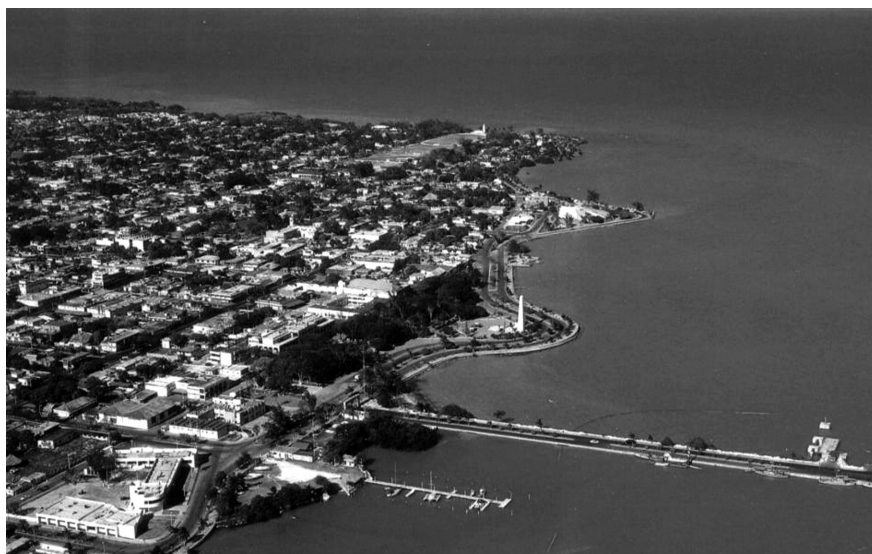


Contenidos de Cu, Cd, Zn, Pb, Hg y Fe en Jaiba Azul (*Callinectes sapidus*), Sedimentos y Agua de la Bahía de Chetumal



Luis González-Bucio¹
R. Deveze-Arcos¹
José Manuel Carrión-Jiménez¹
C. Díaz-López¹
Graciano Calva-Calva²
Victor Hugo Delgado-Blas¹
Juan Carlos Ávila-Reveles¹

Resumen

En el presente trabajo, se determinó el contenido de Cu, Cd, Zn, Pb, Hg y Fe en la jaiba azul (*Callinectes sapidus*), sedimentos y agua en seis zonas de la bahía de Chetumal, Quintana Roo. Dichas zonas se muestrearon por tener una actividad antrópica diversa. Se observó que en la temporada de seca del 2010, se encontraron las concentraciones más elevadas de los elementos Hg (11.7 -34.4 mg/L) y Cr (0.081-0.202 mg/L), correlacionados con los parámetros fisicoquímicos pH y temperatura y los puntos de muestreo del 5-7. Las concentraciones más bajas se ubicaron en los puntos de muestreo del 1-4 y se encontraron los metales Cu, Cd, Zn y Cd. También, se caracterizó la estructura de los sedimentos por difracción de Rayos X y se evaluará la movilidad de los metales asociados a las diferentes fases mineralógicas, empleando un procedimiento de extracción secuencial que permita corroborar que Zn y Cd resultan ser los metales más móviles y eventualmente más biodisponibles.

Introducción

En la franja urbana de la bahía de Chetumal, Quintana Roo se desarrollan diferentes actividades, entre las que destacan la pesquería tradicional, uso de

Acerca de los autores...

¹ Departamento de Ingeniería Ambiental, Universidad de Quintana Roo, Chetumal, Quintana Roo.

² Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Distrito Federal.

recreación social y balnearios en su periferia; no obstante, es de alto riesgo la descarga de aguas no tratadas por diferentes acueductos, la escorrentía de agua pluvial, el vertimiento de diferentes residuos que podrían ser peligrosos y los lixiviados del tiradero municipal que llegan a este cuerpo de agua. El impacto antropogénico por actividades sociales y las relacionadas con la movilidad de residuos en general, podría afectar la calidad del agua de la bahía, provocando una contaminación por metales pesados, los cuales debido al proceso de magnificación de la cadena trófica, afectarían los niveles tróficos superiores como la biodiversidad y en particular al hombre. El presente estudio tuvo como objetivo determinar el nivel de contenido metálico en especies de jaiba azul, sedimento y agua de seis zonas de la bahía de Chetumal. El estudio se efectuó en temporada de seca y lluvia del 2010 y constituye la primera información de carácter referencial con relación a la presencia de metales en la jaiba azul de la bahía.

Metodología

El sur de Quintana Roo se encuentra formado por rocas sedimentarias marinas de carbonato y anhidritas, cuyo origen corresponde al Mioceno y Plioceno, ambos periodos pertenecientes al Cenozoico, por lo que, como resultado, existe un franco predominio de calizas, con su relieve cárstico característico (Back. W., Hanshaw. B., 1974).

La bahía de Chetumal es un cuerpo de agua salobre, debido a la influencia de agua dulce del río Hondo y agua salada del mar Caribe; por su baja profundidad, generalmente las corrientes son generadas por los vientos; en cuanto a las mareas, éstas son de baja amplitud (50 a 60 cm); las que se presentan en el mar Caribe no influyen directamente en las que se presentan dentro de la bahía (Alberto-Sánchez *et al.*, 2008).

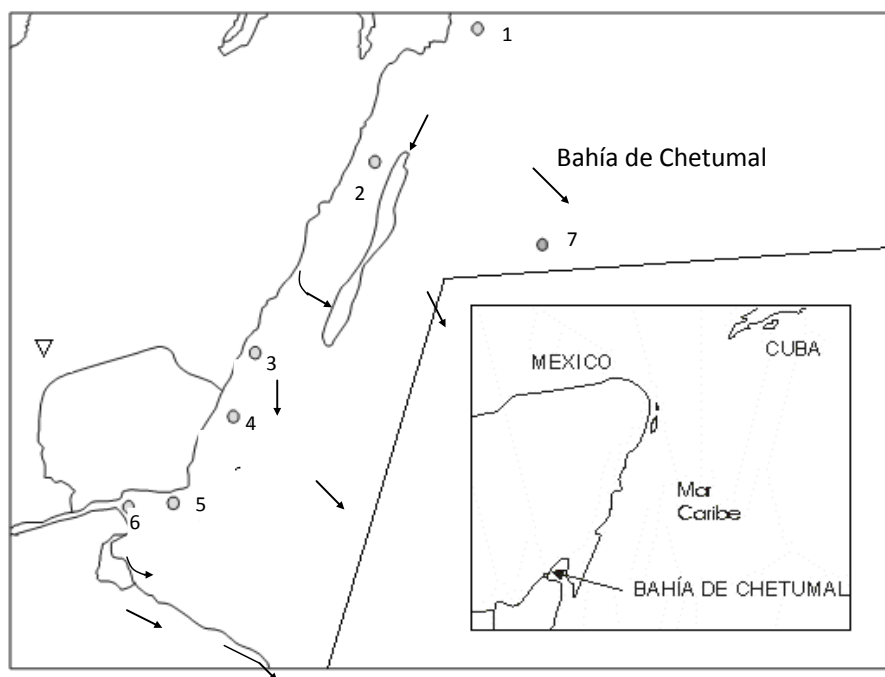
Se estableció el diseño de muestreo a lo largo del litoral de la bahía de Chetumal. Se seleccionaron seis estaciones de muestreo y un punto blanco (número 7) mismos que ya han sido estudiados por otros autores; los puntos de muestreo seleccionados fueron los siguientes: 1.- Boca de la Laguna Guerrero, 2.- Isla Tamalcab, 3.- Balneario Calderitas, 4.- Balneario Dos Mulas, 5.- Balneario Punta Estrella, 6.- Desembocadura del Río Hondo y 7.- Punto Blanco (Figura 1).

Se tomaron tres muestras repetidas de sedimento por estación, a una distancia de 50 metros de línea de costa. La metodología para el diseño de muestreo se tomó de Carbajal, V.W., (1999). Las muestras de sedimentos se tomaron en un área de 20 cm de diámetro y 15 cm de profundidad, aproximadamente (González, H., 1989), se aplicó el procedimiento de digestión ISO-11466: 1994 y para su determinación el descrito en la norma ISO-11047: 1998. Las determinaciones de los metales Cu, Cd, Zn, Pb, Hg y Fe se realizaron por espectrometría de absorción atómica, con llama modelo Spectra 220 y generación de hidruros / vapor frío, según el caso.

Se realizó el estudio estructural de los sedimentos por difracción de Rayos X. Se analizaron siete muestras liofilizadas de sedimento, antes de ser sometidas al procedimiento de digestión.

Previo a las mediciones, todas las muestras fueron pulverizadas en mortero de ágata. Se utilizó radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54163\text{\AA}$) y se registró un intervalo angular de 5 a 90 grados en 2θ . Para estos registros se usó el sistema de "paso a paso", con un tamaño angular de 0.02° en dos segundos de tiempo de conteo en cada paso.





Se determinaron las concentraciones de Zn, Cd, y Pb asociadas a las diferentes fases mineralógicas del sedimento, mediante la técnica de extracción secuencial en tres etapas del protocolo BCR modificado (Modified BCR, 1997).

Para el muestreo de organismos, se colectaron jaibas azules de la especie *Callinectes sapidus*, las cuales se disectaron y digirieron mediante una técnica de mineralización húmeda modificada, propuesta en el *Manual de Métodos de Investigación del Medio Ambiente Acuático* (FAO, 1983).

En las muestras de agua se determinaron *in situ* los parámetros fisicoquímicos como temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, pH y salinidad, empleando equipos portátiles de la marca Hanna (Apha *et al.*, 1985).

Figura 1

Mapa de la zona de muestreo.

Los resultados obtenidos se procesaron con el programa XLSTAT-Pro (Statistical Data Treatment) Addinsoft/XLSTAT2010/xla. USA., para establecer correlaciones lineales, y realizar el análisis de componentes principales (ACP).

Resultados

Los resultados del análisis de metales en los sedimentos en los seis puntos de muestreo seleccionados y el punto blanco (7) se presentan en las Figuras 2 y 3, en las cuales podemos observar que el Hg presenta niveles muy elevados de este elemento en ambas temporadas, de seca y lluvia (11.7 -34.4 mg/l) en todos los puntos de muestreo, tanto en sedimentos como en la jaiba azul; sin embargo, en esta última se observan concentraciones mayores en la temporada de lluvia; si comparamos los valores encontrados con los de la norma Food and Drug Administration (FDA), 2001, podemos observar que en todos los puntos muestreados se rebasó el valor del límite máximo permitido (LMP) (hasta 0.5 mg/l).

Para el caso del Pb podemos observar que en todos los puntos de muestreo y en ambas estaciones, estos valores se encontraron por debajo del límite de detección del elemento metálico.

El Cr presenta concentraciones moderadas que fluctúan de 0.081 mg/l a 0.202 mg/l en todos los puntos de muestreo y en ambas estaciones climáticas, no obstante, dicho valor no es significativo si lo comparamos con la (FDA, 2001) ya que está por debajo del límite máximo permisible, hasta 0.5 mg/l.

Para el caso del Cd, observamos que en la temporada de seca rebasan los valores máximos permisibles que establece la FDA (0.5 mg/l) en los puntos de muestreo 3 al 5 en los sedimentos y solamente el punto de muestreo 5 (Balneario de Punta Estrella) en la jaiba. En la temporada de lluvia se presentan las mayores concentraciones de Cd en los sedimentos de todos

los puntos de muestreo, excepto el 5, rebasando los valores máximos permisibles por la FDA, sin embargo, la FAO establece que el límite máximo permisible es de 1.0 mg/l. En la jaiba azul se encontraron los valores más bajos de concentración, comparando éstos con las concentraciones de los sedimentos en esa temporada.

El Zn a pesar de ser un elemento metálico que se encuentra en mayores concentraciones, en la temporada de seca se obtuvieron valores en sedimentos que fluctuaron de 18 - 22 mg/l y en jaiba azul de 15-18 mg/l, números relativamente moderados, y en la temporada de lluvia en sedimento fluctúan entre 25-29 mg/l, y en la jaiba azul de 14-18 mg/l; la FAO establece el límite máximo permitido en 10 mg/l, por lo que estos valores son consideraos no muy altos para este ecosistema con cierto impacto ambiental.

Para el caso del metal Cu podemos comentar que es un metal localizado en mayores concentraciones en diferentes tipos de muestras; en el caso que nos ocupa, en los sedimentos de ambas temporadas su valor fluctuó de 10.3 a 14.9 mg/l siendo la mayor concentración en la época de lluvia en el punto de muestreo 1 (Boca de la Laguna Guerrero); la FAO establece que su LMP es de 10 mg/l, por lo que sus valores no se encuentran muy por arriba de lo normado. Para el caso de la jaiba azul, las cifras fluctuaron en ambas estaciones de 67 a 93 mg/l, todas por debajo de la norma LMP de la FAO.

Los niveles registrados para el Fe en los sedimentos en ambas temporadas fluctuaron de 67 a 93 mg/l, encontrándose la mayor concentración en el punto de muestreo 5 (Balneario Punta Estrella) en temporada de lluvia. Para la jaiba azul, se presentó una concentración mínima de 45 mg/l en el punto de muestreo 5 (Balneario Punta Estrella) en temporada de lluvia y un máximo de 70 mg/l en el punto 1 (Boca de la Laguna Guerrero).

En las muestras de agua no se detectó ninguna concentración de los metales estudiados, pudiendo estar por debajo del límite de detección de cada elemento analizado.

En la Figura 4 se presentan los diagramas de difracción de Rayos X para las muestras de sedimentos de los puntos de muestreo 1-7, antes de la digestión total de los sedimentos (ISO 11466:1994). Los difractogramas fueron procesados usando el software Origin 1997, versión 1.0.0.1.

La difracción de los sedimentos marinos se determinó mediante Rayos X, y en general las muestras de sedimentos, antes de someterse a la digestión, contenían las siguientes fases mineralógicas: calcita (CaCO_3), halita (NaCl), cuarzo (SiO_2), montmorillonita ($\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), aragonita (CaCO_3), dolomita ($(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$) y anorthita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), lo que nos presume conocer que en estas fases resulta posible encontrar metales pesados contenidos, y que por un cambio ambiental o forzoso se pueden liberar al medio ambiente y ser fases biodisponibles; éstas

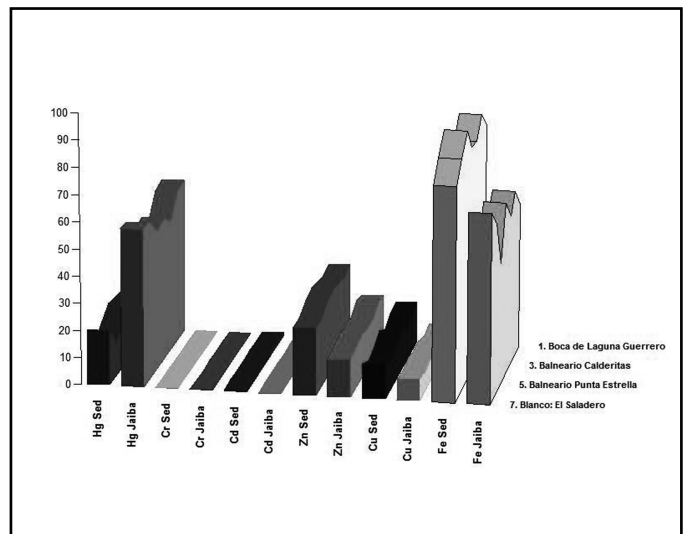
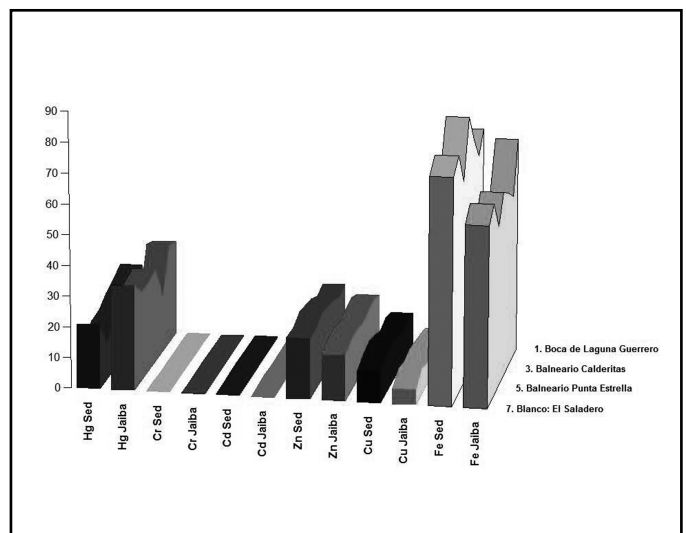


Figura 2 y 3

Proporción del contenido (mg/l) de metales pesados en sedimentos y jaiba azul en temporada de seca y lluvia.



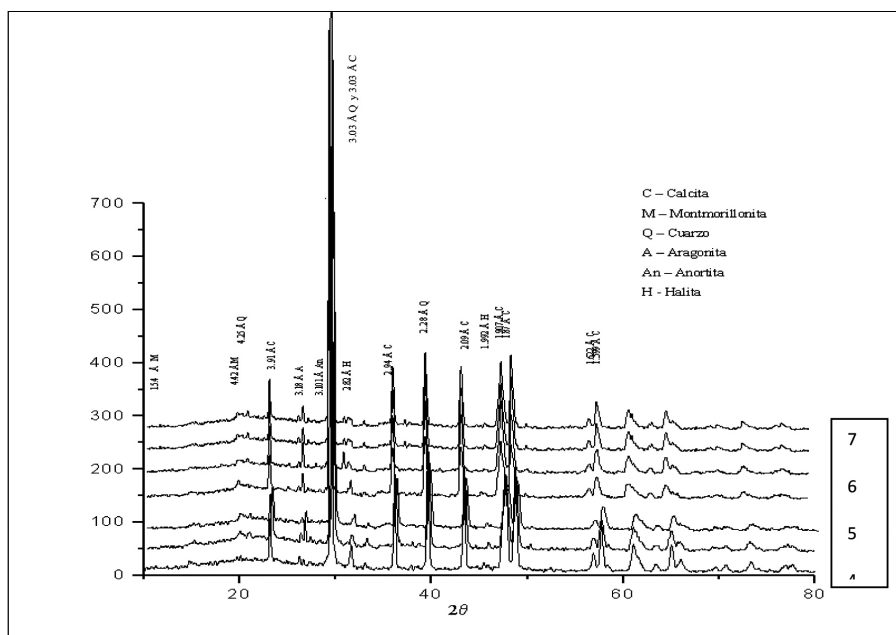


Figura 4

Difractograma de sedimentos liofilizados antes de su digestión, 2010.

las podemos observar muy bien en la extracción secuencial de los metales y a partir de ella establecer si se trata de un metal biodisponible o que se encuentra amarrado a la fase litogénica o residual, la cual es muy difícil de digerir.

Para el conocimiento más preciso de la movilidad y biodisponibilidad de los metales, así como sus rutas geoquímicas, es necesario conocer sus especies químicas o sus formas de asociación, y para ello, se hizo uso del esquema de *extracción secuencial*. Este procedimiento se aplicó a las muestras de los 7 y 8-9 muestras duplicadas del punto 6, por la importancia ambiental que tiene.

En las Figuras 5 a la 8, se muestran los resultados de los análisis de los contenidos de metales en los extractos. Se obtuvo lo siguiente:

1. Tanto en el periodo de lluvia como en el de seca, el Zn y Cd se asocian principalmente a la fase intercambiable (fase I), a los óxidos de Fe y Mn (fases II) y a la fase residual (fase IV). El Cd exhibe una mayor variabilidad estacional en su distribución por fases.
2. El Zn muestra en general los mayores rendimientos de extracción en la fase I (más del 60%) en 12 de las 18 muestras analizadas, comprobando que es el elemento más móvil.

Los resultados conseguidos fueron procesados estadísticamente y se les realizó el análisis de componentes principales (ACP), para los sedimentos, jaiba azul y parámetros fisicoquímicos, en los puntos de muestreo de la bahía de Chetumal, los cuales se muestran en las Figuras 9 y 10. En la Figura 9, se puede ver que se explica el 68.71% de la varianza total a través de dos componentes principales.

El primer componente principal (CP-I), está definido por los metales Hg y Pb, así como por los carbonatos, el pH, la conductividad, la salinidad, la temperatura y los puntos de muestreo 4, 5, 6 y 7, mismo que explica el 42.81%

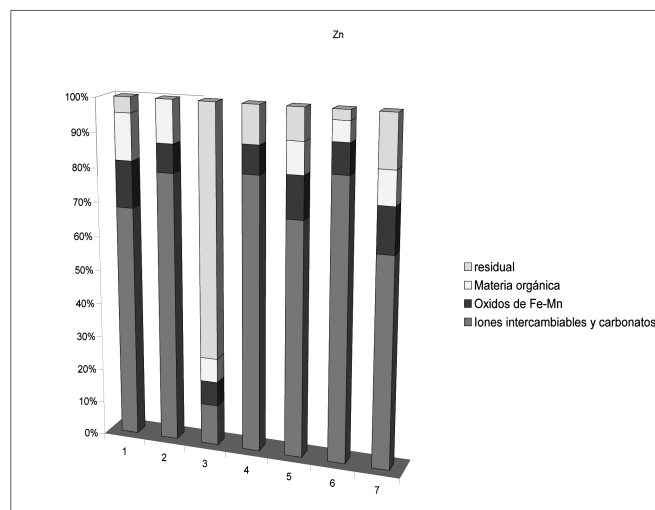
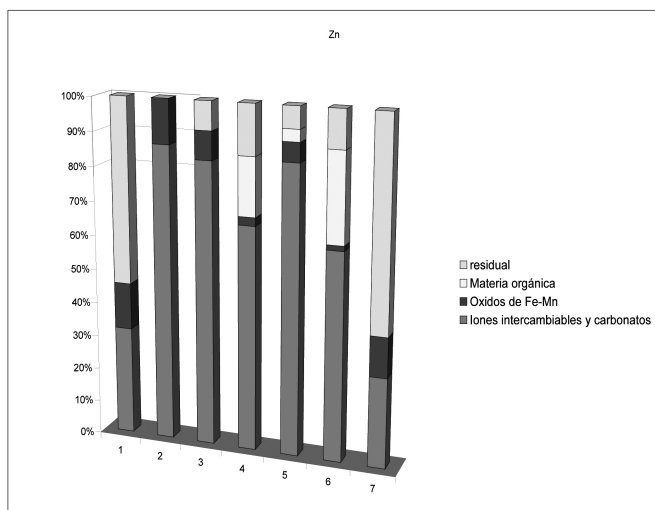


Figura 5 y 6

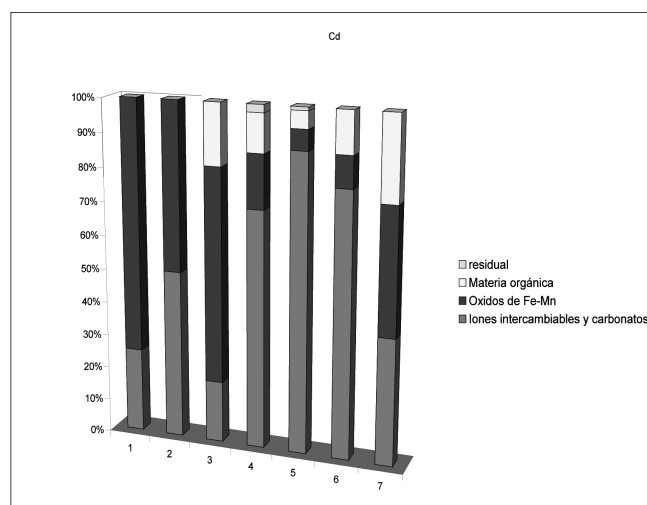
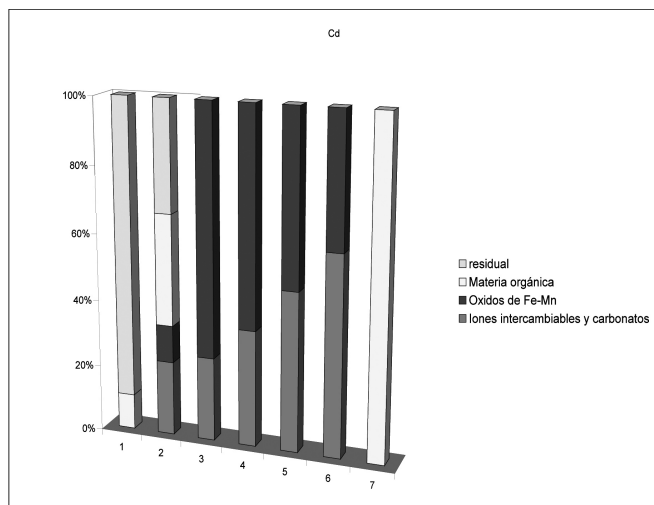
Extracción secuencial de Zn, porcentajes obtenidos en cada fracción, 2010.

de la varianza total. El segundo componente principal (CP-II) está definido por el Zn, Cd, Cr, Cu, la materia orgánica y los puntos de muestreo 1, 2 y 3 y explica el 25.90% de la varianza. Los vectores de estos parámetros se desplazan en otra dirección respecto a los que definen al primer componente. Según (Tsai L.J. *et al.*, 1998) cuando los metales están agrupados, indican también que tienen la misma fuente de contaminación.

Para el caso del ACP de la Figura 10, se observó que en el primer componente principal (CP-I) con una varianza total del 60.40% se definió con los metales pesados Hg, Pb, Cd, Cr, Zn, salinidad, conductividad, temperatura, los carbonatos y los puntos de muestreo 3, 4, 5, 6 y 7 experimentó una varianza del 38.23%, lo que indica que en este primer componente se encuentran las concentraciones más elevadas de este estudio, y que presentan un importante aspecto medioambiental, ya que los parámetros de temperatura y pH son aspectos importantes para la biodisponibilidad de los metales pesados; de esa forma, pueden ser móviles y bioacumularse en algún organismo o ser humano.

Figura 7 y 8

Extracción secuencial de Cd, porcentajes obtenidos en cada fracción, 2010.



Bibliografía

Alberto-Sánchez Teresa, Álvarez-Legorreta, Ricardo Sáenz-Morales, Ma. Concepción Ortiz-Hernández, B. Estela López-Ortiz. Distribution of textural parameters of surficial sediments in the Bay of Chetumal: Implications for the inference of transport. ISSN 1026-8774. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 25 (3) México, Dic. 2008.

APHA, AWA y WPCF. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*, Madrid, España, 2-1, 2-20, 1985.

Back W., Hanshaw B. "Hidrogeochemistry of the Northern of the Yucatan Peninsula, Mexico with a Section on Mayan Water Practices". Field Seminar on Water and Carbonate Rocks of the Yucatan Peninsula, Mexico. USA: New Orleans Geological Society; 53-54, 1974.

Carbajal V.W. *Detección de los Efectos Ambientales sobre las Comunidades Marinas*. Instituto del Mar del Perú, Callao, Perú, 11, 1999.

Cervantes, C. *Contaminación Ambiental por Metales Pesados*. AGT Ed., S. A. México. 1999.

FAO. Manual de Métodos de Investigación del Medio Ambiente Acuático: Análisis de presencia de metales y organoclorados en peces, mejillones. *Documento Técnico de Pesca* No. 12, México, 1983.

Food and Drug Administration. USA, 1978.

International Standard Soil Quality, ISO 11047. Determination of Cadmium, Chromium, Cobalt, Cooper, Lead, Manganese, Nickel, and Zinc in Aqua Regia Extracts of Soil - Flame and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Methods, 1998.

International Standard Soil Quality, ISO 11466. Soil Quality, Extraction of Traces Metals Soluble in Aqua Regia. 1994.

Morales, B, Olivera-Gómez L.D, Ramírez P.G., "Distribución Especial y Estimación Poblacional de los Manatíes en la Bahía de Chetumal, Quintana Roo, México". *Rev. Inv. Cient. UABCS*, 2, 1996.

Modified BCR Secuencial Extraction Procedure, trames Project, Doc 09/97, 1997

Tsai, L.J, Yu K.C. Chang J.S, Ho S.T. Fractionation of Heavy Metals in Sediments Cores from the Ell-Ren River Taiwan. *Water Science Technology* 37, 1998, 217-224.

XLSTAT-Pro (Statistical Data Treatment) Addinsoft/XLSTAT2010/xla. USA, 2010.

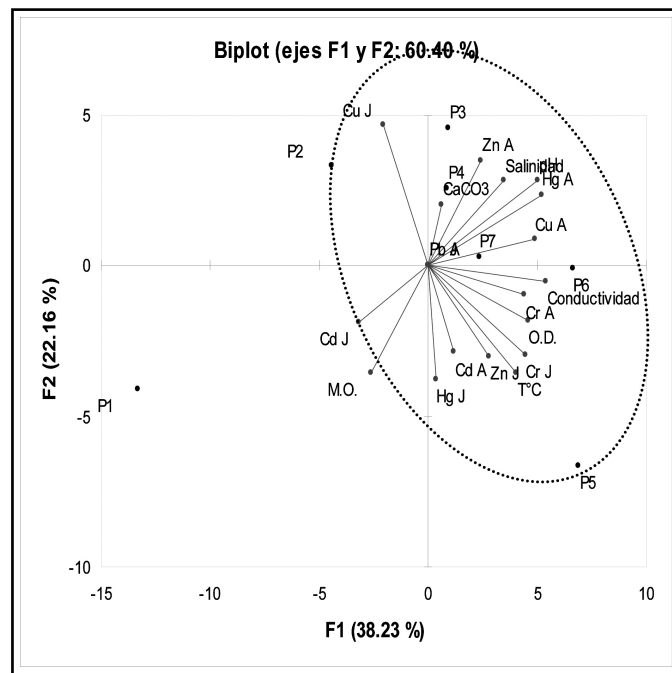
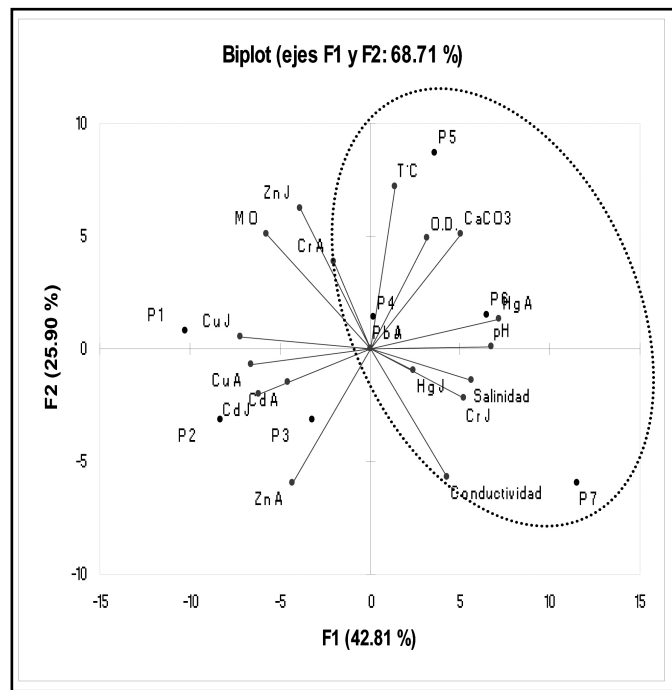


Figura 9 y 10

Análisis de Componentes Principales (CP-I 38.23 % y CP-II 22.16 % de varianza) en temporada de seca y lluvia, 2010.