



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO



DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERIA

**DETERMINACIÓN DE LOS METALES PESADOS Hg, Pb, Cd y Zn EN LOS
SEDIMENTOS DE TRES BALNEARIOS DE LA BAHÍA DE CHETUMAL, POR
EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL**

**TESIS RECEPCIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIADO EN INGENIERA AMBIENTAL**

Presentan:

**KALINAHÍ ANAIS PÉREZ RICÁRDEZ
MARGARITA CERÓN GONZÁLEZ**

Director de tesis

Q.F.B. José Luis González Bucio

Chetumal, Quintana Roo, México, Octubre 2012.



DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

Tesis elaborada bajo la supervisión del comité de Tesis del programa de

Licenciatura y aprobada como requisito para obtener el grado de:

LICENCIADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

COMITÉ DE TESIS

Director:

Q.F.B. José Luis González Bucio

Asesor propietario:

Dr. José Manuel Carrión Jiménez

Asesor propietario:

M.C. Benito Prezas Hernández

Chetumal, Quintana Roo, México, Octubre 2012.

DEDICATORIA

A mis padres Williams Pérez de la Cruz y Elidia Ricárdez Alejandro por darme la vida, amarme, creer en mí y porque siempre me apoyaron, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo y amor perfectamente mantenido a través del tiempo, ¡Son los mejores padres del mundo y los amo!

Mis abuelos Chico (+), Leslie, Paulino y Argelia, por quererme y apoyarme siempre, esto también se lo debo a ustedes.

Charito gracias por apoyarme siempre y por todo tu cariño, en verdad eres muy especial para mí, te quiero mucho.

Mis hermanos, Paul, Rafael, Alan, Gustavo, Darién y Agustín, por siempre ser mi apoyo, los amo.

Mi tía Argelia por siempre escucharme y poder sacarme una sonrisa, gracias por tener siempre las palabras adecuadas, a mi tío Edison por ser siempre un apoyo incondicional y un gran ejemplo a seguir, a mi cuñada Berenice por siempre escucharme y por ser mi hermana desde que te integraste a la familia.

Mis sobrinos, Mateo y Ximena, aunque todavía no pueden leer, un día van a aprender y por eso también les dedico esta tesis para que vean en mí un ejemplo a seguir, ustedes son mi luz. A mi futuro sobrinito o sobrinita que viene en camino, también te amo bebé.

A mis primas: Teresa Alanís, Shanty Pérez y Viviana Tavera por estar ahí para mí siempre y tener una palabra de aliento, están siempre en mi corazón, las adoro loquísimas.

Todos mis amigos, sin excluir a ninguno pero en especial Citlaly, Diana, Patty, Gisela, Liliana, y Gina por compartir los buenos y malos momentos, mis amigas por siempre a pesar de todo.

A Maggy gracias por tu apoyo en los momentos más difíciles de mi camino, por tu apoyo y cariño incondicional. Eres mi hermana de corazón, te querré siempre.

A mi familia adoptiva Sr. Teddy y Sra. Lety gracias por quererme como a una hija durante todo este tiempo, los quiero muchísimo.

A toda mi demás familia; tías, tíos, primos, sobrinos. Los amo con todo mi corazón, no me olvidé de ustedes, nunca lo hago.

A los maestros, no solo de la escuela sino también de la vida, ustedes marcaron cada etapa de mi camino universitario, Profe. Bucio y Profe. Carrión no hay palabras que alcancen para agradecerles lo suficiente; siempre los llevo en el corazón

Finalmente al más especial de todos, a ti Señor por prestarme vida y por todo el amor con que me rodeas. Gracias por el lugar en que me pusiste. Esta tesis es para ti.

Kalinahi Anais Pérez Ricárdez.

DEDICATORIA

A Dios, por darme la oportunidad de vivir, por brindarme las fuerzas necesarias para continuar luchando día tras día contra todas las barreras que se me han presentado.

A mis padres Teddy Fidel Cerón Machaín y J. Leticia González García, por darme un estudio que me ayudará en mi futuro y por creer en mí, les agradezco de todo corazón por siempre estar apoyándome y brindándome todo su cariño, los amo con todo mi corazón y este trabajo es para ustedes, ¡¡por fin llego la cosecha!! Espero se sientan orgullosos de lo que han hecho de mí.

A mi Ángel de la guarda Adolfo, hermano esto también va por ti, porque sé que desde donde estas siempre me brindas un poco de luz en mis momentos de oscuridad, eres mi amor eterno.

A mis hermanos y sobrinos, la familia es una de las joyas más preciadas que uno puede tener, sin la familia uno no puede conseguir la fuerza necesaria para lograr sus metas; gracias por formar parte de mi vida.

A ti Kaly con mucho cariño y respeto, por haber confiado en mí para trabajar en este proyecto, por siempre brindarme tu apoyo incondicional y una amistad más allá de fronteras, por hacerme sentir parte de tu familia maravillosa, a quienes amo con todo mi corazón, gracias por todo, más que una amiga eres una hermana, gracias por compartir tu amistad conmigo.

Al amor de mi vida, por cada momento compartido, por cada experiencia adquirida, y por enseñarme que el amor es libertad, respeto y confianza. Gracias por vivir y soñar a mi lado ¡te amo!

A mis amigas, por haber estado a mi lado siempre en esta etapa de mi vida y por hacer todo este tiempo más corto y divertido. Sin ustedes todo habría sido un poco más difícil. Gracias a todas por los momentos increíbles e inolvidables.

A mis profesores y amigos Q.F.B. José Luis González Bucio y Dr. José Manuel Carrión Jiménez por sus consejos, paciencia y opiniones, gracias por participar en mi desarrollo, sin su ayuda y conocimientos no estaría donde me encuentro ahora.

A todos, espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso apoyo, sincero e incondicional.

Margarita Cerón González

AGRADECIMIENTOS.

Gracias primero que nada a Dios, por ponernos en este camino juntas y ayudarnos a concluir este proyecto.

Nuestro más amplio agradecimiento a nuestro director de tesis por su conocimiento, experiencia, dedicación y apoyo en la dirección de este proyecto de tesis al Q.F.B. José Luis González Bucio. También a nuestros asesores el Dr. José Manuel Carrión Jiménez y al M.C. Benito Prezas Hernández por la enseñanza e infinita paciencia en la realización de esta tesis.

A la UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO en especial a la División de Ciencias e Ingenierías por cobijarnos a lo largo de nuestra carrera y en este proyecto. No cambiaríamos esta etapa por nada del mundo.

A todos nuestros profesores por todo el tiempo y paciencia, por habernos instruido en algún momento del camino y que de algún modo u otro nos marcaron ¡Gracias por su labor!

A nuestras familias que fueron nuestro apoyo incondicional, gracias a ustedes hemos logrado llegar hasta este punto de nuestras vidas de manera exitosa.

A todos nuestros compañeros y amigos, los que creyeron en nosotras y los que no, en ambos caso nos sirvió de aliciente para salir adelante con este proyecto que al fin hemos podido completar.

A todas las personas que han pasado por nuestra vida a lo largo de los años, gracias por dejar una huella en nuestros corazones.

¡Muchas gracias por todo!

Kalinahi Anais Pérez Ricárdez

Margarita Cerón González

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Origen de los metales en los sistemas acuáticos.....	1
1.2 Origen natural.....	2
1.3 Origen antropogénico.....	3
1.4 Origen industrial.....	3
1.5 Origen agropecuario.....	4
1.6 Origen doméstico.....	5
1.7 Metales pesados.....	5
1.8 Asociación de los metales pesados con los sedimentos.....	7
JUSTIFICACIÓN.....	13
ANTECEDENTES.....	14
OBJETIVO GENERAL.....	16
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
II. METODOLOGÍA.....	17
2.1 Equipos.....	17
2.2 Reactivos.....	18
2.3 Zona de estudio.....	18
2.4 Diseño de muestreo.....	19
2.4.1 Muestreo en sedimentos marinos.....	20
2.4.2 Fases mineralógicas del sedimento.....	20
2.4.3 Primera etapa.....	22
2.4.4 Segunda etapa.....	22
2.4.5 Tercera etapa.....	23
2.4.6 Cuarta etapa.....	24
2.4.7 Análisis de los metales pesados.....	24
2.5 Muestreo en agua.....	25
2.5.1 Muestreo en agua.....	25
2.6 Parámetros fisicoquímicos.....	26

2.6.1	Temperatura.....	26
2.6.2	Conductividad eléctrica.....	26
2.6.3	Oxígeno Disuelto.....	27
2.6.4	pH.....	27
2.6.5	Salinidad.....	28
2.7	Tratamiento Estadístico de los datos.....	28
2.7.1	Análisis de Componentes principales.....	28
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
3.1	Análisis de correlación.....	30
3.2	Extracción Secuencia de Metales.....	33
3.2.1	Fase I(cationes intercambiables o asociados a carbonatos).....	36
3.2.2	Fase II(metales asociados a óxidos de Fe y Mn).....	37
3.2.3	Fase III(metales unidos a materia orgánica y sulfuros).....	38
3.2.4	Fase IV(metales residuales).....	38
3.3	Análisis de Componentes principales.....	40
3.3.1	Metales pesados.....	44
3.3.2	Parámetros fisicoquímicos.....	46
IV.	CONCLUSIONES.....	49
V.	RECOMENDACIONES.....	50
VI.	BIBLIOGRAFÍA.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Zona de muestreo.....	19
Figura 2. Extracción Secuencial de Zn en seca 2007.....	35
Figura 3. Extracción Secuencial de Zn en lluvia 2007.....	35
Figura 4. Extracción Secuencial de Cd en seca 2007.....	35
Figura 5. Extracción Secuencial de Cd en lluvia 2007.....	35
Figura 6. Extracción Secuencial de Pb en seca 2007.....	35
Figura 7. Extracción Secuencial de Pb en lluvia 2007.....	35
Figura 8. Extracción Secuencial de Hg en seca 2007.....	36
Figura 9. Extracción Secuencial de Hg en lluvia 2007.....	36
Figura 10. Análisis de Componentes en sedimentos en la Bahía en temporada de seca 2006.....	41
Figura 11. Análisis de Componentes en sedimentos en la Bahía en temporada de lluvia 2006.....	42
Figura 10. Análisis de Componentes en sedimentos en la Bahía en temporada de seca 2007.....	43
Figura 10. Análisis de Componentes en sedimentos en la Bahía en temporada de lluvia 2007.....	44

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros Instrumentales.....	25
Tabla 2. Matriz de Correlación de sedimentos y componentes mayoritarios en temporada de seca 2006.....	30
Tabla 3. Matriz de Correlación de sedimentos y componentes mayoritarios en temporada de lluvia 2006.....	31
Tabla 4. Matriz de Correlación de sedimentos y componentes mayoritarios en temporada de seca 2007.....	31
Tabla 5. Matriz de Correlación de sedimentos y componentes mayoritarios en temporada de lluvia 2007.....	32
Tabla 6. Extracción Secuencial de Zn, Pb, Cd y Hg en seca 2006.....	34
Tabla 7. Extracción Secuencial de Zn, Pb, Cd y Hg en lluvia 2007.....	34
Tabla 8. Concentraciones medias de los metales pesados en agua en lluvia 2006.....	44
Tabla 9. Concentraciones medias de los metales pesados en agua en seca 2007.....	45
Tabla 10. Parámetros físico-químicos en la columna de agua en el 2006.....	47
Tabla 11. Parámetros físico-químicos en la columna de agua en el 2007.....	47

I. INTRODUCCIÓN

Debido a los graves problemas de contaminación de ambientes marinos en todo el mundo, se hace imprescindible la protección de los recursos naturales asociados a estos ecosistemas. Muchos de estos ecosistemas acuáticos se encuentran contaminados por producto de la actividad humana, algunos incluso, con sustancias tóxicas como los metales pesados.

La contaminación de las aguas terrestres y marinas, ha sido identificada como uno de los principales problemas ambientales al sur de México. Actualmente, se vierten residuales industriales y domésticos, sin tratar o con tratamiento deficiente, a muchas fuentes de aguas costeras territoriales.

1.1 Origen de los metales en los sistemas acuáticos.

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático:

- a) La vía atmosférica, debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales). En el sur de Quintana Roo, en lugares cercanos a la Bahía de Chetumal se cultiva la caña de azúcar y para su corte se quema cada seis meses, por lo que las cenizas de la quema llegan al cuerpo de agua en estudio.
- b) La vía terrestre, debido al proceso de filtración de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales. La ciudad de Chetumal aún no tiene relleno sanitario y sus residuos sólidos

son desechados a un tiradero municipal al aire libre y sus lixiviados posiblemente sean transportados a la propia Bahía. Así mismo, los lodos residuales del ingenio azucarero existente en la zona, son vertidos a los márgenes del río Hondo.

- c) La vía directa, a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales. Alrededor de la Bahía se desarrollan importantes actividades agrícolas, ganaderas e industriales para los países de México y Belice. En la pequeña industria están los ingenios azucareros y maderas de uso industrial, así como también, algunas fábricas procesadoras de ron y de chile.

Además, el origen de los metales en los sistemas acuáticos puede ser natural o antropogénico (Förstner U., 1989).

1.2 Origen natural

El contenido en elementos metálicos de un suelo libre de interferencias humanas, depende en primer grado de la composición de la roca madre originaria y de los procesos erosivos experimentados por los materiales que conforman el mismo (Adriano, 1986). La acción de los factores medioambientales sobre las rocas y los suelos derivados de ellas son los determinantes de las diferentes concentraciones basales de metales en los sistemas fluviales (aguas, sedimentos y biota). Una alta concentración de metales en sedimentos puede resultar en ciertos casos de su material geológico sin que haya sufrido una contaminación puntual (White y Tittlebaum, 1985; Murray, 1996; Tam; Yao, 1998). Investigadores astrofísicos han comentado que en la península de Yucatán, a consecuencia de la caída de meteoritos, que poseen metales en su composición, se han producido cenotes y los metales se han incorporado a la estructura geológica natural de los sedimentos y suelos del lugar (Yam, O., 2005).

1.3 Origen antropogénico

Se entiende por contaminación de origen antropogénico la procedente de la intervención humana en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados. Los metales de origen antropogénico introducidos en los medios acuáticos suelen estar presentes en forma particulada y son rápidamente incorporados a compuestos órgano-metálicos o algunas fases minerales. Posteriormente pasan a formar parte de la materia en suspensión (MS) que se transporta en la columna de agua y finalmente son incorporados a los sedimentos. (Pierre-Stecko and Bendell-Young, 2001).

El efecto más pernicioso de los metales pesados en los sistemas acuáticos se produce cuando estos son susceptibles de entrar en la cadena trófica. La biodisponibilidad de los metales en los organismos acuáticos depende de la concentración en la que están presentes y de la naturaleza de los componentes geoquímicos con los cuales están asociados.

La Bahía de Chetumal posee características que la hacen una zona que funciona como trampa de contaminantes, entre ellos los metales pesados. Algunas de estas características son; la cercanía de los campos de cultivo, las actividades turísticas, las zonas urbanas e industriales y los aportes de agua del río Hondo y lagunas costeras (García-Ríos, 2002).

1.4 Origen industrial

Las principales fuentes de metales pesados en los sistemas acuáticos son las aguas residuales procedentes de las industrias que utilizan los cauces fluviales como vertederos. A menudo estos vertidos no se someten a procesos de depuración o su tratamiento es inadecuado. Un grado alto de industrialización y urbanización es un fuerte riesgo de contaminación por

metales pesados, especialmente en sedimentos anaeróbicos y ricos en sulfuros que favorecen la retención y acumulación de metales (Lacerda. *et al.* 1991; Tam y Wong, 1995; Thompson y Tirmizi, 1995; Tam; Yao, 1998).

En el caso de la Bahía de Chetumal los ingenios azucareros pertenecientes a México y Belice son la principal fuente de aporte de metales como; Pb, Hg, Cd, As y Zn (Peñalosa, S.A.M., 2006) También aportan la industria de madera, algunas fábricas procesadoras de ron y chile, maquiladora de ropa, quebradoras de materiales de construcción, fábrica de PVC (Rojas, A. y Morales, B., 2002).

1.5 Origen agropecuario

Los orígenes agrícolas de metales pesados en las aguas continentales son los causados por la lixiviación de los terrenos de cultivo en los que se ha producido una acumulación previa de dichos elementos debido al uso o abuso de pesticidas, fertilizantes y desechos orgánicos utilizados como abono. Los metales presentes en los terrenos alcanzan los cursos de agua no solo directamente al ser lixiviados por la escorrentía superficial (aguas de riego y tormentas), sino también directamente al infiltrarse desde acuíferos previamente contaminados (Förstner y Wittmann, 1981; MOPU, 1982; Adriano, 1986; Gupta; Karuppiah, 1996).

La Bahía de Chetumal es receptora de los desechos agroquímicos de zonas agropecuarias cuyos lixiviados llegan al río Hondo, así como los de granjas de ganado vacuno, porcino y avícola, cuyos residuos desembocan en la Bahía, ya sea a través del río Hondo, lagunas costeras y/o el manto freático (Euán A.J.I. *et al.* 2002).

1.6 Origen doméstico

Las aguas domésticas de las ciudades son las portadoras de los metales pesados de origen doméstico. Los vertidos domésticos transportan una amplia gama de metales contenidos en las excreciones humanas, en los restos de alimentos, en las aguas de lavado, etc. (Förstner y Wittmann, 1981; Adriano, 1986; Fuge y Perkins, 1991; Al-Saleh y Al-Doush, 1998; Van Geen. *et al.* 1999).

La Bahía de Chetumal es un cuerpo de agua receptor de aguas residuales domésticas, la zona urbana de Santa Elena, Chetumal, Calderitas y sus alrededores descargan sus aguas en forma directa e indirecta a la Bahía. En la ciudad de Chetumal existen cuatro acueductos de descarga de aguas residuales y domésticas, así como 30 fuentes que vierten sus aguas sin tratar, desembocando en la Bahía (Canché, U.J.A. 2002).

1.7 Metales pesados

En los sistemas acuáticos se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a su solubilidad. La presencia en el terreno de diferentes materiales y estructuras geológicas son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, lo que permite saber, de no haber existido la actividad humana, que tipo de suelo atraviesa un cauce de agua. Algunos de estos iones tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{+2-} , se encuentran en forma mayoritaria, respecto a los demás elementos en todas las aguas continentales, mientras que otros se encuentran a niveles trazas, como es el caso de los metales pesados. Algunos de ellos son necesarios para el adecuado desarrollo de los microorganismos, plantas y animales (metales esenciales) (Duffus, 1984).

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos se debe a su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos. Los efectos tóxicos de los metales pesados no se detectan fácilmente a corto plazo, aunque si puede haber una incidencia muy importante a medio y largo plazo. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de estos a sus depredadores. La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos; un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental.

El término elemento traza se refiere a los elementos que se encuentran en concentraciones muy bajas en los sistemas. Incluye tanto los elementos que son esenciales para los organismos como, Cu, Fe, Mn, Zn y Co, así como a los que no se le conoce alguna función biológica asociada y son altamente tóxicos, tales como Cd, Hg, Pb y Ag (Cervantes. *et al.* 1999). Los metales traza pueden dividirse en “pesados” (con densidades superiores a 5 g.cm^{-3}) y “ligeros” (con densidades inferiores a 5 g.cm^{-3}).

Todos los metales pesados se encuentran presentes en los medios acuáticos, aunque sus concentraciones (en ausencia de contaminación) son generalmente muy bajas. Los metales pesados se encuentran en estas aguas como coloides, partículas minerales (sólidos en suspensión), o fases disueltas (cationes o iones complejos). Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, mientras que las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales. Las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos. Adicionalmente, los compuestos orgánicos pueden constituir fases con gran capacidad de captura de cationes metálicos, que en ocasiones dan

lugar a compuestos extremadamente tóxicos (p. ej., metilmercurio: CH₃Hg) (Martínez, G. y Señor, W., 2001).

1.8 Asociación de los metales pesados con los sedimentos

Los sedimentos pueden definirse como mezclas complejas de fases sólidas que pueden incluir bacterias, materia orgánica, minerales arcillosos, óxidos metálicos, carbonatos, sulfuros y una numerosa cantidad de minerales; los contaminantes pueden estar asociados con varias de estas fases. Los sedimentos son considerados como destino final de diferentes sustancias introducidas al medio, natural o antrópicamente, acumulándolas en concentraciones superiores a las de aguas y organismos, lo que facilita su análisis químico.

Para estimar la removilización de los metales pesados desde los sedimentos bajo pequeños cambios en las condiciones ambientales es de gran utilidad determinar las especies químicas en que se encuentran, así como el tipo de sustrato al que se hallan asociados los cationes metálicos en los sedimentos (Rosental. *et al.* 1986; Usero. *et al.* 1997). La extracción secuencial puede dar información sobre el comportamiento de los metales pesados en los sistemas acuáticos, su movilidad y poder lograr así, una mejor previsión en la manipulación. La técnica de extracción química secuencial para los estudios de especiación se aplica extensamente en estudios medioambientales, aunque su capacidad de separar metales pesados o definir fracciones geoquímicamente no es perfecto, pero es útil para entender el comportamiento químico y la biodisponibilidad de metales en los sedimentos (Usero. *et al.* 1997; Mester, 1998; Martin, 1998; Userno, 1998; García-Rico, L. *et al.* 2004; Ahumada, R. *et al.* 2004; Carro, B. *et al.* 2005).

La estimación de la removilización de metales bajo condiciones ambientales y la asimilación potencial por los organismos son los principales objetivos para la diferenciación de especies en los metales traza enlazada a los sedimentos. Por otra parte, la biota puede interactuar a través de un gran número de vías con el medio ambiente que le rodea, modificando el pseudo-equilibrio entre las especies químicas en las fases líquida y sólida. Por otro lado, esta variabilidad posiblemente también es resultado de las propiedades de los metales y de la competición entre la adsorción de sedimento y la capacidad de complejación (Campbell y Tessier, 1987; Vaithyanathan. *et al.* 1993; Chen. *et al.* 1996).

Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier. *et al.* (1979), y ésta ha servido de base para el desarrollo de otros esquemas posteriores de especiación como los métodos de Förstner, Salomons y Förstner, Meguellati y BCR (Quevauviller. *et al.* 1993). Entre los diversos procedimientos existentes, los métodos de extracciones selectivas son los que aportan una información más significativa en la determinación de las principales fases acumulativas de metales pesados en los sedimentos. A través de una serie de extracciones químicas sucesivas, se consigue remover los constituyentes más importantes de los sedimentos: carbonatos, óxidos de hierro-manganeso, materia orgánica y metales asociados a los minerales del sedimento (Legret, 1993; López-Sánchez, 1993; Usero. *et al.* 1997).

Diversos factores influyen en las incertidumbres de los procedimientos de extracción secuencial. Según (Zhang, 1995), las causas están relacionadas con la insuficiente selectividad de los reactivos utilizados en las extracciones, las imperfecciones en el pretratamiento de las muestras y la readsorción en la fase sólida después de los ataques químicos. Estos factores han hecho necesario un control estricto de las condiciones experimentales utilizadas.

Correspondiendo a la necesidad de armonizar los esquemas de extracción secuencial, el BCR estableció diferentes proyectos con laboratorios europeos. Tanto (Ure, 1993) como (Quevauviller, 1993) propusieron un esquema que incluía tres etapas para realizar la extracción secuencial de los sedimentos. El primer material certificado para sedimentos fue preparado según el procedimiento establecido por Quevauviller, (1997). Este procedimiento es aceptado en la actualidad por la Unión Europea.

El procedimiento europeo de extracciones secuenciales se ha aplicado ampliamente a diferentes tipos de sedimentos (Davidson, 1994; Sahuquillo, 1995; Belazi, 1995; Marín, 1997; Mester, 1998; Martín, 1998; Userno, 1998), a suelos contaminados (Raksasataya, 1996; Maiz, 1997; Ho, 1997) y también a lodos (Pérez, 1996; Lavilla, 1999).

A pesar del paso de avance que representan estas investigaciones en la estandarización del procedimiento de extracción, en las determinaciones se evidenció la necesidad de seguir el mismo de manera rigurosa, pues cualquier mínimo cambio en su aplicación conlleva a grandes problemas en la reproducibilidad. Numerosos trabajos se han realizado para mejorar la efectividad del procedimiento de extracción propuesto. Por ejemplo, (Sahuquillo, 1999) encontró que era mejor ajustar el valor del pH de los extrayentes en el paso II con cantidades fijas de ácidos, para aumentar la reproducibilidad y con ello evitar el cambio en las fases de extracción para algunos elementos. En este mismo trabajo, los autores proponen aumentar la concentración de cloruro de hidroxilamina, con el objetivo de incrementar la extracción de Fe y Mn en el segundo paso de extracción.

Estos estudios dieron lugar al surgimiento de un procedimiento de extracción modificado (Rauret, 1999), a través del cual se produce un cambio en la distribución del contenido de

algunos metales en las fracciones dos y tres. También se verificaron variaciones en los contenidos en la fase residual.

(Mossop, 2003) evaluó las modificaciones realizadas al procedimiento original de extracciones, concluyendo que el parámetro que más influye en los cambios de distribución de los metales en las diferentes fases es el valor de pH al que se realizan los experimentos. Asimismo obtuvo una influencia significativa para un valor de pH superior a 1.5.

Este procedimiento modificado, al parecer, ha salvado algunos de los inconvenientes del procedimiento original, aunque no ha sido tan estudiado y aplicado a muestras de diverso tipo como el procedimiento original.

La mayoría de los esquemas de extracción secuencial se basan en la separación y determinación del elemento que existe en un material. Las fases que pueden encontrarse son:

- Cationes intercambiables o asociados a carbonatos. Estos pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales.
- Metales asociados a óxidos de Fe y Mn. Los metales presentes en esta fase pasarán al agua en aquellas zonas donde el sedimento se encuentre bajo condiciones reductoras.
- Metales unidos a materia orgánica y sulfuros. Estos metales representan la fracción que se liberaría al pasar a condiciones oxidantes. Un caso típico es la deposición de los sedimentos anóxicos sobre superficies en contacto con la atmósfera.
- Fase residual o litogénica. Son los metales ligados a los minerales, formando parte de sus estructuras cristalinas. La liberación de metales de esta fase, en un período razonable de tiempo es ciertamente improbable.

La transformación y transporte físico están fuertemente influenciados por las condiciones específicas del sitio y prácticas de manejo, el clima y las condiciones estacionales de lluvias (García-Rizo. *et al.* 2002).

En el estado de Quintana Roo, se reconoce la necesidad de la protección del medio ambiente, en especial de los ecosistemas acuáticos. Para ello existe un marco normativo, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Medio Ambiente (LGEEPA, 2008). Esta discute y regula el uso de sustancias nocivas peligrosas que se han generalizado y van en constante aumento, ya no sólo en la industria, sino también en los diversos sectores sociales, lo cual se ha traducido en riesgos sanitarios y ambientales importantes (INE- SEMARNAT, 2000).

Gran preocupación ha despertado la contaminación de las aguas por metales pesados. Estas sustancias, además de su alta toxicidad, no se degradan en el medio ambiente, donde pueden experimentar transformaciones químicas y biológicas que aumentan el peligro potencial que representan para los organismos vivos, e incluso, para el hombre. Son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos pasando a la cadena trófica.

El problema que aborda el presente trabajo se centra en el estudio de la especiación química de los metales pesados de la Bahía de Chetumal, analizando para ello muestras de sedimentos y agua. El método de determinación utilizado será la Espectrometría de Absorción Atómica con llama y generación de hidruros.

En la zona costera existen aproximadamente 30 fuentes que vierten sus aguas sin tratar a la Bahía, el río Hondo también desemboca en este cuerpo de agua y arrastra residuos agroquímicos e industriales, procedentes del ingenio azucarero que se encuentran en la zona.

El tema abordado en esta tesis es de gran actualidad pues la conservación y preservación del medio ambiente y especialmente de los recursos costeros, se ha convertido en un aspecto de importancia principal tanto en la agenda del gobierno mexicano (Acuerdo binacional México-Belice) como de organismos internacionales como el PNUMA, la OPS-OMS, los acuerdos de las Cumbres de la Tierra entre otros (<http://www.cepis.ops-oms.org>, [www.sre.org/acuerdos internacionales](http://www.sre.org/acuerdos-internacionales)).

El caso particular de la Bahía de Chetumal, por sus características, y en particular por la amplia variedad de especies marinas que alberga, entre las que destacan el manatí antillano (*Trichechus manatus manatus*) (NOM-059-ECOL/1994), ha sido declarada desde 1996 como Área Natural Protegida, con la categoría de zona sujeta a conservación ecológica –Santuario del manatí” Sin embargo, hasta fecha actual esto no ha sido suficiente para el mantenimiento de la salud de la Bahía y mucho menos para poder contar con una propuesta a su saneamiento ambiental. Es evidente que el desarrollo poblacional, turístico e industrial, está ocasionando daños a las diferentes especies marinas y también a la población que utiliza esta Bahía como balneario. Es importante mencionar que en 1996 se encontraron más de 20,000 bagres (*Ariopsis assimilis*) muertos, debido a una contaminación de fuentes no localizadas, por plaguicidas organoclorados (Ortiz. *et al.* 1997).

Para poder llevar un buen manejo de los recursos en la Bahía de Chetumal es de suma importancia conocer el estado actual de este ecosistema, así como de los posibles contaminantes, nocivos para la biodiversidad y la salud humana.

JUSTIFICACIÓN

La selección de los metales a determinar en sedimentos y agua se basó en el análisis previo de la situación de la Bahía, las principales fuentes de contaminación que a ella vierten sus residuos y la importancia ambiental de varios de estos metales debido a su elevada toxicidad.

El problema es relevante debido a la atención de la salud humana, ya que la contaminación por descarga de aguas negras se encuentra en la parte limítrofe de la ciudad con la bahía y dentro de esta área acuífera, se encuentran proyectos como el de la construcción de cinco balnearios de importancia para el ecoturismo en la ciudad y del propio estado, también este cuerpo de agua es utilizado para recreación social y para practicar la pesca local, de modo que no solo recibe descargas de desechos tóxicos de nuestra ciudad periférica a la bahía, sino que también al sureste de Quintana Roo tenemos la ciudad de Corozal del país de Belice, que está a solo 8 km de distancia entre ciudad Chetumal y ciudad Corozal, y que igualmente tiene el problema con el tratamiento de sus aguas residuales y con el uso de drenaje o fosas sépticas, por lo que se considera como foco de contaminación para la bahía.

ANTECEDENTES

El Colegio de la Frontera sur ha realizado desde 1993 diversos estudios enfocados al estudio de los niveles y distribución de plaguicidas organoclorados en sedimentos de la Bahía de Chetumal y río hondo, encontrándose diferentes plaguicidas (HCH's, Heptacloros, Drines, DDT's, Endosulfanes, etc.) en los sedimentos de la bahía en los periodos de 1993-1995 (Álvarez. L.M.T., 2002).

El primer caso de mortandad masiva de bagres en la Bahía de Chetumal, fue registrado por las autoridades y medios de comunicación a partir del 11 de Junio de 1996. Por ello la PROFEPA solicitó la colaboración del CETMAR, CNA. Ecología del municipio Othón P. Blanco. ECOSUR, SAGAR, SEDEMAR, SEMARNAP, SESA Y SIMAP con la participación de estas dependencias se estableció el Comité Técnico Científico para el estudio de la mortandad de bagres en la Bahía de Chetumal (Navarro, 1996).

En el 2001 se realizó un estudio de especiación de metales pesados en sedimentos de la bahía de Chetumal, Quintana Roo y la acumulación en el músculo de bagres (*Ariopsis assimilis*), como resultado, el Zn y el V fueron los metales más biodisponibles en las dos épocas del año y el Fe menos biodisponible tanto en sedimentos como en los organismos. También las relaciones mineralógicas entre el Fe, Zn, Pb, Cu, Cd, Ni y V sugirieron los aportes de estos metales de diferentes fuentes adicionales (García-Ríos, 2001).

Se realizó un estudio de los niveles de concentración de metales pesados en hueso y sangre de manatíes (*Trichechus manatus manatus*) de la Bahía de Chetumal y río Hondo y se hallaron 14 metales en huesos de manatíes de la Bahía y un ejemplar de la Isla Holbox; las

concentraciones de Ni, Cu, Cd, Pb y Hg fueron superiores a las reportadas en otros mamíferos marinos (Rojas. *et al.* 2002).

En el 2006 se Estudio de la contaminación por Hg, Pb, Cd y Zn en la Bahía de Chetumal, Quintana Roo, México. La contaminación por metales pesados en la bahía de Chetumal se estudió cuantificando las concentraciones de Hg, Pb, Cd y Zn en tejido de mejillones (*Mytilopsis sallei*) en sedimentos marinos. (González, B.J.L. *et al.* 2006).

En el 2008 se estudió la contaminación de la bahía de Chetumal por metales pesados, materia orgánica, y nutrientes producidos por las descargas de aguas residuales municipales. Se determinaron las concentraciones de los metales pesados (Cd, Pb, Hg y As) en sedimentos superficiales. (González, B.J.L. *et al.* 2008).

OBJETIVO GENERAL:

Determinar las concentraciones de los metales pesados Hg, Pb, Cd y Zn en las diferentes fases mineralógicas por el método de extracción secuencial del sedimento y los parámetros fisicoquímicos de la columna de agua.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Analizar los niveles de concentración de los metales seleccionados Hg, Pb, Cd y Zn, por Espectroscopia de Absorción Atómica y Generador de Hidruros en:
 - a) Fase I; Cationes intercambiables o asociados a carbonatos.
 - b) Fase II; Metales asociados a óxidos de Fe y Mn.
 - c) Fase III; Metales unidos a materia orgánica y sulfuros.
 - d) Fase IV; residual o litogénica.
2. Determinar los parámetros fisicoquímicos (pH, OD, temperatura, conductividad y salinidad) en la columna de agua cercana al sedimento.
3. Correlacionar los metales pesados estudiados en sedimento con los parámetros fisicoquímicos de la columna de agua.

II. METODOLOGÍA

2.1 Equipos

- Espectrómetro de Absorción Atómica, de doble rayo Varian, modelo SpectrAA 220, con llama aire/acetileno y oxido nitroso/acetileno y generador de hidruros VGA 77.
- Balanza analítica Sartorius BL 120 S (0.1 mg).
- Liofilizadora Armfield FT33, a una temperatura de -40°C y una presión de 3×10^{-2} mbar. Cámara de trabajo cilíndrica de 300 mm de diámetro y 370mm de profundidad con tapa de material acrílico transparente y tres bandejas.
- Tamices de nylon de $63 \mu\text{m}$ y un rotor de tamizaje Fisherbrand.
- Zaranda y termostato Sartorius.
- Centrífuga Solvat.
- Tubos de centrífuga de polipropileno, de fondo redondo, con tapa y capacidad de 70 mL.
- Manta de calentamiento PYRO MULTI-MAGNESTI con regulación de temperatura y se utilizó fibra de vidrio para uniformar la temperatura en todo el recipiente.
- Draga Ekman con mensajero de acero inoxidable de 100 pies de línea, con capacidad para 2 kg de sólidos.
- Conductímetro portátil HANNA modelo HI9635 en $\mu\text{S}/\text{cm}$ y con ajuste de temperatura, calibrado con cloruro de potasio (KCl) al 0.01M.
- Oxímetro portátil HANNA modelo HI3142, previamente calibrado antes de cada muestreo.
- pH-metro portátil modelo HANNA HI 9025C de lectura digital a la centésima, con un electrodo combinado de vidrio-calomelano.
- Pipetas automáticas de 50, 100, 200 y 1000 μl . Marca Oxford

2.2 Reactivos

Los reactivos utilizados para el tratamiento de las muestras fueron de grado analítico (grado HPLC):

- Ácido nítrico J.T. Baker, al 69 – 70 % y d = 1.42 Kg/L.
- Ácido Clorhídrico JT. Baker, 36.5 – 38 %.
- Ácido sulfúrico JT. Baker, 98% pureza.
- Clorhidrato de Hidroxilamina, J. T. Baker.
- Acetato de amonio, J.T. Baker.
- Ácido acético glacial, J.T. Baker, 99.8%.
- Agua Tridestilada, Lote-Y24CO3. J.T. Baker.
- Agua bidestilada para lavado de los utensilios.
- Peróxido de Hidrógeno 8.8 M, J. T. Baker, (Ultrapure).
- Cloruro Estannoso (cloruro de estaño II), J.T. Baker.
- Borohidruro de Sodio, J.T. Baker.
- Patrones (estándares) 1000 ± 0.1 ppm de cada elemento metálico. Marca Varian.

2.3 Zona de estudio

La Bahía de Chetumal está situada en el extremo sur del estado de Quintana Roo al sureste de la Península de Yucatán. Es una zona fronteriza que comparten México y Belice. Está situada frente a la ciudad de Chetumal y tiene conexión con el río Hondo, el cual sirve como límite fronterizo con Belice y comunica con el mar Caribe, pasando a través de varios Cayos. Está limitada por los paralelos $18^{\circ} 21''$ y $18^{\circ} 52''$ N y los meridianos $87^{\circ} 54''$ y $88^{\circ} 23''$ de longitud Oeste (Fig. 1).

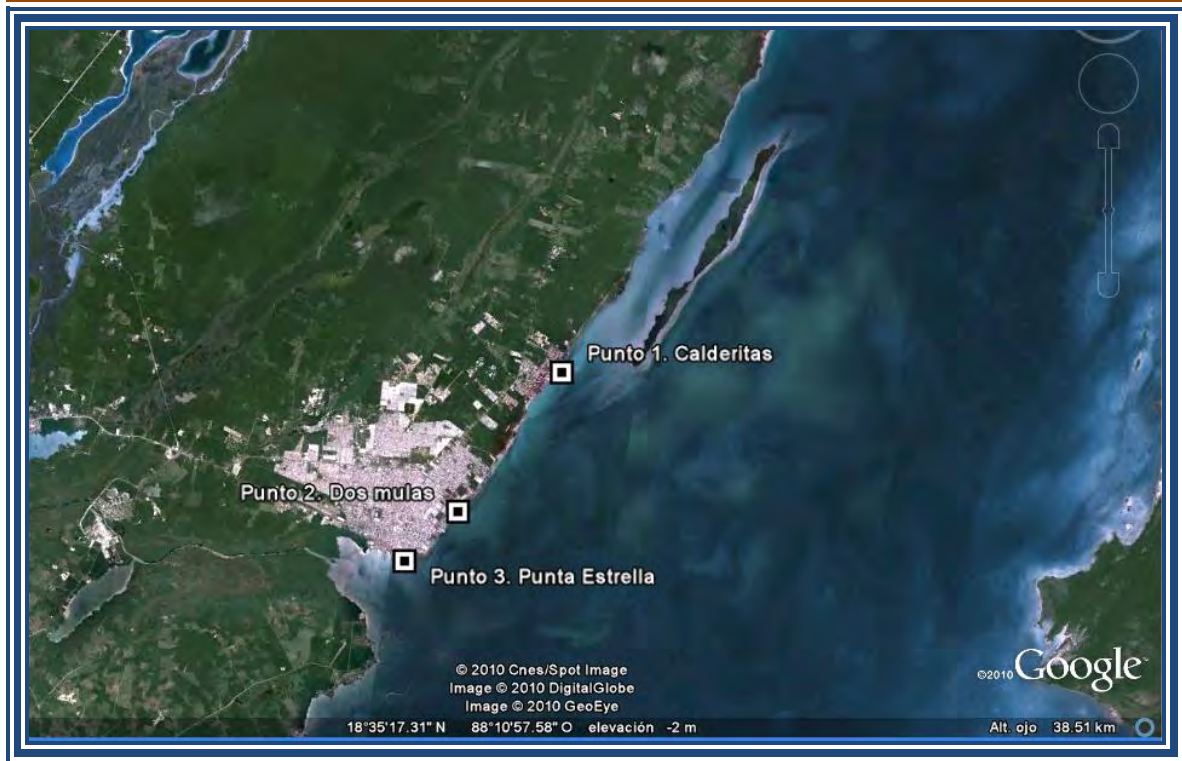


Figura 1. Zona de muestreo.

2.4 Diseño de muestreo

Se estableció el diseño de muestreo a lo largo del litoral de la zona antropica de la Bahía de Chetumal. El muestreo se realizó con una lancha con motor fuera de borda, con la cual se colectaron muestras de sedimento y agua.

Los puntos de muestreo se seleccionaron de acuerdo a los antecedentes que nos proporcionaron información de los índices de contaminación en el litoral de la Bahía. Se efectuaron dos muestreos temporales seca y lluvia, en 3 puntos ubicados en la zona urbana de la Bahía de Chetumal; 1.- Balneario Calderitas, 2.- Balneario Dos Mulas y 3.- Balneario Punta Estrella (Fig. 1).

Las muestras de sedimentos fueron muestreadas a la superficie de 15 cm de diámetro y 15 cm de profundidad, posteriormente se secaron, liofilizaron y tamizaron empleándose la fracción de 63 μm para su posterior digestión (ISO-11466, 1994) y análisis.

Para el análisis de los metales, se empleó el descrito por la norma (ISO-11047, 1998). Las determinaciones se realizaron con Espectrometría de Absorción Atómica Spectra 220 con flama y un generador de Hidruros modelo VGA para determinar Hg (vapor frío) y un Horno de Grafito de la marca PerKin Elmer.

Los sedimentos y aguas, se recolectaron en frascos de polipropileno, previamente lavados con ácido nítrico diluido al 10%, siguiendo el criterio propuesto por Word y Mearns (Word y Mearns, 1979). Los frascos fueron etiquetados y conservados a 4° C.

2.4.1 Muestreo de Sedimentos marinos

Se tomaron tres muestras repetidas de sedimento por estación en la línea de costa. La metodología para el diseño de muestreo se tomó de (Carbajal, V.W., 1999). Los sedimentos se procesaron de acuerdo a la Norma (ISO-11466, 1994). Esta fracción incluye arcillas ($<2\mu\text{m}$) y limos (2-63 μm).

2.4.2 Fases mineralógicas del sedimento.

Se separaron los:

- *Metales en formas intercambiables*: Estos pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales.

- *Metales ligados a carbonatos*: Se considera que los metales unidos a esta fase se liberaran al descender el pH de los sedimentos, al disolverse los metales precipitados en forma de carbonatos.
- *Metal asociado a óxidos de hierro y manganeso*: Los metales presentes en esta fase pasaran al agua en aquellas zonas donde el sedimento se encuentre bajo condiciones reductoras. Estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anoxicas (valores bajos de potencial redox)
- *Metal ligado a la materia orgánica*: Estos metales representan la fracción que se liberaría al pasar a condiciones oxidantes. Un caso típico es la deposición de los sedimentos anoxicos sobre superficies en contacto con la atmosfera.
- *Fase residual o litogénica*: Son los metales ligados a los minerales, formando parte de sus estructuras cristalinas. La liberación de metales de esta fase, en un periodo razonable de tiempo es ciertamente improbable.

Después de revisar los diversos sistemas de especiación y las distintas fases existentes de metales pesados en sedimentos, se ha observado que todas las extracciones secuenciales tienen prácticamente el mismo procedimiento. La utilización de diversos extractantes y su forma de aplicación, hizo que la *Community Bureau of Reference (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas* en 1992 realizara un estudio para la armonización de las diferentes técnicas empleadas bajo el nombre “*Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos*” (Ure. et al. 1993). En este trabajo se ha optado por utilizar el método BCR. Este método de extracción química sucesiva comprende cuatro fracciones de extracción: Metal en forma de iones intercambiables y carbonatos (f-1), metal asociado a los óxidos de Hierro y Manganeso (f-2), metal ligado a la materia orgánica (f-3) y la fase residual o litogénica (f-4).

2.4.3 Primera etapa

Se mezcló en un recipiente de polietileno un gramo de sedimento y 40ml de disolución de ácido acético 0.11M y se colocó en un baño agitador horizontal durante 16 horas a temperatura ambiente.

Transcurrido este periodo, el contenido se pasó del recipiente de polietileno con sumo cuidado, para no perder parte de la mezcla, a un tubo de centrifuga. Este se centrifugó a 3000 r.p.m. durante 40 minutos. A continuación se extrajo el líquido sobrante con una pipeta de 5ml y se depositó en un tubo de polietileno y se guardó en nevera a 4°C hasta su análisis.

Se lavó el residuo con 20 ml de agua Milli-Q, centrifugando durante 15 minutos. El agua de lavado se desechó teniendo cuidado de no perder parte del residuo sólido. A continuación se agitó el residuo centrifugado en un baño de ultrasonidos y se pasó el residuo de nuevo al recipiente de polietileno.

2.4.4 Segunda etapa

Al residuo de la primera etapa se le añadió 40 ml de disolución de clorhidrato de hidroxilamina 0.1M acidificada con ácido nítrico hasta pH=2 y se agitó la mezcla durante 16 horas a temperatura ambiente.

Se operó de forma similar que en la primera etapa separando el extracto del residuo centrifugado. Se extrajo el líquido sobrante en un tubo de polietileno y se guardó en nevera a 4°C hasta su análisis.

Se lavó y se pasó el residuo del tubo de centrifuga al recipiente de polietileno como se indicó en el primer caso.

2.4.5 Tercera etapa

Al residuo de la segunda etapa se le agregó 10 ml de peróxido de hidrogeno 8.8M. Se tapó el recipiente y se digirió a temperatura ambiente por 1 hora, agitando manualmente de forma ocasional para que se produzca un buen ataque.

Se continuó con la digestión durante una hora más en el baño agitador a 85°C y luego se aumentó la temperatura del baño hasta 99-99.8°C para reducir el volumen a pocos mililitros.

Se añadieron otros 10 ml de peróxido de hidrogeno 8.8M, se tapó de nuevo el recipiente y se calentó el baño agitador a 85°C durante una hora. Al cabo de este tiempo se destapó el recipiente y se aumentó la temperatura del baño para que la muestra se evapore hasta la sequedad.

A continuación se le agregó al residuo 50 ml de acetato de amonio 1M y se sometió inmediatamente la mezcla al baño agitador durante 16 horas a temperatura ambiente.

Operando de forma similar como hizo en las etapas anteriores, se separó el extracto de residuo centrifugado en un tubo de polietileno y se guardó en nevera a 4°C hasta su análisis.

2.4.6 Cuarta etapa

Finalmente se pasó el residuo de la tercera etapa a un recipiente de Pyrex teniendo cuidado de no perder parte de la muestra, al mismo tiempo que se le añadieron 5 ml de ácido clorhídrico y 15 ml de ácido nítrico y se colocó inmediatamente en un baño de arena a 150°C durante 3 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se centrifugó y se separó el líquido sobrante en un tubo de polietileno y se guardó en una nevera a 4°C hasta su análisis.

2.4.7 Análisis de metales pesados

En el análisis de las muestras digeridas de sedimentos marinos, se analizaron 4 metales; Hg, Pb, Cd y Zn, se seleccionaron de acuerdo a su importancia ambiental y a los antecedentes descritos en la Introducción, acerca del origen de la contaminación.

Como es conocido, el Cu, Zn y Cd son indicadores de contaminación urbana, mientras que el As, Hg, Pb, etc., pueden estar asociados al empleo de agroquímicos o a desechos industriales (Cervantes, C., 1999).

Se empleó la curva de calibración como método de evaluación, empleando el Software del instrumento para la calibración y utilizando tres puntos para la construcción de la curva. Los patrones se prepararon en la misma matriz ácida que las muestras para evitar interferencias.

Los parámetros instrumentales empleados en las determinaciones se muestran en la Tabla. 1

Tabla 1, Parámetros instrumentales para la determinación de los metales pesados por EAA.

	Cd (A/A)	Zn (A/A)	Pb (A/A)	Hg (A/A)
Longitud de Onda (nm)	228.8	213.9	217	253.7
Flujo de aire (L/min.)	3.5	10	3.5	10
Flujo de combustible (L/min.)	4.5	2	1.5	2
Corrección de fondo D ₂	SI	SI	SI	SI
Intensidad de corriente (mA)	4	5	10	4
Slit (mm)	0.5	1	1	0.5
Altura quemador (mm)	13.5	13.5	13.5	13.5

A/A = aire / acetileno

2.5 MUESTREO DE AGUA

Las muestras se tomaron de la columna de agua, al momento de hacer el muestreo de sedimentos, se envasaron en frascos de polipropileno previamente lavados con HNO₃ al 10% (Word y Mearns 1979) y se analizaron *In situ*.

2.5.1 Muestreo de Agua

Al hacer el muestreo se debe evitar remover el fondo o agitar el agua. Las muestras se trasladaron al laboratorio en neveras a 4° C con el objeto de evitar cualquier alteración química de las mismas en el transcurso del muestreo.

Se determinaron *in situ* varios parámetros fisicoquímicos como Temperatura, Conductividad, Oxígeno disuelto, pH y Salinidad, empleando el equipamiento indicado en el equipo empleado, según corresponda.

Las muestras de agua se filtraron a través de un filtro de acetato celulosa de 0.44 μm . Tras la filtración se acidificó a un $\text{pH} < 2$ con ácido nítrico con objeto de evitar el intercambio iónico y la precipitación de los hidróxidos (Taylor, H.E., 1989; APHA. *et al.* 1992) y finalmente se conservaron en refrigeración a 4° C hasta su análisis.

2.6 PARÁMETROS FISICOQUIMICOS

2.6.1 Temperatura

La temperatura de las aguas es un parámetro importante, cualquier cambio puede acelerar las reacciones químicas, reducir la solubilidad de los gases, intensificar el olor y sabor del agua. También, la temperatura del agua está en función de la época del año, el caudal, la situación de la zona de muestreo, la hora del día de su determinación, la profundidad del medio y la calidad del agua. La temperatura fluctúa entre 25-32 °C \pm 3 (NMX-AA-007).

2.6.2 Conductividad eléctrica

La conductividad del agua brinda una estimación acerca de la concentración aproximada de las sales minerales presentes. La resistencia eléctrica de las soluciones disminuye cuando aumenta el contenido de sales solubles, y por lo tanto la conductancia aumenta, la conductividad tiene dependencia de la temperatura (Prichet, W.L., 1987), (ISO-11265. 1994). La conductividad en aguas naturales depende principalmente del tipo de terreno que atraviesa. Así, en terrenos fundamentalmente calizos suele ser superior a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que en terrenos graníticos generalmente es menor de 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tebbutt, 1999). No obstante, los afluentes procedentes de industrias y áreas urbanas incrementan notablemente este parámetro.

2.6.3 Oxígeno Disuelto

Este parámetro es muy importante en el control de la calidad del agua, las aguas superficiales limpias normalmente están saturadas de oxígeno disuelto (OD), pero la demanda de oxígeno de los desechos orgánicos puede consumirlo rápidamente. El OD en el agua es uno de los parámetros de mayor importancia en la evaluación de la contaminación, ya que estos niveles dependen de las actividades físicas, químicas y bioquímicas en su curso de agua. El OD está en función de la temperatura, la presión, la composición físico-química, la salinidad, la materia orgánica y caudal (Martínez, 1998; Marín, 1996). Las aguas superficiales no contaminadas suelen estar bien oxigenadas, e incluso sobre saturadas con niveles de oxígeno disuelto superiores a 8 mg/L (NMX-AA-012-SCFI, 2001), factor necesario para que exista vida acuática en las aguas superficiales (Tebbutt, 1999).

2.6.4 pH

El pH es un parámetro muy importante en la biodisposición de los metales, debido a que, como ya se ha señalado, cualquier cambio puede provocar modificaciones en la liberación o quelación de los metales. En aguas estuarinas el intervalo es de 6.5 a 7.5 unidades de pH (NMX-AA-008- Determinación de pH, 1980); para el caso de los estuarios se observa en general, en la cabecera del estuario, un pH ácido y en la boca marina, un pH alcalino (Martínez, 1998).

2.6.5 Salinidad

Este término se define como la concentración total de los iones disueltos por kilogramo de agua, sin ser específico para cloruro de sodio. Existe una preponderancia distintiva entre los cationes como el sodio, potasio, calcio y magnesio, y los aniones como los cloruros, sulfatos y carbonatos, entre otros, para aguas de diferente origen (Martínez, 1998). Hunt, propone valores de salinidad para diferentes tipos de agua; el área de estudio, pertenece al de aguas estuarinas y lagunares y el rango de salinidad está 300-29,999 mg/L (Hunt, C.B. 1997).

2.7 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.

2.7.1 Análisis de Componentes Principales

El análisis de componentes principales (ACP) es una técnica multivariante diseñada en 1901 por Karl Pearson con la finalidad de encontrar líneas y planos que mejor se ajusten a una nube de puntos en el espacio. La técnica de Pearson ha sido modificada a través de los años (Cela, 1994) empleándose actualmente en muchos tipos de problemas multidimensionales (Quintana, 1994; Carlosena, 1999; Cal, 2001).

La idea básica del ACP es encontrar un pequeño número de combinaciones lineales no correlacionadas a partir de las n variables originales, tales que expliquen el mayor por ciento de la variabilidad total de los datos originales. Es decir, pasar el conjunto de variables primitivas a un nuevo espacio, trasladando la máxima información original contenida en el espacio multidimensional analizado, a un espacio de dimensionalidad reducida, como por ejemplo tri o bidimensional (Massart D.L., 1998)

Para el ACP, se empleó el programa XLSTAT-Pro versión 7.5.3, que permite reducir las **M** variables consideradas (4 metales pesados) de un conjunto de **N** observaciones (9 puntos de muestreo), a un número inferior de nuevas variables, las cuales soportan la mayor parte de la varianza. A estas nuevas variables se les denomina Componentes Principales y de ellas se extrae la mayor parte de la información contenida en las **N** observaciones. (Polo, 2000).

La precisión se evaluó a través de la desviación estándar. Los resultados obtenidos se procesaron con el programa XLSTAT-Pro (Statistical Data Treatment) versión 7.5.3 (2010 Addinsoft), USA., para establecer correlaciones lineales, y se realizó el análisis de componentes principales (ACP).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de correlación

Para proceder a la utilización del análisis estadístico multivariado, en el tratamiento de los contenidos de los metales en los sedimentos, primeramente se realizaron los análisis de correlación lineal de Pearson, para establecer los grupos de asociación existentes entre las variables analizadas.

Los resultados se presentan en las Tablas 2 y 3. Las Tablas 2 y 3 corresponden a los sedimentos en temporada de seca y lluvia del 2006, y las Tablas 4 y 5 corresponden a los sedimentos en temporada de seca y lluvia del 2007.

Tablas 2 y 3, Matriz de correlación de sedimentos y componentes mayoritarios en temporada seca y lluvia 2006.

	Cu	Cd	Cr	Zn	Pb	Hg	As	Na	Mg	Ca	MO	CaCO ₃
Cu	1.00											
Cd	0.93	1.00										
Cr	0.85	0.90	1.00									
Zn	0.67	0.79	0.88	1.00								
Pb	0.61	0.72	0.85	0.98	1.00							
Hg	0.69	0.81	0.93	0.96	0.94	1.00						
As	0.83	0.85	0.94	0.92	0.90	0.94	1.00					
Na	0.10	-0.01	-0.15	-0.39	-0.48	-0.34	-0.16	1.00				
Mg	-0.63	-0.77	-0.76	-0.84	-0.78	-0.85	-0.86	-0.01	1.00			
Ca	-0.44	-0.57	-0.76	-0.86	-0.89	-0.87	-0.74	0.65	0.53	1.00		
MO	0.75	0.74	0.92	0.79	0.74	0.82	0.85	0.01	-0.65	-0.71	1.00	
CaCO ₃	0.86	0.93	0.69	0.63	0.53	0.63	0.69	0.14	-0.71	-0.36	0.56	1.00

En negrita, valores significativos al umbral $\alpha=0.050$ (prueba bilateral)

Determinación de los Metales Pesados Hg, Pb, Cd y Zn en los sedimento de tres Balnearios de la Bahía de Chetumal, por el método de Extracción Secuencial.

	Cu	Cd	Cr	Zn	Pb	Hg	As	Na	Mg	Ca	MO	CaCO₃
Cu	1.00											
Cd	0.66	1.00										
Cr	0.78	0.68	1.00									
Zn	0.62	0.91	0.77	1.00								
Pb	0.65	0.96	0.73	0.97	1.00							
Hg	0.70	0.87	0.89	0.85	0.85	1.00						
As	0.60	0.89	0.77	1.00	0.96	0.85	1.00					
Na	-0.10	0.41	-0.27	0.07	0.19	0.16	0.04	1.00				
Mg	-0.35	-0.69	-0.68	-0.77	-0.80	-0.75	-0.81	0.02	1.00			
Ca	-0.28	-0.25	-0.53	-0.62	-0.43	-0.40	-0.63	0.56	0.48	1.00		
MO	0.68	0.81	0.84	0.79	0.82	0.87	0.76	0.07	-0.66	-0.35	1.00	
CaCO₃	0.75	0.79	0.61	0.67	0.71	0.69	0.63	0.30	-0.27	-0.08	0.64	1.00

En las Tablas 2 y 3, se aprecia que las mejores correlaciones de los metales con la materia orgánica se observaron para Cr, Hg, As y Pb ($r = 0.92, 0.82, 0.85, 0.82$). Otras asociaciones de interés entre los metales correspondieron a Hg con Cd, Cr, Zn y Pb en ambas temporadas, y Cd-Cu, Cr-Cd y Pb-Zn, principalmente en temporada de seca.

Tablas 4 y 5, Matriz de correlación de sedimentos y componentes mayoritarios en temporada seca y lluvia 2007.

	Cu	Cd	Cr	Zn	Pb	Hg	As	Na	Mg	Ca	MO	CaCO₃
Cu	1.00											
Cd	0.80	1.00										
Cr	0.85	0.88	1.00									
Zn	0.80	0.82	0.78	1.00								
Pb	0.86	0.95	0.92	0.91	1.00							
Hg	0.89	0.79	0.87	0.89	0.93	1.00						
As	0.28	0.17	0.04	0.11	0.05	0.03	1.00					
Na	-0.57	-0.75	-0.66	-0.44	-0.63	-0.40	-0.06	1.00				
Mg	0.11	-0.22	0.04	0.27	0.05	0.34	-0.07	0.59	1.00			
Ca	0.12	-0.21	-0.14	0.13	-0.11	0.01	-0.21	0.01	0.37	1.00		
MO	0.67	0.73	0.52	0.41	0.61	0.49	0.46	-0.60	-0.48	-0.40	1.00	
CaCO₃	0.43	0.00	0.14	-0.15	0.00	0.16	0.35	0.01	-0.01	-0.01	0.44	1.00

Determinación de los Metales Pesados Hg, Pb, Cd y Zn en los sedimento de tres Balnearios de la Bahía de Chetumal, por el método de Extracción Secuencial.

	Cu	Cd	Cr	Zn	Pb	Hg	As	Na	Mg	Ca	MO	CaCO₃
Cu	1.00											
Cd	0.81	1.00										
Cr	0.97	0.85	1.00									
Zn	0.63	0.80	0.73	1.00								
Pb	0.76	0.99	0.79	0.72	1.00							
Hg	0.83	0.91	0.85	0.59	0.92	1.00						
As	0.68	0.84	0.67	0.44	0.87	0.87	1.00					
Na	-0.83	-0.86	-0.88	-0.82	-0.80	-0.87	-0.71	1.00				
Mg	-0.87	-0.89	-0.86	-0.85	-0.84	-0.76	-0.59	0.81	1.00			
Ca	-0.21	-0.11	-0.19	-0.33	-0.05	0.08	0.18	0.08	0.42	1.00		
MO	0.84	0.85	0.92	0.78	0.82	0.88	0.66	-0.88	-0.81	-0.07	1.00	
CaCO₃	-0.05	0.15	0.09	-0.02	0.21	0.20	0.26	0.02	0.16	0.33	0.31	1.00

En negrita, valores significativos al umbral $\alpha=0.050$ (prueba bilateral)

En el muestreo del año 2007, Tablas 4 y 5, las correlaciones más significativas entre el contenido de materia orgánica y los metales se presentan para Cu, Cd y Cr ($r = 0.84, 0.85, 0.92, 0.67$ y 0.73) en ambas temporadas.

Las asociaciones más significativas entre metales fueron las de Pb con Cd, Cr, Zn y Cu, y la de Cr y Cu.

Esta variación en las correlaciones observadas en los dos muestreos realizados, evidencia una contaminación de origen antropogénico en la zona estudiada. Las correlaciones entre metales indican que podrían tener el mismo origen de procedencia (Vaithyanathan, P. *et al.* 1993; Tsai, L.J. *et al.* 1998).

3.2 Extracción secuencial de metales

Para el conocimiento más preciso de la movilidad y biodisponibilidad de estos metales, así como sus rutas geoquímicas, es necesario conocer sus especies químicas o sus formas de asociación. Para ello se hizo uso del esquema de extracción secuencial descrito en el capítulo precedente para la determinación de las formas asociadas de algunos de estos metales en el sedimento.

El procedimiento de extracción secuencial se aplicó a las muestras de los 3 puntos tomadas en el año 2007, para ambas estaciones climáticas, con el objetivo de evaluar la movilidad y biodisponibilidad de cuatro elementos Zn, Pb, Cd y Hg. Estos elementos fueron seleccionados por los niveles de concentraciones en que se encuentran y por que son indicativos de contaminación antropogénica por actividades industriales y urbanas (Manahan, S. 1994; Yim, W. *et al.* 1981; González, J.L. *et al.* 2006) y el Hg además se conoce que está asociado a la composición litogénica del sedimento.

En las Tablas 6 y 7, se muestran los resultados de los análisis de los contenidos de metales en los extractos. En las Figuras 2-9, se presentan los porcentajes correspondientes a cada fase para los metales en cuestión en los dos muestreos realizados.

Tabla 6, Extracción secuencial de Zn, Pb, Cd y Hg ($\mu\text{g/g}$) en seca, 2006 (n = 9).

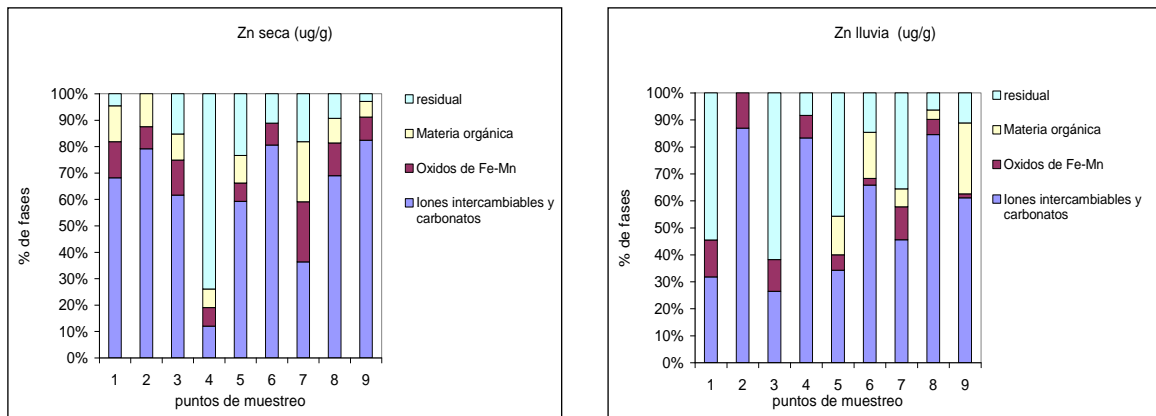
puntos	Fracción	Zn	S	Pb	s	Cd	s	Hg	s
Balneario Calderitas	Intercambiable y carbonatos	3.40	0.32	0.02	0.00	0.01	0.00	87.00	3.20
	Óxidos de Fe-Mn	2.00	0.08	0.01	0.00	0.03	0.00	34.00	0.92
	Materia Orgánica y sulfuros	2.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	54.00	0.32
	Residual	21.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	76.00	0.21
	Suma	28.40	0.90	0.031	0.00	0.04	0.00	251.00	3.21
	Seudo-total	28.33	8.76	0.03	0.00	0.038	0.01	263.00	5.32
	%	100.24	2.45	99.64	4.93	102.86	4.02	95.44	3.98
Balneario Dos Mulas	Intercambiable y carbonatos	29.00	0.56	0.42	0.01	0.03	0.00	154.00	2.32
	Óxidos de Fe-Mn	3.00	0.21	0.03	0.00	0.06	0.00	23.00	0.50
	Materia Orgánica y sulfuros	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	67.00	0.54
	Residual	4.00	0.12	0.09	0.00	0.00	0.00	232.00	3.43
	Suma	36.00	0.34	0.58	0.01	0.092	0.00	476.00	4.34
	Seudo-total	36.89	3.79	0.61	0.19	0.09	0.03	501.00	4.23
	%	97.59	4.32	94.08	4.03	98.57	4.26	95.01	2.43
Balneario Punta Estrella	Intercambiable y carbonatos	89.00	1.32	0.65	0.09	0.21	0.01	96.00	1.09
	Óxidos de Fe-Mn	16.00	1.12	1.21	0.43	0.23	0.01	98.00	0.98
	Materia Orgánica y sulfuros	12.00	1.08	0.90	0.12	0.00	0.00	26.00	0.21
	Residual	12.00	0.76	0.05	0.01	0.00	0.00	74.00	1.23
	Suma	129.00	3.43	2.81	0.21	0.44	0.01	294.00	4.93
	Seudo-total	129.56	5.36	2.84	0.29	0.45	0.02	298.00	8.32
	%	99.57	3.23	98.79	2.01	98.02	3.32	98.66	2.23

Tabla 7, Extracción secuencial de Zn, Pb, Cd y Hg ($\mu\text{g/g}$) en lluvia, 2007 (n = 9).

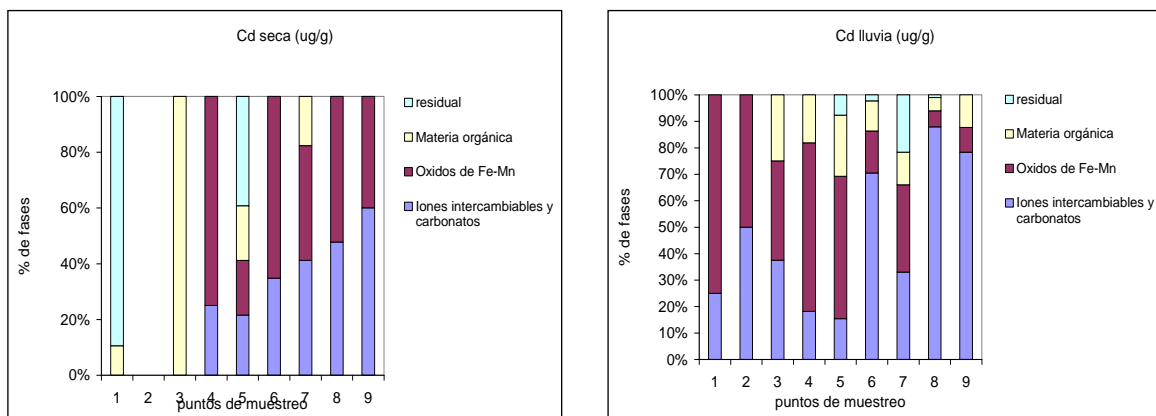
puntos	Fracción	Zn	S	Pb	s	Cd	s	Hg	s
Balneario Calderitas	Intercambiable y carbonatos	30.00	0.21	0.00	0.00	0.02	0.00	32.00	0.45
	Óxidos de Fe-Mn	3.00	0.02	0.00	0.00	0.07	0.01	72.00	3.23
	Materia Orgánica y sulfuros	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	43.00	1.32
	Residual	3.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	162.00	4.34
	Suma	36.00	0.54	0.00	0.00	0.11	0.01	309.00	5.38
	Seudo-total	37.11	2.22	0.00	0.00	0.111	0.01	325.00	4.23
	%	97.01	2.32	0.00	0.00	99.00	2.43	95.08	4.30
Balneario Dos Mulas	Intercambiable y carbonatos	27.00	1.32	0.30	0.03	0.31	0.02	57.00	0.83
	Óxidos de Fe-Mn	1.00	0.02	0.82	0.04	0.07	0.02	93.00	0.80
	Materia Orgánica y sulfuros	7.00	0.05	0.54	0.01	0.05	0.01	212.00	3.92
	Residual	6.00	0.07	0.20	0.01	0.01	0.00	154.00	3.98
	Suma	41.00	2.32	1.86	0.08	0.44	0.01	516.00	3.61
	Seudo-total	43.56	2.14	1.92	0.08	0.42	0.36	542.00	3.72
	%	94.13	3.21	96.88	2.43	104.76	1.47	95.20	2.66
Balneario Punta Estrella	Intercambiable y carbonatos	120.00	3.09	2.54	0.20	0.87	0.21	54.00	1.54
	Óxidos de Fe-Mn	8.00	0.93	1.17	0.32	0.06	0.01	30.00	1.87
	Materia Orgánica y sulfuros	5.00	0.32	0.95	0.21	0.05	0.01	138.00	5.32
	Residual	9.00	0.23	0.76	0.26	0.01	0.00	87.00	3.09
	Suma	142.00	3.23	5.42	0.54	0.99	0.01	309.00	4.07
	Seudo-total	137.78	6.90	5.63	0.28	1.00	0.07	312.00	3.54
	%	103.06	1.45	96.27	3.02	98.78	2.83	99.04	3.04

Los Balnearios son los puntos 4 (Calderitas), 6 (Dos mulas) y 8 (punta Estrella).

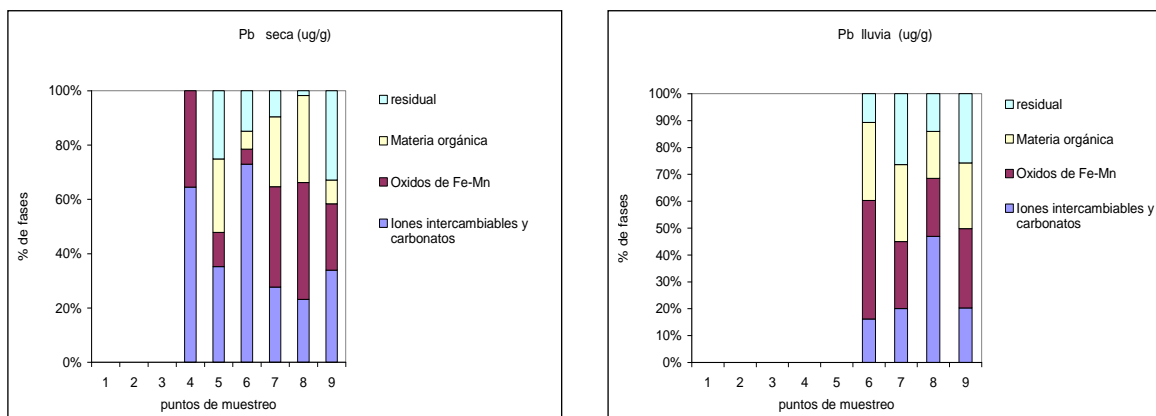
Figuras 2 y 3, Extracción secuencial de Zn, porcentajes obtenidos en cada fracción, 2007.

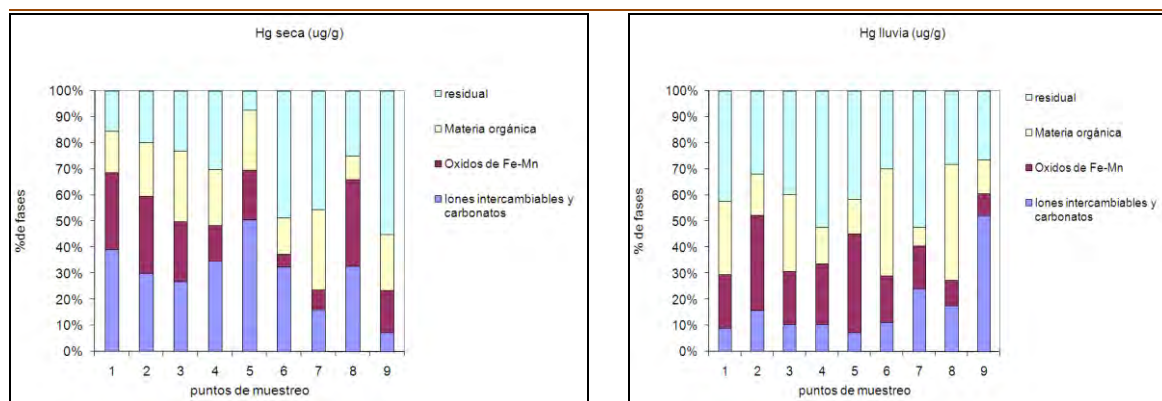


Figuras 4 y 5, Extracción secuencial de Cd, porcentajes obtenidos en cada fracción, 2007.



Figuras 6 y 7, Extracción secuencial de Pb, porcentajes obtenidos en cada fracción, 2007.





Figuras 8 y 9, Extracción secuencial de Hg, porcentajes obtenidos en cada fracción, 2007.

3.2.1 Fase I (cationes intercambiables o asociados a carbonatos)

En época de seca el Zn se extrae cerca del 60% o más en la fase I para 7 de las 9 muestras (excepto muestras 4 y 7). Mientras que en lluvias se comporta en forma similar para 5 de las 9 muestras (excepto 1, 3, 5 y 7). En las excepciones señaladas siempre se extrae por encima del 30% o cerca, excepto en la muestra 4 en seca (aproximadamente 10%). Por tanto en 12 de las 18 muestras analizadas se extrae cerca del 60%, lo cual fundamenta su movilidad.

El Pb en ambas épocas, se presenta en esta misma fase I en 10 de las 18 muestras, con más del 60% en los puntos 4 y 6, seguido por los puntos 5, 7, 8 y 9. En lluvia, solamente el punto 8 contiene casi el 50% en la fase I, los puntos 6, 7 y 9 contienen alrededor de un 18%.

El Cd analizado en la temporada de seca, se encontró en la fase I en los puntos de muestreo 4-9; de los puntos 5-9 va aumentando el porcentaje del Cd en esta fase, hasta rebasar el 50% en el punto 9. Como se observa en los puntos del 1-3, no se extrae Cd en esta fase. En temporada de lluvia, se puede observar su presencia en la fase I en todos los puntos de muestreo, siendo el porcentaje de extracción más alto en los puntos 6, 8 y 9. Se aprecia que el Cd solo se extrae cerca del 50% en 6 de las 18 muestras analizadas (8 y 9 en seca y 2, 6, 8 y 9 en lluvia).

Se encontró Hg en esta fase en todos los puntos de muestreo en ambas temporadas. En la temporada de seca, se pudo observar que ningún punto rebasó el 50% a excepción del punto 5 ($\geq 50\%$). En la temporada de lluvia, el Hg se presentó en menor porcentaje en todos los puntos de muestreo ($< 30\%$) a excepción del punto de muestreo 9 ($\geq 50\%$).

3.2.2 Fase II (metales asociados a óxidos de Fe y Mn)

El Zn en la temporada de seca, se presenta en esta fase II en todos los puntos de muestreo en un por ciento $< 18\%$, a excepción del punto de muestreo 7. En la temporada de lluvia, el Zn aparece en los puntos de muestreo del 1-4 y el 7 en un por ciento $>10\%$.

En temporada de seca, no se aprecia Pb en esta fase en los puntos del 1-3; en los puntos de muestreo 4 y del 7-9, se obtiene entre un 20-30% y los puntos 5-6 contienen el menor porcentaje de esta fase. En la temporada de lluvia, solo aparece Pb en esta fase en los puntos del 6-9.

El Cd en temporada de seca, tampoco aparece en esta fase en los puntos del 1-3, mientras que el mayor por ciento (60-70%) se observa en los puntos 4 y 6. En la temporada de lluvia, en el punto de muestreo 1 se extrae el 70% del Cd en esta fase II y el por ciento de extracción de la misma, va disminuyendo progresivamente hacia el punto 9.

El Hg en la temporada de seca, se extrae en los mayores porcentajes en los puntos de 1-3, 5 y 8 (20-30%). Para el caso de lluvia, los máximos porcentajes se reflejan en los puntos 2 y 5 (30-40%).

3.2.3 Fase III (metales unidos a materia orgánica y sulfuros)

El Zn está contenido en todos los puntos de muestreo (5-20%) en la temporada de seca. Para el caso de la temporada de lluvia, los puntos 5, 6 y 9 reflejan entre el 20 y 30% de extracción en esta fase.

El Pb en la temporada de seca refleja los porcentajes más altos en los puntos 5, 7 y 8 (30%).

En lluvias, solo se encuentra en los puntos 6-9 en un 30% aproximadamente.

El Cd en temporada de seca, se extrae mayoritariamente en esta fase (99%) en el punto 5 y en un por ciento menor (10-20%) en los puntos 1, 3 y 7. En temporada de lluvia no se aprecia este comportamiento, alcanzándose solo hasta un 20% de extracción en los puntos del 3-9.

En el caso del Hg en temporada de seca, se observa Fe en esta fase en todos los puntos, pero el por ciento de extracción solo alcanza hasta el 30%. En lluvia, el comportamiento es muy similar encontrándose el mayor por ciento de extracción en los puntos 6 y 8 alrededor del 40%.

La relativamente elevada correlación encontrada entre la mayoría de estos metales analizados pudiera asociarse a su fijación a esta fase del sedimento.

3.2.4 Fase IV (metales residuales)

En el caso del Zn solamente en el punto 4 se obtiene un 70 % del metal en esta fase en temporada de seca. En temporada de lluvia, en mayor porcentaje se encuentra en los puntos 1, 3 y 5 (>50%).

El Pb en la temporada de seca, aparece en la mayor proporción en los puntos 5 y 9 (25-35%).

En lluvia, se extrae solamente en esta fase en los puntos 6-9 (10-20%) en una menor proporción.

El Cd aparece mayoritariamente asociado a esta fase en el punto 1 (90%) en temporada de seca. En lluvia, se aprecia un muy bajo por ciento de extracción en casi todos los puntos.

Por último el Hg en la temporada de seca, aparece en esta fase en todos los puntos de muestreo, observándose en mayor porcentaje de extracción en los puntos 6, 7 y 9 (50-60%).

En lluvia se observa Hg en todos los puntos entre un 30-40%, teniendo su mayor presencia en todas las muestras en esta fase residual, que varios autores nombran fase litogénica.

A manera de resumen los elementos estudiados presentan el siguiente comportamiento:

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. Resultados similares han sido reportados con anterioridad (Sahuquillo A. *et al.* 2002).
3. El Pb se encuentra distribuido en todas las fases, apreciándose en general las mayores asociaciones a los óxidos de hierro y manganeso, y a la materia orgánica y los sulfuros (fase II y III) en época de lluvia. En época de seca sin embargo se encuentra asociado esencialmente a los carbonatos, principalmente en los puntos 4, 5 y 6. Debe destacarse que estos tres puntos presentan los mayores contenidos de Carbonato de Calcio en su composición.
4. Se observa además que en general el patrón de extractabilidad es diferente (distribución del metal entre las diferentes fases) y no es proporcional al contenido total del metal presente en el sedimento. Sin embargo, en las Tablas 6 y 7, se aprecia que para Zn y Pb en ambas épocas, tanto los puntos menos contaminados (5 y 6) como los más contaminados

- (7 y 8) mantienen un patrón semejante. El Cd no mantuvo este comportamiento en la estación de seca. Resultados similares han sido también reportados por (Sahuquillo, A. *et al.* 2002). Esto confirma que el contenido total del metal en el sedimento es insuficiente para evaluar su impacto ambiental y por tanto la extractabilidad debe ser tomada en cuenta.
5. Aunque sólo se realizó la extracción secuencial en dos muestreos, estos resultados preliminares indican que la distribución de los metales en las diferentes fases está influenciada por la estacionalidad.

3.3 Análisis de componentes principales

Los resultados obtenidos del análisis de componentes principales (ACP) para los sedimentos de la Bahía de Chetumal, se presentan en las Figuras 10-13. En la Figura 10, se explica el **87.91%** de la varianza total a través de dos componentes principales.

El primer componente principal (CP-I), está definido por 7 metales Cu, Cd, Cr, Zn, Pb, Hg y As, así como por los carbonatos y la materia orgánica, el cual explica el **69.58%** de la varianza total. El segundo componente principal (CP-II) está definido por el Na, Ca y Mg, y explica el 18.34% 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.

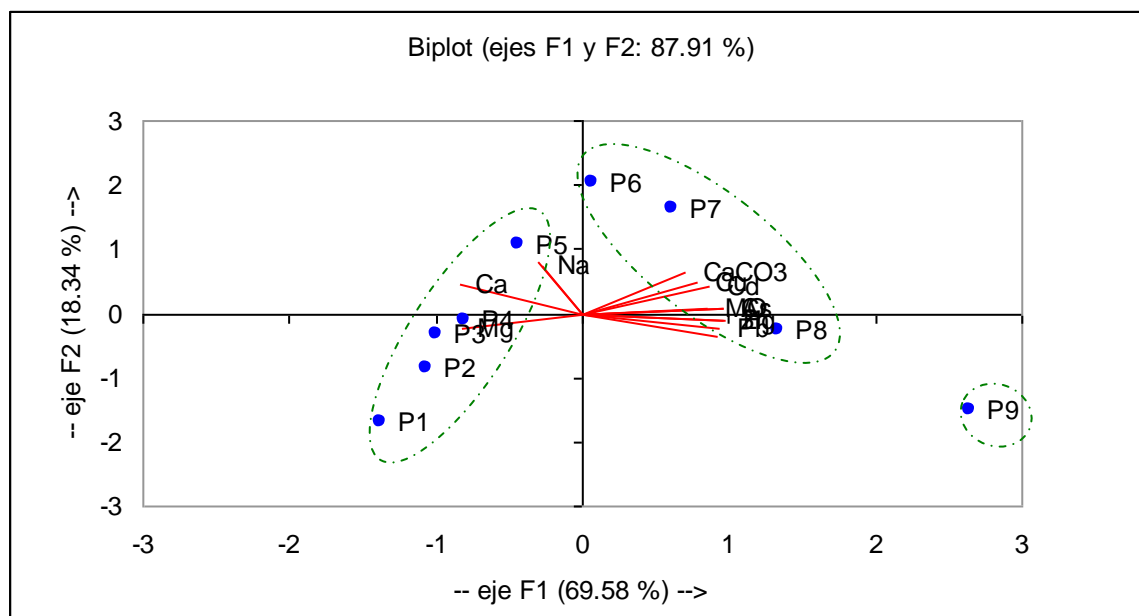


Figura 10, Análisis de Componentes Principales en sedimentos de la Bahía (CP-I 69.58% y CP-II 18.34% de varianza) en temporada de seca, 2006.

También se recoge en la Figura 10 el mapa de posiciones de los puntos de muestreo (el análisis factorial de los componentes principales) que evalúa la relación que guardan los puntos de muestreo en la Bahía con respecto a los dos componentes principales. A partir de este estudio los puntos de muestreo se pueden clasificar en tres grupos.

1. El primero que está constituido por los sedimentos del punto 9, donde se presentan las concentraciones máximas de los metales estudiados. Como se indicó anteriormente este punto corresponde a la Desembocadura del río Hondo y es el punto que recibe el mayor aporte contaminante.
2. El segundo grupo está formado por los sedimentos de los puntos 6, 7 y 8 (B. Dos Mulas, L. Bellavista y B. Punta Estrella). Las muestras de esta zona, en general, presentan concentraciones elevadas de los 7 metales, sin embargo, son ligeramente menores comparadas con el punto 9. La actividad antrópica en esta zona está determinada principalmente por la existencia de asentamientos urbanos y actividades recreativas.

3. El tercer grupo está formado por los puntos de muestreo 1, 2, 3, 4 y 5 (Boca de la laguna Guerrero, Norte de la Isla Tamalcab, Sur de la Isla Tamalcab, B. Calderitas y Universidad). En las muestras de estas zonas, las concentraciones de los metales son las menores. En este caso esta zona es considerada de bajo impacto antrópico y además no existe desarrollo industrial.

En la Figura 11, se muestran los resultados para la temporada de lluvia; como se puede observar el comportamiento observado es muy similar al descrito anteriormente en la temporada de seca.

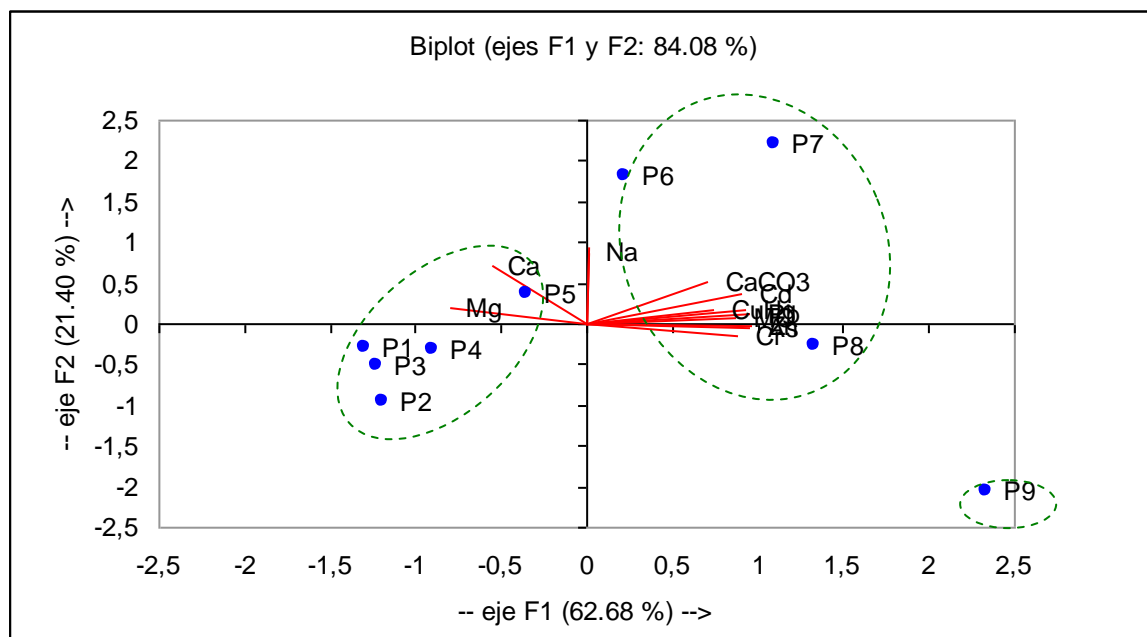


Figura 11, Análisis de Componentes Principales en sedimentos de la Bahía (CP-I 62.68% y CP-II 21.40% de varianza) en temporada de lluvia, 2006.

En las Figuras 12 y 13, se muestran los resultados del ACP para el año 2007. En este caso el por ciento de la varianza total explicado por los dos componentes principales antes

mencionados es menor que el correspondiente al año 2006 (**64.97 %** en secas y **74.74 %** en lluvia). Los grupos formados por los puntos de muestreo son muy semejantes tanto en el año 2006 como en el año 2007, aunque, las concentraciones encontradas en este último año son menores. Sin embargo, presentan un mapa de posiciones de los puntos de muestreo muy semejante para las dos temporadas.

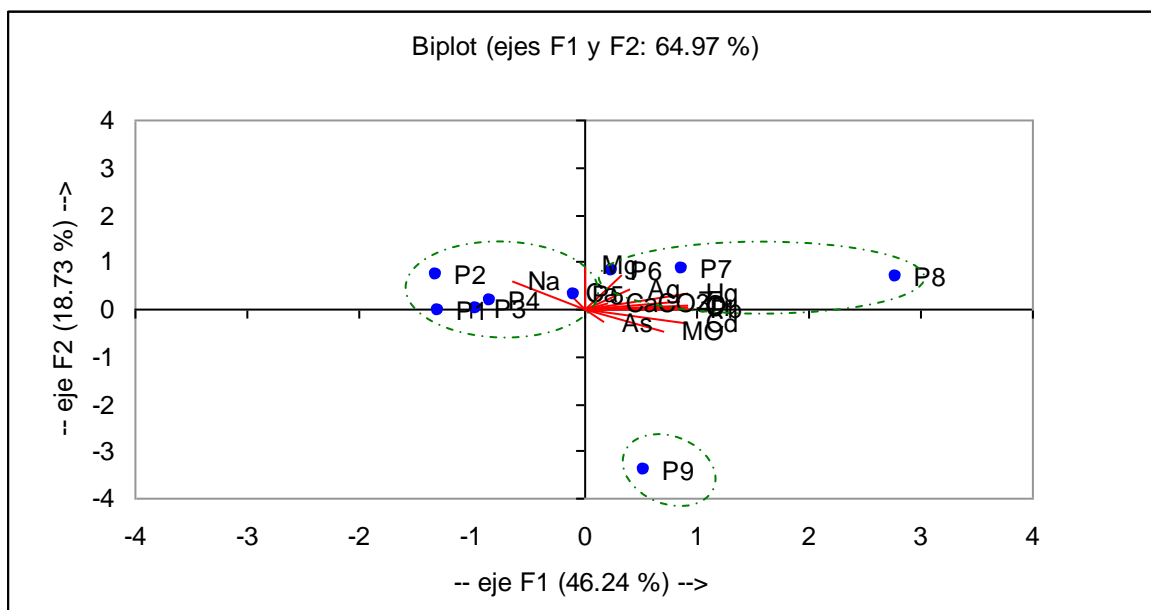


Figura 12, Análisis de Componentes Principales en sedimentos de la Bahía (CP-I 46.24% y CP-II 18.73% de varianza) en temporada de seca, 2007.

Los puntos 6 al 9 se consideran contaminados por los elementos; Cd, Zn, Pb y Hg que podrían provenir del mismo origen o fuente de contaminación (Vaithyanathan, P. *et al.* 1993; Tsai, L.J. *et al.* 1998; Ansari. *et al.* 1999). Se verificó además que existe buena correlación entre estos metales y la materia orgánica, pudiendo ser su acomplejamiento por ésta, así como la formación de compuestos poco solubles asociados a la propia fase de materia orgánica, la principal causa de su fijación al sedimento.

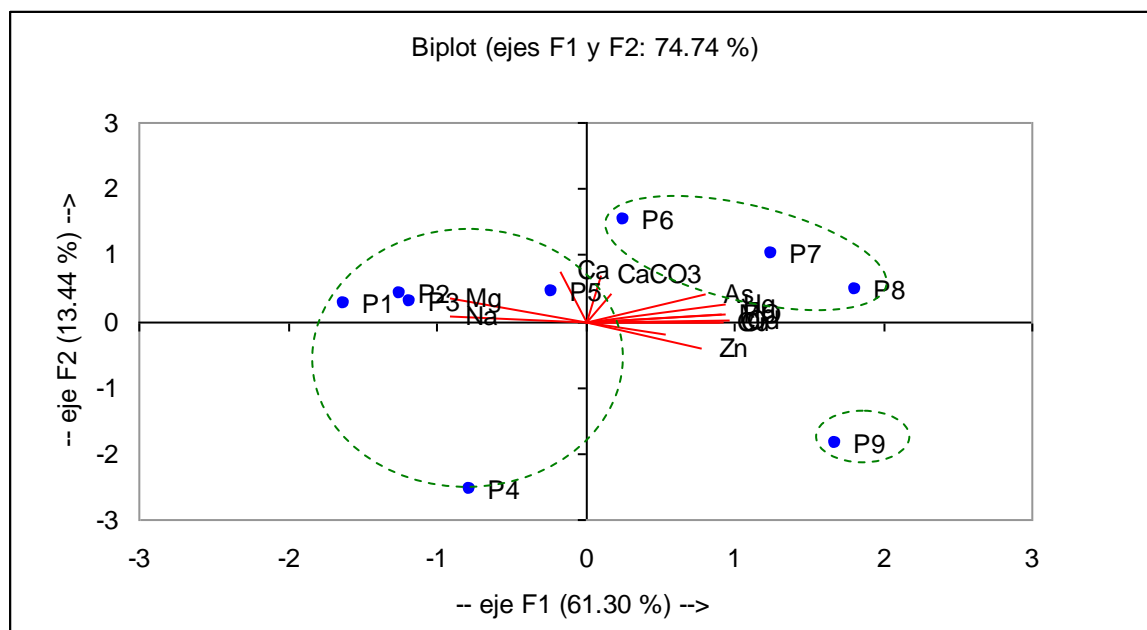


Figura 13, Análisis de Componentes Principales en sedimentos de la Bahía (CP-I 61.30% y CP-II 13.44% de varianza) en temporada de lluvia, 2007.

3.3.1 Metales pesados

Las concentraciones de los metales en las aguas de la Bahía se muestran en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8, Concentraciones medias de los metales pesados en agua, mg/L. 2006 (n = 9).

Puntos	Cd		Zn		Pb		Hg	
	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)
4	<0.02	<0.02	8.40±0.06	5.30± 0.08	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
6	<0.02	<0.02	7.40±0.05	8.30± 0.12	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
8	0.10±0.01	0.23±0.01	18.20±0.56	16.93±0.73	0.13±0.01	<0.001	<0.001	<0.001

(A ± s); Concentración de metales pesados y desviación estándar en temporada de seca, (B ± s); Concentración de metales pesados y desviación estándar en temporada de lluvia, ND; No detectado, 2006.

Tabla 9, Concentraciones medias de los metales pesados en agua, mg/L. 2007 (n = 9).

Puntos	Cd		Zn		Pb		Hg	
	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)
4	<0.02	<0.02	6.40±0.12	9.18±0.56	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
6	<0.02	<0.02	8.34±0.32	14.32±0.34	0.32±0.12	0.21±0.10	<0.001	<0.001
8	0.04±0.00	0.10±0.02	7.32±0.25	17.22±0.63	0.43±0.12	0.34±0.07	<0.001	<0.001
Blanco A	ND	ND	1.3±0.22	1.5±0.20	ND	ND	ND	ND

(A ± s); Concentración de metales pesados y desviación estándar en temporada de seca, (B ± s); Concentración de metales pesados y desviación estándar en temporada de lluvia, Blanco A; blanco en agua. ND; No detectado, 2007.

Como se observa, solo se detectan Cd y Pb en la columna de agua, correspondiente a los puntos de muestreo con sedimentos más contaminados (puntos 7-9).

Los contenidos de Cd son superiores a los reportados por Madrigal, A.L. *et al.* (2006) (0.038 mg/L), Márquez, A. *et al.* (2000) (0.03 mg/L) y Márquez, A. *et al.* (2008) (ND) en aguas estuarinas.

Las concentraciones encontradas superan el LMP de la Norma Mexicana (NOM-001-ECOL-1996) (0.00009 mg/L) en aguas.

En el caso del Pb las concentraciones están por debajo que las reportadas por Madrigal, A.L. *et al.* (2006) (2.91mg/L), pero son más elevadas que las reportadas por Barsytelovejoy, D. (1999) (0.015mg/L), Márquez, A. *et al.* (2008) (0.028mg/L) y Márquez, A. *et al.* (2000) (0.12 mg/L). También superan los valores de la Normas Mexicana (NOM-001-ECOL-1996) (0.006 mg/L).

Las concentraciones de Hg, están por debajo de los límites de detección (0.001mg/L).

El Zn es el único de los elementos analizados que se encontró en todos los puntos de muestro. Sus concentraciones se incrementan al desplazarse del punto 5 al 9, lo cual puede asociarse a la influencia de los residuales domésticos y aquellos que se vierten directamente sin tratamiento, pero además es un elemento de origen natural (Manahan, S., 1994 y Cervantes, C., 1999) pues es el único de los metales detectado en el punto blanco (10) con una concentración entre 1.3-1.5 mg/L.

Estos contenidos de Zn encontrados son superiores a los reportados por Barsytelevojoy, D. (1999) (0.015 mg/L), Márquez, A. *et al.* (2008) (0.028 mg/L) y Márquez, A. *et al.* (2000) (2.14 mg/L) para aguas costeras.

Además el punto 8 su contenido rebasa el LMP establecido (10 mg/L) por la Norma Mexicana (NOM-001-ECOL-1996).

En general, los contenidos tan bajos de los metales en la columna de agua con respecto a las concentraciones en los sedimentos, puede deberse a su inmovilización por el elevado contenido de CaCO₃ presentes en los mismos, lo que provoca que el pH del agua este por encima de 6.5 unidades. De acuerdo a lo discutido en la Revisión Bibliográfica (Pérez, G.G., 2005) esto produce una disminución de la solubilidad de los metales pesados por su tendencia a formar óxidos o hidróxidos.

3.3.2 Parámetros físico-químicos

Se determinaron además en las aguas una serie de parámetros imprescindibles para su caracterización.

En las Tablas 10-11, se muestran los resultados de oxígeno disuelto, temperatura, pH y salinidad.

Tabla 10, Parámetros físico-químicos en la columna de agua, 2006 (n = 9).

Puntos	OD (mg/l)		T ° (° C)		pH		Salinidad (mg/l)	
	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)
4	9.73±0.06	6.85±0.05	31.37±0.34	30.70±0.34	7.03±0.03	8.13±0.02	7000±4.83	6500±7.45
6	7.47±0.05	6.95±0.07	31.67±0.23	29.23±0.45	7.07±0.03	7.83±0.03	7533±4.75	6833±5.49
8	7.63±0.06	6.60±0.05	33.10±0.43	28.97±0.29	6.87±0.02	7.40±0.03	5533±6.84	5300±5.98

OD; oxígeno disuelto, (A ± s) y (B ± s); Concentración de los parámetros físicoquímicos y desviación estándar en temporada de seca y lluvia, 2006.

Tabla 11, Parámetros físico-químicos en la columna de agua, 2007 (n = 9).

Puntos	OD (mg/l)		T ° (° C)		pH		Salinidad (mg/l)	
	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)	(A ± s)	(B ± s)
4	7.37± 0.05	7.33±0.03	30.17±0.04	29.20±0.03	7.20±0.01	7.17±0.01	6439±2.89	5799±8.34
6	7.63± 0.03	7.57±0.01	30.60±0.07	29.97±0.02	5.57±0.02	7.30±0.02	6574±5.98	6733±5.23
8	7.97± 0.05	8.10±0.03	30.00±0.05	30.23±0.01	7.10±0.01	7.23±0.02	4090±4.98	4651±7.34

OD; oxígeno disuelto, (A ± s) y (B ± s); Concentración de los parámetros físicoquímicos y desviación estándar en temporada de seca y lluvia, 2007.

Los niveles de OD en la Bahía, se corresponden con los de un sistema ligeramente sobresaturado. En la literatura se reporta (Tebbutt, H., 1999) que aguas superficiales pueden contener niveles de oxígeno disuelto superiores a 8 mg/L (NMX-AA-012-SCFI, 2001).

La temperatura del agua en la Bahía está en función de la época del año, el caudal, la situación de la zona de muestreo, la hora del día de su determinación y la profundidad del medio. Los valores máximos permisibles para este parámetro según la legislación están entre

25° a 32°C (Norma Mexicana NMX-AA-007- Determinación de temperatura. 1980). No se observa variación apreciable de la temperatura en los dos muestreos y en ambas estaciones.

Como se observa de las Tablas 10 y 11, los valores de pH oscilan entre 5.57 a 8.15. Se aprecia la mayor disminución del pH (hasta 5.57) en el punto de muestreo 6 (Balneario Dos mulas) en la temporada de seca del 2007; podría deberse esta disminución del pH a la presencia de residuos domésticos o aguas aciduladas. Los puntos de muestreo 8 y 9 tienen un pH (8.10 y 9.13) ligeramente alcalino, pudiéndose deber a la descarga de residuales provenientes del río Hondo (zona agrícola). La Norma Mexicana señala que los valores normales de pH oscilan entre 6.5-7.5 (NMX-AA-008- Determinación de pH- 1980) en aguas estuarinas.

Como se puede apreciar de las Figuras 2 y 7 (extracción secuencial) en el punto 6 (de menor pH) se incrementa el por ciento de Zn y Pb (80 y 70%) extraído en la fase intercambiable compuesta esencialmente por carbonato de calcio (fase I) y en menor cantidad (38%) el elemento Cd. Esto verifica la influencia de la variación de este parámetro en la redisolución de los metales de los sedimentos y el incremento de su movilidad.

El comportamiento de la salinidad fue muy semejante para todos los muestreos. En los puntos 1 al 7 se mantuvo una salinidad alrededor de 6000 mg/L, para ambas estaciones climáticas en el 2006-2007. En los puntos 8 y 9, se observó una disminución de este parámetro hasta 1400 mg/L, debido a las descargas de agua dulce del río Hondo.

Los valores de salinidad se encuentran en el intervalo reportado para aguas estuarinas y lagunares (Hunt, 1997).

IV. CONCLUSIONES

1. En las tres estaciones de muestreo los niveles de los metales Hg en las aguas por lo general son bajos y se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles en la norma mexicana para aguas estuarinas. Sólo para el caso del Pb, Cd y Zn la concentración promedio supera ligeramente los límites máximos permisibles por la referida legislación (0.006, 0.00009 y 10 mg/L respectivamente).
2. Los sedimentos resultaron ser indicadores adecuados de contaminación por metales pesados en la Bahía. Estos se pueden considerar moderadamente contaminados por Cd, Pb y Zn, al comparar sus contenidos con los establecidos en las normas mexicanas para sedimentos marinos estuarinos. Los niveles de metales en las fases más móviles del procedimiento de extracción secuencial constituyen un peligro para la Bahía por su mayor biodisponibilidad, por lo cual es necesario monitorear los contenidos de Cd, Zn y Pb, que resultaron los de mayor porcentaje de extracción en la fase intercambiable o asociada a carbonatos.
3. Todos los metales analizados en los 3 puntos de muestreo, presentan concentraciones superiores a los encontrados en el punto blanco o de referencia, por tanto considerando además la distancia de la costa (500 m) a la que se tomaron las muestras, se evidencia el grado de impacto que presenta este ecosistema.
4. El análisis de ACP permitió corroborar la división de los puntos de muestreo en dos grupos principales: el correspondiente a las zonas, Boca de la laguna Guerrero, Norte y Sur de la Isla Tamalcab, Balneario Calderitas y Universidad en la que se registran las menores concentraciones de metales y la zona del Balneario Dos Mulas, Local Bellavista, Balneario Punta Estrella y Desembocadura del río Hondo, correspondientes a las mayores concentraciones, esta zona es la más impactada antropogénicamente.

V. RECOMENDACIONES

1. Ampliar el análisis de las aguas, utilizando técnicas más sensibles como la Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente- Espectrometría de Masas.
2. Ampliar el estudio de la región al río Hondo y otras lagunas costeras, para completar la caracterización de este ecosistema.
3. Continuar el monitoreo en sedimentos y aguas para actualizar la información y mantener el control sobre la contaminación.

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. Adriano, D. C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer, New York, USA. 2001.
2. Ahumada R, González R, Neira J. Especiación de Zn en sedimentos marinos del fiordo Aysén. Invest. Mar. 32 (1) 3-10, 2004.
3. Álvarez, L.M.T. Plaguicidas Organoclorados en sedimentos de la bahía de Chetumal y del río Hondo. Una revisión de estudios realizado de 1993-1999,171-178, 2002.
4. Al-Saleh, I., Al-Doush, I. Survey of trace elements in household and bottled drinking water samples collected in Riyadh, Saudi Arabia. The Science of the Total Environmental 216, 181-192, 1998.
5. Ansari, A.A. *et al.* Status of anthropogenically induced metal pollution in the Kanpur-Unnao industrial region of the Ganga Plain, India. Environmental Geology 38(1) 1999.
6. APHA-AWWA-WPCF Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, Madrid, España.2-1, 2-20, 1992.
7. Barsytelevojeoy, D. Heavy metal concentrations in Water, sediments and mollusc tissues. Institute of Ecology. Lithuania. 1999.
8. Belazi, AU, Davidson, CM, Keating, GE, Littlejohn, D, McCartney, M. Anal. Atomic Spectrom. 10, 233. 1995
9. Campbell, P.G.C., Tessier, A. Metals Speciation, Separation and Recovery, Lewis. Michigan, 201-224, 1987.
10. Carbajal V.W. Detección de los efectos ambientales sobre las comunidades marinas. Instituto del Mar del Perú. Callao, Perú. 11. 1999.

11. Carro B, Borrego J, López-González N, Lozano-Soria O. Fraccionamiento de Fe y metales pesados en la materia en suspensión de la Ría de Huelva (SO de España). *Geogaceta* (8) 2005.
12. Cal Prieto M.J., Carlosena, A., Andrade, J.M., Martínez, M.L., Muniategui, S., Lopez Mahia, P. y Prada, D. Antimony as a tracer of the anthropogenic influence on soils and estuarine sediments. *J. Water, Air and Soil Pollution*, 129, 333. 2001.
13. Canché U.J.A. Bahía de Chetumal: Receptor principal de aguas residuales. 205-210. 2002.
14. Carlosena A., Andrade, J.M., Tomas X., Fernandez, E. y Prada, D. Classification of edible vegetables affected by different traffic intensities using potential curves. *Talanta*, 48, 745. 1999.
15. Cela R. *Avances en Quimiometría Práctica*. Ed. Univ. Stgo. de Compostela. 1994.
16. Cervantes, C. *Contaminación ambiental por metales pesados*. AGT Edito, S. A. México. 1999.
17. Chen W, Tan S. K, Tay J. H. Distribution, Fractional composition and release of sediment bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, air, and soil pollution*, 235, 1996.
18. Davidson, C. M; Thomas, RP; McKey, SE; Perela, R.; Littlejohn, D.; Ure, AM. *Anal. Chim. Acta.* 291, 277 – 286. 1994.
19. Duffus, J.H., *Toxicología Ambiental*, Omega, Edimburgo 82-94, 1984.
20. Duffus, J. H. “Heavy metals”—a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 74, 5, 793 –807. 2002.
21. Euán-Ávila, J.I. M. A. Liceaga-Correa y H. Rodríguez Sánchez. Caracterización de fuentes no puntuales de contaminación agrícola en el municipio de Othón P. Blanco en Quintana Roo, y su potencial influencia en la Bahía de Chetumal. 197-204. 2002.

22. Förstner U., Wittmann G. Metal pollution in the aquatic environment. Berlín, 2nd.Ed. Springer-Verlag, Heildelberg, 112 , 1981
23. Förstner, U. Contaminated Sediments. In Lecture Notes in Earth Sciences, S. Bhattacharij. (eds), Germany, 21, 1-157, 1989.
24. Fuge, R., Perkins, W. Aluminium and heavy metals in potable waters of the north Ceredigion area, mid-Wales. Environ Geochem Health 13, 56-65, 1991.
25. García-Rico L, Soto Cruz M, Jara Marini M, Gómez Álvarez A. Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas Ostrícolas del estado de Sonora. México, 20 (4) 2004.
26. García-Ríos, V.Y. Especiación de metales pesados en sedimentos de la bahía de Chetumal, Quintana Roo, y la acumulación en el tejido muscular de bagres (*Ariopsis assimilis*). 143-149, 2001.
27. García Rizo C, Martínez Sánchez J, Pérez Sirvent C. Environmental transfer of zinc in calcareous soils in zones near old mining sites with semi-aridic climate. Chemosphere, 39(2), 209-227, 2002.
28. González J.L., Carrión-Jimenez, J.M., Diaz-Lopez, C. Estudio de la contaminación por Hg, Pb, Cd y Zn en la bahía de Chetumal, Quintana Roo, México. Rev. Soc. Quím. Perú. 72(1) 2006.
29. González, B.J.L., Carrión Jiménez, J.M., Yam Gamboa, O. Díaz López, C. Contaminación de la Bahía de Chetumal por metales pesados, materia orgánica y nutrientes producidos por las descargas de aguas residuales municipales. Caos Conciencia 1:5-11, 2008.
30. Gupta, G., Karuppiyah, M. Toxicity identification of pocomoke River Porewater. Chemosphere 33, 939-960, 1996.
31. Ho, M. D.; Evans, G. J. Anal. Comm. 34, 363 - 364. 1997

32. Hunt, C.B. *Physiography of the United States*. W.H. Freeman and Co., San Francisco. 240, 1997.
33. INE. NTE-CCA-014/88. Instituto Nacional de Ecología. Semarnat. 2000
34. 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.
35. International Standard Soil Quality, ISO 11466. Soil Quality, Extraction of traces metals soluble in Aqua Regia. 1994.
36. International Standard Soil Quality, ISO 11265. Soil Quality, Determination of the specific electrical conductivity. 1994.
37. Lacerda, L.D. Salomons W. *Mercury in the Amazon: A Chemical Time Bomb* Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and Environment, 46, 1991.
38. Lavilla, I.; Pérez, B.; Bendicho, C. *Anal. Chim. Acta*, 382, 297 – 305. 1999.
39. Legret, M. Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. En: *Proceeding of the Workshop on the sequential extraction of trace metals in soil and sediments*. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 161-165, 1993.
40. LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE, Nueva Ley publicada en el Diario Oficial de la Federación el 28 de enero de 1988, Última reforma publicada DOF 16-05-2008.
41. Lopez-Sánchez, J.F. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 161-165, 1993.
42. Madrigal A. L, Vázquez G. J, Velasco V. S, Rodríguez P. A. Determinación de metales pesados (Pb, Hg, Cd y As) en agua de mar y Ostión (*Crasostrea iridiscens*) en la costa del estado de Colima. México. 2006.

43. Maíz, I.; Escaola, M. V.; Millán, E. *Sci. Tot. Environ.* 206, 107 – 115. 1997
44. Manahan, S. *Environmental Chemistry, Sixth Edition.* Lewis. 54. 1994.
45. Marin B, Valladon M, Polve M, Monaco A. *Anal. Chim. Acta*, 342, 91 – 112. 1997.
46. Marín, R. *Química, Microbiología, Tratamiento y Control Analítico de Aguas.* Ed. Nanuk, S.L., 246, 1996.
47. Márquez, A. Senior, W.; Martínez, G. *Concentración y comportamiento de metales pesados en una zona estuarina de Venezuela.* (25) 06, 2000.
48. Márquez Aristide, Senior William, Fermín Ivis, Martínez Gregorio, Castañeda Julián, González Ángel. *Cuantificación de las concentraciones de metales en tejidos de peces y crustáceos de la Laguna de Unare, estado Anzoátegui, Venezuela.* (18) 1. 2008.
49. Martín, R.; Sánchez, D. M.; Gutiérrez, A. M. *Talanta.* 46, 1115 – 1121. 1998
50. Martínez, C.L. *Ecología de los sistemas acuícola.* A.G.T. Editor, S.A. México, D.F. 1-24, 1998.
51. Martínez, G. y Señor, W., 2001. *Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de la pluma del Río Manzanares, Venezuela* (26) 002, p.p 53-61. 2001.
52. Massart D.L. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B.* Ed. Elsevier Sc. 1998.
53. Mester, Z.; Cremisini. C.; Ghiara, E.; Morabito, R. 359, 133 – 142. 1998
54. MOPU. *Los residuos tóxicos y peligrosos.* Dirección General del Medio Ambiente, Madrid, 398, 1982.
55. Mossop, K. F., Davidson, C. M. *Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments.* *Anal. Chim. Acta.* 478, 111-118. 2003

56. Murray, K.S. Statistical comparisons of heavy metal concentrations in River sediments. *Environmental Geology* 27, 54-58, 1996.
57. Navarro, D. Contaminación química en la Bahía de Chetumal. Biol. Caribe SEMARNAT. Del Quintana Roo 8 de julio de 1996
58. Norma Mexicana NMX-AA-051 Aguas - Determinación de metales - Método espectrofotométrico de absorción, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de febrero de 1982.
59. Norma Mexicana NMX-AA-007- Determinación de temperatura- Método visual con termómetro, publicado en el Diario Oficial de la Federación en el año 1980.
60. Norma Mexicana NMX-AA-008- Determinación de pH- Método Potenciométrico, publicado en el Diario Oficial de la Federación en el año 1980.
61. NOM-001-ECOL-1996. Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y aguas nacionales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. 1996.
62. NMX-AA-012-SCFI-2001. análisis de agua - determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-012-1980).
63. Ortiz-Hernandez, M.C., Saenz-Morales, J.R- . Detergents and Orthophosphates inputs from Urban discharges to Chetumal bay, Quintana Roo, México. 59, 486-491, 1997.
64. Peñalosa, S.A.M. y González, B.J.L. Estudio de la contaminación por metales pesados (Pb, Hg, Cd, As y Zn) en la columna de agua y sedimentos del río Hondo-bahía de Chetumal, Q. Roo. 2006.
65. Pérez, C. B.; Lavilla, I.; Bendicho, C. *Analyst*, 121, 1479 – 1484. 1996.

66. Pérez, G. G. Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados. Depto. de Química Analítica. Tesis de doctorado. Barcelona, España. 2005.
67. Pierre Stecko J. R. and Bendell-Young Leah I. Contrasting the geochemistry of toxic sediments across ecosystems: a synthesis. Department of Biological Sciences, University Ave., Simon Fraser University, Burnaby, BC, Canada. 2001.
68. Polo, C. Estadística Multivariable Aplicada. Ed. EPOP, Terrassa, p.p 143, 2000.
69. Prichet, W.L., Fisher, F.F. Properties and management of forest soils. 2 ° Ed. John Wiley and Sons. New York, USA. 1987.
70. Quevauviller, Ph, Muntau H, Grepink B. Int. J. Environ. Anal. Chem., 51, 129-134, 1993.
71. Quintana I., Mora G. Análisis de suero Humano por Espectroscopía Atómica. Tesis de Diploma, Facultad de Química, Universidad de la Habana, Cuba. 1994.
72. Raksasataya, M.; Langdon, A. G.; Kim, N. D. Anal. Chim. Acta, 332, 1 – 14. 1996.
73. Rauret, G. Different strategies to assess Cu and Pb mobilization in pulled river sediments. Fresenius J. Anal. Chem. 241, 631-635. 1999.
74. Rojas, A. y Morales, B. Metales en hueso y sangre de manatíes (*Trichechus manatus manatus*) de la bahía de Chetumal, Quintana Roo, México. Contribución de la ciencia MIC. 133-138, 2002.
75. Rosental, R, Castaigne A, PW de Leeuw, Mancia G.. Trace metal distribution in different fractions of nearshore marine sediments. Coast Shelf Science, 305, 1996.
76. Sahuquillo, A.; Rubio, R.; Rauret, G. Detection of sources of error in the determination of Cr in environmental matrices by FAAS and ETAAS. En Quality Assurance for Environmental Analysis. Elsevier Science B. V. 39-62. 1995
77. Sahuquillo, A. López-Sánchez JF, Rubio R.; Rauret G. Thomas, RP; Davidson CM; Ure AM. Use of certified reference material for extractable trace metals to assess

- sources uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta.* 382, 317-327. 1999.
78. Sahuquillo, A. Rigol, G. Rauret. J. Comparison of leaching test for the study of trace metals remobilisation in soils and sediments. *J. Environ. Monit., Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 3, 2002.
79. Tam, N.F., Wong, Y.S. Mangrove soils as sinks for wastewaterborne pollutants. *Hydrobiology* 295, 231-242, 1995.
80. Tam, N.F., Yao, M.W. Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *The Science of the Total Environment* 216, 33-39, 1998.
81. Taylor, H.E. Water resources. In applications of Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry., (Eds). Date, A.R. and Gray, A.L. Blackie. Glasgow, 71-89, 1989.
82. Tessier, A.; Campbell, P.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844 – 851. 1979.
83. Tebbutt, H.T.Y. Fundamentos de control de la calidad del agua. Limusa Noriega. (Eds), México. 239, 1999.
84. Thompson, M.F., Tirmizi, N.M. Mangrove soil: its mineralogy and texture. In: Ibrabim N, Muhammed MJ, Sagbir A., (eds). *The Arabian Sea: living marine resources and environment*. Rotterdam: A.A. Balkema, 431-439, 1995.
85. 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, 217-224, 1998
86. Ure, A.M, Quevauviller, P. H, Muntau, H, Griepink, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. *Int. Journal Environ. Anal. Chem.* 51, 135-151, 1993.
87. Userno, J.; Gamero, M.; Morillo, J.; Gracia, I. *Environ. Int.* 24, 487. 1998

88. Usero, J. Morrillo J. y Gracia I. . Contaminación por Metales en sedimentos Acuáticos. Tecnología Del Agua 166, 1997.
89. Vaithiyathan, P., Ramanathan, A., Subramanian, V. Transport and distribution of heavy metals in Cauvery river. Water, air, and Soil Pollution 71, 13-28, 1993.
90. Van Geen, A. Takesue, R. Chase, Z. Acid mine tailings in southern Sapin, The Science of the Total Environment 242, 221-229, 1999.
91. White, K.D. Tittlebaum, M.E. Metal distribution and contamination in sediments. J Environ Engen 111, 161-175, 1985.
92. Word, J. and Mearns, A. 60-meter survey control off southern California. Southern California Coastal Water Research project. T.M. No. 229, 1979.
93. Yam, O., cita personal del doctor en Astrofísica, egresado del CINVESTAV-Mérida. Profesor de tiempo completo de la Universidad de Quintana Roo. 2005.
94. Yim, W. Hong Long Eng. 9, 33, 1981.
95. Zhang, J. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview. Estuarine Coastal and Shelf Science. 41, 631-658. 1995.