

# CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN MACROALGAS DE LA BAHÍA DE CIENFUEGOS, CUBA.

María Elena Castellanos González <sup>1 \*</sup>, Lázara Sosa P. <sup>2</sup>, Angel R. Moreira G. <sup>1</sup>, Herminia Maya <sup>2</sup>, Saumel Pérez S. <sup>1</sup>, Angel R. León P. <sup>1</sup> y M. Gómez B. <sup>1</sup>.

(1) Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC), Ministerio de Ciencia, tecnología y Medio Ambiente, Calle 17 esq. Ave 46 s/n, Reparto Reina, CP 55100, Cienfuegos, Cuba

(2) Empresa de Fertilizantes Nitrogenados de Cienfuegos (EFN). Zona Industrial N° 2, O'Bourke, Cienfuegos, Cuba

(\*) Autor para correspondencia: [mecastell@ceacgrn.perla.inf.cu](mailto:mecastell@ceacgrn.perla.inf.cu)

## RESUMEN

Desde hace tres décadas, la bahía de Cienfuegos, Cuba, ha sido contaminada por metales pesados como consecuencia del desarrollo industrial. Esta situación se vio empeorada, con el último derrame accidental de una solución arsenical proveniente de la Empresa de Fertilizantes Nitrogenados de Cienfuegos en el 2001. Por esta razón, el objetivo de este trabajo es evaluar la concentración de Arsénico (As) en diferentes especies de macroalgas existentes en bancos naturales de la bahía de Cienfuegos como un paso inicial para fortalecer el actual Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de este ecosistema, al brindar una efectiva herramienta para el bio-monitoreo de este metal. Las estaciones de muestreo estuvieron ubicadas en zonas de playas donde asisten con frecuencia las comunidades aledañas y población en general, excepto para la estación #1 que representó el punto de referencia, por corresponder al sitio de vertimiento del residual. Las muestras de macroalgas recibieron un pretratamiento de limpieza y secado a 40 ° C; la determinación de As se realizó por una combinación de métodos: el APHA AWWA WPCPF del Estándar Métodos y una norma cubana establecida para este metal, NEIB 1014.272:89. Los resultados obtenidos permitieron establecer un rango de concentración de este metal que osciló entre 0.044 registrado por *Enteromorpha flexuosa* y 11.834 mg As<sub>Total</sub> /kg registrado por *Gracilaria blodgettii*, siendo esta última especie una excelente propuesta para la bioindicación de metales pesados en este ecosistema.

Palabras clave: arsénico; macroalgas; bioconcentración; bahías; *Gracilaria blodgettii*; ASW, Cuba.

## ABSTRACT

Cienfuegos Bay, Cuba, has been contaminated by heavy metals, as a main consequence of industrial activity, since three decades ago. But, this situation has worsened after the latest accidental spill of an arsenical solution, originated at a Fertilizers Plant on December 2001. For this reason, the objective of this paper is to evaluate the concentration of Arsenic (As) from different seaweeds species at natural beds in Cienfuegos Bay, as a preliminary step to strengthen the current Environmental Quality Monitoring Program, by providing an effective tool for bio-monitoring this heavy metal. Sampling points were located in beach's areas, often used by the surrounding communities and the population in general; with the exception of point # 1, which was the point of reference, because of being a waste-dumping area. Macroalgae samplings were pretreated with a cleaning process, and dried at 40 ° C. Detection of As was attained through a combination of the following methods: APHA AWWA WPCPF of the Standard Methods, and NEIB 1014.272:89; the latest being a Cuban norm, specific for identification of this metal. The results obtained allowed to establish a range of concentration of this metal that oscillated between 0.044 registered by *Enteromorpha flexuosa* and 11.834 mg As<sub>Total</sub> /kg registered by *Gracilaria blodgettii*, being this last species an excellent proposal as bioindicator of heavy metals in this ecosystem.

Key words: arsenic; macroalgae; bioconcentration; bays; *Gracilaria blodgettii*; ASW, Cuba.

La provincia Cienfuegos, desde la década de los 70, comenzó un proceso de industrialización, donde gran parte de las industrias fueron ubicadas en los límites de la zona costera. De ahí que, la bahía de Cienfuegos constituya hoy uno de los principales ecosistemas para el desarrollo de la provincia por sus múltiples usos socioeconómicos. El impacto negativo de la modernidad, en este acuatorio, ha traído aparejado grandes problemas de contaminación, siendo la presencia de metales

pesados uno de los más impactantes. Esta situación se tornó aún más crítica, luego del vertimiento accidental ocurrido en la Empresa de Fertilizantes Nitrogenados (EFN), en Diciembre del 2001, de un residual de alto pH que contenía Arsénico (As) en forma de óxidos inorgánicos. Este hecho se ha convertido en una de las principales preocupaciones del gobierno, instituciones y público común por el fenómeno de biomagnificación que puede estar ocurriendo a través de la

cadena alimentaria y lo que pueda generar el propio contacto directo con este contaminante, pues sin lugar a dudas ambas vías repercuten sobre la salud humana.

La amplia dispersión de este contaminante, debido a las características del precipitado formado e hidrodinámica de la bahía, requiere de un monitoreo estable de este tóxico para implementar tomas de decisiones científicamente fundamentadas, pues el actual monitoreo de calidad ambiental de este ecosistema carece de la evaluación de los metales pesados. El uso de organismos marinos, tales como el macrofitobentos resulta ventajoso para este propósito. Según Kautsky *et al.*, (1995), las características intrínsecas de las macroalgas marinas, las hacen sumamente efectivas para ser utilizadas como bioindicadoras de la contaminación ambiental y en lo particular, para la detección de metales pesados en el medio marino. De igual manera, Hanaoka (1992) considera que las macroalgas se encuentran en un lugar muy sensible de la cadena trófica, y por ello es acertado proponer su uso para la detección de estos metales.

Los estudios realizados por Moreira y col., (2003) sobre las macroalgas de la bahía de Cienfuegos, sustentan dicha propuesta, pues constituyen uno de los organismos marinos más abundantes de la bahía. Este recurso está representado en sus tres clases principales: Chlorophyceae (algas verdes), Phaeophyceae (algas pardas) y Rhodophyceae (algas rojas), con 69 especies reportadas y de una abundancia variable. Su distribución está localizada principalmente en 15 bancos naturales (León y col., 2002), y muchos de ellos coinciden con zonas de playas a las cuales tienen accesos la población cienfueguera. No obstante, estudios sobre la capacidad de bioconcentrar metales pesados en estas especies son escasos, y resultan imprescindibles, pues este indicador es una función de la especie en cuestión y su entorno (características químico – físicas del agua de mar). Por todo lo anterior, el objetivo de este trabajo es evaluar la concentración de arsénico en macroalgas de este ecosistema como paso previo a su propuesta para la bioindicación.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de Estudio

El estudio se realizó en la Bahía de Cienfuegos, ubicada al centro-Sur de Cuba. Este ecosistema es una bahía de bolsa que se extiende sobre un área

de 88.46 km<sup>2</sup>; posee 100 km de costa y un volumen total de 1.84 km<sup>3</sup>; tiene 19 km de longitud máxima y 7.5 km en su parte más ancha, con profundidad promedio de alrededor de 9.5 m. De forma natural está dividida en dos lóbulos delimitados por un bajo (Las Cuevas) con una profundidad media de 1.5 m, el cual ejerce gran influencia en la circulación de las masas de agua en el interior del ecosistema. Presenta además, un estrecho y sinuoso canal de acceso con una longitud de 3 600 m y profundidades entre 30 y 50 m hacia el centro.

Para la ubicación de las estaciones de muestreo, se tomó como criterio el que fueran zonas de baño frecuente de las comunidades aledañas y población en general, por ser áreas de contacto primario y por demás que existieran bancos naturales de macroalgas. Se tomó como punto de referencia, el área de la Empresa de Fertilizantes, sitio de vertimiento del residual (Fig. 1)

### Muestreo y procesamiento de muestras

Para su realización se utilizó un transporte automotor, iniciando el recorrido siempre por la estación de muestreo ubicada en la Empresa de Fertilizantes y desde horas tempranas. Se realizaron 6 colectas en el período Noviembre 2002- Octubre 2003 con una frecuencia bimestral.

Durante los muestreos se colectaron ejemplares haciendo en los de mayores tamaños (adultos) en cada banco natural, los que fueron conservados en bolsas plásticas, hasta su traslado al laboratorio. En todos los casos se recogió la cantidad de muestra suficiente, bien identificada, para la reproducción de los análisis tantas veces como fuera necesario y según establecen las normas técnicas correspondientes.

Los especímenes colectados fueron cuidadosamente lavados para eliminar todas las impurezas (arena, epifitas y otras) que contenían las muestras. Este procedimiento se repitió al menos dos veces en cada caso. Luego, se procedió a un último enjuague con agua desmineralizada, siempre de forma rápida, a fin de evitar el paso de los compuestos iónicos del alga para el agua pobre en minerales.

Las algas limpias se trasladaron a una estufa para su secado hasta peso constante, a una temperatura de 40°C, cuidando de no sobrepasarla, pues puede destruirse el material y escapar algunas especies volátiles, como es el caso del arsénico. El alga seca se colocó en una desecadora para su análisis.

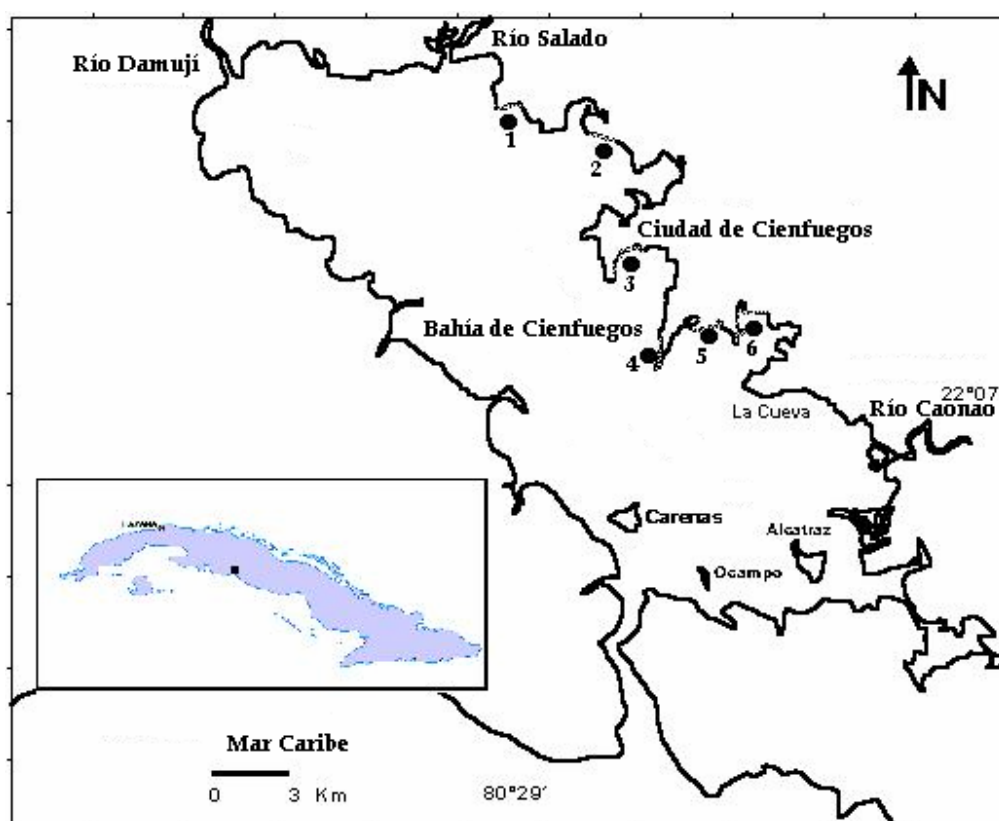


Fig. 1. Ubicación de las estaciones de colecta en la Bahía de Cienfuegos. Leyenda: 1. Punto de vertimiento de As en la Empresa de Fertilizantes Nitrogenados, 2. Playa de O'Bourke, 3. Playa de Reina, 4. Playa La Punta, 5. Playa Laguna del Cura, 6. Playa de Junco Sur.

### Determinación de la concentración de Arsénico Total

La determinación de Arsénico Total se realizó mediante la combinación de los métodos APHA AWWA WPCF. Standard Methods. 3<sup>era</sup> Edición (1995) y NEIB 1014.272:89. El procedimiento consistió en pesar 1g de muestra seca en un balón Kjeldahl de 800 mL de capacidad, al cual se le adicionan 5 mL de  $H_2SO_4$  concentrado y 15 mL de  $HNO_3$  concentrado. El balón se coloca en el equipo Kjeldahl a una temperatura relativamente baja, para que la oxidación proceda lentamente, cuidando que la muestra no se ennegrezca, en caso de que ocurra se dispone de Peróxido de Hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30%, y se adiciona en pequeñas proporciones (no más de 5 mL). Terminada la digestión, que es detectada por la aparición de humos blancos de Trióxido de Azufre ( $SO_3$ ), se suspende el calentamiento, se deja enfriar y se adicionan 10 mL de una solución saturada de Oxalato de Amonio y 10 mL de agua desmineralizada, se vuelve a calentar hasta humos

blancos de  $SO_3$  y se deja enfriar. El mineralizado se trasvasa cuantitativamente al frasco generador de Arsina, lavando con agua y completando el volumen a 50 mL y se procede según norma NEIB 1014.272:89. Este método fue validado por los técnicos del laboratorio y es el que actualmente utiliza la EFN para realizar este tipo de determinaciones.

### Procesamiento de datos

La data experimental fue procesada en Microsoft Excel, se determinaron y graficaron los valores promedios bioconcentrados por cada especie en el periodo de estudio. Se utilizó el programa MINITAB para la confección de un dendograma entre las especies colectadas.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las tres principales clases de algas están representadas en el área de investigación y muestran variación en la concentración de As,

cuyo rango por especies oscila entre 0.044 registrado por *Enteromorpha flexuosa* y 11.834 mg As<sub>Total</sub> /kg registrado por *Gracilaria blodgettii* (Tabla 1 y Fig. 2).

Las diferencias apreciadas deben estar relacionadas con la capacidad de asimilación de los metales pesados que tiene cada especie. Esta asimilación ocurre a través de procesos metabólicos (Sanders, 1979), donde la capacidad de bioconcentrar As depende netamente de la especie en cuestión y de las condiciones químicas, físicas y ambientales del medio donde se desarrollan estos organismos. Desde el punto de vista de las clases, la literatura consultada coincide en que las feofíceas (algas pardas) son las que más bioconcentran este metal (Kautsky *et al.*, 1995). Sin embargo, en las áreas de playa de la bahía de Cienfuegos donde se realizó este estudio, no hubo un comportamiento similar en ese sentido, lo cual podría ser fundamentado porque la clase Phaeophyceae está poco representada en este ecosistema y las escasas especies que habitan son de sencilla organización estructural (Moreira y col., 2003).

Dentro de las algas verdes (Chlorophyceae), las especies *Enteromorpha flexuosa* (Wulfen) J. Agardh, *Ulva lactuca* Linnaeus, *Ulva fasciata* Delile y *Chaetomorpha linum* (Müller) Kützinger, presentaron bajos valores de bioconcentración de As, al ser comparadas con las especies de las clases Rhodophyceae y Phaeophyceae. Se debe destacar a *U. fasciata* (Tabla 1) como la mayor bioconcentradora; aunque, otra especie de esta clase, *E. flexuosa*, presentó altos valores de concentración de As en la estación 1 (área de vertimiento), siendo la única especie que colonizó el área después del vertimiento del residual arsenical, lo que confirma la amplia tolerancia de esta especie a disturbios ambientales (Martins *et al.*, 1999). En estudios similares realizados sobre la bioconcentración de metales pesados en macroalgas marinas se reporta a *E. flexuosa* como una de las especies de buena asimilación de metales en el medio marino (Sanders, 1979). El comportamiento de *U. fasciata* y *E. flexuosa* ante la presencia de As en el área de estudio debe ser tomado en cuenta a la hora de seleccionar las mejores especies bioindicadoras dentro de esta clase.

Entre todas las especies estudiadas, la rodofícea *Gracilaria blodgettii* Harvey presentó la mayor bioconcentración de As dentro y entre clases (Fig. 2). Es de destacar que las algas rojas son las más representadas en el área de estudio con especies

de compleja organización estructural como *Gracilaria*, *Gracilariopsis* e *Hypnea* y que aportan altos valores de biomasa que permiten considerarlas preliminarmente como una excelente propuesta para la bioindicación de metales pesados en este ecosistema. Este resultado coincide con los de otros autores (Sanders, 1979; Murano, 1993) que reportan al género *Gracilaria* como buen bioconcentrador de metales pesados. De las rodofíceas estudiadas, le sigue en orden de bioconcentración de As: *Gracilaria damaecornis* J. Agardh, *Polysiphonia* sp., *Acanthophora spicifera* (Vahl) Børgesen, *Hypnea spinella* (C. Agardh) Kützinger, *Chondria leptacremom* (Melville) De Toni, *Spyridia filamentosa* (Wulfen) Harvey y por último *Ceramium* sp. Es de notar la poca disponibilidad de biomasa de *Polysiphonia* sp., *C. leptacremom*, *S. filamentosa* y *Ceramium* sp. por ser especies filamentosas, elemento a tener en cuenta para seleccionar las especies idóneas para la bioindicación.

Solo tres especies (*Dictyota cervicornis* Kützinger, *Padina sanctae-crucis* Børgesen y *Rosenvingea intricata* (J. Agardh Børgesen) de las algas pardas fueron registradas. Este comportamiento es coherente para sistemas estuarinos influenciados por la contaminación urbana e industrial (Oliveira y Berchez, 1978). De ellas, *R. intricata* mostró los mayores valores de bioconcentración (Fig. 2).

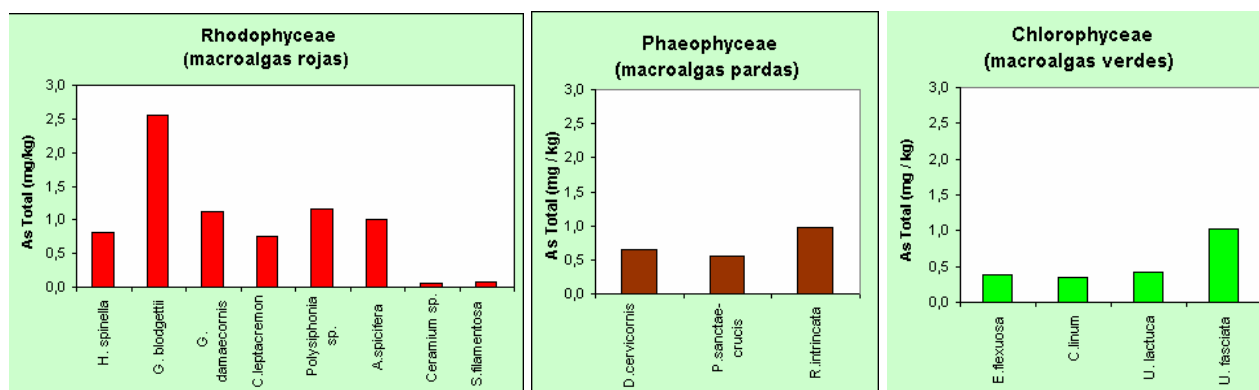
### Análisis del Dendograma

El Dendograma por especies (Fig. 3) indicó la presencia de un agrupamiento principal de las dos especies de *Gracilaria* (*G. blodgettii* y *G. damaecornis*), que son las de mayor bioconcentración. A continuación se enmarca *A. spicifera*, con un poder medio de asimilación del As y por último, un tercer agrupamiento, representado por el resto de las especies de menor bioconcentración. Estos resultados confirman lo planteado anteriormente respecto a la buena capacidad bioconcentradora del género *Gracilaria*; sin embargo, el hecho de que la mayoría de las especies se encuentren en un agrupamiento de menor bioconcentración, no significa que dichas especies no puedan ser usadas como bioindicadoras de As debido a que para seleccionar las mejores especies para este propósito hay que tener en cuenta otros parámetros como la estacionalidad, la clase, la abundancia y distribución espacial, entre otros (Kautsky *et al.*, 1995).

### AGRADECIMIENTOS

Tabla 1. Variación de la bioconcentración de As por especies en la Bahía de Cienfuegos.

CLASES	ESPECIES	PROMEDIO	MIN	MAX
<b>Verdes</b>	<i>Enteromorpha flexuosa</i>	0.391	0.043	2.52
	<i>Chaetomorpha linum</i>	0.352	0.096	0.6
	<i>Ulva lactuca</i>	0.415	0.143	1.25
	<i>Ulva fasciata</i>	1.016	0.92	1.10
<b>Rojas</b>	<i>Hypnea spinella</i>	0.813	0.103	2.183
	<i>Gracilaria blodgettii</i>	2.564	0.60	11.28
	<i>Gracilaria damaecornis</i>	1.118	0.1	8.18
	<i>Chondria leptacremom</i>	0.761	0.7	0.7
	<i>Polysiphonia sp.</i>	1.16	0.59	1.71
	<i>Acanthophora spicifera</i>	1.01	0.52	3.02
	<i>Ceramium sp.</i>	0.051	0.051	0.051
	<i>Spyridia filamentosa</i>	0.081	0.081	0.081
	<i>Dyctiota cervicornis</i>	0.653	0.65	0.65
<b>Pardas</b>	<i>Padina sanctae-crucis</i>	0.545	0.54	0.54
	<i>Rosenvingeia intricata</i>	0.974	0.97	0.97

Fig. 2. Valores promedio bioconcentrados de As<sub>Total</sub> (expresado en mgAs/kg de muestra seca) en las tres clases de macroalgas

Agradecemos a los técnicos del laboratorio de la Empresa de Fertilizantes Nitrogenados de Cienfuegos por la ayuda brindada en los análisis de determinación de Arsénico total.

## REFERENCIAS

- APHA-AWWA-WPCF (1995). Digestión de muestras orgánicas por el método Kjeldahl. Standard Methods 3era Edición.
- Hanaoka K., T. (1992): The fate of organoarsenic compounds in marine ecosystems. *Applied organometallic Chemistry*, Vol 6, pag. 139 – 146.
- Kautsky L., T. Bokn y N. Norman (1995): Técnicas para estudios de Polución en laboratorio con algas marinas. En: Manual de Métodos Fitológicos (K. Alveal, M.E Ferrairo, E.C. Olivares y E. Sar, eds), Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- León, A.R., M.E. Castellanos y A.R. Moreira (2002): Algunas consideraciones para la explotación sostenida de la agarófita *Gracilaria blodgettii* de la bahía de Cienfuegos. *Rev. Invest. Mar.* 23(3): 159 – 166.

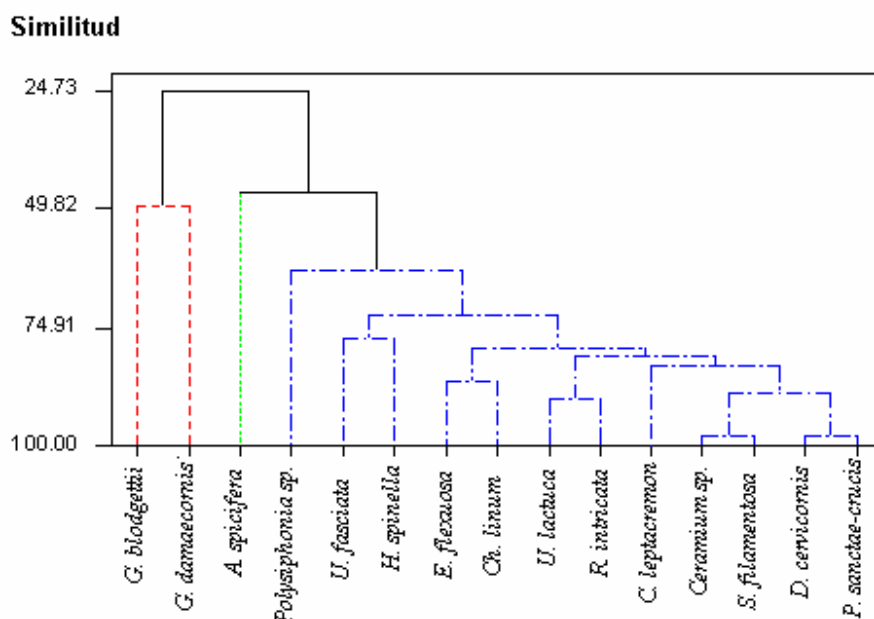


Fig. 3. Dendrograma por especies

Martins, I., J.M. Oliveira, M.R. Flindt y J.C. Marques (1999): The effect of salinity on the growth rate of the macroalgae *Enteromorpha intestinalis* (Chlorophyta) in the Mondego estuary (West Portugal). *Acta-Oecologica* 20(4): 259-265.

Moreira González, A.R., M. Gómez Batista, A.M. Suárez Alfonso, A.R. León Pérez y M.E. Castellanos (2003): Variación de la composición y abundancia de macroalgas en la Bahía de Cienfuegos, Cuba. *Rev. Invest. Mar.* 24(2): 83-94.

Murano, E. (1993): Macroalgae for removal of heavy metals from waste water and their use for the production of high value products. *Italian Journal of Biochemistry* 42(5): 303- 306.

NEIB 1014.272:89. Determinación de Arsénico por el método espectrofotométrico. En vigor desde 1990/09--. Páginas (9).

Oliveira, E.C. y F.A.S. Berchez (1978): Algas marinhas bentônicas da baía de Santos—alterações da flora no período de 1957-1978. *Bol. Bot. Univ. S. Paulo* 6:49-59.

Sanders, J. (1979): The concentration and speciation of arsenic in marine macroalgae. *Estuarine and coastal Marine Science*. 9: 95-99.

Aceptado: 2 de abril del 2005