

Perfil de Elementos Metálicos y de Algunos Metaloides en Aguas de Grifo de la Ciudad de Guanajuato

Julio Alberto Landero Figueroa*, Armando Gómez Ojeda*, Kazimierz Wrobel*, Katarzyna Wrobel*

RESUMEN

En este trabajo se reportan los niveles de concentración de elementos metálicos y algunos metaloides en agua de grifo de la ciudad de Guanajuato. La técnica del estudio fue espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente como fuente de ionización (ICP-MS). En el análisis de 31 muestras de agua, los valores promedio de concentraciones encontradas fueron: $< 0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ para Ag, Cd, Co, Se, Th, Tl, U; en el intervalo $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ – $1,5 \mu\text{g l}^{-1}$ para Cr, Hg, Mo, Pb, Sb; en el intervalo $1,5$ – $6,0 \mu\text{g l}^{-1}$ para As, Mn, Ni, V; en el intervalo $15 \mu\text{g l}^{-1}$ – $71 \mu\text{g l}^{-1}$ para Ba, Cu y Zn. En base a la normatividad vigente (NOM-127 SSA1-1994, USEPA 2006), los resultados obtenidos indican que agua de grifo en Guanajuato no está contaminada por metales y metaloides. Sin embargo, en seis sitios de muestreo, las concentraciones de mercurio sobrepasaron el máximo nivel permisible por la Norma Oficial Mexicana ($1 \mu\text{g l}^{-1}$).

ABSTRACT

In this paper, the concentration levels of metals and metalloids found in tap water in the city of Guanajuato are reported. The quantification was carried out by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS). The results obtained in the analysis of tap water from 31 sampling sites showed the mean values $< 0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ for Ag, Cd, Co, Se, Th, Tl, U; in the range $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ – $1,5 \mu\text{g l}^{-1}$ for Cr, Hg, Mo, Pb, Sb; in the range $1,5$ – $6,0 \mu\text{g l}^{-1}$ for As, Mn, Ni, V; in the range $15 \mu\text{g l}^{-1}$ – $71 \mu\text{g l}^{-1}$ for Ba, Cu y Zn. Based on current Mexican and US regulations (NOM-127 SSA1-1994, USEPA-2006), the results obtained indicate that the tap water in the city of Guanajuato is not contaminated by metals and metalloids. However, in samples from six sites, the concentration levels of mercury were higher than the maximum permissible level regulated by NOM ($1 \mu\text{g l}^{-1}$).

Recibido: 21 de Noviembre de 2007
Aceptado: 15 de Enero de 2008

INTRODUCCIÓN

Debido a la composición natural de la corteza terrestre que se presenta en el estado de Guanajuato y relacionada con ello, la actividad minera, se ha estudiado extensivamente la distribución de metales y metaloides en diferentes compartimientos del medio ambiente (Mendoza Amézquita, 1999, p. 2; Carrillo-Chavez, 2003, p. 277; García-Meza, 2004, p. 170; Morton-Bermea, 2004, p. 770; Landero Figueroa, 2007, p. 897; Ramos Arroyo, 2007, p. 497). Los resultados reportados indican la posible lixiviación de elementos presentes en jales y suelos hacia los sistemas acuáticos (Carrillo-Chavez, 2003, p. 277; Morton-Bermea, 2004, p. 770). En los últimos años, la Comisión Estatal del Agua de Guanajuato (CEAG) y algunos grupos de investigación han realizado diferentes proyectos, obteniendo interesantes datos sobre la calidad del agua y, en particular sobre niveles de metales pesados y metaloides (Wrobel, 1997, p. 1; Mendoza Amézquita, 1999, p. 2; INEGI, 1998, p. 7; Wrobel, 2001, p. 209; Cotler-Avalos, 2006, p. 1). A pesar del extenso trabajo realizado, hasta la fecha, no existe la información sólida y uniforme sobre los niveles de elementos considerados en la Norma Oficial Mexicana para el agua de consumo humano (NOM-127 SSA1-1994).

Palabras clave:

Metales y metaloides; Agua de grifo; Guanajuato; ICP-MS.

Keywords:

Metals; Metalloids; Tap water; Guanajuato; ICP-MS.

En este contexto, el presente trabajo ha sido enfocado en el estudio de la calidad del agua de consumo en la ciudad de Guanajuato, teniendo como objetivo la determinación de elementos metálicos y algunos metaloides en

* Instituto de Investigaciones Científicas, Universidad de Guanajuato, Cerro de la Venada S/N, Guanajuato, Gto., 36040, México. Teléfono: (+52) 473 7327555. Fax: (+52) 473 7326252. Correo electrónico: katarzyn@quijote.ugto.mx.

agua de grifo, tomada en diferentes sitios de la ciudad. La herramienta analítica del estudio ha sido la espectrometría de masas con ionización en plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La selección de la técnica fue en base a sus siguientes características: alto poder de detección (los límites de detección para la mayoría de los elementos en la región de partes por trillón, ng l^{-1}), capacidad del análisis multielemental e isotópico, amplio rango dinámico (típicamente del orden de 8 órdenes de magnitud), muy pocas interferencias y, en consecuencia, alta precisión y exactitud de los resultados analíticos (Montaser, 1998, p. 25; Wrobel, 2004, p. 231).

METODOLOGÍA

Instrumentación

El espectrómetro de masas con ionización en plasma acoplado inductivamente fue modelo 7500ce de Agilent Technology, Tokio, Japón, equipado con celda de colisión/reacción, automuestreador y controlado mediante el paquete Chemstation. Se utilizó el nebulizador concéntrico Meinhard y la cámara de niebla tipo Peltier ($-2\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Reactivos y muestras

Los reactivos fueron de grado analítico de pureza y se utilizó agua desionizada ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}$, Labconco, USA) para la preparación de las soluciones. Las calibraciones se realizaron empleando la solución estándar para el análisis medio ambiental de Agilent Technologies (10 mg l^{-1} Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn, U; 100 mg l^{-1} Fe, K, Ca, Na, Mg en 10% HNO_3) y la solución de estándares internos (^{74}Ge y ^{193}Ir , ambos $1,0\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$). El ácido nítrico para análisis de trazas fue de Fluka (Trace-select) el material de referencia certificado fue NIST 1643d (Trace Elements in Water).

Se analizaron las muestras de agua de grifo recolectadas en 31 sitios de muestreo en la ciudad de Guanajuato (Figura 1). La toma de muestra se realizó de acuerdo con la norma (NOM-014-SSA1-1993). Para ello se utilizaron botellas de polipropileno de 500 ml, previamente descontaminadas con 10% ácido nítrico y agua desionizada. En el sitio de muestreo, se dejó correr el agua por lo menos 3 min, la botella se enjuagó con 3 porciones de agua y finalmente se llenó. Se tomaron tres muestras en cada sitio, en intervalos de tiempo de 30 min. El agua fue acidificada ($1000\text{ }\mu\text{l}$ de ácido nítrico (1:10) a cada muestra de 500 ml), al llegar a laboratorio centrifugada y, 50 ml de sobre-

nadante se almacenó por máximo 4 días antes de su análisis ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Procedimiento analítico

Las condiciones de operación del ICP-MS fueron seleccionadas diario ("tuning"), ajustando los parámetros hasta obtener la respuesta para óxidos y dobles cargas inferior a $0,8\%$ y $1,4\%$ respectivamente. Los parámetros de plasma fueron: potencia RF 1500 W , flujo de gas carrier $0,9\text{ l min}^{-1}$, flujo de gas make-up $0,17\text{ l min}^{-1}$, flujo de gas plasma 15 l min^{-1} . Para eliminar las interferencias isobáricas, se utilizó la celda de colisión con el flujo de helio $4,0\text{ ml min}^{-1}$. En el modo de análisis cuantitativo, se monitorearon los isótopos ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{82}Se , ^{95}Mo , ^{106}Hg , ^{107}Ag , ^{109}Tl , ^{114}Cd , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{206}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U , con el tiempo de integración de 300 ms por isótopo.

Con las condiciones instrumentales establecidas, se llevó a cabo el proceso de calibración, utilizando como estándares internos ^{74}Ge y ^{193}Ir (ambos $1,0\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$). Las soluciones de calibración conteniendo cinco niveles de concentración para cada uno de los elementos (0; 0,2; 1,0; 5,0; 10; $25\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$) fueron obtenidas diluyendo el estándar medio ambiental (Agilent Technologies). En la calibración multielemental, se obtuvieron los valores de coeficientes de regresión lineal $r^2 > 0,9993$ para cada uno de los elementos.



Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo en la ciudad de Guanajuato.

El análisis de agua de grifo se realizó por triplicado; las muestras fueron diluidas 1:10 con agua desionizada e introducidas al sistema ICP-MS. En paralelo, se obtuvieron lecturas del blanco (agua desionizada, acidificada, centrifugada y diluida igual que las muestras) y del material de referencia (NIST 1643d). Los valores de blanco, medidos en unidades de concentración (BEC – blank equivalent concentration) fueron en el rango de 0 ng l⁻¹ a 80 ng l⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Calidad de los resultados analíticos

Para asegurar una buena calidad de los resultados analíticos en términos de precisión y exactitud, el procedimiento analítico fue basado en el método EPA 6020 (EPA - Agencia de Protección de Medio Ambiente, USA), aplicable para el análisis por ICP-MS de las concentraciones bajas (µg l⁻¹ e inferiores) de un alto número de elementos (hasta 60) en muestras de agua (ICP-MS method 6020, USEPA). Se optó por la determinación de la fracción disuelta de los elementos, omitiendo la etapa de digestión de las muestras. De acuerdo con el método 6020, la cuantificación fue en base a las soluciones estándar multielementales y estandarización interna. Las posibles interferencias isobáricas fueron eliminadas mediante el uso de tecnología de celda de colisión/reacción. En la Tabla 1 se presentan los Límites de Detección (LD) evaluados para cada uno de los elementos (tiempo de integración 300 ms, 5 lecturas), cuyos valores fueron suficientemente bajos para llevar a cabo la cuantificación de elementos en agua de grifo, donde se esperan niveles de ultratrazas. Como prueba de exactitud, se llevó a cabo la determinación de elementos en el material de referencia certificado. En la Tabla 1, se presentan los resultados obtenidos (promedios ± DE para 3 réplicas) junto con los valores certificados. Se obtuvo muy buena concordancia para todos los elementos, lo que confirma la exactitud del procedimiento en el análisis de agua.

Análisis de agua de grifo

Con el fin de obtener la información sobre contenidos de elementos metálicos y metaloides en agua de consumo, utilizada directamente por los habitantes de la ciudad de Guanajuato, en este trabajo se optó por analizar agua de grifo. En la Figura 1 se presenta la ubicación de 31 sitios de muestreo en el mapa de la ciudad. De acuerdo con la numeración de los sitios, las muestras 1, 2, 3 fueron tomadas en cercanía de la Presa de la Olla; las muestras 4, 5 en la Panorá-

mica (Pastita); las muestras 6 – 13 en el centro; las muestras 14 – 16 en Panorámica (Cerro del Cuarto – Mina de Cata); las muestras 17 – 19 en San Javier; las muestras 20, 21, 22 y 23 en las colonias Carrizo, Pueblito de Rocha, Noria Alta y en Pastita respectivamente. En el tramo Municipio Libre – Pozuelos – Bulevar Guanajuato se tomaron las muestras 24, 25 y 26, las muestras 27 y 28 corresponden a Marfil y las muestras 29, 30 y 31 fueron tomadas en la colonia Burócratas.

Los resultados obtenidos, permitieron descartar a Ag, Cd, Co, Se, Th, Tl y U como posibles contaminantes, ya que estos elementos presentaban concentraciones inferiores a 0.2 µg l⁻¹. Los resultados cuantitativos, obtenidos para el resto de los elementos se resumen en la Figura 2 (Zn, Cu, Hg, Mn) y en la Fig. 3 (V, As, Ba, Pb). Para cada sitio de muestreo se presenta el valor promedio junto con la desviación estándar respectiva, evaluados en el análisis de tres muestras.

El agua de consumo humano debería cumplir con la Norma Oficial Mexicana que establece los máximos niveles permisibles para As, Cr, Cd, Pb, Ba y Hg como

Tabla 1.

Los isótopos monitoreados, límites de detección (LD), valores certificados y resultados de determinación de elementos en material certificado NIST 1643d. (No se presentan resultados analíticos para Hg, Th, U, ya que estos elementos no fueron certificados en el material de referencia).

Isótopo monitoreado	LD, ng l ⁻¹	Análisis de material de referencia	
		Valor certificado, µg l ⁻¹	Encontrado, µg l ⁻¹
⁵¹ V	3,4	35,1 ± 1,4	34,7 ± 1,2
⁵² Cr	8,4	18,5 ± 0,2	18,2 ± 0,3
⁵⁵ Mn	4,4	37,7 ± 0,8	38,0 ± 0,9
⁵⁹ Co	4,0	25,0 ± 0,6	22,2 ± 1,1
⁶⁰ Ni	51	58,1 ± 2,7	60,3 ± 1,9
⁶³ Cu	51	20,5 ± 3,8	20,2 ± 1,6
⁶⁶ Zn	150	72,5 ± 0,7	72,9 ± 0,6
⁷⁵ As	12	56,0 ± 0,7	53,9 ± 1,3
⁸² Se	220	11,4 ± 0,2	9,94 ± 2,2
⁹⁵ Mo	15	113 ± 2	115 ± 3
¹⁰⁹ Ag	1,7	1,27 ± 0,06	1,15 ± 0,07
¹¹⁴ Cd	3,1	6,47 ± 0,4	6,37 ± 0,2
¹²¹ Sb	6,6	54,1 ± 1,1	55,9 ± 0,9
¹³⁷ Ba	41	507 ± 9	503 ± 6
²⁰⁰ Hg	65	-	-
²⁰⁵ Tl	0,9	7,28 ± 0,25	7,80 ± 0,70
²⁰⁸ Pb	44	18,2 ± 0,6	19,3 ± 0,8
²³² Th	0,6	-	-
²³⁸ U	1,2	-	-

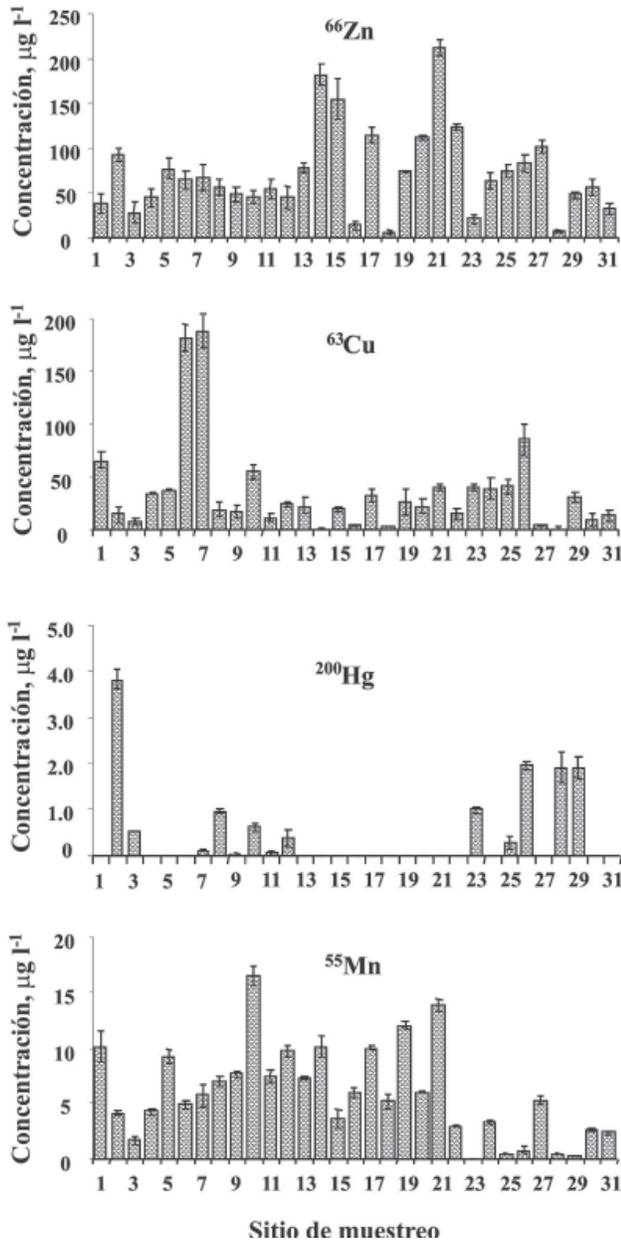


Figura 2. Resultados de determinación de Zn, Cu, Hg y Mn en agua de grifo en 31 sitios de muestreo. (En cada uno de los casos se presenta el valor promedio \pm desviación estándar, obtenidos en el análisis por triplicado).

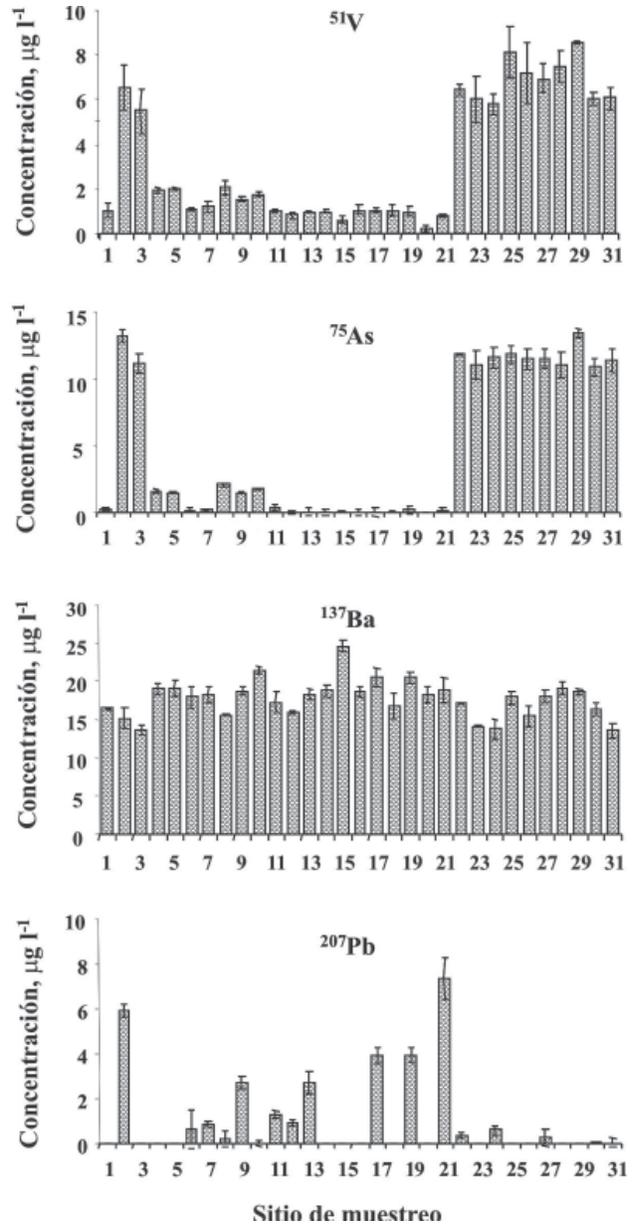


Figura 3. Resultados de determinación de V, As, Zn y Pb en agua de grifo en 31 sitios de muestreo. (En cada uno de los casos se presenta el valor promedio \pm desviación estándar, obtenidos en el análisis por triplicado).

constituyentes inorgánicos importantes para la salud (NOM-127 SSA1-1994). Para fines comparativos, en este trabajo se consideraron también estándares para agua potable, actualizados por USEPA en el año 2006 (USEPA, 2006, p. 1). En la Tabla 2 se presentan los resultados de este trabajo y su comparación con valores establecidos por la normatividad mexicana y estadounidense. Cabe señalar que, existen ciertas diferencias entre valores de los dos sistemas normativos, debido a que cada país aplica diferentes criterios en evaluación de riesgo para salud derivado del consumo de agua "contaminada" (Shelton, 2004, p.4). En la Tabla 2 se presentan también los valores SDRW (Secondary Drinking Water Regulation), que establece USEPA como valores guía, o niveles que no deberían ser repasados para conservar buenas propiedades organolépticas del agua. Parece importante que los niveles de elementos determinados en este trabajo fueron muy inferiores respecto a los niveles permisibles NOM y USEPA, excepto mercurio. Para este elemento, las concentraciones encontradas en seis pozos fueron mayores que el máximo nivel permisible marcado por la NOM-127 SSA1-1994 (Tabla 2, Fig. 2). Hay que recordar que, el proceso de beneficio de plata en Guanajuato involucraba la etapa de amalgamación, en el cual la mezcla de mercurio con el mineral molido se depositaba por unos dos meses en grandes patios. Posteriormente, una parte de mercurio fue recuperada en el proceso de fundido de la amalgama, pero inevitablemente este proceso formaba un peligroso foco de contaminación. Los antecedentes de actividad minera y de beneficio de metales, así como los resultados de este estudio indican claramente la necesidad de estudios más profundos que permitan

Tabla 2.

Resumen de los resultados obtenidos del análisis de agua de grifo y los niveles establecidos por la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994) y por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (USEPA, 2006).

Elemento	Normas para agua potable, mg l-1			Resultados obtenidos, µg l-1		
	NOM	MCL ¹	SDWR ²	Promedio ± DE	Valor mínimo	Valor máximo
As	0,05	0,01	-	4,9 ± 5,6	0	13,4
Ba	0,7	2,0	-	17 ± 2	13,5	24,6
Cu	2,0	1,3	1,0	36 ± 44	1,20	187
Cr	0,05	0,1	-	1,2 ± 2,1	0	10,6
Hg	0,001	0,002	-	0,4 ± 0,9	0	3,82
Mn	0,15	-	0,05	5,8 ± 4,2	0	16,5
Mo	-	0,04	-	0,9 ± 0,2	0,64	1,31
Ni	-	0,1	-	2,4 ± 2,5	0	9,30
Pb	0,025	0,015	-	1,0 ± 1,9	0	7,41
Sb	-	0,006	-	0,3 ± 0,2	0,14	0,93
V	-	0,03	-	3,3 ± 2,8	0,29	8,50
Zn	5,0	5,0	5,0	71 ± 48	5,04	213

1 - MCL (maximum contaminant level) – máximos niveles permisibles en agua potable por USEPA;

2 - SDWR (secondary drinking water regulation) – valores guía, o niveles que no deberían ser repasados para conservar aceptables características organolépticas (sabor, color, etc.)

conocer la distribución de especies de mercurio en medio ambiente, su posible implicación en la salud de la población y también proponer las estrategias de remediación.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se llevó a cabo la determinación de diecinueve metales y metaloides en agua de grifo de la ciudad de Guanajuato. El uso de la técnica ICP-MS ha permitido obtener la información cuantitativa para los elementos presentes en concentraciones > 0,2 µg l⁻¹, en una sola corrida de muestra y prácticamente sin tratamiento previo. La exactitud de los resultados fue demostrada mediante la cuantificación de elementos en el material de referencia certificado para este tipo de análisis. Los resultados obtenidos indican que el agua de grifo en Guanajuato no presenta problemas de contaminación por metales y metaloides, excepto mercurio.

REFERENCIAS

- Carrillo-Chavez, A.; Morton-Bermea, O.; Gonzalez-Partida, E.; Rivas-Solorzano, H.; Oesler, G.; García-Meza, V.; Hernández, E.; Morales, P. and Cienfuegos, E. (2003). *Ore Geology Reviews*. 23, 277
- Cotler Avalos, H.; Mazani Hiriart, M. and de Anda Sánchez, J. (2006). *Atlas de la Cuenca Lerma-Chapala*, Instituto Nacional de Ecología
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) (1998). *Estudio Hidrológico del Estado de Guanajuato*
- García-Meza, V.; Ramos, E.; Carrillo-Chavez, A.; Duran-de-Bazua, C. (2004). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 72, 170

- ICP-MS method 6020, USEPA, <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/6020.pdf>
- Landero Figueroa, J. A.; Afion, S.; Wrobel, K.; Wrobel, K. and Caruso, J. A. (2007). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 22, 897
- Mendoza Amezcuita, E. (1999). *Diagnóstico de la calidad del agua potable en las zonas urbanas del Estado de Guanajuato*. Tesis de maestría, Universidad Iberoamericana, Campus León
- Montaser, A. (1998). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim
- Morton-Bermea, O.; Carrillo-Chavez, A.; Hernandez, E. and Gonzalez-Partida, E. (2004). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 73, 770
- Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993 (1993). Procedimientos Sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (1994). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Ramos Arroyo, Y.R. and Siebe, C. (2007). *Catena* 71, 497
- Shelton, T. B. (2004). *Interpreting Drinking Water Quality Analysis: What do the numbers mean?*. Rutgers Cooperative Extension, Cook College-Rutgers University: New Brunswick NJ.
- USEPA (2006). *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*, www.epa.gov/waterscience/drinking/standards/dwstandards.pdf
- Wrobel, K.; deNicola, K.; Wrobel, K. and Caruso, J.A. (2004). ICP-MS: Metals and Much More. En A.E. Ashcroft, G. Brenton, J.J. Monaghan (Eds), *Advances in Mass Spectrometry*, (p. 231-275). Elsevier Science, The Netherlands.
- Wrobel, K.; Lopez de Alba, P. L.; Wrobel, K.; Lopez Martinez, L. and Pantoja Villagomez, L. E. (2001). *Aquatic Ecosystem Health & Management* 4, 209
- Wrobel, K.; Wrobel, K. and Lopez-de-Alba, P. L. (1997). *Diagnóstico de contenidos de metales pesados en fuentes de abastecimiento de agua para consumo en Estado de Guanajuato*. Reporte final, convenio CEAS/UG70D797-001

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONCYTEG por el apoyo otorgado para realización del proyecto 236814 (Convenio N° 06-16-A-048).