



Análisis correlacional y contenido de metales pesados en sedimentos superficiales de la avenida Argimiro Gabaldón de la ciudad de Barcelona, Estado Anzoátegui, Venezuela

Carlos F. Rivas^{1*}, Carlos De La Cruz¹, Ricardo De La Cruz², Orlando De La Cruz¹, Julio Colivet¹

¹Grupo de Química Ambiental, Núcleo de Monagas, Universidad de Oriente. Venezuela

²Laboratorio de Análisis de Compuestos Orgánicos, Instituto Oceanográfico de Venezuela. Universidad de Oriente, Venezuela

(*) carlosfrivas@gmail.com

Recibido: 08/05/2012

Revisado: 18/08/2012

Aceptado: 22/08/2012

Resumen

Se investigó los niveles de concentración de los metales pesados (Cu, Ni, Pb, Cr y Zn) en suelos adyacentes a la avenida Argimiro Gabaldón, Barcelona (Anzoátegui). El Ni y Cr mostraron valores inferiores al permitido por la Legislación Venezolana mientras que el Zn, Pb y Cu sobrepasaron los límites permisibles. La aplicación del Análisis de Componentes Principales (ACP) sintetiza que los dos primeros componentes principales alcanzan el 88,92% de la variabilidad total de los datos, obteniéndose altos coeficientes de correlación y observándose una contribución directamente proporcional para todas las variables y que además existe dos grupos diferenciados significativamente Pb-Zn y Ni-Cr-Cu. La prueba no paramétrica de Friedman demostró que existen diferencias significativas entre los metales, resaltando las comparaciones con el plomo

Palabras clave: Metales pesados; sedimentos; prueba de Friedman, análisis de componentes principales

Abstract

We investigated the concentration levels of heavy metals (Cu, Ni, Pb, Cr and Zn) in soils adjacent to the Argimiro Gabaldón, Avenue, Barcelona (Anzoátegui). Ni and Cr showed lower values than that permitted by the Venezuelan legislation while the Zn, Pb and Cu exceeded the permissible limits. Application of Principal Component Analysis-PCA synthesized that the first two principal components reach the 88.92% of the total variability of the data, obtaining high correlation coefficient and showing a direct proportional contribution for all variables and also there are two groups significantly different Pb-Zn y Ni-Cr-Cu. The nonparametric Friedman's test showed significant differences between metals, highlighting comparisons with Lead.

Keywords: Heavy metals; Sediments; Friedman's test; Principal component analysis.

Introducción

La presencia de metales en el ambiente se utiliza como indicadores de la calidad ambiental¹. Los metales que se encuentran en el agua, los sedimentos y biota son una consecuencia inevitable de su presencia natural en la corteza terrestre y por el aporte que el hombre ha efectuado de forma indiscriminada².

Los desechos urbanos e industriales al ser vertidos sobre el suelo incrementan el contenido de metales pesados (Zn, Ni, Pb, Cu y Cr) hasta una profundidad de 40 cm. La acumulación máxima de estos metales se concentra en la superficie (los primeros 5 cm), en cuyo caso existe la posibilidad de eliminar los problemas de toxicidad, por ejemplo por biorremediación o por remoción³⁻⁴.

La importancia de estudiar los suelos que se encuentran dentro del perímetro de las ciudades radica en la identificación de posibles fuentes antropogénicas de contaminación que indiquen riesgos para las comunidades cercanas⁵⁻⁶.

En Venezuela se vienen realizando estudios enmarcados en la determinación de los metales pesados para evaluar las condiciones de los suelos urbanos. En el 2002 se determinó el contenido de Pb, Cd, Zn y Cu en muestras los suelos adyacentes de la avenida perimetral en la zona de Caigüire en la ciudad de Cumaná, estado Sucre. Encontrando un alto nivel de contaminación, destacando valores promedio de **Pb** de 1626,98 mg/Kg, **Zn** de 496,79 mg/Kg, **Cd** de 697,31 mg/Kg y **Cu** de 342,24 mg/Kg⁷.

En el estado Zulia se realizó un estudio en que se determinó el contenido de cromo y plomo total en sedimento vial urbano de la ciudad de Maracaibo, encontrando niveles elevados para el **Pb** de 1397,07 mg/Kg y para el **Cr** de 105,40 mg/Kg⁸.

En el presente trabajo se tomaron muestras superficiales de suelos provenientes de las zonas adyacentes de la Av. Argimiro Gabaldón, en la cual existe un alto tráfico automotor, varias estaciones gasolineras, empresas que prestan servicio al ramo automotor y empresas del sector de la construcción.

Un Análisis de Componentes Principales (ACP) tiene sentido si existen altas correlaciones entre las variables, ya que esto es indicativo de la existencia de información redundante y, por tanto, pocos factores explicarán gran parte de la variabilidad total⁹.

El objetivo es aplicar el ACP para el análisis correlacional del contenido de los metales pesados en los sedimentos superficiales de la Avenida Argimiro Gabaldón de la ciudad de Barcelona, Estado Anzoátegui, Venezuela.

Parte experimental

Muestreo

Las muestras de suelos se tomaron en la avenida Argimiro Gabaldón perteneciente al municipio Bolívar del estado

Tabla 1: Coordenadas de las muestras de suelos en estudio.

Estación	Ubicación	Latitud (N)	Longitud (O)
1	Semáforos de la UDO	10° 10' 52"	64° 39' 3"
2	Entrada principal de la UDO	10° 10' 27"	64° 39' 1"
3	Frente a la Urbanización "Terrazas del Puerto"	10° 10' 8"	64° 38' 51"
4	Entrada hacia el Hospital "Luis Razetti"	10° 9' 30"	64° 38' 33"
5	Entrada al Hotel "Aladdin"	10° 9' 2"	64° 38' 52"
6	E/S "GNV"	10° 8' 56"	64° 39' 24"
7	E/S "MOVIL"	10° 9' 1"	64° 39' 52"
8	E/S "DIORCA"	10° 8' 49"	64° 40' 12"
9	U.E. "Prof. Pedro Arnal"	10° 8' 21"	64° 40' 7"
10	Sede Bomberos de Barcelona	10° 7' 51"	64° 40' 11"

Resultados y discusión

Química ambiental

El objetivo de la química ambiental es el conocimiento, la predicción del comportamiento químico y el destino final de las sustancias en las distintas fases ambientales, en este caso los metales pesados en el medio ambiente. El contenido de estos metales será un indicador de la calidad ambiental en la zona en estudio¹¹.

En la figura 1 se muestra la distribución de la concentración total de los metales pesados en la zona estudiada.

Anzoátegui. La Tabla 1 muestra la ubicación geográfica de las estaciones de muestreo.

Se realizó una toma de 10 muestras representativas, empleando el método al azar estratificado. Se utilizó un barreno para recolectar las muestras y se preservaron en bolsas plásticas (polietileno). Cada muestra es un compuesto de 4 sub-muestras, tomadas al azar, entre 0-10 cm de profundidad y a una distancia del borde de la carretera de 1 – 3 metros.

Preparación de las muestras

Para la caracterización cada muestra de suelo se secó al aire por 72 horas, luego se realizó la molienda y se pasó por tamiz de 2 mm. Se mezcló y se almacenó en recipientes con tapa, a temperatura ambiente.

Determinación de metales

Los metales totales se extrajeron sometiendo a digestión 1 gramo de suelo utilizando una mezcla digestora de ácidos (HNO₃–HClO₄–HF)¹⁰. El residuo final de la digestión, se lavó con 25 mL de HCl 0,1N, para una dilución 1:25, y se envasó en botellas de polipropileno previamente esterilizadas. La determinación de la concentración total de metales pesados se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Varian SpectraAA-20 Plus empleando como fuente de radiación una lámpara de cátodo hueco para cada metal en particular.

Cobre

Al cuantificar la cantidad total de cobre se encontró que los valores en todas las estaciones superaron los valores referenciales, sugiriendo inequívocamente la presencia de contaminación debido a dicho metal. En la figura 1A se observó una elevada concentración de cobre entre las estaciones VI y IX presentando valores que van desde 626,87mg/Kg hasta 789,48mg/Kg. Estas estaciones deben ser sometidas a tratamientos de saneamientos de forma inmediata. Según la legislación de Holanda, un suelo que posea más de 50mg de Cu/Kg de muestra indica que existe

una contaminación notable y cuando la concentración sobrepasa los 500mg de Cu/Kg se recomienda someterse a un proceso de saneamiento¹².

Níquel

El Ni no presentó un panorama preocupante. El nivel guía admisible por la ley de Holanda es de 50mg/Kg¹² y el valor más alto encontrado fue de 20,30mg/kg (ver figura 1B). La presencia de este metal puede asociarse al uso de combustible fósil en vehículos automotores, desechos sólidos con una alta carga de aleaciones, productos galvanizados, baterías, etc¹³.

Cromo

Para el cromo total el decreto 2635 establece un valor límite de 300mg/kg¹⁴. Los valores encontrados en el presente estudio estuvieron comprendidos entre 47,52 y 152,44mg/Kg (ver figura 1C), quedando etiquetadas todas las estaciones como zonas no contaminadas por cromo, según la ley

venezolana. Se puede atribuir la presencia del cromo a la mano del hombre que de forma irracional vierte grandes cantidades de desechos sólidos sobre los suelos en estudio¹⁵.

Plomo

Los niveles de plomo sobrepasaron en todas las estaciones la concentración permitida según la ley venezolana¹⁴, la cual dictamina como límite aceptable 150mg/Kg. Se detectaron valores entre 641,39 – 1320,21mg/Kg (ver figura 1D). Se sugiere que el origen de tan alta concentración de plomo en la zona en estudio tiene un origen fundamentalmente antropogénico. De hecho, la principal fuente proviene del parque automotor, el cual aporta dos grandes elementos contaminantes: primero la deposición de baterías en desuso como parte del desecho sólido y en segundo lugar la acumulación de plomo (desde hace mucho tiempo atrás) proveniente de la combustión de la gasolina con plomo¹⁶.

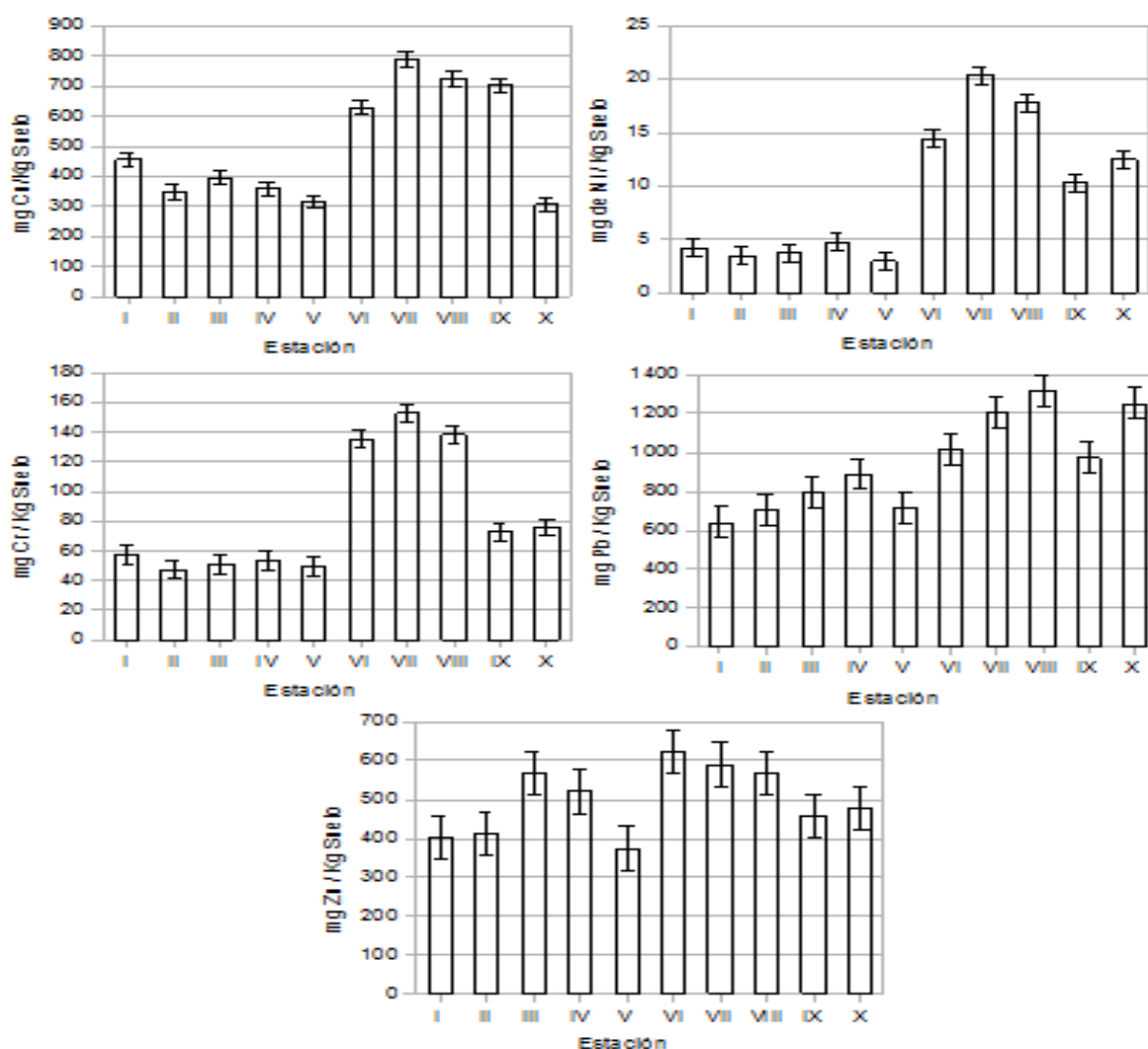


Fig. 1: Distribución de (A) Cu, (B) Ni, (C) Cr, (D) Pb y (E) Zn en muestras de suelos de la Avenida Argimiro Gabaldón, Barcelona, Estado Anzoátegui.

Zinc

Los niveles de zinc determinados oscilaron entre 373,83 y 621,55mg/Kg (ver figura 1E), valores que indican claramente un problema de contaminación por este metal. Esta afirmación se basa en la ley venezolana¹⁴ la cual establece como límite 300mg/Kg. Se sugiere que las grandes concentraciones de zinc en la zona en estudio provienen de fuentes antropogénicas y en un alto porcentaje aparece vinculado a los desechos sólidos vertidos en el suelo^{8,11}.

En resumen, la contaminación más resaltante se da en Pb-Zn-Cu en todas las estaciones. El Ni y Cr se encuentran debajo de los límites permisibles.

Análisis estadístico y correlacional

Se seleccionan los componentes principales luego se representan en forma de matriz. Cada elemento de ésta representa las correlaciones entre las variables originales y los componentes principales. La matriz tendrá tantas columnas como componentes principales y tantas filas como variables originales. Posteriormente se generan las gráficas de los puntos-individuos y los puntos-variables. Uno de los objetivos básicos del ACP es reducir la dimensionalidad de los datos. El criterio que se utiliza para decidir el número de componentes a seleccionar es el Promedio de Autovalores.

A fin de establecer si los datos que expresan las muestras de suelos, objeto del análisis químico, se diferencian significativamente en su comportamiento químico, se aplicó análisis de varianza de dos vías de clasificación. En particular se usó la prueba no paramétrica de Friedman⁷, la cual sirve para probar la hipótesis nula, de que las muestras de suelo objeto del análisis químico no se diferencian significativamente en su comportamiento químico.

Estadísticos descriptivos

La Tabla 2 sintetiza los valores promedios, las desviaciones estándares y los coeficientes de variación para cada variable. La abundancia promedio nos indica la siguiente secuencia en orden de abundancia: Pb>Cu> Zn>Ni>Cr.

Tabla 2: Análisis descriptivo de las variables utilizadas.

Metal	Media	Desv. tip.	C.V.
Cu	502,20	188,01	0,3744
Ni	94,28	6,52	0,6913
Pb	951,51	244,84	0,2573
Cr	83,26	41,73	0,5011
Zn	499,80	86,75	0,1736

Los valores altos de los coeficientes de variación indican heterogeneidad en las variables (Tabla 2). Es necesario estudiar cuál o cuáles variables influyen más sobre la composición y que suelos son los más afectados.

Correlación de Pearson

La Tabla 3 representa la matriz de correlación con las cinco variables a partir de los datos originales estandarizados.

En dicha tabla se observan valores altos positivos entre las correlaciones de las variables lo cual es indicativo de dependencia directamente proporcional entre ellas.

Tabla 3: Matriz de correlaciones de Pearson

	Cu	Ni	Pb	Cr	Zn
Cu	1,0000	0,7986	0,5570	0,8286	0,5577
Ni	0,7986	1,0000	0,9018	0,9509	0,6605
Pb	0,5570	0,9018	1,0000	0,7681	0,6127
Cr	0,8286	0,9509	0,7681	1,0000	0,7287
Zn	0,5577	0,6605	0,6127	0,7287	1,0000

Análisis de componentes principales (ACP)

Al observar la Tabla 4 se nota que el primer componente sintetiza el 79,39% de la variabilidad de los datos, mientras que el primer componente más el segundo componente alcanza un 88,92 %.

Tabla 4: Valores propios y proporción de la variación explicada por los Componentes Principales (CP).

CP	Autovalor	Proporción Explicada	
		Absoluta	Acumulada
1	3,9699	0,7939	0,7939
2	0,4762	0,0952	0,8892
3	0,4406	0,0881	0,9773
4	0,1056	0,0211	0,9984
5	0,0079	0,0015	1,0000

Con estos dos componentes se obtiene un porcentaje de variabilidad suficiente para representar la variabilidad total de los datos.

Los coeficientes del primer vector propio señalados en la Tabla 5, indican que esta combinación lineal se aproxima al promedio entre todas las variables con ponderación relativa mayor para Ni y Cr, y un poco menor para las variables restantes.

La contribución de cada variable en el primer componente es directamente proporcional ya que todos los signos de los coeficientes son positivos.

En el segundo vector propio se observa poca contribución de las variables Ni, Cu y Cr, mientras que las variables Pb y Zn contribuyen significativamente.

Tabla 5: Vectores propios de la matriz de correlación

Variable \ Vectores Propios	1	2	3	4	5
Cu	0,4230	-0,6848	0,3012	0,5019	0,0979
Ni	0,4893	-0,0818	-0,2917	-0,1938	-0,7945
Pb	0,4351	0,3442	-0,6272	0,4085	0,3632
Cr	0,4846	-0,1383	0,0595	-0,7239	0,4674
Zn	0,3969	0,6220	0,6536	0,1401	-0,0937

Puede graficarse la correlación de cada variable original con los dos primeros componentes principales. En la Tabla 6 se presentan estos resultados y se han graficado en un par de ejes ortogonales (figura 2), que representan el primer y segundo componente principal.

Se concluye que las variables están bien representadas en las dos primeras componentes ya que todas se ubican cerca del círculo unitario.

Las proximidades entre los Puntos – Variables indican el grado de correlación que existe entre los metales. Existen dos grupos diferenciados significativamente, estos son Zn – Pb y Ni – Cr – Cu.

Tabla 6: Coeficientes de correlación entre los componentes principales y las variables originales

Variable	CP – 1	CP – 2
Cu	0,843	-0,473
Ni	0,975	-0,056
Pb	0,867	0,237
Cr	0,966	-0,095
Zn	0,791	0,434

En la Tabla 7 se presentan las puntuaciones en función de los componentes principales y en la figura 3 se representan con un punto cada uno de los suelos que forman la muestra original.

Tabla 7: Puntuación en función de los componentes principales.

Nº Muestra	CP-1	CP-2
1	1,785	0,805
2	2,050	0,218
3	0,998	-0,848
4	1,019	-0,757
5	2,308	0,363
6	-1,921	-0,274
7	-3,135	0,404
8	-2,718	0,100
9	-0,239	0,974
10	-0,147	-0,985

En el segundo vector propio se observa poca contribución de las variables Ni, Cu y Cr, mientras que las variables Pb y Zn contribuyen significativamente.

Puede graficarse la correlación de cada variable original con los dos primeros componentes principales. En la Tabla 6 se presentan estos resultados y se han graficado en un par de ejes ortogonales (figura 2), que representan el primer y segundo componente principal.

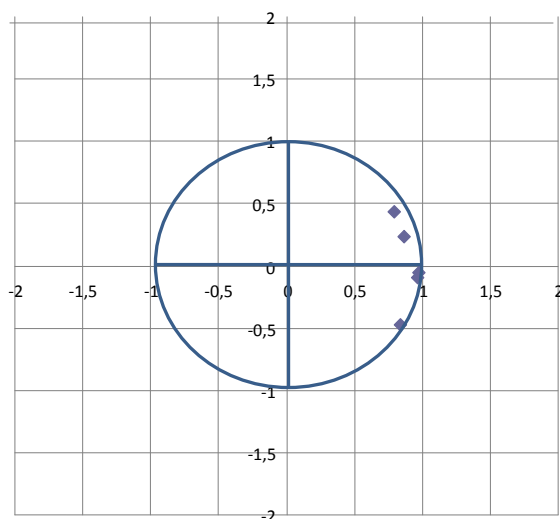


Fig. 2: Nube de Puntos-Variables.

Cada zona del plano definido por estos componentes principales sintetiza una problemática diferente, de manera que una vez conocida la ubicación de un suelo en el plano es posible sacar conclusiones acerca de su comportamiento respecto al de las variables químicas.

En la figura 3 se observa que las estaciones II y VIII están muy relacionadas con el primer componente, mientras que las estaciones IX y X están estrechamente vinculadas con el segundo componente.

Las proximidades entre los individuos se interpretan como una similitud en el comportamiento con respecto a las variables. Por ejemplo, las estaciones III y IV poseen el mismo comportamiento en la distribución de los metales pesados.

Pruebas de Friedman

Finalmente se aplicó la prueba no paramétrica de Friedman, la cual generó el valor crítico, la cual para la distribución χ^2 fue de 9,49 considerando 4 grados de libertad y un nivel de significancia de 5%. Resultó que el valor calculado fue de 38,00.

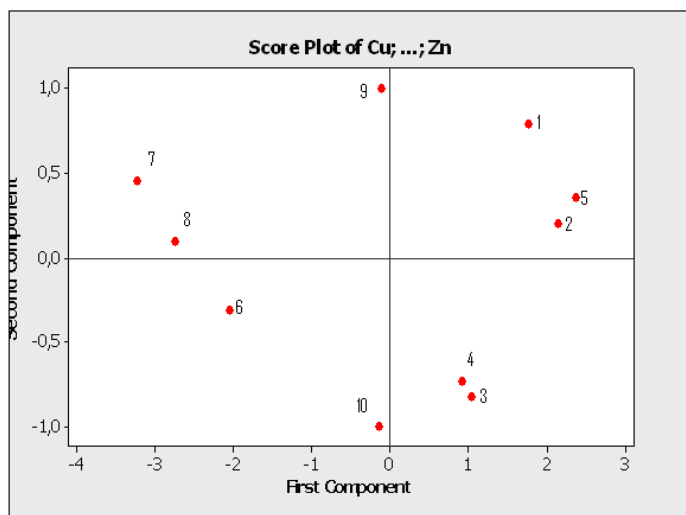


Fig. 3: Nube de Puntos-Individuos.

Las comparaciones múltiples de la prueba de Friedman para las muestras analizadas estableció que existen diferencias significativas en el comportamiento entre el Cu – Ni, Ni – Pb, Ni – Zn, y Cr – Pb. Se determinó que no existen diferencias significativas entre el comportamiento del Cu – Pb, Cu – Cr, Cr – Zn, Ni – Cr y Pb – Zn.

Conclusiones

Los niveles de plomo, cobre y zinc totales sobrepasaron en todas las estaciones los límites establecidos por la ley venezolana (Decreto 2635, 1998) y otras referencias (por ejemplo la ley holandesa). Indicando que el área estudiada no cumple con las condiciones ambientales requeridas para uso humano.

Las intensas perturbaciones humanas a lo largo del suelo adyacente a la Avenida Argimiro Gabaldón constituyen el factor determinante en la contaminación por Pb, Cu y Zn. Los niveles obtenidos de Ni y Cr, a pesar de no sobrepasar los límites referenciales, son motivo de preocupación debido a la tendencia a incrementarse en pocos años.

Las estaciones VI, VII y VIII son las zonas más problemáticas desde el punto de vista de la contaminación por metales pesados, consecuencia de las actividades antropogénicas severas en esos sectores.

Se consideró los dos primeros componentes principales que sintetizan en conjunto el 88,92 % de la variabilidad total de los datos, observándose una contribución

directamente proporcional para todas las variables y cercanas al promedio en el caso del primer vector propio, mientras que en el segundo vector propio la contribución de las variables Cu, Ni y Cr fue inversamente proporcional.

El análisis de varianza de dos vías de clasificación demostró que existen diferencias significativas en el comportamiento químico entre las variables Cu – Ni, Ni – Pb y Ni – Zn. La variable más resaltante desde el punto de vista químico fue el Plomo y la menos resaltante el Níquel.

Referencias

1. O Morton. Contenido de metales pesados en suelos superficiales de la Ciudad de Mexico. **TIP Rev. Esp. Cienc. Quim. Biol.**, **9 (1)**, 45-47(2006).
2. K Rivas. Calidad bacteriológica del agua del río Manzanares en el sector comprendido entre río Brito y el aliviadero el Peñón, estado Sucre, Venezuela. Trabajo de Pregrado. Universidad de Oriente, Departamento de Biología, Venezuela. Pp. 3-6 (2006).
3. M Seoáñez. Contaminación del suelo: Estudio, tratamiento y gestión. Ediciones Mundi-Prensa. Pp. 25-30 (1999).
4. F Zhang; X Yan, C Zeng, M Zhang, S Shrestha, L Prasad, T Yao. Influence of traffic activity on heavy metal concentrations of roadside farmland soil in mountainous area. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, **9**, 1715-1731 (2012).
5. F Han, A Banin, W Kingery, G Triplett, X Zhou, S Zheng, W Ding. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. **Adv. Environ. Res.**, **8(1)**, 113-120 (2003).
6. I Galuskova, L Boruvka, O Drabek. Urban soil contamination by potentially risk elements. **Soil & Water Res.**, **6(2)**, 55-60 (2011).
7. M Mostue, S Ortiz, C Rivas. Determinación del contenido de Pb, Cd, Zn y Cu en muestras de suelo de la zona de Caigüire de la ciudad de Cumana, estado Sucre. LII Convención Anual de AsoVAC. 24-29 de Noviembre, Barquisimeto, Lara. Pp. 243 (2002).
8. M Machado, N García, C García, L Acosta, A Córdova, M Linares, D Giraldoth, H Velásquez. Contaminación por metales (Pb, Zn, Ni y Cr) en aire, sedimentos viales y suelo en una zona de alto tráfico vehicular. **Rev. Int. Contam. Ambient.**, **24(4)**, 171-182 (2008).
9. D Peña. Análisis de datos multivariantes. Ediciones McGraw-Hill/ Interamericana de España, S.A.U. Pp. 133-168 (2002).
10. C Mulchi, C Adamu, C Bell. Residual heavy metal concentrations in sludge amended coastal plain soils. **Soil Sci. Plant Anal.**, **22**, 919-941 (1991).
11. J Alcalá, M Sosa, M Moreno, J Rodríguez, C Quintana, C Terrazas, O Rivero. Metales pesados en suelo urbano como

- un indicador de la calidad ambiental: Ciudad de Chihuahua, México. **Multequina**, **18**, 53-69 (2009).
12. NMHSPE Netherlands Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection. Department of soil protection. Intervention values and target values- soil quality standards (1994).
 13. B Lacalle, P Fernández, P González, A Romero. Diferencias en la biodisponibilidad de metales pesados entre suelos naturales y suelos contaminados. **Edafología**, **7(3)**, 251-265 (2000).
 14. Normas para el Control de la Recuperación de materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos. Gaceta Oficial Extraordinaria N° 5245 de la República de Venezuela. 3 de Agosto de 1998.
 15. R Burt, M Wilson, T Keck, B Dougherty, D Strom, J Lindahl. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. **Adv. Environ. Res.**, **8(1)**, 51-67 (2003).
 16. S Yun, B Choi, P Lee. Distribution of heavy metals (Cr, Cu, Zn, Pb, Cd, As) in roadside sediments, Seoul Metropolitan City, Korea. **Environmental Technology**, **21**, 989-1000 (2000).