

CONTAMINACIÓN POR METALES (Pb, Zn, Ni y Cr) EN AIRE, SEDIMENTOS VIALES Y SUELO EN UNA ZONA DE ALTO TRÁFICO VEHICULAR

Analí MACHADO¹, Neyma GARCÍA¹, César GARCÍA¹, Lorena ACOSTA¹, Alberto CÓRDOVA¹,
María LINARES¹, Debora GIRALDO¹ y Harvi VELÁSQUEZ²

¹ Centro de Investigaciones CEDEGAS, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526, Maracaibo 4001-A, Venezuela. Fax/Tel: +58-261-7598795. Correo electrónico: analimachado@yahoo.com, amachadop@luz.edu.ve

² Laboratorio de Química Ambiental, Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia

(Recibido octubre 2007, aceptado junio 2008)

Palabras clave: emisiones vehiculares, PM₁₀, metales sedimento vial, suelo

RESUMEN

Debido a la importancia del efecto sobre la salud de las partículas inhalables PM₁₀ y los metales asociados a ellas, se evaluaron los niveles de cuatro metales traza (Pb, Ni, Zn y Cr) generados por fuentes móviles de dichas partículas, en sedimentos viales y suelo en una zona de alta densidad vehicular. Las muestras fueron colectadas en los sitios considerados como de emisión y dispersión durante las épocas de sequía y de lluvia, empleando un muestreador de bajo volumen con filtros de fibra de cuarzo –para las muestras de PM₁₀– con una frecuencia de una muestra cada tres días para un total de 26; para los sedimentos viales y suelo fueron colectadas tres muestras con una frecuencia de 15 días para un período de medición de mes y medio en época seca. Todas las muestras fueron sometidas a un proceso de digestión y analizadas por espectrometría de absorción atómica. Las concentraciones de las PM₁₀ resultaron 2 veces más altas en la zona de emisión que en la zona de dispersión durante ambas épocas climatológicas, presentando una mejor correlación entre las zonas para época de sequía. Todos los metales analizados presentaron diferencias estadísticamente significativas entre las zonas de muestreo. Por otra parte, para el período global existen diferencias significativas entre las zonas y las épocas climatológicas tanto para PM₁₀ como para la totalidad de los metales. El Pb no excedió el estándar de calidad del aire establecido para Venezuela, pero su concentración promedio en la zona de emisión fue de 1.13 µg/m³, muy cercano al límite diario permitido en Venezuela y por la EPA; por su parte, tanto Pb como Ni sobrepasaron el límite permisible de la OMS en ambas zonas durante todo el período de muestreo. Para las muestras de sedimento y de suelo se encontraron concentraciones significativamente elevadas de Pb, Zn, Ni y Cr en comparación con la muestra testigo. Los niveles hallados de Pb y Zn están por encima de los límites permitidos por el decreto 2635 de la normativa venezolana y la EPA, clasificándose la zona como suelo con alta contaminación por metales pesados. Adicionalmente, el análisis estadístico demostró la adecuada selección de la zona de monitoreo, confirmando que la principal fuente de emisión de los contaminantes es el parque automotor.

Key words: vehicular emissions, PM₁₀, metals, street dust, soil

ABSTRACT

Due to the important health effects of inhalable particles (PM₁₀) and its associated metals, levels of four trace metals (Pb, Ni, Zn, Cr) generated by mobile sources with variable toxicity incorporated to PM₁₀ atmospheric samples in a high density traffic area were evaluated. Samples were collected at two different sites (being considered as emission and dispersion areas) during a dry-wet season period, using a low volume air sampler equipped with quartz fiber filters; after an acid extraction, samples were analyzed by atomic absorption spectrometry. PM₁₀ concentrations were two times higher in the emission area than in the dispersion area for both climatic regimens, but exhibited a better correlation between sites during the dry season. All the elements showed statistically significant differences between monitoring sites. On the other hand, when the total sampling period for PM₁₀ is compared for all the tested metals, significant differences between sites and between meteorological seasons can be appreciated. The Venezuelan air quality standard for Pb was not exceeded, but a mean concentration of 1.13 µg/m³—very close to Venezuelan and USEPA standard—was obtained at the emission site. Nevertheless, Pb and Ni reported levels for both locations were above the OMS allowed limit during the whole sampling period. Further, the statistical analysis demonstrated the selection of the monitoring areas was adequate, confirming that motor vehicles are the main emission source of these atmospheric pollutants.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire es causada por diferentes procesos antrópicos y naturales. Entre los contaminantes de mayor interés pueden citarse a las partículas, el dióxido de nitrógeno y el monóxido de carbono, constituyendo un problema ambiental resultante de las actividades del hombre o contaminación antrópica (ICLAM 2004). Asimismo, existe preocupación a nivel mundial con relación a la contaminación por transporte atmosférico de metales pesados a gran escala debido a su capacidad de asociación a masas de aire; por efectos de la recirculación de los vientos, dichos metales tienden a depositarse en áreas alejadas a su fuente de origen (Imperato *et al.* 2003).

La actividad industrial y el tráfico automotor cumplen un rol importante en la formación de partículas y participan directa e indirectamente en la formación de aerosoles secundarios; en consecuencia, la concentración de partículas en áreas urbanas es alta comparada con áreas no urbanas (Saskia 1998, Fernández *et al.* 2000).

A partir de estudios epidemiológicos llevados a cabo en las décadas de 1980 y 1990, se han obtenido datos que permiten afirmar que existe una correlación significativa entre la exposición al material particulado atmosférico y diversos efectos adversos sobre la salud (Kunzli *et al.* 1992, Bascon *et al.* 1996, Brunekreef *et al.* 1997). En estos estudios, los niveles

de material particulado han sido caracterizados de diferentes formas, incluyendo la concentración en masa total expresada como partículas suspendidas totales, PST (Schwartz *et al.* 1994, Dockery *et al.* 1996).

Al margen del tamaño de las partículas, los efectos en la salud del material particulado atmosférico dependen de su composición química. A pesar de que en la actualidad aún existe incertidumbre acerca de los efectos provocados por las diferentes especies químicas, la mayoría de los estudios apuntan que el mayor impacto en la salud viene causado por las partículas de carbono elemental (CE), compuestos orgánicos (CO), especialmente hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), sulfatos y nitratos, y determinados metales como As, Cd, Fe, Zn, Cr, Cu, Al, V, Ni y Pb (Wichmann 2000, WHO 2003).

Investigaciones realizadas por Wjst *et al.* (1993) y Weiland *et al.* (1994), establecieron una asociación entre el tráfico automotor y la disminución de la función pulmonar y un incremento en problemas respiratorios en niños, principalmente en ciudades que se encuentran en desarrollo.

El estado Zulia, específicamente la ciudad de Maracaibo, no escapa a esta realidad, puesto que ha presentado un crecimiento urbano drástico, asociado con múltiples actividades acompañadas de un elevado tráfico automotor y una mayor demanda de productos, lo cual contribuye en gran medida al incremento de metales pesados en el ambiente. Esta localidad urba-

na presenta un alto índice de mortalidad por cáncer pulmonar y enfermedades del sistema respiratorio, tales como bronquitis, asma, laringitis y neumonía, entre otras (Pirela 2001, ICLAM 2004).

El principal elemento presente en las emisiones vehiculares en Venezuela –hasta el año 2005– fue el Pb, debido a que hasta esa fecha fue utilizada la gasolina con plomo. Su uso ha sido restringido en Japón desde 1975 y desde 1995 en los Estados Unidos de América y otros países de Europa; en virtud de ello, las concentraciones de este elemento han decrecido drásticamente en zonas urbanas (Hung 1994). Para evaluar el nivel de contaminación generado por este metal a través del tiempo se realizó el estudio en sedimentos viales y suelo. El metal, una vez presente en suelo, puede ser poco móvil o acumularse en su superficie, siguiendo vías como quedar retenido, ser disuelto en la solución del suelo o ser fijado por adsorción, complejación o finalmente por precipitación.

El trabajo realizado por Fernández *et al.* (2000) concluye que los metales Pb, Cu, Ni, Cr, Cd y Fe, encontrados en las muestras de partículas suspendidas totales son atribuidos principalmente al tráfico vehicular, mientras que metales como Fe, Al, Pb, Cu y Cr aparecen en diferentes tipos de fuentes como suelo, tráfico vehicular e industrias. Por otra parte, Sternbeck *et al.* (2002) consideran que los metales derivados de los vehículos son principalmente Cu, Zn, Cd, Sb, Ba y Pb; sin embargo, la combustión es una fuente insignificante de Ba, Cu, Pb y Sb.

En esta investigación se evaluaron las concentraciones de algunos metales típicos (Pb, Zn, Ni y Cr) generados por este tipo de fuente móvil, presentes en el material particulado inhalable (PM₁₀), sedimentos viales y suelo en una zona específica de la ciudad de Maracaibo, caracterizada por la alta densidad vehicular.

PARTE EXPERIMENTAL

Ubicación de los sitios de muestreo

La selección de tres sitios de muestreo para la colección del material particulado inhalable (PM₁₀) se realizó tomando en cuenta lo establecido en la norma venezolana COVENIN (1995) y a lo acotado por Machado *et al.* (2003, 2007), para lo cual se consideraron diversos factores como: dirección del viento, desarrollo de zonificación predominante, actividades comercial e industrial, tráfico automotor y densidad demográfica.

A continuación se presentan algunos de los criterios utilizados para establecer las zonas de muestreo.

Zona de emisión: área con alta densidad vehicular y problemas de congestión en horas pico; posibilidad de que la zona esté incluida dentro de un plan de desarrollo de la ciudad, el cual contemple una solución a futuro del problema de masificación vehicular; la zona debe estar alejada de fuentes fijas, minimizando así interferencias sobre las emisiones de naturaleza móvil, objeto de la investigación. Conjuntamente, en esta investigación se realizó un inventario de emisiones en las zonas seleccionadas, se trabajó en el Censo 2001 realizado por el Instituto Municipal de Transporte Colectivo Urbano de Maracaibo (IMTCU-MA) para la evaluación del estado de las unidades que circulaban en las rutas que pasaban por dicha zona. Adicionalmente se realizaron mediciones en fuente de los contaminantes regulados por la gaceta oficial venezolana vigente decreto No. 2.673.

Zona de dispersión: localizada en área cercana a la que transitan las fuentes móviles (cercana al punto de emisión) y siguiendo la dirección preferencial de los vientos; el modelaje deberá simular el proceso de dispersión a escala media (entre 100 y 500 m).

Zona de referencia: área sin influencia notoria de emisiones vehiculares; por consiguiente exhibe una mínima densidad de emisiones de naturaleza móvil. Esta área está poco poblada y alejada de fuentes antrópicas tanto móviles como fijas (Machado *et al.* 2003).

Sobre la base de las ideas expuestas, en la **figura 1**, contentiva de un mapa del estado Zulia, se señala la ubicación general de las tres zonas de muestreo, abarcando dos municipios. Así, como resultado de dichas consideraciones, la zona de referencia se estableció en el municipio Mara para la evaluación de PM₁₀ (específicamente en el Planetario “Simón Bolívar”); para sedimentos y suelo, se eligió la estación Sinamaica, ubicada en el municipio Páez. Ambos puntos son considerados estaciones testigo y pertenecen a la Red de Monitoreo de Calidad del Aire (Red MECA), la cual es evaluada por el Instituto de Control y la Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM). El municipio Maracaibo albergó las zonas de emisión y dispersión con una distancia de separación de 200 m (específicamente en el sitio denominado “La Curva de Molina”).

Colección de las muestras

El muestreo de PM₁₀ se realizó durante dos períodos, abarcando tanto la época húmeda (noviembre 2004) como la época seca (enero-febrero 2005), colectándose en total 12 y 15 muestras, respectivamente. El tiempo de colección de las muestras fue de

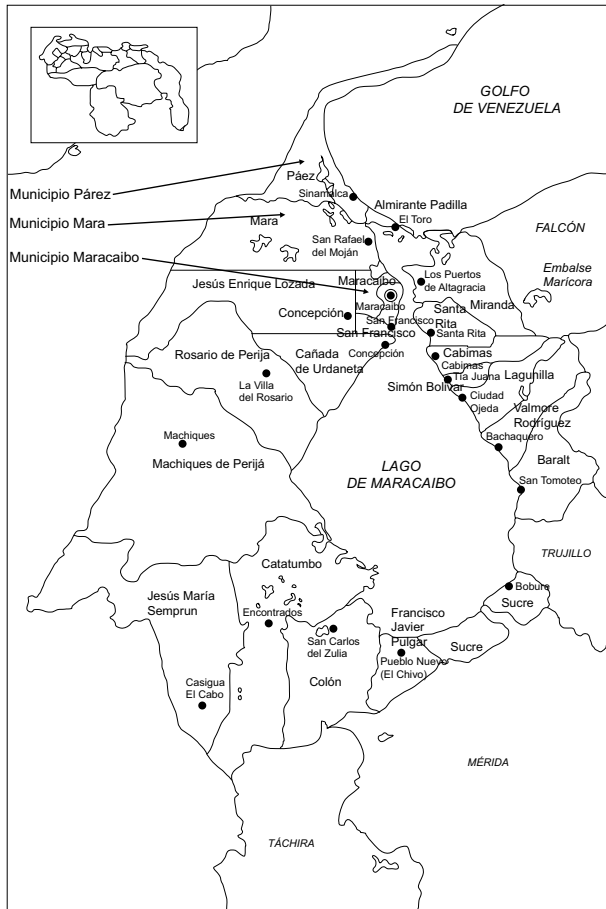


Fig. 1. Ubicación general de los sitios de muestreo dentro del estado Zulia

24 horas, con una velocidad de flujo de 16.7 L/min, con una frecuencia de una muestra cada tres días, de acuerdo con lo establecido en el decreto vigente 638, capítulo II, artículo 6, de la República Bolivariana de Venezuela (COVENIN 1995). Para la colección de las partículas se empleó un muestreador de bajo volumen con filtros de fibra de cuarzo de 47 mm de diámetro, realizando una ambientación por 24 horas, antes y después de ser llevados al sitio de muestreo, en una sala de condiciones controladas de temperatura y humedad (25 °C; < 50 %). Los equipos fueron colocados a una altura de 3 metros sobre el nivel del piso (por ser fuente móvil y debido al objetivo perseguido), a lo largo de la trayectoria de la misma (considerándose lineal), en la dirección preferencial del viento y cercana al área donde ocurre el mayor flujo vehicular, de acuerdo con lo recomendado por Martínez *et al.* (1997), la CFR 40 norteamericana, los criterios de EPA-OAQPS (1998) y el apéndice E de la AP-42 de EPA (2000). Para la zona de dispersión, el equipo fue colocado a la misma altura, siguiendo los

mismos criterios que para la de emisión, a una escala media y en la dirección preferencial del viento.

Las muestras de sedimento vial urbano y suelo se colectaron cerca de la avenida, con un calendario de muestreo que contempló la captación de tres muestras por cada punto, con frecuencia de 15 días, para un periodo de medición de mes y medio. Las muestras de sedimento fueron captadas a lo largo del borde de las aceras en ambos sentidos, reservándose entre 500 y 1000 g. Las muestras de suelo comprendieron tres submuestras a una profundidad de 30 cm y a 1 m de distancia de la vía de circulación del tráfico vehicular; las submuestras fueron mezcladas, preparando una muestra global por punto de muestreo. Ambos tipos de muestras fueron colectados con accesorios plásticos (cepillo y pala) y dispuestos en bolsas de propileno oscuras, debidamente identificadas.

Tratamiento de las muestras de sedimento y de suelo

Las muestras (suelo y sedimento) fueron tamizadas y secadas en una estufa a 60 °C durante 24 h. Las muestras sólidas secas fueron digeridas por triplicado, empleando el método de digestión ácida a presión atmosférica y calentamiento a temperaturas controladas entre 60 y 70 °C (Granadillo 2002, Nava 2004).

Análisis de las muestras

Después de colectadas las muestras de PM₁₀, del acondicionamiento de los filtros y determinada la concentración de partículas mediante el método gravimétrico, se realizó la digestión en medio ácido de los filtros. Para tal fin se colocaron en vasos de precipitado de vidrio de 150 mL, se adicionaron 10 mL de agua regia (64.6 mL HNO₃ + 182 mL HCl) (Lodge 1989) y 3 mL de HClO₄ (Sadiq *et al.* 1993), dejándose en contacto toda la noche. Al día siguiente, el contenido de cada vaso fue calentado a 60 °C por 3 horas aproximadamente, hasta casi sequedad; luego se adicionaron 20 mL de agua caliente para facilitar la filtración, y al enfriar el contenido fue filtrado. Finalmente, se enrasó a 50 mL usando agua desionizada y se guardó en envases de polipropileno para su posterior análisis (COVENIN 1987) en el equipo de espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (ETA-AAS, Perkin Elmer HGA-600).

Previo a la medición de las concentraciones de los metales en las muestras, se construyeron curvas de calibración, partiendo de patrones concentrados de 1000 mg/L de Pb, Zn, Ni y Cr (Fixanal, Merck), para posteriormente preparar las disoluciones de acuerdo con los requerimientos de cada uno de los metales. Se

aplicó el mismo tratamiento a tres blancos y la lectura obtenida de éstos fue restada de las lecturas de las muestras para obtener la concentración real.

La determinación analítica para las muestras de sedimentos y suelo de Cr, Ni y Pb se realizó utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica, es decir, horno de grafito Perkin Elmer HGA-600; no obstante para la determinación analítica de Zn se empleó la técnica espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) (equipo Perkin Elmer 3110). Se usaron factores de dilución de 10, 20 y 1000-X para las alícuotas digeridas en sedimento vial urbano y suelo.

Las condiciones de operación estándar para los elementos analizados por ETA-AAS fueron Slit 0.7, el combustible argón y una longitud de onda de 375.9 para Cr, 232.0 para Ni y 283.3 para Pb. Para el Zn se empleó FAAS con un Slit de 0.7, combustible aire-acetileno, con una longitud de onda de 213.9.

Para el análisis estadístico se aplicaron varios criterios, tales como la prueba de rechazo de Chauvenet (García 1999), pruebas de medias normales, con varianza y medias desconocidas t-Student, coeficiente de correlación lineal (Montgomery 1991, Miller *et al.* 1993, Berthouex *et al.* 2002), distribución de frecuencias acumuladas log-normal y análisis de asociación lineal simple a través de datos bivariantes con un intervalo de confianza del 95 % (SAS 1990).

Estandarización del método analítico

Para la validación del método y el tratamiento de las muestras se realizaron curvas de calibración estándar con la finalidad de estudiar interferencias no espectrales y comprobar la exactitud del método. Los patrones que se emplearon para realizar las curvas de calibración se prepararon a partir de la solución intermedia de los analitos (ca. 100 mg/L), que a su vez emplearon la solución concentrada (ca. de 1000 mg/L). Los patrones de la curva se prepararon diariamente por diluciones directas del concentrado con agua desionizada grado I, establecido por la American Society for Testing and Materials (ASTM), en ácido nítrico 0.01 M y almacenados en envases de polietileno lineal (Nalgene, EUA), al igual que los digeridos ácidos de sedimento vial y suelo, para posteriormente realizar la determinación analítica de los metales (Granadillo 2002).

Cada muestra fue preparada y analizada por triplicado, registrándose una adsorbencia por pentuplicado. Se utilizaron factores de dilución de 10, 20, y 1000-X para las alícuotas digeridas en sedimento vial urbano y suelo.

Para el estudio de exactitud fueron aplicadas dos técnicas: el estudio de recuperación y se empleó material de referencia estándar de partículas emitidas en gases de escape vehicular, de sedimento del Río Búfalo y de laguna, de donde se obtuvieron errores relativos de 0.5 a 2.3 %. En el estudio de precisión se encontraron desviaciones estándar relativas (%DER) de 1.37 % Pb, 0.47 % Zn, 2.29 % Cr y 0.45 % Ni.

Los límites de detección para los metales analizados para las muestras de PM₁₀ fueron: 2.01 µg/L para Pb, 0.41 µg/L para Zn, 1.83 µg/L para Ni y 2.18 µg/L para Cr; mientras que para las muestras en sedimentos viales y suelo fueron 4.30 µg/L (214.9 mg/kg) para Pb, 0.1 mg/L (4.99 mg/kg) para Zn, 2.16 µg/L (0.11 mg/kg) para Ni y 0.80 µg/L (0.04 mg/kg) para Cr.

Los límites de cuantificación para los metales en las muestras de PM₁₀ fueron 41.85 µg/L para Pb, 0.74 µg/L para Zn, 15.45 µg/L para Ni y 9.66 µg/L para Cr; mientras que las muestras de sedimentos viales y suelo presentaron los siguientes límites: 26.70 µg/L (1.34 µg/g) para Pb, 0.54 µg/L (0.03 µg/g) para Zn, 7.41 µg/L (0.37 µg/g) para Ni y 1.24 µg/L (0.06 µg/g) para Cr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Condiciones meteorológicas durante el período de muestreo

En el **cuadro I** se presentan los datos meteorológicos recopilados durante las épocas de medición en dos sitios de muestreo. Para la determinación de las condiciones meteorológicas se emplearon estaciones de monitoreo atmosférico móviles Omega Tech Co. con módulos de control WMS-14 y con computador portátil Dell para la adquisición de los datos. Puede observarse que, en ambas épocas climatológicas, la humedad excede el 70 %. La humedad en la atmósfera origina un problema de dispersión de la luz, reduciendo la visibilidad. Asimismo, cuando la humedad relativa excede el 70 %, muchos tipos de partículas presentan un cambio de fase y se convierten en gotas de niebla, lo cual también disminuye la visibilidad (ICLAM 2004) y favorece la aparición de contaminantes secundarios peligrosos, tales como las sustancias responsables de la lluvia ácida.

La dirección y la velocidad del viento jugaron un papel importante en el proceso de dispersión de los contaminantes. La dirección del viento (ENE, E y SE) exhibió una tendencia preferencial hacia los sitios de muestreo, evidenciando la correcta selección de las zonas estudiadas. Por otra parte, no existen variaciones significativas de la temperatura y la humedad

CUADRO I. ALGUNOS PARÁMETROS METEOROLÓGICOS EN EL PERÍODO DE MUESTREO

Período	Velocidad (m/s)	Dirección	Temperatura (°C)	% Humedad
Nov.-Dic. (2004)	3.24 ± 2.32	113.70° ± 13.07°	29.74 ± 1.49	89.60 ± 4.26
Enc. -Feb. (2005)	1.54 ± 0.52	88.48° ± 10.96°	28.25 ± 0.46	91.36 ± 8.70

durante los dos períodos de muestreo, mientras que en la velocidad sí se observan diferencias significativas ($p < 0.05$), con registros de hasta el doble durante el período de lluvia.

Niveles de las partículas inhalables PM_{10}

Los niveles de PM_{10} obtenidos durante las dos épocas climatológicas, tanto en la zona de emisión como en la zona de dispersión para el período total, se muestran en el **cuadro II**. Como era de esperarse, durante la totalidad del monitoreo las concentraciones en la zona de emisión resultaron mayores, entre 50 % (época de lluvia) y 90 % (época de sequía), con respecto a las de la zona de dispersión, apreciándose diferencias significativas ($p < 0.05$) entre ellas, y confirmando la apropiada selección de los sitios de acuerdo con el propósito perseguido.

Al mismo tiempo, el análisis de cada localización revela que ambos sitios exhiben un comportamiento homogéneo (niveles de concentración similares), independientemente del periodo de toma de muestras involucrado; ello evidencia que durante todo el año dominan patrones uniformes tanto de emisión como de dispersión. Las concentraciones más altas se observan en la zona de emisión en la época de sequía, representando casi el doble (1.8 veces) de las reportadas en la zona de dispersión. La inexistencia en la zona de otra fuente primaria antrópica de partículas que podrían considerarse de importancia, conjuntamente con la diferencia significativa en los niveles atmosféricos encontrados entre las zonas ($p < 0.05$), permite evidenciar la fuerte influencia del parque automotor en esta zona de la ciudad. Sin embargo, el estudio estadístico reveló que la concentración de PM_{10} no presentó variación estacional significativa. De lo anterior pudiera inferirse que, en la zona oeste de la ciudad, las emisiones del parque automotor tienen mayor predominio que el lavado

atmosférico. Es de notar que este comportamiento también fue encontrado en la zona norte, mas no en la zona sur de la ciudad; en investigación anterior (Velásquez *et al.* 2006), esto puede explicarse por la diferencia de eventos de lluvia en las distintas zonas de la ciudad.

Igualmente, en el **cuadro II** se observa la semejanza entre los niveles de concentración de las zonas de dispersión y de referencia (zona poco poblada y alejada de fuentes antrópicas de contaminación), ratificando la ocurrencia del proceso de dispersión y nuevamente la correcta selección de las zonas de muestreo. La zona de referencia se encuentra ubicada en una región del país que puede recibir partículas provenientes de fuentes situadas a gran distancia, como las de la península de Paraguaná.

Contenido metálico de las partículas inhalables PM_{10} , sedimentos viales y suelo

Contenido metálico en PM_{10}

Las concentraciones promedio de todos los metales en PM_{10} de las zonas bajo estudio, son presentadas en el **cuadro III**, evidenciándose que el Pb, como era de esperarse, es el principal marcador de las emisiones vehiculares. El Pb amerita ser estudiado con detenimiento, pues se detecta principalmente en partículas atmosféricas finas por estar asociado con procesos donde se presentan temperaturas muy elevadas y por los efectos adversos conocidos (Sánchez 2000).

Para el lapso total de muestreo, las mayores concentraciones se observan en la zona de emisión para todos los metales, exhibiendo diferencias significativas con 95 % de confiabilidad y siguiendo la dirección preferencial de los vientos, tal como fue ratificado por las mediciones meteorológicas realizadas en los sitios. Se evidencia que los contaminantes

CUADRO II. PROMEDIO DE PM_{10} EN ZONAS DE EMISIÓN Y DISPERSIÓN DURANTE AMBAS ÉPOCAS DE MUESTREO

Elemento	Lluvia ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Sequía ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Período total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Referencia ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
	Emisión	Dispersión	Emisión	Dispersión	Emisión	Dispersión	
PM_{10}	82.27 ± 14.40	53.48 ± 14.25	84.27 ± 24.81	44.68 ± 26.48	83.27 ± 19.43	46.87 ± 18.67	40.00 ± 7.32
N	12	12	14	14	26	26	12

CUADRO III. CONCENTRACIONES PROMEDIO DE TODOS LOS METALES EN PM₁₀, EN LAS ZONAS BAJO ESTUDIO

Elemento	Concentración mínima µg/m ³ (µg/L)	Lluvia (µg/m ³)		Sequía (µg/m ³)		Período total (µg/m ³)		Referencia (El Planetario) (µg/m ³)
		Emisión	Dispersión	Emisión	Dispersión	Emisión	Dispersión	
Pb	0.41 (208.36)	1.18 ± 0.41	0.58 ± 0.15	1.07 ± 0.04	0.74 ± 0.025	1.13 ± 0.39	0.66 ± 0.22	0.15 ± 0.01
Ni	0.035 (17.79)	0.05 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.10 ± 0.03	0.06 ± 0.01	0.08 ± 0.03	0.05 ± 0.01	0.01 ± 0.00
Zn	0.03 (15.25)	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.07 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.04 ± 0.01	3.00 ± 0.23
Cr	0.02 (10.16)	0.05 ± 0.04	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.03 ± 0.01	-

de esta zona son dispersados en dirección a la zona seleccionada como de dispersión. Debe recordarse que la zona de dispersión fue fijada bajo el criterio de media escala (100-500 m), a una distancia de 200 m desde el foco emisor. Los elementos que presentan las diferencias más pronunciadas entre las zonas bajo estudio son Pb y Ni en comparación con Zn.

Los resultados obtenidos en las tres zonas, tanto para PM₁₀ como para todos los metales a excepción de Zn, muestran que la zona de referencia exhibe concentraciones muy por debajo de las encontradas en las zonas de emisión y dispersión. Esto evidencia, en el caso del Zn, la inexistencia en la zona de referencia de otra fuente primaria antrópica de partículas que pudiera considerarse de importancia, conjuntamente con la diferencia significativa ($p < 0.05$), en los niveles atmosféricos encontrados entre ellas. Por otra parte, para el resto de los metales se comprobó la fuerte influencia del parque automotor en esta zona en la ciudad. Ahora bien, la mayor concentración de Zn en la zona de referencia para PM₁₀ resulta interesante, pues la concentración de fondo es 60 y 85.7 veces más alta que lo reportado para la zona de emisión y dispersión, respectivamente. Esto puede deberse a la existencia de otro tipo de fuente emisora de este metal, cuya dispersión hacia esta zona es influenciada por la dirección del viento, ya que al encontrarse en partículas pequeñas pueden viajar largas distancias. Adicionalmente, debido a la ubicación de la zona de referencia, puede darse el fenómeno de resuspensión.

En la investigación realizada por Gerdol *et al.* (1999) se determinaron concentraciones de Ni, mayores en zonas residenciales y céntricas en comparación con zonas industriales, por lo que concluyen que se ha establecido la relación entre el parque automotor y Ni. De acuerdo con lo reportado por el ICLAM (1998), las concentraciones de Ni pueden deberse al tipo de combustible y a la composición de los escapes de los vehículos, en especial los de transporte público que emplean combustible diesel. Debe considerarse que

la zona de emisión seleccionada se caracteriza por el tránsito continuo del transporte público, debido a que esta localidad es un punto de enlace de diversas líneas de transporte.

Adicionalmente, Zn y Cr están principalmente relacionados con emisiones en condiciones de altas temperaturas en actividades antrópicas (industria y transporte) y biogénicas (Morales 1995). El zinc es un elemento encontrado frecuentemente en partículas finas debido a que la proporción concentración-frecuencia (C/F) > 1. Estos metales pueden considerarse típicos en las emisiones vehiculares, por ser el resultado de un proceso de combustión a altas temperaturas, el cual está relacionado principalmente con partículas finas. Hung *et al.* (1994) reportaron que los aceites de motor son una fuente importante de Cr; Largerwerff (1970) y Friedlander (1993) encontraron que los niveles de Zn también están estrechamente relacionados con el empleo y el desgaste de los cauchos y frenos de los vehículos.

Las emisiones de metales relacionadas con el tráfico se aprecian tanto en las fracciones finas como en las gruesas (emisiones de motores, resuspensión de partículas sedimentadas, abrasión de frenos y ruedas). Debido a ello, en la zona de emisión para las dos épocas climatológicas existen niveles mayores tanto para PM₁₀ como para la mayoría de los metales estudiados.

Contenido metálico en sedimentos viales y suelo

En el **cuadro IV** se presentan las concentraciones de los metales Zn, Cr, Ni y Pb en muestras de sedimento vial y suelo para cada uno de los sitios de muestreo, así como para la zona de referencia.

Las concentraciones de los metales evaluados presentaron un orden decreciente de contenido metálico Pb > Zn > Ni > Cr tanto en muestras de sedimento como en las de suelo; el mismo comportamiento en general es observado en Sinamaica (muestra testigo) aunque para concentraciones más bajas.

En cuanto a Pb y Zn, se obtuvieron concentracio-

CUADRO IV. CONCENTRACIONES PROMEDIO DE METALES EN LA AVENIDA LA LIMPIA Y EN LA ZONA TESTIGO

Avenidas	Tipo de muestra	Zn	Metales, mg/kg		
			Cr	Ni	Pb
Avenida La Limpia (sector La Curva de Molina)	Sedimento	254.75 ± 0.55	1.00 ± 0.11	6.92 ± 0.21	960.11 ± 0.36
	Suelo	83.33 ± 0.55	0.75 ± 0.03	5.46 ± 0.13	2177.920 ± 0.85
Sinamaica	Sedimento	39.31 ± 0.98	0.16 ± 0.12	2.41 ± 0.04	340.43 ± 0.25
	Suelo	47.01 ± 0.08	0.35 ± 0.03	1.31 ± 0.38	341.10 ± 0.21

nes significativamente elevadas en todas las muestras, en comparación con la muestra testigo ($p < 0.05$). Esta tendencia confirma que las zonas evaluadas están siendo impactadas por emisiones de partículas contentivas de Pb y Zn asociadas al alto tráfico vehicular, incluyendo tanto el proceso de combustión como el desgaste de los neumáticos. Por su parte, el Ni sobrepasa significativamente ($p < 0.05$) el valor de la zona de referencia aproximadamente entre 3 y 5 veces para muestras de sedimentos y suelo, respectivamente. Las concentraciones de Ni en la zona, como se mencionó anteriormente, pudieran estar asociadas al uso de combustibles fósiles en vehículos automotores, entre otros, ya que de acuerdo al estudio de Márquez *et al.* (1988) los petróleos venezolanos, principalmente los del estado Zulia, presentan concentraciones de Ni mayores a 600 ppm.

Las altas concentraciones de Pb en suelo (superiores a las del sedimento), pueden atribuirse a la acumulación progresiva del metal a través del tiempo, ya que hasta el año 2000 todos los vehículos que circulaban en el país utilizaban gasolina con plomo, y no es sino hasta el mes de septiembre de 2004 cuando desaparece este combustible. Es decir, tanto el transporte público como el privado en su mayoría continuaron empleando gasolina con plomo hasta 2004.

Por otro lado, las concentraciones de Pb en suelo también están sujetas a la dinámica de los metales, ya que una vez presente en suelo son poco móviles y tienden a acumularse en la parte superficial. El metal, entonces, puede seguir diferentes vías, como quedar retenido en el suelo, ya sea disuelto en la solución del suelo o bien fijado por procesos de adsorción, complejación y precipitación; ser adsorbido por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas, pasar a la atmósfera por volatilización o finalmente movilizarse a los diferentes cuerpos de agua (Baran 1995).

Igualmente, los metales Cr y Ni se encuentran por encima de lo reportado en la zona testigo, alcanzando en general magnitudes que van de 1.6 a 14 veces en

sedimento para Cr y para Ni entre 3 y 4 veces en muestras de sedimento y de 2 a 5 veces en suelo. Esto puede deberse a la presencia de numerosas actividades antrópicas generadoras de estos metales, como talleres de latonería y pintura, mecánicos y fabricación de baterías entre otras. Los valores de Ni pueden estar asociados al uso de combustibles fósiles en vehículos automotores, plantas termoeléctricas y motores diesel (Pirela 2001).

Los niveles obtenidos de Pb, Zn, Ni y Cr en suelo urbano por otros investigadores, en países como Italia y Turquía, se presentan en el **cuadro V**. Los valores reportados de Pb en este estudio se encuentran muy por encima de los observados en dicho cuadro, a diferencia de las concentraciones de Zn y Ni.

CUADRO V. PROMEDIO DE NIVELES METÁLICOS REPORTADOS POR INVESTIGADORES EN SUELO URBANO

Fuente		Metales, mg/kg		
		Zn	Ni	Pb
Imperato <i>et al.</i> (2003)	Suelo	180	---	184
Yukselen (2002)	Suelo	758	---	394.4
Narin y Soylak (1999)	Suelo	---	51.8	---

Estudios realizados por Imperato *et al.* (2003) reportan niveles de Cr, en superficie de suelos urbanos, entre 1.7-7.3 mg/kg; como se puede observar, la totalidad de las concentraciones de Cr obtenidas en este estudio resultaron significativamente inferiores. Para Ni, al comparar las concentraciones reportadas por Narin y Soylak (1999) de 51.8 mg/kg en suelos de avenidas de alta circulación automotor en Turquía, se puede notar que las concentraciones de Ni obtenidas en la zona bajo estudio son considerablemente bajas. En este caso, a lo largo de las avenidas estudiadas

no existe contaminación ambiental por este metal en muestras de sedimento y suelo.

Calidad del aire por partículas PM₁₀

En cuanto a calidad del aire por partículas PM₁₀, sólo se tiene referencia de límites permitidos para PM₁₀, Pb y Ni asociado a esas partículas, establecidos por diversos organismos y países, los cuales son presentados en el **cuadro VI**.

CUADRO VI. CONCENTRACIONES PERMITIDAS PARA PM₁₀ Y METALES ASOCIADOS

Contaminante	Estándar primario (µg/m ³)	Tiempo promedio	Organismo regulador
PM ₁₀	50	Anual	EPA
	150	Diario	
	Ningún nivel	-	WHO
	40	Anual	Com. Europea (1999/30/CE)
Pb	50	Diario	Venezuela USEPA WHO Croacia (IPCC 2001) Com. Europea (1999/30/CE)
	1.5	Diario	
	1.5	Diario	
	0.5	Anual	
	1.0	Anual	
Ni	0.02	Anual	WHO (Querol <i>et al.</i> 1999)
	20 (ng/m ³)	Anual	Com. Europea (2004/107/CE)
Cd	0.04	Anual	Bolivia
	0.01	Anual	USEPA
	0.005	Anual	WHO (Querol <i>et al.</i> 1999)
	5 (ng/m ³)	Anual	Com. Europea (2004/107/CE)

Primeramente, sobre una base comparada con el estándar primario anual estadounidense de 50 µg/m³ (EPA 1996), la estación ubicada en la zona de emisión superó ampliamente dicha norma, concebida como nivel máximo admisible de PM₁₀ para proteger la salud pública con un margen de seguridad. Igualmente, las concentraciones obtenidas en la zona de dispersión presentan un promedio anual cercano (aunque inferior) al establecido por la EPA. En Europa, la directriz de calidad de aire 1999/30/CE fija el valor límite anual de PM₁₀ en 40 µg/m³. Cabe destacar que no existe un nivel seguro para este tipo de contaminante, debido a que pueden afectar la salud de todas las personas, en especial los niños (WHO 2003).

Al analizar los valores obtenidos es evidente que los niveles de PM₁₀ no sobrepasan las regulaciones diarias.

Los niveles de Pb y de Ni exceden el estándar establecido por la OMS, apreciándose que este grupo de metales representa un peligro potencial a la salud, en especial la de los niños. Esta investigación puede ser de gran utilidad para que los organismos en Venezuela consideren la necesidad de establecer normas para Ni y para Pb en PM₁₀. El Pb también excede el estándar de Croacia, lo que evidencia nuevamente la influencia de las fuentes móviles en esta zona.

Límites permitidos para muestras de sedimento y suelo

En el **cuadro VII** se aprecia que los valores encontrados de Pb y Zn en sedimento y suelo sobrepasan los límites establecidos en las normativas ambientales, por lo que se considera como zona de alta contaminación por Pb y Zn.

De acuerdo con la clasificación de la EPA para Pb y Zn (Yu-Pin 2002), los suelos estudiados corresponden a la clase 5, es decir, suelo con alta contaminación por metales pesados, por lo que requieren de un intensivo monitoreo y de una considerable acción de remediación. Los niveles de Ni y Cr se encuentran por debajo de lo estipulado en dichas normativas, lo que permite puntualizar la existencia de bajas concentraciones de este metal, favoreciendo la calidad de vida de la población.

CUADRO VII. LÍMITES PERMITIDOS DE METALES EN SUELOS URBANOS PARA Pb, Zn, Ni y Cr

Normativas	Metales (mg/kg)			
	Pb	Zn	Ni	Cr
Gaceta oficial venezolana vigente, Decreto 2.635 (1998)	150	300	---	300
Regulación y control de contaminación de suelo de Turquía (TSPCR) (Yukselen 2002)	150	50	100	250
EPA (Yu-Pin <i>et al.</i> 2002)	1-15	11-25	2-10	0.10-10
Ministerio de ambiente italiano (suelo urbano) (Imperato <i>et al.</i> 2003)	100	150	---	---

Finalmente, los metales Ni, Zn y Pb merecen una atención especial, ya que su presencia ha sido detectada principalmente en partículas inhalables finas con dp < 1 µm, asociadas con procesos a temperaturas elevadas; entre éstos se encuentran los relacionados

con el transporte vehicular, tales como quema de combustibles fósiles, desgaste de neumáticos y motores (Pirela 2001).

Origen de las especies

En virtud de que los niveles reportados de partículas inhalables PM_{10} y de su contenido metálico pueden ser de diversa índole, se aplicaron varios criterios con el fin de determinar las principales contribuciones a los niveles reportados por parte de las fuentes más relevantes.

Para establecer la existencia de una o varias fuentes emisoras de las partículas inhalables PM_{10} en el presente estudio, se empleó la distribución de frecuencias para las concentraciones con base anual (las dos épocas climatológicas), con una confiabilidad estadística del 95 % ($p < 0.05$). El comportamiento de la población muestral de las zonas bajo estudio exhibe una distribución de frecuencia ajustada al modelo log-normal y se aprecia una sola línea recta con r de 0.9967 para la zona de emisión y de 0.9987 para la de dispersión. Lo anterior permite predecir, debido a las condiciones escogidas para la realización de esta investigación, la existencia de una fuente principal de emisión de las partículas inhalables PM_{10} y que éstas provienen de los vehículos automotores.

Se realizó un análisis de la asociación lineal simple a través de datos bivariantes, para descubrir el grado de relación entre cada par de variables, con un intervalo de confianza de 95 %. Se determinaron correlaciones significantes en ambas épocas climatológicas en la zona de emisión para cada una de las especies metálicas entre Pb-Ni ($r = 0.58$), Pb-Cr ($r = 0.54$), Ni-Zn ($r = 0.67$), Cr-Ni ($r = 0.65$), y relaciones muy significativas para Pb-Zn ($r = 0.88$) y Zn-Cr ($r = 0.71$).

Al mismo tiempo se obtuvieron las correlaciones para ambas épocas climatológicas, entre las zonas de emisión y dispersión, tanto para PM_{10} como para cada metal, presentando correlaciones muy significativas Cr ($r = 0.71$) y Pb ($r = 0.89$). En virtud de estos resultados, se puede comprender que este grupo de metales presenta una mejor dispersión, sobre todo durante el período de muestreo seco. El resto de los elementos presentan correlaciones por debajo de 0.5; de acuerdo con la prueba de significancia t-Student, no se pueden considerar correlaciones estadísticamente significativas para $n = 12$ y $n = 15$.

Los resultados obtenidos en el análisis de correlación y de la distribución de frecuencia, en las partículas PM_{10} , indican: una procedencia común, que indudablemente la contribución de las fuentes de naturaleza antrópica supera a las de tipo natural, y que

la misma está representada principalmente por fuentes móviles, específicamente vehículos automotores, donde los procesos de combustión se llevan a cabo a altas temperaturas y posteriormente se condensan y por ello la presencia de un alto contenido metálico en la fracción fina.

CONCLUSIONES

Los niveles de PM_{10} y Pb reportados en este estudio en la zona de emisión superaron ampliamente el estándar anual estadounidense de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y el estándar anual Europeo de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, concebidos como nivel máximo admisible de PM_{10} para proteger la salud pública con un buen margen de seguridad. Los niveles reportados de Pb no exceden los límites establecidos por la USEPA; sin embargo, existen niveles cercanos al límite. En el caso de Ni y Pb, se observa riesgo potencial para la salud debido a que su valor promedio sobrepasa el estándar establecido por la Organización Mundial de la Salud.

Todos los metales evaluados en las partículas inhalables PM_{10} (Ni, Pb, Cr, Zn), determinados en la Curva de Molina, son emitidos a la atmósfera principalmente por el parque automotor.

Se observó una buena dispersión atmosférica de contaminantes, principalmente Pb y Cr; es decir, los contaminantes son aerotransportados, observándose mayores concentraciones en la zona de emisión que en la de dispersión.

Las asociaciones entre metales encontradas indican que la correlación es verdadera y que cuando dos elementos son primordialmente emitidos por una misma fuente, sus concentraciones estarán muy correlacionadas, con una confiabilidad del 95 %.

Los niveles de Zn y Pb reportados en suelo en este estudio exceden los límites establecidos por la Gaceta Nacional del Manejo y Disposición de Desechos Peligrosos y por la normativa del Ministerio de Ambiente de Italia. De acuerdo con lo establecido por la EPA, las concentraciones promedio de Pb y Zn se encuentran dentro de la clasificación de suelos moderadamente contaminados, en tanto que los valores obtenidos de Ni y Cr están por debajo de los valores permitidos. Esto hace posible concluir que las zonas estudiadas de la ciudad están muy contaminadas por Pb y Zn.

Las altas concentraciones de Pb y Zn en sedimentos y suelo en las zonas bajo estudio, pueden estar asociadas al uso de combustibles fósiles en vehículos automotores y al desgaste de neumáticos.

Las concentraciones elevadas de Pb en suelo se

atribuyen a la acumulación progresiva del metal a través del tiempo, ya que la gasolina con tetraetilo de Pb fue utilizada por todos los vehículos que circulaban en el país hasta el año 2004. No obstante, el metal una vez presente en el suelo puede ser poco móvil o acumularse en la superficie del mismo, siguiendo vías como quedar retenido, ser disuelto en la solución del suelo o ser fijado por adsorción, complejación o finalmente por precipitación.

Los niveles metálicos en la zona testigo se mostraron muy por debajo a los reportados en la ciudad, lo cual permite catalogar a Sinamaica como una zona limpia y que constituye una buena estación blanco para estudios de concentraciones metálicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) de Venezuela a través del Proyecto S1-2001001064, al personal que labora en el Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA) de la Facultad de Ingeniería y al Laboratorio de Química Ambiental II de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia.

REFERENCIAS

- Baran E. (1995). *Química Bioinorgánica*. McGrawHill, Madrid. pp. 231-234.
- Barratt R.S. (1980). Cadmium in urban atmospheres. *Sci. Tot. Env.* 72, 211-215.
- Bascom R., Bromberg A., Costa A., Devlin R., Dockery W., Frampton W., Lambert W., Samet M., Speizer E. y Utell M. (1996). Health effects of outdoor air pollution. *Am. J. Res. Cri. Car. Med.* 153, 3-50.
- Berthouex P.M. y Brown L.C. (2002). *Statistic for Environmental Engineers*. Lewis Publishers. CRC Press LLC, Florida, 463 p.
- Brunekreef B., Janssen A., Harssema H., Knape M. y Vliet V. (1997). Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epid.* 8, 8.
- Chou Ya-Lun (1972). *Análisis estadístico*. 1a ed. Nueva Editorial Interamericana, México.
- COVENIN (1987). Partículas suspendidas en la atmósfera. Determinación de plomo por espectrofotometría de absorción atómica. Método de referencia. N° 2465-87. Comité Venezolano de Normas Industriales.
- COVENIN (1995). Control de la contaminación. Caracas-Venezuela. N° 4899. Decreto 638 Comité Venezolano de Normas Industriales.
- Dockery D. y Pope A. (1996). Epidemiology of acute health effects: Summary of time-series studied. En *Particles in our air: concentration and health effects* (J.D. Spengler y R. Wilson Eds.) Harvard University Press.
- EPA (1996). Air quality criteria for particulate matter. United States Environmental Protection Agency.
- EPA (1998). Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems. Volume II:Part 1. Ambient Air Quality Monitoring Program Quality System Development. Office of Air Quality Planning and Standards. EPA-454/R-98-004.
- Fernández A., Ternero M., Barragán F. y Jiménez J. (2000). An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere - Global Change Science* 2, 123-136.
- Friedlander S. (1993). Chemical element balances and identification of air pollution sources. *Env. Sci. Tech.* 7, 235-240.
- Gaceta Oficial Venezolana (1995). Normas sobre la Calidad del Aire y Control de la Contaminación Atmosférica. Decreto N° 638. 26 de Abril de 1995. Extraordinario N° 4.899. 8 p.
- Gaceta Oficial Venezolana (1995). Normas sobre Emisiones de Fuentes Móviles. Decreto N° 2.673. 19 de Agosto de 1995. Extraordinario N° 36.532.
- Gaceta Oficial Venezolana (1998). Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los desechos Peligrosos. Decreto N° 2.635. 22 de Julio de 1998. Extraordinario N° 5.245. 31p.
- García N. (1999). Criterios a considerar en la planificación de una red de monitoreo atmosférico. Escuela de Ingeniería Química. Maracaibo.
- Gerdol R., Bragazza L., Marchesini R., Medici A., Perdini P., Benedetti S., Bovolenta A. y Coppi S. (1999). Use of moss (*Tortula muralis* Hedw.) for monitoring organic and inorganic air pollution in urban and rural sites in Northern Italy. *Atmos. Environ.* 36, 4069-4075.
- Granadillo V. (2002). Niveles de plomo total sedimentado en cuatro vías de alta circulación automotor de la ciudad de Maracaibo determinado espectrométricamente. Trabajo de Ascenso. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela.
- Hung X., Olmez I., Aras N. y Gordon G. (1994). Emissions of trace elements from motor vehicles potential marker elements and sources composition profile. *Atmos. Environ.* 28, 1385-1391.
- ICLAM (2004). Evaluación de la calidad del aire en los municipios Maracaibo, San Francisco y Paéz. Niveles y Tendencias. 1995-2003. Estado Zulia. Venezuela.

- Imperato M., Adamo P., Naimo D., Arienzo M., Stanzione D. y Violante P. (2003). Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environ. Pollut.* 124, 247-256.
- Künzli N., Kaier R., Medina S., Stundicka M., Chanel O., Filliger P., Herry M. Jr F, H., Puybonnieux-Textier V., Quénel P., Schneider J., Seethaler R., Vergnaud C. y Sommer H. (2000). Public health impact of outdoor and traffic related air pollution: a European assessment. *Lancet* 356, 795-801.
- Largerwerff V. y Specht W. (1970). Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc. *Env. Sci. Tech.* 4, 583-586.
- Machado A. (2004). Modelo de dispersión de emisiones en la atmósfera generadas por fuentes móviles. Tesis Doctoral. División de Postgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
- Machado A., García N., Fernández N., García C y Huertas J. (2003). Criterios a Considerar en la Planificación de un monitoreo atmosférico de emisiones generadas por fuentes móviles. FONACIT. Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería. 74 p.
- Machado A., García N., García C., Cordova A., Linares A., Alaña A., Montiel V. y Huertas J. (2007). Determinación y estudio de dispersión de las concentraciones de monóxido de carbono en la zona oeste de la ciudad de Maracaibo - Venezuela. *Multiciencias* 7, 115-125.
- Márquez M., Paredes J., Alvarado I. y De la Cruz C. (1988). Dos técnicas analíticas para aislar y caracterizar porfirinas metálicas en crudos pesados venezolanos. *Ciencias* 6, 76-88p.
- Martínez A., y Romieu I. (1997). *Introducción al monitoreo atmosférico*. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, Metepec, México, 262 p.
- Miller J. y Miller J. (1993). *Estadística para química analítica*. 2a Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, EUA.
- Montgomery D. (1991). *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamericana, México, 600 p.
- Morales J., Pirela D. y Durán J. (1995). Determinations of levels of Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn and Cu in aerosols of the western Venezuelan Savannah Region. *Sci. Tot. Env.* 180, 155-164.
- Nava M., Milkelly (2004) Determinación del níquel en muestras clínicas y ambientales utilizando la espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica sin emplear las condiciones STRF. Trabajo de Grado. Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Maracaibo, Venezuela.
- Pirela D. (2001). Contenido metálico en partículas inhalables en la atmósfera de la ciudad de Maracaibo. Trabajo de Grado. División de Posgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela.
- Sadiq M. y Mian A. (1993). Nickel and vanadium in air particulates at Dhahran (Saudi Arabia) during and after the Kuwait oil fires. *Atmos. Environ.* 28, 2249-2253.
- Sánchez L. (2000). Deposición atmosférica de especies químicas contaminantes en la ciudad de Maracaibo. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. 86 p.
- Saskia C. Zee V., Harssema H. y Brunekreef B. (1998). Characterization of particulate air pollution in urban and non-urban in the Netherlands. *Atmos. Environ.* 32, 3717-3729.
- SAS Institute Inc. (1990). SAS Procedures Guide, Version 6. Tirad Eition, Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Schwartz J. (1994). What are people dying of on high air pollution days? *Env. Res.* 64, 26-35.
- Spindler S., Müller K., Brüggemann E., Gnauk T. y Herrmann H. (2004). Long-term size-segregated characterization of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ at the IFT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany) using high and low-volume filter samplers. *Atmos. Environ.* 38, 5333-5347.
- Sternbeck J., Sjödin A. y Andreasson K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of re-suspension - results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.* 36, 4735-4744.
- Velasquez H., Molina B., Morales J., Cano Y. y Romero A. (2006). Niveles de contaminación por gases ácidos (SO₂, NO₂) y partículas inhalables (PM₁₀) en dos sitios de la ciudad de Maracaibo, Venezuela. En: I Congreso Internacional de la Cuenca del Lago de Maracaibo, CCL-17.
- Weiland K. Mundt A., Ruckman A. y Keil U. (1994). Self-reported wheezing and allergic rhinitis in children and traffic density on street of residence. *Ann. Epid.* 4, 243-247.
- WHO (2003). Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. World Health Organization, Ginebra.
- Wichmann E., Peters A. (2000). Epidemiological evidence on the effects of ultrafine particle exposure. *Phil. T. Roy. Soc. A* 358, 2751-2769.
- Wjst M., Reitmeir P., Dold S., Wulff A., Nicolai T., Freifrau von Loeffelholz-Colberg E. y Von E. (1993). Road traffic and adverse effects on respiratory health in children. *Br. Med. J.* 307, 596-600.
- Yukselen A. (2002). Characterization of heavy metal contaminated soils in Northern Cyprus. *Environ. Geol.* 42, 597-603.
- Yu-Pin L, Tung-Po T, y Tsun-Kuo Ch. (2002). Multivariate analysis of soil heavy metal pollution and landscape pattern in Changhua county in Taiwan. *Landscape Urban Plan.* 62, 19-35.