

DESARROLLO Y APLICACIÓN DE METODOLOGÍAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR METALES EN SEDIMENTOS MARINOS DE LA BAHÍA DE CIENFUEGOS

Autoría principal: Mirella Peña Icart

Otros autores: Mario Simeón Pomares Alfonso, Margarita Edelia Villanueva Tagle, Carlos Moreno Aguilar, Carolina Mendiguchía Martínez, Carlos Manuel Alonso Hernández y Saumel Pérez Santana

Colaboradores: Joelis Rodríguez Hernández, Odalys Quevedo González, Carlos Toledo, Elvira Galí Navarro, Irminia Herrera, Carlos Brunori, Roberto Morabito y Moni Behar

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de la Habana (UH)

Otras entidades participantes: Facultad de Química, Universidad de La Habana (UH), Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz, España y el Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, CITMA

Autor para la correspondencia

Dr. Mirella Peña Icart

Dirección postal: Calle Zapata s/n, esquina a Calle G, CP 10400, Plaza, La Habana, Cuba. Correo electrónico: mirella@imre.oc.uh.cu

Dr. Mirella Peña Icart (50%). Fue autora principal o coautora de las publicaciones y presentaciones en congresos científicos referidos en el presente documento. Fue autora de la maestría y doctorado ya defendidos presentados en este premio. Impartió una conferencia por invitación en el Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos. Obtuvo premios por las Brigadas Técnicas Juveniles a nivel de Universidad y Mención municipal.

Dr. Mario Simeón Pomares Alfonso (12%). Fue el responsable del grupo de investigaciones cubano que participa en estos trabajos, coautor de todas las publicaciones. En una de las publicaciones fue además el autor para la correspondencia encargado directamente del trabajo con los árbitros y editores. Fue coautor de todas las presentaciones científicas referidas en el presente documento. Fue tutor, junto a la Dra. Margarita Villanueva de la tesis de maestría referida y tutor por la parte cubana de la tesis de doctorado. Profesor de un curso de posgrado impartido en las maestrías en Química y Ciencia de los Materiales "ICP – Espectroscopia de Emisión Óptica. Teoría y práctica".

Dr. Margarita Edelia Villanueva Tagle (12%). Fue coautora de todas las publicaciones y presentaciones científicas referidas en el presente documento. Fue tutora de la tesis de maestría referida. Fue miembro del tribunal español cubano ante el cual se realizó la defensa de la tesis doctoral referida. Profesora de un curso de posgrado impartido en las maestrías en Química y Ciencia de los Materiales de la Universidad de La Habana y de la Maestría en Química de la Universidad Central de Las Villas “ICP – Espectroscopia de Emisión Óptica. Teoría y práctica”.

Dr. Carlos Moreno Aguilar (10%). Fue coautor de las presentaciones científicas referidas en el presente documento, así como de la monografía y la reseña. Fue tutor por la parte española del doctorado defendido exitosamente. Es el responsable del grupo de trabajo donde se realizó parte de la investigación de la tesis doctoral aquí referida.

Dr. Carolina Mendiguchía Martínez (10%). Fue coautora de las presentaciones científicas referidas en el presente documento, así como de la monografía y la reseña. Fue segunda tutora por la parte española del doctorado defendido con éxito aquí referido.

Dr. Carlos Manuel Alonso Hernández (4%). Fue coautor de las publicaciones y presentaciones científicas referidas en el presente documento. Dirigió la ejecución de las campañas de muestreo necesarias para la presente investigación, participando activamente en la discusión de resultados para la posterior extensión de este logro al ecosistema Bahía de Cienfuegos.

Lic. Saumel Pérez Santana (4%). Fue autor principal de una de las publicaciones y coautor de varias presentaciones científicas referidas en el presente documento. Participó activamente en la discusión de los resultados en la primera parte del trabajo.

RESUMEN

Se presenta un conjunto de resultados sobre estudios de movilidad y contaminación por metales en sedimentos marinos en diferentes ecosistemas dirigidos a resolver problemas científicos relacionados con la evaluación de la calidad ambiental de los mismos. Los aportes principales se concretaron mediante la producción de conocimientos de interés para la comunidad científica internacional y nacional publicados en diversas revistas y presentados en varios congresos nacionales e internacionales. El objetivo general se expresa en la necesidad de armonizar la información que se obtiene a partir del empleo de diferentes métodos de digestión de sedimentos marinos para realizar una correcta interpretación ambiental de la determinación de metales. Los resultados obtenidos en los estudios ambientales realizados en este grupo de trabajo, brindan propuestas concretas hacia la entidad encargada del control de la calidad

ambiental en el ecosistema Bahía de Cienfuegos que conlleven posteriormente la toma de decisiones en cuanto al manejo sostenible de los ecosistemas marinos que repercute en la salud humana.

Entre los principales resultados se encuentran la comparación de dos métodos de digestión normados y ampliamente utilizados en la literatura para evaluar concentración de metales sobre muestras de la bahía de Cienfuegos que permitió conocer la biodisponibilidad de los metales de acuerdo al sistema analito-método de digestión muestra. En este trabajo se demostró que el comportamiento de cada método de digestión utilizado no sólo depende de los ácidos empleados (método de digestión), sino que también influyen la composición mineralógica de la muestra, así como la forma química en la que el metal se encuentra en el sedimento. Los resultados obtenidos de este trabajo indicaron la necesidad de un estudio detallado de la capacidad de extracción de los metales por los métodos evaluados (EPA 3050B e ISO 11466.3). Por otro lado, el comportamiento observado y las posibles explicaciones dadas pueden contribuir a una mejor evaluación de la contaminación por metales en otros ecosistemas marinos.

En una segunda parte del trabajo se desarrolló una novedosa y experimentalmente simple metodología analítica que permite estimar con alta confiabilidad la cantidad del metal que realmente se transfiere del sedimento al sistema digestivo de peces mediante un tratamiento con ácido clorhídrico en condiciones de pH, temperatura y tiempo de contacto previamente estudiados. Esta, y no otra, es la fracción del metal que ingresa en estas especies y que puede, con mayor probabilidad, afectar la calidad ambiental del ecosistema. La metodología desarrollada fue aplicada a modo de ejemplo a sedimentos de dos ecosistemas, cubano y español (bahía de Cienfuegos y bahía de Cádiz). Ambos ecosistemas son de gran importancia en sus respectivos países.

La mayor parte de los resultados se han obtenido a partir de una tesis de doctorado y de maestría exitosamente defendidas. Los resultados han sido publicados en 2 artículos en revistas recogidas en el SCI de reconocido prestigio internacional, 1 reseña y 1 monografía y presentados en múltiples eventos científicos. Se han dictado 4 conferencias plenarias por invitación en centros de reconocido prestigio en Cuba, Latinoamérica y Europa y 1 conferencia magistral en el marco de un congreso internacional. Este trabajo tributó a 6 proyectos de investigación (2 IMRE, 1 MES, 1 Territorial, 1 Nacional y 1 Internacional). Una parte del trabajo presentado en esta propuesta obtuvo el Premio Especial Universidad de La Habana en el año 2007 Mejor Carácter Multidisciplinario ("Contribución al conocimiento de la Química Analítica Ambiental y la formación postgraduada de esta especialidad en Cuba") (UH) y recibió, además, Mención Universidad de La Habana al Resultado de Investigación del año que más haya contribuido a la protección del medio ambiente en Cuba en ese mismo año. Cuenta además con 21 presentaciones en congresos nacionales e internacionales. Además obtuvo premio BTJ a nivel de universidad y mención municipal.

Este trabajo es fruto también de la estrecha colaboración entre el Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana y el Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC), entidad que incluye, prioritariamente, en su objeto social el control de la contaminación en la Bahía de Cienfuegos. Además de participar activamente en esta investigación, los resultados principales de la tesis ya fueron discutidos en seminario conjunto IMRE-CEAC en el primer trimestre de este año 2013 y actualmente se elabora un plan experimental para la implementación de este resultado dentro del sistema de control de la Bahía que se ejecutará como parte del Proyecto “Soluciones a problemas específicos del manejo integrado de cuencas y áreas costeras en Cuba, a través de técnicas isotópicas y nucleares (TIN)”, propuesto por el CEAC en la actual Convocatoria del Programa “Tecnologías de aplicaciones nucleares, el láser, la óptica y la ultrasónica para producir y generalizar bienes y servicios”. Por tanto, la evaluación del impacto de este resultado se podrá realizar a partir de los estudios que se realicen como parte de este proyecto que constituye la vía para su introducción en el control del ecosistema marino Bahía de Cienfuegos.

COMUNICACIÓN CORTA

Introducción

Los ecosistemas costeros constituyen uno de los principales recursos naturales de nuestro país y se encuentran asociados a más del 70 % del producto interno bruto nacional, fundamentalmente a actividades tales como el turismo, la industria pesquera y el transporte. Estas actividades son de vital importancia en la planificación estratégica de desarrollo nacional a corto, medio y largo plazo. El rápido deterioro de los ecosistemas costeros debido al agotamiento de sus recursos de vida, la acidificación de los océanos, la creciente contaminación y erosión provocados por la acción antrópica, ha sido identificado con claridad por el gobierno cubano en el diagnóstico de la situación ambiental cubana en el 2005: Erosión de Suelos, Contaminación, Eutrofización, mal manejo de recursos y el cambio climático, siendo establecidas las medidas prioritarias de intervención en la Estrategia Ambiental Nacional.

La evaluación del impacto negativo de la actividad humana sobre el medioambiente se puede estimar en un ecosistema marino de diversas formas. En particular, conocer la concentración total de metales indicadores de contaminación y su comparación con valores permisibles descritos en guías reconocidas internacionalmente, es una vía comúnmente utilizada en Cuba y otros países. Sin embargo, solo una fracción del metal presente en el sedimento puede realmente tener un impacto negativo sobre la salud humana mediante su introducción en la cadena alimentaria, por ejemplo, a través de especies marinas que posteriormente son consumidas por el Hombre. Por esta razón se hace necesario el estudio de la fracción de metales biodisponibles en los ecosistemas marinos. En la actualidad no existe un consenso en la interpretación de los resultados de la lixiviación cuando se aplican métodos de digestión parcial de sedimentos, conllevando a

interpretaciones ambientales que en algunos casos pueden resultar erróneas. Se conocen muchos métodos de digestión que han sido empleados para evaluar la biodisponibilidad de metales en sedimentos dentro de los cuales podemos mencionar los métodos normados de digestión fuerte EPA 3050B e ISO 11466, dos de los más empleados en la comunidad científica internacional. Por otra parte, son pocos los trabajos encontrados que evalúen los metales biodisponibles en el entorno gastrointestinal de los peces.

El objetivo general de la labor científica desarrollada se concreta en el siguiente enunciado:

“Contribuir a la metodología para el estudio del sistema muestra-analito-método de digestión mediante el empleo de diversas técnicas analíticas avanzadas en vía húmeda.”

Como objetivos específicos

- Comparar los métodos de digestión de sedimentos de una sola etapa EPA 3050B e ISO/DIS 11466.3 a partir de sus parámetros de desempeño, el porcentaje de lixiviación en la determinación de Cd, Co, Cu, Ni y Pb y su eficiencia en la estimación de la concentración antropogénica.
- Desarrollar nueva metodología analítica que permita evaluar con mayor exactitud la fracción de metales (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Ti, V y Zn) presentes en el sedimento que puede pasar a los organismos marinos mediante los procesos de digestión de los sedimentos
- Aplicar la metodología desarrollada al estudio de la contaminación por metales en sedimentos de ecosistemas marinos de interés en los litorales cubano y español (bahías de Cienfuegos y Cádiz).

Originalidad científica e impacto científico

La originalidad y el impacto científico de los resultados se pueden constatar mediante las evaluaciones, revisiones y oponentes a los trabajos realizados por los autores. Ellas se pueden agrupar de la siguiente forma:

- La evaluación satisfactoria que recibieron la Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas y una Tesis de Master en Química con Mención Analítica concluidas por el autor principal de esta propuesta de premio.
- La publicación de los principales resultados en 2 artículos científicos. Todos publicados en revistas indexadas en el Science Citation Index: Chemosphere y Marine Environmental Research (MERE) con índices de impacto elevados. (Factor de Impacto: Chemosphere: 2,442- en ese año-, 3,613 - en los últimos cinco años y MERE: 1,775 - en ese año-, 2,405 en los últimos cinco años), una reseña y una monografía de la tesis doctoral.
- La impartición de 4 conferencias por invitación en el marco de eventos científicos nacionales e internacionales, así como en centros de alto prestigio internacional y una conferencia magistral en el marco de un congreso internacional.
- La presentación de 10 trabajos científicos en congresos científicos internacionales y 11 en congresos nacionales.

Impacto social o económico

El impacto social logrado con este trabajo se demuestra no sólo en el desarrollo profesional del autor principal de esta propuesta y autor de la tesis de maestría y doctorado, avalado por las contribuciones al conocimiento científico de la comunidad internacional y nacional; así como del resto de especialistas que participaron en estos trabajos, sino también en la vinculación directa de estos resultados con el ecosistema marino Bahía de Cienfuegos, una de las principales Bahías del país desde el punto de vista económico y sobre la cual es tarea priorizada el control de su calidad ambiental. Las primeras aplicaciones de las metodologías desarrolladas confirman la importancia y repercusión que tienen estos resultados. La formación profesional se concretó mediante las siguientes vías:

- La defensa de una tesis de doctorado y una de maestría, ambas basadas en el estudio de la calidad ambiental de la bahía de Cienfuegos y en coordinación con el Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos.
- Contribuyeron directamente a la formación mediante la actualización de los contenidos de 1 curso de postgrado ("ICP – Espectroscopia de Emisión Óptica. Teoría y práctica") que regularmente se imparten en los programas de postgrado de la maestría en Química y en Ciencia de los Materiales y dos programas de doctorados (Química y Ciencia de los Materiales) de la Universidad de La Habana y de la Maestría en Química de la Universidad Central de Las Villas, a los cuales han asistido varios centenares de alumnos de diversos organismos del país. La presentación en 21 congresos científicos nacionales e internacionales y 5 (1 magistral en el marco de un congreso) conferencias invitadas en centros de alto prestigio a nivel nacional como internacional.

Se demostró con una aplicación sobre dos ecosistemas importantes la validez de la metodología al comparar la información que se obtiene respecto a las ya existentes en cada uno de los sitios evaluados (bahías de Cienfuegos y Cádiz). Con posterioridad a este resultado, la extensión de la metodología final propuesta en los sedimentos de la bahía de Cienfuegos contribuirá al cumplimiento de uno de los objetivos centrales del Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos: "El estudio y evaluación de las fuentes, distribución, destino final y efectos de los contaminantes ambientales, mediante la aplicación de técnicas analíticas de avanzada, sustentados sobre estándares internacionales de calidad."

Los resultados obtenidos contribuyen al aumento de la confiabilidad de los estudios ambientales en ecosistemas marinos e cualquier parte del Mundo, donde se apliquen procedimientos desarrollados y validados a partir del conocimiento del comportamiento del sistema muestraanalito-método de digestión.

Listado de citas de los artículos publicados Chemosphere

- (1) Ouillon, S.; Douillet, P.; Petrenko, A.; Neveux, J.; Dupouy, C.; Froidefond, J.-M.; Andréfouët, S.; Muñoz-Caravaca, A. Optical Algorithms at Satellite Wavelengths for Total Suspended Matter in Tropical Coastal Waters. *Sensors* 2008, 8(7), 4165-4185; doi:10.3390/s8074165.
- (2) Frentiu, T.; Ponta, M.; Levei, E.; Gheorghiu, E.; Kasler, I.; Cordos, E.A. Validation of the Tessier scheme for speciation of metals in soil using the Bland and Altman test. *Chemical Papers*. February 2008, Volume 62, Issue 1, pp 114-122.
- (3) Minello, M.C.S.; Paçó, A.L.; Martines, M.A.U.; Caetano, L.; Dos Santos, A.; Padilha, P.M.; Castro, G.R. Sediment grain size distribution and heavy metals determination in a dam on the Paraná River at Ilha Solteira, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. Volume 44, Issue 9, 2009. pages 861-865. DOI:10.1080/10934520902958591.
- (4) Lepane, V.; Morriset, M.; Viitak, A.; Laane, M.; Alliksaar, T. Partitioning of metals between operational fractions in the sediment record from Lake Peipsi. *Chemistry and Ecology*. Volume 26, Supplement 2, 2010.
- (5) Charlesworth, S.; De Miguel, E.; Ordóñez, A. A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. *Environmental Geochemistry and Health*. April 2011, Volume 33, Issue 2, pp 103-123.
- (6) Delgado, J.; Barba-Brioso, C.; Miguel Nieto, J.; Boskic, T. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Science of The Total Environment*. Volume 409, Issue 19, 1 September 2011, Pages 3666–3679.
- (7) Guang Hong Wu, Shan Shan Cao, Shui Rong Chen, Fang Ting Cao. Accumulation and remobilization of metals in superficial sediments in Tianjin, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. February 2011, Volume 173, Issue 1-4, pp 917-928.
- (8) 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*. Volume 72, Issues 1–2, July 2011, Pages 60–66.

- (9) Ilander, Aki. Development of ultrasound-assisted digestion methods for the determination of toxic element concentrations in ash samples by ICP-OES. Research report / Department of Chemistry, University of Jyväskylä; 0357-346X ;no. 144. 2011. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-39-4358-5>.
- (10) Susanne Charlesworth, Eduardo de Miguel, Almudena Ordóñez. Trace elements in urban environments: a review. Chapter 4. Sedimentology of aqueous systems. edited by Cristiano Poletto, Susanne Charlesworth. <http://books.google.es/books?hl=en&lr=&id=7pGCong6KSQC&oi=fnd&pg=PA108&qts=UksNZOei1N&sig=6p2nhaqd-c1GuT8fdG4y0h8wKHI#v=onepage&q&f=false>
- (11) Guanghong Wu, Zheng Wei and Ruixian Su. Distribution, accumulation and mobility of mercury in superficial sediment samples from Tianjin, northern China. J. Environ. Monit., 2011,13, 2488-2495. DOI: 10.1039/C1EM10365B.
- (12) Lila Rojo, Melanie A. Barnes, Thomas E. Gill. Intercomparison of PIXE and ICP-AES Analyses of Aeolian Dust from Owens (Dry) Lake, California. Geostandards and Geoanalytical Research. Volume 36, Issue 1, pages 83–102, March 2012. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2011.00058.x.
- (13) Silva, Marcos André do Rego. Solidificação e estabilização de resíduos inorgânicos industriais. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química 2012. <http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/90024>.
- (14) M. V. Balarama Krishna, K. Chandrasekaran, G. Venkateswarlu and D. Karunasagar. A cost-effective and rapid microwave-assisted acid extraction method for the multi-elemental analysis of sediments by ICP-AES and ICP-MS. Anal. Methods, 2012,4, 3290-3299. DOI: 10.1039/C2AY25393C.
- (15) Peña Icart, Mirella; Moreno Aguilar, Carlos; Mendiguchía Martínez, Carolina; Pomares Alfonso, Mario Simeón. Desarrollo y aplicación de metodologías mediante la simulación de las condiciones digestivas de peces para la evaluación de la biodisponibilidad de metales en sedimentos marinos. Tesis doctoral. 2012 <http://hdl.handle.net/10498/15520>.
- (16) Yuri Igari, Masaki Ohno, Takaaki Tamura, Kazuyuki Suzuki, Tomohiro Kose, Kuniaki Kawata. Chemical Speciation of Metals in Surface Sediments from Small Urban and Agricultural Rivers. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. October 2012, Volume 89, Issue 4, pp 764-769.
- (17) Guanghong Wu, Cancan Yang, Lan Guo, Zhongliang Wang. Cadmium contamination in Tianjin agricultural soils and sediments: relative importance of atmospheric deposition from coal combustion. Environmental Geochemistry and

Health. June 2013, Volume 35, Issue 3, pp 405-416. DOI: 10.1007/s10653-012-9503-x.

(18) Ronaldo A. M. Junior, Aparecida M. S. Mimura, Alex C. Divino, Roberta F. Silva, Julio C. J. Silva & Virginia S.T. Ciminelli. Levels of metallic cations in the surface sediments in the vicinity vicinity of the Três Marias Dam Lake (Brazil) determined by ICP-MS and microwave sample preparation. Soil and Sediment Contamination: An International Journal. 2013. DOI:10.1080/15320383.2014.820166.

(19) Vimlesh Chand, Surendra Prasad. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. Microchemical Journal. Volume 111, July 2013, Pages 53–61.

(20) Stefano Albanese, Pietro Iavazzo, Paola Adamo, Annamaria Lima, Benedetto De Vivo. Assessment of the environmental conditions of the Sarno river basin (south Italy): a stream sediment approach. Environmental Geochemistry and Health. June 2013, Volume 35, Issue 3, pp 283-297. DOI: 10.1007/s10653-012-9483-x.

Marine Environmental Research

(1) Peña Icart, Mirella; Moreno Aguilar, Carlos; Mendiguchía Martínez, Carolina; Pomares Alfonso, Mario Simeón. Desarrollo y aplicación de metodologías mediante la simulación de las condiciones digestivas de peces para la evaluación de la biodisponibilidad de metales en sedimentos marinos. Tesis doctoral. 2012. <http://hdl.handle.net/10498/15520>.

(2) Vimlesh Chand, Surendra Prasad. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. Microchemical Journal. Volume 111, July 2013, Pages 53–61.

(3) Owen T. Butler, Warren R. L. Cairns, Jennifer M. Cook, Christine M. Davidson. Atomic spectrometry update. Environmental analysis. J. Anal. At. Spectrom., 2013,28, 177-216. DOI: 10.1039/C2JA90077G.

(4) Stefano Albanese, Pietro Iavazzo, Paola Adamo, Annamaria Lima, Benedetto De Vivo. Assessment of the environmental conditions of the Sarno river basin (south Italy): a stream sediment approach. Environmental Geochemistry and Health. June 2013, Volume 35, Issue 3, pp 283-297. DOI: 10.1007/s10653-012-9483-x.

(5) Maeve M. Moriarty, Vivian W.-M. Lai, Iris Koch, Longpeng Cui, Chris Combs, Eva M. Krupp, Jörg Feldmann, William R. Cullen, , Kenneth J. Reimer. Speciation and toxicity of arsenic in mining-affected lake sediments in the Quinsam watershed, British Columbia. Science of The Total Environment. Volumes 466–467, 1 January 2014, Pages 90–99.