artificiales.

Sensibilidad. Los límites de detección de los metales pesados deben ser suficientemente bajos para permitir el estudio de estos elementos en etapas de contaminación muy tempranas. Además, si en los procedimientos para la designación de fuentes se van a emplear los regímenes de concentración de los oligoelementos, en la mayoría de las muestras se deberá poder detectar un amplio espectro de oligoelementos no tóxicos. Las sensibilidades requeridas pueden deducirse de los datos sobre las concentraciones de 34 elementos determinadas por el AIAN en líquenes de los Países Bajos. (Véase el Cuadro 2.)

Exactitud y precisión. Los resultados de los programas de vigilancia del medio ambiente pueden servir de base para la adopción de medidas de protección del medio ambiente a menudo muy costosas. De ahí que se exija una gran exactitud en las técnicas analíticas empleadas. Sin embargo, cuando se utilizan indicadores biológicos para la vigilancia, la precisión de todo el procedimiento se ve limitada por las diferentes reacciones biológicas del organismo de vigilancia. Para este procedimiento analítico no se requiere una precisión extrema.

Costo de los análisis. En los programas de vigilancia biológica se suelen utilizar varios cientos o miles de muestras. Por consiguiente, el método de análisis deberá poderse aplicar sobre una base periódica y los costos de los análisis deberán ser aceptables cuando se comparen con el costo total del programa de vigilancia.

Los elevados costos asociados al acopio y preparación de las muestras, unidos a los procedimientos administrativos y la interpretación de los datos, aconsejan la aplicación de un procedimiento analítico que extraiga el máximo de información de las muestras. Si se economiza demasiado con el procedimiento de análisis se podría fácilmente correr el riesgo de ser "ahorrativo en lo pequeño y derrochador en lo grande".

Características de las muestras. Algunos de los materiales que suelen utilizarse para la vigilancia biológica de la contaminación atmosférica pueden ser digeridos o disueltos fácilmente antes del análisis, lo que posibilita la aplicación tanto de técnicas que requieren muestras sólidas como de técnicas que sólo son adecuadas para soluciones. Sin embargo, en el caso del material vegetal se precisa un procedimiento cuidadoso y prolongado para destruir completamente la muestra. Además, los líquenes suelen contener partículas minerales, lo que complica aún más el procedimiento de destrucción. En consecuencia, para el material vegetal debe preferirse un método de análisis no destructivo.

Disponibilidad. El método analítico que se emplee en un programa de vigilancia biológica deberá estar bien estructurado y elaborado, de manera que las actividades analíticas puedan planificarse adecuadamente de antemano, junto con otras actividades del proyecto. La capacidad de análisis disponible deberá ser capaz de absorber el notable volumen de trabajo asociado a un programa de vigilancia. Al mismo tiempo, es preciso que el personal de campo que reúne las muestras y los analistas se mantengan en contacto a fin de asegurar un muestreo y una preparación de las muestras adecuados.

Comparación de las técnicas analíticas

Es muy arriesgado establecer una comparación entre las técnicas analíticas. Además, la elección del método analítico más adecuado dependerá en gran medida de las condiciones locales, como por ejemplo, la existencia de una instalación o la facilidad de acceso a ella. La comparación que aquí se presenta (véase el Cuadro 1) deberá interpretarse como una opinión personal; no se pretende que sea una clasificación de técnicas detallada, absoluta o generalmente válida.

En esta comparación, la ICPES parece ser el mejor método, siempre que la matriz pueda disolverse con facilidad. Empero, se prefiere el AIAN para tratar materiales difíciles como los líquenes, que requieren procedimientos de destrucción laboriosos que influyen en los costos y la exactitud. En la EAA se analiza básicamente un elemento único, por lo que sólo es aplicable en situaciones bien establecidas en que el programa de vigilancia sólo se centra en uno o dos elementos. Para obtener información sobre un número mayor de elementos, será preciso realizar análisis consecutivos, que elevarán el costo de cada muestra a niveles prohibitivos. La principal desventaja del AFX es su sensibilidad limitada. El PIXE es fundamentalmente una técnica de microhaces y resulta menos apropiado para realizar análisis volumétricos exactos.

Cuadro 1. Aplicabilidad de las técnicas analíticas en la vigilancia biológica de la contaminación atmosférica con metales pesados

Técnica	Aspecto					
	Capacidad de los multielementos	Sensibilidad	Exactitud y precisión	Costos	Características de la muestra	Disponibilidad
ICPES	+	+	+	+	+/-	+
EAA	-	+	+	+	+/-	+
AFX	+	-	+	+	+	+
PIXE	+	+/-	+/-	-	+	+/-
AIAN	+	+	+	+/-	+	+/-

- ICPES = Espectrometría de emisión de plasma acoplado por inducción.
EAA = Espectrometría de absorción atómica.
AFX = Sistema de análisis por fluorescencia X.
PIXE = Análisis por emisión de rayos X inducida por partículas cargadas.
AIAN = Análisis instrumental por activación neutrónica.

En muchos países se están realizando cada vez más estudios sobre fuentes y rutas de contaminación.



líquenes. (Véase el Cuadro 2.) El procedimiento estadístico (AFTO) aplicado a los datos sobre la concentración de 15 elementos seleccionados reveló la presencia de 10 "factores" de emisiones hipotéticas. (Véase el Cuadro 3.) Sobre la base de los regímenes de concentración de los elementos, la mayoría de estas emisiones hipotéticas pueden asignarse a fuentes específicas:

- **Factor 1:** material cortical;
- **Factor 2:** fundiciones de zinc y/o industria electrónica;
- **Factor 3:** tratamiento o combustión de petróleo;
- **Factor 4:** incineración de desechos o industria de metales no ferrosos;
- **Factor 5:** probablemente, combustión del carbón;
- **Factor 6:** desconocido;

- **Factor 7:** probablemente, incineración de desechos;
- **Factor 8:** tránsito;
- **Factor 9:** desconocido;
- **Factor 10:** desconocido.

También se hizo la distribución geográfica de las contribuciones de las (presuntas) emisiones de fuentes específicas.

En este artículo sólo se han mencionado algunos resultados del estudio. Con todo, muestra claramente las posibilidades de uso de los líquenes como indicadores biológicos, cuando se combinan con el AIAN como procedimiento de análisis de multielementos y con las técnicas AFTO para interpretar los regímenes de los oligoelementos observados a efectos de establecer y definir las fuentes de contaminación atmosférica con metales pesados.

Cuadro 2. Oligoelementos en el líquen *Parmelia sulcata* en los Países Bajos, determinados por medio del AIAN (1986)

Elemento	Concentración en mg/kg		
	Media	Intervalo de variación	Límite de detección del AIAN
Aluminio	5800	230 – 21000	100
Arsénico	5,7	0,5 – 17	0,1
Bromo	56	15 – 170	0,1
Calcio	4700	1100 – 21000	300
Cadmio	2,8	0,6 – 21	1
Cobalto	2,0	0,20 – 6,3	0,1
Cromo	26	4,0 – 270	1
Cesio	0,8	0,2 – 5	0,3
Cobre	33	1,4 – 120	10
Hierro	5800	720 – 30000	30
Galio	47	2,3 – 180	3
Hafnio	1,4	0,09 – 8	0,1
Mercurio	0,5	0,1 – 36	0,1
Yodo	15	5,3 – 32	3
Potasio	5200	1300 – 16000	100
Lantano	6,2	0,8 – 64	1
Lutecio	0,071	0,009 – 0,46	0,01
Magnesio	1800	490 – 3800	100
Manganeso	110	16 – 400	1
Sodio	1000	260 – 5400	1
Níquel	16	1,9 – 51	3
(Plomo)	(150)	(3,1 – 370)	
Rubidio	13	1,8 – 62	0,3
Antimonio	3,3	0,3 – 12	0,1
Escandio	1,1	0,16 – 5,2	0,3
Selenio	1,8	0,4 – 7,5	1
Estroncio	50	8,5 – 400	30
Torio	1,2	0,14 – 8,9	0,1
Talio	490	78 – 2000	100
Uranio	0,57	0,089 – 2,7	0,3
Vanadio	32	5,7 – 99	1
Tungsteno	0,9	0,1 – 10	0,3
Iterbio	0,4	0,078 – 3	0,03
Zinc	210	61 – 1100	1

Tendencia futura

Los indicadores biológicos, combinados con una técnica analítica que suministre información sobre las concentraciones de una amplia gama de elementos, han demostrado ser un medio muy eficaz para detectar e identificar las fuentes de contaminación con metales pesados. Si se utilizan los líquenes como organismos de vigilancia biológica, entonces el mejor método analítico será el AIAN, ya que proporciona datos exactos sobre una amplia gama de elementos. Como no requiere una laboriosa preparación de las muestras o los pasos de destrucción, resulta económicamente competitivo en relación con otras técnicas de análisis de multielementos.

La aplicación del AIAN en gran escala, como reclaman los programas de vigilancia del medio ambiente, requiere ciertas medidas para asegurar o mejorar su utilidad práctica o

aplicabilidad. Las instalaciones de reactores de investigación deberán estar dispuestas a realizar un gran número de análisis de rutina y a adoptar las medidas infraestructurales necesarias para evitar interferencias indeseables entre los análisis de rutina y las investigaciones científicas. También es preciso elaborar procedimientos de garantía de calidad a fin de que la exactitud intrínseca del AIAN se refleje realmente en la calidad de los resultados de los análisis de rutina en gran escala.

Por razones obvias, el AIAN exige el acceso directo al reactor de investigaciones. En la actualidad, el uso potencial del análisis por activación se ve muy limitado, dado el número reducido de reactores en funcionamiento. Si esta cantidad sigue disminuyendo con el tiempo se tendrán que abandonar muchas aplicaciones importantes del análisis por activación en las investigaciones del medio ambiente.

Cuadro 3. Resultados del Análisis factorial de transformación del objetivo

Elemento	Composiciones normalizadas de los factores									
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Aluminio	420 000				12 000			370	98 000	
Arsénico		1,8		2,3						
Bromo					100					
Cadmio		0,36		100			5,8			
Cobalto			6,6							
Cromo	2 300	15								
Césio	72			0,28	0,26				11	
Hierro	380 000				3 200	29 000				
Mercurio						100				
Lantano							100			
Manganeso								9,8		100
Níquel			100		4,0	34				
Plomo					43			100		
Antimonio		1,1					13			
Escanio	100				0,44					
Selenio				22						
Torio	140									
Vanadio			150		9,4			4,3	380	
Tungsteno		0,35							100	
Zinc		100								

Nota: Las concentraciones se normalizan hasta un nivel de concentración equivalente a 100 en el caso del elemento considerado como característico de cada factor.