



Evaluación de la calidad del ecosistema Bahía de Cienfuegos Novedosos métodos para estudiar la contaminación por metales en sedimentos y relación con peces

ENTIDAD EJECUTORA PRINCIPAL: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE-UH), Universidad de La Habana

Entidades ejecutoras participantes: Facultad de Química, Universidad de La Habana (FQ-UH); Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC), CITMA; Universidad de Cádiz (UCA), España; Universidad Federal de São Carlos (UFSCar), Brasil.

AUTOR PRINCIPAL: Mirella Peña Icart¹

Otros autores: Mario Simeón Pomares Alfonso¹, Margarita Edelia Villanueva Tagle², Carlos Moreno Aguilar³, Carolina Mendiguchía Martínez³, Joaquim de Araújo Nóbrega⁴, Edénir Rodrigues Pereira Filho⁴, Carlos Manuel Alonso Hernández⁵, Yoelvis Bolaños Álvarez⁵, Senia Cuervo Novas¹

Colaboradores científicos: Alain Muñoz Caravaca⁵, Juan Jiménez Chacón¹, Lucimar Lopes Fialho⁴, Francisco Wendel Batista de Aquino⁴, Rachel Lombana Fraguera¹, Yusleydi Enamorado Horrutiner², Odalys Quevedo Álvarez⁶, Evelin Valdés Ríos¹, José Alejandro Ricardo²

Filiación: ¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE-UH), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba. ²Facultad de Química (FQ-UH), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba. ³Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz (UCA), Cádiz, España. ⁴Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar), São Paulo, Brasil. ⁵Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC), Cienfuegos, Cuba. ⁶Centro de Investigaciones del Petróleo, CEINPET/CUPET, La Habana, Cuba.

Palabras clave

Calidad; ecosistema; Bahía de Cienfuegos; contaminación por metales; sedimentos; peces

RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos de la aplicación de procedimientos analíticos para evaluar la contaminación por metales en la Bahía de Cienfuegos. El estudio se realiza con una óptica integradora, donde se consideran dos tipos de muestras (sedimentos y peces), así como una gran cantidad de metales y metaloides (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Na, Ti, V y Zn). El sedimento constituye un reservorio de metales y permite evaluar la contaminación en el tiempo y, los peces, por su alto valor económico y para la salud, contribuyen además, al conocimiento de la calidad de la zona en estudio. Se emplean por primera vez en el estudio de este ecosistema índices de calidad de sedimentos combinados, los cuales son ampliamente utilizados internacionalmente, tales como el factor de contaminación y el índice de contaminación, la relación V/Ni y V/(Ni+V), así como los niveles de metales permisibles en tejidos de peces propuestos en diferentes normas. Se combinan con estos procedimientos, técnicas quimiométricas que permiten evaluar el fenómeno en su conjunto y guías de

calidad, brindando propuestas concretas que contribuyen a la toma de decisiones en el ecosistema estudiado respecto al monitoreo y control de la contaminación por metales en la zona. También, por primera vez se evalúa la concentración de un grupo numeroso de metales y metaloides en diferentes especies de peces de la Bahía de Cienfuegos y su correlación con la fracción biodisponible que se extrae del sedimento colectado en la zona y el que se encuentra en el tracto digestivo del pez. Se aplicó por primera vez la espectrometría de ruptura inducida por láser (LIBS) en este ecosistema para evaluar la concentración de metales en sedimentos y se combinó con el análisis multivariado, lo que aportó nuevos conocimientos sobre la macrocomposición. Estos fueron luego correlacionados con la presencia de metales tóxicos en la bahía. Se desarrolló además un procedimiento para la detección y cuantificación de metales por fluorescencia de rayos X que será incorporado a la carpeta de servicios analíticos que brinda el Laboratorio Universitario de Caracterización y Estructura de la Sustancia (LUCES) de la Universidad de La Habana. Los resultados obtenidos constituyen un llamado de alerta sobre la presencia de metales en los tejidos de peces para el consumo humano.

La Bahía de Cienfuegos es una de las cinco bahías cubanas más importantes y, en los últimos 40 años, presenta un aumento de las actividades antrópicas cerca de las zonas costeras. El desarrollo del polo petroquímico es relevante. Altos contenidos de algunos elementos (Cr, Ni, Ti, V y Zn) se han encontrado en las cenizas de estas industrias, con valores significativamente superiores a los reportados en la literatura¹. También se conoce que la fábrica de fertilizantes fue autorizada a liberar arsénico residual en 1981 y que dos accidentes de derrame de este metal tuvieron lugar en la bahía en los años 1979 y 2001².

Por las razones antes mencionadas y el creciente aumento de las actividades urbanas e industriales cerca de este ecosistema, así como el empleo de la bahía como zona turística, un control sistemático sobre la calidad del medioambiente es llevado a cabo en esta área por el Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC). Uno de los contaminantes que se estudian habitualmente son los metales tóxicos, ya que en altas concentraciones provocan grandes daños a la salud humana una vez que entran en la cadena trófica. Un tipo de muestra que permite evaluar el efecto antrópico sobre la bahía son los organismos marinos, sobre todo por ser la pesca una de las actividades económicas más importantes del lugar, para el consumo interno y el turismo. En este sentido, se han estudiado varios trabajos relacionados con el impacto antrópico sobre algunos organismos que habitan en la bahía³⁻⁶. Sin embargo, estos estudios se realizaron a un número reducido de metales (As, Cu, Fe, Hg, Mn, Zn).

En los ecosistemas acuáticos, los metales se mueven a través de diferentes compartimientos y se acumulan principalmente en los sedimentos, los cuales son útiles en los estudios de contaminación ambiental⁷. Se han propuesto diversos métodos para evaluar la contaminación por metales en los sedimentos, entre los que se destacan la comparación del contenido total de metales con guías de calidad de sedimen-

tos (SQG)⁸⁻¹⁰. Sin embargo, todavía no se cuenta con una guía de calidad de sedimentos para las bahías cubanas. La literatura propone otros métodos que estudian la fracción de los metales que pasa a la columna de agua y a los organismos vivos¹¹⁻¹⁶. Un método poco trabajado en la literatura es el tratamiento de las muestras con HCl y enzimas presentes en el tracto gastrointestinal de los peces para un grupo limitado de metales (Ag, As, Cd, Cu, Pb y Zn)^{13,15,16}.

Es importante remarcar la falta de consenso para evaluar la biodisponibilidad de los metales presentes en el sedimento. Algunos índices, basados en la concentración total de los elementos, son empleados para evaluar la calidad de los sedimentos. Entre los más utilizados se encuentran el factor de enriquecimiento (FE)^{17,18}, el índice de geoacumulación (Igeo)^{19,20}, el factor de contaminación (FC) y el grado de contaminación (GC)^{21,22}. Además, la relación vanadio-níquel (V/Ni) y vanadio-vanadio más níquel (V/Ni+V) se emplea para evaluar el impacto de las actividades humanas relacionadas con el manejo del petróleo y sus derivados³⁰. En la Bahía de Cienfuegos se han llevado a cabo estudios sobre la contaminación por metales en sedimentos, pero solo Helguera *et al.* utilizaron las SQG^{11,12,24,25}. El resto de los índices mencionados se emplearon por primera vez en este ecosistema por los autores del presente trabajo.

De manera general, elementos como el Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na y Ti reciben menos atención, debido, probablemente, a que se reconocen como de origen litogénico. En la Bahía de Cienfuegos, la información sobre estos elementos es poca, por lo que este trabajo aporta datos que contribuyen al conocimiento del comportamiento analito-muestra.

En este trabajo se utilizó la espectrometría de emisión inducida por láser (LIBS por sus siglas en inglés) para conocer la distribución de los elementos mayoritarios que forman parte de las fases minerales de los sedimentos y su distribución en la bahía. Esta es una técnica multielemental emergente

prometedora, no destructiva y amigable con el medioambiente. Un gran tipo de muestras han sido determinadas por LIBS, siendo los sedimentos marinos los que han recibido menor atención²⁶.

Otra técnica que no requiere preparación previa de la muestra es la fluorescencia de rayos X (FRX), la cual presenta como ventajas que no es destructiva, es rápida, confiable y amigable con el medioambiente. Esta técnica se encuentra actualmente en funcionamiento en el Laboratorio Universitario de Caracterización y Estructura de la Sustancia (LUCES) de la Universidad de La Habana, por lo que resulta de interés la incorporación de la detección de metales por FRX en muestras de suelos y sedimentos a su cartera de servicios analíticos.

Finalmente, las herramientas quimiométricas son ampliamente utilizadas para obtener la mayor información posible de la gran cantidad de información evaluada en los estudios ambientales. En este sentido, el análisis de componentes principales (ACP), el agrupamiento jerárquico (HCA) y el análisis discriminante lineal (ADL) son técnicas ampliamente utilizadas y que han sido poco empleadas para estudios ambientales en la Bahía de Cienfuegos.

Por todo lo antes expuesto, el objetivo del presente trabajo es evaluar la contaminación por metales en sedimentos y tejido de organismos marinos de la Bahía de Cienfuegos y su asociación con los posibles efectos biológicos adversos mediante la combinación adecuada del uso de los índices FC, GC, FE, Igeo, V/Ni, V/Ni+V, la guía de calidad de sedimentos y los niveles máximos permisibles para el consumo humano. Así mismo, estudiar la relación entre la concentración total de los metales en los sedimentos y la fracción extraída con HCl con la encontrada en los tejidos de organismos marinos. Todos los datos se evaluaron por ACP, HCA y el ADL para una mejor interpretación de los resultados.

Los resultados más importantes pueden resumirse en lo siguiente. Se evalúa, por primera vez, la concentración de 17 metales y metaloides (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Na, Ti, V y Zn) en el tejido de 8 especies que habitan la Bahía de Cienfuegos (*Albula vulpes*, *Diapterus rhom-*

beus, *Gerres cinereus*, *Haemulon carbonarium*, *Haemulon sciurus*, *Micropogonias furnieri*, *Kyphosus sectatrix* y *Lutjanus cyanopterus*). Por otro lado, se estudia por primera vez el Cd en este tipo de muestra de la Bahía. Se evalúan las concentraciones de elementos tóxicos en peces con respecto a las concentraciones máximas permisibles y se calcula el factor de bioacumulación por primera vez en estas muestras. Es el estudio más amplio realizado hasta el momento en este tipo de muestras de la bahía en relación con la cantidad de elementos y especies de peces consideradas y establece un nivel de referencia para nuevos estudios que se encuentran en desarrollo.

Se combinaron, por primera vez, técnicas quimiométricas multivariadas con el espectro de emisión total de LIBS para la detección de concentraciones anómalas de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na y Ti en sedimentos marinos con el objetivo de encontrar anomalías y evaluar cualitativamente esos elementos presentes en los sedimentos, sin necesidad de transformar la muestra al estado líquido. Hasta este trabajo, no se habían reportado estudios de evaluación de metales en sedimentos de la Bahía de Cienfuegos ni en otra bahía cubana utilizando la combinación del LIBS con el análisis multivariado. En la figura 1 se observa un ejemplo de espectro característico de dos muestras de sedimentos de la Bahía de Cienfuegos estudiados.

Se trabajó una matriz de 12,288 variables (señales de los espectros) y 32 sedimentos, a las cuales se le aplicó un ACP que los redujo a 4 componentes principales (CP). De acuerdo con los resultados se puede interpretar que todos los sedimentos colectados en la zona norte de la bahía tienen composición mineralógica similar, con filosilicatos y calcita como minerales predominantes. Sin embargo, se encontraron anomalías en la presencia de Ca y Mg en un sitio de muestreo, lo que pudiera estar asociado a la cercanía de la Fábrica de Cemento Carlos Marx. La presencia de altos contenidos de calcio, fundamentalmente como calcita, permite una mayor disponibilidad de los metales que se encuentren asociados a esta fase.

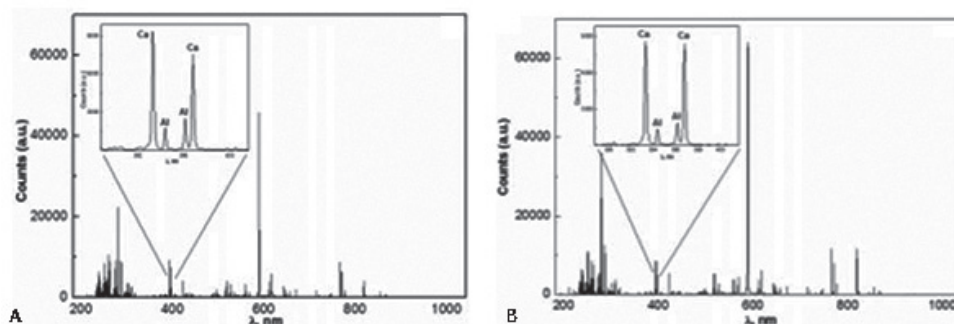


Fig. 1. Espectro característico de LIBS de las muestras de sedimentos 10-11 (A) y 04-12 (B) de la Bahía de Cienfuegos.

Se evaluó la calidad de los sedimentos colectados en los años 2009, 2011, 2012 y 2013 en la Bahía de Cienfuegos a partir del FC, GC, FE, Igeo y la guía de calidad de sedimentos propuesta por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA por sus siglas en inglés). Los criterios de calidad FC, GC, V/Ni y V/(Ni+V) fueron utilizados por primera vez en este ecosistema y permitieron evaluar el nivel de contaminación de la bahía. Con el ACP se observan altas correlaciones entre el Ca y el As. Como resultado del ACP se obtuvo una clara diferenciación entre los elementos de origen litogénico y los indicadores de contaminación. Este resultado se corroboró con el ADL; por tanto, permitió establecer una nueva clasificación de la bahía de acuerdo con los niveles de contaminación. También se observó que la zona norte se encuentra más enriquecida en metales que la zona sur. Los valores obtenidos en las relaciones V/Ni y V/(Ni+V) demuestran la influencia negativa, en toda la bahía, de las actividades asociadas a la industria del petróleo y sus derivados.

En este trabajo se propone un procedimiento de digestión que simula las condiciones gástricas de los organismos marinos. Este procedimiento puede adaptarse a las condiciones de cualquier ecosistema que se desee estudiar. En este caso, se escogieron las condiciones de pH, tiempo y temperatura de máxima extracción para reducir el subestimar la concentración biodisponible de los metales y, consecuentemente, cualquier subestimación del riesgo potencial de estos para el ser humano.

Finalmente, en el último trabajo se hace un compendio de los principales resultados obtenidos y su importancia. Se muestra cómo se logra una evaluación más completa de un ecosistema utilizando los sedimentos. Este tipo de muestra constituye el reservorio fundamental y destino final de los contaminantes metálicos y permite la evaluación de la influencia humana en el tiempo.

En conclusión, se avanzó significativamente en el estudio de la contaminación por metales en la Bahía de Cienfuegos a partir del estudio de sedimentos y en combinación con tejidos de peces que habitan en este ecosistema. Se suministró nueva información sobre la presencia de elementos tóxicos, tales como Cd, con concentraciones por encima de lo regulado en Cuba, y el Cu, Zn y Cr con respecto a normas internacionales. Marca una señal de alerta que promueve la necesidad de continuar investigando la presencia de metales tóxicos en especies marinas que habitan en la Bahía de Cienfuegos empleadas para el consumo humano. Se combinaron satisfactoriamente el análisis multivariado y la técnica LIBS, lo que permitió una rápida detección de anomalías de metales en comparación con técnicas que necesitan la digestión previa de las muestras. Esta combinación es más amigable para el

medioambiente, expedita y puede aplicarse a otros ecosistemas y elementos.

Referencias bibliográficas

1. Alonso-Hernández, C. M., Bernal-Castillo, J., Bolaños-Alvarez, Y., Gómez-Batista, M., & Díaz-Asencio, M. (2011). Heavy metal content of bottom ashes from a fuel oil power plant and oil refinery in Cuba. *Fuel*, 90, 2820-2823.
2. Alonso-Hernández, C. M., Gómez-Batista, M., Díaz-Asencio, M., Estévez-Alvares, J., & Padilla-Alvares, R. (2012). Total arsenic in marine organisms from Cienfuegos Bay (Cuba). *Food Chemistry*, 130(4), 973-976.
3. Alonso-Hernández, C., Díaz-Asencio, M., Muñoz-Caravaca, A., Suarez-Morella, E., & Avila-Moreno, R. (2002). ¹³⁷Cs and ²¹⁰Po dose assessment from marine food in Cienfuegos Bay (Cuba). *Journal of Environmental Radioactivity*, 61, 203-211.
4. Alonso-Hernández, C. M., Gómez-Batista, M., Díaz-Asencio, M., Estévez-Alvares, J., & Padilla-Alvares, R. (2012). Total arsenic in marine organisms from Cienfuegos Bay (Cuba). *Food Chemistry*, 130(4), 973-976.
5. Armenteros, M., Ruiz-Abierno, A., Fernández-Garcés, R., Pérez-García, J. A., Díaz-Asencio, L., Vincx, M., & Decremer, W. (2009). Biodiversity patterns of free-living marine nematodes in a tropical cay: Cienfuegos, Caribbean Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85, 179-189. doi:10.1016/j.ecss.2009.08.002.
6. Lopez-tegui-Castillo, A., Baker, S. M., Garcés-Rodríguez, Y., Castello-Baez, R., Castro-Graña, N., & Artilles-Valor, A. (2014). Spatial and temporal patterns of the nonnative green mussel *Perna viridis* in Cienfuegos Bay, Cuba. *Journal of Shell fish Research*, 33, 273-278.
7. R. A. Nome, C. Mendiguchía-Martínez, F. Nome and H. D. Fiedler, Theoretical framework for the distribution of trace metals among the operationally defined speciation phases of a sediment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2001, 20, 693-697.
8. Gao, X., Lia, P., 2012. Concentration and fractionation of trace metals in surface sediments of intertidal Bohai Bay, China. *Marine Pollut. Bull.* 64 (8), 1529-1536.
9. Varol, M., 2011. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *J. Hazard. Mater.* 195, 355-364.
10. Louríño-Cabana, B., Lesven, L., Charriau, A., Billon, G., Boughriet, A., 2011. Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûleriver in Northern France. *J. Hazard. Mater.* 186 (2-3), 2129-2137.
11. Pérez Santana, S., Pomares Alfonso, M., Villanueva Tagle, M., Peña Icart, M., Brunori, C., Morabito, R. Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. *Chemosphere*, 66, 2007, 1545-1553.
12. Mirella Peña-Icart, Margarita E. Villanueva Tagle, Carlos Alonso-Hernández, Joelis Rodríguez Hernández, Moni Behar, Mario S. Pomares Alfonso. Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO₃-H₂O₂-HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine sediments. *Marine Environmental Research*, 2011 Jul; 72(1-2):60-6.

13. Turner, A., Olsen, Y.S., 2000. Chemical versus enzymatic digestion of contaminated estuarine sediment: relative importance of iron and manganese oxides in controlling trace metal bioavailability. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51, 717-728.
14. Ojo, A.A., Wood, C.M., 2007. In Vitro analysis of the bioavailability of six metals via the gastro-intestinal tract of the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 83, 10-23.
15. Amiard, J.C., Ettanjani, H., Jeantet, A.Y., Ballan-Dufrançais, C., Amiard-Triquet, C., 1995. Bioavailability and toxicity of sediment-bound lead to a filter-feeder bivalve *Crassostrea gigas* (Thunberg). *Biometals* 8, 280-289.
16. Bignasca, A., Ianni, C., Magi, E., Rivarolo, P., 2011. Using proteolytic enzymes to assess metal bioaccessibility in marine sediments. *Talanta* 86, 305-315.
17. Santos, I.R., Silva-Filho, E.V., Schaefer, C.E.G.R., Albuquerque-Filho, M.R., Campos, L.S., 2005. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic station, King George Island. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 185-194.
18. Zhao, S., Feng, C., Wang, D., Tian, C., Shen, Z., 2014. Relationship of metal enrichment with adverse biological effect in the Yangtze Estuary sediments: role of metal background values. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 464-472.
19. Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal* 2, 108-118.
20. Ruiz, F., 2001. Trace metal in estuarine sediments from the southwestern Spanish coast. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 482-490.
21. Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975-1001.
22. Samhan, S., Friese, K., von Tümpling, W., Pöhlmann, H., Hoetzel, H., Ghanem, M., 2014. Anthropogenic influence of trace metals in sediments of the Al-Qilt catchment, West Bank, Palestine: 1. Contamination factor and bonding forms. *Environ. Earth Sci.* 71, 1533-1539.
23. Osuji, L., Adesiyun, S., 2005. Extractable hydrocarbons, nickel and vanadium contents of Ogbodo-Isiokpo oil spill polluted soils in Niger delta, Nigeria. *Environ Monit Assess* 110, 129-139.
24. Alonso-Hernandez, C.M., Diaz-Asencio, M., Munoz-Caravaca, A., Delfanti, R., Papucci, C., Ferretti, O., Crovato, C., 2006. Recent changes in sedimentation regime in Cienfuegos Bay, Cuba, as inferred from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs vertical profiles. *Cont. Shelf Res.* 26, 153-167.
25. Helguera, Y., Díaz-Asencio, L., Fernández-Garcés, R., Gómez-Batista, M., Guillén, A., Díaz-Asencio, M., Armenteros, M., 2011. Distribution patterns of macro faunal polychaete assemblages in a polluted semi-enclosed bay: Cienfuegos, Caribbean Sea. *Mar. Biol. Res.* 7 (8), 757-768.
26. Galbács, A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407, 7537-7562.

AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA

Dra. Mirella Peña Icart. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. Calle Zapata s/n, esquina a Calle G. CP 10400, Plaza, La Habana, Cuba; Correo electrónico: mirella@imre.uh.cu