Metales pesados en sedimentos del arroyo "La Caleta" de Ciudad del Carmen, Campeche, México: Estudio preliminar

C.A. Aguilar-Ucán[1*], C. Montalvo-Romero[1] M.A Ramírez-Elias[1] y C. González Barrera[1]

[1] *Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ciencias Químicas, Calle 56 # 4 Avenida Concordia C.P 24180, Ciudad del Carmen, Campeche, México.*

Heavy metals in sediments of the stream "La Caleta" of Ciudad del Carmen, Campeche, Mexico: A preliminary study

Abstract

This study analyzed the content of heavy metals: cadmium (Cd), copper (Cu), zinc (Zn) and iron (Fe), by Flame Atomic Absorption (FLAA) in surface sediments of the stream "La Caleta" of Ciudad del Carmen, Campeche in two sampling campaigns. The experimental results indicated that maximum values were 1.5 μg g^{-1} for Cd, 8.2 μg g^{-1} for Cu, 110 μg g^{-1} for Fe and 1.5 μg g^{-1} for Zn. There were no statistically significant differences by time and sampling site ($p > 0.05$). There was no significant correlation ($p > 0.05$) between the metal-metal and metal-organic matter (OM).

Key words: sediments, heavy metals, organic matter.

Resumen

En este estudio se analizaron los contenidos de metales pesados: cadmio (Cd), cobre (Cu), zinc (Zn), y Fierro (Fe), por Absorción Atómica de Flama (AAFL) en sedimentos superficiales del arroyo "La Caleta" de Ciudad del Carmen, Campeche" en dos campañas de muestreo. Los resultados experimentales indicaron que los valores máximos fueron de 1.5 μg g^{-1} para el Cd, 8.2 μg g^{-1} para el Cu, 110 μg g^{-1} para el Fe y de 0.6 μg g^{-1} para el Zinc (Zn). Estadísticamente no hubieron diferencias significativas por tiempo y sitio de muestreo ($p>0.05$). No se obtuvo una correlación significativa ($p>0.05$) entre la relación metal- metal y metal- materia orgánica (MO).

Palabras clave: sedimentos, metales pesados, materia orgánica.

Introducción

Actualmente los ecosistemas costeros son expuestos a una gran carga de contaminantes que provienen de las actividades industriales y urbanas; este problema se debe a que se vierten importantes cantidades de desechos a los cuerpos de aguas naturales que generalmente no tiene algún tratamiento, lo que contribuye a incrementar dramáticamente la concentración de ciertos contaminantes (Huang *et al.*, 2003; Cuong *et al.*, 2005; Vane *et al.*, 2009). Algunos de estos contaminantes como los metales pesados son de especial interés ya que son altamente persistentes y tóxicos teniendo la capacidad de biocaumularse en los organismos expuestos (Shi y Wang., 2004). De esta forma los metales pesados pueden estar presentes a lo largo de la cadena trófica e incluso alcanzar al hombre (Zhou *et al.*, 1998). Inicialmente los metales pesados al llegar a la columna de agua sufren diversas modificaciones físicas y químicas que los hacen estar disponibles como: iones libres, compuestos de sales metálicas solubles o insolubles, óxidos metálicos, carbonatos e hidróxidos. Una gran parte

*Autor de correspondencia
Email: caguilar@pampano.unacar.mx o alejandra175@hotmail.com

de los metales pesados son movilizados por las corrientes de aguas y otros se depositan en los sedimentos por precipitación. La disponibilidad en el medio acuático está determinada por las características de los sedimentos (Sauve *et al.* 2000) como son: el pH, la presencia de carbonatos, materia orgánica, tipo de sedimento, entre otros factores. En las investigaciones de Santos-Bermejo *et al.*, (2003), y Lima-Carzola *et al.*, (2005), demostraron la importancia de los sedimentos como indicadores de la contaminación del medio ambiente acuático ya que debido a sus características estos actúan como un medio receptor de los contaminantes. Estas observaciones fueron confirmadas por Marchand *et al.*, (2005), que concluyen que las características del sedimentos son fundamentales en la presencia y disponibilidad de los metales; de esta forma la toxicidad de los metales pesados no solo radica en su concentración si no también en su movilidad y reactividad con otros componentes del ecosistema (Abollino *et al.*, 2002). El objetivo de este estudio fue evaluar la concentración de metales pesados (Cu, Cd, Fe, Zn) en sedimentos del arroyo "La Caleta", ya que representa un importante cuerpo de agua. Los resultados de este estudio y otros que se realizaron en la zona ofrecerán un apoyo a las dependencias ambientales para consolidar un plan de manejo urbano.

Material y Métodos

Area de estudio

El área de estudio se muestra en la figura 1. El Arroyo "La caleta" es un canal natural de agua paralelo a la costa que atraviesa Ciudad del Carmen, con una extensión variable entre ambas orillas. El aporte principal de agua ingresa por la boca oeste de la Laguna de Términos y no presenta una salida. Otros aportes de agua provienen del drenaje terrestre y urbano. El estudio abarcó los 7.5 km de longitud que tiene el arroyo. Se colectaron muestras superficiales de sedimentos (0-30 cm), con un nucleador, en cada uno de los 7 sitios de muestreo establecidas cuyas posiciones relativas se muestran en la tabla 1. Todas las muestras colectadas se preservaron siguiendo las recomendaciones sugeridas en los métodos EPA, (1996).

Tratamiento de las muestras para la determinación de metales pesados

Las muestras de sedimento fueron secadas a una

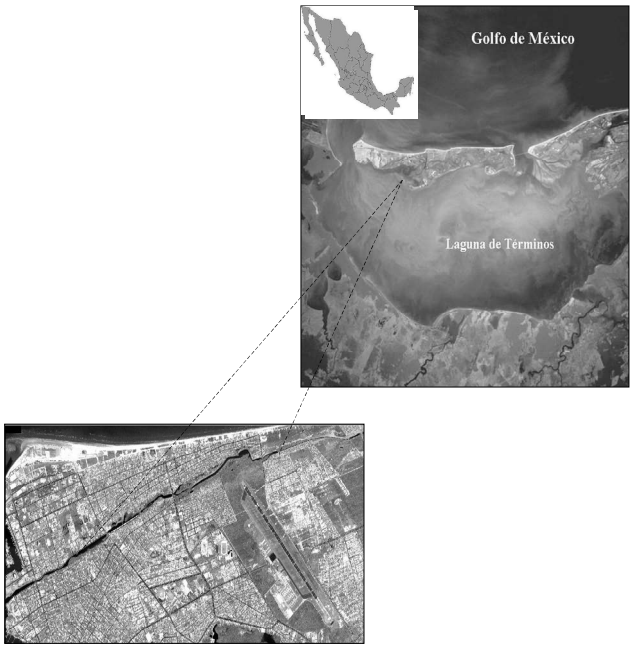


Figura 1. Área de estudio del Arroyo "La Caleta".

Tabla 1. Posición relativa de los sitios de muestreo establecidos.

Sitio de muestreo	Posicion relativa (Latitud-Longitud)
ST1	(18°39´14.5¨), (91°53´20.4¨)
ST2	(18°39´48.6¨), (91°49´02.4¨)
ST3	(18°39´22.9¨), (91°49´23.4¨)
ST4	(18°39´14.5¨), (91°49´41.9¨)
ST5	(18°30´00.7¨), (91°50´10.1¨)
ST6	(18°38´57.1¨), (91°50´19.0¨)
ST7	(18°30¨59.7¨), (91°50´26.1¨)

temperatura de 70ºC, por un tiempo de 24 horas para eliminar el agua, finalmente 5 g de muestra seca y homogenizada fueron digeridas con adiciones repetitivas de HNO_3 y peróxido de hidrógeno H_2O_2, según el método 3050-B (EPA, 1996), el cual hace referencia a la digestión ácida de sedimentos, lodos y suelos. El concentrado final de la muestra se diluyo en 10 ml de agua desionizada para sus análisis empleando para ello un equipo de Absorción Atómica de Flama, (modelo GBC-Avanta 3000), de doble haz y llama de aire acetileno con corrector de fondo de deuterio. Para cada metal se preparó una curva de calibración con patrones estándares de calidad analítica reconocida de acuerdo al rango de trabajo que se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Longitud de onda y rangos de trabajo para la detección de los metales pesados analizados (Cu, Cd, Fe, Zn).

Metal	Longitud de onda (nm)	Rango de trabajo
Cobre	222.6	0.1-180 μg L^{-1}
Cadmio	228.8	0-1.8 μg L^{-1}
Fierro	386.0	2.0-145 μg L^{-1}
Zinc	213.9	0-1.5μg L^{-1}

Análisis de textura y materia orgánica de sedimentos

Los análisis de textura de sedimentos se realizaron mediante la técnica del hidrómetro de escala Bouyocos propuesto por Buchanan y Kain., (1971), citado por Aguilar. (2002). Esta técnica consiste en añadir un dispersante (hexametafosfato de sodio) en la solución acuosa que contiene una muestra de sedimento (50 g), una vez agregado el dispersante la mezcla se agita y se deja reposar por un período de tiempo, finalmente se toman las lecturas con el hidrómetro y se registra la temperatura haciendo las correcciones necesarias que sugiere el método. La materia orgánica se analizó por el método sugerido en la (NMX-021-1985), la cual consiste en una reducción de la materia orgánica con dicromato de potasio y finalmente titulada con sulfato ferroso.

Análisis de datos

Para el análisis de los datos se empleó el paquete estadístico Statistical 7.1, las diferencias estadísticas se evaluaron mediante una ANDEVA y la relación entre metal-metal y metal- materia orgánica se evaluaron con un análisis de correlación.

Resultados y discusión

En las tabla 3, se muestran los resultados promedio (en μg g^{-1} en base seca) de los metales analizados. Para el Cd y el Cu el análisis de varianza (α=0.05, P>0.05), indicó que no se tuvo diferencias significativas entre ambos muestreos por sitio y por tiempo. En cuanto al Fe y el Zn el análisis de varianza (α=0.05, P<0.059) solamente fue significativo por sitios de muestreo. En la figura 2 se muestra los resultados del contenido de materia orgánica; para el primer muestreo el valor máximo fue de 9.35±2.43% y el valor mínimo fue de 3.28±2.43%; para el segundo muestreo el valor

Tabla 3. Concentración promedio de metales pesados (μg g^{-1} peso seco) evaluados de cada sitio de muestreo en los sedimentos superficiales del Arroyo "La caleta" de Ciudad del Carmen Campeche.

Sitios	Cd (μg g^{-1})		Fe (μg g^{-1})		Cu (μg g^{-1})		Zn(μg g^{-1})	
	A	B	A	B	A	B	A	B
ST1	0.69	*ND	87.62	99.2	2.73	1.20	0.19	0.15
ST2	0.46	*ND	32.29	48.3	4.18	1.38	0.13	0.21
ST3	0.46	0.75	50.28	41.77	3.14	7.17	0.29	0.45
ST4	0.47	0.96	35.68	48.01	4.71	*ND	0.14	0.24
ST5	1.09	0.76	68.66	43.80	2.08	1.18	0.15	0.11
ST6	0.73	0.75	50.26	59.11	3.24	1.32	0.20	0.14
ST7	0.69	1.63	63.33	69.06	0.90	0.3	0.09	0.15
Media	0.66	0.69	55.44	58.46	2.99	1.79	0.17	0.21
D.S ±	0.22	0.57	19.37	20.32	1.27	2.43	0.06	0.12

A: Primer muestreo; B: Segundo muestreo, N.D no detectado

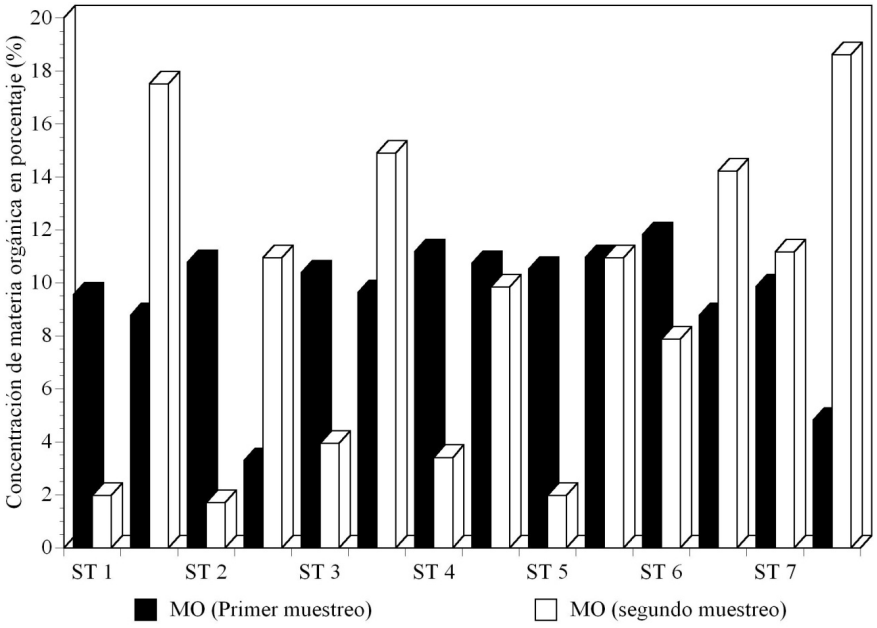


Figura 2. Variación de la Materia orgánica (MO) en porciento, durante los dos muestreos

máximo fue de 18.61±5.8% y el valor mínimo fue de 1.70±5.8%, el análisis de varianza (α=0.05, P>0.05), indicó que no hubieron diferencias significativas entre ambos muestreos por sitio y por tiempo. En este estudio los valores de metales pesados mostraron correlaciones no significativas con la materia orgánica, lo que indica que no hay una relación entre estos valores (R^2< 0.4, p>0.05),
Por otro lado en la figura 3, se muestran los resultados de la textura del sedimento. La fracción que predominó fue el de las arenas. El valor máximo para el primer muestreo fue de 94% y el valor mínimo de 75%, para el segundo muestreo el valor máximo fue de 95% y valor mínimo de 74%, estadísticamente no se tuvo diferencias significativas por sitio y tiempo de muestreo (α=0.05, P>0.05), el mismo patrón de comportamiento se observó para las fracciones de arcilla y limo.

Discusión

Con el análisis de los resultados experimentales se pudo observar que no existen diferencias significativas de concentración para el Cd y Cu, lo cual era un patrón de comportamiento esperado debido a que en la temporada de secas, no hay aportes de agua significativos hacia el arroyo. Este comportamiento se justifica porque ambos muestreos se llevaron a cabo bajo la influencia de la misma temporada estacional. Por otro lado, los sedimentos son integradores temporales de la contaminación (Lima-Carzola *et al.*, 2005) y son afectados por diferentes procesos físicos y químicos, lo cual hace variar la concentración del contaminante entre temporadas climáticas. En otros estudios (Aguilar, 2002) demostró que la temporada de lluvias tiene una mayor influencia en la concentración y distribución de los metales pesados. Por otro lado para el Fe y Zn se tuvieron diferencias significativas entre sitios de muestreos, este comportamiento se debió a que en esta zona se reciben descargas puntuales de aguas residuales de un fraccionamiento residencial lo cual contribuye a contaminar considerablemente estos sitios. No se tuvieron correlaciones significativas entre los metales pesados y la materia orgánica (R^2< 0.4, p>0.05), aunque en otros estudios se demostró que materia orgánica tiene un importante papel en la presencia y distribución de los metales pesados

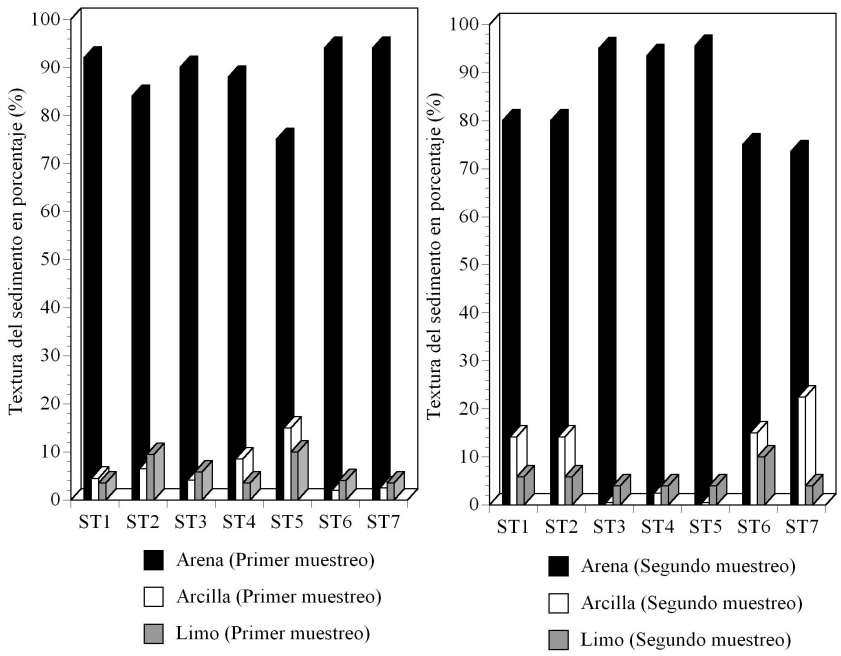


Figura 3. Variación de la Textura de los sedimentos durante los dos muestreos.

como lo señaló Wong *et al.*, (2007) y Hernández-García *et al*., (2008) en este estudio no se presento el patrón esperado de comportamiento que muestre una afinidad entre estos dos factores. Este hecho puede deberse a que los sedimentos del arroyo "La Caleta" son del tipo arenoso y las fracciones finas se encuentran en menor proporción; siendo estas últimas las que tienen una mayor afinidad con los metales pesados como lo reportó Davies *et al.*, (1991). Sin embargo Wong *et al.*, (2007) demostraron que el tamaño de partícula no tiene importancia alguna en términos de la distribución y dispersión del contaminante, por lo que se concluye que no se tuvieron las suficientes evidencias para definir claramente la relación metal materia orgánica. Por otro lado los valores de la correlación metal-metal no fueron significativas ($R^2< 0.4$, $p>0.05$). Sobre este aspecto, diferentes autores han señalado que es muy común encontrar correlaciones significativas entre los metales pesados (Fermín *et al.*, 2003) debido a que generalmente tienen la misma fuente de generación y de transporte (Wakida *et al.*, 2008). Sin embargo Morse y Taylor (1993); Haritonidis y Malea (1999), demostraron que la falta de correlación entre algunos metales, es una evidencia de que tienen orígenes y sistemas de transportes distintos, lo que soporta nuestros resultados.

Conclusiones

El Arroyo "La Caleta" se ha visto expuesto por muchos años a una gran carga de residuos contaminantes provenientes de los asentamientos urbanos en sus límites y cuyo deterioro es evidente. Este trabajo es el primer reporte que se tiene de estudios sobre los niveles de concentración de metales pesados. La tendencia de la distribución de los metales pesados no fue homogénea, a partir de los análisis estadísticos se determinó que no se tuvieron diferencias significativas en las concentraciones promedio, lo cual se le atribuyó a la temporada estacional de muestreo. Lo que si fue evidente es que los sedimentos representan un reservorio de metales pesados lo que contribuye en gran parte a la biodisponibilidad para los organismos acuáticos. No se tuvo una correlación significativa entre la materia orgánica y la concentración de los metales estudiados al igual que entre la relación metal-metal, lo que significa que la

generación y transporte de los metales pesados hacia el arroyo, tienen fuentes distintas.

Bibliografía

Abollino O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentaste, E., Sarzanini, C., Barberis, R., 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric Investigation of Pollutant Profiles .Environmental Pollution.119:177.

Aguilar C.A., 2002. Variación espacio temporal de metales pesados en tres ríos de la Laguna de Términos, Campeche. Tesis profesional de Maestría, Instituto Tecnológico de Mérida. pp 143.

Buchanan J.B. y Kain J.M. 1971. Measurement of the physical and chemical environment . In : Holme N.A. and A.D Mc Intyre., Methods for the study of marine bentos., International Biological Program Handbook N° 16. Blackwell Scientific Publications, Oxford.

Cuong D.T., Bayen, S., Wurl, O., Subramanian, K., Shing Wong, K.K., Sibasoti, N.,Obard, J.P., 2005. Heavy metal contamination in mangrove habitats of singapore, Marine Pollution Bulletin, 50: 1732-1738.

Davies C.A., Tomlinson, K., Sthepenson, T.,1991.Heavy metals in River Tees Stuary sediments, Environmental Technology, 12:961-972.

E.P.A. 1996. Method 3050B. Acid digestion of sedimets, sludges and soils, Research Triangle Park, NC.US. Environmental Agency.

Fermin I., Senior W., López, F., Martínez, G., 2003. Contenido total de cobre, cadmio, zinc, plomo hierro, cromo y niquel en sedimentos superficiales de la Laguna de Unare, Estado Anzoategui, Venezuela., Memorias del VI Congreso de Ciencias Del Mar MARCUBA: 973-978.

Haritonidis S., Malea, P., 1999.Seasonal and local variation of metals in sea water treated by different methods and in sediments of the Maikos Gulf Greece. Oebalia, XXV: 89-109.

Hernandéz-García Y., Sosa-Ceresedo, M., Moreno, M., Alcala, J., Puga, S., 2008. Evaluación de la contaminación por metales pesados y arsénico en sedimento en embalses del estado de Chihuahua, México. Revista latinoamericana de recursos naturales, 4(2):89-94.

Huang L., Tang, Y., Song, X., Huang, X., Wang, H., Zhang, S., Dong, J., Chen, R., 2003. The status of the ecological environment and a proposed protection strategy in Sanya Bay, Hainan Island, China. Marine Pollution Bulletin. 47: 180-186.

Lima-Carzola L., Olivares-Rieumont, S.,Columbie, I., De la Rosa-Mederos, D., Gil-Castillo , R., 2005. Niveles de plomo, zinc, cadmio y cobre en el Rio Almendares, Ciudad Habana, Cuba. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 21(3):115-124.

Marchand C., Disnar, J.R., Lallier-Vergues, E.,Lottier N., 2005. Early diagenesis of carbohidrates and lignin in mangrove sediments subject to variable redox conditions (French Guiana). Geochimica Cosmochimica Acta. 69: 131-142.

Morse J.B., Taylor, P., 1993. Trace metals chemistry of Galveston Bay: water, sediments and Biota. Marine Environmental Research, 36:1-37.

NMX-AA-021-1985**.** Normas Mexicanas de protección al Ambiente, Contaminación del suelo, Residuos sólidos municipales determinación de Materia Orgánica.

Santos-Bermejo J.C., Beltran, R., Gómez- Ariza., 2003. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain). Environmental International, 29(1): 67-77.

Sauve S., Henderson, W., Allen, H.E., 2000 solid solution partition of metals in contaminated soils: dependence of pH total metal burden and Organic Matter.Environmental Science and Technology, 34:1125-1131.

Shi D., Wang, W., 2004. Understanding the differences in Cd and Zn Bioacumulation and Subcellular storage among different populations of marine Clams. Environmental Science and Technology, 38: 449-456.

Vane C.H., Harrison, I., Kim, A.W., Moss-Hayes, V., Vickers, B.P., Hong K., 2009. Organic and metal contamination in surface mangrove sediments of south China. Marine Pollution Bulletin. 58: 134-144.

Wakida F.T., Lara-Ruiz, D., Temores-Peña, J., 2008. Heavy metals in sediments of the Tecate River, México. Environmental Geology, 54:637-642.

Wong C., Wu, S.C., Nurdan, S., Duzguren-Aydin, A.A., Wong, M.H., 2007. Trace metals contamination of sediments in an e-waste processing village in China. Environmental Pollution. 145:434-442.

Zhou H.Y., Cheung, H., Chan, K.M., Wong M.H., 1998. Metal concentration in sediments and Tilapia collected from inland water of Hong Kong.Water Research, 32(11):3331-3340.