

31

Fecha de presentación: marzo, 2022
Fecha de aceptación: junio, 2022
Fecha de publicación: septiembre, 2022

VARIABILIDAD ANUAL

DE LOS FLUJOS ATMOSFÉRICOS DE ELEMENTOS TRAZAS Y MAYORITARIOS EN CIENFUEGOS EN LOS ÚLTIMOS 11 AÑOS (2011-2021)

ANNUAL VARIABILITY OF ATMOSPHERIC FLUXES OF MAJOR AND TRACE ELEMENTS IN CIENFUEGOS IN THE LAST 11 YEARS (2011-2021)

Yasser Morera Gómez¹
Email: yasser@ceac.cu
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6174-3869>
Carlos M. Alonso-Hernández^{1,2}
Email: C.M.Alonso-Hernandez@iaea.org
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6441-1958>
Yudexi Jiménez-González¹
Email: yudexi@ceac.cu
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6441-1958>
Alejandro García-Moya¹
Email: alejandromoya@ceac.cu
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5704-6355>
Héctor A. Cartas-Aguila¹
Email: hector@ceac.cu
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6900-7997>
Yoelvis Bolaños-Álvarez¹
Email: yoelvis@ceac.cu
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7358-4081>

¹Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC), Cienfuegos, Cuba.

²International Atomic Energy Agency, Environment Laboratories, 4 Quai Antoine 1er, 98000 Monaco, Principality of Monaco

Cita sugerida (APA, séptima edición)

Morera Gómez, Y., Alonso-Hernández C. M., Jiménez-González, Y., García-Moya, A., Cartas-Aguila, H. A., & Bolaños-Álvarez, Y., (2022). Variabilidad anual de los flujos atmosféricos de elementos trazas y mayoritarios en Cienfuegos en los últimos 11 años (2011-2021). *Revista Universidad y Sociedad*, 14(5), 295-303.

RESUMEN

Las deposiciones atmosféricas son consideradas la mayor vía mediante la cual la contaminación de la atmósfera se transfiere a los ecosistemas acuáticos y terrestres. Sin embargo, en Cuba han sido poco estudiadas. En este trabajo se determinaron los flujos atmosféricos anuales de elementos trazas y mayoritarios en tres estaciones del municipio Cienfuegos (rural, urbana y sub-urbana), y se evaluó la variabilidad temporal en los últimos años (2011-2021) y sus implicaciones ambientales. Los mayores flujos para los elementos estudiados se obtuvieron en la zona urbana y su periferia, donde se concentran las mayores emisiones asociadas al tráfico y la actividad industrial. Los elementos Br, S, Zn, Pb, Mo, V, Cu, As, P, Ca y Ni presentaron altos enriquecimientos, indicando una marcada influencia antrópica. Se comprobó que los flujos atmosféricos de estos elementos experimentaron un decrecimiento en la última década, similar a la tendencia observada para las precipitaciones anuales. Los flujos de V y Ni, en contraste, experimentaron un crecimiento importante, lo cual parece estar relacionado con un aumento del impacto de las emisiones provenientes de la combustión del petróleo. Estos resultados constituyen el primer reporte exhaustivo en Cuba sobre series temporales de flujos atmosféricos.

Palabras clave: deposiciones atmosféricas, metales pesados, flujos de nutrientes y contaminantes, tendencias anuales, Cuba

ABSTRACT

Atmospheric depositions are considered the major pathway by which atmospheric pollution is transferred to aquatic and terrestrial ecosystems. However, in Cuba they have been little studied. In this work, the annual atmospheric fluxes of trace and major elements were determined in three stations of Cienfuegos municipality (rural, urban and sub-urban), and the temporal variability in recent years (2011-2021) and their environmental implications were evaluated. The highest fluxes for the elements studied were obtained in the urban area and its periphery, where the highest emissions associated with traffic and industrial activity are concentrated. The elements Br, S, Zn, Pb, Mo, V, Cu, As, P, Ca and Ni showed high enrichments, indicating a marked anthropogenic influence. It was found that the atmospheric fluxes of these elements experienced a decrease in the last decade, similar to the trend observed for annual precipitation. The fluxes of V and Ni, in contrast, experienced a significant increase, which seems to be related to an increase in the impact of emissions from oil combustion. These results constitute the first comprehensive report in Cuba on time series of atmospheric fluxes. Key words: atmospheric depositions, heavy metals, nutrient and pollutant fluxes, annual trends, Cuba.

Keywords: atmospheric depositions, heavy metals, nutrient and pollutant fluxes, annual trends, Cuba

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los ecosistemas terrestres y acuáticos ha alcanzado proporciones enormes, debido a que los hombres lo consideran el recipiente natural de toda una serie de residuos. En particular, la contaminación en las zonas urbanas y costeras ha alcanzado niveles insospechados, esencialmente como resultado de la rápida industrialización y urbanización, convirtiéndose en una preocupación ambiental en todo el mundo.

La deposición atmosférica es considerada la mayor vía mediante la cual la contaminación de la atmósfera se transfiere a los ecosistemas acuáticos y terrestres. Su estudio permite estimar la transferencia de la carga elemental suspendida en la atmósfera y que se deposita sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos, permitiendo el conocimiento acerca del flujo de sus componentes, su dinámica, origen del contaminante y su impacto ambiental (Cerro et al., 2020).

Dependiendo de su origen, el material particulado atmosférico presenta una naturaleza y composición química muy variada, sin embargo, las dos principales fuentes reconocidas son: terrestres o continentales y marinas (Smithson, 2002). A escala global las emisiones de material mineral que componen el suelo representan la fracción mayoritaria en cuanto a masa, alcanzando el 44% de las emisiones globales a nivel terrestre. Los aerosoles marinos, constituidos por partículas originadas en mares y océanos, constituyen el segundo tipo de partículas con mayor importancia en cuanto al volumen total de emisiones a escala global, siendo un 38% de las emisiones totales (Smithson, 2002). Sin embargo, muchos estudios han indicado también que algunos elementos trazas, particularmente aquellos emitidos por fuentes antrópicas, aunque se encuentran en menor proporción, pueden ser persistentes, tóxicos, ampliamente dispersos en el ambiente e interaccionar con los diferentes componentes naturales, causando daños a la salud humana y efectos dañinos en la biosfera (Gao et al., 2016).

Los procesos de deposición adquieren mayor relevancia en las regiones costeras influenciadas por las zonas urbanas y los sectores industriales. En estas regiones, las concentraciones de ciertos elementos trazas son con frecuencia altas, lo cual puede conducir a que se produzcan elevados flujos atmosféricos (Gao et al., 2016). A esto hay que añadirle que las emisiones antrópicas pueden favorecer la solubilidad de elementos trazas peligrosos en los aerosoles y las precipitaciones incrementando las fracciones biodisponibles de estos. La alta tasa de deposición de algunos elementos, en particular aquellos que sirven como nutrientes de los organismos marinos como

el Fe, el Cd, el Cu y el Zn, pueden afectar los ecosistemas marinos (Okin et al., 2011).

En respuesta a esto, las deposiciones atmosféricas han sido ampliamente estudiadas en regiones como el Golfo de México y la costa sur y este de los Estados Unidos (Gao et al., 2016; Harris et al., 2012). Sin embargo, pocos estudios han sido publicados en el Caribe. Hoy, en Cuba, el conocimiento sobre las deposiciones atmosféricas de nutrientes, metales pesados y otros elementos y compuestos potencialmente tóxicos a lo largo de la isla y los estudios de sus principales fuentes y de los factores que controlan sus procesos de deposición y su impacto son muy limitados (Cuesta Santos et al., 1998; Cuesta-Santos et al., 2006; González-De Zayas et al., 2012; Jomolca-Parra et al., 2014; Morera-Gómez et al., 2019). En particular, los reportes de series temporales, y sobre todo las tendencias anuales, son prácticamente inexistentes.

En este contexto, en el presente trabajo se realizó la caracterización elemental de muestras anuales de deposiciones atmosféricas totales en varias estaciones del municipio Cienfuegos, caracterizadas por presentar un diferente grado de influencia antrópica (rural, urbana y sub-urbana), y se determinaron los flujos de elementos trazas y mayoritarios. El principal objetivo fue evaluar la variabilidad temporal en los últimos años (2011-2021) y sus implicaciones ambientales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

Las muestras de deposiciones atmosféricas totales (secas + húmedas) fueron colectadas en diferentes estaciones localizadas en el municipio de Cienfuegos, una región costera en la parte centro-sur de Cuba con una importante actividad industrial y turística. Las principales fuentes de contaminación en la región se encuentran en la zona urbana y alrededor de la bahía de Cienfuegos (Figura 1), donde se incluyen, entre otras, una refinería de petróleo, una planta termoeléctrica, una planta de fertilizantes, el puerto de Cienfuegos, una planta de cemento y plantas de cal y asfalto. Estas últimas, localizadas aproximadamente a 15 km al este de la ciudad bajo la dirección predominante de los vientos.

Esta región tiene un clima tropical caracterizado por dos estaciones: lluviosa (mayo a octubre) y poco lluviosa (noviembre a abril). El promedio anual de precipitaciones es ~1360 mm, las cuales mayormente se producen durante el período lluvioso (~80%), mientras que la dirección predominante de los vientos es del ENE durante todo el año. Los datos de las variables meteorológicas fueron facilitados por el Centro Meteorológico Provincial de

Cienfuegos correspondiente a la Estación Meteorológica de Cantarrana ubicado en la periferia de la ciudad.

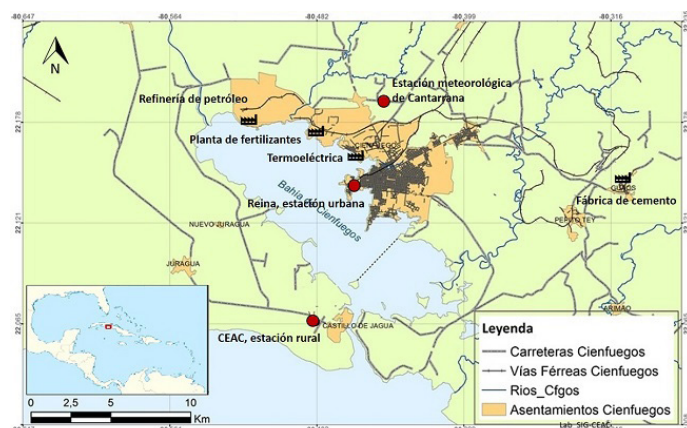


Figura 1. Estaciones de monitoreo de las deposiciones atmosféricas totales (puntos rojos) y principales fuentes de contaminación del aire en Cienfuegos.

Toma de las muestras

Las muestras de deposiciones atmosféricas fueron tomadas mensualmente en 3 estaciones del municipio de Cienfuegos, caracterizadas por presentar un diferente grado de influencia antrópica (Figura 1): (1) sede principal del Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC, 22.127°N y -80.450°W, zona rural localizada 1 km al oeste de la Ciudad Nuclear, datos disponibles para 2011, 2014-2016 y 2019-2021), (2) sede de Gestión Ambiental del CEAC en la ciudad de Cienfuegos (22.073°N y -80.464°W, zona urbana localizada en el reparto Reina cerca de muelles y astilleros en la bahía de Cienfuegos, datos disponibles para 2019-2021) y (3) Estación Meteorológica de Cantarrana (22.150°N y -80.311°W, zona sub-urbana ubicada en la periferia de la ciudad, datos disponibles para 2019-2021).

Para la colección de las muestras se utilizaron colectores cilíndricos de polietileno con un área de la superficie de 0.25 m². Las paredes de los tanques poseen una altura aproximada de 40 cm para evitar pérdidas por salpicaduras o evitar que se depositen partículas por arrastre del viento dentro de estos. Para prevenir la adsorción de contaminantes en las paredes de los tanques, estos fueron acidificados con HCl concentrado antes de comenzar cada muestreo. La colección de las muestras se realizó mensualmente utilizando agua destilada para recoger los residuos que quedaban adheridos a las paredes de los colectores. Después de cada evento de muestreo los colectores se limpiaron tres veces con agua destilada, se acidificaron y se colocaron en la misma posición. Las muestras, una vez colectadas, se trasladaron al laboratorio en

botellas plásticas y una vez allí se evaporaron hasta que se obtuvo un líquido concentrado, luego se vertieron en vasos de precipitado y se continuó evaporando en una estufa a 45°C hasta obtener peso constante. La masa de partículas depositadas se determinó por la diferencia de masas antes y después de secado el líquido concentrado en los vasos, utilizando una balanza analítica certificada, y se almacenaron en viales plásticos. Previo a los análisis químicos, se conformó una muestra compuesta por las muestras mensuales de cada año de estudio para cada estación. Se siguió este procedimiento debido a que la masa de partículas mensual es generalmente muy pequeña para realizar los análisis de laboratorio.

Análisis de las muestras

Durante el período de estudio (2011-2021) las muestras fueron analizadas empleando diferentes métodos, los cuales se describen a continuación.

Para la determinación de los elementos trazas y mayoritarios en las deposiciones atmosféricas correspondientes al año 2011 se prepararon pastillas en una prensa para luego ser analizada mediante Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X (FRX). El sistema de medición utilizado fue un espectrómetro SPECTOR X-LAB PRO 2000 del Laboratorio Ambiental del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) en Mónaco, el cual cuenta con un tubo de rayos X con ánodo de Paladio (Pd) de 400 W de máxima potencia, y un detector de Si(Li) de 20 mm² de área efectiva y 3 mm de espesor, con una resolución 150 eV a 5.9 keV. Puede ser configurado mediante la combinación de blancos secundarios y vacío, permitiendo determinar elementos con número atómico desde Z=13 (Al) hasta Z=92 (U). Para la calibración de este sistema se usaron los Materiales de Referencias Certificados (MRC) IAEA-356, IAEA-405 e IAEA-433. La muestra se midió por duplicado y se logró una desviación estándar relativa (DER) <10% para todos los elementos.

Las muestras tomadas entre 2014 y 2016 se analizaron mensualmente y los resultados están reportados en Morera-Gómez et al. (2019). Para el presente trabajo se tomaron los flujos mensuales reportados en ese artículo y se calculó el flujo anual para 2014, 2015 y 2016. Brevemente, para la caracterización, las muestras (0.5g) fueron analizadas mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado inductivamente (ICP-MS, Agilent 7500a) después de una extracción ácida en sistema cerrado por microondas (CEM Co., Mars X press) empleando agua regia. Además, se empleó una solución multielemental como estándar interno (Li, Sc, Y, In, Bi, Inorganic Ventures 71D). Para el control y aseguramiento de la calidad se midieron muestras del MRC CTA-FFA1 (cenizas)

cada 10 muestras, obteniéndose un recobrado en el rango 70-110% para los elementos analizados. Además, se midieron muestras duplicadas, también cada 10 muestras, que mostraron una DER<10%.

Finalmente, las muestras correspondientes al período 2019-2021 fueron analizadas mediante FRX empleando el Espectrómetro de FRX por Dispersión de Energía Epsilon 3XLE (Malvern-Panalytical, Almelo, Holanda) del Laboratorio de Ensayos Ambientales del CEAC. Este equipo está compuesto por un tubo de rayos X (15 W) con ánodo de Rodio (Rh) y un detector de deriva de Silicio con un área activa de 10 mm² (resolución 140 keV a 5.9 keV). Las mediciones para las bajas energías se realizaron en un medio de Helio (0.5 L/min), el resto en aire. Se utilizaron filtros de radiación primaria para mejorar la calidad del espectro en las diferentes regiones energéticas de interés. Las condiciones de medición (corriente, voltaje filtros, atmósfera y modo del detector) fueron optimizadas previamente para obtener la mejor relación señal/ruido en diferentes rangos de energías. Para la calibración del equipo se utilizaron diferentes MRC y muestras de referencia de suelos y sedimentos tales como NIST-1944, IAEA458, IAEA SOIL 5 o ISE-954, entre otros. Previo a los análisis, se pesaron 5 g de la muestra en una balanza analítica (Sartorius, Max. 120g, sensibilidad de 0.00001g), los cuales se llevaron a la geometría adecuada elaborando una pastilla de 31 mm de diámetro utilizando una prensa Carver (Modelo 3762CE, USA) y aplicando 11 toneladas de presión por 1 min. Para el control de la calidad se midieron muestras del MRC MESS-4, obteniéndose un recobrado para los elementos estudiados en el rango 80-110%. Además, la medición de muestras duplicadas mostró una DER<10% para todos los elementos.

Determinación del flujo anual

Conocida la masa seca depositada $m(g)$, el área de la superficie de los colectores $S(m^2)$, la duración del período de colección anual $t(días)$ (la suma de los períodos mensuales) y la concentración de los elementos estudiados en las muestras $C_x(\mu g g^{-1})$, se calculó el flujo atmosférico anual para cada uno de los elementos $F_x(mg m^{-2} año^{-1})$ según la ecuación:

$$F_x = \frac{(C_x \times m)}{t \times S} \times 365 \text{ días} \times 10^{-3} \quad (1)$$

donde 10^{-3} es un factor para expresar el flujo en las unidades $mg m^{-2} año^{-1}$.

1.1 Factores de enriquecimiento

Se calcularon los factores de enriquecimiento de cada elemento (EF_x) con el objetivo de distinguir elementos con una influencia antrópica, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$EF_x = \frac{(C_x/C_{Ti})_{muestra}}{(C_x/C_{Ti})_{UCC}} \quad (2)$$

donde C_x y C_{Ti} representan la concentración del elemento de interés y la concentración del elemento de normalización o de referencia, que en nuestro caso empleamos el titanio (Ti), respectivamente. Como material mineral de referencia se utilizaron las concentraciones promedio de la corteza terrestre (UCC) (Rudnick & Gao, 2014). De acuerdo a los valores de EF , los elementos se clasificaron en altamente enriquecidos ($EF>10$, alta influencia antrópica), moderadamente enriquecidos ($2<EF<10$, influencia antrópica y natural) y poco enriquecidos ($EF<2$, influencia natural predominante).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Flujos anuales de elementos trazas y mayoritarios

En la Tabla 1 se muestran los flujos anuales de elementos trazas y mayoritarios en las tres estaciones de estudio para el período 2011-2021. Estos resultados constituyen el primer reporte exhaustivo en Cuba en cuanto a número de elementos y período que abarcan los datos. Además, pueden servir de base para estudios de impacto ambiental, debido a que estos valores representan las cargas anuales de nutrientes y contaminantes que se depositaron sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos en la zona costera de Cienfuegos en la última década.

Tabla 1. Flujos atmosféricos anuales ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) de elementos trazas y mayoritarios en tres estaciones en el municipio de Cienfuegos en el período 2011-2021

| | Rural | | | | | | | Sub-urbano | | | Urbano | | |
|----|---------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 2011 | 2014 | 2015 | 2016 | 2019 | 2020 | 2021 | 2019 | 2020 | 2021 | 2019 | 2020 | 2021 |
| Ca | 1555.93 | 1208.37 | 1160.36 | 1194.84 | 791.26 | 622.91 | 1099.95 | 2031.96 | 1213.30 | 2315.64 | 3317.41 | 2357.04 | 3170.44 |
| Fe | 685.03 | 221.31 | 228.13 | 188.41 | 372.36 | 453.03 | 301.40 | 587.55 | 582.38 | 480.04 | 847.00 | 831.90 | 578.51 |
| K | 324.55 | 227.28 | 241.07 | 225.57 | 193.94 | 169.89 | 169.34 | 303.57 | 228.10 | 194.01 | 430.56 | 336.23 | 243.88 |
| Mg | -* | 174.53 | 196.22 | 164.03 | 93.09 | 113.26 | 97.88 | 242.37 | 169.86 | 201.47 | 321.15 | 294.63 | 260.89 |
| S | 522.32 | 418.34 | 434.69 | 376.64 | 191.66 | 88.59 | 347.99 | 907.97 | 667.53 | 823.18 | 558.74 | 521.70 | 523.83 |
| Na | - | 919.69 | 1109.44 | 986.29 | 93.09 | 69.84 | 441.22 | 364.77 | 218.39 | 808.36 | 501.14 | 599.66 | 584.18 |
| Ti | 26.48 | 10.87 | 12.61 | 9.67 | 22.50 | 36.60 | 32.35 | 41.86 | 41.83 | 54.05 | 63.10 | 57.33 | 59.67 |
| P | 31.73 | 38.14 | 41.48 | 34.36 | 30.18 | 35.19 | 32.35 | 69.14 | 49.99 | 45.91 | 80.15 | 72.51 | 67.01 |
| Zn | 48.20 | 7.00 | 33.04 | 23.50 | 18.54 | 32.73 | 20.80 | 110.83 | 88.47 | 109.71 | 27.56 | 20.66 | 20.36 |
| V | 2.45 | 3.37 | 3.68 | 4.57 | 5.82 | 10.23 | 6.54 | 25.26 | 27.37 | 10.82 | 40.16 | 34.52 | - |
| Mn | 5.85 | 5.61 | 6.09 | 4.95 | 5.74 | 6.87 | 5.83 | 13.56 | 15.04 | 15.35 | 16.94 | 14.18 | 14.32 |
| Ni | 1.27 | 1.24 | 1.36 | 1.19 | 1.66 | 2.98 | 4.72 | 6.27 | 6.55 | 10.55 | 8.89 | 7.52 | 19.06 |
| Cu | 6.60 | 5.44 | 2.42 | 2.06 | 2.51 | 2.55 | 3.50 | 11.14 | 9.10 | 17.11 | 3.14 | 3.15 | 3.89 |
| Sr | 3.34 | 4.00 | 2.99 | 2.93 | 2.36 | 2.43 | 1.92 | 3.45 | 2.81 | 2.94 | 7.48 | 5.44 | 5.42 |
| Br | 26.48 | - | - | - | 4.06 | 2.34 | 1.91 | 12.83 | 4.66 | 5.32 | 3.26 | 6.69 | 1.87 |
| Pb | 2.54 | 1.96 | 2.02 | 3.12 | 1.46 | 2.30 | 1.62 | 8.08 | 4.71 | 5.30 | 4.45 | 3.88 | 3.66 |
| Cr | 11.27 | 1.06 | 1.17 | 0.80 | 0.57 | 1.02 | 0.76 | 2.69 | 0.58 | 0.80 | 1.94 | 2.18 | 3.91 |
| As | 0.15 | 0.45 | 0.75 | 0.13 | 0.28 | 0.36 | 0.21 | 0.25 | 0.32 | 0.37 | 0.54 | 0.57 | 0.35 |
| Rb | 0.33 | 0.89 | 0.93 | 0.91 | 0.22 | 0.34 | 0.25 | 0.24 | 0.33 | 0.40 | 0.63 | 0.42 | 0.48 |
| Mo | - | 0.17 | 0.07 | 0.10 | 0.05 | 0.07 | 0.09 | 0.21 | 0.17 | 0.31 | 0.18 | 0.14 | 0.25 |

*No cuantificado

En la Figura 2 se puede observar una comparación de los flujos anuales determinados para cada una de las estaciones en el período de estudio (2011-2021). Para la mayoría de los elementos existe una tendencia a observar mayores flujos anuales en la estación urbana y sub-urbana y menores flujos en la estación rural, un claro reflejo del impacto de la urbanización y la industrialización. En general, los mayores flujos se encontraron en la estación urbana, aunque en el caso del S, Zn, Cu, Pb y Mo, los mayores flujos anuales se observaron en la estación suburbana.

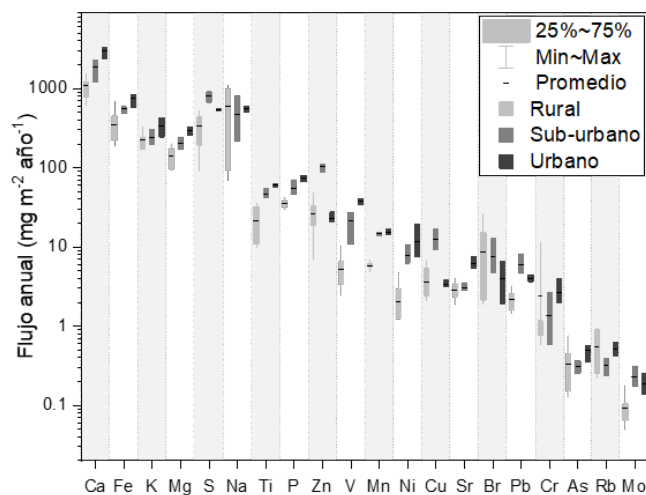


Figura 2. Comparación entre los flujos atmosféricos anuales de elementos trazas y mayoritarios en tres estaciones en el municipio de Cienfuegos en el período 2011-2021.

En Cuba existen pocos reportes de flujos atmosféricos de nutrientes y contaminantes (Cuesta Santos et al., 1998; Cuesta-Santos et al., 2006; González-De Zayas et al., 2012; Morera-Gómez et al., 2019), y la mayoría de estos se enfocan fundamentalmente en estudiar los flujos de nitrógeno en diferentes estaciones del país. De acuerdo a nuestra revisión bibliográfica, solo existen reportes de metales pesados en La Habana para el período 2010-2012 (Jomolca-Parra et al., 2014). En ese trabajo se reportan flujos de Fe, Mn, Cu, Pb, Ni y Cr similares a los encontrados en las estaciones estudiadas en Cienfuegos, mientras que los flujos de Zn encontrados en La Habana fueron inferiores. En sentido general, los flujos encontrados en la estación rural en Cienfuegos son comparables a los reportados para ambientes similares en el mundo, mientras que los valores encontrados en la estación urbana y sub-urbana en este estudio son compatibles con los flujos reportados para entornos urbanos e industriales (Fernandez-Olmo et al., 2015; Gao et al., 2016; Morera-Gómez et al., 2019).

Factores de enriquecimiento

El comportamiento de los factores de enriquecimiento de los elementos estudiados se muestra en la Figura 3. Los elementos Br, S, Zn, Pb, Mo y V resultaron altamente enriquecidos en las tres estaciones, mientras que el Cu, As, P, Ca y Ni, resultaron moderados o altamente enriquecidos. Estos resultados sugieren que estos elementos tienen un alto grado de influencia antrópica. El resto de los elementos (Na, Cr, Mg, K, Sr, Rb, Fe y Mn) mostraron bajos enriquecimientos, indicando que su origen en la atmosfera

es predominantemente mineral. Resultados similares han sido encontrados en estudios recientes llevados a cabo en Cienfuegos con diferentes indicadores de contaminación ambiental como el material particulado atmosférico, biomonitores de calidad del aire y el polvo depositado sobre las carreteras (Morera-Gómez et al., 2018, 2021).

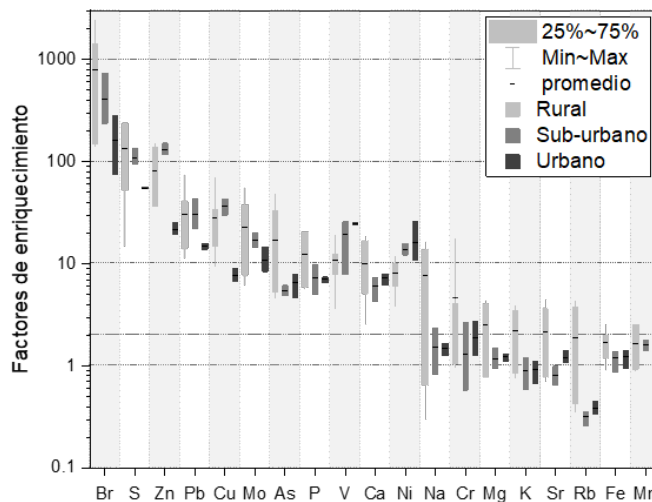


Figura 3. Factores de enriquecimiento para elementos trazas y mayoritarios en deposiciones atmosféricas anuales en tres estaciones en el municipio de Cienfuegos en el período 2011-2021.

Los elementos Cu, Zn, Mo y Ni son trazadores típicos de las emisiones del tráfico vehicular, fundamentalmente por el desgaste de las partes y piezas, los neumáticos, los frenos y el cloche; mientras que el Pb, Br y el As, entre otros elementos, están más asociados a las emisiones producto de la combustión interna (Grigoratos & Martini, 2015; Johansson et al., 2009). Por lo tanto, es de esperar las mayores concentraciones de estos elementos en la zona urbana. Sin embargo, los mayores enriquecimientos y los mayores flujos (Figura 2) de Cu, Zn, Mo, Br y Pb se encontraron generalmente en la estación sub-urbana. Este hecho puede estar relacionado con cambios en el régimen de precipitaciones (menos probable debido a la cercanía de ambas estaciones) pero también con la influencia de otras fuentes de contaminación cercanas, unida a las emisiones del tráfico que, aunque estas se producen mayormente en el sector urbano, su impacto en la estación sub-urbana puede estar favorecido por su cercanía a la zona urbana y estar situado entre dos carreteras altamente transitadas (Figura 1). Debe destacarse que muy cerca a la estación sub-urbana, ubicada en Cantarrana, se encuentra una planta para la revisión técnica automotor, donde las emisiones por el desgaste de las partes y piezas de los autos pueden incrementarse

durante el proceso de inspección, y estar contribuyendo a los resultados expuestos previamente. El S, uno de los elementos con mayores enriquecimientos en las tres estaciones, también mostró los mayores flujos en la estación sub-urbana, lo cual puede estar potenciado también por este tipo de fuente, ya que es uno de los componentes fundamentales de los neumáticos de los carros (Kovochich et al., 2021). Elevados niveles de S pero también de V y Ni son característicos de la combustión del petróleo (Moreno et al., 2010), sobre todo cuando se emplea petróleo pesado rico en azufre como el usado en las termoeléctricas cubanas. Los mayores enriquecimientos y flujos de estos dos últimos elementos se observaron en la estación urbana ubicada en Reina, indicando un importante aporte de este tipo de fuente. En cuanto a los elevados enriquecimientos del Ca, estos pueden estar relacionados con las emisiones asociadas a la producción de cemento y cal y el trabajo en las canteras alrededor de estas industrias, que se encuentran localizadas vientos arriba de las estaciones de monitoreo (Figura 1).

Tendencias de los flujos anuales de elementos trazas y mayoritarios en Cienfuegos entre 2011 y 2021

En la Figura 4 se muestran las tendencias anuales de los elementos que presentaron un moderado y alto enriquecimiento en la estación rural, donde están disponibles datos desde 2011. Para evaluar estas tendencias, en cada gráfico se ha incorporado la media móvil empleando 4 puntos. Se puede observar que la mayoría de estos elementos (Ca, Mo, Cu, Zn, As, Pb, S, Br y P) presentan una tendencia a la disminución de los flujos atmosféricos, aunque puede notarse un ligero incremento en los años más recientes para algunos de ellos (Ca, Mo, Cu, S y P). La tendencia a la disminución de los flujos atmosféricos de estos elementos coincide con una disminución de las lluvias anuales en el mismo período (Figura 4). Se conoce que las precipitaciones son el principal mecanismo mediante el cual los contaminantes y nutrientes en la atmósfera son transferidos a los ecosistemas terrestres y acuáticos (Shanquan et al., 2016), y estos elementos parecen estar fuertemente modulados por este mecanismo en Cienfuegos.

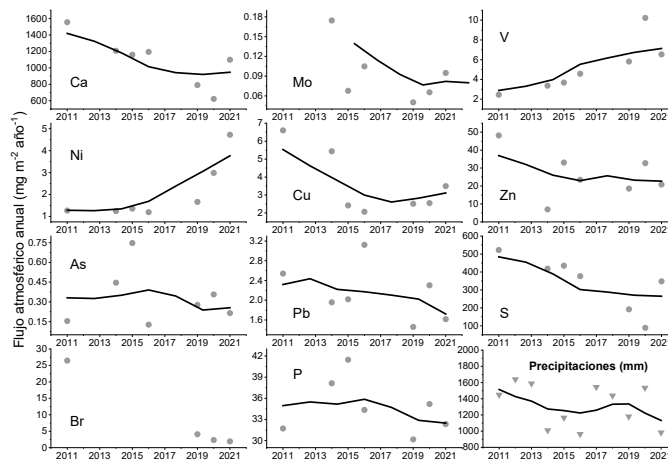


Figura 4. Tendencia de los flujos atmosféricos anuales de elementos trazas y mayoritarios en la estación rural y precipitaciones anuales en Cienfuegos en el período 2011-2021. La línea oscura representa la media móvil para 4 puntos. En el caso del Br no se representa la media móvil por disponer de pocos puntos.

En contraste, los flujos de V y Ni mostraron un incremento sostenido entre 2011 y 2021. Como se mencionó más arriba, estos elementos son trazadores típicos de las emisiones que se derivan de la combustión del petróleo. Un indicador del origen de estos elementos empleado frecuentemente es la relación V/Ni. Valores <2 generalmente se asocian a un origen natural, valores en torno a 3 se han asociado a las emisiones de la combustión en los barcos, mientras que valores elevados >4 están relacionados con la combustión de petróleo pesado y el coque del petróleo, generalmente en las plantas termoeléctricas y cementeras (López & Lo Mónaco, 2017; Moreno et al., 2010). En la Figura 5 se puede observar cómo se comportaron los flujos de V y Ni y la relación V/Ni en la estación rural en Cienfuegos desde 2011 hasta 2020. Puede apreciarse que, unido al incremento sostenido de los flujos de V y Ni, la relación V/Ni experimenta saltos que van desde 1.9 (2011), 2.7 (2014 y 2015) hasta estabilizar en valores en el rango 3.4-3.8 en los últimos años. Este resultado sugiere que el origen predominante de estos elementos ha cambiado en la última década, y confirma el incremento del aporte de estos contaminantes provenientes de las emisiones de la combustión del petróleo. A modo de comparación, la relación V/Ni determinada en las emisiones de la planta termoeléctrica de Cienfuegos (4.4 ± 0.2) (Morera-Gómez et al., 2018), resulta muy similar a las que se obtienen en las deposiciones atmosféricas para la estación urbana (4.0 y 4.2) y suburbana (4.5 y 4.6) en los años 2019 y 2020, respectivamente. Estos resultados sugieren que existe un significativo impacto de las emisiones de esta

industria en la zona urbana de Cienfuegos y su periferia. Durante el 2021, los flujos de Ni evidenciaron un nuevo aumento, sin embargo, los flujos de V mostraron una disminución significativa (Tabla 1). Durante este año, la toma de muestras se afectó por las restricciones de movilidad implementadas por la pandemia de la Covid-19, y no se pudieron monitorear todos los meses, ni se tomó la misma cantidad de muestras en todas las estaciones, lo cual pudiera influir en la interpretación de algunos resultados, y por ello se excluyó el 2021 de este análisis. A pesar de esto, las evidencias obtenidas en este trabajo, dejan claro la necesidad de continuar estos monitoreos y de tener en cuenta estos resultados en el diseño del manejo de la contaminación ambiental en el territorio de Cienfuegos.

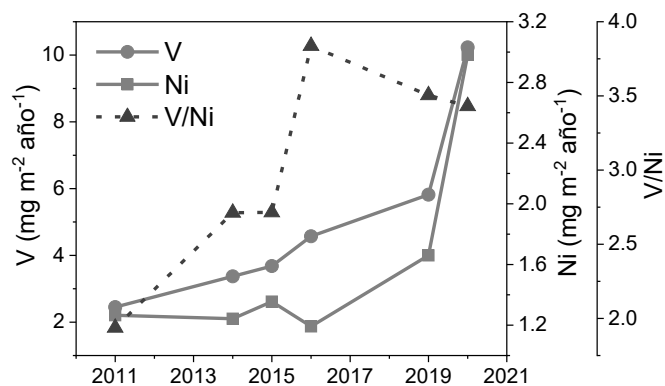


Figura 5. Comportamiento de los flujos atmosféricos de V y Ni y la relación V/Ni en la estación rural en Cienfuegos.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó una caracterización elemental exhaustiva de muestras anuales de deposiciones atmosféricas totales en tres estaciones del municipio de Cienfuegos (rural, urbana y sub-urbana), donde se determinaron los flujos anuales de elementos trazas y mayoritarios.

Se encontró que los mayores flujos para los elementos estudiados se observaron en la zona urbana y su periferia, lo cual debe estar relacionado a las altas emisiones asociadas a este sector (tráfico y emisiones industriales fundamentalmente). Se detectó que los elementos con una mayor influencia antrópica fueron Br, S, Zn, Pb, Mo, V, Cu, As, P, Ca y Ni, precisamente trazadores de emisiones industriales y del tráfico. Finalmente, se constató que, para la mayoría de los elementos con un origen antrópico predominante, los flujos atmosféricos han experimentado un decrecimiento en la última década que parece estar fuertemente modulado por la disminución de las precipitaciones. Sin embargo, Los flujos de V y Ni han experimentado

un crecimiento importante, y las evidencias encontradas sugieren que este hecho está asociado a un aumento del impacto de las emisiones provenientes de la combustión del petróleo y en particular de la termoeléctrica de Cienfuegos.

Estos resultados constituyen el primer reporte de tendencias anuales de flujos de elementos trazas y mayoritarios, entre los que se destacan nutrientes y contaminantes, en Cuba. Por lo tanto, pueden servir de base para estudios de impacto ambiental sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos en la zona costera de Cienfuegos en la última década y para la mejora de la gestión de la contaminación ambiental en el territorio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cerro, J. C., Cerdà, V., Caballero, S., Bujosa, C., Alastuey, A., Querol, X., & Pey, J. (2020). Chemistry of dry and wet atmospheric deposition over the Balearic Islands, NW Mediterranean: Source apportionment and African dust areas. *Science of The Total Environment*, 141187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141187>
- Cuesta Santos, Osvaldo A., Ortiz Bulto, Paulo L., & Gonzalez Gonzalez, Maria L. (1998). Deposition and Atmospheric Nitrogen Concentrations Trends in Cuba. *Water, Air, and Soil Pollution*, 106(1-2), 163-169. <https://doi.org/10.1023/A:1004980612612>
- Cuesta-Santos, O., Collazo, A., Gonzalez, M., & Wallo, A. (2006). Wet and dry deposition of atmospheric nitrogen in three hydrographic basins in Cuba. In S. Demuth, A. Gustard, E. Planos, F. Scatena, & E. Servat (Eds.), *Climate Variability and Change—Hydrological Impacts* (Vol. 308, pp. 591-595). Int Assoc Hydrological Sciences.
- Fernandez-Olmo, I., Puente, M., & Irabien, A. (2015). A comparative study between the fluxes of trace elements in bulk atmospheric deposition at industrial, urban, traffic, and rural sites. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(17), 13427-13441. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4562-z>
- Gao, Y., Mukherjee, P., & Jusino-Atresino, R. (2016). The Air-Coastal Sea Chemical Exchange: A Case Study on the New Jersey Coast. *Aquatic Geochemistry*, 22(4), 275-289. <https://doi.org/10.1007/s10498-015-9285-8>

- González-De Zayas, R., Merino-Ibarra, M., Matos-Pupo, F., & Soto-Jiménez, Martín F. (2012). Atmospheric Deposition of Nitrogen to a Caribbean Coastal Zone (Cayo Coco, Cuba): Temporal Trends and Relative Importance as a Nitrogen Source. *Water, Air, & Soil Pollution*, *223*(3), 1125–1136. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0930-6>
- Grigoratos, T., & Martini, G. (2015). Brake wear particle emissions: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, *22*(4), 2491–2504. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8>
- Harris, R., Pollman, C., Landing, W., Evans, D., Axelrad, D., Hutchinson, D., Morey, S. L., Rumbold, D., Dukhovskoy, D., Adams, D. H., Vijayaraghavan, K., Holmes, C., Atkinson, R. D., Myers, T., & Sunderland, E. (2012). Mercury in the Gulf of Mexico: Sources to receptors. *Mercury in Marine Ecosystems: Sources to Seafood Consumers*, *119*(0), 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.08.001>
- Johansson, C., Norman, M., & Burman, L. (2009). Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, *43*(31), 4681–4688. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.024>
- Jomolca-Parra, Y., Lima-Cazorla, L., & Manduca-Artiles, M. (2014). Determination of Atmospheric Fluxes and Concentrations of Heavy Metals and Radionuclides of Environmental Concern in Total Atmospheric Deposition. *Revista Cubana de Química*, *25*(3), 345–363.
- Kovochich, M., Liong, M., Parker, J. A., Oh, S. C., Lee, J. P., Xi, L., Kreider, M. L., & Unice, K. M. (2021). Chemical mapping of tire and road wear particles for single particle analysis. *Science of The Total Environment*, *757*, 144085. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144085>
- López, L., & Lo Mónaco, S. (2017). Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry*, *104*, 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.11.007>
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Minguillón, M., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., & Gibbons, W. (2010). Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Science of The Total Environment*, *408*(20), 4569–4579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.016>
- Morera-Gómez, Y., Alonso-Hernández, C. M., Armas-Camejo, A., Viera-Ribot, O., Morales, M. C., Alejo, D., Elustondo, D., Lasheras, E., & Santamaría, J. M. (2021). Pollution monitoring in two urban areas of Cuba by using *Tillandsia recurvata* (L.) L. and top soil samples: Spatial distribution and sources. *Ecological Indicators*, *126*, 107667. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107667>
- Morera-Gómez, Y., Elustondo, D., Lasheras, E., Alonso-Hernández, C. M., & Santamaría, J. M. (2018). Chemical characterization of PM10 samples collected simultaneously at a rural and an urban site in the Caribbean coast: Local and long-range source apportionment. *Atmospheric Environment*, *192*, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.058>
- Morera-Gómez, Y., Santamaría, J. M., Elustondo, D., Lasheras, E., & Alonso-Hernández, C. M. (2019). Determination and source apportionment of major and trace elements in atmospheric bulk deposition in a Caribbean rural area. *Atmospheric Environment*, *202*, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.019>
- Okin, G. S., Baker, A. R., Tegen, I., Mahowald, N. M., Dentener, F. J., Duce, R. A., Galloway, J. N., Hunter, K., Kanakidou, M., Kubilay, N., Prospero, J. M., Sarin, M., Surapipith, V., Uematsu, M., & Zhu, T. (2011). Impacts of atmospheric nutrient deposition on marine productivity: Roles of nitrogen, phosphorus, and iron. *Global Biogeochemical Cycles*, *25*(2), GB2022. <https://doi.org/10.1029/2010GB003858>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2014). Composition of the Continental Crust. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (pp. 1–51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Shanquan, L., Ganlin, Z., Jinling, Y., & Nan, J. (2016). Multi-Source Characteristics of Atmospheric Deposition in Nanjing, China, as Controlled by East Asia Monsoons and Urban Activities. *Pedosphere*, *26*(3), 374–385. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)60050-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)60050-9)
- Smithson, P. A. (2002). IPCC, 2001: Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of Working Group 1 to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C. A. Johnson (eds). Cambridge University Press, Cambridge, UK. *International Journal of Climatology*, *22*(9), 1144–1144. <https://doi.org/10.1002/joc.763>