

Universidad de Quintana Roo División de Ciencias e ingeniería

DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS Hg,Pb,Cd y Zn EN TRES BALNEARIOS DE LA BAHÍA DE CHETUMAL Y RÍO HONDO, QUINTANA ROO

TESIS
Para obtener el grado de

INGENIERO AMBIENTAL

PRESENTA HIPÓLITO RAMÍREZ SÁNCHEZ

DIRECTOR Q.F.B. JOSÉ LUIS GONZÁLEZ BUCIO



ASESORES

DR. JOSÉ MANUEL CARRIÓN JIMÉNEZNIVERSIDAD DE DR. JOEL OMAR YAM GAMBOA

M.C. JOSÉ MARTÍN RIVERO RODRÍGUEZOS ESCOLARES DR. VÍCTOR HUGO DELGADO BLASTULACIONES



Universidad de Quintana Roo División de Ciencias e ingeniería

Trabajo de tesis bajo la supervisión del comité del programa de licenciatura y aprobada como requisito para obtener el grado de:

INGENIERO AMBIENTAL

Comité de Tesis

DIRECTOR:

Q.F.B. JOSÉ LUIS GONZÁLEZ BUCIO

SUPERVISOR:

DR. JOSÉ MANUEL CARRIÓN JIMÉNEZ

SUPERVISOR:

DR. JOEL OMAR YAM GAMBOA

LIMIVERSIDAD DE

CHETUMAL, QUINTANA ROO, MÉXICO, SEPTIEMBRE DE 2014

INDICE GENERAL

icatorias	I
Agradecimientos	II
Dedicatorias	III
Resumen	IV
1.0 Introducción	1
Justificación	2
1.1 Descripción del Área de Estudio	3
1.2 Objetivos	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos	5
2.0 Antecedentes	6
2.1 Marco Teórico	7
2.1.1 ¿Qué son los Metales Pesados?	7
2.1.2 ¿Cuál es su relevancia para México?	7
2.2 Características de los Metales a Estudiar	9

Mercurio (Hg)	9			
Plomo (Pb)	10			
Cadmio (Cd)	12			
Zinc (Zn)	12			
2.3 Contaminación de sedimentos por metales pesados	14			
2.4 Asociación de los metales pesados con los sedimentos	15			
3.0 Material y método	17			
3.1 Equipo	17			
3.2 Reactivos	17			
3.3 Diseño del muestreo	18			
3.4 Muestreo de sedimentos marinos	19			
3.4.1 Digestión de los sedimentos	20			
3.4.2 Análisis de metales pesados	20			
3.4.3 Determinación de los metales pesados (Hg, Pb, Cd, y Zn) en	ı			
Sedimentos y agua	21			
3.4.4 Parámetros Fisicoquímicos	21			
4.0 Resultados y discusión	22			

4.1 Sedimentos	22
4.1.1 Análisis de metales	22
4.1.3 Análisis de correlación	26
4.1.4 Análisis de componentes principales	27
5.0 Conclusiones	30
6.0 Recomendaciones	31
7.0 Bibliografía	32

AGRADECIMIENTOS

Por su participación en la elaboración de este trabajo

- ➤ A la Universidad de Quintana Roo por todos los momentos que pase dentro y fuera de sus aulas realizando mi formación profesional.
- ➤ A mis asesores por darme la confianza, el ánimo y apoyarme para la realización de este trabajo.

Porque de una forma u otra me brindaron su apoyo transmitiéndome sus conocimientos y ejemplos desinteresadamente y forjar en mí el deseo de superación y poder ser un hombre de bien.

➤ Con todo respeto y admiración quiero dar un agradecimiento muy especial al Q.F.B. José Luis González Bucio, Dr. José Manuel Carrión Jiménez, Dr. Víctor Hugo delgado Blas, L. M. Walter Magaña Landeros, M.I.A Juan Carlos Ávila Reveles, M.P. Mónica Ariadna Chargoy Rosas, M.P. María Angélica González Vera y Dr. José Alfonzo Canche Uuh.

DEDICATORIAS

A Dios

Por haberme dado la vida y sobre todo gracias por permitirme forjarme una meta y realizarme como profesionista y poder aportar mis conocimientos en alguna parte del país.

A mi Madre: Martha Elena Sánchez Gómez

Aunque no encuentro las palabras con que agradecerte tu apoyo e impulso por ser mejor cada día tanto como humano y profesionista, enseñarme que el camino para tener resultados es el trabajo, disciplina, constancia y preparación ya que todo lo que soy y a donde he llegado te lo debo a ti y a tu empeño por sacarme adelante gracias por ser mi madre y solo le pido a dios que te mantenga muchos años conmigo.

A mi padre: Hipólito Ramírez Pacheco

Por darme un buen ejemplo y enseñarme a ser un hombre de bien en la vida. Que todo se obtiene a base de esfuerzo y trabajo.

A mis hermanas: Ma. Del Carmen Ramírez Sánchez y Alicia Ramírez Sánchez.

Por el ejemplo que me brindaron y como seres humanos por su ayuda, comprensión y por sus palabras para seguir adelante.

A mi Esposa e Hijas: Mariana Isabel Gómez Sales, Camila Gisell Ramírez Gómez, Regina Elizabeth Ramírez Gómez y Ximena Estefanía Ramírez Gómez.

Por su apoyo y comprensión y por impulsarme a ser cada día mejor y ofrecerles una vida mejor a nuestras hijas que son el motor de mi vida y lo que más amo en este mundo.

RESUMEN.

El uso indiscriminado de los plaguicidas, metales, residuos agroquímicos y residuos de origen antropogénico en la ribera del río Hondo y Bahía de Chetumal, han tenido como consecuencia la contaminación del suelo, diferentes cuerpos de agua, flora y fauna acuática, por ello es importante hacer estudios frecuentes de contaminantes ambientales para así conocer el comportamiento de los mismos, en nuestro ecosistema acuáticos al ser impactados por diferentes vías con elementos metálicos como son los metales pesados.

En este trabajo se estudiaron diferentes métodos, haciendo uso de un conjunto de técnicas analíticas y de métodos de procesamiento de resultados que permiten conocer los contenidos de los metales estudiados, como sistematizar su influencia sobre los diferentes componentes (sedimentos y un tipo de organismo bentónico) de éste ecosistema. La contaminación de la zona costera de la bahía de Chetumal, fue caracterizada evaluando las concentraciones de Hg, Pb, Cd y Zn en sedimentos marinos y la columna de agua.

El Río Hondo es un cuerpo de agua importante para el estado de Quintana Roo, especialmente en el sur por su condición de frontera natural con Belice. Tiene una extensión de 160 kilómetros con anchura y profundidad de 50 y 10 metros respectivamente. Sus efluentes más importantes son el Río Azul y corrientes como la de San Román, arroyo Sabido y Chac; este último desemboca en la Bahía de Chetumal. En el poblado de Álvaro Obregón de la ribera del Río Hondo se encuentra el ingenio azucarero "San Rafael de Pucté". Existen posibilidades que sus descargas desemboquen directamente en el Río y por ello, tenemos altas probabilidades de contaminación por metales pesados. Para determinar la concentración de metales pesados en el Río Hondo se muestrearon a nivel de epilimnio los siguientes puntos: Puente de Subteniente López, Juan Sarabia, Sac-xan, Palmar y Álvaro Obregón.

1.0.- INTRODUCCIÓN

En México, en el estado de Quintana Roo, se encuentra la Bahía de Chetumal, en la que desemboca el Río Hondo, en la zona de la frontera con Belice. En la parte final de este Río, se encuentran ubicadas zonas urbanas como la ciudad de Corozal y la ciudad de Chetumal, ingenios azucareros que vierten sus desechos directamente al Río y, en general, ésta es una zona agropecuaria en donde se manejan productos fertilizantes y plaguicidas, que constituyen fuentes contaminantes que influyen negativamente sobre la zona de la Bahía y la ribera del Río Hondo. Los metales, forman parte de esta contaminación y se acumulan en los sedimentos y organismos vivos, y su concentración en ellos puede mantenerse por encima de niveles naturales permitidos.

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

El caso particular de la Bahía de Chetumal y el Río Hondo, por sus características y en particular por la amplia variedad de especies marinas que alberga, el solo hecho de conocer el estado de contaminación que pudiera existir en esta Bahía, permitiría emprender acciones para proteger la salud de las especies que en ella habitan tales como manatíes, este ecosistema forma parte de la región más importante en el Caribe en la distribución del manatí (*Trichechus manatus*), cocodrilos y otras formas de vida acuática, ha sido declarada desde 1996 como Área Natural Protegida, "Santuario del manatí" (NOM-059- ECOL-1994).

En este trabajo se determinan los contenidos de Hg, Pb, Cd y Zn, metales comúnmente asociados a la actividad antrópicas, en un tramo de 10 km de la línea costera de la ciudad de Chetumal y en cinco comunidades de la ribera del Río Hondo, es de interés debido a que la contaminación puede afectar la biodiversidad existente y la salud humana. Para tal efecto se evaluó el impacto de los metales pesados.

JUSTIFICACIÓN

La creciente población de la ciudad de Chetumal está provocando problemas de contaminación en su litoral, ya que no cuenta con un sistema adecuado de alcantarillado para canalizar sus aguas residuales de la ciudad a la Bahía, se ve alterado por la presencia de ortofosfatos debido a la descarga antropogénica, estas descargas se vierten directamente sin tratamiento previo, ya que en la ciudad, no se cuenta con las suficientes plantas de tratamiento de aguas negras, tampoco con relleno Sanitario en el basurero municipal, y estos desechos tóxicos son vertidos a la Bahía a través del drenaje pluvial y por filtración que pasa al subsuelo y posteriormente al manto freático con desembocadura en la Bahía.

Otra costumbre es la canalización de desechos a la red pluvial que se distribuye a lo largo de la zona urbana y con desembocadura en un punto de la Bahía. También se considera un sistema de contaminación los agregados agroquímicos que desechan las zonas agropecuarias de toda la ribera del Río Hondo, debido al cultivo de la caña de azúcar y los desechos de ingenios azucareros y fábricas, que manejan desechos químicos tóxicos tales como restos de plaguicidas organoclorados, melazas y pesticidas, situados en nuestro país y en el país vecino de Belice C. A. estos desechos pasan al Río Hondo, por filtración u otro mecanismo.

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 cuenta con tres 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, 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.

1.1.- Descripción del Área de Estudio

La Bahía de Chetumal es un cuerpo de agua salobre, debido a la influencia de agua dulce del Río Hondo y agua salada del Mar Caribe; por su baja profundidad generalmente las corrientes son generadas por los vientos; en cuanto a las mareas son de baja amplitud (50 a 60 cm), las mareas que se presentan en el mar Caribe no influyen directamente en las mareas dentro de la Bahía.

Los usos principales de la Bahía son la recreación y explotación de pesquería a pequeña escala para autoconsumo y abasto local. Forma parte de la región más importante en el Caribe en la distribución del Manatí (*Trichechus manatus*) principalmente en la costa noreste (Morales, *et al.* 1996).

El Río Hondo, considerado como el único Río del estado, es en realidad una falla geológica, mide 160 km de largo con una anchura y profundidad promedio de 50 y 10 metros respectivamente. Sirve como límite fronterizo entre México y el vecino país de Belice, es navegable desde el lugar llamado Lagunitas hasta su desembocadura en la Bahía, la vegetación en sus márgenes está compuesta de mangles de las especies *Rizophora mangle* y *Conocarpus erectus* principalmente, además de comunidades vegetales de tasiste y selva mediana. Este Río se inicia en Guatemala con el nombre de Río Azul, a la altura de Dos Bocas toma el nombre de Río Hondo debido a un aumento de su profundidad y cauce. Los Ríos San Román, arroyo Sabido y arroyo Chac, constituyen los tributarios más importantes al cauce del Río Hondo; el arroyo Chac también desemboca en la Bahía.

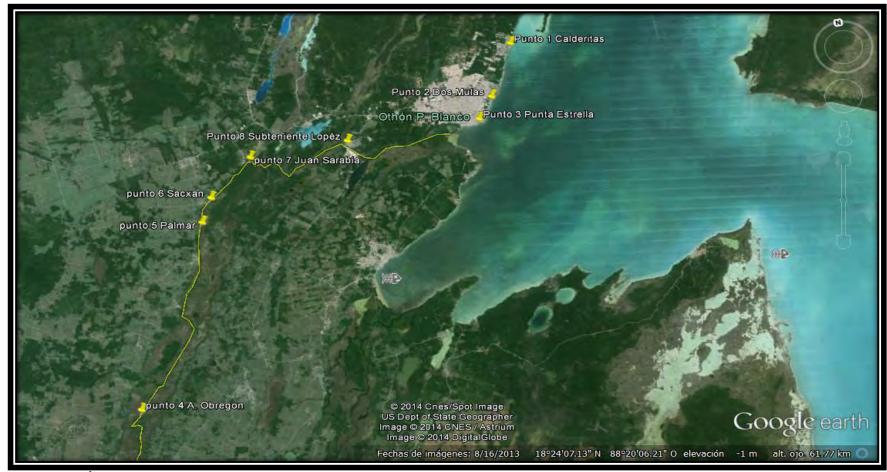


Figura 1: Área de Estudio.

1.2.-OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL

Estimar el grado de contaminación por metales pesados en la Bahía de Chetumal y en la ribera del Río Hondo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Analizar los niveles de concentración de los metales Hg, Pb, Cd y Zn en sedimentos y columna de agua, en 3 zonas utilizadas como balnearios (calderitas, dos mulas y punta estrella) en la Bahía de Chetumal y cinco poblaciones del Río Hondo (Obregón, Palmar, Sac-xán, Juan Sarabia, y puente de Subteniente López).
- Determinar los parámetros fisicoquímicos (Temperatura, pH, Oxígeno disuelto, Salinidad y Conductividad) en la columna de agua.
- Correlacionar los metales pesados con los parámetros fisicoquímicos.

2.0.- ANTECEDENTES.

Trabajos realizados anteriormente en el área estudio con metales pesados:

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*)", (García-Ríos, 2001), 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.

En el 2002 se determinó "Metales en huesos y sangre de manatíes (*trichechus manatus*) de la Bahía de Chetumal, quintana roo, México". (Rojas, et al, 2002). Realizó estudios de niveles de concentración de metales pesados en hueso y sangre de manatíes (*Trichechus 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.

En el 2006 se publicó "Estudio de la contaminación por Hg, Pb, Cd y Zn en la Bahía de Chetumal, Quintana Roo", México: (González-Bucio, *et al*, 2006). Las concentraciones de los metales estudiados en los mejillones fueron inferiores a las encontradas en los sedimentos, observándose no obstante una misma tendencia entre organismos y sedimentos en los puntos de muestreo.

En el 2007 se estudió la "Determinación de metales pesados (As, Cd, Hg y Pb) presentes en el Río Hondo, Quintana Roo. (Buenfil-Rojas y Flores-Cuevas, *et al* 2007). Se logró determinar las concentraciones de metales pesados en el Río Hondo en Quintana Roo y estos resultados nos indican niveles por encima de los límites máximos permisibles por la EPA en el caso del mercurio, cadmio y arsénico. Este descubrimiento, permite identificar el grado de contaminación y a su vez el grado de afectación de la presencia de dichos metales al cuerpo de agua y a todos los usuarios del mismo

En el 2008 se estudió "Contaminación de la Bahía de Chetumal por metales pesados, materia orgánica y nutrientes producidos por las descargas de aguas residuales municipales". (González, *et al*, 2008). Se encontró que los principales metales

contaminantes resultaron el Hg y el Pb para los sedimentos estuarinos, atribuyéndose su origen a las descargas de aguas residuales y al aporte de residuos agroquímico provenientes del río Hondo (contaminación antropogénica), por lo tanto pudo atribuir que hablamos de una contaminación por metales con certidumbre puedan ser biodisponibles y bioacumulables en la biota y/o seres humanos.

2.1.-MARCO TEORICO

2.1.1- ¿Qué son los Metales pesados?

El término "metal pesado", a pesar de ser ampliamente utilizado entre los profesionales y científicos, no tiene una base científica rigurosa o una definición química. Aunque muchos de los elementos que se enlistan en el término "metal pesado" tienen una gravedad específica mayor que cinco, existen diversas excepciones a esta regla (SEMARNAT, 2014).

Estrictamente, y desde el punto de vista químico, los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Estos elementos tienen una gravedad específica significativamente superior a la del sodio, calcio, y otros metales ligeros. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua (SEMARNAT, 2014).

Una forma opcional de nombrar a este grupo es como "elementos tóxicos", los cuales, de acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), incluyen a los siguientes elementos: Arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo (SEMARNAT, 2014).

2.1.2. ¿Cuál es su relevancia para México?

Los principales convenios internacionales en los que participa nuestro país y de los cuales se han derivado diversos compromisos y oportunidades para el control de la contaminación por metales pesados son:

- Convenio de Basilea, 1989. El objetivo de este convenio, es el de regular los movimientos transfronterizos de materiales y residuos peligrosos.
- Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), 1990. En 1990, el Consejo de la OCDE adoptó la Decisión/Recomendación para la Cooperación en la Investigación y la Reducción de Riesgos de las Sustancias Químicas existentes [C (90) 163/Final]. Esta Acta del Consejo de la OCDE trata de la reducción de riesgos de sustancias químicas al ambiente, o que dañen la salud de la población o los trabajadores. Se basa en la premisa de la cooperación internacional en actividades de reducción de riesgos que favorezcan los aspectos institucionales y técnicos del manejo de riesgos en los países miembros al compartir esfuerzos y reducir la duplicación de éstos. Dentro de la OCDE se manejan cuatro sustancias, tres de las cuales son metales pesados: cadmio, mercurio, plomo.
- Grupo de Trabajo para la Selección de Sustancias Químicas de la Comisión de la Cooperación de América del Norte. Este grupo de trabajo, el cual forma parte del Grupo de Trabajo de Manejo Adecuado de Sustancias Químicas (MASQ) está trabajando para la nominación del Plomo como sustancia para la cual se tomen acciones para su control en Canadá, Estados Unidos y México.
- Declaración para la Reducción de Riesgos por Plomo, 1996. Esta declaración fue adoptada por los gobiernos de los países miembros de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) en la reunión del Comité de Políticas Ambientales a nivel Ministerial.

2.2.- Características de los Metales a Estudiar

Tabla I. Características de los Metales Pesados

	Información Técnica								
Elemento/Símbolo	Número atómico	Peso atómico (g/mol)							
Mercurio (Hg)	80	200.59							
Plomo (Pb)	82	207.2							
Cadmio (Cd)	48	112.4							
Zinc (Zn)	30	65.409							

La contaminación por metales puede derivar en diversos efectos a la salud y al ambiente, dependiendo del elemento en particular. Los efectos a la salud y al ambiente para los elementos metálicos de mayor preocupación se enlistan a continuación:

Mercurio (Hg)

Elemento químico, símbolo Hg, número atómico 80 y peso atómico 200.59. Es un líquido blanco plateado a temperatura ambiente (punto de fusión -38.4°C o -37.46°F); ebulle a 357°C (675.05°F) a presión atmosférica. Es un metal noble, soluble únicamente en soluciones oxidantes. El mercurio sólido es tan suave como el plomo. El metal y sus compuestos son muy tóxicos. El mercurio forma soluciones llamadas amalgamas con algunos metales (por ejemplo, oro, plata, platino, uranio, cobre, plomo, sodio y potasio) (Lenntech, 2014).

En sus compuestos, el mercurio se encuentra en los estados de oxidación 2+, 1+ y más bajos; por ejemplo, HgCl₂, Hg₂Cl₂ o Hg₃ (AsF₆)₂. A menudo los átomos de mercurio presentan dos enlaces covalentes; por ejemplo, Cl-Hg-Cl o Cl-Hg-Hg-Cl. Algunas sales de mercurio (II), por ejemplo, Hg (NO₃)₂ o Hg (ClO₄)₂, son muy solubles en agua y por lo general están disociadas. Las soluciones acuosas de estas sales reaccionan como ácidos fuertes a causa de la hidrólisis que ocurre. Otras sales de mercurio (III), como HgCl₂ o Hg

(C_n)₂, también se disuelven en agua, pero en solución sólo están poco disociadas. Hay compuestos en que los átomos de mercurio están directamente enlazados a átomos de carbono o de nitrógeno; por ejemplo, H₃C-Hg-CH₃ o H₃C-CO-NH-Hg-NH-CO-CH₃. En complejos, como K₂ (HgI₄), a menudo tiene tres o cuatro enlaces (Lenntech, 2014).

El mercurio metálico se usa en interruptores eléctricos como material líquido de contacto, como fluido de trabajo en bombas de difusión en técnicas de vacío, en la fabricación de rectificadores de vapor de mercurio, termómetros, barómetros, tacómetros y termostatos y en la manufactura de lámparas de vapor de mercurio. Se utiliza en amalgamas de plata para empastes de dientes. Los electrodos normales de Calomel son importantes en electroquímica; se usan como electrodos de referencia en la medición de potenciales, en titulaciones potenciométricas y en la celda normal de Weston (Lenntech, 2014).

El mercurio se encuentra comúnmente como su sulfuro HgS, con frecuencia como rojo de cinabrio y con menos abundancia como metalcinabrio negro. Un mineral menos común es el cloruro de mercurio (I). A veces los minerales de mercurio contienen gotas pequeñas de mercurio metálico (Lenntech, 2014).

La tensión superficial de mercurio líquido es de 484 dinas/cm, seis veces mayor que la del agua en contacto con el aire. Por consiguiente, el mercurio no puede mojar ninguna superficie con la cual esté en contacto. En aire seco el mercurio metálico no se oxida, pero después de una larga exposición al aire húmedo, el metal se cubre con una película delgada de óxido. No se disuelve en ácido clorhídrico libre de aire o en ácido sulfúrico diluido, pero sí en ácidos oxidantes (ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado y agua regia) (Lenntech, 2014).

Plomo (Pb)

Durante décadas, el plomo fue utilizado en pinturas, gasolinas, soldaduras, plomería, enseres domésticos y muchas otras aplicaciones. Por ello se dice que el plomo se encuentra en todas partes como resultado de la industrialización. El plomo es un elemento importante debido a que se emplea en una gran variedad de procesos industriales. Este elemento ha sido utilizado por el hombre desde hace muchos años, las concentraciones de este metal en el ambiente han ido en aumento conforme ha aumentado su uso, se

puede decir que su uso creció en paralelo al desarrollo de la Revolución Industrial. Pero a fínales de la Segunda Guerra Mundial, la contaminación por plomo aumento considerablemente, siendo la introducción de plomo en la gasolina como un aditivo antidetonante, una de las causas principales de su incremento. El aumento de plomo en el medio ambiente provocó a su vez un aumento de este metal en la sangre de la población hasta el punto de ocasionar síntomas clínicos. De la misma manera el uso de pigmentos con bases de plomo ha ocasionado la intoxicación de miles de niños en edad preescolar que consumieron o inhalaron dicha sustancia. Pero el problema no solo son las pinturas, sino que ya se ha encontrado este metal en dulces mexicanos, lo cual es un peligro latente hacia la infancia, donde en más de 100 variedades de dulces que se venden en California, Estados Unidos se han detectado niveles peligrosos de plomo. Se hizo una prueba en 180 diferentes productos de 74 marcas de dulces en supermercados de este estado y se encontró que en 32% de ellos superaron los niveles permisibles de plomo.

El plomo, metal de color gris blancuzco, es soluble en agua. Tiene la característica de comportarse en el organismo como el calcio, por lo tanto se acumula en los huesos. Cuando el cuerpo se encuentra deficiente o con necesidad de calcio (como en el transcurso del embarazo), el plomo se puede metabolizar desde los huesos y de esta manera entrar al torrente sanguíneo, provocando de esta manera un aumento en los niveles de la sangre. Aun no se conoce de algún funcionamiento fisiológico donde se requiera de plomo.

La fuente principal de exposición a este metal para los humanos adultos son los alimentos según Romero M. (2005) con un 60% (entre ellos se encuentran los productos enlatados y los alimentos no procesados), mientras que por inhalación desde el aire se le atribuye un 30% y por el agua un 10% (una ingesta importante de plomo es el agua potable ya que puede alcanzar hasta un 40% de la exposición a este metal).

Esté metal se logra depositar en suelos, plantas y aguas debido a que es liberado a la atmósfera principalmente por la combustión de la gasolina y desechos sólidos, hoy en día el uso de gasolina sin plomo ha disminuido dichas emisiones, observando las estadísticas en 1976 (año con mayor emisión) la liberación de plomo a la atmósfera fue de 94% en todas las fuentes y más del 97% en automóviles, para 1985 y 1986 las emisiones disminuyeron un 59% (Hatre, *et al*, 1995).

Cadmio (Cd)

La población abierta se expone a él principalmente a través de la cadena alimenticia, aunque también por el consumo de tabaco contaminado con cadmio presente en los fertilizantes fosfatados. El cadmio se acumula en el organismo humano, fundamentalmente en los riñones, causando hipertensión arterial. La absorción pulmonar es mayor que la intestinal, por lo cual, el riesgo es mayor cuando el cadmio es aspirado (SEMARNAT, 2014).

La concentración crítica en la corteza renal, que da lugar a una prevalencia de 10% de proteinuria de bajo peso molecular en la población en general, es aproximadamente de 200 mg/kg y se alcanza con una ingestión alimentaria diaria de unos 175 μg por persona durante 50 años. Partiendo de una tasa de absorción de cadmio vía los alimentos de 5% y de una tasa diaria de excreción de 0.005% de la carga corporal se estableció un nivel de ingestión semanal tolerable provisional de 7μg/kg (SEMARNAT, 2014).

En la ciudad de Toyama, en Japón, ocurrió un brote epidémico de intoxicación (síndrome de Itai-Itai), ocasionado por la ingestión de arroz contaminado con cadmio, el cual era irrigado con agua contaminada por jales mineros. Las personas afectadas, principalmente mujeres post-menopáusicas, sufrieron deformación de los huesos, acompañada de intenso dolor y fracturas, además de proteinuria y glaucoma. Se considera que estas alteraciones, se produjeron favorecidas por factores dietéticos, como deficiencia en vitamina D (SEMARNAT, 2014).

El cadmio ha sido asociado con la aparición de cáncer en animales de experimentación, así como con casos de cáncer de próstata en humanos (SEMARNAT, 2014).

Zinc (Zn)

Elemento químico de símbolo Zn, número atómico 30 y peso atómico 65.37. Es un metal maleable, dúctil y de color gris. Se conocen 15 isótopos, cinco de los cuales son estables y tienen masas atómicas de 64, 66, 67, 68 y 70. Cerca de la mitad del zinc común se encuentra como isótopo de masa atómica 64 (Lenntech, 2014).

Los usos más importantes del zinc los constituyen las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales. El hierro o el acero recubiertos con zinc se denominan galvanizados, y esto puede hacerse por inmersión del artículo en zinc fundido (proceso de hot-dip), depositando zinc electrolíticamente sobre el artículo como un baño chapeado (electrogalvanizado), exponiendo el artículo a zinc en polvo cerca de su punto de fusión (sherardizing) o rociándolo con zinc fundido (metalizado) (Lenntech, 2014).

El zinc es uno de los elementos menos comunes; se estima que forma parte de la corteza terrestre en un 0.0005-0.02%. Ocupa el lugar 25 en orden de abundancia entre los elementos. Su principal mineral es la blenda, marmatita o esfalerita de zinc, ZnS. Es un elemento esencial para el desarrollo de muchas clases de organismos vegetales y animales. La deficiencia de zinc en la dieta humana deteriora el crecimiento y la madurez y produce también anemia. La insulina es una proteína que contiene zinc. El zinc está presente en la mayor parte de los alimentos, especialmente en los que son ricos en proteínas. En promedio, el cuerpo humano contiene cerca de dos gramos de zinc (Lenntech, 2014).

El zinc puro y recientemente pulido es de color blanco azuloso, lustroso y moderadamente duro (2.5 en la escala de Mohs). El aire húmedo provoca su empañamiento superficial, haciendo que tenga color gris. El zinc puro es dúctil y maleable pudiéndose enrollar y tensar, pero cantidades pequeñas de otros metales como contaminantes pueden volverlo quebradizo. Se funde a 420°C (788°F) y hierve a 907°C (1665°F). Su densidad es 7.13 veces mayor que la del agua, ya que un pie cúbico (0.028m³) pesa 445 Ib (200 Kg) (Lenntech, 2014).

El zinc es buen conductor del calor y la electricidad. Como conductor del calor, tiene una cuarta parte de la eficiencia de la plata. A 0.91°K es un superconductor eléctrico. El zinc puro no es ferromagnético (Lenntech, 2014).

Es un metal químicamente activo. Puede encenderse con alguna dificultad produciendo una flama azul verdosa en el aire y liberando óxido de zinc en forma de humo. El zinc metálico en soluciones ácidas reacciona liberando hidrógeno para formar iones zinc, Zn²⁺. Se disuelve también en soluciones fuertemente alcalinas para formar iones di negativos de

tetrahidroxozincatos, Zn (OH)²⁻4, escrito algunas veces como ZnO²⁻2.en las fórmulas de los zincatos (Lenntech, 2014).

El zinc es siempre divalente en sus compuestos, excepto algunos cuando se une a otros metales, que se denominan aleaciones de zinc. Forma también muchos compuestos de coordinación. En la mayor parte de ellos la unidad estructural fundamental es un ion central de zinc, rodeado por cuatro grupos coordinados dispuestos espacialmente en las esquinas de un tetraedro regular (Lenntech, 2014).

2.3.- Contaminación de Sedimentos por Metales Pesados

Las actividades humanas producen diferentes tipos de vertidos que incrementan la concentración de metales pesados en los sedimentos fluviales. Según su forma de asociación, los metales son susceptibles o no, de solubilizarse durante las modificaciones fisicoquímicas estacionales. La desoxigenación de las capas profundas durante el verano, ocasiona la reducción química de los óxidos asociados a la fase sólida, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento. La reducción de estos dos elementos puede ocasionar la solubilización de ciertos metales adsorbidos en el sedimento como el Zn, Cr y Ni (El Falaki *et al.*, 1994; Baruah *et al.*, 1996).

Los sedimentos pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación debido a que los metales pesados pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos (Förstner *et al.*, 1987; Sigg *et al.*, 1987; Carignan y Tessier, 1988; Vaithiyanathan *et al.*, 1993; Singh *et al.*, 1999). Como se conoce, sólo ciertas formas químicas son tóxicas para los organismos, estas incluyen iones libres y metales liposolubles (Chen *et al.*, 1996).

Numerosos estudios han demostrado el poder quelante del EDTA, que disuelve metales de los sedimentos incorporándolos a la columna de agua (Frimmel *et al.*, 1989; Alder *et al.*, 1990). Otra posibilidad es que la presencia de ciertos componentes de las formulaciones detergentes como los tensoactivos, agentes blanqueadores, estabilizantes, entre otros, participen en la movilización de los metales pesados (Wiener *et al.*, 1984; El Falaki *et al.*,

1994). Por lo tanto, el análisis de metales pesados en sedimentos, permite detectar la contaminación que puede pasar a las aguas y también proporciona información acerca de las zonas críticas del sistema acuático (Förstner y Salomons, 1980; Föstner *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1996).

2.4.- 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 *et al.*, 1998; Userno *et al.*, 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 equilibrio dinámico 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 comprobación (Campbell y Tessier, 1987; Vaithiyanathan *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 extracción selectiva 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 hierromanganeso, 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 reabsorción 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 Buró Comunitario de Referencia de la Unión Europea (BCR) estableció diferentes proyectos con laboratorios europeos. (Ure *et al.*, 1993; 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 *et al.*, (1997). Este procedimiento es aceptado en la actualidad por la Unión Europea.

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).

3.0.- MATERIAL Y METODO.

3.1.- Equipos

- Espectrómetro de Absorción Atómica, de doble rayo Varian, modelo SpectrAA 220,
 con llama aire/acetileno y óxido nitroso/acetileno y generador de hidruros VGA 77.
- o Balanza analítica Sartorius BL 120 S (0.1 mg).
- Liofilizadora Armfield FT33, a una temperatura de 40°C y una presión de 3 x 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.
- o Tamices de nylon de 63 μm y un rotor de tamizado Fisherbrand.
- Rotor y termostato Sartorius.
- Manta de calentamiento PYRO MULTI-MAGNESTI con regulación de temperatura y se utilizó fibra de vidrio para hacer uniforme 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.
- Conductidímetro portátil HANNA modelo HI9635 en μS/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.
- o pH-metro portátil modelo HANNA HI 9025C de lectura digital a la centésima, con un electrodo combinado de vidrio-calomel.
- O Pipetas automáticas de 50, 100, 200 y 1000μl. Marca Oxford

3.2.-Reactivos

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

- \circ Ácido nítrico J.T. Baker, al 69 70 % y d = 1.42 Kg/L.
- Ácido Clorhídrico JT. Baker, 36.5 − 38 %.
- o Ácido sulfúrico JT. Baker, 98% pureza.
- o Agua Tridestilada, Lote-Y24CO3. J.T. Baker.
- o Agua bidestilada para lavado de los utensilios.

- o Cloruro Estannoso (cloruro de estaño II), J.T. Baker.
- o Patrones (estándares) 1000 ± 0.1 ppm de cada elemento metálico. Marca Varian.

3.3.- Diseño del Muestreo

Se estableció el diseño de muestreo en 3 puntos (Calderitas, Dos Mulas y Punta Estrella) del litoral de la Bahía de Chetumal (Fig.2) y 5 poblaciones (Obregón, Palmar, Sac-xan, Juan Sarabia, y puente de Subteniente López) ubicadas en la ribera del Río Hondo (Fig. 3), durante la temporada de seca y lluvia del 2013.

Se seleccionaron 8 estaciones de muestreo, en cada una se muestrearon 3 réplicas por punto de muestreo en la zona costera y Río Hondo, en un área de 15 cm de diámetro y profundidad respectivamente.

En cada estación se colectaron muestras de agua en la columna de agua cercana al sedimento, preservándose con HNO₃ al 10% y transportándose a temperatura de 4°C y un análisis previo de las muestras.

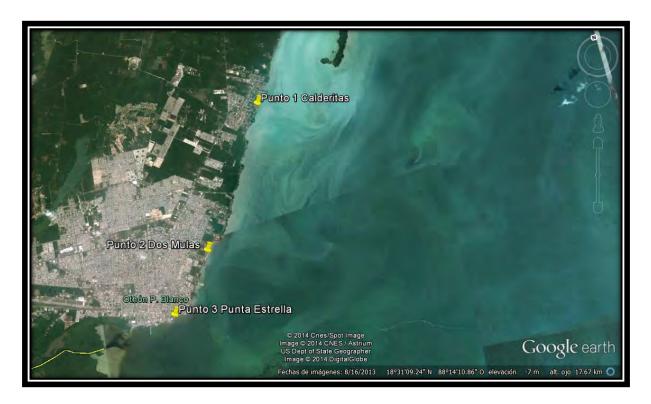


Figura 2. Zona de muestreo Bahía de Chetumal.

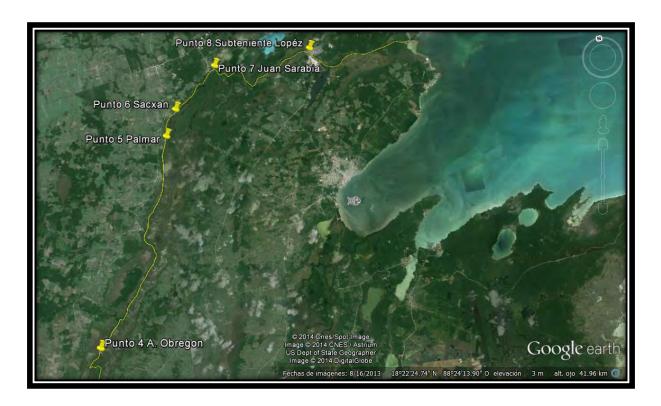


Figura 3. Zona de muestreo en Río Hondo.

3.44.- Muestreo de Sedimentos marinos

Se tomaron tres muestras repetidas de sedimento por estación, a una distancia de 500 metros de línea de costa. La metodología para el diseño de muestreo se tomó de (Carbajal, 1999). Se seleccionó la distancia de 500 metros de acuerdo al objetivo del trabajo, que es evaluar el impacto sobre la Bahía de las descargas de residuales.

Las muestras de sedimentos se tomaron en un área de 20 cm de diámetro y 15 cm de profundidad aproximadamente (González, H., 1989), en 27 puntos (3 réplicas por cada uno de los 8 puntos de muestreo). Los sedimentos se secaron, liofilizaron y tamizaron empleándose la fracción menor de 63 □m para su posterior digestión de acuerdo al estándar (ISO-11466, 1994). Esta fracción incluye arcillas (<2µm) y limos (2-63µm). El tamizado se efectuó con un tamiz de polipropileno limpio y libre de metales traza, en esta fracción se concentran prácticamente la totalidad de materia orgánica y metales pesados (Förstner y Salomón, 1980). Para el análisis de los metales, se aplicó el procedimiento descrito en la norma (ISO-11047, 1998). Las determinaciones se realizaron por Espectrometría de Absorción Atómica con llama o generación de hidruros / vapor frío, según el caso.

3.4.1.- Digestión de los Sedimentos.

Los sedimentos marinos serán transportados al laboratorio inmediatamente después de muestreados para proceder a su tratamiento; tamizaje y digestión (ISO-11466, 1994). Los materiales y equipos utilizados en el laboratorio pueden introducir contaminación en las muestras que se analizaron y por ello se sometieron a limpieza con HNO₃ 10% previo a su utilización.

3.4.2.- 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 los Antecedentes, acerca del origen de la contaminación. Como es conocido, el Zn y Cd son indicadores de contaminación urbana, mientras que el Hg y Pb, 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 II.

Tabla II. 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

3.4.3.- Determinación de los Metales Pesados (Hg, Pb, Cd Y Zn) en Sedimentos y Agua.

La determinación de los metales pesados en las muestras de sedimentos y agua, se determinaron utilizando las Normas Oficiales Mexicanas NMX-AA-57, NMX-AA-60, NMX-AA-64 y NMX-AA-78. Posteriormente se analizaron las muestras con un Espectrofotómetro con un equipo de la marca Varían Modelo Spectra 220.

3.4.4.- Parámetros Fisicoquímicos.

Se determinaron "in situ" varios parámetros fisicoquímicos como Temperatura, Conductividad, Oxígeno disuelto y pH, con la ayuda de analizadores portátiles de la marca Hanna.

Tabla III. Parámetros Fisicoquímicos "in situ."

No.	Punto de	Cond.	рН	Temp.	OD
	muestreo	(ms/cm)		(°C)	(mg/l)
1	Calderitas	10.2	7.79	30.4	12.96
2	Dos Mulas	9.8	7.85	33.1	13.4
3	Punta Estrella	10.7	7.90	32.8	12.90
4	Álvaro Obregón	2.5	7.96	29.2	10.32
5	Palmar	2.38	6.99	27.5	9
6	Sac-xan	2.11	7.16	26.3	10.2
7	Juan Sarabia	1.61	7.51	24.1	11.5
8	Subte. López	1.87	7.55	33	10.7

4.0.-RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.-Sedimentos

4.1.1.-Analisis de Metales

Los resultados del análisis de los sedimentos en los 8 puntos de muestreo seleccionados, se muestra en las Tablas 4 y 5. Como se puede observar, los metales pesados tienden en general a ser más elevados en temporada de lluvia lo cual se explica por los escurrimientos que tienen lugar en esta temporada, así como porque se favorecen los fenómenos de mezcla del material suspendido y metales en la columna de agua.

Tabla IV. Metales pesados en temporada de seca, 2013.

SEC	CA									
			Zn	Pb	Cd	Нg	Temperatura (°C)	Oxígeno disuelto (mg/L)	рН	Conductividad
1	CALDERITAS	M1	0.71	2.77	0.11	3.43	23.00	0.00	6.70	1.40
2	DOS MULAS	M2	0.64	2.25	0.11	2.33	23.00	0.00	6.60	1.70
3	PUNTA ESTRELLA	M3	0.96	4.05	0.10	4.32	25.00	0.00	6.50	1.50

4	OBREGÓN	M4	0.26	0.50	0.02	0.32	23.00	0.00	6.70	1.40
		M5	0.04	0.12	ND	2.31	23.00	0.00	6.70	1.40
		M6	0.13	0.27	0.00	2.82	23.00	0.00	6.70	1.40
5	PALMAR	M7	0.26	0.14	0.01	0.43	23.00	0.00	6.60	1.70
		M8	0.07	0.19	ND	2.97	23.00	0.00	6.60	1.70
		M9	0.27	0.49	ND	2.20	23.00	0.00	6.60	1.70
6	SACXÁN	M10	0.27	0.26	0.01	0.21	25.00	0.00	6.50	1.50
		M11	0.28	0.35	ND	1.87	25.00	0.00	6.50	1.50
		M12	0.52	0.84	0.00	3.27	25.00	0.00	6.50	1.50
7	JUAN SARABIA	M13	0.21	1.52	0.06	0.32	25.00	0.00	6.70	1.70
		M14	0.05	0.22	ND	1.55	25.00	0.00	6.70	1.70
		M15	0.14	0.45	ND	2.22	25.00	0.00	6.70	1.70
		M16	0.98	1.81	0.08	3.55	25.00	0.00	6.70	1.70
8	SUBTTE. LÓPEZ	M17	0.30	0.44	0.01	0.35	25.00	0.00	7.05	1.80
		M18	0.05	0.24	ND	2.41	25.00	0.00	7.05	1.80
		M19	0.14	0.38	ND	3.38	25.00	0.00	7.05	1.80
		M20	1.61	3.03	0.10	3.23	25.00	0.00	7.05	1.80

ND; valores no detectables.

Tabla V. Metales pesados en temporada de lluvia, 2013.

			Zn	Pb	Cd	Hg	Temperatura (°C)	Oxígeno disuelto (mg/L)	рН	Conductividad
			Zπ	PD	Ca	нg	Temperatura (°C)	Oxigeno disuelto (mg/L)	рн	Conductividad
1	CALDERITAS	M1	0.41	1.37	0.01	4.23	24.00	4.40	6.20	1.20
2	DOS MULAS	M2	0.41	1.35	0.00	3.25	25.00	0.80	6.10	5.40
3	PUNTA ESTRELLA	M3	0.34	1.34	0.00	1.80	24.00	1.50	6.20	2.50
4	OBREGÓN	M4	0.07	0.25	ND	0.21	24.00	4.40	6.20	1.20
		M5	0.10	0.36	ND	2.01	24.00	4.40	6.20	1.20
		M6	0.16	0.81	ND	3.92	24.00	4.40	6.20	1.20
5	PALMAR	M7	0.53	1.07	ND	0.11	25.00	0.80	6.10	5.40
		M8	0.03	0.42	ND	0.92	25.00	0.80	6.10	5.40
		M9	0.01	0.72	ND	2.84	25.00	0.80	6.10	5.40
6	SACXÁN	M10	0.03	0.16	ND	0.10	24.00	1.50	6.20	2.50
		M11	0.02	0.36	ND	0.43	24.00	1.50	6.20	2.50
		M12	0.11	0.80	ND	1.50	24.00	1.50	6.20	2.50
7	JUAN SARABIA	M13	0.06	0.40	ND	0.01	23.00	1.50	5.80	0.70
		M14	0.03	0.40	ND	0.33	23.00	1.50	5.80	0.70
		M15	0.13	0.92	0.00	0.50	23.00	1.50	5.80	0.70
		M16	0.32	5.45	ND	0.70	23.00	1.50	5.80	0.70
8	SUBTTE. LÓPEZ	M17	0.07	0.37	ND	0.20	24.50	1.60	6.04	3.00
		M18	0.04	0.39	ND	0.51	24.50	1.60	6.04	3.00
		M19	0.10	0.77	ND	1.00	24.50	1.60	6.04	3.00

ND; valores no detectables.

En las tablas IV y V, se observa que las concentraciones del metal Zinc (Zn) oscilan entre 0.02 a 1.61 μg/g, observándose las mayores concentraciones de este metal en los puntos de muestreo de 6 y 8 en la temporada de seca y lluvia de 2013. Sin embargo, este metal no rebasa los límites máximos permisibles de acuerdo a las normas mexicanas (LMP). Comparando los resultados con los de (González, *et al.*, 2006); (Amat. *et al.*, 2002) los valores reportados de estos autores están muy por encima a los de esta investigación.

Los contenidos de Hg y Pb encontrados en los sedimentos son moderadamente elevados de acuerdo a la toxicidad de estos metales. En el caso particular del Hg los valores oscilan desde 0.01 hasta 4.32 μg/g en los puntos de muestreo del 3 y 7 respectivamente, en ambas temporadas. Para el caso del Pb en los puntos 4 y 7 los valores oscilan entre 0.12 y 5.45 μg/g respectivamente, en ambas estaciones. Las lecturas obtenidas de Hg y Pb son significativas, debido a que rebasan los LMP y con respecto a (González, *et al.*, 2006) reportamos valores más elevados de Hg y valores semejantes a los reportados por (Amat, *et al.*, 2002).

En general, los valores de Hg encontrados en los sedimentos son muy superiores a los publicados por López (2003) en un estudio realizado en Sudamérica en lugares con relativamente poca influencia antropogénica (hasta 0.1 μg/g), pero ligeramente mayores que los reportados por De Luca Rebello (menos de 2 μg/g) (De Luca Rebello, 1986). También, los valores de Hg encontrados en la Bahía de Chetumal son superiores a los encontrados en los sedimentos del Río Marabasco en Colima, México (Lara, 2003) (0.0075 μg/g), al igual que los sedimentos reportados por Gil (2006), donde no se detecta Hg en la zona costera de Argentina.

Para el Cd los valores oscilan entre 0.1 a 0.11 μg/g, estos valores no rebasan los límites máximos permisibles y por debajo de los valores de Cd presentados por (González, *et al.*, 2006).

Las concentraciones de Cd encontradas en los sedimentos son inferiores a las publicadas por López (2003) (hasta 0.5 μg/g); Osuna-López. (2007) (0.58 μg/g); Gundacker, C. (2000) (0.44 μg/g); Márquez, *et al.*, (2008) (1.51 μg/g); Gil, *et al.*, (2006) (ND); Barsytelovejoy (1999) (ND).

En general, podemos decir que las concentraciones más elevadas de metales pesados se encontraron en los puntos de muestreo en Bahía de Chetumal son: Calderitas, Dos mulas y Punta estrella con niveles elevados de Pb y Hg. En Río Hondo los puntos más contaminados son: Álvaro Obregón y Juan Sarabia, el punto de muestreo A. Obregón es donde desemboca los residuos del ingenio San Rafael de Pucté y el punto de juan Sarabia es cercano a la desembocadura del Río Hondo a la Bahía.

4.1.2.-Análisis de correlación

Para proceder a la utilización del Análisis Estadístico Multivariado (AEM), en el tratamiento de los contenidos parciales 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 6 y 7, corresponden a los sedimentos en temporada de seca y lluvia del 2013.

Tablas 6, Matriz de correlación de metales pesados y parámetros fisicoquímicos, seca 2013.

Variables	Zn	Pb	Cd	Hg	Temp°C	OD	рН	Cond
Zn	1							
Pb	0.841	1						
Cd	0.789	0.919	1					
Hg	0.459	0.519	0.301	1				
Temperatura (°C)	0.199	0.127	-0.046	0.048	1			
Oxígeno disuelto (m	ng/L)							
рН	0.085	-0.043	-0.082	0.026	0.264		1	
Conductividad	0.079	-0.049	-0.054	-0.050	0.389		0.580	1

En negrita, valores significativos al umbral α =0.050 (prueba bilateral)

Tablas 7, Matriz de correlación de metales pesados y parámetros fisicoquímicos, lluvia 2013.

Variables	Zn	Pb	Cd	Hg	Tem °C	OD	рН	Cond
Zn	1							
Pb	0.493	1						
Cd	0.757	0.410	1					
Hg	0.362	0.106	0.349	1				
Temperatura (°C)	0.168	-0.303	-0.045	0.265	1			
Oxígeno disuelto (mg/L)	0.004	-0.092	-0.036	0.419	-0.212	1		
pН	0.090	-0.351	-0.022	0.425	0.585	0.387	1	
Conductividad	0.191	-0.174	0.017	0.103	0.900	-0.570	0.321	1

En negrita, valores significativos al umbral α =0.050 (prueba bilateral)

Las correlaciones más significativas se observaron para los metales Cd, Zn y Pb (r = 0.919, 0.841, 0.789 y 0.757) en ambas temporadas. Solamente existió correlación con estos tres metales, no se observó correlación de metales y parámetros fisicoquímicos.

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 (Vaithiyanathan, *et al.*, 1993; Tsai, *et al.*, 1998).

4.1.3.-Análisis de componentes principales

Los resultados obtenidos del análisis de componentes principales (ACP) para los sedimentos de la Bahía de Chetumal y Río Hondo, se representan en las Figuras 3 y 4.

En las Figura 3 y 4, se muestran los resultados del ACP para el año 2013. 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 2013 (**69.35** % en secas y **60.53** % en lluvia). Los grupos formados por los puntos de muestreo son muy semejantes tanto en el año 2013 como en el año 2014, 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.

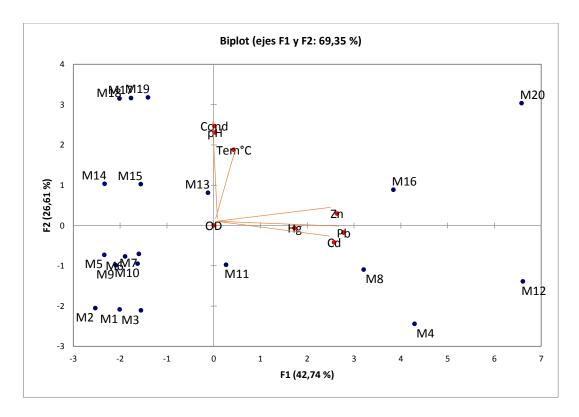


Figura 3, Análisis de Componentes Principales en sedimentos de la Bahía (CP-I 42.74% y CP-II 26.61% de varianza) en temporada de seca, 2013.

En la Figura 4, se puede observar que se explica el **69.35%** de la varianza total a través de dos componentes principales. El primer componente principal (CP-I), está definido por 4 metales Zn, Pb, Hg y Cd, y por OD, pH, Conductividad y Temperatura, el cual explica el 42.74 % de la varianza total. El segundo componente principal (CP-II) está definido por los puntos de muestreo, y explica el 26.61% de la varianza. Los vectores de estos parámetros se desplazan en otra dirección respecto a los que definen al primer componente. Según (Tsai, *et al.*, 1998) cuando los metales están agrupados, indican también que tienen la misma fuente de contaminación.

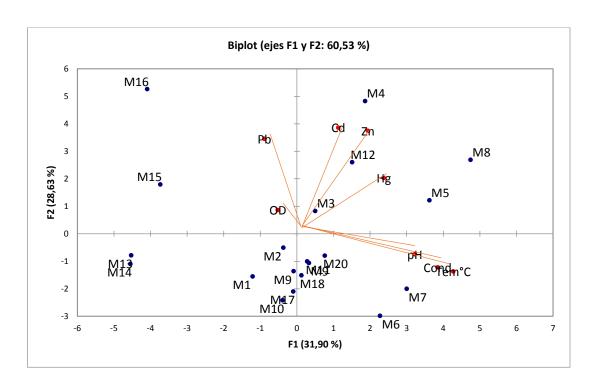


Figura 4, Análisis de Componentes Principales en sedimentos de la Bahía (CP-I 31.90% y CP-II 28.63% de varianza) en temporada de lluvia, 2013.

En la Figura 5, se puede observar que se explica el **60.53%** de la varianza total a través de dos componentes principales. El primer componente principal (CP-I), también definido por los 4 metales Zn, Pb, Hg y Cd, y los parámetros: OD, pH, Conductividad y Temperatura, el cual explica el 31.90 % de la varianza total. El segundo componente principal (CP-II) está definido por los puntos de muestreo, y explica el 28.63% de la varianza. En general, tienen el mismo comportamiento en ambas estaciones.

5.0.-CONCLUSIONES

- Las concentraciones en los sedimentos de la Bahía de Chetumal y algunas zonas de la ribera del Río Hondo resultaron ser indicadores adecuados de contaminación por metales pesados. Estos se pueden considerar moderadamente contaminados por Cd, Pb, Zn y Hg, al comparar sus contenidos con los establecidos en las Normas Oficiales Mexicanas para sedimentos marinos estuarinos y agua dulce.
- 2. En general, los resultados arrojados en esta investigación, se encontraron valores por debajo a los presentados por otros autores. Este es el caso del Zinc este metal solo presento una concentración de máxima de 1.61 μg/g; así mismo el Cadmio solo presento una concentración máxima de 0.11 μg/g, estos dos niveles de concentración presentados en el Zn y Cd no se rebasa los límites máximos permisibles
- 3. El análisis de ACP permitió corroborar que existen dos zonas, una más contaminada y otra no contaminada, los puntos de muestreo contaminados fueron; los tres puntos de la Bahía de Chetumal y los puntos de Juan Sarabia y Álvaro Obregón, correspondientes a las mayores concentraciones, donde podrías comentar que es la zona más impactada antropogénicamente.

6.0.-RECOMENDACIONES

- 1. Se recomienda realizar un análisis Cromatográfico para así saber si las especies de los metales pesados existentes que rebasan los niveles de concentración que señala las normas oficiales, pudieran ser de alto impacto para la salud humana y especies existentes (flora y fauna) en este ecosistema.
- 2. Seguir monitoreando estas zonas: Río Hondo, Bacalar, Lagunas costeras y Bahía de Chetumal, para completar la caracterización de este ecosistema.
- 3. Continuar el monitoreo en sedimentos, aguas y biodiversidad para actualizar la información y mantener el control sobre la contaminación.

7.0 BIBLIOGRAFIA

- 1. Acosta V, Lodeiros C, SeniorW, Martínez G. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela (27) 012, 2002.
- 2. Ahumada R, González R, Neira J. Especiación de Zn en sedimentos marinos del fiordo Aysén. Invest. Mar. 32 (1) 3-10, 2004.
- 3. Alder, A.C., Siegrist, H., Gujer, W., Giger, W. Behaviur of NTA and EDTA in biological wasterwater treatment. Water Res. 24, 733-744, 1990.
- 4. Amat I, P. D., Pierra C, A., Casals B, I., Vazquez A, D. Estudio de la contaminación por metals pesados en sedimentos y ostiones de la Bahia Manzanillo, Cuba. Journal of the Mexican Chemical Society, vol.46, núm. 4, octubre-diciembre, 2002.
- 5. Baruah K, Kotoky P, Bhattacharyya K G, Borah G C. Metal speciation in Jhanji River sediments. The science of the Environment 193, 1-12, 1996.
- 6. Barsytelovejoy, D. Heavy metal concentrations in Water, sediments and mollusc tisues. Institute of Ecology. Lithuania. 1999.
- 7. Campbell, P.G.C., Tessier, A. Metals Speciation, Separation and Recovery, Lewis. Michigan, 201-224, 1987.
- 8. Carbajal V.W. Detección de los efectos ambientales sobre las comunidades marinas. Instituto del Mar del Peru. Callao, Perú. 11. 1999.
- 9. Carignan, R., Tessier, A. The co-diagenesis of silphur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 1179-1188, 1988.
- 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.
- Cervantes, C. Contaminación ambiental por metales pesados. AGT Edito, S. A. México. 1999.
- 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.

- El Falaki, K., Perrin C, Belkesam L, Peisajovich A, Martin G. Impacto de los detergentes sobre los sedimentos. Movilización de metales Tecnología del agua, 128, 25-31, 1994.
- Förstner, U., Salomons, W. Trace metals analysis on polluted sediements. I. Assessment of sources and intensities. Environment Technology Letters 1, 494-505, 1980
- 15. Förstner, U., Hong J. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Water science technology Editions. 256, 1987.
- FÖRSTNER, U., AHLF, W., CALMANO, W. Sediment quality objetives and criteria development in Germany. Water science technology. 28(8-9), 307-316, 1993.
- 17. Frimmel F.H, Grenz R, Kordik E, Dietz F. Nitrotriacetate (NTA) and ethylenedinitrilotetraacetate (EDTA) in rivers of the Federal Republic of Germany. Vom Wasser 72, 175-184, 1989.
- 18. 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.
- 19. 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.
- 20. Gil, M.N. Metales pesados en organismos marinos de la zona costera de la patagonia Argentina continental. (41)2.2006.
- 21. González, H. Estudio de la contaminación marina por metales pesados en algunas áreas cubanas, tesis Doctoral, ciudad de la Habana, capitulo1 y 2, 1989.
- 22. González J.L., Carrión J.J, Díaz L.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.
- 23. Gundacker, C. Comparison of heavy metal bioaccumulation in freshwater molluses of urban river habitats in Vienna. Austria. (110) 61-71. 2000.

- Lara Villa, M.A. Origen, cantidad y destino de metales pesados en Langostino del Río Marabasco. Tesis de maestría. Colima, Méx. 2003.
- 25. 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.
- 26. Lenntech. (19 de febrero de 2014). Obtenido de http://www.lenntech.es/periodica/elementos/zn.htm
- 27. López-Sánchez, J.F. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. Int. J. Environ. Anal. Chem. 51, 161-165, 1993.
- 28. López Do Nascimento M. R., Proporción de valores de Referencia para concentraciones de metales y metaloides en sedimentos límnicos y fluviales de la cuenca hidrográfica del Río Tiete, sp. Tesis de doctorado, 2003.
- 29. 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.
- 30. Martín, R.; Sánchez, D. M.; Gutiérrez, A. M. Talanta. 46, 1115 1121. 1998
- 31. Mester, Z.; Cremisini. C.; Ghiara, E.; Morabito, R. 359, 133 142. 1998
- 32. Osuna-López J.I, Izaguirre F.G, Armenta E.B. Concentración y distribución de Metales Pesados (Cu, Cd, Mn, Pb y Zn) en el sedimento superficial de la Bahía de Ceuta, Sinaloa, México. 2007.
- 33. Quevauviller P H, Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Rubio R, Ure A. The Science of the total Environment 205, 223-234, 1997.
- 34. Quevauviller, Ph, Muntau H, Grepink B. Int. J. Environ. Anal. Chem., 51, 129-134, 1993.
- 35. Rosental, R, Castaigne A, PW de Leeuw, Mancia G.. Trace metal distribution in different fractions of nearshore marine sediments. Coast Shelf Science, 305, 1996.
- 36. SEMARNAT. (17 de Febrero de 2014). Obtenido de INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO: http://www.inecc.gob.mx/sqretemas/763-agre-metales.

- 37. Sigg Laura, Sturm Michael, Kistler David. Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich. Limno Oceanogr 32, 112-130, 1987.
- 38. Singh, A.K., Hasnain S.I, Banerjee D.K. Grain size and geochemical pertitioning of heavy metals in sediments of the Damodar Rier a tributary of the lower Ganga, India. Environmental Geology 39(1), 90-98, 1999.
- 39. Tessier, A.; Campbell, P.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844 851. 1979.
- 40. 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.
- 41. 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.
- 42. Userno, J.; Gamero, M.; Morillo, J.; Gracia, I. Environ. Int. 24, 487. 1998
- 43. Usero J, Morillo J, Ghacia F. Contaminación por Metales en sedimentos Acuáticos. Tecnología Del Agua 166, 1997.
- 44. Vaithiyanathan P, y Ramanathan Al, Subramanian V. Transport and distribution of heavy metals in Cauvery river. Water, air, and Soil Pollution 71, 13-28, 1993.
- 45. Wiener J, Anderson R.V, McConville D.R. Contaminants in the Upper Mississippi River, 1984. In: Wiener y col. (eds) Butterworth Pub., Stoneham, MA, 139-147. 1984.
- 46. Zhang J. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview. Estuarine Coastal and Shelf Science. 41, 631-658. 1995.