EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR As, Ni, Cu, Pb, Zn y Cr EN SEDIMENTOS DE LA ZONA MARINO-COSTERA ASOCIADA A LA TERMINAL MARÍTIMA DE NUEVITAS, CUBA

Evaluation of the contamination by As, Ni, Cu, Pb, Zn and Cr in sediments of the marine-coastal zone associated with the Nuevitas maritime terminal, Cuba

Gileydis GUILLAMA BARROSO¹, Norma A. RAMOS DELGADO², René SANJUAN GALINDO², Raúl HERRERA MENDOZA³ Julio A. RIVERA HARO⁴ y Odalys QUEVEDO ALVAREZ^{1*}

¹Centro de Investigación del Petróleo, Churruca 481, C.P. 12000, La Habana, Cuba.

² Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Tecnológico de Nuevo León, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Av. Alianza 507, km 10 Autopista Monterrey-Aeropuerto, 66628 Apodaca, Nuevo León, México.

³ Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, 25294 Saltillo, Coahuila, México.

⁴ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Unidad Monterrey (CIMAV), Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Av. Alianza Norte 202, km 10 Autopista Monterrey-Aeropuerto, 66628 Apodaca, Nuevo León, México.

*Autor para correspondencia: odalys.quevedo.ceinpet@gmail.com

(Recibido: agosto de 2020; aceptado: abril de 2021)

Palabras clave: metales, metaloides, contaminación, sedimentos marinos

RESUMEN

En los estudios de contaminación por elementos traza en los ambientes acuáticos los sedimentos constituyen un renglón clave, ya que actúan como trampas para numerosos compuestos, afectando así el equilibrio ecológico y biogeoquímico del ecosistema. Debido al desconocimiento existente sobre los niveles de concentración de elementos indicadores de contaminación en los sedimentos de la zona marino-costera asociada a la terminal marítima de Nuevitas (Cuba), el objetivo de la presente investigación fue evaluar la contaminación por As, Ni, Cu, Pb, Zn y Cr en sedimentos de esa zona mediante la determinación de los contenidos totales, su comparación directa con concentraciones de referencia establecidas en guías internacionales de calidad de sedimentos y el empleo de índices de enriquecimiento. Los sedimentos fueron recolectados en mayo de 2016 en seis estaciones donde existe influencia de la terminal marítima, y digeridos según el método EPA 3052. Se empleó como técnica de detección espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente. La evaluación del contenido total en los sedimentos mostró que el orden de abundancia de los elementos analizados fue: Cr > Zn > Ni > Pb > Cu > As. En los sedimentos de las estaciones E1, E3 y E5 se detectaron concentraciones que sobrepasan los niveles de efecto probable (PEL, por sus siglas en inglés) correspondientes a la mavoría de los elementos estudiados. destacándose el Cr y el Ni por superar los niveles causantes de efectos biológicos moderados (ERM). Se comprobó, mediante los factores de enriquecimiento, que los niveles de Ni en los sedimentos se deben a causas naturales y que existe un enriquecimiento moderadamente severo o severo de Cr en los sedimentos de las estaciones E1, E3, E6 y E5, evidenciando el carácter antrópico de dicha contaminación.

Key words: metals, metalloids, pollution, marine sediments

ABSTRACT

In studies of contamination by trace elements in aquatic environments, sediments constitute a key line, since by acting as traps for numerous compounds they behave as secondary sources of contamination in the marine environment, thus affecting the ecological and biogeochemical balance of the ecosystem. Due to the existing lack of knowledge about the concentration levels of pollution indicator elements in the sediments of the marine-coastal zone associated with the Nuevitas maritime terminal (Cuba), the objective of this research was to evaluate the contamination by As, Ni, Cu, Pb, Zn and Cr in sediments from that area by determining the total content, comparing it directly to reference concentrations established in international sediment quality guidelines, and using enrichment indices. The sediments were collected during May 2016 in six stations with influence of the maritime terminal, and digested according to the EPA 3052 method. Atomic emission spectroscopy with an inductively coupled plasma source was used as a detection technique. The evaluation of the total content in sediments showed that the order of abundance of the analyzed elements was Cr >Zn > Ni > Pb > Cu > As. Concentrations that exceed the corresponding probable effect level (PEL) for most of the studied elements were detected In the sediments of stations E1, E3 and E5. Cr and Ni showed higher levels than those causing moderate biological effects (ERM). Through the enrichment factors it was verified that Ni levels in the sediments are due to natural causes and that there is a moderately severe or severe Cr enrichment in the sediments of stations E1, E3, E6 and E5, evidencing the anthropic character of such contamination.

INTRODUCCIÓN

Cada vez es más preocupante a nivel mundial la amenaza constante y progresiva que la contaminación representa para el medio marino, reconociéndose entre los factores que atentan contra su calidad el vertimiento de residuos urbanos e industriales que contienen gran variedad de metales y metaloides. Contaminantes que, debido a su persistencia y toxicidad (Bhattacharya et al. 2008), representan un peligro para la preservación de los ecosistemas acuáticos. En los sistemas acuáticos, las concentraciones de elementos traza y sus posibles efectos tóxicos pueden evaluarse en tres matrices diferentes: agua, organismos vivos y sedimentos. Si bien la primera proporciona una fotografía instantánea del sistema, se necesitan mayores requerimientos analíticos para su análisis y una frecuencia de muestreo mayor. Los organismos acuáticos y los sedimentos mantienen sus características físicas y químicas durante mayor tiempo, estableciéndose exigencias menores de recolección y análisis para una mayor validez de los resultados, lo cual permite realizar una evaluación espacial y temporal integrada de la contaminación (Föstner 1998, Astorga et al. 2008).

Al estudiar los componentes bióticos se determina la fracción de contaminantes que realmente se incorpora a los organismos vivos y que puede llegar al hombre a través de la cadena trófica. No obstante, se requiere de un conocimiento previo para evaluar la situación de un área específica, ya que factores abióticos y bióticos como la salinidad, época del año, sexo y ciclo reproductor, pueden afectar las concentraciones de metales presentes y conducir a interpretaciones erróneas de los resultados.

Los sedimentos son ampliamente utilizados para la evaluación de la contaminación por metales y metaloides en ecosistemas acuáticos por diferentes razones, entre ellas: 1) los contaminantes se encuentran en concentraciones más elevadas que en las aguas y por tanto son más fáciles de determinar; 2) sirven a la columna de agua tanto de depósito como de fuente de contaminación y tienden a integrar las concentraciones de los contaminantes a lo largo del tiempo, lo que permite establecer una relación cronológica de la contaminación previa datación de sedimentos colectados a diferentes profundidades, y 3) pueden brindar además información sobre el foco contaminante, la dispersión que sufre y el tipo de transporte (Astorga et al. 2008).

Dado que los sedimentos constituyen sumideros de contaminantes y fuentes de éstos al variar las condiciones ambientales (principalmente pH, potencial redox, cantidad de materia orgánica, temperatura, contenido de oxígeno, etc.), es necesario investigar la acumulación de metales y metaloides en sedimentos, su origen, movilidad, biodisponibilidad y riesgos que representan para los ecosistemas acuáticos (Smith et al. 2017, Ávila et al. 2010, García et al. 2013, Mercado et al. 2013).

Se emplean diversas técnicas analíticas para el análisis rutinario de sedimentos y otras matrices ambientales con la finalidad de determinar el contenido de dichos contaminantes. Entre las más empleadas destacan la espectrometría de absorción atómica, la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente y la espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente. Sin embargo, todas ellas exigen la transformación de la muestra a disolución. Hay una enorme variedad de procedimientos, muchos de ellos regulados por normas internacionales, que permiten la determinación de contenidos totales o parciales. No obstante, la técnica de digestión más eficiente en cada caso dependerá del objetivo de la investigación que se esté desarrollando, de las características de la muestra (sitios de unión, tipos y fuerzas de enlace) y del elemento a estudiar (Galí et al. 2011, Peña et al. 2012, Quevedo et al. 2012). Es necesario destacar que, aunque las cantidades totales presentes en un sedimento constituyen una medida poco representativa de la posible toxicidad de los contaminantes, por su facilidad de medida y reproducibilidad se utilizan muy frecuentemente para definir umbrales en los estudios de contaminación.

Por sus características, Cuba posee amplias y diversas zonas costeras. El incremento poblacional y la actividad económica experimentada en torno a las mismas ha conllevado al desarrollo de múltiples procesos y tecnologías que tienen su soporte en el uso directo del borde costero y el mar en lo que a actividades industriales, energéticas, pesqueras, portuarias, de servicios, turísticas, urbanas y derivadas de las anteriores se refiere. Ello ha modificado los procesos bioquímicos naturales y el funcionamiento de algunos de los ecosistemas marino-costeros, entre ellos la bahía de Nuevitas, ubicada al norte de la provincia de Camagüey. Diferentes investigadores han evaluado alteraciones del contenido total de Cu. Pb. Ni, Cr y Zn, elementos indicadores de la actividad humana, en sedimentos suspendidos y sedimentos de fondo de esta bahía, estableciendo su posible origen (González 1989). De manera similar, trabajos multidisciplinarios más recientes, como los desarrollados por Díaz et al. (2014) y Pérez (2016), completan la información sobre estudios ambientales en el área e identifican las condiciones de la bahía (referido a

contaminación orgánica, bacteriológica y por metales e hidrocarburos), su capacidad regenerativa y las acciones necesarias para el control de la calidad de dicho ecosistema costero. En dichas investigaciones se ha evaluado el grado de contaminación de los sedimentos con relación a los metales mediante el empleo de guías internacionales de calidad de la matriz sedimentaria. Aunque estos estudios muestran los elevados niveles de concentración de elementos como Pb y Cr, no hacen referencia al contenido de As ni determinan la magnitud del enriquecimiento de los metales en los sedimentos. Por otra parte, el tráfico de buques y posibles derrames accidentales de hidrocarburos, la carga y descarga de petróleo y sus derivados, puede incidir en la calidad de la matriz sedimentaria.

Debido al desconocimiento existente sobre los niveles de concentración de elementos indicadores de contaminación en los sedimentos de la zona marino-costera asociada a la terminal marítima de Nuevitas, el objetivo de esta investigación fue evaluar la contaminación por As, Ni, Cu, Pb, Zn y Cr en sedimentos de esta zona del cuerpo costero mediante la determinación de los contenidos totales, su comparación directa con concentraciones de referencia establecidas en guías internacionales de calidad de sedimentos y el empleo de factores de enriquecimiento.

MATERIALES Y MÉTODOS

Zona de estudio

La bahía de Nuevitas se encuentra localizada en la costa norte de Cuba, en los 21° 37' de latitud norte y los 77° 7' de longitud oeste (Fig. 1). Es una típica bahía de bolsa en la cual se ubica el puerto de Nuevitas, por donde se transporta carga general, fertilizantes, combustible, azúcar, cemento, cítricos y mieles, fundamentalmente. En sus riberas se encuentran ubicadas, entre otras, una termoeléctrica, una terminal marítima, una fábrica de fertilizantes y plaguicidas, una fábrica de alambres y electrodos y una cementera (Valdés 2016). Los principales ríos que desembocan a la bahía son el Saramaguacán, el Minas, el Cascorro y el Biel, que en su conjunto aportan a la misma material sólido por arrastre, así como sustancias contaminantes vinculadas con las zonas que recorren en su trayecto.

La red de estaciones consta de seis sitios de muestreo (**Fig. 1**), los cuales se establecieron en áreas de influencia de la terminal marítima. Fueron georreferenciados con un equipo GPS eTrex Summit, marca



Fig. 1. Área de estudio (terminal marítima de Nuevitas) y ubicación geográfica de las estaciones de muestreo. Las estaciones E1-E4 se ubicaron en la zona portuaria, la E5 en una zona con vertimientos de aguas residuales, tanto industriales como domésticas y la E6 se ubicó en una zona de playa con actividad turística y pesquera notable.

GARMIN taiwanés y ubicados de acuerdo con la Proyección Cónica Conforme de Lambert en el Sistema Cuba Norte. Las estaciones E1-E4 se ubicaron en la zona portuaria y E5 se situó en una ensenada influenciada por vertimientos de aguas residuales, tanto industriales como domésticas. La estación E6 se ubicó en una zona de playa que cuenta con una actividad turística y pesquera notable.

Recolección de muestras de sedimento

Las muestras de sedimentos superficiales se recolectaron según la norma ISO 5667-19 (UNE-EN 2004), durante la estación de secas de 2016 por medio de una pala de polietileno o una draga Van Veen. Para garantizar la representatividad se tomaron réplicas de sedimento (aproximadamente 2 kg) en cada punto de muestreo, las cuales fueron homogeneizadas. Para limitar la actividad biológica y cualquier transformación química o alteración de la materia orgánica, los sedimentos se almacenaron individualmente en bolsas de plástico y se colocaron en hieleras para su posterior traslado siguiendo la norma ISO 5667-15 (UNE-EN 2010).

Tratamiento y análisis de muestras

Una vez en el laboratorio, las muestras fueron secadas a 40 °C en una estufa. Debido a que los elementos lixiviados por actividades industriales y mineras suelen acumularse tanto en los limos como en las arcillas que se encuentran presentes en los sedimentos de los sistemas ribereños y marino costeros (Föstner 1998), los sedimentos fueron tamizados para obtener la fracción con tamaño de grano inferior a 63 µm. Posteriormente se determinó la composición geoquímica de los sedimentos mediante un análisis de fases. Para ello se utilizó un difractómetro de rayos X PANalytical, modelo X'Pert PRO (EUA) con las siguientes condiciones instrumentales: [°20] registro angular desde 4.042 hasta 79.9962 con distancia de paso en °20 de 0.0080 con radiación de Cu y filtro de níquel; diferencia de potencial de 45 kV y corriente de 40 mA. La calibración del equipo se revisó con patrón externo de silicio. El análisis cualitativo de fases se realizó mediante el programa HighScore de Panalytical.

Es práctica habitual analizar una serie de parámetros en los sedimentos que complementan y ayudan a interpretar los resultados de la determinación de elementos traza. La materia orgánica, el contenido de carbono orgánico y el nivel de carbonatos son algunos de los más utilizados, pues su presencia tiene relación directa con la movilidad y disponibilidad de muchos metales. El contenido de carbonato (CO_3^{2-}) se determinó mediante un calcímetro de Bernard (Wiesmann y Nehring 1951), mientras que el contenido de materia orgánica (MO) se estimó a través de las pérdidas por ignición (Howard y Howard 1990).

Para la extracción total de As, Ni, Cu, Pb, Zn y Cr en los sedimentos se empleó el método EPA 3052 (US-EPA 1996). Las digestiones se realizaron por triplicado y se prepararon blancos de digestión. A 0.2000 ± 0.0001 g de sedimento seco se le añadieron 9 mL de HNO3 (65 % v/v), 3 mL de HF (ac) (40 % v/v), 2 mL de HCl (32 % v/v) y 1 mL de H₂O₂ (30 % v/v). La mezcla de calentó durante 15 min a 180 °C en horno de microondas Milestone, modelo Ethos1600 (Italia) a una potencia de 100 W. Una vez ambientadas las muestras, se trasvasaron cuantitativamente a matraces de 25 mL, se adicionaron 7 mL de una disolución de H₃BO₃ al 6 % m/v y fueron aforadas. Se colocaron en envases secos de polietileno previamente lavados con ácido nítrico y agua desionizada. Dichos extractos fueron almacenados a 4 °C para la posterior determinación de los elementos traza de interés. Este mismo procedimiento de digestión se utilizó para preparar los blancos y los materiales de referencia certificados (MRC) usados para el control de calidad de los análisis.

La determinación de los elementos de interés se realizó por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES por su sigla en inglés) con un espectrómetro marca Thermo Scientific modelo iCAP 7000. Las condiciones instrumentales utilizadas se muestran en el **cuadro I**. Para la preparación de los patrones utilizados en las curvas de calibración se emplearon estándares certificados de 1000 mg/L marca CertiPur. Las longitudes de onda

Dentantant	Modo	radial	Modo axial		
Parametros -	Región UV	Región VIS	Región UV	Región VIS	
Tiempo de exposición (s)	51	5			
RF power (W) <explicar></explicar>	1350	1350	1150	1150	
Flujo del gas nebulizador (L/min)	0.45	0.45	0.50	0.50	
Flujo del gas auxiliar (L/min)	0.5		0.5		

CUADRO I. PARÁMETROS INSTRUMENTALES DE LA ICP-AES.

ICP-AES: espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado; UV: ultravioleta; VIS: visible.

empleadas fueron: Al(I) 167.0 nm, As(I) 188.9 nm, Ca(II) 317.9 nm, Cr(I) 284.4 nm, Cu(I) 224.7 nm, Fe(II) 259.9 nm, Mn(II) 257.6 nm, Ni(II) 231.6 nm, Pb(II) 182.2 nm y Zn(I) 213.9 nm (I: línea atómica, II: línea iónica).

Principales parámetros de desempeño

Con el objetivo de garantizar el correcto desempeño del procedimiento analítico (digestión + determinación) utilizado se evaluaron las siguientes características analíticas: límite de detección, límite de cuantificación, veracidad y precisión, según los criterios establecidos por Morillas et al. (2016).

Límites de detección (LD) y cuantificación (LC)

Se prepararon 10 blancos independientes, los cuales se midieron una vez. Para la estimación de los límites de detección y cuantificación se asumieron 3 y 10 s, respectivamente.

Exactitud

Es importante investigar la exactitud de los resultados evaluando los errores sistemáticos y aleatorios sobre resultados individuales. Por tal motivo, la exactitud se evaluó mediante dos componentes: veracidad y precisión.

Veracidad

Fue evaluada con los Materiales de Referencia Certificados (MRC) de sedimentos acuáticos: GBW 07313 (sedimento marino) y BCR-667 (sedimento de estuario), suministrados por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIAEA). Estos MRC abarcaron un amplio intervalo de concentraciones de macro y microcomponentes.

Precisión

Se estimó como repetibilidad y precisión intermedia. La repetibilidad (DTRr) se calculó como desviación estándar relativa de los resultados del ensayo en condiciones de repetibilidad, para lo cual se emplearon seis réplicas de los MRC utilizados. Para estimar la precisión intermedia (DTRi) se analizaron seis réplicas independientes a dos niveles de concentración dentro del intervalo de concentraciones de trabajo, empleando diferentes días de trabajo y los mismos equipo, analista y laboratorio. Se aplicó un análisis de varianza (ANOVA) a los resultados para evaluar la desviación estándar relativa de la precisión intermedia (ISO 5725-2: 1994).

Criterios de evaluación de la contaminación en los sedimentos

Debido a la ausencia en la legislación nacional cubana de estándares que regulen la calidad de la matriz sedimentaria en cuanto a los límites permitidos de los contaminantes analizados, los resultados se compararon con la guía de calidad de sedimentos establecida en EUA por la Administración Nacional Atmosférica y Oceánica (Buchman 2008), cuyos valores indican si la concentración de un elemento provoca o no efectos tóxicos en la biota asociada con los sedimentos (**Cuadro II**).En este trabajo se utilizó además el factor de enriquecimiento (FE), el cual es considerado como una forma de normalización geoquímica de los metales respecto a un elemento conservativo como Fe, Al y Li (Davutluoglu et al. 2011, Banu et al. 2013). En este caso se empleó

CUADRO II. CRITERIOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN SEDIMENTOS SEGÚN LA NOAA (2008).

Nivel de riesgo	Conce	entracio	ones de	refere	ncia (r	ng/kg)
Nivel de efectos biológicos moderados (ERM)	70	51.6	270	218	410	370

NOAA: Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica. como metal de referencia el Fe (Amin et al. 2009) y como valores de fondo la composición base de la corteza terrestre, suponiendo que ésta corresponde a los contenidos promedio en rocas sedimentarias carbonatadas: 0.38 % para Fe y 20, 4, 1, 9 y 11 mg/kg para Ni y Zn; Cu, As; Pb y Cr, respectivamente (Turekian y Wedepohl 1961). El FE se calculó según:

$$FE = \frac{(X / Fe)muestra}{(X / Fe) fondo}$$
(1)

donde (X / Fe)muestra es la relación entre las concentraciones del elemento X y el Fe en la muestra de interés y (X/Fe)fondo es el valor de fondo natural de la relación del elemento con el Fe. La interpretación de los FE se realizó de acuerdo con la clasificación propuesta por Birch (2003): valores de FE < 1 indican que no existe enriquecimiento, FE < 3 se interpretan como un enriquecimiento pequeño, EF = 3-5 moderado, EF = 5-10 moderadamente severo, FE = 10-25 severo, FE = 25-50 muy severo y FE > 50 extremadamente severo.

Análisis estadístico

Se utilizó el programa Statistica 7.0 para el procesamiento estadístico de los datos experimentales. Se utilizó la prueba t de Student para comparar los valores experimentales de concentración media de los elementos en los MRC analizados y los valores certificados. Las regresiones lineales y las comparaciones entre muestras fueron consideradas significativas para un valor de p < 0.05. Se utilizó el análisis de conglomerados con la finalidad de agrupar los elementos y las muestras en grupos homogéneos, teniendo en cuenta la similitud entre ellos. Como criterio de significancia estadística para este análisis se utilizó la distancia euclidiana y como método de conglomeración la agrupación incremental.

RESULTADOS

Implementación del método analítico y estimación de los principales parámetros de desempeño

El desempeño del procedimiento analítico utilizado fue evaluado a través de las figuras de mérito: límites de detección y cuantificación, veracidad y precisión (**Cuadro III**).

Caracterización de los sedimentos de estudio

Se conoce que la concentración de elementos traza en los sedimentos depende no sólo de fuentes antrópicas y litogénicas, sino también de sus características texturales, ambiente de sedimentación y composición mineralógica. En el **cuadro IV** se resumen las fases minerales mayoritarias presentes en los sedimentos en estudio.

CUADRO III. PARÁMETROS DE DESEMPEÑO DEL MÉTODO ANALÍTICO EMPLEADO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDOS TOTALES DE LOS ELEMENTOS DE INTERÉS.

MRC	Parámetro	As	Ni	Cu	Pb	Zn	Cr
	LD (mg/kg)	1.1	1.0	1.9	1.4	2.3	3.4
	LC (ing/kg)	1.5	5.0	5.7	5.7	1.5	11
GBW	$C \pm IC (mg/kg)$ (experimental)	5.0 ± 1.0	153 ± 2	419 ± 2	29.1 ± 2.1	156 ± 2	37.6 ± 2.6
07313	$C \pm IC (mg/kg) (certificado)$	5.8 ± 0.8	150 ± 4	424 ± 8	29.3 ± 1.1	177 ± 10	58.4 ± 1.3
	Recuperación relativa (%)	87	102	99	99	98.5	64
	Repetibilidad (%)	4	1	1	2	3	5
	Precisión intermedia (%)	6	4	3	5	7	8
BCR	$C \pm IC (mg/kg) (experimental)$	11.0 ± 3.8	0.105 ± 0.016*	47 ± 10	31.8 ± 1.1	0.142 ± 0.030*	0.097 ± 0.028*
667	$C \pm IC (mg/kg)$ (certificado)	14.3 ± 19.9	$0.128 \pm 0.009 *$	60 ± 9	31.9 ± 1.1	$0.175 \pm 0.013*$	$0.178 \pm 0.016*$
	Recuperación relativa (%)	83	82	82	99	81	54
	Repetibilidad (%)	2	2	1	1	2	5
	Precisión intermedia (%)	6	5	4	4	5	10
	TEL (mg/kg) NOAA	7.2	15.9	18.7	30.2	124	52.3

MRC Material de referencia certificado de sedimentos acuáticos; GBW-07313 MRC de sedimento marino; BCR-667 MRC de sedimento estuarino. TEL: concentración por debajo de la cual no existe riesgo potencialmente tóxico para los organismos. * Indica que las concentraciones son en g/kg

No se detectaron diferencias significativas entre los IC obtenidos al analizar los materiales certificados y los IC reportados para los mismos, excepto para el Cr.

CUADRO IV. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS SEDIMENTOS DE LA ZONA MARINO-COSTERA ASOCIADA A LA TERMINAL MARÍTIMA DE NUEVITAS.

Estaciones	Composición mineralógica
E1	Cuarzo, calcita magnesiana, anortita, albita
E2, E4, E5, E6	Calcita magnesiana, cuarzo, aragonita
E3	Calcita magnesiana, cuarzo, aragonita, albita

La composición de elementos mayoritarios y el contenido de carbonatos y de materia orgánica influyen en las propiedades físicas y químicas de los sedimentos, relacionándose directamente con la movilidad y disponibilidad de los contaminantes que se asocian a ellos. En el **cuadro V** se muestran las concentraciones totales medias de algunos de los componentes mayoritarios presentes en los sedimentos analizados.

CUADRO V. ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA CORRES-PONDIENTE A LOS ELEMENTOS MAYO-RITARIOS ESTUDIADOS, CARBONATOS Y MATERIA ORGÁNICA EN SEDIMENTOS DE LA BAHÍA DE NUEVITAS MUESTREADOS EN 2016.

Analito	Núm. de datos	Media (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	DS
МО	18	0.5	0.08	1.00	0.4
Mn	18	0.02	0.01	0.02	0.01
Al	18	2.1	0.5	4.83	1.7
Fe	18	4.7	2.2	8.8	2.5
Ca	18	22.3	4.1	34.1	11.0
CO_3^{2-}	18	62.5	13.4	88	28.5

MO: materia orgánica; DS: desviación estándar.

Evaluación de la contaminación de los sedimentos por elementos traza según la NOAA y factores de enriquecimiento

Los metales son uno de los grupos contaminantes que con gran facilidad perturban el equilibrio existente en los ecosistemas acuáticos, provocando un deterioro progresivo de los valores ecológicos del área. En la **figura 2** se muestran las concentraciones promedio de los elementos traza estudiados en los sedimentos, así como las desviaciones estándar y los valores de referencia según la NOAA (Buchman 2008).

Para representar gráficamente el resultado del proceso de agrupamiento se utilizó el dendograma, el

cual sirvió para mostrar la clasificación jerárquica de las variables y la homogeneidad dentro de los grupos resultantes (**Fig. 3**).

DISCUSIÓN

Implementación del método analítico y estimación de los principales parámetros de desempeño

En el **cuadro III** se aprecia que, para todos los elementos, LD y LC son inferiores a los niveles de concentración por debajo de los cuales no existe riesgo potencialmente tóxico para los organismos bentónicos (Buchman 2008). Por ello es posible cuantificar los analitos estudiados, aun por debajo de los valores establecidos en la guía de calidad tomada como referencia. Estos resultados son comparables con valores reportados por diferentes autores para estudios realizados en otros ecosistemas acuáticos (Peña et al. 2012, Quevedo et al. 2012, Araúz et al. 2013, Argota et al. 2014, Peña et al. 2016). Se observa, además, una buena concordancia entre los valores experimentales y los valores certificados por el OIAEA para As, Ni, Cu, Pb y Zn en ambos MRC. Los valores estimados, incluyendo los intervalos de confianza para un 95 % de confianza (C \pm IC), contienen los valores de referencia, lo que indica que no ocurren pérdidas significativas de los elementos durante el proceso de digestión de la muestra ni efectos de matriz en la determinación. Igualmente, se reportan los valores de recuperación relativa, los cuales son aceptables, ya que varían de 87 a 102 % (Vega y Vélez 2011) excepto en el caso del Cr.

La aplicación de una prueba t de Student para el 95 % de confiabilidad demostró que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los recobrados experimentales y los teóricos o certificados ($t_{exp} < t_{tab}$), por lo cual se considera que el procedimiento en su conjunto (digestión + detección) brinda resultados veraces para la cuantificación de As, Ni, Cu, Pb y Zn en sedimentos acuáticos. En el caso del Cr, el recobrado fue inferior al 70 % para ambos MRC, lo cual pudiera vincularse con la forma en se presenta ese elemento en las muestras. Se conoce que cuando se encuentra como cromita de hierro (FeCr₂O₄) es necesario realizar ataques sucesivos para garantizar una recuperación total debido a su alta resistencia a los ataques ácidos (Yang et al. 1998).

La repetibilidad (**Cuadro III**), evaluada para dos niveles de concentración debido a que se emplearon dos MRC, fue menor o igual al 5 % en dependencia del



Fig. 2. Concentraciones promedio y desviaciones estándar de los elementos determinados en los sedimentos y concentraciones de referencia establecidas por la NOAA (2008). TEL: concentración por debajo de la cual no existe riesgo potencialmente tóxico para los organismos; ERL: concentración con efectos biológicos bajos; PEL: concentración con efectos probables; ERM: concentración con efectos biológicos moderados. El nivel de riesgo aumenta en el sentido TEL < ERL < PEL < ERM.</p>

elemento y de la composición del material. Respecto a la precisión intermedia, el análisis de varianza de los resultados demostró que no existían diferencias significativas entre los valores obtenidos en días diferentes para cada elemento con un nivel de confianza del 95 % (P > 0.05). La precisión intermedia varió de 3 a 10 %, la variabilidad fue dependiente del analito y los mayores coeficientes de variación se obtuvieron para Cr y As. Como se explicó anteriormente, en el caso del Cr esto puede relacionarse con la especie química presente en las muestras, lo cual dificulta su extracción total. Respecto al As, este resultado puede deberse a los bajos niveles de concentración de este elemento en los MRC empleados. La precisión del método utilizado es comparable con la reportada en estudios ambientales por otros investigadores (Araúz et al. 2013, Argota et al. 2014, Quevedo et al. 2014, Peña et al. 2012, 2016), por lo que resulta adecuada teniendo en cuenta la complejidad de la matriz analizada.

Caracterización de los sedimentos en estudio

Como se aprecia (**Cuadro IV**), las fases mineralógicas predominantes son calcita magnesiana, aragonita, cuarzo, anortita y albita. Por otra parte, la distribución de los elementos mayoritarios es variable (**Cuadro V**), siendo más acentuada esta variación para Fe y Al. Las concentraciones de Fe y Al corresponden, en general, con los contenidos medios (0.38-4.7 y



Fig. 3. Dendogramas resultantes del análisis de conglomerados: (a) por estaciones, (b) por elementos.

0.42-8%, respectivamente) encontrados en sedimentos de diferentes granulometrías provenientes de rocas sedimentarias (Turekian y Wedepohl 1961). Sin embargo, los niveles de Fe detectados en las estaciones E1 y E3 (6.6 y 8.7 %, respectivamente) son superiores a los reportados por los autores citados. Destaca, además, la variabilidad en los contenidos de calcio y carbonato (entre 4-34 y 13-88 %, respectivamente). Las concentraciones detectadas son coherentes con la geología de la zona, según el Atlas geológico de Cuba (Academia de Ciencias de Cuba 1989) y los resultados de la caracterización mineralógica. En consecuencia, los sedimentos en estudio se formaron esencialmente a partir de sustratos de naturaleza caliza y deben contener elevados niveles de cal activa. El contenido de materia orgánica es bajo y varía poco en los sedimentos analizados, encontrándose en el intervalo de 0.1-1.0%, con una media de 0.5%. Valdés y Sifeddine (2009) reportan niveles de MO con una media de 2.6 % en sedimentos costeros de diferentes sectores de la bahía Mejillones, ecosistema donde se ejecutan actividades similares a las desarrolladas en la zona de estudio. Teniendo en cuenta que, según Establier et al. (1984), la MO en los sedimentos varía de 0.1 a 10 %, los contenidos encontrados en los sedimentos de la zona marino-costera estudiada se consideran normales. Los valores máximos de MO se registraron en las estaciones E3 y E5. En el caso de E3 esto puede estar asociado a las operaciones de carga y descarga de combustibles, ya que se ubica en la zona portuaria, mientras que E5 recibe la influencia de residuos urbanos e industriales de la zona.

Distribución espacial de los elementos traza en los sedimentos asociados con la zona marino-costera de la terminal marítima de Nuevitas

El elemento presente en concentraciones más elevadas y con mayor variabilidad (45-870 mg/kg, con un valor medio de 236 mg/kg) es el Cr (Fig. 2). Le siguen en orden de importancia respecto a la concentración el Zn y el Ni, con valores medios de 72.8 y 52.9 mg/kg, respectivamente. En orden decreciente siguen Pb, Cu y As, con concentraciones medias de 31.2, 24.1 y 3.3 mg/kg, respectivamente.En el caso del Cr (Fig. 2), su concentración no excedió el valor del efecto umbral (TEL) (52.3 mg/kg) sólo en una de las seis estaciones consideradas en este estudio. Las estaciones E4 y E6 presentaron concentraciones entre 52.3 y 81 mg/kg (TEL y valor del efecto biológico bajo [ERL]), respectivamente). Los niveles de Cr en las estaciones E1 y E3 sobrepasaron 1.1 veces el nivel del efecto probable (PEL) (160.4 mg/kg). En el sitio

E5 la concentración sobrepasó más de dos veces la concentración del efecto biológico moderado (ERM) (370 mg/kg), lo cual se interpreta según la guía de la NOAA (Buchman 2008) como una probabilidad del 60 al 90 % de provocar efectos adversos a la biota. Díaz et al. (2014) reportan también concentraciones elevadas de Cr en zonas cercanas a ese punto (513 mg/kg) y consideran que una fuente importante de este contaminante debe encontrarse cercana a la cuidad de Nuevitas, sugiriendo la posible existencia de otras fuentes tributarias ubicadas a lo largo de los cursos de los ríos Cascorro y Saramaguacan. El Ni es el tercer elemento en abundancia en los sedimentos (Fig. 2). Todas las estaciones con excepción de la E6 presentan concentraciones superiores al TEL (15.9 mg/kg). La E2 presenta un nivel de Ni mayor que el ERL (20.9 mg/kg). En las estaciones restantes, es decir E1 y E3-E5, la concentración sobrepasa entre 1.3 y 1.5 veces el valor del ERM (51.6 mg/kg), valor por encima del cual los efectos biológicos adversos comienzan a tener un carácter moderado. Las concentraciones obtenidas para este metal en la presente investigación son comparables con las reportadas en otros estudios realizados en dicho ecosistema (Díaz 2014, Pérez 2016, Ruiz 2007). Por ejemplo, Díaz (2014) reporta una concentración de Ni de 85 mg/kg en una zona cercana al punto E5.En cuanto al Zn, en todas las estaciones se detectaron concentraciones que no superan el TEL, excepto en E1 (Fig. 2), donde la concentración de este elemento excede 1.1 veces el valor de ERL (150 mg/kg).

Las concentraciones de Cu y Pb (Fig. 2) en la estación E1 superaron 1.5 y 1.2 veces, respectivamente los valores del ERL (34 y 46.7 mg/kg, respectivamente) para dichos elementos. En el caso de E3 los contenidos de Cu y Pb superaron el TEL (18.7 y 30.2 mg/kg, respectivamente). Las estaciones E2, E4, E5 y E6 presentaron contenidos de Cu y Pb inferiores a este umbral.En la mayoría de las estaciones la concentración de As fue inferior al límite de detección (< 1.1 mg/kg) del procedimiento analítico empleado. Sólo en las estaciones E1 y E3 se detectaron valores que sobrepasaron dicho límite, pero que no excedieron 7.24 mg/kg, concentración por debajo de la cual no existe riesgo potencialmente tóxico para los organismos asociados a los sedimentos.Las altas concentraciones de Cr y Ni detectadas en las estaciones E1, E3 y E5 pudieran estar relacionadas con orígenes diversos. Por ejemplo, Ferrer (2006) ha reportado que en la zona se ejecutan actividades vinculadas con la producción de alambres y electrodos, lo cual genera aguas residuales con elevados niveles de acidez y altos contenidos de metales disueltos,

entre ellos Fe, Cr y Ni. Si se consideran las corrientes en la bahía, esto podría contribuir al incremento de las concentraciones de Cr y Ni en las estaciones E1, E3 y E5, principalmente. Otros aportes de Ni y Cr a la zona pueden deberse a lixiviados fundamentalmente procedentes de los minerales oriundos de la zona (Academia de Ciencias de Cuba 1989). Las operaciones vinculadas al uso y manejo de combustibles (fundamentalmente operaciones de carga y descarga) también constituyen una fuente potencial de contaminación por dichos elementos.

En el caso de las estaciones E3 y E5, el proceso de acumulación de estos elementos en los sedimentos puede verse favorecido por el contenido de MO presente que, si bien no son elevados, constituyen los mayores niveles de MO detectados (1 y 0.9 %, respectivamente), debido a la elevada capacidad de ésta para formar asociaciones con los metales, entre ellos Cr y Ni (Azevedo et al. 2003, Zhou y Wong 2001). Otro factor que podría contribuir a la retención de estos metales en los sedimentos de dichas estaciones son los elevados contenidos de Fe (8.8 % en E3 y 3.9 % en E5) y Mn (0.023 % en E3 y 0.017 % en E5), debido a la posibilidad de formación de enlaces de considerable fortaleza entre metales y oxihidróxidos de hierro y manganeso (Mil-Homens et al. 2013). En el caso de la estación E1, donde el contenido de MO es bajo (0.2 %), la acumulación de metales en sedimentos pudiera estar favorecida por los altos contenidos de Fe (6.7 %) y Mn (0.017 %) presentes. No obstante, para disponer de mayor información respecto a la movilidad y biodisponibilidad de los contaminantes estudiados ante cambios en las condiciones ambientales (como pH, salinidad y potencial redox) es necesario determinar a qué fases del sedimento se encuentran asociados.

Análisis de conglomerados

En el dendrograma del análisis de conglomerados basado en la concentración de los elementos estudiados (**Fig. 3a**) se distinguen tres conglomerados principales (I, II y III). El conglomerado I incluye los sedimentos de las estaciones E1 y E3 ubicadas a ambos lados de la plataforma, los cuales se distinguen del resto por presentar elevadas concentraciones de Ni, Cu, Zn, Pb y Cr. El conglomerado II incluye los sedimentos de las estaciones E2, E4 y E6, los cuales se caracterizan por presentar las concentraciones más bajas de As, Cu, Zn, Pb y Cr. El conglomerado III está integrado por la estación E5, localizada en la ensenada, cuyos sedimentos se encuentran altamente enriquecidos de Cr.El análisis de conglomerados para determinar las posibles asociaciones entre elementos (Fig. 3b.) confirma la existencia de dos grupos, el primero constituido por Cu, Pb, As y Zn, cuyo origen está asociado a desechos industriales y domésticos, y el segundo integrado por Cr y Ni, metales que pueden provenir de diferentes fuentes, entre ellas residuales industriales (Valdés 2016), actividades vinculadas con el uso y manejo de combustibles, y contribuciones naturales originadas por los lixiviados procedentes fundamentalmente de los minerales oriundos de la zona (Academia de Ciencias de Cuba 1989). La evaluación de la contaminación por sedimentos mediante comparación del contenido total de As, Cu, Pb, Ni, Cr y Zn con las concentraciones de referencia de la guía de la NOAA (Buchman 2008) indicó que en las estaciones E1, E3 y E5 los contenidos de la mayoría de los elementos estudiados sobrepasan los valores del PEL. Cr y Ni pueden considerarse como los contaminantes de mayor relevancia porque superaron el ERM. Por otra parte, en más de una estación los niveles de Ni, Zn, Cu, Pb y Cr detectados superaron los contenidos medios correspondientes a rocas sedimentarias carbonatadas (Turekian y Wedepohl 1961). Los resultados de la comparación de los contenidos totales con las concentraciones referidas en la guía de calidad de referencia indican la posible antropización de la zona en estudio. En el cuadro VI se resumen los factores de enriquecimiento (FE) de cada elemento normalizado respecto al contenido de Fe en rocas sedimentarias carbonatadas de la corteza terrestre (Turekian y Wedepohl 1961).

Como se aprecia en el **Cuadro VI**, en todas las estaciones se detectaron enriquecimientos de Cr que van desde pequeños (FE < 3) hasta severos (10 < FE < 25). Aunque en las estaciones E1 y E3 se detectaron concentraciones superiores al nivel a partir del cual son probables los efectos sobre la biota, se comprobó que el enriquecimiento de los sedimentos con este metal es pequeño, lo que sugiere que su origen se debe

CUADRO VI. FACTORES DE ENRIQUECIMIENTO CAL-CULADOS PARA LOS SEDIMENTOS DE LA ZONA ASOCIADA A LA TERMINAL MARÍTIMA DE NUEVITAS, CUBA.

Estación	As	Ni	Cu	Pb	Zn	Cr
E1	0.75	0.53	2.26	1.18	1.28	2.46
E2	0.33	0.54	1.06	1.14	0.67	1.58
E3	0.58	0.66	1.42	0.86	0.96	2.91
E4	0.20	0.67	0.92	0.54	0.60	1.33
E5	0.22	0.98	0.97	0.35	0.54	19.94
E6	0.61	0.34	2.01	1.18	1.10	5.04

fundamentalmente a causas naturales (litología de la zona). En el caso de las estaciones E6 y E5, donde las concentraciones de Cr superaron los niveles de ERL y ERM, respectivamente, el enriquecimiento detectado fue moderadamente severo o severo, lo que evidencia el carácter antrópico de la contaminación. Dicho resultado es significativo si se tiene en cuenta que niveles de concentración superiores al ERM provocan efectos adversos moderados sobre los organismos bentónicos que habitan en los sedimentos. Con base en resultados anteriores (Ferrer 2006), este grado de enriquecimiento pudiera estar vinculado, con el tratamiento y disposición inadecuados de los residuales procedentes de la Fábrica de Alambre y Electrodos de Nuevitas, así como actividades vinculadas con el uso y manejo de hidrocarburos.Cabe señalar que si bien los niveles de Ni en las estaciones E1, E3, E4 y E5 superaron la concentración correspondiente al nivel con efectos biológicos moderados no existe enriquecimiento de este metal en los sedimentos analizados (FE < 1). Dicho resultado revela que el origen del Ni en los sedimentos es litológico. Se observaron puntualmente enriquecimientos pequeños para Pb, Cu y Zn, lo cual indica que si bien se superaron los niveles de ERL establecidos para

CUADRO VII. CONCENTRACIONES PROMEDIO (mg/kg) DE LOS ELEMENTOS DETERMINADOS EN LOS SEDI-MENTOS DE LA ZONA ASOCIADA A LA TERMINAL MARÍTIMA DE NUEVITAS Y COMPARACIÓN CON VALORES OBTENIDOS EN ESTUDIOS DE DIVERSOS AMBIENTES COSTEROS.

Localidad	As	Ni	Cu	Pb	Zn	Cr	Referencias
Bahía de Nuevitas, Cuba	NR	68-144	13-41	25-42	27-56	NR	(González 1989)
Bahía de Nuevitas, Cuba	NR	3-99	1-140	20-82	2-243	71-175	(Ruiz 2007)
Bahía de Nuevitas, Cuba	NR	61-85	26-36	8-16	43-95	89-513	(Díaz 2014)
Bahía Cienfuegos, Cuba	NR	19-70	18-75	NR	10-250	70-160	(Pulido 2016)
Bahía de Matanzas, Cuba	1-17	6-124	9-200	6-114	9-294	NR	(Quevedo 2014)
Bahía de Ite, Perú	6-11	NR	288-935	6-10	28-44	NR	(Walter 2011)
Bahía Mejillones del Sur, Chile	NR	3-86	10-83	8-28	12-99	NR	(Valdés 2009)
Salina Cruz, México	_	5-25	3-136	5-124	13-597	6-67	(González 2006)
Bahía de Cádiz, España	3-9	4-25	6-41	7-30	46-176	16-52	(Usero 2015)

dichos elementos en algunas estaciones, su origen está asociado fundamentalmente a casusas naturales.

Comparación de la contaminación con otros ecosistemas marinos

En el cuadro VII se comparan los resultados de este estudio con trabajos anteriores realizados en la bahía de Nuevitas u otros ambientes marino-costeros en que se desarrollan actividades similares a las del área estudiada. Al comparar los intervalos de concentración obtenidos para Cu, Pb y Zn (3.5-57.9, 0.7-67.7 y 15.3-164.3 mg/kg, respectivamente) en esta investigación con los detectados en otros estudios de este ecosistema, p. ej. González et al. (1989) y Ruiz et al. (2007), se aprecia un incremento considerable respecto a lo reportado por los primeros; sin embargo, los niveles detectados en esta investigación estuvieron dentro de los rangos de concentración reportados por los segundos, quienes señalan que las estaciones más contaminadas son dos cercanas a la zona marino-costera considerada en el presente estudio. Ruiz et al. (2007) justifican dichos resultados argumentando que estas estaciones se ubican en la zona oeste-noroeste de la bahía, donde la influencia de los vertidos de fuentes terrestres de contaminación. así como de la actividad industrial fundamental del territorio, es mayor. Díaz et al. (2014) detectaron una concentración de Cr superior al ERM (513 mg/kg) en una zona cercana a la estación E6 de la presente investigación. Respecto al As no es posible evaluar su evolución en el tiempo debido a que no existen reportes previos sobre el contenido de dicho metaloide en los sedimentos de este ecosistema.

Por otra parte, se observa que la concentración de los elementos estudiados es comparable con la obtenida en otros ecosistemas, tanto nacionales como internacionales, donde se desarrollan actividades similares a las que se realizan en la bahía de estudio. Como se aprecia, existen ecosistemas donde se reportan concentraciones superiores para los elementos estudiados, p. ej., la bahía de Cienfuegos (Cuba) con concentraciones de Cu y Zn mayores, o Salina Cruz en México (zona donde se ubica una terminal marítima de Pemex), donde los niveles de Cu, Pb y Zn superan los encontrados en el presente trabajo (González et al. 2006). Los niveles de As en la zona de estudio son inferiores. a los encontrados en las áreas costeras descritas en el cuadro VII. Destaca el caso del Cr, cuyas concentraciones superaron las reportadas para todos los ecosistemas considerados. Tales resultados pueden estar originados, como se comentó, por contribuciones naturales y antrópicas.

CONCLUSIONES

Es difícil calificar al ecosistema respecto de la contaminación debido a la diversidad de criterios señalados en la literatura; sin embargo, los registros de algunas áreas geográficas señaladas, las concentraciones obtenidas en la investigación y los factores de enriquecimiento indican que existen influencias litológicas y antrópicas. En los sedimentos de las estaciones E1, E3 y E5 se detectaron concentraciones que sobrepasan los valores del PEL para la mayoría de los elementos, destacándose Cr y Ni por superar los niveles causantes de ERM. No obstante, los FE demostraron que el origen del Ni en los sedimentos es natural y que existe un enriquecimiento moderadamente severo o severo de Cr en algunos puntos, evidenciando el carácter antrópico de dicha contaminación. Los análisis estadísticos permitieron corroborar el origen de los aportes y la fuerte asociación entre metales de una misma procedencia. Los resultados de este estudio pueden considerarse como pautas iniciales de los niveles característicos o típicos de esta zona. Una valoración integral de este ecosistema debe incluir además de la evaluación de la contaminación según el contenido total de los elementos indicadores de contaminación seleccionados, estudios de movilidad, biodisponibilidad y determinación de las especies químicas presentes.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Unión Cubapetróleo el financiamiento asignado para la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS

- Academia de Ciencias de Cuba (1989). Nuevo Atlas de Cuba. Editorial Madrid, España.
- Amin B., Ismail A., Arshad A., Kong C. y Salleh H. (2009). Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia. Environ. Monit. Assess. 148, 291-305. https://doi.org/10.1007/ s10661-008-0159-z
- Araúz D., García A.L., Rodríguez F. y Zárate M. (2013). Nivel de contaminación y distribución espacial de metales pesados en sedimentos superficiales de Bahía Damas, Isla Coiba. Revista I+D Tecnológico 9, 14-23.
- Argota G., Argota H. y Fernández A. (2014). Determinación de Cu. Zn. Pb y Cd por espectrometría de emis-

ión atómica con plasma inductivamente acoplado en aguas y sedimentos del ecosistema San Juan. Santiago de Cuba. Revista Cubana de Química 26 (2), 85-93.

- Astorga M.S., Calisto N. y Guerrero S. (2008). Baseline concentrations of trace metals in macroalgae from the Strait of Magellan, Chile. B. Environ. Contam. Toxi. 80, 97-101. https://doi.org/10.1007/s00128-007-9323-3
- Ávila H., Gutiérres E., Ledo H., Araujo. M. y Sánquiz M. (2010). Heavy metals distribution in superficial sediments of Maracaio Lake (Venezuela). Rev. Tec. Fac. Ing. Univ. 33 (2) 122-129.
- Azevedo M.L., Ferraceiu L.R. y Guimaraes L.R. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. Sci. Agr. 60 (4), 793-806. https://doi.org/10.1590/S0103-90162003000400029
- Banu Z., Chowdhury M.S.A., Hossain M.D. y Nakagami K. (2013). Contamination and ecological risk assessment of heavy metal in the sediment of Turag river, Bangladesh: An index analysis approach. Journal of Water Resource and Protection 5, 239-248. https://doi. org/10.4236/jwarp.2013.52024
- Bhattacharya A.K., Mandal S.N. y Das S.K. (2008). Heavy metals accumulation in water, sediment and tissues of the different edible fishes in upper stretch of gangetic west Bengal. Trends in Applied Science Research 3 (1), 51-68. https://doi.org/10.3923/tasr.2008.61.68
- Birch G.A. (2003). A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In: Coastal GIS (Woodcoffe C.D. y Furness R.A., Eds.).
 Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy 14, Australia.
- Buchman M.F. 2008. NOAA screening quick reference tables (SquiRTs). NOAA OR&R Report 08-1. Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA, 34 pp.
- Davutluoglu O.I., Seckin G., Ersu C.B., Yilmaz T. y Sari B. (2011). Assessment of metal pollution in water and surface sediments of the Seyhan river, Turkey, using different indexes. Clean-Soil Air Water 39, 185-194. https://doi.org/10.1002/clen.201000266
- Díaz O., Gelen A., Lavin R.D., Arencibia G. y D'Alessandro K. (2014). XRF analysis of sediments from Nuevitas Bay (Cuba): Assessment of current heavy metal contamination. Nucleus 55, 11-14.
- Establier R., Blasco J., Gómez. A. y Escolar D. (1984). Materia orgánica en los sedimentos de la bahía de Cádiz y sus zonas de marismas y salinas. Investigación Pesquera 48 (2), 285-302.
- Ferrer A.L. (2006). Alternativa de solución para los residuales líquidos del Taller de Decapado Químico (H₂SO₄) de la Fábrica de Alambre y Electrodos de Nuevitas. Tesis de Maestría. Ciudad Universitaria José Antonio

Echeverría, La Habana, Cuba, 55 pp.

- Föstner U. (1998). Integrated pollution control. Springer-Verlag, Berlin, 505 pp.
- Galí E., Villanueva M., Larrea M. y Pomares M. (2011). Comparison of USEPA 3050b and ISO 14869 1:2001 digestion methods for sediment analysis by using FAAS and ICP-OES quantification techniques. Quim. Nova. 34 (8), 143-1449. https://doi.org/10.1590/ S0100-40422011000800025
- García J.A., Díaz V., Zarazúa G., Tejeda S. y Ávila P. (2013). Modelo del transporte y deposición de Fe y Mn en el curso alto del río Lerma. Ingeniería, Investigación y Tecnología 14 (3), 355-367. https://doi.org/10.1016/ S1405-7743(13)72249-2
- González C., Méndez D., López G. y Vázquez A. (2006). Evaluación de la contaminación en sedimentos del área portuaria y zona costera de Salina Cruz, Oaxaca, México. Interciencia 31 (9), 647-656.
- González H. (1989). Estudio de la contaminación marina por metales pesados en algunas áreas cubanas. Tesis de Doctorado. Centro Nacional de Investigación Científica, La Habana, Cuba, 98 pp.
- Howard P.J.A y Howard D.M. (1990). Use of organic carbon and loss-on-ignition to estimate soil organic matter in different soil types and horizons. Biol. Fert. Soils 9, 306-310. https://doi.org/10.1007/ BF00634106
- ISO 5725-2:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method. (Revised by 5725-2: 1994). International Standards Organization. https://www.iso.org/standard/11834.html
- Mercado I.D., González G. y Valencia S.H. (2013). Remoción de niquel y DQO presentes en las aguas residuales de la indutria automotriz mediante electrocoagulación. Revista EIA 10 (19), 13-21.
- Mil-Homens M., Costa A.M., Fonseca S., Trancoso M.A., Lopes C., Serrano R. y Sousa R. (2013). Characterization of heavy-metal contamination in surface sediments of the Minho river estuary by way of factor analysis. Arch. Environ. Cont. Tox. 64, 617-631. https://doi. org/10.1007/s00244-012-9861-5
- Morillas P.P., Terra A.I., Uribe C., Mastromonaco G., Prieto J.L., y Torres M. (2016). Guía Eurachem: métodos analíticos adecuados a su propósito-guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Eurolab, España.
- Peña M., Villanueva M.E., Hernández C.A., Hernández J.R., Behar M. y Pomares. M.S. (2012). 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.

Mar. Environ. Res. 72 (1-2), 60-66. https://doi. org/10.1016/j.marenvres.2011.05.005

- Peña M., Mendiguchía C., Villanueva M., Bolaños Y., Alonso C.M.C. y Pomares M.S. (2016). Assessment of sediment pollution by metals. A case study from Cienfuegos Bay, Cuba. Mar. Pollut. Bull. 1-2 (115), 534-538. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.11.042
- Pérez M. (2016). Evolución y control de la calidad ambiental del ecosistema marino de la bahía de Nuevitas. Informe técnico. Centro de Ingeniería y Ambiental de Bahías y Costas, La Habana, Cuba, 45 pp.
- Pulido A., Díaz. M., Díaz. L. y Alonso. C. (2016). Evaluación de la contaminación en sedimentos objeto de dragado en el recinto portuario de la bahía de Cienfuegos (Cuba). Centro Azúcar 43 (2), 12-23.
- Quevedo O., Gómez J., Ramírez C. y Alfonso P. (2012). Estudios de la contaminación por metales en sedimentos acuáticos de la bahía de Matanzas. Quim. Nova. 35 (5), 924-931. https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500012
- Quevedo O., Villanueva M.E., Gómez J.L., Marín M.T.L., Nuñez A.C., Cora M.O. y Pomares M.S. (2014). Evaluation of spatial and temporal variations in marine sediments quality using multivariate statistical techniques. Environ. Monit. Assess. 186 (10), 6867-6878. https:// doi.org/10.1007/s10661-014-3895-2
- Ruiz F. (2007). Evolución y control de la calidad ambiental del ecosistema marino de la Bahía de Nuevitas. Informe técnico. Centro de Ingeniería y Ambiental de Bahías y Costas,. La Habana, Cuba, 43 pp.
- Smith J., Colina M., Colina G., Sánchez J. y Montilla B. (2017). Especiación de mercurio en el Caño Alpargatón y en las zonas marino-costero del Golfo Triste (Venezuela). Revista Bases de la Ciencia 2 (3), 17-36. https:// doi.org/10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v2i3.1031
- Turekian K. K. y Wedepohl K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geol. Soc. Am. Bull. 72, 175-191. https://doi. org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0. CO;2
- UNE-EN 2004. ISO 5667-19:2004. Calidad del agua. Muestreo. Parte 19: Guía para el muestreo de sedimentos marinos. Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, España, 20 pp. https:// www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/ norma?c=N0032655

- UNE-EN 2010. ISO 5667-15:2009. Calidad del agua. Muestreo. Parte 15: Guía sobre conservación y manipulación de muestras de lodo y sedimento. Asociación Española de Normalización y Certificación. Madrid, España. 17 pp. https://www.une.org/encuentra-tunorma/busca-tu-norma/norma/?c=N0045046
- Usero J.A. (2015). Estudio de la calidad ambiental de los sedimentos de las bahía de Cádiz y Algeciras mediante un método integrado. Proyecto fin de grado. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad de Sevilla, España.
- US EPA (1996). Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. United States Environmental Protection Agency.
- Valdés J. y Sifeddine. A. (2009). Composición elemental y contenido de metales en sedimentos marinos de la bahía Mejillones de Sur. Chile. Lat. Am. J. Aqua. Res. 37 (2), 131-141. https://doi.org/10.3856/vol37-issue2fülltext-2
- Valdés M. (2016). Actualización del inventario de las fuentes terrestres de contaminación de la bahía de Nuevitas. Informe técnico. Centro de Ingeniería y Ambiental de Bahías y Costas, La Habana, Cuba. 69 pp.
- Vega A. y Vélez P. (2011). Validación del método de determinación de cobre y zinc por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua cruda y tratada para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira. Tesis de Licenciatura. Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.
- Walter L. (2011). Estudio de la contaminación por metales ecotóxicos en sedimentos en la bahía de Ite. Tacna. Ciencia & Desarrollo 13, 28-35. https://doi.org/10.33 326/26176033.2011.13.273
- Wiesmann M. y Nehring. K. (1951). Agrikulturchemisches Praktikum. Paul Parey, Berlín.
- Yang L., Lam J.W.H., Sturgeon R.E. y McLaren J.W. (1998). Decomposition of marine sediments for quantitative recovery of chromium and inductively coupled plasma wors spectrometric analysis. J. Anal. Atom. Spectrom. 13, 1245-1248. https://doi.org/10.1039/ A804444I
- Zhou L.X. y Wong J.W.C. (2001). Effects of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil Cu sorption. J. Environ. Qual. 30, 878-883. https://doi. org/10.2134/jeq2001.303878x