

ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES EN SEDIMENTOS ACUÁTICOS DE LA BAHÍA DE MATANZAS

Odalys Quevedo, Jorge Gómez, Carmen Ramírez y Tamara Estrada

Centro de Investigaciones del Petróleo, CP 12000, La Habana, Cuba

Carlos Moreno y Carolina Mendiguchía

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz), España

Margarita Edelia Villanueva Tagle*

Departamento de Química General, Facultad de Química, Universidad de La Habana, CP 10400, La Habana, Cuba

Mario Simeón Pomares Alfonso

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, CP 10400, La Habana, Cuba

Recebido em 28/8/11; aceite em 1/12/11; publicado na web em 28/2/12

STUDY OF METAL CONTAMINATION IN AQUATIC SEDIMENTS OF THE BAY OF MATANZAS. Surface sediments of the Bay of Matanzas (Cuba) were studied to assess its environmental quality by using several criteria (metal content index, pollution load index and sediment quality guidelines). Two partial digestion sediment procedures and a modified BCR sequential extraction were used. The concentrations of metals were measured by atomic spectroscopy methods. The founded contents of Cu (2,4-27,9 mg kg⁻¹), Zn (2,5-55,5 mg kg⁻¹) and Ni (8,8-99,2 mg kg⁻¹) were below those reported by other authors. The results obtained suggested that the most polluted sites were 3, 5, and 6. The sequential extraction procedure showed that most of the studied metals were associated to the more stable fractions.

Keywords: metal pollution; marine sediments; digestion and extraction methods.

INTRODUCCIÓN

Cuba, debido a sus características geográficas particulares, posee amplias y diversas zonas costeras, cuya calidad ambiental, generalmente, se ve comprometida por los diferentes usos socio-económicos a que son destinadas. La Bahía de Matanzas es un ejemplo de ello. En investigaciones desarrolladas en esta zona se han evaluado alteraciones del contenido total en sedimentos de diversos metales pesados, tales como, Cu, Ni y Zn, entre otros, estableciéndose igualmente su posible origen.¹⁻³ Sin embargo, no se conoce la fracción disponible de metales para los organismos vivos en el ecosistema. Además, no se ha evaluado la presencia de V, elemento de particular interés debido a la actividad que se desarrolla en esta bahía relacionada con la industria del petróleo cubana.

Es conocido que la contaminación por metales en sedimentos no puede ser evaluada sólo a partir de su contenido total, ya que la distribución de diversas formas químicas del metal en diferentes fases del sedimento, puede condicionar su mayor o menor movilidad, y por tanto la magnitud de su impacto sobre el ecosistema.⁴⁻⁶ Para evaluar de forma selectiva diferentes fracciones metálicas, diversos métodos de lixiviación parcial ácida de los metales, también llamados métodos de una sola etapa o métodos simples, han sido empleados en lugar de los métodos de extracción total.⁷⁻¹¹ Varios de estos métodos constituyen normas internacionales (DIN 38414, EPA 3050 y 3051, ASTM D 3974 e ISO 11466, entre otros). En general, existe poca información sobre la relación entre las fases geoquímicas del sedimento disueltas y la eficiencia de extracción que se alcanza para cada elemento por un método específico.^{12,13} La información que se obtiene sobre el contenido del metal varía en dependencia de la composición del sedimento, del elemento de interés y de la fortaleza del ataque que se realiza,^{12,14-16} por lo que resulta conveniente determinar la eficiencia

de extracción de los metales de interés en los sedimentos en estudio, junto al contenido total, para una mejor interpretación ambiental de los resultados.¹⁷

Otros métodos frecuentemente empleados en la evaluación de la contaminación por metales en sedimentos son los métodos secuenciales, conocidos también como métodos de varias etapas.^{6,18,19} La extracción química secuencial, aunque presenta imprecisiones,²⁰ constituye una aproximación geoquímica y ambiental para comprender el comportamiento químico y la disponibilidad de los metales en el sedimento.^{6,21} Datos sobre la movilidad y biodisponibilidad potencial de los elementos obtenidos con estos procedimientos secuenciales resultan muy útiles en la estimación de riesgos ecológicos.^{22,23}

Por otra parte, la determinación cuantitativa del grado de contaminación de un sedimento puede realizarse mediante el empleo de los llamados índices de contaminación.²⁴ Existen diversos criterios basados en los coeficientes de enriquecimiento o factores de concentración, que permiten establecer el índice de contaminación en sedimentos. Entre estos criterios se encuentran el índice de carga contaminante (*Pollution Load Index* - PLI)²⁵ y el índice del contenido de metales (*Metal Content Index* - MCI).²⁴⁻²⁷ Las Guías de calidad de sedimentos también pueden ser empleadas para la evaluación del nivel de contaminación por metales.²⁸ En ellas se establecen tres niveles de referencia para la concentración del metal: el nivel de efectos umbral (*Threshold Effects Level* - TEL), que es la concentración por debajo de la cual es de esperar que rara vez ocurran efectos adversos sobre la biota; el intervalo de bajos efectos (*Effects Range Low* - ERL) y el nivel de efectos probables (*Probable Effects Level* - PEL). Este último indica la concentración a partir de la cual es de esperar, con mayor probabilidad, la aparición de efectos adversos en la biota. Para algunos elementos citados en esta guía sólo aparecen reportados valores que provocan un efecto aparente.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la contaminación por Cu, Ni, V y Zn en sedimentos superficiales de la Bahía de Matanzas a partir

*e-mail: villa@fq.uh.cu

del conocimiento de su contenido total, de la eficiencia de extracción de estos metales por dos métodos simples de digestión parcial, el método ASTM y el método del ácido acético, y el estudio de la especiación de los metales en fracciones del sedimento con el método de extracción secuencial BCR (*Bureau Community of Reference*) modificado. Se emplearán diversos criterios recomendados para la evaluación de la contaminación. El Cu y Zn se estudiarán como indicadores de contaminación doméstica y urbana, mientras que el Ni y V como indicadores de contaminación industrial y de actividad petrolera en particular.^{29,30}

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudio

La Bahía de Matanzas se ubica en la costa Norte de Cuba, a 23° 03' de latitud norte y 81°34' de longitud oeste. Es una bahía amplia y abierta con un área aproximada de 36 km² y un perímetro de 19 km. Su profundidad media es de 200 m. Los ríos Buey Vaca, Canimar, Yumurí y San Juan tributan a la Bahía. El último se destaca porque presenta el mayor escurrimiento y en su conjunto, constituyen fuentes de aporte de agua dulce y sedimentos con diferentes grados de contaminación. Otra fuente potencial de contaminación de la bahía la constituye el área portuaria-industrial que se ubica en su ribera noroeste, en la que se encuentran ubicadas diferentes industrias, destacándose entre las más importantes una tenería, una planta de fertilizantes, una base de almacenamiento de combustibles derivados del petróleo y una central termoeléctrica.

Toma y preparación de muestras

La red de estaciones consta de 9 sitios de muestreo (Figura 1S, material suplementario). Las estaciones 1 y 2 se ubican en la zona industrial, y la 3 y 4 en el área portuaria. Los sitios de muestreo del 5 al 8 se sitúan en una zona influenciada por vertimientos de aguas residuales, mientras que la estación 9, en la Playa Buey Vaca, constituye una estación de referencia alejada de la zona de influencia antropogénica.

Los sedimentos superficiales se colectaron con una draga Van Veen, de acuerdo a las normas ISO 5667/19,³¹ durante la estación de seca del año 2006. Para su traslado al laboratorio y preservación hasta el procesamiento, las muestras se colocaron en bolsas plásticas estériles y se congelaron inmediatamente después de colectadas. Así, se limitó la actividad biológica y se previno cualquier transformación química o alteraciones de la materia orgánica.³²

Una vez en el laboratorio se descongelaron y sometieron al proceso de cuarteo, para lograr homogeneidad. Luego se secaron a 105 °C hasta peso constante, se tamizaron con tamices plásticos, se seleccionó la fracción con tamaño de partículas inferior a 63 µm y se mantuvo en recipientes plásticos estériles hasta su análisis.

Reactivos y equipos

Las disoluciones de referencia para la calibración de las técnicas

de cuantificación empleadas se prepararon por dilución a partir de disoluciones de 1000 µg/mL (CertiPur, Alemania) de Cu, Ni, Zn y V. Los reactivos que se emplearon fueron de calidad analítica.

El contenido de los metales estudiados extraídos por los métodos de digestión simples fue cuantificado por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), con un espectrómetro GBC Avanta Σ (Australia). Las condiciones instrumentales utilizadas fueron las recomendadas por el fabricante (Tabla 1).

Las concentraciones en los extractos obtenidos con el método de extracción secuencial (BCR modificado) fueron determinadas mediante la espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) con el espectrómetro ICP-MS, X7 Series Thermo Elemental (Reino Unido). Las condiciones empleadas fueron: potencia de radio frecuencia aplicada de 1,4 kW, flujo del gas auxiliar de 0,80 L min⁻¹, flujo del nebulizador de 0,93 L min⁻¹, velocidad de introducción de la muestra de 0,4 mL min⁻¹, etc. Los isótopos medidos fueron: Cu⁶³, Ni⁶⁰, V⁵¹ y Zn⁶⁶.

Procedimientos de digestión

Entre los diferentes métodos de digestión parcial reportados, dos serán considerados en este trabajo: el método ASTM¹⁰ y el método del ácido acético,^{33,34} ambos de amplio reconocimiento internacional. En el método ASTM, utilizado en los análisis ambientales de rutina de nuestros laboratorios, el sedimento es tratado con una mezcla de HNO₃ y HCl; mientras que el método del ácido acético, recomendado para estudios de biodisponibilidad, emplea una disolución al 25% v/v de ácido acético. El método de digestión total propuesto por Ajlec,³⁵ que usa una mezcla de HNO₃:HClO₄:HF, será empleado en el presente trabajo para la determinación del contenido total de los elementos en el sedimento.

Determinación del contenido total de metales

A 0,3000 ± 0,0001 g de sedimento seco se agregaron 2 mL de HNO₃ (1:1) en crisol de platino y se dejó en reposo durante 8 h. Se adicionó 12 mL de una mezcla 1:3 de HClO₄ y HNO₃ y se evaporó en baño de arena hasta humos blancos. Se adicionaron 10 mL de HF 40% (Merck, Alemania) y se evaporó hasta sales húmedas. La adición de la mezcla HClO₄: HNO₃ y del HF se repitió dos veces. El residuo se disolvió con 3 mL de HNO₃ (1:1), se trasvasó cuantitativamente a un volumétrico de 25 mL y se enrasó con agua desionizada. La disolución se analizó por FAAS. La veracidad del procedimiento fue evaluada con los Materiales de Referencia Certificado (MRC) de sedimento marino: BCSS-1 y de sedimento estuarino IAEA-405, suministrados por el *Nacional Research Council of Canadá* y la *International Atomic Energy Agency* (IAEA), respectivamente.

Determinación de la concentración de metales extraíbles por el método ASTM

Se adicionó 50 mL de H₂O destilada y 1 mL de HNO₃ 69% (Merck, Alemania) a 0,5000 ± 0,0001 g de sedimento seco. Se añadió

Tabla 1. Parámetros instrumentales

Elemento	Longitud de onda (nm)	Flujo de acetileno (L/min)	Flujo de óxido nítrico (L/min)	Ancho de banda (nm)	Altura del quemador (mm)	Corriente de lámpara (mA)
Ni	232.0	1.40	-	0.2	17.4	4.0
Cu	324.7	1.47	-	0.5	17.6	3.0
V	318.3	6.00	10.0	0.2	18.2	10.0
Zn	213.9	1.34	-	0.2	18.9	5.0

10 mL HCl 37% (Merck, Alemania) y se calentó a 95 °C en placa de calentamiento hasta que el volumen se redujo a 10-15 mL. Se enfrió, filtró y enrasó con agua desionizada en volumétricos de 25 mL. Las concentraciones de los metales lixiviados se determinaron bajo las mismas condiciones descritas para la determinación de los contenidos totales.

Determinación de la concentración de metales extraíbles por el método de ácido acético

Se pesó en erlenmeyer 2,0000 ± 0,0001 g de sedimento seco, se adicionó 25 mL de ácido acético (HAc) al 25% v/v (Merck, Alemania), se tapó y sometió a agitación moderada durante 6 h en una zaranda. Se transfirió cuantitativamente el contenido a tubos de centrifuga plásticos y se centrifugó a 2500 rpm durante 10 min. Se decantó el líquido sobrenadante en un volumétrico de 50 mL, se lavó el residuo del tubo con 10 mL de H₂O destilada y se centrifugó nuevamente. Se transfirió el sobrenadante al volumétrico y se enrasó con HAc al 25% v/v. La concentración se determinó bajo las mismas condiciones descritas para la determinación de las concentraciones totales, con la excepción de que las disoluciones de referencia para la calibración se prepararon en ácido acético al 25% v/v.

Las digestiones fueron realizadas por triplicado para todos los métodos estudiados.

Procedimiento de extracción secuencial BCR modificado^{19,36}

Para el fraccionamiento de los metales en el sedimento se aplicó el procedimiento BCR modificado que separa el contenido de metales en tres fracciones (excluyendo la fracción residual): fracción intercambiable (Fase 1), reducible (Fase 2) y oxidable (Fase 3). A continuación se describe cada una de las etapas:

Fase 1

En un tubo de centrifuga de 100 mL se adicionaron 1,0000 ± 0,0001 g de sedimento seco y 40 mL de disolución de ácido acético 0,11 mol/L, este se tapó y se agitó durante 16 h a 22 ± 5 °C a una velocidad de 30 ± 10 rpm. Se separó el extracto del residuo sólido por centrifugación a 3000 rpm durante 20 min y se decantó el líquido sobrenadante hacia un recipiente de polietileno. El recipiente se tapó y el extracto se guardó en refrigeración a una temperatura alrededor de 4 °C hasta su posterior análisis. El residuo fue lavado añadiendo 20 mL de agua bidestilada y agitando durante 15 min, luego se centrifugó nuevamente a 3000 rpm durante 20 min. El sobrenadante se decantó y desechó, teniendo cuidado de no descartar ninguna porción del residuo sólido.

Fase 2

Al residuo de la fase 1 en el tubo de centrifuga se agregó 40 mL de disolución 0,1 mol/L de cloruro de hidroxilamina recientemente preparada. El tubo se tapó y el residuo se re-suspendió mediante agitación manual. A continuación se siguió el mismo procedimiento de extracción descrito en la fase anterior.

Fase 3

Al residuo de la fase 2 en el tubo de centrifuga se adicionó, en pequeñas alícuotas para evitar pérdidas debidas a la reacción violenta, 10 mL de disolución de peróxido de hidrógeno 8,8 mol/L. El tubo se tapó ligeramente con su tapa y se dirigió a temperatura ambiente durante 1 h, con agitación manual ocasional. La digestión se continuó durante 1 h a 85 ± 2 °C en un baño de agua. A continuación se redujo el volumen a menos de 3 mL por calentamiento adicional del tubo destapado y se adicionó una nueva alícuota de 10 mL de peróxido de hidrógeno 8,8 mol/L. Se calentó nuevamente el recipiente tapado a 85 ± 2 °C y se dirigió durante 1 h. Se quitó la tapa y se redujo el volumen de líquido hasta cerca de 1 mL. Se adicionó al residuo frío 50 mL

de disolución de acetato de amonio 1,0 mol/L. Se tapó el tubo y se re-suspendió el residuo mediante agitación manual. A continuación se siguió el mismo procedimiento descrito en la fase 1.

La extracción secuencial se realizó por triplicado. La concentración de metales en la fase residual (fracción del sedimento no disuelta en las tres etapas descritas) se estimó por la diferencia entre el contenido total determinado experimentalmente en este trabajo y la suma de las concentraciones determinadas en las 3 etapas del BCR. La veracidad del procedimiento de extracción secuencial fue comprobada mediante el análisis del material de referencia certificado de sedimento de lago BCR-701, suministrado por el *Institute for Reference Materials and Measurements*.

Procesamiento de los datos experimentales

El PLI se determinó como la raíz n-sima del producto de los "n" FC (factores de concentración) considerados: $PLI = (FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times \dots \times FC_n)^{1/n}$, donde n es el número de metales considerados y los FC se definen como la concentración de un metal en un sedimento contaminado dividido por el valor normal en un ambiente no contaminado.

El MCI se expresó como: $MCI = (C_1 \times C_2 \times \dots \times C_n)^{1/n}$, donde C_n equivale a la concentración de cada metal (mg/kg) y n es el número de metales analizados.

Para el análisis comparativo de las concentraciones totales obtenidas para los MRC con los valores certificados se empleó el "Test de Rangos Múltiples". Para el procesamiento de los datos se empleó el paquete de programa Statgraphic Plus 5.1, empleando un valor de p < 0,05 para determinar la significancia estadística de los resultados.

RESULTADOS Y DISCUSION

Evaluación de la contaminación según la concentración total de metales

Como se observa (Tabla 2), no existen diferencias significativas para un nivel de 95% de confianza entre la concentración certificada y la experimental, lo que fundamenta la aplicación del procedimiento de digestión total seleccionado junto a la cuantificación por FAAS para la determinación del contenido total de los elementos.

Tabla 2. Concentración de metales en los materiales de referencia analizados (materia seca)

Muestra		Concentración media ± intervalo de confianza (mg kg ⁻¹)			
		V	Ni	Zn	Cu
BCSS-1	C _{exp} ¹	93,6 ± 5,2	55,3 ± 3,6	119 ± 12	18,5 ± 2,7
	C _{cer} ²	93,4 ± 4,9	47,8 ± 5,6	114 ± 6	21,2 ± 1,0
IAEA 405	C _{exp} ¹	95,0 ± 4,7	33,5 ± 3,2	281 ± 2	51,2 ± 3,1
	C _{cer} ²	96,9 ± 2,1	32,5 ± 1,3	279 ± 8	47,7 ± 1,4

¹Concentración experimental. ²Concentración certificada.

En la Tabla 3 se muestra la concentración total promedio junto a la desviación estándar de cada metal en las 9 estaciones estudiadas. Según las Guías de Evaluación para la Calidad de los Sedimentos (SQAG)³⁷ la concentración de Zn para todas las estaciones es inferior al TEL. Para el Cu se aprecian concentraciones similares o ligeramente superiores al TEL (18,7 mg kg⁻¹) sólo en las estaciones 3 (27,9 ± 1), 5 (18,1 ± 0,3) y 6 (21,6 ± 2,0), para el resto son inferiores. En el caso del V, la SQAG sólo reporta el valor de efecto aparente (57,0 mg kg⁻¹), detectándose concentraciones superiores a este en las

Tabla 3. Concentración total de metales en sedimentos de la Bahía de Matanzas y criterios para la evaluación de la contaminación

Muestra	MCI	PLI	Concentración media \pm desviación estándar (mg kg ⁻¹)			
			V	Ni	Zn	Cu
1	23,7	6,2	63,3 \pm 1,0	11,2 \pm 0,5	30,4 \pm 0,7	14,7 \pm 0,1
2	26,2	6,8	65,0 \pm 2,1	23,8 \pm 2,0	25,5 \pm 3,0	11,9 \pm 0,4
3	39,2	10,2	67,7 \pm 2,1	22,6 \pm 1,0	55,5 \pm 0,9	27,9 \pm 1,0
4	30,2	7,9	45,5 \pm 2,1	23,8 \pm 0,2	46,5 \pm 0,9	16,6 \pm 0,6
5	48,3	12,5	84,1 \pm 1,1	98,3 \pm 0,3	36,4 \pm 1,0	18,1 \pm 0,3
6	54,1	13,51	85,4 \pm 1,1	99,2 \pm 0,9	40,4 \pm 1,0	21,6 \pm 2,0
7	20,4	5,3	42,5 \pm 5,1	16,6 \pm 0,5	20,0 \pm 1,4	12,4 \pm 0,5
8	8,3	2,2	< 4,2	9,1 \pm 0,3	12,1 \pm 1,1	10,4 \pm 0,3
9	3,9	-	< 4,2	8,8 \pm 0,4	2,5 \pm 0,5	2,4 \pm 0,2
TEL			57,0*	15,9	124	18,7
PEL				42,8	271	108

*Nivel de Efecto Aparente. MCI: *Metal Content Index*, PLI: *Pollution Load Index*, TEL: *Threshold Effects Level*, PEL: *Probable Effects Level*.

estaciones 1-3 de la zona portuario industrial (63,3-67,7 mg kg⁻¹), así como en la 5 y 6 (84,1-85,4 mg kg⁻¹). Estos altos niveles de V en las estaciones 1-3, 5 y 6 tributan al incremento de la contaminación por metales pesados en esos puntos.

La mayor variabilidad de la concentración se obtiene para el Ni que, en las estaciones 5 y 6, sobrepasa en más del doble el PEL. La acumulación de Ni en las citadas estaciones está asociada, fundamentalmente, con las descargas de desechos urbano e industriales no tratados completamente que aportan grandes volúmenes de lodos enriquecidos y que son acarreados principalmente, por los ríos Yumurí y San Juan. En el caso de la estación 3, la morfología de la Bahía en esa zona contribuye a la retención de contaminantes.

Los sedimentos de las estaciones 6, 5 y 3 son limo-arenosos (entre 11 y 22% de estos sedimentos tienen tamaño de partículas inferior a 0,1 mm) por tanto poseen mayor superficie de contacto lo que favorece la contaminación.

El índice del contenido de metales oscila entre 3,9 y 54,1 (Tabla 3). De acuerdo a este indicador, se establece el siguiente orden decreciente de contaminación de las estaciones estudiadas: 6>5>3>4>2>1>7>8>9. La estación 6 presenta mayor grado de contaminación, seguida por la 5 y la 3, respectivamente.

Las estaciones 2, 1 y 7 pertenecen a un segundo grupo menos contaminado, de acuerdo a sus valores de MCI (20,4-26,2). Finalmente existe un tercer grupo de menor nivel de contaminación, integrado por las estaciones 8 y 9, siendo esta última la menos contaminada de todas (MCI = 3,9).

El índice de carga contaminante se calculó tomando como nivel de fondo el correspondiente a la estación de referencia 9. Los valores de PLI (Tabla 3) son superiores a 1 para todos los sedimentos, destacándose también por este índice los sitios de muestreo 6, 5 y 3 por presentar las mayores cargas contaminantes.

Los tres criterios empleados para evaluar los niveles de contaminación coinciden en que los sedimentos correspondientes a los sitios de muestreo 6, 5 y 3 son los que se encuentran más contaminados, decreciendo el nivel de contaminación en ese mismo orden para estos sitios.

Aunque el vertimiento de residuales urbano-industriales tratados parcialmente constituye una de las principales fuentes de contaminación a la bahía, es necesario destacar que en la zona se desarrollan actividades de la industria petrolera que deben tenerse en cuenta.

La comparación de los resultados obtenidos para la concentración total de metales en los sedimentos en la bahía en estudio, indican que los contenidos de Cu (2,4-27,9 mg kg⁻¹), Zn (2,5-55,5 mg kg⁻¹) y Ni (8,8-99,2 mg kg⁻¹) son ligeramente inferiores a los

reportados previamente por González,¹ Tur² y Ruíz³ que oscilaban en los intervalos de 17,6-296, 22,3-140 y 33-195 mg kg⁻¹ para Cu, Zn y Ni, respectivamente. Por tanto es posible concluir que el nivel de contaminación de este ecosistema, respecto al contenido total de metales, ha disminuido discretamente en el tiempo en el período comprendido entre los años 1989 y 2006, a lo que ha contribuido entre otros factores, la textura de los sedimentos presentes, que en su mayoría clasifican como arenosos o limo-arenosos, y otros factores oceanográficos como corrientes, mareas y oleaje.²

Métodos de digestión parcial de una etapa

La reproducibilidad de las mediciones, expresada como la desviación estándar relativa de 3 determinaciones fue inferior al 5% con el método ASTM y no superó el 6% con el método del ácido acético para todos los elementos. Debido a la ausencia en el mercado de materiales certificados de referencia para la fracción del elemento que extraen estos dos métodos, no fue posible su utilización en este trabajo.

Para estimar la eficiencia de extracción (EE) de los métodos de digestión parcial se calculó el porcentaje que representa el contenido del elemento extraído por cada método de extracción con respecto a su contenido total en el sedimento (Figura 1a-d).

La EE del método ASTM para el Zn oscila entre 40-100% según la muestra (Figura 1a). Para los sedimentos de las estaciones 1, 3, 4 y 5 la extracción es mayor al 91%; mientras que el método del ácido acético extrae generalmente menos, entre 22 y 70%. La eficiencia de extracción es similar por ambos métodos para las estaciones 2, 6, 8 y 9; pero varía entre 40-72% según la muestra.

Para el Ni (Figura 1b) el método ASTM extrae entre 40-90% según la muestra, de modo que se alcanzan extracciones cercanas al 90% para los sedimentos de las estaciones 1, 3, 5 y 7. La extracción de Ni por el método del ácido acético es menor que la del método ASTM y fluctúa entre 2 y 44% en función de la muestra. La mayor lixiviación (44%) para el acético se obtuvo en la estación 8.

La eficiencia de extracción del método ASTM para el V (Figura 1c) es baja en general, inferior al 43%. Sólo se extrae todo el V presente en la estación 8, donde su concentración es relativamente poca (< 4,2 mg kg⁻¹) comparada con el resto de las estaciones (42,5-85,4 mg kg⁻¹). El método de ácido acético no extrae el V de ninguna de las muestras estudiadas.

La EE del método ASTM para el Cu (Figura 1d), oscila entre 27-76%. La mayor extracción se obtuvo sólo para las estaciones 3 y 5. Al igual que para el Ni, los porcentajes de Cu extraídos por el

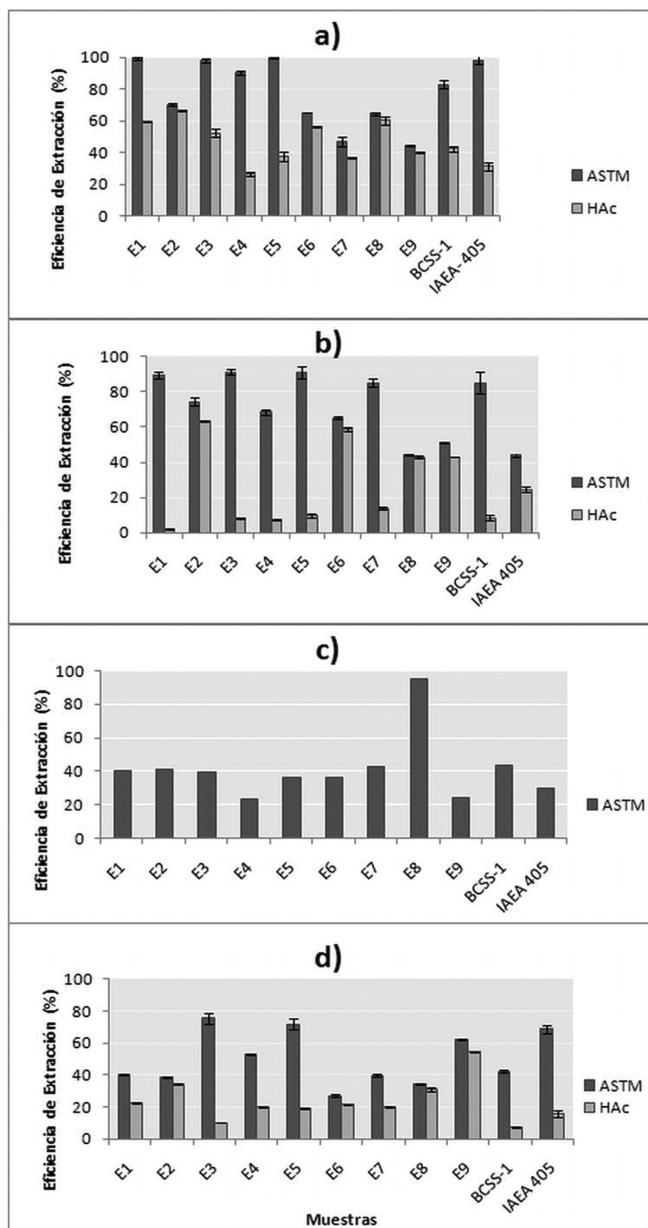


Figura 1. Eficiencia de extracción (%) de los métodos ASTM y ácido acético, con respecto a la concentración total, de Zn (a), Ni (b), V (c) y Cu (d) en los sedimentos de la Bahía de Matanzas y en los materiales de referencia BCSS-1 y IAEA-405

método del ácido acético son menores que por el método ASTM y fluctúan entre 10-26%. Sólo en el caso de la estación 9 se logra una EE ligeramente superior al 40%.

Estos resultados sugieren que, aunque la concentración de V en la mayoría de las estaciones supera la concentración de este elemento que puede producir efectos aparentes sobre la biota, según la SQAG, es poco probable que realmente represente una amenaza para el ecosistema en estudio. El V debe encontrarse en una forma química de elevada estabilidad o asociado a una fase del sedimento que impide su fácil extracción y por tanto debe ser difícil su introducción en la cadena trófica bajo condiciones ambientales, donde los procesos de lixiviación no deben ser más agresivos que los ensayados en este trabajo.

En general, teniendo en cuenta todos los sedimentos evaluados, la eficiencia de extracción del método ASTM decrece según el elemento en el orden siguiente: Zn (40-100%), Ni (40-90%), Cu (27-76%) y V (< 43%). Un comportamiento aproximadamente similar se observó

para el método del ácido acético: Zn (22-70%), Ni (2-44%), Cu (10-26%) y V (0%).

También, es posible diferenciar en dos grupos las estaciones de muestreo según la eficiencia de extracción de los metales por los métodos de digestión parcial de una etapa estudiados. El método ASTM extrae aproximadamente el contenido total de Zn y Ni en los sedimentos de las estaciones 1, 3, 4 y 5, mientras que el método de ácido acético extrae menor cantidad. La EE del Cu en estas estaciones es inferior al 80%. Por otra parte la cantidad de Zn, Ni y Cu extraída por ambos métodos en los sedimentos de las estaciones 2, 6 y 8 es aproximadamente la misma, pero menor que el contenido total de esos elementos.

En los Materiales de Referencia Certificados (Figura 1) el método ASTM extrae aproximadamente el contenido total de Zn y Ni en el sedimento marino BCSS-1 y de Zn en el sedimento estuarino IAEA-405, sin embargo la extracción Cu es inferior al 80%. Las EE obtenidas por el método ASTM para Zn, Ni y Cu en los MRC marcaron una diferencia significativa entre ambos materiales. Al igual que para las muestras en estudio, la extracción de Zn, Ni y Cu por el método del ácido acético fue menor que por el método ASTM, dependiendo tanto del analito como de la muestra. La eficiencia de extracción del método ASTM también fue baja para el V, entre 30 y 45% según el material de referencia; mientras que el método de ácido acético no extrae V de los materiales de referencia, al igual que sucedió para las muestras de interés. En general, los dos MRC se comportan de forma diferente a los sedimentos de la bahía de Matanzas, ante el ataque ácido de los métodos de digestión simples empleados. Esto confirma la necesidad de conocer la eficiencia de extracción del método en los sedimentos colectados en el ecosistema en estudio. La extrapolación hacia los sedimentos de interés de resultados obtenidos en MRC, puede conducir a conclusiones erróneas. Como es conocido, el uso de materiales con el contenido total certificado de los metales resulta adecuado para evaluar la exactitud (reproducibilidad y veracidad) de la determinación total del elemento, pero no son útiles para los métodos de digestión parcial.

Método BCR de extracción secuencial

El método BCR de extracción secuencial fue aplicado a los sedimentos colectados en las estaciones 3, 5 y 6, donde los diferentes criterios empleados para evaluar la calidad de los sedimentos señalaron la mayor contaminación en el área de estudio, evaluada a partir del contenido total de elementos en el sedimento. Además, los sedimentos de las estaciones 3 y 5 por una parte y la estación 6 por otra, son representativos de los dos grupos establecidos de acuerdo a la eficiencia de extracción de los metales por los métodos de digestión parcial de una etapa previamente estudiados.

En la Tabla 4 se reportan las concentraciones de los elementos determinados en los extractos de cada una de las tres fases del método BCR y la concentración en la fase residual sólida. Los recobrados en los extractos para el MRC (Tabla 5) oscilan entre 83 y 109%, por lo que se puede considerar que existe una buena trazabilidad con respecto a los valores certificados. El V no se encuentra reportado.

Vanadio

La fracción mayoritaria de V (75-96%) se asocia a la fase residual (Tabla 4), lo cual coincide con la baja extracción de este elemento por los métodos de digestión parcial. Estos resultados sugieren que el V pudiera ser de origen litogénico o estar vinculado al petróleo y carbón.³⁸

Níquel

El Ni en las estaciones 3 y 6 se asocia fundamentalmente a la fase residual con 64 y 96%, respectivamente. En la estación 3 alrededor

Tabla 4. Concentración promedio \pm desviación estándar (mg kg⁻¹ materia seca, n = 3) en las fracciones del método BCR y en la fracción residual de los sedimentos de la Bahía de Matanzas

Estación	Metal	C _T ^a	Fracción (mg kg ⁻¹)			
			Intercambiable	Reducible	Oxidable	Residual
3	V	67,7	1,7 \pm 0,1 (2,5)	7,2 \pm 0,9 (10,6)	7,8 \pm 0,5 (11,5)	51,0 \pm 1,0 (75,3)
	Ni	22,6	2,5 \pm 0,3 (11,1)	1,2 \pm 0,2 (5,3)	4,3 \pm 0,5 (19,0)	14,6 \pm 1,0 (64,6)
	Cu	27,9	0,30 \pm 0,05 (1,1)	0,05 \pm 0,01 (0,2)	2,6 \pm 1,0 (9,3)	25,0 \pm 0,5 (89,6)
	Zn	55,5	3,8 \pm 0,5 (6,8)	13,1 \pm 0,5 (23,6)	24,4 \pm 0,9 (44,0)	14,1 \pm 1,1 (25,6)
5	V	84,1	0,20 \pm 0,05 (0,2)	2,3 \pm 0,7 (2,7)	3,1 \pm 0,5 (3,7)	78,5 \pm 1,1 (93,3)
	Ni	98,3	2,1 \pm 0,2 (1,6)	1,2 \pm 0,1 (1,2)	53,3 \pm 0,4 (54,2)	41,8 \pm 0,5 (42,5)
	Cu	18,1	0,30 \pm 0,01 (1,6)	n.d ¹	8,9 \pm 1,0 (49,1)	8,9 \pm 0,5 (49,1)
	Zn	36,4	0,70 \pm 0,05 (1,9)	4,3 \pm 0,5 (11,8)	18,7 \pm 0,5 (51,4)	12,7 \pm 0,5 (34,9)
6	V	85,4	0,30 \pm 0,05 (0,4)	1,7 \pm 0,5 (2,0)	1,3 \pm 0,3 (1,5)	82,1 \pm 1,0 (96,1)
	Ni	99,2	1,1 \pm 0,3 (1,1)	0,50 \pm 0,03 (0,5)	1,8 \pm 0,5 (1,8)	95,8 \pm 1,1 (96,6)
	Cu	21,6	0,60 \pm 0,05 (2,8)	n.d ¹	3,2 \pm 0,3 (14,8)	17,8 \pm 1,1 (82,4)
	Zn	40,4	0,60 \pm 0,04 (1,5)	3,4 \pm 0,3 (8,4)	4,6 \pm 0,6 (11,4)	31,8 \pm 1,0 (78,7)

^aC_T: Concentración total; ¹No detectado; (): % de recobrado.

Tabla 5. Concentración promedio \pm desviación estándar (mg kg⁻¹ materia seca, n = 3) en el material certificado de referencia BCR-701

Elemento	Concentración	Fracción		
		Intercambiable	Reducible	Oxidable
V	Experimental	0,58 \pm 0,0	6,9 \pm 0,9	5,1 \pm 0,2
	Certificada	-	-	-
Ni	Experimental	15,9 \pm 0,2	26,3 \pm 2,1	13,1 \pm 1,3
	Certificada	15,4 \pm 0,9	26,6 \pm 1,3	15,3 \pm 0,9
Cu	Experimental	51,9 \pm 1,3	135 \pm 10	46,9 \pm 2,5
	Certificada	49,3 \pm 1,7	124 \pm 3	55,2 \pm 4,0
Zn	Experimental	192 \pm 7	95,1 \pm 6,1	50,6 \pm 1,5
	Certificada	205 \pm 6	114 \pm 5	45,7 \pm 4,0

del 16% de Ni se encuentra repartido entre las fracciones intercambiable y reducible, y 19% en la oxidable. El porcentaje de Ni en las fracciones intercambiable-reducible-oxidable es de alrededor del 4% en la estación 6, por lo que su efecto sobre la biota pudiera ser considerado prácticamente despreciable, a pesar de ser uno de los sedimentos más contaminados en Ni. En la estación 5, una fracción importante (~54,2%) se relaciona con la materia orgánica y los sulfuros, mientras que el 42,4% se asocia a la fracción residual. El contenido de Ni asociado a iones intercambiables y carbonatos es bajo (inferior al 3%). Por tanto, la mayor cantidad de Ni en la estación 5 se encuentra asociado a las dos fases que son menos móviles y, a pesar del relativo alto contenido de Ni (supera el nivel del PEL) y lo que indican las guías consultadas, es muy poco probable que su efecto sea significativo sobre la biota. Un razonamiento similar es aplicable a la estación 6. El efecto real en cuanto a su posible removilización en ambas estaciones 5 y 6 es poco probable ya que se encuentra asociado mayoritariamente a fracciones poco móviles, fundamentalmente oxidable y residual.

Al comparar la extracción secuencial (Tabla 4) con los métodos de digestión parcial ensayados se observa que el método ASTM extrae la mayor parte de Ni, entre 80 y 90% en las estaciones 3 y 5. Esto indica que disuelve prácticamente el Ni presente en las cuatro fracciones del sedimento. La EE del método de ácido acético es inferior al 50% en ambas estaciones, pero algo mayor que la EE considerando

las dos primeras etapas del BCR (16,4 y 2,8% para las estaciones 3 y 5, respectivamente). Este resultado puede ser explicado por la mayor concentración del ácido en el método simple (25% v/v) que remueve de manera efectiva la fracción adsorbida en las partículas de sedimento, así como la asociada a los carbonatos, oxhidróxidos de Fe y Mn y los enlazados a la materia orgánica y en muy poca extensión la fracción residual.

Cobre

Las fracciones más significativas de Cu, según se aprecia en la Tabla 4, se asocian fundamentalmente a la fase residual (49,1-89,6%) y en menor proporción a la materia orgánica y los sulfuros (9,3 y 49,1%). Los niveles de Cu en la fracción oxidable se justifican por la elevada afinidad que presenta con la materia orgánica.^{39,40} Las concentraciones de Cu asociadas a óxidos de Fe-Mn y a iones intercambiables y carbonatos son prácticamente insignificantes (< 2,8%) en las tres estaciones estudiadas. Se puede concluir que el Cu en las estaciones 3, 5 y 6 tiene, al igual que el Ni, una baja movilidad, debido a que se encuentra asociado fundamentalmente a la materia orgánica, los sulfuros y al retículo cristalino.

Por otra parte, el método ASTM disuelve gran parte del Cu presente en las estaciones 3 y 5, por lo que, teniendo en cuenta que el recobrado obtenido fue muy cercano al 80% en estas estaciones, este método remueve todo el Cu presente en las tres primeras fracciones del BCR y una parte considerable del que se encuentra en la fracción residual.

En las estaciones 3 y 5, el método del ácido acético disuelve sólo la fracción de Ni, Cu y Zn adsorbida en las partículas del sedimento, así como la asociada a la fase intercambiable. Para la estación 6 se lixivió por el método ASTM aproximadamente 30% del Cu total y alrededor del 20% por el método del ácido acético. Según los resultados del BCR para la estación 6, el método ASTM digiere totalmente las fracciones intercambiable, reducible y oxidable (en las cuales la proporción de Cu es baja \approx 17%), y actúa además en cierta medida sobre la fase residual. La acción del método del ácido acético es similar a la del ASTM, sólo que su extensión a la fase residual es ligeramente inferior.

Zinc

Las mayores concentraciones (Tabla 4) se encuentran en la fase oxidable y residual para las tres estaciones estudiadas. En la estación

3 un 44% del Zn total se enlaza a la fase oxidable, mientras 23,6% se asocia a los oxhidróxidos de Fe y Mn, y 6,8% se encuentra adsorbido en las partículas de sedimentos o asociado a carbonatos. Para la estación 5, el 51% del Zn se encuentra en la fracción oxidable y alrededor del 35% permanece unido al retículo cristalino. En la estación 6, la mayor parte del Zn presente (78,7%) se encuentra asociado a la fase residual, mientras que alrededor del 20% se distribuye entre las fracciones reducible y oxidable. De acuerdo a los elevados porcentajes de Zn en la fracción residual, para las tres estaciones estudiadas, se puede concluir que, una parte significativa del metal en los sedimentos es de origen litogénico, sin embargo se debe destacar el incremento de las formas móviles (intercambiable y reducible) en estos sitios donde el contenido de Zn en las fracciones de mayor movilidad se encuentra aproximadamente entre el 10 y el 30% del Zn total, lo que evidencia la influencia antrópica. Estos resultados demuestran que la movilidad del Zn puede modificarse debido a cambios en las condiciones oxidantes del medio.⁴¹

Comparando los resultados de las extracciones de una sola etapa con los resultados del BCR se observa que para las estaciones 3 y 5 el ácido acético disuelve totalmente los metales adsorbidos en las partículas de sedimento, así como los que se encuentran asociados a los carbonatos y oxhidróxidos de Fe y Mn y, actúa poco sobre los enlazados a la materia orgánica ya que se extrajo entre 10 y 50%. El método ASTM, por otra parte, disuelve totalmente las tres primeras fracciones y una porción considerable de la fase residual, pues las extracciones son superiores al 90%. Para la estación 6 la acción de ambos métodos de digestión es similar, disolviendo prácticamente las fracciones intercambiable, reducible y oxidable de forma total.

En general, la proporción de metales disueltos en cada fase es variable y depende tanto de la muestra, como del elemento analizado. Para los sedimentos estudiados el mayor porcentaje de extracción de Ni, Cu, Zn y V se logra en la fase 3 del proceso de extracción secuencial. Esto permite sugerir que los metales estudiados deben estar fundamentalmente asociados a la materia orgánica y al material sulfhídrico, lo que corrobora el papel dominante de la materia orgánica en la distribución y dispersión de los metales pesados en el medio ambiente debido a su elevada capacidad para complejar cationes.⁴²

Los resultados del BCR permitieron diferenciar las muestras 3 y 5 respecto a la distribución de los metales en las diferentes fases del sedimento. Esta diferenciación no pudo ser reconocida por el método ASTM que extrajo, prácticamente, todo el contenido de Cu, Ni y Zn de ambas muestras. El BCR demuestra que en la muestra 3 el contenido principal de Ni y Cu se encuentra en la fase residual, mientras que el Zn se distribuye en las fracciones oxidable y residual, con cierto incremento en la oxidable. Sin embargo, en la muestra 5 el Cu, Ni y Zn se asocian principalmente y en cantidades similares a las fases oxidable y residual.

En la muestra 6 el contenido principal de todos los elementos se asocia a la fase residual. Esta mayor cantidad de elementos asociados a la fase residual no puede ser extraída totalmente por el método ASTM, como se demostró previamente, lo que indica que una parte de ese contenido en la fase residual está muy fuertemente ligado al retículo cristalino. Esto se confirma con el hecho de que el contenido extraído por el ASTM y el método ácido acético es similar en esta muestra. Es decir, se asocian los elementos en esta muestra a fracciones bien diferenciadas: la residual que no se extrae por los métodos parciales empleados y otra, que comprende la suma de varias fases y que es igualmente extraíble por los métodos de digestión parciales ensayados.

CONCLUSIONES

Las estaciones con mayor contaminación, fundamentalmente

por Ni y V, son 5 y 6, seguidas por la 3. La extracción secuencial en sedimentos de las tres zonas más contaminadas demostró que la mayor parte de Ni, Cu, Zn y V se encuentra en las fracciones más estables del sedimento: la residual (origen litogénico) y la oxidable, es decir, con una notable baja movilidad y disponibilidad para el medio. De los metales estudiados, el Zn es el elemento químico más susceptible a incrementar su potencial de removilización y pasar hacia la columna de agua al ocurrir cambios en los parámetros físico-químicos del sistema.

MATERIAL SUPLEMENTARIO

Disponible en <http://quimicanova.sbq.org.br>, en archivo pdf, con acceso libre. Localización geográfica de los sitios de muestreo de la bahía de Matanzas en la Figura 1S.

AGRADECIMIENTOS

A la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado (AUIP) y al Aula Universitaria Iberoamericana de la Universidad de Cádiz, España, el financiamiento asignado para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

- González, H.; Bruggmann, L.; *Chemistry and Ecology* **1989**, *4*, 37.
- Tur, A.; Martín, A.; Palacios, F.; Beltrán, J.; Ramírez, M.; Regadera, R.; Ruíz, F.; *Informe Final Proyecto: Evaluación y Control de la Contaminación Marina en las Bahías de Cienfuegos, Zona Cárdenas-Varadero, Matanzas, Mariel, Nuevitas, Nipe, Puerto Padre y Santiago de Cuba*, 2000.
- Ruiz, F.; Pérez, M.; Beltrán, J.; Mancebo, H.; Regadera, R.; Martín, A.; Ramírez, M.; Solar, F.; *Rev. Invest. Mar.* **2008**, *29*, 13.
- Šćancar, J.; Milacic, R.; Strazar, M.; Burica, O.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *250*, 9.
- Cuong, D. T.; Obbard, J. P.; *Appl. Geochem.* **2006**, *21*, 1335.
- Rao, C. R. M.; Sahuquillo, A.; Lopez Sanchez, J. F.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2008**, *189*, 291.
- DIN 38414-S4, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; *Group S (sludge and sediments). Determination of leachability by water (S4)*, 1984.
- EPA; *Method 3050B, Acid digestion of sediments, sludges and soils*, 1996.
- EPA; *Method 3051A, Microwave-assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*, 2007.
- ASTM; *D3974, Standard practices for extraction of trace elements from sediments*, 2003.
- ISO 11466; *Soil quality: Extraction of trace elements soluble in aqua regia*, 1995.
- Bettiol, C.; Stievano, L.; Bertelle, M.; Delfino, E. A.; *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 1140.
- Burton, E.; Phillips, I.; Hawler, D.; *J. Environ. Qual.* **2005**, *34*, 263.
- Moreda Piñero, J.; Alonso Rodríguez, E.; Lopez Mahía, P.; Muniategui Lorenzo, S.; Prada Rodríguez, D.; Moreda Piñero, A.; Bermejo Barrera, A.; Bermejo Barrera, P.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2006**, *61*, 1304.
- Sahuquillo, A.; Rigor, A.; Rauret, G.; *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 1003.
- Filippi, M.; Dousova, B.; Machovic, V.; *Czech. Republic. Geoderma* **2007**, *139*, 154.
- Icart, M. P.; Villanueva, M.; Toledo, C.; Rodríguez, J.; Behar, M.; Pomares, M.; *Mar. Environ. Res.* **2011**, *72*, 60.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bissom, M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844.
- Sahuquillo, A.; López-Sánchez, J. F.; Rubio, R.; Rauret, G.; Thomas, E. A.; Davidson, C. M.; Ure, A. M.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *382*, 317.

20. Pérez, G.; *Tesis de Doctorado*, Universidad Autónoma de Barcelona, España, 2005.
21. Cuong, D. T.; Obbard, J. P.; *Appl. Geochem.* **2006**, *21*, 1335.
22. Svete, P.; Milačič, R.; Pihlar, B.; *J. Environ. Monit.* **2000**, *3*, 586.
23. Casado-Martínez, M. C.; Buceta, J. L.; Belzunce, M. J.; DelValls, T. A.; *Environ. Int.* **2006**, *32*, 388.
24. Rodríguez, M. R.; *Tesis de Doctorado*, Universidad de Cádiz, España, 2003.
25. Tomlinson, D. C.; Wilson, J. G.; Harris, C. R.; Jeffrey, D. W.; *Helgoländer Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen* **1980**, *33*, 566.
26. Gracia, I.; Morillo, J.; Usero, J.; *Actas del Congreso Chemical Industry and Environment IV*, Gran Canaria, España, 2003.
27. Usero, J.; Gracia, A.; Leal, A.; Fraidías, J.; *Calidad de las aguas y sedimentos del Litoral Andaluz*, Editorial Junta de Andalucía: Sevilla, 2000.
28. Long, E. R.; MacDonald, D. D.; Smith, S. L.; Calder, F. D.; *Env. Manag.* **1995**, *19*, 81.
29. Förstner, U.; Wittman, G.; *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer Verlag: Berlin, 1979.
30. García, J.; Acuña, J.; Vargas, J.; *Rev. Biol. Trop.* **2004**, *52*, 51.
31. ISO 5667/19; *Calidad del agua. Muestreo. Parte 19: Guía para el muestreo de sedimentos marinos*, 2004.
32. ISO 5667/15; *Calidad del agua. Muestreo. Parte 15: Guía sobre conservación y manipulación de muestras de lodo y sedimento*, 1999.
33. UNEP/IOC/IAEA; *Reference Methods for Marine pollutions Studies*, 1995, No. 63.
34. Loring, D. H.; Rantala, R. T. T.; *Earth-Science Reviews* **1992**, *32*, 235.
35. Ajlec, R.; Cop, M.; Stupar, J.; *Analyst* **1988**, *113*, 585.
36. Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Sahuquillo, A.; Rubio, R.; Davidson, C. M.; Ure, A. M.; Quevauviller, P.; *J. Environ. Monit.* **1999**, *1*, 57.
37. SQAGs - Sediment Quality Assessment Guidelines 2000, chap. 6.
38. Amorim, F. A. C.; Welz, B.; Costa, A. C. S.; Lepri, F. G.; Goretí, M.; Vale, R.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta* **2007**, *72*, 349.
39. Azevedo, M. L.; Ferraceiu, L. R.; Guimaraes, L. R.; *Sci. Agric.* **2003**, *60*, 793.
40. Zhou, L. X.; Wong, J. W. C.; *J. Environ. Qual.* **2001**, *30*, 878.
41. Nematí, K.; Kartini, N.; Sobhanzader, E.; Radzi, M.; *Microchem. J.* **2009**, *92*, 165.
42. Douglas, G. B.; Hart, B. T.; Beckett, R.; Gray, C. M.; Oliver, R. L.; *Aquat. Geochem.* **1999**, *5*, 167.