

## Comunicación Técnica

# Estudio de la contaminación por metales pesados en sedimentos y ostiones de la bahía de Manzanillo, Cuba

Pilar Dania Amat Infante,\* Allan Pierra Conde, Iván Casals Blet y Daili Vázquez Abella

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa Dr. Antonio Núñez Jiménez, Cuba.

Las Coloradas, s/n, Moa, Holguín, Cuba 83329; Fax (53)-24-62290; Tel: (53)-24-68190; E-mail: damat@ismm.edu.cu

Recibido el 20 de marzo del 2002; aceptado el 3 de diciembre del 2002

**Resumen.** En el presente trabajo se evalúan los niveles de contaminación por metales pesados en un tramo costero de la Bahía de Manzanillo, Cuba. Se determinaron las características espacio temporales de la distribución de los mismos y los efectos acumulativos en la zona de referencia en sedimentos y ostiones. En la zona de estudio se ubicaron siete estaciones de muestreo, donde se colectaron muestras de sedimentos de fondo y organismos. Se utilizó la Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), con nebulización por llama para la determinación de los elementos Plomo, Cobre, Cinc y la generación de hidruros con atomización en celda de cuarzo para el Arsénico. Se observó un alto incremento en la concentración de Pb en sedimentos respecto a estudios anteriores. La concentración de Pb en los sedimentos es muy elevada en la zona de la desembocadura del río Yara, así como en la zona costera aledaña. Los contenidos de Cu y Zn se mantienen en los límites normales. Se determinó el índice de Geoacumulación así como el índice de Contaminación Urbano Industrial lo que permite valorar el grado de afectación que presenta el ecosistema marino en general y su distribución espacial.

**Palabras claves:** Metales pesados, sedimentos, ostiones.

**Abstract.** The contamination by heavy metals was determined at the coastal tract in the Manzanillo's Bahia, Cuba. Space temporary characteristics and their accumulative effects were measured in sediments and oysters, in the studied zone. Collected samples were obtained of the floor's sediments and organisms from seven stations located in the mentioned zone. Atomic absorption spectroscopy (AAS) analysis with nebulous by flame was used to determine quantitatively Pb, Cu and Zn. To measure Arsenic, hydrides were generated with atomization in a quartz cell. A higher concentration of Pb was observed in sediments at Yara river as well as in the near coastal zone, with respect to previous studies. The contents of Cu and Zn keep on the normal limits. The geoaccumulation index of these elements was established as well as the index of urban and industrial contamination. These indexes let us evaluate the affect in the marine ecosystem and its spatial distribution.

**Key words:** Heavy metals, sediments, oysters.

## Introducción

La zona de la Bahía de Manzanillo es una zona de la plataforma insular cubana, rica por su diversidad biológica y de importancia económica por las especies existentes. El crecimiento de la actividad industrial y desarrollo urbano en la zona costera en los alrededores de la ciudad de Manzanillo en los últimos 20 años ha provocado un incremento en la concentración de metales pesados en el ecosistema marino. Diferentes autores como Emilson y Tápanes [1], Suárez, *et al.* [2] y Arencibia, *et al.* [3], han efectuado investigaciones en la zona desde diferentes puntos de vista contribuyendo al conocimiento del régimen abiótico del área. El presente trabajo muestra los resultados obtenidos de medir los niveles de contaminación por metales pesados en muestras de sedimentos y ostiones recolectados durante un crucero por el área.

Características de la región de estudio. El área objeto de estudio comprende la faja costera que tiene una extensión de 162 km<sup>2</sup>, estando situada entre los 20° 17' 00" y 20° 25' 00" de latitud norte y los 77° 05' 00" y 77° 15' 00" de longitud oeste.

La temperatura media anual es de 26 °C existiendo un promedio de precipitaciones que llega a los 1.110 mm (media anual) y que alcanza máximos en el período lluvioso (mayo-octubre) hasta de 1.200 mm. Las precipitaciones mínimas en el período de seca son de 250 mm en promedio.

La Bahía de Manzanillo es un entorno marino limitado con el mar abierto por los Cayos de Manzanillo (los cuales se nombran Cayita, Largo, Perla y Jorobado) y zonas bajas de arrecifes. Esta Bahía presenta varios canales de acceso: la influencia de las aguas adyacentes de los escurrimientos fluviales y de las zonas bajas aledañas a la bahía. Por su ubicación y las características geomorfológicas se comporta como un estuario de llanos costeros en el entorno de los afluentes fluviales. En toda la bahía se observa un gradiente de temperatura, salinidad y densidad de las aguas que demuestra la presencia en la superficie de las aguas menos densas y salinas provenientes del escurrimiento terrestre y aguas con características oceánicas en las capas inferiores. El terreno costero es deltaico y pantanoso, el fondo marino es de llanuras abrasivas acumulativas, siendo de naturaleza fango-arenosa en su mayor parte,

con formaciones coralinas y cársticos sumergidos. En la zona de la desembocadura de los ríos existe una cubierta de sedimentos de origen terrígeno, la parte al noroeste de la desembocadura del Yara hasta la desembocadura del río Felipe está cubierta de marismas y pantanos de agua salobre.

En el interior de la bahía y cerca de la costa la tendencia de la corriente es tener baja magnitud y sigue un patrón de circulación según la variación del nivel del mar provocado por las mareas. El vector velocidad es, en general, paralelo a la costa con gran influencia de los vientos predominantes y la difusión de los escurrimientos costeros. Esto implica que gran parte de los sedimentos arrastrados por los ríos, entre ellos el Yara, se depositen en el entorno costero y zonas aledañas.

## Parte experimental

### Selección de las estaciones de muestreo y toma de muestras

En la zona investigada fueron situadas siete estaciones de muestreo, donde se colectaron muestras de sedimentos de fondo y organismos (Fig. 1).

Las muestras de sedimentos de fondo fueron colectadas mediante el empleo de buceo autónomo, empleándose un tubo muestreador de plástico. Las muestras tomadas en los primeros 5 cm de profundidad fueron envasadas en bolsas de PVC y almacenadas en refrigeración.

Con el objetivo de determinar el contenido de metales pesados en organismos reportados como bioindicadores de la contaminación, se realizó una toma de muestras de zoomegabentos que incluyera al menos 10 organismos en cada estación para garantizar la representatividad. Se escogió el ostión de mangle (*Crassotea rhizophora*), especie filtradora muy abundante

en la zona. Los ejemplares se colectaron manualmente en cinco de las estaciones, los mismos fueron abiertos con una espátula de material plástico y las partes blandas se almacenaron en bolsas de PVC que fueron sometidas a un proceso de congelación profundo.

### Método analítico

El método instrumental utilizado fue la Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), (Unicam Solar 329), con nebulización a la llama; para la determinación de los elementos Plomo, Cobre, Zinc; y la generación de hidruros con atomización en una celda de cuarzo para determinar el Arsénico. Para la disolución de las muestras de ostiones se utilizó la metodología de Casas Sabata [4]: Se pesó 1 g de muestra en una balanza analítica, se añadieron 8 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y en una parrilla eléctrica se secó a temperatura moderada. Posteriormente este soluto se disolvió con 10 mL de  $\text{HCl}$  1:1 y se hizo ebullición hasta un volumen final de aproximadamente 5 mL. Esta solución se filtró directamente a un matraz volumétrico de 50 mL lavándose el residuo con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, finalmente se aforó y homogeneizó para su análisis por EAA. En el caso de las muestras de sedimentos previamente fueron secadas al aire y homogeneizadas, posteriormente se obtuvo la fracción  $< 63 \mu\text{m}$  mediante tamizado por vía húmeda. Se pesó 1g de muestra en una balanza analítica, se añadieron 15 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 5 mL de  $\text{HCl}$  concentrado, en una parrilla eléctrica se evaporó la fase líquida a temperatura moderada. Posteriormente el soluto obtenido se disolvió en 10 mL de  $\text{HCl}$  1:1 y se hizo ebullición hasta que quedaron aproximadamente 5 mL. Esta solución se filtró directamente a un matraz volumétrico de 50 mL lavándose el residuo con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, finalmente se aforó y homogeneizó para su análisis por EAA.

## Resultados y discusión

### Metales pesados en ostiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio muestran que en estos organismos la concentración de Pb está por debajo del límite de detección de la técnica analítica utilizada. El límite máximo permisible (LMP) para moluscos bivalvos es de 1 mg / kg según Diario oficial de las Comunidades Europeas [5]; el resultado obtenido está de acuerdo con la teoría de que los ostiones no acumulan los elementos no esenciales, en especial el Pb, según otros resultados obtenidos en estudios realizados [6] (WHO, 1971), no obstante en México, se reportaron valores de hasta 8.1 mg / kg. [7].

El contenido promedio de Cu 121.02 mg / kg, obtenido en el muestreo actual, es superior a los encontrados por Páez Osuna [8] y [7] de 59 mg / kg y 40.6 mg / kg respectivamente. El Cu es un elemento esencial para el ostión, es por ello que tiende a acumularlo en este caso los altos contenidos observados pueden deberse a que los moluscos, por tener hábitos fil-

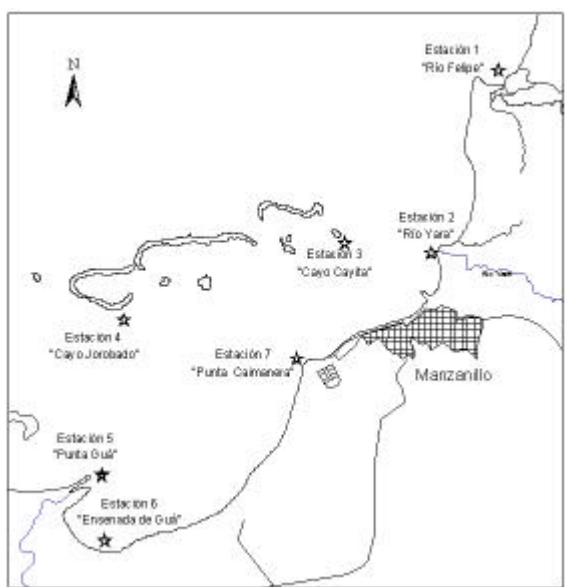


Fig. 1. Ubicación de las estaciones de muestreo. Escala 1:100,000.

**Tabla 1.** Contenido de metales pesados en Ostiones.

| Referencia                                    | Pb<br>(mg / kg) | Cu<br>(mg / kg) | Zn<br>(mg / kg) |
|-----------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| México (1995)                                 | 8.1             | 40.6            | 442             |
| Diario Oficial<br>de las Comunidades Europeas | 1.0             | —               | —               |
| 2001 Manzanillo                               | n.d.            | 121.02          | 534.45          |

(—) = no reportado

(n.d.)= no detectado

**Tabla 2.** Contenido de metales pesados en sedimentos de fondo.

| Referencia                         | Pb<br>(mg / kg) | Cu<br>(mg / kg) | Zn<br>(mg / kg) | As<br>(mg / kg) |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| WHO                                | 1 - 10          | —               | —               | —               |
| Zonas<br>contaminadas<br>de México | 31.8            | 5.6             | 61.3            | —               |
| LMP (Chester)                      | 20              | 10              | 20              | —               |
| 1979                               | 1.18            | —               | —               | —               |
| (Manzanillo, Cuba)                 | 12.6            | 45.7            | —               | —               |
| 1985                               | 12.6            | 45.7            | —               | —               |
| (Manzanillo, Cuba)                 | 16.76           | 45.28           | 69.6            | 28.3            |
| 2001                               | 16.76           | 45.28           | 69.6            | 28.3            |
| (Manzanillo, Cuba)                 | 16.76           | 45.28           | 69.6            | 28.3            |

(—) : no reportado

**Tabla 3.** Niveles de Background para sedimentos arcillosos.

|    |           |
|----|-----------|
| Zn | 16 µg / g |
| Cu | 15 µg / g |
| Pb | 7 µg / g  |
| As | 1 µg / g  |

tradores, ingieren este elemento del agua y sedimentos, haciendo que se acumulen elevadas concentraciones de cobre en sus tejidos, Goldberg [9]. La concentración de Zn en los ostiones se encuentra en un promedio de 534.45 mg / kg superior a los valores reportados por Páez Osuna *et al.* [7] de 442 mg / kg, pero por debajo de los reportados por este mismo autor [8] de 1.443 mg / kg. El Zn también es un elemento esencial para el ostión por lo que el resultado observado puede deberse a que el Zn es el metal que mas rápidamente se distribuye entre los organismos bentónicos principalmente en los ostiones, Vallee [10] demostró que los ostiones tienden a acumular el Zn.

Los resultados obtenidos en el presente estudio en ostiones concuerdan con el estudio realizado por Ávila Pérez *et al.* [11] en el Canal El Chijol, Veracruz, México donde la concentración de metales pesados en ostiones varía de la siguiente manera  $C_{Zn} > C_{Cu} > C_{Pb}$  (Fig. 2).

La concentración de As en estos organismos está también por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada.

## Metales pesados en sedimentos

El contenido promedio de Pb en los sedimentos es de 16.76 mg / kg. Este valor es superior a los reportados en un estudio realizado en esta misma zona por Suárez, G. *et al.* [2] de 1.18 mg / kg y posteriormente por Arencibia, G; Perigó, E. [3] de 12.6 mg / kg lo que indica un efecto acumulativo de este metal en el medio marino. Este nivel de Pb promedio encontrado es superior al reportado por WHO 6 que es de 1-10 mg / kg; pero inferior al reportado en zonas contaminadas de México, Páez Osuna [7] de 31.8 mg / kg. Por último, la concentración promedio de Pb encontrada en los sedimentos (16.76 mg / kg) también está por debajo del LMP que es de 20 mg / kg, según Chester [12].

El contenido promedio de cobre es de 45.48 mg / kg, concentración similar a la reportada en un estudio realizado en 1985 y dentro de los límites obtenidos por Rosales de 10 mg / kg a 50 mg / kg [13] y superior al LMP según Chester de 10 mg / kg [12].

El contenido de Zn promedio es de 69.6 mg / kg y se encuentra dentro de los límites reportados por Rosales de 30 - 140 mg / kg [13], aunque por encima del LMP según Chester de 20 mg / kg [12].

En la Tabla 3 se puede ver el cambio promedio de la concentración Pb, Cu, Zn y As en las estaciones muestreadas.

## Determinación de los índices de Geoacumulación

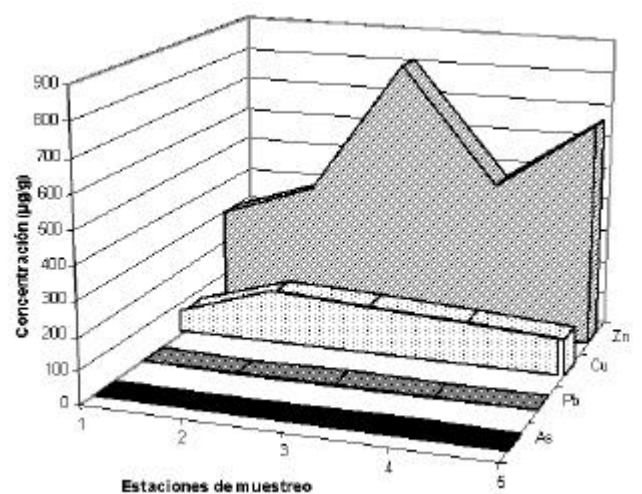
La metodología para la evaluación cuantitativa de la contaminación en sedimentos acuáticos por metales pesados fue establecida por Müller (1979) con el término “Índice de Geoacumulación”.

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5. B_n)$$

Donde:

$C_n$  es la concentración actual del elemento

$B_n$  es el valor del *background* en sedimentos superficiales

**Fig. 2.** Contenido de metales pesados en ostiones (sólo cinco estaciones).

**Tabla 4.** Índices de Geoacumulación.

| Estaciones de muestreo | Pb    | Cu     | Zn    | As    |
|------------------------|-------|--------|-------|-------|
| 1                      | 0.444 | 1.263  | —     | 4.542 |
| 2                      | 0.774 | 1.536  | 1.945 | 3.907 |
| 3                      | 0.475 | -0.916 | 0.722 | 2.744 |
| 4                      | 0.516 | -0.136 | 0.202 | 2.744 |
| 5                      | 0.660 | 1.367  | 1.816 | 2.744 |
| 6                      | 1.050 | 1.287  | 1.379 | 4.053 |
| 7                      | 0.799 | -0.029 | 1.220 | 5.825 |

(—): no medido

El *Igeo* alcanza valores de 0 a 6, el valor 0 indica ausencia total de contaminación y el valor 6 indica contaminación máxima (Cn 100 Bn). En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para los distintos puntos muestreados. Como puede observarse los resultados para el Pb, Cu, y Zn muestran que la zona de estudio no presenta un nivel de contaminación importante ya que todos los resultados están comprendidos entre 0 y 1. En el caso del As, la concentración de este elemento en las estaciones 1, 2, 6 y 7 muestran un alto grado de contaminación según este índice.

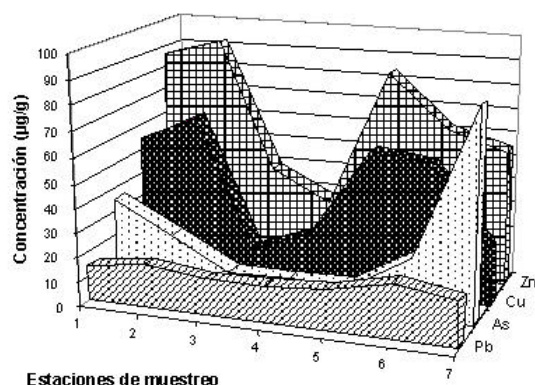
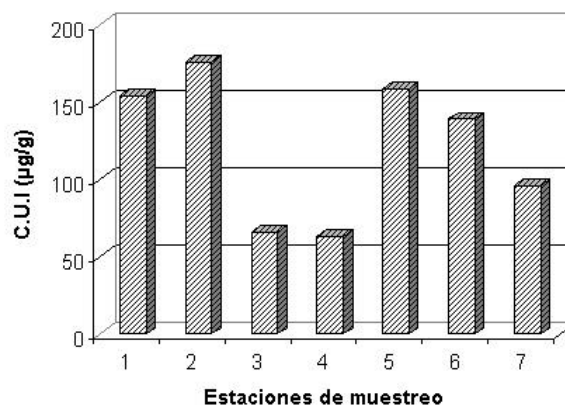
Los valores negativos están dados porque la concentración del elemento en ese punto es menor que el *background* tomado de la literatura a escala global y en la zona pudiera existir una pequeña anomalía geoquímica.

#### Determinación del índice de contaminación urbano industrial (C. U. I)

A través del estudio de los sedimentos Papakostidis *et al.* [14], establecieron diferentes índices de contaminación entre los que se encuentra el índice de contaminación urbano industrial definido como:

$$C. U. I = [Cu] + [Pb] + [Zn]$$

El Pb, Cu, y Zn son considerados indicadores clásicos de la actividad humana porque ellos provienen de fuentes urbanas e industriales [15-18].

**Fig. 3.** Contenido de metales pesados en sedimentos.**Fig. 4.** Índice de contaminación urbano industrial.

En la Fig. 4 se muestra el resultado de la distribución espacial del índice de contaminación urbano industrial para las diferentes estaciones de muestreo, se observa que la zona de los cayos (estaciones 3 y 4) presenta un menor índice de contaminación en tanto que las desembocaduras de los ríos: Felipe (estación 1), Yara (estación 2), y Guá (estación 5) así como la ensenada del Guá (estación 6) presentan los valores más elevados.

#### Distribución espacial de los contaminantes

Como puede observarse en la Fig. 3 para el plomo en los sedimentos, los valores más altos se ubican en las muestras recogidas en la desembocadura del río Yara (estación 2), así como en la ensenada del Guá (estación 6) y en Punta Caimanera (estación 7), lo cual puede estar asociado a la actividad industrial de la fábrica de acumuladores cuyos desechos son arrastrados por la corriente del río Yara. Debemos señalar que la estación 7, está referido por Arencibia [3] como el punto de mayor concentración de Pb. A su vez el valor más bajo se obtuvo en la desembocadura del río Felipe (estación 1) que se ubica en dirección contraria al movimiento de la corriente, así como en la zona de los Cayos.

En el caso del cobre para sedimentos, los valores de concentración más altos se obtuvieron en la desembocadura del río Yara y el más bajo en cayo Cayita (estación 3), que es una zona alejada de la costa. Para los ostiones la concentración más alta de cobre se obtuvo en las estaciones 2 y 3, lo que puede estar asociado a los desechos arrastrados por la corriente del río Yara de origen antropogénico, así mismo el valor mínimo se observa en la desembocadura del río Felipe. Hay que señalar que Arencibia [3] obtuvo resultados que demuestran la existencia homogénea de Cu en la zona.

En lo que se refiere al Zn para los sedimentos, los valores de concentración máximos se obtuvieron en las estaciones 1, 2 y 5, en la desembocadura de los ríos Felipe, Yara y Guá respectivamente. La concentración mínima se determinó en cayo Jorobado (estación 4). Cabe mencionar que en esta zona se encuentra una fábrica de tubos que utilizaba la galvanización por Zn. En ostiones los valores máximos de concentración de

zinc se observan en Cayo Cayita (estación 3) frente a la desembocadura del río Yara y en la desembocadura del río Guá (estación 5). La concentración mínima de zinc se determinó en la desembocadura del río Felipe.

## Conclusiones

De acuerdo con los resultados consideramos lo siguiente:

- Se observó un incremento progresivo de considerable magnitud en la concentración de Pb detectada en sedimentos respecto a estudios anteriores en la misma zona. Las concentraciones de Cu y Zn se mantienen en los límites normales para sedimentos en comparación con estudios anteriores en la misma zona y estudios reportados en la literatura a nivel mundial.
- El contenido de Pb no fue detectado en ostiones, lo que comprueba la teoría de que a pesar de ser organismos bentónicos filtradores no acumulan los elementos que no son esenciales para su metabolismo.
- Las altas concentraciones hallados de Pb en sedimentos son más elevadas en la zona de la desembocadura del río Yara, así como en la zona costera cercana. Este resultado sugiere que residuales vertidos al río Yara, por el sistema pluvial, provenientes de la fábrica de Acumuladores constituyen la principal causa del incremento de los niveles de Pb en la zona de estudio.
- El resultado del cálculo del índice de Geoacumulación indicó que la región de estudio no presenta una contaminación importante provocada por Pb, Cu y Zn.
- El cálculo del índice de contaminación urbano industrial para las diferentes estaciones, indica que las zonas de mayor contaminación causada por la actividad antropogénica son las cercanas a las desembocaduras de los ríos: Yara (estación 2), Felipe (estación 1) y Guá (estación 2), así como en la ensenada del Guá (estación 6).

- El desarrollo de la actividad industrial alrededor de la Bahía de Manzanillo, Cuba no representa un peligro, en este momento, para la diversidad biológica del lugar. Por lo tanto, la importancia que representa la existencia de especies como el ostión, para la industria alimentaria y economía del país no ha sido, todavía, afectada.

## Referencias

1. Ëmilson, F.; Tápanes, J. *Mar y Pesca* **1971**, 6, 15-18.
2. Suárez, G. *Mar y Pesca* **1979**, 23, 10-18.
3. Arencibia, G.; Pergó, E. *Mar y Pesca* **1985**, 25, 22-25.
4. Casas Sabata, J. M. *Contaminación por metales pesados*. Cataluña, España, **1996**, p. 278.
5. Diario Oficial de las Comunidades Europeas; Reglamento (CE) No 466/2001; 8-marzo-**2001**.
6. WHO. International standards for drinking water. 3<sup>rd</sup> ed. Geneva. World Health Organization. 74, **1971**.
7. Páez-Osuna, F.; Bójorquez-Leyva, H.; Pérez-Bernal, L. H. *Ciencias del Mar* **1995**, 14, 19-23.
8. Páez-Osuna, F.; Izaguirre, G.; Godoy, R.; González, F.; Osuna, J. *Cont. Amb.* **1988**, 4, 33-41.
9. Goldberg, E. D. *The Mussel Watch Concept*. La Sirena. In: Noticias del programa de Naciones Unidas para el medio ambiente para los mares regionales, **1984**, 23, 45-49.
10. Vallee, B.L. *Molecular basis of enzyme action an inhibition*. Proc. 5<sup>th</sup> Intern. Congr. Biochem, Moscú, **1963**, 162-171.
11. Ávila, P.; Zarazúa, G. *Rev. Int. De Cont. Amb.* **1993**, 9, 13-16.
12. Chester, R. *Marine Geochemistry*. London, **1990**, p. 735.
13. Rosales, L.; Carranza, A. *Rev. Int. Cont. Amb.* **1974**, 10, 9-13.
14. Papakostidis, G.; Zafiropoulos, D.; Hopkins, T. S. *Mar. Pollut. Bull.* **1975**, 6: 136-139.
15. Forstner, U.; Wittman, G. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag. Berlin, **1979**, 6, 324 -359.
16. Yim, W.W.S.; Fung, K.W. *Heavy metals in marine sediments of Hong Kong*. **1981**, Eng 9: 33-49.
17. Castaing, P.; Assor, R.; Weber, O. *Envirom. Geol. Water. Sei* **1986**, 8, 175-184.
18. Baish, P.; Niencheski, L.; Lacerda, L. *Rev. Cont.* **1988**, 20, 4-7.