



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DETERMINACIÓN DE METALES TRAZA EN AGUA DE MAR  
POR PRECONCENTRACIÓN CON APDC/ $\text{NaDDC}$  Y DIBK  
EN LA ZONA COSTERA ADYACENTE A LA  
DESEMBOCADURA DEL RÍO PANUCO, MÉXICO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICA EN ALIMENTOS**

P R E S E N T A

**ADRIANA VEGA GARCÍA**



MEXICO, D.F.



EXÁMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m. 342574



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE : PROF. PEDRO VILLANUEVA GONZÁLEZ**

**VOCAL: PROF. LUIS GERARDO MARTÍNEZ JARDINES**

**SECRETARIO: DRA. MARÍA TOMASA LETICIA ROSALES HOZ.**

**1ER. SUPLENTE : PROFRA. RUTH ESTHER VILLANUEVA ESTRADA**

**2DO. SUPLENTE : PROF. RICARDO ALFARO FUENTES**

**Sitio donde se desarrolla el tema: Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ciencias del mar y Limnología, Laboratorio de Química Marina y Contaminación y Buque Oceanográfico (B/O) " Justo Sierra ".**

**ASESOR DEL TEMA :**

*Ma. T. Leticia Rosales H.*  
**Dra. Ma. Tomasa Leticia Rosales Hoz**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**Q.F.B. Susana Santiago Pérez**

**SUSTENTANTE :**

**Adriana Vega García**



## DEDICATORIA

*Dedico esta tesis a:*

*Mis Padres: Humberto Vega y Rosa García, con un profundo agradecimiento por haberme dado la vida, por su incondicional y constante apoyo, guía, enseñanza y por la confianza que siempre han tenido de mí.*

*Mi esposo: Benjamín León, por el gran amor, ternura y apoyo que cada día me brinda, por su gran paciencia y porque gracias a la admiración que siento por él pude culminar esta etapa de mi vida.*

*Mis hermanos: Elizabeth, Rubén, (q.e.p.d.), Patricia, Berenice, Alma y Humberto, por compartir conmigo sus experiencias y enseñanzas, por los valores que les caracterizan a cada uno y de los cuales me forje.*

*Mis sobrinos: Fabián y Daniela, para que les sirva como un ejemplo de superación y empeño.*

*Mis suegros: Luis León y Elvia López por el gran apoyo que he recibido desde el día en que forme parte de su familia, por la confianza, cariño y respeto que siempre me han brindado.*

## AGRADECIMIENTOS

*A la Dra. Leticia Rosales Hoz, por el apoyo en la elaboración de esta tesis como tutora, pero principalmente por su paciencia y su confianza en la realización de este proyecto.*

*A la Q.F.B. Susana Santiago Pérez por toda la enseñanza y apoyo en el laboratorio, por la gran amistad que nos ha unido y por todos los momentos que hemos pasado juntas.*

*Al proyecto F.I.E.S.-98-19-VI del Instituto Mexicano del Petróleo, por permitirme colaborar en el Proyecto de la Campaña Oceanográfica Pánuco I.*

*Al Dr. Arturo Carranza por su apoyo y enseñanza para la realización de los mapas para este trabajo.*

*Al M. en C. Eduardo Morales por su amistad y apoyo.*

*Al Prof. Pedro Villanueva y al Prof. Luis Gerardo Martínez por dedicar su valioso tiempo en la asesoría de la tesis, cuyas observaciones enriquecieron este trabajo.*

*A las autoridades del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.*

*A todos los compañeros que participaron en el Proyecto de la Campaña Oceanográfica Pánuco I.*

*A Anita Muñoz por compartir buenos y malos momentos antes de ver culminados nuestros proyectos.*

# INDICE.

	Pagina
<b>1. INTRODUCCION</b>	1
1.1 Definición de la zona costera y su importancia.	
1.2 Contaminación en la zona costera.	
1.3 La zona costera de estudio y las posibles fuentes de contaminación.	
1.4 Contaminación por metales	
<b>2. OBJETIVOS</b>	7
<b>3. ANTECEDENTES</b>	8
3.1 Importancia del área de estudio.	
3.2 Estudios realizados en el área de interés.	
3.3 Niveles de concentración de metales en la zona costera.	
3.3.1 Importancia de la concentración de metales.	
3.4 Métodos usados.	
<b>4. ÁREA DE ESTUDIO</b>	14
4.1 Generalidades.	
4.2 Zona costera adyacente a la desembocadura del río Pánuco.	
4.3 Cuenca del Río Pánuco.	
4.4 Climatología.	
4.5 Circulación Marina.	
4.6 Actividad Industrial en la zona.	
<b>5. METODOLOGÍA</b>	26
5.1 Trabajo de campo.	
5.2 Determinación de oxígeno disuelto.	
5.3 Método de preconcentración de metales en agua de mar.	
5.4 Trabajo de laboratorio.	
5.5 Determinación de metales por absorción atómica por horno de grafito.	
5.6 Manejo de datos.	
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	44
6.1 Validación del método de preconcentración por extracción con ADPC/NaDDC y DIBK.	
6.2 Evaluación del tiempo de almacenamiento en las muestras preconcentradas para la obtención de metales.	
6.3 Parámetros fisicoquímicos en la columna de agua.	
6.4 Niveles de concentración de metales en la columna de agua.	
6.4.1 Cromo.	
6.4.2 Vanadio.	
6.4.3 Níquel.	
6.4.4 Cobre.	
6.4.5 Plomo.	
<b>7. CONCLUSIONES</b>	72
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b>	74
<b>9. ANEXOS</b>	80

## INDICE DE FIGURAS.

	Página
<b>Figura 1</b> Curvas de dosis-respuesta de elementos esenciales y no esenciales	5
<b>Figura 2</b> Ciclo de los metales en el ambiente marino	6
<b>Figura 3</b> Mapa del área de estudio de la zona costera adyacente a la desembocadura del Río Pánuco. Golfo de México	16
<b>Figura 4</b> Cuenca del Río Pánuco. Golfo de México	17
<b>Figura 5</b> Mapa de ubicación de las plataformas de explotación petrolera Mapa de distribución de la concentración de :	19
<b>Figura 6</b> Cromo ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio	53
<b>Figura 7</b> Cromo ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio	54
<b>Figura 8</b> Vanadio ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio	57
<b>Figura 9</b> Vanadio ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio	58
<b>Figura 10</b> Níquel ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio	60
<b>Figura 11</b> Níquel ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio	61
<b>Figura 12</b> Cobre ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio	64
<b>Figura 13</b> Cobre ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio	65
<b>Figura 14</b> Plomo ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio	68
<b>Figura 15</b> Plomo ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio	69

## INDICE DE TABLAS

		Página
<b>Tabla 1</b>	Concentración de metales en $\mu\text{g/L}$ en aguas de plataformas del Golfo de México y límites máximos permisibles en aguas costeras	11
<b>Tabla 2</b>	Descargas a cuerpos receptores en el área de estudio	24
<b>Tabla 3</b>	Datos fisicoquímicos y localización de estaciones estudiadas en la zona costera adyacente a la desembocadura del Río Pánuco, México	27
<b>Tabla 4</b>	Condiciones de trabajo para absorción atómica de horno de grafito para Cu, Cr, Ni, V y Pb	35
<b>Tabla 5</b>	Parámetros utilizados para realizar el programa de horno de grafito	39
<b>Tabla 6</b>	Parámetros utilizados para la curva de calibración de horno de grafito	40
<b>Tabla 7</b>	Resultados de la validación del método de preconcentración por extracción de metales para el cobre	44
<b>Tabla 8</b>	Estandarización del método de preconcentración de metales por extracción.	45
<b>Tabla 9</b>	Resultados comparativos de las dos áreas de trabajo	46
<b>Tabla 10</b>	Resultados de la prueba t de student para : Cobre	48
<b>Tabla 11</b>	Cromo	48
<b>Tabla 12</b>	Níquel	49
<b>Tabla 13</b>	Vanadio	49
<b>Tabla 14</b>	Plomo	50
<b>Tabla 15</b>	Resultados del coeficiente de correlación de agua superficial del Proyecto Pánuco I	70
<b>Tabla 16</b>	Resultados del coeficiente de correlación de agua de fondo del Proyecto Pánuco I	71

## INDICE DE ANEXOS.

	Página
<b>Anexo 1A</b> Concentración de metales traza ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial de la zona costera adyacente a la desembocadura del río Pánuco Preconcentración en Barco	80
<b>Anexo 1B</b> Concentración de metales traza ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial de la zona costera adyacente a la desembocadura del río Pánuco Preconcentración en Barco	81
<b>Anexo 1C</b> Concentración de metales traza ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial de la zona costera adyacente a la desembocadura del río Pánuco Preconcentración en Laboratorio	82
<b>Anexo 1D</b> Concentración de metales traza ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial de la zona costera adyacente a la desembocadura del río Pánuco Preconcentración en Laboratorio	83
<b>Anexo 2</b> Principales giros industriales responsables de las mayores descargas de aguas residuales.	84
<b>Anexo 3</b> Tabla de coeficientes de correlación de Pearson.	85

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 DEFINICIÓN DE LA ZONA COSTERA Y SU IMPORTANCIA.

La zona costera incluye tanto el área de tierra sujeta a influencias marinas como el área marina sujeta a influencias terrestres. Una definición más rigurosa divide a la zona costera en tres componentes principales: el mar, la playa, y la tierra después de la playa. (PNUMA, 1995).

La zona de dominio costero comprende el área de 200 m de altura sobre el nivel del mar y a 200 m de profundidad desde el nivel del mar a partir de la línea de costa; esta zona que comprende al 18 % de la superficie terrestre, produce  $\frac{1}{4}$  de la productividad primaria global y cuenta con el 90 % de las pesquerías mundiales. (LOICZ NEWSLETTER, 1996).

La zona de dominio costero es un área altamente sensible, donde un gran número de ecosistemas crean un estado de balance. La zona no se ve únicamente afectada por las condiciones locales sino también por las condiciones de otros lugares. Las presiones de los asentamientos humanos y el desarrollo económico son comunes en las zonas costeras del mundo. La administración de estas áreas, tiene necesariamente que estar integrada a esfuerzos multidisciplinarios. (PNUMA, 1995).

La administración de las zonas costeras aborda los temas de manejo de recursos integrados y desarrollo sustentable. Integrar el manejo de zonas costeras requiere del balance de consideraciones ecológicas, sociales, culturales, gubernamentales y económicas. (PNUMA, 1995).

Los recursos costeros están bajo un creciente impacto de actividad humana. Algunas de las causas de estas presiones son la explosión demográfica, el desarrollo de los recursos costeros, la agricultura, la industrialización y el turismo. La sobreexplotación de los bancos de peces y la degradación crítica del hábitat es también una gran preocupación en muchas áreas. (PNUMA, 1995).

Una estrategia efectiva de manejo de zonas costeras va a tener que basarse en un entendimiento del hábitat marino, costero local y sus interacciones. (PNUMA, 1995).

## 1.2 CONTAMINACIÓN EN LA ZONA COSTERA

La contaminación marina se define como: " La introducción directa o indirecta de sustancias o energéticos en el medio marino (incluyendo estuarios), la cual daña los recursos, pone en peligro a la salud humana, altera las actividades marinas, entre ellas la pesca, y reduce el valor recreativo y la calidad del agua del mar " (de la Lanza, 1991).

Los sistemas marinos y costeros sustentan una compleja interacción de ecosistemas distintos, con una enorme biodiversidad, y se encuentran entre los más productivos del mundo; sirven de criadero para la reproducción de especies comerciales, generan ingresos turísticos y cumplen una función protectora.

En general, el principal factor de degradación de los hábitats costeros, incluyendo manglares, estuarios y arrecifes coralinos, es la conversión del suelo para uso agrícola, urbanístico o turístico. Más de un tercio de la población mundial vive a menos de 100 kilómetros de la costa. En América Latina y el Caribe, donde 60 de las 77 mayores ciudades son costeras, la cifra se eleva a más del 70 por ciento. (Cohen y otros, 1997).

También es importante el impacto generado por las actividades de transporte marítimo, así como los efectos de la producción y procesamiento de hidrocarburos. (PNUMA, 1999)

Por otra parte, la erosión, consecuencia de la deforestación y el manejo inadecuado de tierras agrícolas, es uno de los principales agentes de degradación de aguas costeras poco profundas.

La calidad del agua costera ha estado declinando, debido a un aumento de las descargas de desechos municipales sin tratamiento previo adecuado (PNUMA, 1999).

Un ecosistema particularmente afectado son los manglares, que han estado desapareciendo rápidamente durante los últimos veinte años. En México, por ejemplo, hasta un 65 por ciento de los manglares ya se ha perdido (PNUMA, 1999). Además, se están afectando importantes funciones ambientales como la estabilización de línea costera, los criaderos de peces, la recreación y el control de inundaciones.

Otro factor importante de contaminación de aguas y sedimentos costeros son las actividades de extracción, procesamiento, almacenaje y transporte de gas natural y petróleo, así como de desechos tóxicos y peligrosos, incluyendo químicos y materiales radioactivos. Lo que llevado a la realización de mas estudios para saber cuales son los niveles de concentración de dichos contaminantes. (PNUMA, 1999).

Los derrames de sustancias peligrosas en incidentes marítimos con embarcaciones, navíos petroleros y cargueros, son una de las fuentes de riesgo mas importantes en las zonas costeras. (PNUMA, 1999).

El manejo exitoso de los recursos costero marinos implica una comprensión cabal de cómo funcionan los ecosistemas, incluyendo la distribución de hábitats y de las especies que los pueblan. La interacción de especies y sus respuestas a las actividades humanas son de gran importancia para el manejo de recursos costeros. (PNUMA, 1999).

### **1.3 LA ZONA COSTERA DE ESTUDIO Y LAS POSIBLES FUENTES DE CONTAMINACIÓN**

El Río Pánuco acarrea en sus aguas los desechos de la ciudad de México, adicionalmente, en la zona costera inmediata a la desembocadura del Río Pánuco se encuentran el Puerto Industrial de Altamira, el Puerto de Tuxpan y el Puerto de Tampico y una serie de industrias localizadas a lo largo de la línea de costa, por lo que se considera de interés evaluar el posible impacto de las descargas urbanas e industriales en la zona costera marina.

La extracción minera y la utilización de combustibles fósiles han incrementado grandemente la tasa a la cual algunos elementos y compuestos químicos son introducidos al océano. Estos son acarreados al océano por transporte atmosférico, desechos de cañerías y por erosión de los continentes producido por las aguas continentales. (Libes, 1992)

Por muchos años las descargas urbanas e industriales se han vertido hacia el mar, basándose en la creencia de que cualquier desecho toxico será diluido a niveles inocuos y será distribuido por las corrientes desde las costas hacia mar abierto. Hace muchos años esto pudo haber sido cierto, pero el aumento en la cantidad de descargas hace importante realizar estudios referentes a las condiciones actuales del océano.

### **1.4 CONTAMINACIÓN POR METALES**

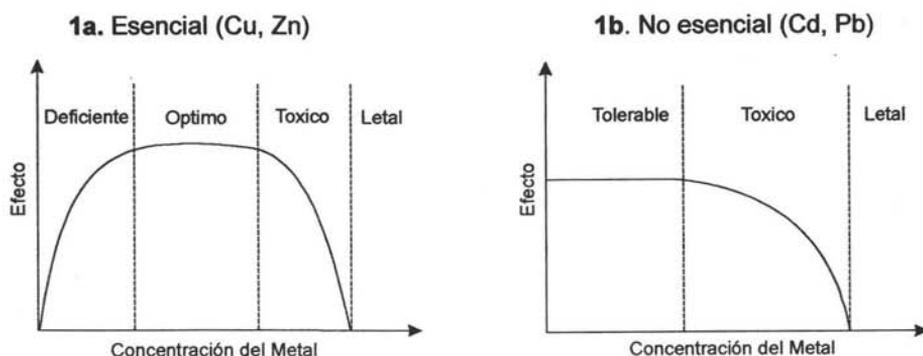
Entre los contaminantes mas recientemente estudiados en las zonas costeras se encuentran los metales pesados. Estos son de particular interés porque muchos de ellos son tóxicos a concentraciones relativamente bajas. Los metales pesados entran al medio marino de dos formas: 1) Naturalmente: por intemperismo de las rocas y su transporte por los ríos, por transporte atmosférico, por los sedimentos introducidos a el medio marino y por actividad hidrotermal; 2) Por actividades

humanas: la mayoría entra por los ríos y por el transporte atmosférico. (Libes, 1992)

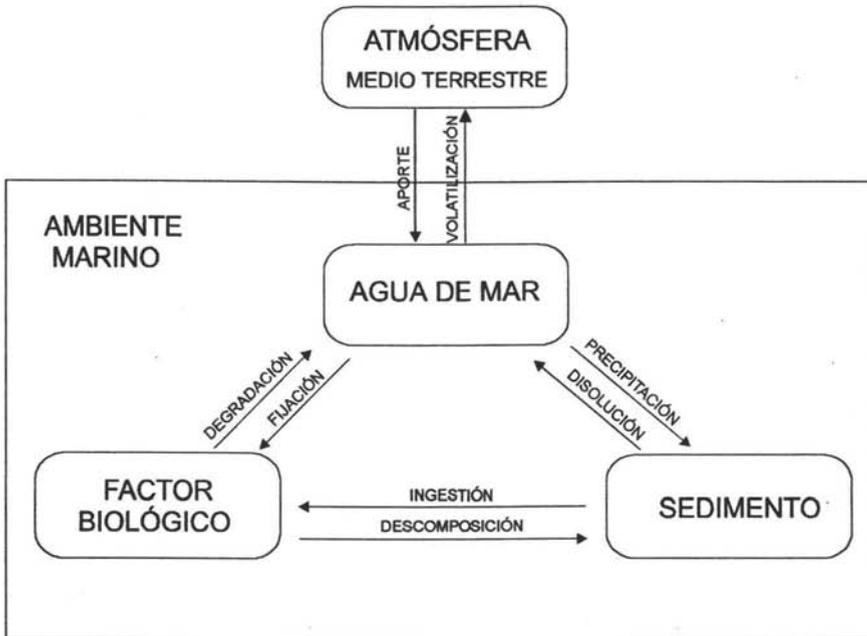
Los metales pesados se clasifican en metales esenciales y metales no esenciales. Esta clasificación se basa en la concentración del metal requerido fisiológicamente. Los metales pesados son constituyentes importantes de ecosistemas acuáticos. Por ejemplo los metales "esenciales" son requeridos por la biota acuática en cantidades particulares ( menor que 0.01% de la masa del organismo) como cofactores o para otros propósitos bioquímicos. Los metales "no esenciales" pueden ser tóxicos a muy bajos niveles de concentración y son aquellos que no tienen una función biológica benéfica. (Simkiss y Taylor, 1989).

Las graficas de la Fig. 1a y 1b ilustran las curvas de dosis-respuesta en un rango de deficiencia a un exceso con respecto a la concentración del metal pesado, en ambas podemos apreciar el comportamiento de los metales esenciales, (ejemplos, Cu y Zn), y no esenciales, (ejemplos: Cd y Pb), y el efecto que pueden causar a determinadas concentraciones.

**Figura 1.** Curvas de dosis-respuesta de elementos esenciales y no esenciales (Simkiss y Taylor, 1989).



Los procesos que pueden afectar la concentración de los metales en el ambiente marino son diversos. En la Figura 2 se muestran los principales procesos involucrados en el ciclo de los metales en el ambiente marino.



**Figura 2.** Ciclo de los metales en el ambiente marino. ( Sadiq, 1992).

La meta de este tipo de estudios es generar información mas detallada sobre el comportamiento de los metales en el agua y la influencia que tienen las diferentes actividades que se desarrollan en el Río Pánuco a gran escala.

## 2. OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL :

- Evaluar la concentración y distribución de metales traza disueltos (Cr, Cu, Ni, V, Pb), en el área costera adyacente a la desembocadura del Río Pánuco, Golfo de México.

### OBJETIVOS PARTICULARES:

- Implementar un método analítico que permita medir los niveles de concentración de metales presentes en el agua de mar tomando en cuenta las interferencias producidas por una matriz salina.
- Determinar la concentración de metales traza (Cr, Cu, Ni, V y Pb), en agua superficial y de fondo.
- Evaluar la distribución de la concentración de metales en el área de estudio.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 Importancia del área de estudio.

El área de estudio se encuentra ubicada frente a la desembocadura del río Pánuco, Golfo de México. El río Pánuco es políticamente compartido como límite territorial físico entre dos estados importantes de la República Mexicana, Tamaulipas y Veracruz.

Una de las ciudades más importantes de Tamaulipas es: Tampico, el puerto principal de la entidad, es el centro de un complejo urbano, comercial e industrial que se expande más allá de las fronteras estatales; también, dentro de sus propios límites se encuentran Ciudad Madero y Altamira, que junto con Tampico forman en la actualidad una sola área urbana. Tampico es el centro comercial más importante de Tamaulipas ya que la magnitud de su puerto permite el intercambio de mercancías a niveles nacional e internacional. Es también el centro de una zona petrolera que durante mucho tiempo fue la más importante del país, y que sigue siendo de primer orden.

La pesca en el estado de Tamaulipas, tiene un importante potencial al contar para su desarrollo con 420 Km de litoral, lo cual representa 8,763 Km<sup>2</sup> de mar territorial; poco más de 95 mil has de superficie en 140 ensambles de agua dulce, lo que representa el 3.3 % de las aguas interiores del país y 231 mil has, en 8 lagunas costeras para el desarrollo de la pesca de la entidad. (Anuario estadístico de Pesca, 2000).

Tamaulipas cuenta con una flota pesquera de 6, 977 embarcaciones registradas, de las cuales 306 son camarónicas, escameras y atuneras, siendo estas las más modernas y seguras del Golfo de México. La pesquería más importante en el estado de Tamaulipas es la del camarón, en virtud de que además de aportar el 31 % en la captura, contribuye con el 75 % de la producción. Las especies de Lisa,

jaiba, trucha y ostión le siguen en importancia. La producción pesquera en peso vivo del estado para el año 2000 (año en que se realizó el muestreo) fue de 44,960 toneladas. (Anuario estadístico de Pesca, 2000).

El mar territorial que abarca el estado de Tamaulipas, perteneciente al Golfo de México, es importante para la economía del país porque se realizan las siguientes actividades tanto en su territorio marítimo como en sus costas:

- Extracción y procesamiento de hidrocarburos. En Altamira el volumen de la producción de petróleo crudo y de gas natural en el 2000 fue de 39.2 millones de barriles y 64.6 millones de pies cúbicos respectivamente. (PEMEX. Anuario estadístico 2002).
- Actividades de complejos Industriales y comerciales
- Actividades agropecuarias.
- Actividades turísticas.

Dichas actividades traen como consecuencia una afectación de la zona costera inmediata y probablemente el aumento en la concentración de metales pesados en aguas y sedimentos del Golfo de México. La contaminación marina por metales pesados es evidente en zonas costeras con un alto desarrollo urbano e industrial, es por ello el interés en estudiar el comportamiento de los metales pesados en el ambiente marino.

### **3.2 Estudios realizados en el área de interés.**

Debido a la importancia de los procesos fisicoquímicos, biológicos y geoquímicos que se llevan a cabo en el ambiente marino, cada vez es mayor el interés por realizar estudios en esta área; se han realizado diversos trabajos en el Golfo de México sobre caracterización de sedimentos y metales pesados en sedimentos, pero desafortunadamente solo se ha encontrado un trabajo en lo que se refiere al contenido de metales en agua de mar ( Slowey y Hood, 1971), ellos han sido los

únicos que han estudiado los niveles de concentración de metales pesados en agua de mar. El análisis que realizaron fue por medio de espectroscopia de activación neutrónica en donde determinaron la concentración total de cobre, magnesio y zinc en 28 estaciones del Golfo de México. Encontraron concentraciones de cobre y zinc ligeramente mas altas para zonas costeras que para mar abierto: Cu (0.4 a 4.9  $\mu\text{g/L}$ ) y Zn (2.1 a 10  $\mu\text{g/L}$ ).

La secretaria de marina al igual que PEMEX han realizados estudios fisicoquímicos y geoquímicos en sedimentos, y microbiológicos en agua, pero hasta el momento de este estudio no han reportado análisis hechos para la determinación de metales pesados en agua de mar en esta área de estudio

### **3.3 Niveles de concentración de metales en la zona costera**

El análisis de metales en agua de mar es complejo dado los niveles de concentración en la que se presentan los metales ( $\mu\text{g/L}$ ), así como las interferencias que se producen por la alta concentración de sales en el agua de mar. Con el fin de soslayar esto se han desarrollado métodos analíticos que permiten hacer su estudio mas accesible.

En la tabla No. 1 se presenta la concentración de metales disueltos en algunas áreas seleccionadas del Golfo de México, así como los limites máximos permisibles en aguas costeras reportados por la SEDUE.

**Tabla No. 1** Concentración de metales en  $\mu\text{g/L}$  en aguas de plataforma del Golfo de México y límites máximos permisibles en aguas costeras.

Área	Cu	Cr	Ni	V	Pb
Costas de Veracruz <sup>a</sup>	----	----	0.032	0.026	----
Bahía de Campeche A <sup>b</sup>	8.20	7.40	4.20	20.40	----
Bahía de Campeche B <sup>b</sup>	5.60	5.20	3.50	24.00	----
Bahía de Campeche C <sup>b</sup>	7.90	5.80	3.40	28.70	----
Bahía de Campeche D <sup>b</sup>	11.40	6.00	2.90	24.70	----
Bahía de San Francisco <sup>c</sup>	0.2-5.3	----	----	----	----
Trinidad, Indias Occ. <sup>c</sup>	----	0.003- 0.011	----	----	6.3- 15.3
Canal Ingles <sup>d</sup>	----	----	0.02	1.10	----
Límites Máximos Permisibles en aguas Costeras <sup>e</sup>	5.0	1.0	8.0	----	6.0

<sup>a</sup> Vázquez et al., 1991.

<sup>d</sup> Auger, et al, 1999.

<sup>b</sup> Villanueva, 2000.

<sup>e</sup> SEDUE, 1986.

<sup>c</sup> Sadiq, 1992.

### 3.3.1 Importancia de la concentración de metales.

La determinación de elementos traza, particularmente metales de transición, en el agua de mar ha recibido una creciente atención en años recientes debido al interés considerable no solamente en el papel de los ciclos bioquímico y geoquímico de los océanos, sino también en sus variaciones estacionales.

### 3.4 METODOS USADOS

A pesar de que cada vez, mas investigadores se dedican a estudiar y determinar la concentración de metales en las zonas costeras, la obtención de resultados se ha visto afectada, como resultado de dificultades que provienen desde técnicas analíticas defectuosas, procedimientos poco satisfactorios de almacenaje y muestreo, así como también por contaminación, pérdida de constituyentes, los efectos de la matriz del analito, problemas de muestreo y carencia de normas de referencia.

En la realización del presente trabajo se llevo a cabo una revisión bibliográfica de las diferentes técnicas usadas actualmente para el análisis de metales en agua de mar. Las técnicas más usadas son espectrofotometría de absorción atómica (EAA) y plasma. De éstas, la espectrofotometría de absorción atómica es más barata y más accesible a gran número de laboratorios, es la más comúnmente usada debido a su relativa facilidad de operación, a su sensibilidad y comparativamente con otros métodos es más barato.

En la espectrofotometría de absorción atómica se cuenta con dos métodos de detección: Flama y Horno de grafito; sin embargo, es en este ultimo en donde se pueden medir concentraciones sumamente bajas (0.02-10  $\mu\text{g/L}$ ).

Se han realizado varios intentos para analizar agua de mar directamente por espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito (EAAHG), pero se ha visto que la sensibilidad se ve seriamente empobrecida por la presencia de la matriz salina del agua de mar, es decir, que los limites de detección y cuantificación se ven afectados por las interferencias de la matriz lo que ocasiona que muy pocos elementos sean detectados directamente. Como resultado de estas limitaciones, se han realizado técnicas de extracción por preconcentración de metales traza del agua de mar, separando la matriz salina. Varias técnicas se han usado para este fin, incluyendo co-precipitación, co-cristalización, quelación,

extracción con solventes, quelación con resinas de intercambio iónico y preconcentraciones electrolíticas.

En contraste a la cantidad tan grande de trabajos dedicados a tales estudios, pocos investigadores han emprendido una evaluación sistemática que facilite el análisis directo de agua de mar para metales traza por EAAHG. Las dificultades instrumentales se encuentran con análisis directos debido a interferencias que provienen desde la volatilización de la matriz de agua de mar dando como resultado valores de exactitud y precisión pobres, así como también las interferencias químicas conducen a que la sensibilidad se vea disminuida. Ambos factores tienden a incrementar los límites de detección de los metales de estudio ocasionando que los niveles de concentración en el agua de mar queden por abajo de dichos límites de detección ocasionando poca credibilidad y eficiencia en la determinación directa por EAAHG.

Debido a las interferencias provocadas por la matriz salina, para la determinación de metales por horno de grafito, el método de extracción de metales por preconcentración nos brinda la ventaja de poder eliminar dichas interferencias así como la facilidad de realizar esta método a bordo de un buque oceanográfico, es por ello que se tomo la decisión de llevarla a cabo para este estudio.

## 4. ÁREA DE ESTUDIO

### 4.1 GENERALIDADES

El Golfo de México es una cuenca oceánica relativamente poco profunda, localizada entre los 98° y 80° O y los 30° y 18° N, con 3,600 m en la parte más profunda y con un área de 1,602,000 Km<sup>2</sup>; junto con el Mar Caribe forma el llamado Mediterráneo Americano. (Secretaría de Marina, 2000).

El Golfo de México está caracterizado por una amplia franja costera de agua de menor salinidad (35.6 ‰), comparada con la del agua central del Golfo (36.4 ‰), producto de la descarga de ríos y del viento dominante del Este. Esta franja se detecta desde el Norte de Florida, E.U.A., hasta el sur de Campeche. La Península de Yucatán no presenta estas características debido a la ausencia de ríos con gasto considerable.

Desde el punto de vista físico-químico-biológico la región occidental del Golfo de México es particularmente interesante ya que además de recibir la influencia de la dinámica oceanográfica y meteorológica del Golfo, recibe los aportes de los efluentes continentales que desembocan en la zona costera, entre los que se encuentran los ríos Tuxpan, Pánuco, Soto La Marina y Bravo, que ocasionan variación en la temperatura y la salinidad y aportan altas concentraciones de nutrientes, lo que constituye un factor importante para el incremento de la productividad con su consecuente efecto trófico en la comunidad biológica. También influyen las lagunas costeras mayores: la Laguna de Tamiagua y la Laguna Madre, las que han sido señaladas como sistemas muy productivos que tienen gran repercusión en la zona costera (Secretaría de Marina, 2000). También dichos ríos son la puerta de entrada al mar de la influencia antropogénica que aporta productos de las actividades domésticas, industriales y agropecuarias.

#### **4.2 ZONA COSTERA ADYACENTE A LA DESEMBOCADURA DEL RIO PANUCO.**

El área de estudio del presente proyecto ( Figura No. 3) comprende la zona costera adyacente al Sur del estado de Tamaulipas y al Norte del estado de Veracruz. Colinda al Norte con la laguna de San Andrés y al sur con la laguna de Tamiagua, Veracruz. Se encuentra localizada en la zona marina del Golfo de México comprendida entre 22° 05' y 22° 26' de latitud Norte y 97° 28' y 97° 50' de longitud Oeste, cubriendo una superficie aproximada de 9 por 9 millas ( 16.7 por 16.7 Km ). La red de estaciones consta de 5 transectos dispuestos de manera perpendicular a la línea de costa, uno de estos transectos consta de 7 estaciones, localizado hacia la parte norte del área de estudio, y el resto de los transectos consta de 6 estaciones. La separación aproximada entre estación y estación es de 1 milla y entre transecto y transecto de 2 millas a excepción de las estaciones cercanas a la línea de costa. En total el área de estudio consta de 32 estaciones perfectamente distribuidas en el área de interés siendo los niveles de muestreo en agua superficial y agua de fondo.

#### **4.3 CUENCA DEL RÍO PÁNUCO**

La región hidrológica Río Pánuco, es una de las mas importantes del país, ocupa el 4<sup>to</sup> lugar por su extensión y el quinto por el volumen de sus escurrimientos. La cuenca del río Pánuco abarca aproximadamente 86, 315 Km<sup>2</sup>, se localiza hacia el este de la parte central de México y drena hacia el Golfo de México. Figura No. 4

La cuenca del río Pánuco desde la Ciudad de México hasta el mar tiene un recorrido de 600 Km, se ha estimado un escurrimiento de 17, 300 millones de m<sup>3</sup> (Tamayo, 1991). En la estación Las adjuntas, localizada 127 Km arriba de la desembocadura del río al mar se han reportado descargas promedio de 481 m<sup>3</sup>/seg con un mínimo de 72 m<sup>3</sup>/seg en marzo y un máximo de 1383.9 m<sup>3</sup>/seg. en

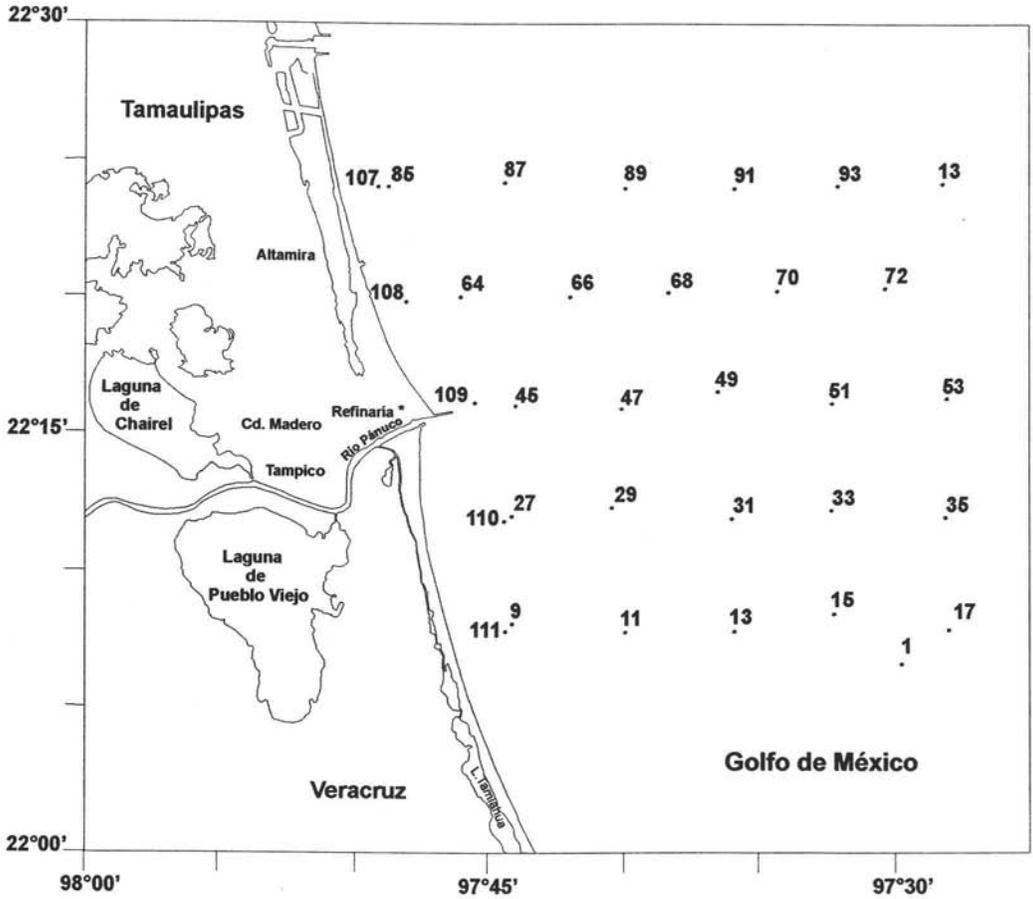


Figura 3. Mapa del área de estudio de la zona costera adyacente a la desembocadura del Río Pánuco. Golfo de México.

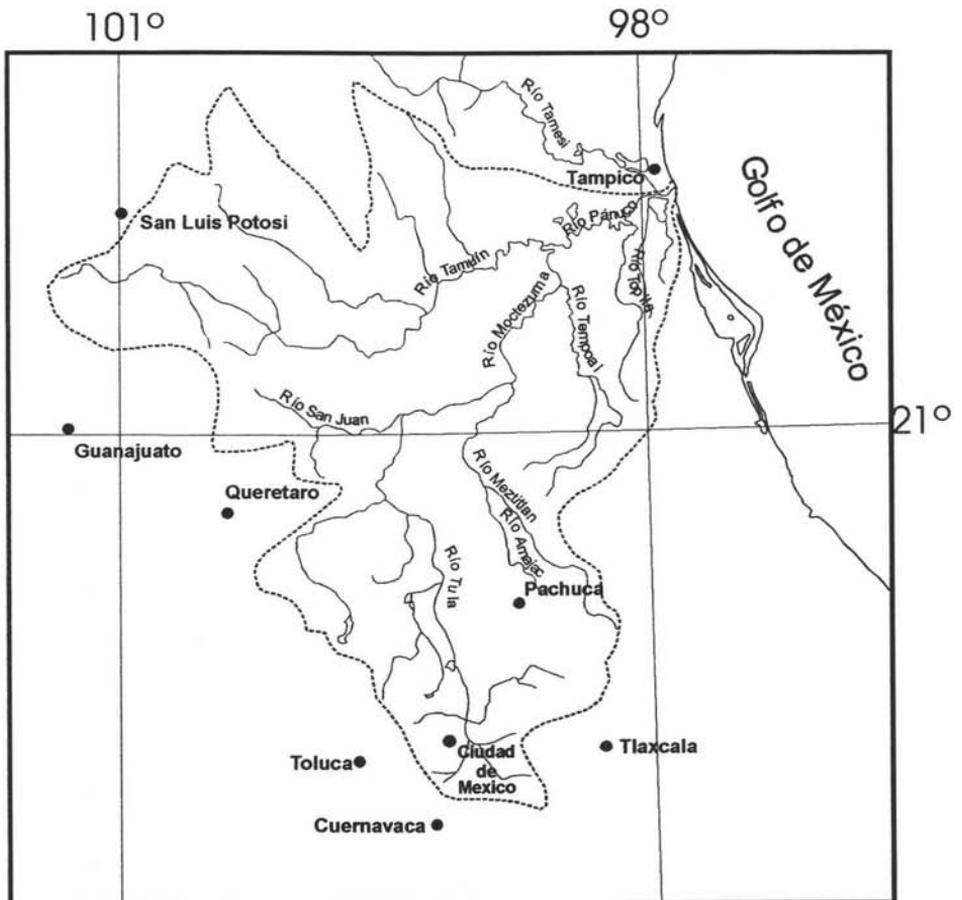


Figura 4. Cuenca del Río Pánuco. Golfo de México.

septiembre. Cerca de la desembocadura la Secretaria de Marina (2000) se ha reportado un gasto promedio de 571 m<sup>3</sup>/seg.

El río Pánuco recibe las descargas de la Ciudad de México y adopta en sus orígenes el nombre de Río Tula para que unido con el Salado y después recibir el de San Juan del Río se le llame Moctezuma, recibe como afluentes el río Etorax o Victoria, el Amajac, Claro, Tempoal y Tamuín, a partir del cual cambia su nombre Pánuco. (Fig. No. 4 )

Las descargas orgánicas y tóxicas que recibe el río Pánuco, en términos de Demanda Bioquímica de Oxígeno DBO, podría ascender a cerca de 650 mil toneladas anuales (INEGI, 1994a).

LITORAL –TAMAULIPAS. La zona costera del sur del estado de Tamaulipas, destaca por ser un área natural protegida, con playa arenosa y áreas de desove de La tortuga Lora. Así mismo, presenta considerable afluencia de turistas en épocas vacacionales.

El puerto de Altamira, fue construido sobre la Laguna de San Andrés, a 12 Km. al Noroeste de la Ciudad de Altamira, Tamps., sobre la llanura costera tamaulipeca, aprovechando la barra de la faja costera, donde está construido su canal de acceso. Su canal de navegación presenta una longitud de 2,342 m, ancho de 350 m y profundidad de 12 m; escollera norte y sur de 1,188 m y 980 m respectivamente. El recinto portuario, esta establecido en una superficie de 3,048.09 Has.

Por otro lado, frente a la desembocadura del río Pánuco, a 17 millas, se localizan tres plataformas de explotación petrolera (Arenques A, B y C), a partir de las cuales se derivan oleo-gasoductos con dirección Oeste, que se conectan a la refinería Francisco I. Madero, en Ciudad Madero, Tamaulipas. (Figura No. 5 )

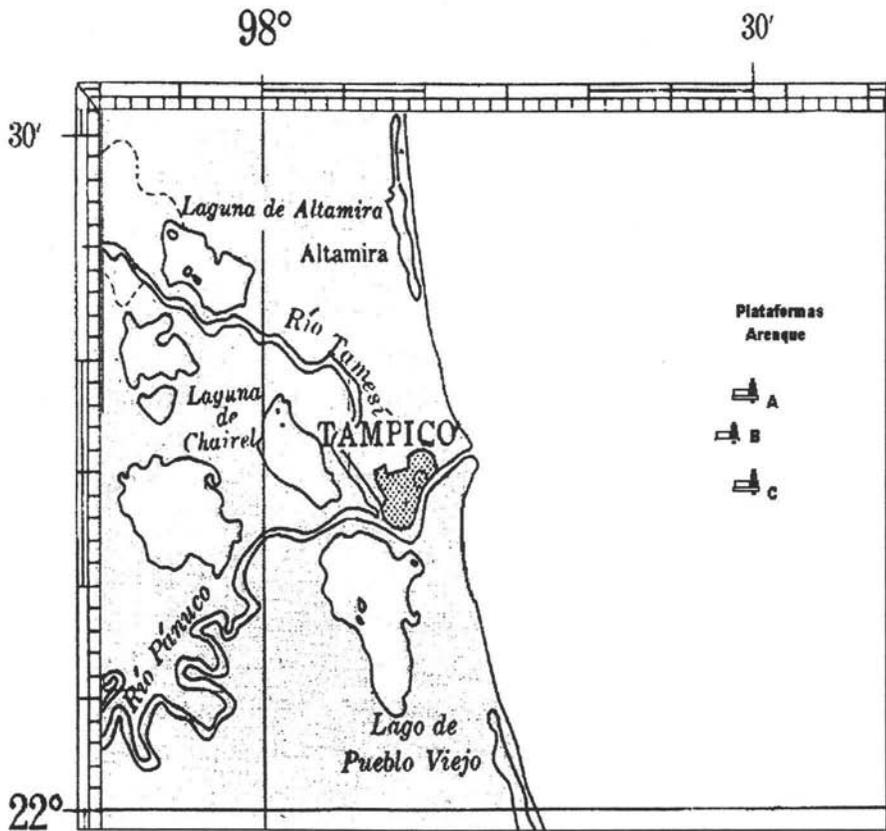


Figura 5. Mapa de ubicación de las plataformas de explotación petrolera.

#### 4.4 CLIMATOLOGÍA

Las características climatológicas del área se adecuan a las mismas de la Ciudad y Puerto de Tampico, Tamaulipas, las cuales se extienden de manera homogénea a lo largo de la Planicie Costera del Golfo de México y abarca desde la desembocadura del río Pánuco hasta la Laguna de San Andrés. Está representado por un clima cálido subhúmedo con lluvias en verano que son máximas durante septiembre (228 mm en promedio) y mínimas en marzo (14.5 mm) (CODEPAN, 1982). La precipitación en promedio total, alcanza los 1034 mm/año, marzo es el mes mas seco con 5.9 mm/mes en promedio y junio el mas lluvioso con 176 mm/mes. La evaporación registra valores promedio de 1617 mm/año, se presentan mínimos de 70.1 a 95.7 mm/mes de abril a junio (García, 1973).

La temporada de lluvias se presenta entre los meses de junio y septiembre y se extiende a principios de octubre; en junio la precipitación esta influenciada por los vientos alisios. El mes mas seco es abril, en agosto se presenta una temporada corta seca y en septiembre la circulación presente en el área lleva abundantes lluvias; durante el invierno se presentan los "Nortes" ( masas de aire frío procedentes del norte que chocan frente a las masas de aire caliente), los que ocasionan lluvias y lloviznas ligeras. (Secretaria de Marina, Oct, 1998).

Los registros máximos de temperatura ambiental se presentan de junio a agosto con un promedio de 28.2 °C, y los mínimos en febrero, con 14.2 °C. El valor máximo de velocidad del viento estimado a partir del promedio de diez años de julio a diciembre tiene una magnitud de 18.9 Km/h.

#### 4.5 CIRCULACIÓN MARINA

La circulación de corrientes en el Golfo de México se encuentra influenciada por las aguas cálidas y salinas que penetran a través del estrecho de Yucatán y salen

por el de la Florida. Parte del agua penetra al Golfo por el Canal de Yucatán, y el resto se devuelve por algunas contracorrientes. Al paso de la corriente del Lazo por la cuenca del Golfo, se forman anillos de circulación anticiclónica que se desplazan al interior e influyen en las aguas adyacentes, generando movimientos en sentido opuesto que se constituyen en remolinos ciclónicos. La intensidad de los anillos depende directamente de la magnitud del decaimiento en el flujo de la corriente de Lazo. Después de ser separados de la corriente de Lazo, inician un movimiento hacia el oeste con una velocidad promedio estimada por Cochrane 72) y Eliot en 3.7 – 5.7 y 2.1 Km/día respectivamente. Los giros ciclónicos aumentan a medida que los giros anticiclónicos disminuyen y estos últimos pueden llegar a unirse para constituir un nuevo giro anticiclónico frente a las costas de Tamaulipas, el " Anticiclón Mexicano ", un giro semipermanente que recibe influencia directa de la corriente del Lazo. Al norte y al sur de éste, se forman estructuras ciclónicas y es en estas costas donde finalmente se disipan (Vázquez de la Cerda, 1975; 1987). La dirección predominante de la corriente costera a nivel superficial frente a Altamira de 1986 a 1990, ha sido norte-noroeste durante el verano, con una velocidad de 10 a 20 cm/seg. (Secretaría de Marina; Oct., 1998). Las corrientes predominantes en la región marina adyacente se dirige hacia el norte durante el mes de septiembre, cambiando hacia el sur en el mes de diciembre. (Secretaría de Marina; Nov, 1998). De acuerdo a Zavala (Com. Per.) la corriente frente a la desembocadura del río Pánuco es hacia el sur, de septiembre a febrero y hacia el norte, de marzo a agosto.

La zona de estudio es propia para la incidencia de los giros anticiclónicos, que se desprenden de la corriente de Lazo, la cual gira en sentido de las manecillas del reloj y une a las corrientes de Yucatán y Florida. El flujo sufre notables variaciones en su trayectoria y volumen, lo que es determinado por la topografía costera y submarina del golfo ( Cochrane,1972; Leipper, 1970; Eliot, 1982), con repercusiones significativas en los procesos oceanográficos del Golfo de México (Leipper, 1970).

Se considera que los remolinos ciclónicos y anticiclónicos constituyen el mecanismo principal que controla la ocurrencia y distribución de las masas de agua en el Golfo occidental.

Otra influencia importante la constituyen los vientos "Nortes" en la época de invierno, los cuales incrementan el mezclado vertical del agua, y originan una capa de mezcla desde la superficie hasta los 175 m de profundidad aproximadamente, en la que la temperatura y la salinidad se homogenizan.

Las aguas del oeste del golfo ajenas a la corriente de Lazo, muestran una capa de mínimo oxígeno muy amplia que abarca de los 200 a los 500 metros de profundidad, la profundidad varia en función del patrón de circulación ciclónica-anticiclónica. Esta capa, por debajo de la isoterma de los 17°C presenta un comportamiento uniforme, juega un papel importante en la captación y distribución de los nutrientes ya que en ella suelen quedar atrapados, de tal forma que su ubicación es limitante para el establecimiento de zonas productivas y de la riqueza pesquera (Nowlin, 1971); sin embargo, los patrones de circulación ciclónica – anticiclónica, comunes en esta zona, pueden modificar su profundidad. (Moulin, 1980).

#### **4.6 ACTIVIDAD INDUSTRIAL EN LA ZONA**

La degradación del ambiente causada en parte por el crecimiento económico desordenado, es actualmente uno de los mas graves problemas en diversas regiones costeras de México. El estuario del río Pánuco, ubicado entre los estados de Tamaulipas y Veracruz, es impactado a lo largo de sus riberas, por un gran numero de descargas de diversos tipos. En su desembocadura con el mar, su flujo y reflujos, virtud del régimen de mareas, permite descargar y mezclar al mar, los contaminantes que transporta en su curso. diluyéndose así por efectos de corrientes marinas.

El litoral sur del estado de Tamaulipas, es de gran relevancia por constituir un área de recreación turística, así como por sus actividades pesqueras; sin embargo, la zona esta influenciada por las aguas del estuario del río Pánuco, el cual es uno de los depositarios de lluvias de ciclones, y de gran cantidad sustancias ajenas al medio, provenientes de las descargas municipales, industriales, petroquímicas y agrícolas. Las aguas del río Pánuco, reciben la descarga de los drenajes urbanos de importantes estados de la Republica: Distrito Federal, Querétaro, San Luis Potosí, Veracruz, Nuevo León y Tamaulipas, incorporándose a lo largo de su trayectoria una serie de contaminantes entre los que destacan: aguas negras procedentes de las redes de los drenajes municipales, aguas residuales industriales, detergentes, plaguicidas, metales pesados, desechos orgánicos, derrames de hidrocarburos, manchas de aceites, basura, etc. En su parte cercana a la desembocadura del río Pánuco y sobre su margen norte se encuentran instaladas diversas empresas entre las mas importantes se pueden citar: Concretos Anáhuac, Recinto Fiscal, Proteínas de Tampico, Terminal Marítima PEMEX, Astilleros de Marina Uno, Química del Mar, Minera Autlán, Muelle de Metales, así como diversas Pescaderías y Compañías manufactureras de plataformas marinas. Tal grado de industrialización y modernización ha marcado desde hace tiempo un profundo impacto ambiental en la zona costera. (Secretaria de Marina, 1998).

El creciente desarrollo de los municipios que conforman la zona conurbana de la desembocadura del río Pánuco, han originado una mayor aportación de aguas negras que son descargadas sin algún tratamiento, teniendo como sitios de deposición final el sistema lagunario del río Pánuco y del Golfo de México. (SEDUE, 1989).

El sector industrial genera a nivel nacional  $82 \text{ m}^3$  /seg de aguas residuales de muy variadas características, las cuales en su mayoría resultan altamente contaminantes para los cuerpos de agua natural por descargarse sin tratamiento

alguno. En anexo 2 se anotan los principales giros industriales responsables de las mayores descargas de aguas residuales.

En la Tabla No. 2 se mencionan algunas de las industrias que descargan sus desechos industriales en el área de estudio.

**Tabla No. 2.** Descargas a cuerpos receptores en el área de estudio. (INEGI, 1994).

NOMBRE O RAZÓN SOCIAL	MUNICIPIO	TIPO DE DESCARGA	NOMBRE Y TIPO DEL RECEPTOR	GASTO L / s.
Hules Mexicanos, S.A. de C.V.	Altamira	Industrial + servicios	Golfo de México	28.565
Novaquim S.A. de C.V	Altamira	Industrial + servicios	Golfo de México	10.000
Petrocel S.A.	Altamira	Industrial + servicios	Golfo de México	104.167
COMAPA zona conurbana de la desembocadura río Pánuco	CD. Madero	Publico urbano	Río Pánuco Planta de Rebombeo	87.245
COMAPA zona conurbana de la desembocadura río Pánuco	CD. Madero	Publico urbano	Río Pánuco (Sist. No.11 Zona SE Madero)	131.748
Pemex refinación terminal Marítima Madero	CD. Madero	Servicios	Río Pánuco	0.500
Pemex Refinación Terminal Marítima Madero	CD. Madero	Servicios	Río Pánuco	0.333

**Tabla No. 2.** Continúa, Descargas a cuerpos receptores en el área de estudio. (INEGI, 1994).

NOMBRE O RAZÓN SOCIAL	MUNICIPIO	TIPO DE DESCARGA	NOMBRE Y TIPO DEL RECEPTOR	GASTO L / s
Petróleos Mexicanos Refinería Madero	CD. Madero	Industrial	Margen Izquierda Río Pánuco	313.947
Petróleos Mexicanos Refinería Madero	CD. Madero	Industrial	Margen Izquierda Río Pánuco	16.782
Química del Mar S.A. de C.V.	CD. Madero	Industrial	Margen Izquierda Río Pánuco	1000.000
COMAPA zona conurbana de la desembocadura río Pánuco	Tampico	Publico urbano	Río Pánuco Planta de bombeo No. 1	473.240
COMAPA zona conurbana de la desembocadura río Pánuco	Tampico	Publico urbano	Río Pánuco Planta de bombeo No. 5	45.000
COMAPA zona conurbana de la desembocadura río Pánuco	Tampico	Publico urbano	Río Pánuco Planta de bombeo No. 7	82.500
COMAPA zona conurbana de la desembocadura Río Pánuco	Tampico	Publico urbano	Río Pánuco Planta de bombeo No. 5	82.500
Exportadores Asociados S.A. de C.V.	Tampico	Industrial + Servicios	Río Pánuco	0.729

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 Trabajo de campo

Durante la campaña oceanográfica "Pánuco I" realizada a bordo del B/O "Justo Sierra", del 15 al 20 de mayo de 2000, se recolectaron por duplicado 64 muestras de agua de mar, (32 estaciones, recolectando agua superficial y agua de fondo), en una red de estaciones que cubriera el área costera adyacente a la desembocadura del río Pánuco, México. Figura No. 3

Las muestras de agua se colectaron usando la rosette (estructura en un arreglo radial) del barco, la cual cuenta con un sistema que permite montar 12 botellas Niskin con capacidad de colecta de 6 a 20 L. Las muestras superficiales se colectaron a 1 m debajo de la superficie y las muestras de fondo de 3 a 5 m arriba de los sedimentos del fondo. De la botellas muestreadoras se tomaron 2 muestras de un litro, una de agua superficial y otra de agua de fondo. Las muestras de agua se filtraron a través de un filtro millipore de  $0.45 \mu\text{m}$  y se depositaron en frascos de polietileno perfectamente lavados ; se filtraron dos muestras para superficie y dos de fondo, de cada estación, una de las muestras se conservo a un  $\text{pH} = 2$  con una gota de ácido nítrico concentrado suprapuro y almacenadas en el refrigerador a  $4^{\circ}\text{C}$  para su posterior preconcentración de metales pesados y análisis por absorción atómica en horno de grafito. La otra muestra se fijó a un  $\text{pH} = 4.5$  con tres gotas de una solución al 10 % de  $\text{HNO}_3$  suprapuro y se realizó la preconcentración a bordo del B/O.

Adicionalmente se prepararon 10 blancos los cuales fueron tratados y preconcentrados de igual manera que las muestras.

Los duplicados se preconcentraron en el laboratorio de Química Marina y Contaminación.

En cada punto de muestreo se registro la posición geográfica, la conductividad, temperatura y profundidad por medio del CTD (Conductivity, temperature and Depth) del barco; y el oxígeno disuelto. Las posiciones de las estaciones y los datos fisicoquímicos de la columna de agua se presentan en la Tabla No. 3

**Tabla No. 3 .** Datos fisicoquímicos y localización de estaciones estudiadas en la zona costera adyacente a la desembocadura del Río Pánuco, México.

ESTACION	LATITUD	LONGITUD	PROFUNDIDAD (m)	SALINIDAD SUPURFICIE	SALINIDAD FONDO	OXIGENO SUP (mg/L)	OXIGENO FONDO (mg/L)
1	22.1144	97.4955	50.10	—	—	9.11	9.35
9	22.1357	97.7338	18.70	36.1533	36.1904	4.84	4.07
11	22.1332	97.6656	31.30	36.1921	36.2393	4.95	4.80
13	22.1337	97.5987	46.50	36.2327	36.1596	4.93	4.85
15	22.1351	97.5329	48.80	36.2519	36.2483	4.25	4.15
17	22.1404	97.4697	57.00	36.2367	36.2321	5.56	5.52
27	22.2034	97.7364	16.60	36.1045	36.0466	5.40	5.44
29	22.2020	97.6660	35.20	36.1258	36.2526	5.55	5.51
31	22.2039	97.6024	43.40	36.2335	36.2523	4.87	4.82
33	22.2070	97.5390	53.20	36.2442	36.2523	4.62	4.59
35	22.2029	97.4685	63.00	36.2456	36.2793	4.74	4.65
45	22.2688	97.7334	20.00	36.2132	36.2514	3.75	3.71
47	22.2679	97.6679	38.00	36.2249	36.2528	3.90	3.97
49	22.2782	97.6090	46.40	36.2075	36.2452	4.64	4.80
51	22.2714	97.5388	55.00	36.1784	36.2691	4.82	4.85
53	22.2742	97.4677	67.00	36.2267	36.2559	4.55	4.71
64	22.3370	97.7756	22.00	36.0189	36.2522	4.97	5.04
66	22.3358	97.7003	34.00	36.2196	36.2554	5.01	4.98
68	22.3380	97.6390	43.00	36.2163	36.2506	5.31	5.10
70	22.3390	97.5723	51.00	36.2350	36.2610	4.85	4.80
72	22.3403	97.5054	63.00	36.2455	36.2673	4.90	4.88
85	22.4018	97.8127	20.60	35.4487	36.2589	5.64	5.64
87	22.4035	97.7357	28.90	36.1999	36.2553	—	—
89	22.4021	97.6682	40.00	36.2482	36.2666	3.88	3.83
91	22.4006	97.5997	48.00	36.2459	36.2733	3.68	3.65
93	22.4025	97.5350	61.40	36.2332	36.2941	4.37	4.33
95	22.4039	97.4701	69.20	36.2383	36.2363	5.09	4.99
107	22.4017	97.8192	16.00	35.8081	35.9315	5.11	5.06
108	22.3325	97.8018	15.20	35.8497	36.1834	5.12	5.13
109	22.2716	97.7592	15.00	35.5098	36.2562	4.82	4.70
110	22.2007	97.7411	16.10	36.2545	36.2349	7.07	6.83
111	22.1345	97.7427	16.40	36.2558	36.1815	5.30	5.45

## 5.2 DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO

La determinación del oxígeno disuelto en agua de mar es uno de los parámetros fisicoquímicos más importantes que se realizan a bordo del buque.

Es la primera muestra de agua de mar que se toma ya que se debe evitar el intercambio con el oxígeno de la atmósfera, es necesario que al llenar las botellas de vidrio de color ámbar, con el agua que sale de las botellas Niskin provistas con mangueras de látex, evitar cualquier burbujeo de agua y que la botella se llene hasta el derrame.

Fundamento. El método de Winkler modificado por Strickland y Parsons (1972), consiste en formar en la muestra una cantidad de yodo equivalente al oxígeno presente. El yodo se determina por titulación usando tiosulfato de sodio.

La determinación de oxígeno disuelto por el método de Winkler consiste en agregar los reactivos de sulfato manganoso y yoduro de potasio en medio alcalino, permitiendo fijar el oxígeno disuelto en el agua, al producir una precipitación equivalente de óxido de manganeso. Posteriormente para determinar la concentración de oxígeno, las muestras son acidificadas para obtener la cantidad equivalente del complejo yodo-yoduro, el cual es titulado con disolución de tiosulfato de sodio, esta acidificación no debe realizarse hasta que se vaya a efectuar la titulación, pues este complejo tiene una tensión superficial tal que se puede perder parte por evaporación. (Strickland y Parsons, 1972).

### 5.3 Método de preconcentración de metales de agua de mar

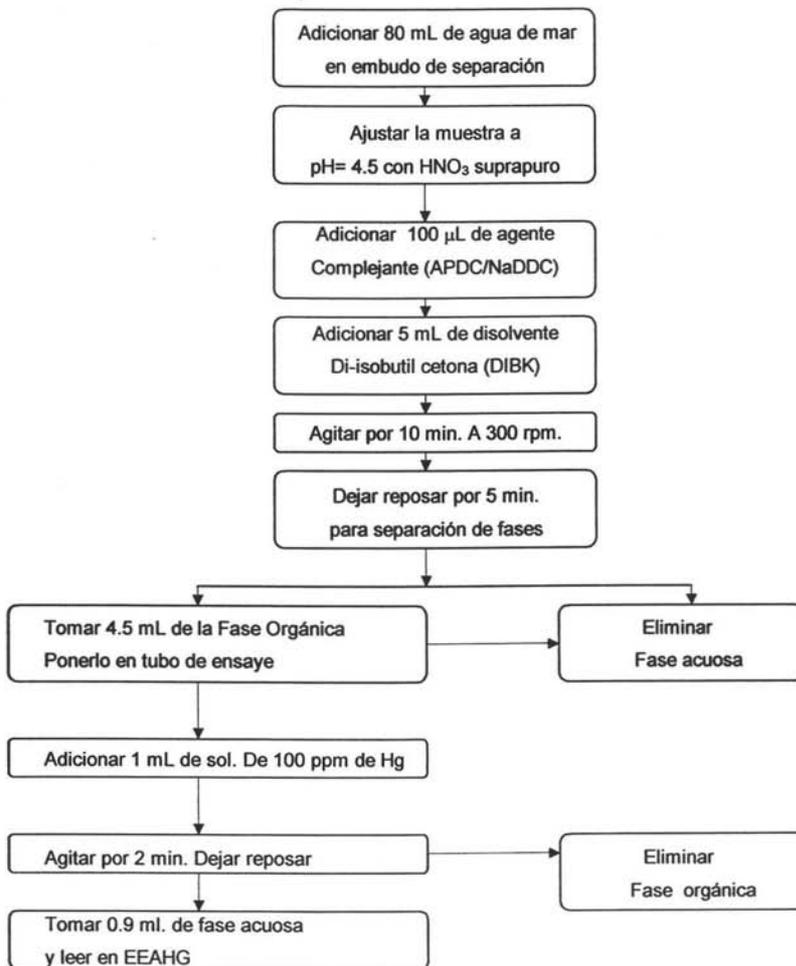
#### Fundamento del método analítico de preconcentración por extracción con solventes.

La mayoría de los métodos de extracción de metales traza, se basan en la formación de complejos del metal con ditiocarbamato y su extracción con solvente orgánico. El método de extracción con ditiocarbamato ha sido una de las técnicas mas ampliamente usadas de preconcentración para el análisis de metales traza por espectrofotometría de absorción atómica por horno de grafito (EAAHG). El método estándar generalizado para este fin es el sistema pirrolidin ditiocarbamato de amonio y Di-isobutil cetona (usualmente referido como APDC-DIBC) la cual permite la extracción única de varios elementos y puede convenientemente usarse a bordo de embarcaciones de investigación. (Sturgeon, 1979)

Diversas variantes del método original que permiten optimizar la extracción de metales se han venido desarrollando recientemente. Una de estas modificaciones consiste en el uso de una solución de mercurio (II) lo que permite con el agente complejante APDC/NaDDC extraer la mayoría de los metales traza comunes de importancia ambiental. La adición de solución de mercurio (II) da una eficiencia de recuperación cercanos al de 100 % para un numero de metales probados incluyendo Co, Cu y Fe. Además, la extracción con la solución de mercurio (II) no provoca interferencias con la EAAHG debido a su alta volatilidad. Este método ayuda a disminuir las interferencias causadas por la matriz salina tan compleja y la detección de concentraciones bajas del metal. (Lo, 1982)

### Preconcentración de metales traza en agua de mar.

Una vez que se obtuvo la muestra de agua de mar (superficie y fondo) y se ajustó el pH = 4.5, se procedió a preconcentrar la muestra por extracción con APDC, (pirrolidinditiocarbamato de amonio), y NaDDC, (dietil ditiocarbamato de sodio), como agentes extractantes y DIBK (di-isobutil cetona) como disolvente, como se indica en el siguiente diagrama. (Batterham y Parry, 1996)



### Cálculos del método de preconcentración

Una vez preconcentrada la muestra, se analiza en el equipo de absorción atómica por horno de grafito, el cual dará un valor que al dividirlo entre el factor 72 se obtiene el valor real de la concentración del metal presente en la muestra.

El factor 72 se refiere al factor de concentración que se obtiene al preconcentrar la muestra, cuando nosotros queremos saber la concentración que se hizo en una muestra preconcentrada.

Ejemplo:

Volumen de la muestra (  $V_i$  ) = 80 mL

Volumen final de la muestra (  $V_f$  ) = 0.9 mL.

$V_i \times V_f = ( 80 \times 0.9 ) = 72$  factor de concentración.

Por consiguiente si se obtiene una muestra que contenga  $2 \mu\text{g/L}$  de algún metal en específico, el resultado que se obtiene del equipo de absorción atómica, será de  $144 \mu\text{g/L}$ , ya que se multiplica por el factor 72.

Es decir,

$$2 \mu\text{g/L} \longrightarrow \begin{array}{l} 2 \mu\text{g} \text{ --- } 1000 \text{ mL} \\ x \text{ --- } 80 \text{ mL} \end{array}$$

$$x = 0.16 \mu\text{g} \text{ del metal en } 80 \text{ mL de la muestra}$$

$72 \times 0.16 \mu\text{g} = 11.52 \mu\text{g}$  en 80 mL.

$$\begin{array}{l} 11.52 \mu\text{g} \text{ --- } 80 \text{ mL} \\ x \text{ --- } 1000 \text{ mL} \end{array}$$

$$x = 144 \mu\text{g/L}$$

Por lo tanto la concentración entre el factor de concentración es igual a la concentración final.

$$144 \mu\text{g/L} / 72 = 2 \mu\text{g/L}$$

## 5.4 TRABAJO DE LABORATORIO

### Lavado de material pretratado para la determinación de metales traza.

#### A) Para colecta

Para la colecta de agua de mar se ocuparon frascos de polietileno de 125 mL, los cuales fueron lavados antes de realizar el muestreo, así como también todo el material adicional para la colecta de la muestra con el fin de no contaminar la muestra una vez que fuera recolectada y almacenada para su análisis.

Todo el material de polietileno empleado para la determinación de metales pesados en agua de mar fueron lavados con las siguientes disoluciones y en ese orden:

1. Disolución de HCl al 30 %
2. Agua bidestilada
3. Disolución de HNO<sub>3</sub> al 30 %
4. Agua bidestilada
5. Por último con agua Tipo I, Suprapura (resistencia de 18.2  $\mu\Omega$ ).

El material se sumergen en cada contenedor de cada disolución mencionada anteriormente y se introducen al ultrasonido por un periodo de 20 minutos en cada etapa. Este tipo de lavado se siguió en este trabajo porque resultó más accesible en cuanto al tiempo y se obtuvieron concentraciones de blancos bajos.

Este método de lavado se empleo con el fin de disminuir las variables que pudieran alterar o contaminar la muestra a la hora de colectarla al igual que al determinar el contenido de metales.

## B) Para análisis en horno de grafito.

El lavado de material para horno de grafito fue el mismo empleado para la colecta, con la variante de que antes de lavarlo con HCl al 30 %, se dejaba un día completo sumergido en agua con una pequeña cantidad de detergente Dextran, posteriormente se retira el exceso de jabón con agua bidestilada.

## 5.5 DETERMINACIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA POR HORNO DE GRAFITO.

Fundamento de Absorción Atómica por horno de grafito. La absorción atómica en general, es una técnica analítica que implica la absorción de energía luminosa por átomos en estado basal, y la absorción atómica por horno de grafito genera átomos libres en estado basal por medio de un atomizador de grafito, lo que permite optimizar el proceso de atomización y de esta forma evaluar concentraciones del orden de  $\mu\text{g/L}$ . El proceso de atomización consta de tres etapas principales:

1. Secado: remoción de solventes de la muestra.
2. Calcinado o mineralizado: remoción de materia orgánica e inorgánica.
3. Atomizado: liberación de átomos en estado basal.

El desarrollo de un programa de atomización consiste principalmente en la selección adecuada de la temperatura y el tiempo de calentamiento para llevar al analito a su estado basal, proporcionando una señal analítica adecuada (picos bien definidos). Otros parámetros tales como el tipo, tiempo y flujo de gas utilizado debe considerarse en el programa para evitar la pérdida del analito, mejorando la señal y en algunos casos eliminando interferencias. Otros parámetros importantes a tomar en cuenta en la elaboración del programa de atomización son (Varian, 1988):

- Analito
- Tipo de matriz
- Volumen de la muestra
- Intervalo de inyección
- Uso y concentración del modificador
- Limpieza del tubo
- Tiempos de enfriamiento

El sistema de atomización consta de un tubo de grafito colocado axialmente al camino óptico de la lámpara. La muestra es introducida a través de un pequeño orificio y depositada sobre la pared interna del tubo. El tubo de grafito es calentado por la resistencia al paso de una corriente alta (bajos voltajes) y protegido por la rápida oxidación por acción del oxígeno del aire con un flujo continuo de un gas inerte ( $N_2$  o Ar) durante el proceso de atomización. Una población de átomos libres en estado basal es producida en la sección central del tubo de grafito. El sistema es posteriormente enfriado utilizando una corriente de agua fría que pasa por sus paredes internas.

Ventajas (Varian, 1988):

- ❖ Método muy sensible, ya que detecta niveles de concentración de ppb ( $\mu\text{g/L.}$ )
- ❖ Puede analizar muestras complejas. Sin embargo hay muestras tales que su matriz es difícil de trabajar y hay que concentrar o extraer el analito de interés.
- ❖ Permite un análisis rápido a través de una simple introducción de la muestra al equipo.

- ❖ En horno se requieren volúmenes discretos de la muestra (2-70  $\mu$ L).

### Procedimiento (Varian, 1988)

Una vez realizado el método de preconcentración de metales traza por extracción con disolventes se determinó la concentración de Cu, Cr, Ni, V y Pb disueltos en agua de mar por absorción atómica de horno de grafito utilizando un equipo marca Varian modelo SpectrAA-100.

En la siguiente tabla se muestra las condiciones del equipo para la determinación de la concentración de los metales.

Tabla No. 4. Condiciones de trabajo para absorción atómica de horno de grafito para Cu, Cr, Ni, V y Pb.

METAL	Cu	Cr	Ni	V	Pb
LONGITUD DE ONDA (nm)	324.8	357.9	232.0	318.5	217.0
ANCHO DE ABERTURA (nm)	0.5	0.5R	0.2	0.2	1.0
CORRIENTE DE LA LAMPARA (mA)	4.0	7.0	4.0	20	4.0
TIPO DE MEDICION	AREA DE PICO				
CORRECTOR DE FONDO	ENCENDIDO	APAGADO	ENCENDIDO	APAGADO	ENCENDIDO

## Reactivos empleados para horno de grafito.

### Modificadores:

El objetivo del uso de los modificadores de matriz es el de alterar la volatilidad del analito o componentes de la matriz para reducir y/o eliminar interferencias químicas y de absorción de fondo. Los efectos deseables con el uso de modificadores químicos son (Varian, 1988) :

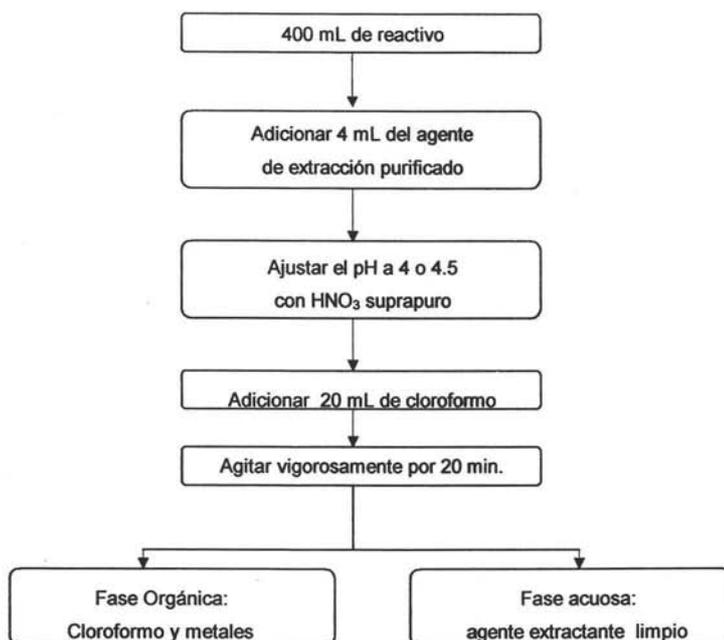
1. Desplazar la temperatura de atomización a un valor mas alto o mas bajo, para evitar la aparición simultanea de la absorción atómica y no atómica.
2. Permitir temperaturas de calcinación mayores (reducir la volatilidad del analito), que conduzca a la remoción de material interferente previo a la atomización.
3. Mejorar la sensibilidad analítica asegurando que aparezca en un solo pico de atomizado.

**Paladio.** Marca Merck para uso exclusivo de modificador. Solución al 1%. Proporciona una mejor estabilidad para la mayoría de los elementos analizados por horno de grafito, debido a la formación de aleaciones Pd-analito.

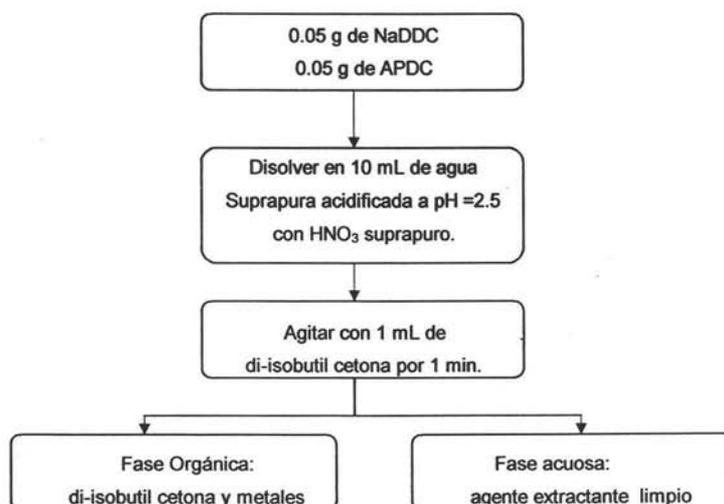
**Nitrato de amonio.** ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , disolución al 10 %). Reduce interferencias por NaCl. Se utilizo el reactivo analítico, previamente lavado antes de su uso. A continuación se menciona el método para lavar dicho modificador.

Después de lavado el modificador nitrato de amonio, se purifico por medio de extracciones utilizando APDC (pirrolidinditiocarbamato de amonio) y NaDDC (dietil ditiocarbamato de sodio), como agentes extractantes. Para lo cual hay que purificar primero los agentes extractantes y posteriormente lavar el modificador, según el esquema presentado:

### Lavado del nitrato de amonio, (Villanueva, 2000)



### Preparación y purificación del agente extractante (Batterham y Parry, 1996)



## Gases

**Gas alterno.** Se refiere al uso de una mezcla de gas Ar (balance.) – H<sub>2</sub> (5.0 % Hidrógeno) para la reducción del paladio.

**Gas Normal.** Se refiere al uso sólo del gas, argón.

## Estándar

Los estándares certificados utilizados fueron marca Merck para absorción atómica. disoluciones de 1000 µg/L de cada metal.

El agua utilizada como blanco y para preparar los estándares fue de grado suprapuro obtenida del equipo Simplicity, MR, Millipore. Esta agua es libre de sales con una resistencia de 18.2 µΩ.

Como se mencionó anteriormente, para la realización de un programa, del equipo Varian, es necesario tomar en cuenta los modificadores empleados, el volumen de los modificadores y de la muestra, la temperatura máxima de calcinado, la temperatura recomendada de atomizado y los gases empleados. En la tabla No. 5 se muestra estos parámetros utilizados para cada elemento.

**TABLA No. 5 .** Parámetros utilizados para realizar el programa de horno de grafito.

METAL	Cu	Cr	Ni	V	Pb
Modificadores empleados	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> al 10 %	Paladio	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> al 10 %	Paladio	Paladio
Volumen del modificador (mL)	2	5	2	10	10
Volumen de la muestra (mL)	10	10	10	10	10
Temperatura máx. de calcinado	1000	1400	1000	1600	400
Temperatura de atomizado (°C)	2350	2600	2450	2700	2100
Gas	Normal	Alternativo / normal	Alternativo	Alternativo / normal	Normal

El modo de inyección de los modificadores y muestras en todos los casos fue por coinyección.

Para realizar la Gráfica de calibración, el modo en que el equipo tomó las muestras fue automix, es decir, que el equipo preparaba la calibración a partir de un estándar stock. Los parámetros utilizados se muestran en la tabla No. 6.

**Tabla No 6.** Parámetros utilizados para la curva de calibración de horno de grafito.

METAL	Cu	Cr	Ni	V	Pb
Concentración del estándar stock ( $\mu\text{g/L}$ )	100	25	100	100	100
Sensibilidad para 0.2 Abs.	12 ( $\mu\text{g/L}$ )	7.5 ( $\mu\text{g/L}$ )	24 ( $\mu\text{g/L}$ )	88 ( $\mu\text{g/L}$ )	27 ( $\mu\text{g/L}$ )
Calibración	Concentración	Concentración	Concentración	Concentración	Adición estándar

## 5.6 MANEJO DE LOS DATOS

**PRECISION.** La precisión de un método analítico es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes muestreos de una muestra homogénea del producto. Usualmente se expresa en términos de desviación estándar o de coeficiente de variación.

La precisión es una medida del grado de reproducibilidad y/o repetibilidad del método analítico bajo las condiciones normales de operación. Se determina leyendo 10 veces de una misma solución estándar correspondiente al 100 % establecido en la linealidad del sistema.

**EXACTITUD.** La exactitud de un método analítico es la concordancia entre un valor obtenido experimentalmente y el valor de referencia. Se expresa como el % de recobro obtenido del análisis de muestras a las que se le ha adicionado cantidades conocidas de la sustancia.

Se determina con 10 muestras independientes con la concentración o cantidad necesaria de la sustancia de interés para obtener la concentración al 100 %, utilizando el método propuesto, haciendo el análisis en las mismas condiciones de operación y por el mismo analista. Para evaluar la exactitud se determino 10 veces la concentración de un estándar que se preparo a una concentración conocida.

**PORCENTAJE DE RECOBRO.** Es el valor promedio entre el valor verdadero por 100.

**LIMITE DE DETECCIÓN.** Corresponde a la menor concentración de analito que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse en una muestra, en las condiciones establecidas y se expresa en unidades de concentración (% , ppm, ppb, etc).

El límite de detección se calculó leyendo 10 veces la absorbancia de los blancos, los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones a las que se tomaron y preconcentraron las muestras.

La formula empleada para determinara el limite de detección fue:

L. D. =  $\bar{x} + 3 \sigma$ ; donde  $\bar{x}$  = promedio de los blancos preconcentrados

$\sigma$  = desviación estándar de los blancos preconcentrados

Los resultados de la estandarización del método se aprecian en la tabla No. 7

## **SURFER**

Se utilizo el software Surfer Versión 7, el cual permite realizar gráficos de mapas de distribución de líneas de igual valor a través de interpolaciones.

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos obtenidos en la determinación de metales por preconcentración se analizaron estadísticamente aplicando la prueba de hipótesis estadística, que es una declaración de o afirmación tentativa acerca del valor de un parámetro o parámetros de una población. Tal declaración se considera tentativa debido a que los valores de los parámetros en cuestión, se desconocen. Las pruebas de hipótesis pueden mostrar si una declaración tentativa se ve apoyada o rechazada por la evidencia de la muestra.

Para realizar esta prueba comparamos las medias utilizando la **Prueba t de Student** para comparar un conjunto de medias con otro y decidir si son o no diferentes, arbitrariamente fijamos un nivel de probabilidad del 95% para concluir si dos medias difieren entre si. Si existe una probabilidad menor que el 95 %, concluimos que no difieren una de otra.

Con este análisis sabremos si los datos obtenidos de la preconcentración de metales en el Buque Oceanográfico con relación a la preconcentración en el laboratorio del Instituto de ciencias del mar, tienen alguna diferencia significativa entre sus medias poblacionales.

Esta **Prueba de t** se calcula mediante las siguientes formulas (Harris,2001) :

$$t_{calculada} = \frac{x_1 - x_2}{S_{combinada}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$S_{combinada} = \sqrt{\frac{\sum_{conjunto1} (x_i - x_1)^2 + \sum_{conjunto2} (x_j - x_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

### **Validación del método de preconcentración por extracción con APDC/NaDDC y DIBK**

Se realizó la validación del método de preconcentración para el cobre, utilizando el estándar certificado de agua de mar High purity Metals Salts and Oxides; pureza 99.99%, matriz HNO<sub>3</sub> al 5%, concentración de los estándares en mg/Kg +/- 0.5%

La concentración reportada para el cobre en el estándar certificado es de 0.01 mg/Kg equivalente a 0.01 µg/L.

Se prepararon 5 estándares tomando 10 ml del estándar certificado original y se llevaron a un aforo de 100 ml con agua suprapura, para obtener una concentración de 1 µg/L de cobre multiplicada por el factor de concentración se obtendrá 72 µg/L de cobre en el análisis por horno de grafito.

Se prepararon 10 blancos los cuales fueron preconcentrados y tratados de igual manera que los estándares.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE PRECONCENTRACIÓN POR EXTRACCIÓN CON APDC/NaDDC Y DIBK

Antes de llevar a cabo el muestreo de muestra zona de estudio se realizó la validación del método de preconcentración para el cobre, para poder asegurarnos que el método de preconcentración era el adecuado y confiable para la determinación de metales traza.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la validación, el % de recuperación y la estandarización del método de preconcentración.

**Tabla No. 7** Resultados de la validación del método de preconcentración por extracción de metales para el cobre.

Muestra	Concentración de cobre (mg/L)	Diferencia del STD menos el promedio de los blancos ( $\mu\text{g/L}$ )	% de Recuperación
STD 1	96.59	81.25	112.84
STD 2	78.43	63.09	87.62
STD 3	91.97	76.63	106.43
STD 4	89.02	73.68	102.33
STD 5	82.34	67.00	93.05

El promedio de los blancos preconcentrados fue de 15.34  $\mu\text{g/L}$  de cobre.  
El STD preparado debería tener una concentración final de 72  $\mu\text{g/L}$  de cobre

**Tabla No. 8.** Estandarización del método de preconcentración de metales por extracción.

<b>Metal</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>V</b>	<b>Pb</b>
Limite de detección ( $\mu\text{g/L}$ )	0.15	0.02	0.11	0.12	0.09
Precisión					
Media ( $\mu\text{g/L}$ )	85.7	2.34	25.26	20.60	41.12
Desviación estándar	1.105	0.076	1.13	0.633	0.356
Coeficiente de variación	1.29	3.24	4.45	3.07	0.85
Exactitud					
Valor esperado ( $\mu\text{g/L}$ )	88.0	2.00	20.00	20.00	5.00
Valor obtenido ( $\mu\text{g/L}$ )	85.7	1.75	20.53	19.70	4.75
Error relativo (%)	2.6	12.50	2.65	1.50	5.00
Curva de calibración	Lineal	Lineal	Lineal	Lineal	Lineal
Coeficiente de correlación ( $r$ ) promedio	0.9984	0.9960	0.9994	0.9999	0.9995

Basándose en los resultados obtenidos de la validación y estandarización del método de preconcentración, se decidió emplear este método para la elaboración de este trabajo.

## 6.2 EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS PRECONCENTRADAS PARA LA OBTENCIÓN DE METALES.

Los resultados obtenidos para las muestras en las cuales los metales se extrajeron en el momento de la colecta y las muestras tratadas después de un tiempo de almacenamiento fueron diferentes a pesar de que las muestras fueron recolectadas al mismo tiempo y tratadas de la misma manera.

Las diferencias analíticas observadas pueden ser debidas al tiempo de almacenamiento por absorción del material, manipulación de la muestras y por contaminación en el área de trabajo, es decir, en donde fueron preconcentrados los metales de las muestras, ya que en un caso las muestras fueron preconcentradas a bordo del B/O justo Sierra, en mar abierto y los duplicados fueron preconcentrados en el Laboratorio de Química Marina, ICMYL.

En la Tabla No. 9 se presentan los resultados de la determinación de metales traza en agua de mar por preconcentración en las dos áreas de trabajo.

**Tabla No. 9.** Resultados comparativos de las dos áreas de trabajo.

METALES	MUESTRAS PRECONCENTRADAS EN EL BARCO RANGOS EN ppb ( $\mu\text{g/L}$ )	MUESTRAS PRECONCENTRADAS EN EL LABORATORIO, ICMYL RANGOS EN ppb ( $\mu\text{g/L}$ )
CROMO (Cr)	S 0.01-0.19 F 0.01-0.40	S 0.01-0.25 F 0.01-0.40
VANADIO (V)	S 0.11-1.27 F 0.03-4.78	S 0.02-0.99 F 0.01-0.67
NIQUEL (Ni)	S 0.38-3.74 F 0.33-1.94	S 0.11-3.85 F 0.26-2.76
COBRE (Cu)	S 0.16-0.86 F 0.16-1.17	S 0.03-2.45 F 0.02-4.14
PLOMO (Pb)	S 0.10-1.21 F 0.04-1.23	S 0.26-6.64 F 0.31-5.74

S = SUPERFICIE; F = FONDO

Con la tabla anterior se pudo observar que la mayoría de los resultados obtenidos por preconcentración inmediata en el momento de la colecta, resultaron ser en su mayoría mas altos que los de las muestras almacenadas cierto tiempo.

Se realizo el análisis estadístico de ambas determinaciones para saber si existe diferencia significativa, entre sus medias poblacionales, se puede observar que mediante la **prueba de t de student**, las medias poblacionales son iguales, según la Hipótesis Nula ( $H_0$ ), planteada y la Hipótesis alterna ( $H_a$ ) para medias poblacionales diferentes.

Es decir :  **$H_0: \mu_1 = \mu_2$**  vs  **$H_a: \mu_1 \neq \mu_2$**

Donde :

$\mu_1$  = Media poblacional de los datos preconcentrados a bordo del B/O.

$\mu_2$  = Media poblacional de los datos preconcentrados en el laboratorio.

La decisión que se tomo es:

Si la  $t$  calculada es mayor que la  $t$  de tablas rechazo  $H_0$ .

Si la  $t$  calculada es menor que la  $t$  de tablas acepto  $H_0$ .

En los anexos 1A hasta 1D se observan los resultados obtenidos de las preconcentraciones realizadas a bordo del buque y las preconcentraciones en el laboratorio.

El análisis estadístico de la prueba de t de student se realizo para cada metal

En las siguientes tablas se observan los resultados finales de la Prueba de t de student a un 95 % de significancia y con un valor de  $t$  de tablas entre 2.021 y 2.000. El numero total de muestras varia ya que no se tomaron los valores de ND (no detectado).

En las siguientes tablas se muestran los resultados de los análisis de la **Prueba de t de student** por cada metal.

**Tabla No. 10.** Resultados de la Prueba de t de student para cobre.

<b>Metal</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>t Calculada</b>	<b>t Teórica</b>	<b>Decisión</b>
cobre superficial	55	-2.087	2.021 y 2.000	Acepto hipótesis Ho
cobre en fondo	45	-2.380	2.021 y 2.000	Acepto hipótesis Ho

**Tabla No. 11.** Resultados de la Prueba de t de student para cromo.

<b>Metal</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>t Calculada</b>	<b>t Teórica</b>	<b>Decisión</b>
cromo superficial	57	1.364	2.021 y 2.000	Acepto hipótesis Ho
cromo en fondo	59	1.920	2.021 y 2.000	Acepto hipótesis Ho

**Tabla No. 12** Resultados de la Prueba de t de student para níquel.

<b>Metal</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>t Calculada</b>	<b>t Teórica</b>	<b>Decisión</b>
níquel superficial	62	0.259	2.000	Acepto hipótesis Ho
níquel en fondo	62	-0.266	2.000	Acepto hipótesis Ho

**Tabla No. 13.** Resultados de la Prueba de t de student para Vanadio.

<b>Metal</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>t Calculada</b>	<b>t Teórica</b>	<b>Decisión</b>
vanadio superficial	56	4.603	2.021 y 2.000	Rechazo hipótesis Ho
vanadio en fondo	60	3.471	2.000	Rechazo hipótesis Ho

**Tabla No. 14.** Resultados de la Prueba de t de student para plomo.

<b>Metal</b>	<b>Grados de Libertad</b>	<b>t Calculada</b>	<b>t Teórica</b>	<b>Decisión</b>
plomo superficial	61	-2.590	2.000	Acepto hipótesis Ho
plomo en fondo	62	-3.033	2.000	Acepto hipótesis Ho

Debido a que los resultados obtenidos de este análisis estadístico, dio en cuatros casos la aceptación (Cr, Ni, Cu y Pb) y en un caso (V) el rechazo de la hipótesis planteada al inicio de este análisis, se tomo la decisión de considerar los datos obtenidos a bordo de B/O Justo Sierra, tomando en cuenta que los valores obtenidos de las muestras preconcentradas de inmediato eran mas altos, lo que sugiere la absorción de metales en las paredes del frasco de colecta en las muestra almacenadas un tiempo.

### 6.3 PARAMETROS FISICOQUÍMICOS DE LA COLUMNA DE AGUA

Con el fin de conocer las condiciones fisicoquímicas de la columna de agua en el área de estudio, se analizara la profundidad, salinidad y el oxigeno disuelto , en la zona costera adyacente a la desembocadura del río Pánuco.

De acuerdo a los datos registrados en el capítulo de metodología, en la tabla No. 3, se observa que la profundidad de la zona es somera y va aumentando gradualmente con la distancia, el intervalo de profundidad es de 15 a 69.2 metros conforme se aleja de la costa.

La salinidad en el área presente en la superficie un intervalo de 35.45 (Estación 85), a 36.26 (Estación 111); el patrón de distribución de salinidad en agua superficial esta asociado a la entrada de agua dulce procedente de la desembocadura del río Pánuco. La salinidad va aumentando gradualmente conforme se desplaza la pluma, de norte a sur.

En el caso de la salinidad en el fondo vario en un intervalo de 35.93, (Estación 107), a 36.29, (Estación 93), al igual que en la superficie la salinidad va aumentando conforme se desplaza la pluma de agua dulce de norte a sur.

El oxígeno disuelto en la superficie vario de 3.68 mg/L, (Estación 91) a 7.07 mg/L, (Estación 110). En el fondo la concentración de oxígeno vario en un intervalo de 3.65 mg/L (E-91), a 6.83 mg/L, (E-110). La concentración de oxígeno disuelto es mayor en la superficie que en el fondo por la interacción con la atmósfera y el proceso de fotosíntesis. Adicionalmente la solubilidad de oxígeno esta en función de la salinidad, a menor salinidad mayor solubilidad de oxígeno.

Es importante la determinación de estos parametros ya que estos pueden afectar la disponibilidad o solubilidad de los metales en la columna de agua de mar.

## **6.4 NIVELES DE CONCENTRACIÓN DE METALES EN LA COLUMNA DE AGUA**

### **6.4.1 CROMO**

La geoquímica del cromo en agua de mar depende y se ve afectada por las condiciones redox en la columna de agua, así la concentración de Cr (III) aumenta rápidamente en condiciones reductoras mientras que para el Cr (VI) que es el mas toxico aumenta en ambientes oxidantes (Sadiq, 1992).

En los océanos el cromo se presenta formando complejos, principalmente en forma de hidróxidos y las concentraciones que se reportan van de 1 a 1.5 µg/L

(UNEP, 1985). También existe en aguas marinas en forma de ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Riley y Chester, 1971).

Algunos compuestos de cromo son carcinogénicos para los humanos (Gaugloher y Bianchi, 1991), se sabe que el cromo hexavalente se absorbe en mayor grado y es más tóxico que el cromo trivalente. No obstante, los compuestos inorgánicos de cromo son pobremente absorbidos por los animales. (Law, 1996).

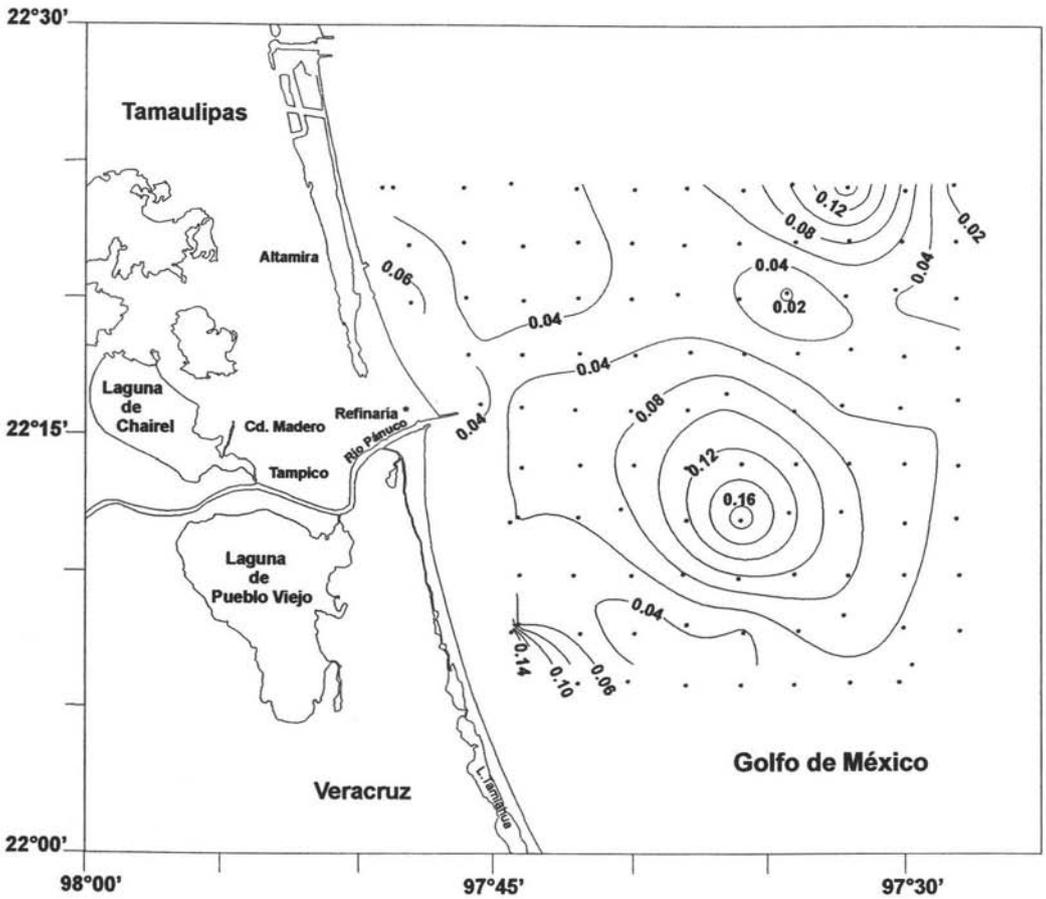
#### **Distribución de cromo en el área de estudio.**

El intervalo de concentración en el que se encontró el cromo en agua superficial va desde no detectado (E-68) hasta  $0.19 \mu\text{g/L}$  (E-111) con un promedio de  $0.06 \mu\text{g/L}$ .

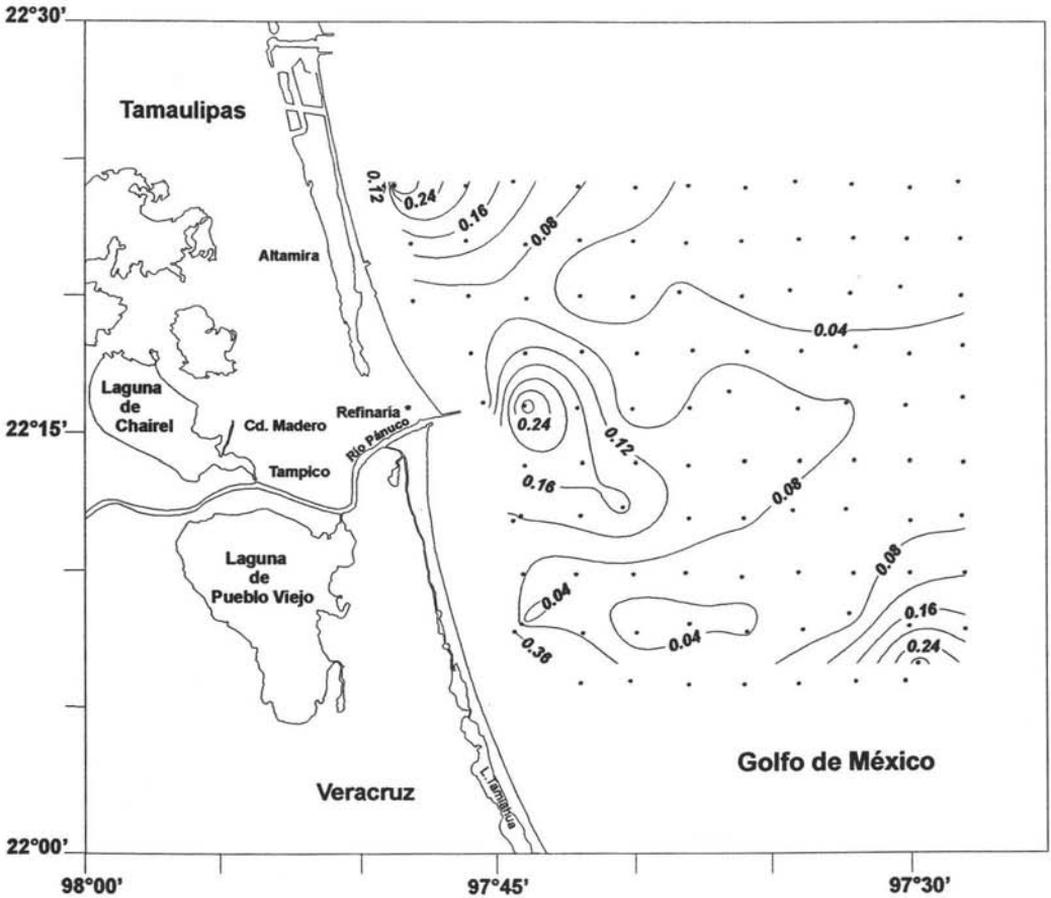
La Figura No. 6 muestra el comportamiento del cromo disuelto en agua superficial, en donde se puede apreciar un núcleo muy marcado frente a la desembocadura con un máximo de  $0.17 \mu\text{g/L}$  (E-31). En la zona noreste de la desembocadura se presenta otro núcleo con un máximo de  $0.15 \mu\text{g/L}$  correspondiente a la estación 93 y en la zona suroeste cerca de la línea de costa un pequeño núcleo con un máximo de  $0.19 \mu\text{g/L}$  (E-111).

Para el cromo disuelto presente en agua de mar de fondo el intervalo de concentración va de no detectado (E-33) a  $0.40 \mu\text{g/L}$  (E-111).

En la Figura No. 7 se observa un núcleo de concentración del cromo disuelto frente a la desembocadura con un máximo de  $0.31 \mu\text{g/L}$  (E-45). Un segundo núcleo se presenta al norte del área de estudio, cercano a la línea de costa con un máximo de  $0.32 \mu\text{g/L}$  (E-85) y un tercer núcleo al sureste con un máximo de  $0.30 \text{ mg/L}$  (E-01).



**Figura No. 6.** Mapa de distribución de la concentración de cromo ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio.



**Figura No. 7.** Mapa de distribución de la concentración de cromo ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio.

Se ha reportado ( Sadiq, 1992) que el cromo disuelto presenta un comportamiento tipo nutriente, es decir concentraciones mas bajas en las aguas superficiales y regeneración en el fondo. Este comportamiento se atribuye a procesos biológicos, lo cual se pudo constatar en los patrones de distribución de agua superficial, donde los valores obtenidos de cromo disuelto son más bajos que los obtenidos en agua de fondo.

También se ha observado que las aguas costeras contienen más cromo que en mar abierto y esto debido probablemente a actividades antropogénicas. (Sadiq, 1992)

El limite permisible en aguas costeras para la concentración de cromo en agua es de 1.0  $\mu\text{g/L}$  (SEDUE, 1986). Como se observa, las concentraciones de cromo disuelto en el presente trabajo no sobrepasan el limite máximo permisible propuesto por la SEDUE (1986), aparentemente la concentración de cromo disuelto y sus patrones de distribución en el presente estudio sugieren un origen a partir de las descargas terrestres.

#### **6.4.2 VANADIO**

El vanadio es un metal pesado que se asocia con la utilización de combustibles fósiles y en los procesos industriales como en la fabricación de acero. El efecto toxico que produce en los organismos es principalmente el de disminuir la síntesis de cistina y de su producto de reducción: la cisteina. Un derivado de la cisteina, la tioetanolamina, es un compuesto involucrado con la síntesis de coenzima A, lo cual a su vez, esta relacionada en una variedad de reacciones metabólicas como la síntesis del colesterol, de ácidos grasos, de fosfolipidos y de triglicéridos (Byerrum, 1991).

### **DISTRIBUCIÓN DE VANADIO EN EL ÁREA DE ESTUDIO.**

El intervalo de concentración en el que se encontró el vanadio en agua superficial es de 0.11 (E-95)  $\mu\text{g/L}$  a 1.27 (E-17)  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de 0.59  $\mu\text{g/L}$ .

En el mapa de distribución de este metal se puede apreciar una distribución uniforme, no presenta núcleos marcados de concentración del metal, pero si se puede apreciar que las más altas concentraciones se encuentran en el extremo sureste del área de estudio. Figura No. 8

Los patrones de distribución de vanadio en superficie sugieren que la principal fuente de aporte son las descargas del río, aun cuando el valor alto localizado hacia el extremo sureste sugiere una fuente de aporte adicional.

El intervalo de concentración de vanadio en agua de fondo fue de 0.03  $\mu\text{g/L}$  (E-72) a 4.78  $\mu\text{g/L}$  (E-13) con un promedio 0.96  $\mu\text{g/L}$

En el caso de la distribución en agua de fondo se observan claramente tres núcleos de alta concentración del metal. El primero núcleo se encuentra localizado en la parte sureste de la desembocadura, la concentración máxima que presenta es de 4.78  $\mu\text{g/L}$ . (E-13). El segundo núcleo se encuentra al este de la desembocadura, aumentando su concentración hacia el sureste, la concentración máxima es de 3.82  $\mu\text{g/L}$ . (E-51) y el tercer núcleo se encuentra hacia el norte de la desembocadura, frente a la costa, con un máximo de concentración de 2.85  $\mu\text{g/L}$ . (E-64). Figura No. 9

Los patrones de distribución de vanadio en fondo sugieren los aportes del río más alejados de la línea de costa y un aporte adicional importante en el sur del área de estudio.

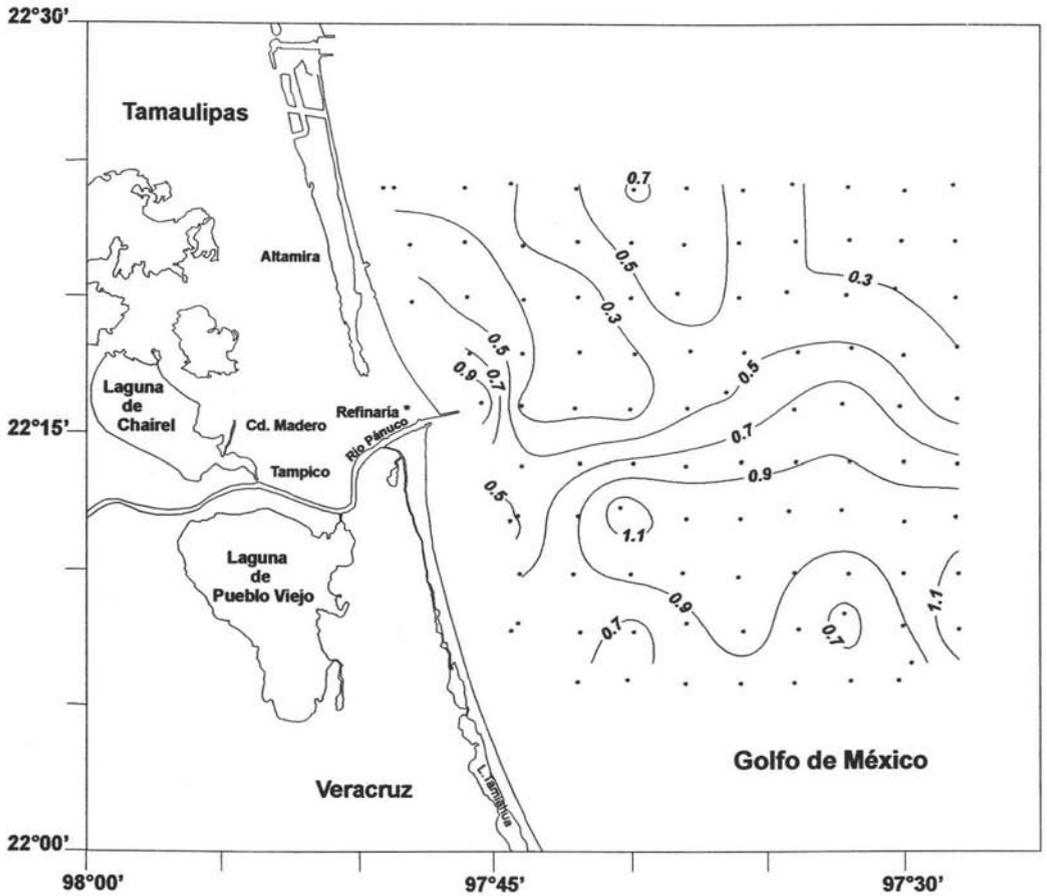
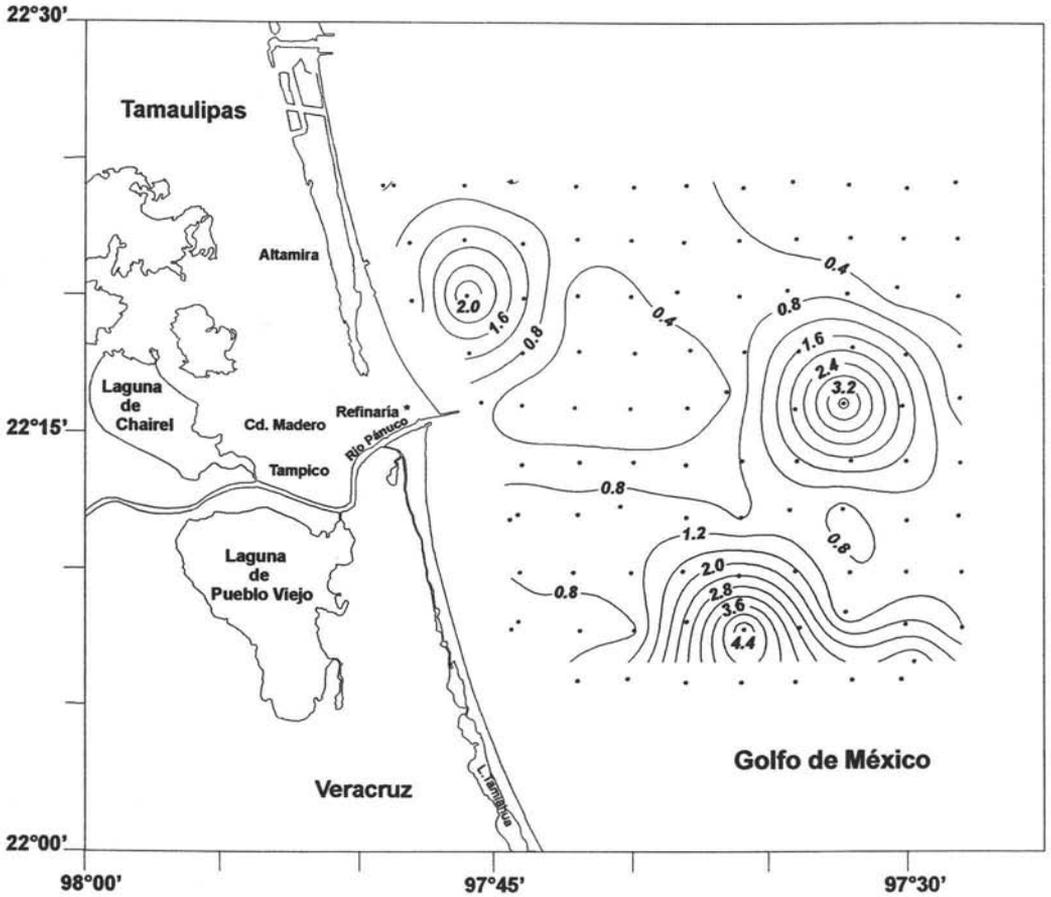


Figura No. 8. Mapa de distribución de la concentración de vanadio ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio.



**Figura No. 9.** Mapa de distribución de la concentración de vanadio ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio.

En general se puede observar que la concentración de vanadio en agua de fondo presenta valores mas altos que la concentración en agua superficial, estos valores sugieren su liberación de las partículas que se hundan y su reincorporación a la columna de agua, aparentemente los patrones de distribución de vanadio sugieren la influencia de actividades de exploración y explotación de hidrocarburos cerca del área de estudio.

No se encuentran reportadas concentraciones de vanadio para el área de estudio. Vázquez-Gutiérrez et al. (1991) reporta concentraciones bajas de vanadio en agua de mar en el área de la costa de Veracruz en un rango de 0.001 a 0.119  $\mu\text{g/L}$ . Por lo tanto podemos decir que nuestros valores se encontraron muy por arriba de los reportados por Vázquez-Gutiérrez, lo que podría atribuirse a actividades relacionadas con el petróleo crudo y la explotación de hidrocarburos.

#### **6.4.3 NIQUEL**

El níquel entra en el ambiente por disolución de suelos y rocas y por precipitación, el aporte antropogénico se da por procesos industriales y por deposición de desechos hacia el medio marino (Sunderman y Oskarsson, 1991).

#### **DISTRIBUCIÓN DE NIQUEL EN EL ÁREA DE ESTUDIO.**

El rango de concentración en que se encontró el níquel en agua superficial es de 0.38 (E-91)  $\mu\text{g/L}$  a 3.74 (E-01)  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de 0.93  $\mu\text{g/L}$ . Figura No. 10

El patrón de distribución presenta un máximo de concentración en el extremo sureste del área de estudio con un máximo de concentración de 3.74  $\mu\text{g/L}$ . (E-01). También se observan dos pequeños núcleos de concentración mas elevada, uno en la zona costera próxima a la línea de costa, aumentando su concentración conforme se alejaba hacia el norte de la desembocadura, la concentración máxima

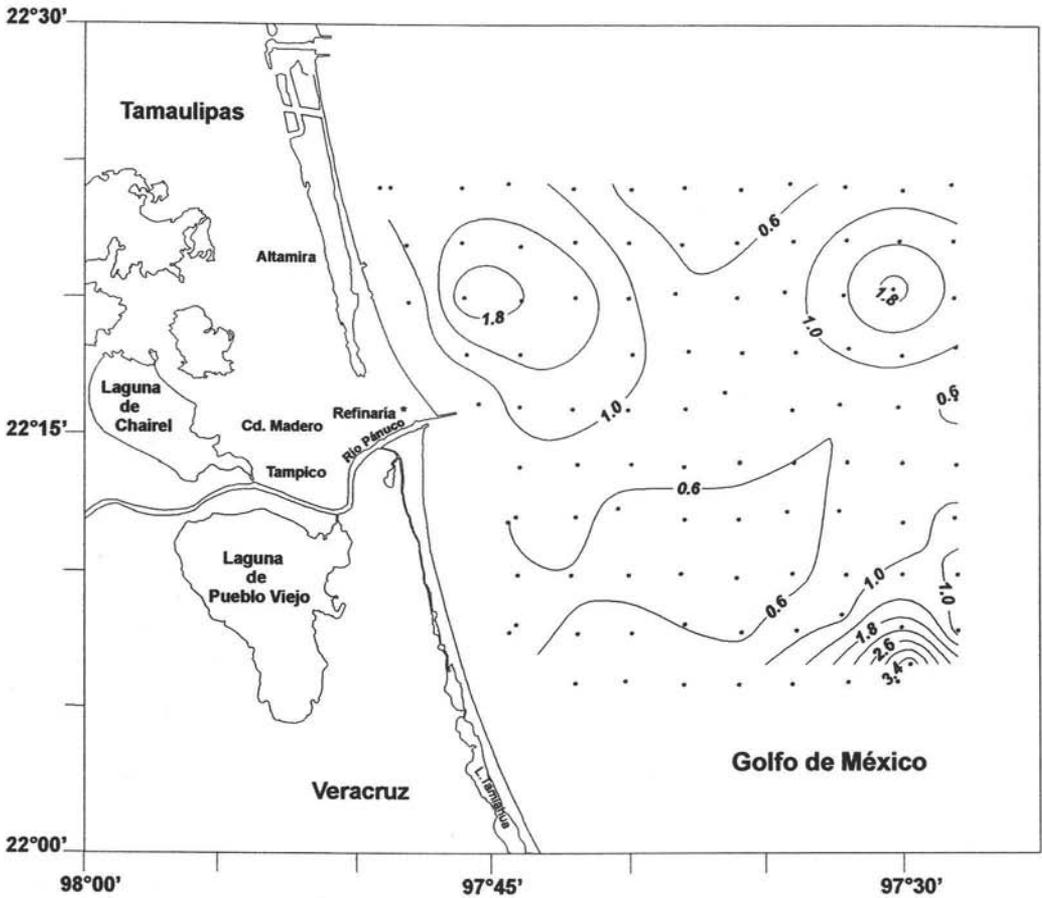
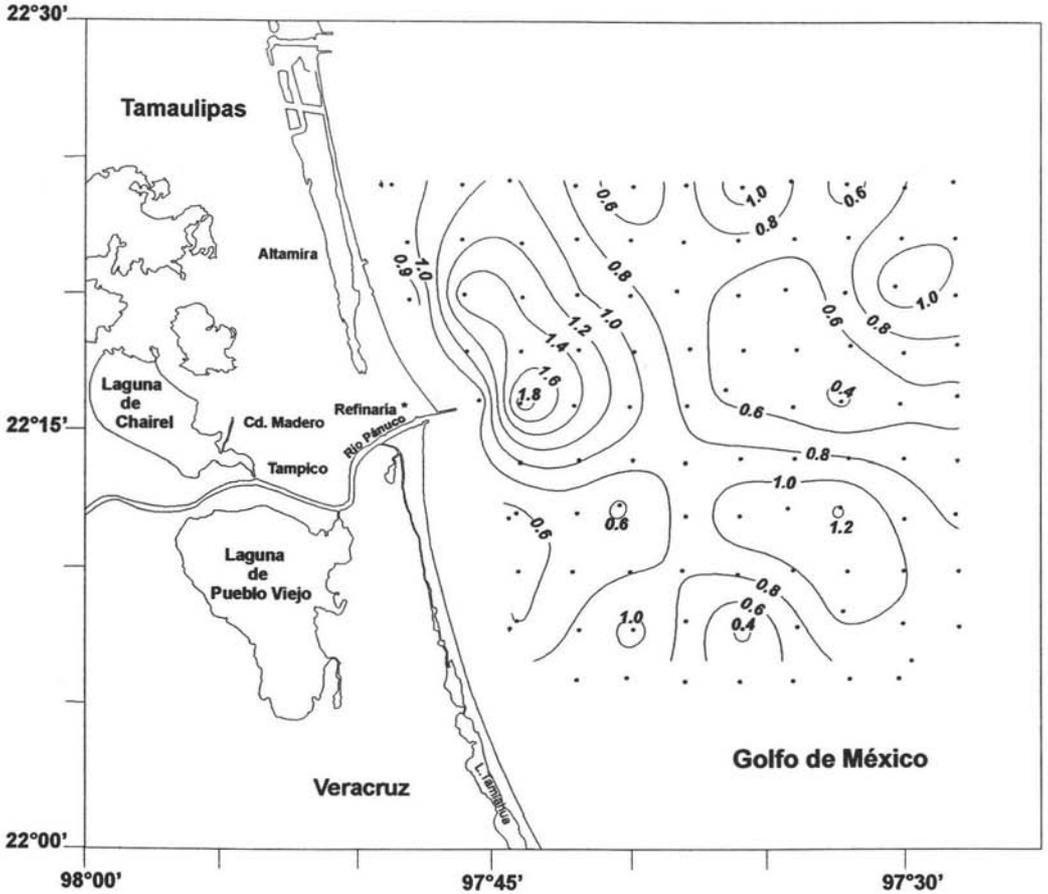


Figura No. 10. Mapa de distribución de la concentración de níquel ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio.



**Figura No. 11.** Mapa de distribución de la concentración de níquel ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio.

que presento fue de 2.10  $\mu\text{g/L}$  (E-64), este patrón es similar a la distribución de salinidad y sugiere un aporte de agua del río. El otro pequeño núcleo se ubica hacia el noreste del área de estudio, reportando un máximo de 1.99  $\mu\text{g/L}$  (E-72).

La concentración de níquel en agua de fondo reporto un intervalo de 0.33  $\mu\text{g/L}$  (E-13) a 1.94  $\mu\text{g/L}$  (E-45) con un promedio 0.82  $\mu\text{g/L}$ . La distribución de níquel disuelto en agua de fondo presento un núcleo de máxima concentración frente a la desembocadura cerca de la línea de costa con una concentración de 1.94  $\mu\text{g/L}$  (E-45). Las demás estaciones presentaron pequeños núcleos con concentraciones menores. Figura No. 11

Los resultados obtenidos de ambos patrones de distribución nos indican que los niveles de concentración de níquel disuelto en agua de mar son mas altos en agua superficial que en agua de fondo debido probablemente a la interacción que existe con los sedimentos marinos.

El límite máximo permisible para níquel en aguas costeras es de 8.0  $\mu\text{g/L}$  (SEDUE, 1986). Lo que indica que las concentraciones reportadas en este estudio están por debajo del límite máximo permisible.

#### **6.4.4 COBRE**

El cobre es un metal esencial para los animales y esta involucrado en muchos procesos metabólicos como son la síntesis de enzimas y proteínas esenciales que contienen al cobre (Scheinberg, 1991). Los animales jóvenes contienen una mayor cantidad de cobre en sus tejidos que los adultos. La deficiencia de cobre puede producir anemia. (Law, 1996).

## DISTRIBUCIÓN DE COBRE EN EL ÁREA DE ESTUDIO.

El intervalo de concertación en el que se encontró el cobre en agua superficial fue de 0.16 (E-111)  $\mu\text{g/L}$  a 0.86 (E-01)  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de 0.44  $\mu\text{g/L}$ .

El patrón de distribución de cobre en agua superficial muestra una región con concentración más alta localizada enfrente de la desembocadura del río y desplazándose hacia el norte, aparentemente asociado a las descargas fluviales. La máxima concentración en esa región fue de 0.72 mg/L, correspondiente a la estación 66. En el extremo sureste del área de estudio se observan concentraciones altas, siendo la estación 1 la estación de mayor concentración de cobre disuelto, 0.86  $\mu\text{g/L}$ . La localización de estos máximos sugiere una fuente de aporte externa. Figura No. 12

La concentración en agua de fondo se presentó en un intervalo de 0.16  $\mu\text{g/L}$ . (E-109) a 1.17  $\mu\text{g/L}$  (E-29) con un promedio 0.53  $\mu\text{g/L}$ .

El patrón de distribución presentó un máximo hacia el sur de la desembocadura, cerca de línea de costa, con una concentración máxima de 1.17  $\mu\text{g/L}$ . (E-29), y otro máximo hacia el norte, con una concentración de 1.10 mg/L (E-89). Figura No. 13.

Se observa que el patrón de distribución que presento niveles más altos de concentración fue en agua de fondo.

El límite máximo permisible para aguas costeras para cobre es de 5.0  $\mu\text{g/L}$  (SEDUE, 1986). Lo que indica que las concentraciones reportadas en este estudio están por debajo del límite máximo permisible.

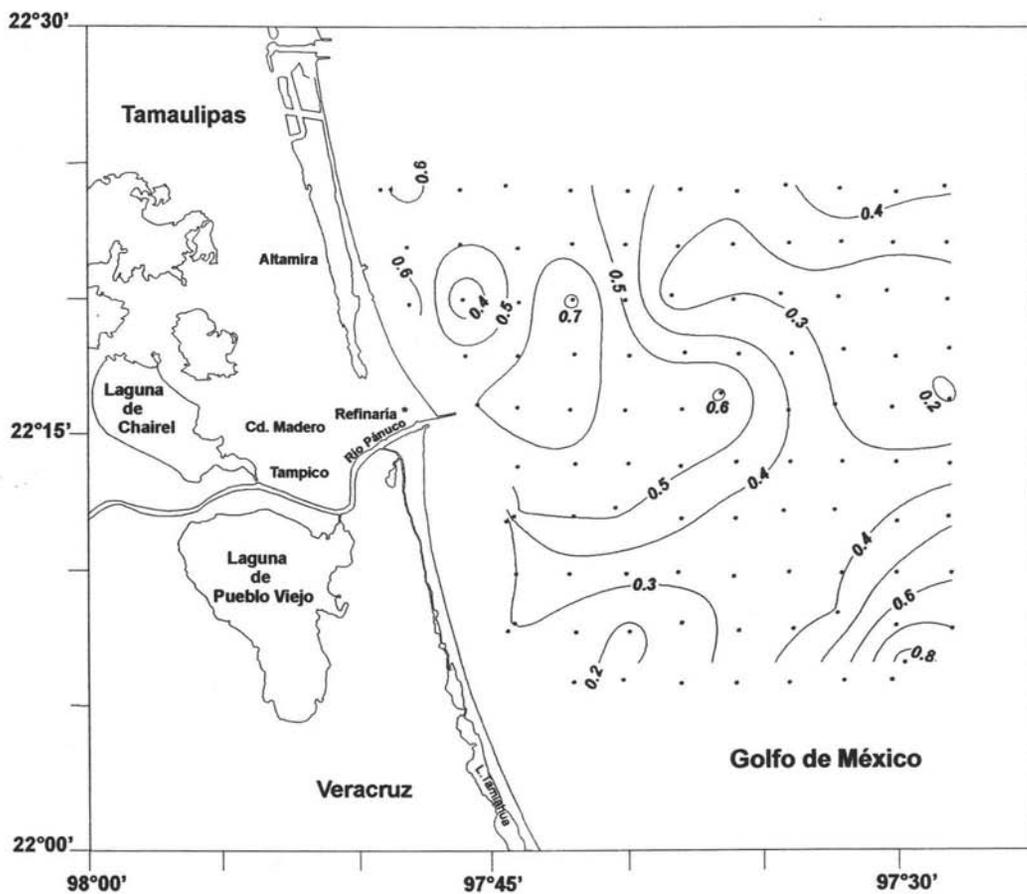


Figura No. 12. Mapa de distribución de la concentración de cobre ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio.

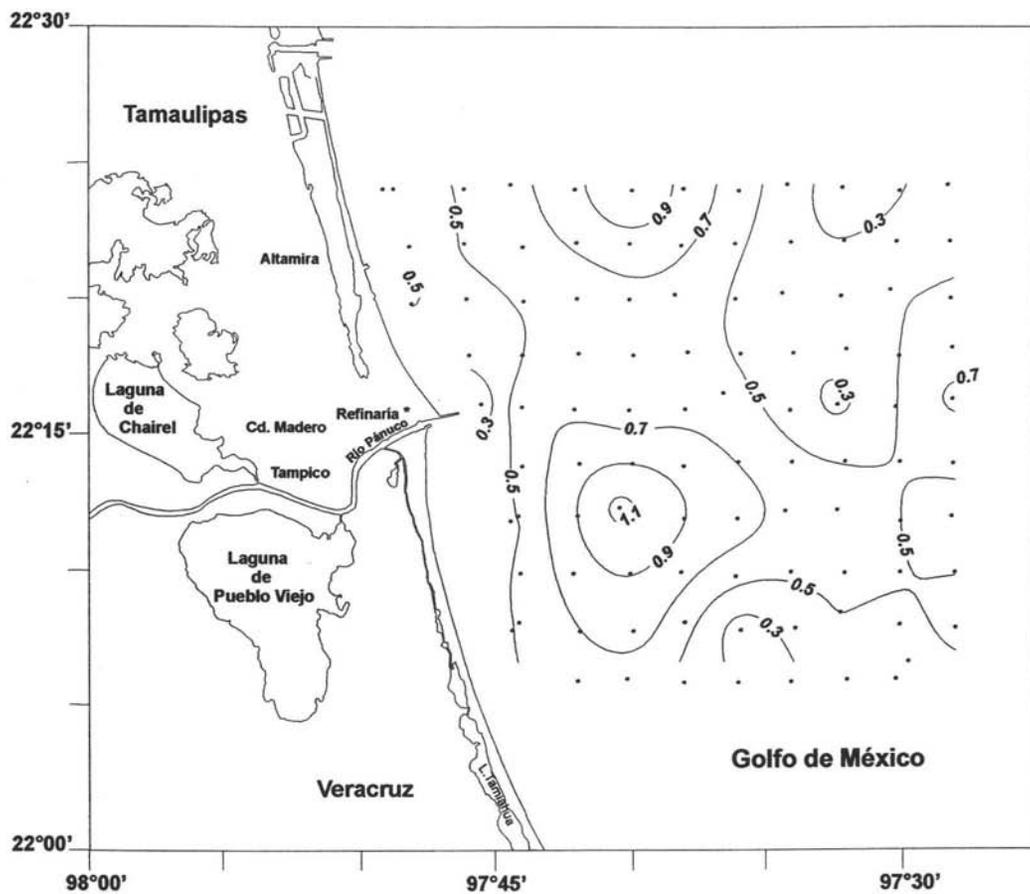


Figura No. 13. Mapa de distribución de la concentración de cobre ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio.

#### 6.4.5 PLOMO

El plomo disuelto en un sistema marino puede existir en diferentes formas biológicas (libres y formando complejos). La bioacumulación (Luoma, 1986) y toxicidad del plomo esta afectada por las formas en las cuales puede estar presente. El entendimiento de la química del plomo en agua de mar es por lo tanto importante. (Sadiq, 1992).

La presencia de plomo afecta procesos enzimáticos y bioquímicos, dando como consecuencia anemia por envenenamiento por plomo y otros efectos renales, cardiacos y neurológicos (Quarterman, 1986).

El plomo en agua de mar puede ser encontrado como partícula, en forma iónica y formando complejos (orgánicos e inorgánicos). Esta distribución puede estar afectada por diferentes factores bióticos y abióticos que conforman el comportamiento geoquímico marino. Las formas químicas en las cuales el plomo esta presente en agua de mar influyen en la bioacumulación y biotoxicidad, por lo tanto, un conocimiento de este comportamiento químico es importante. (Sadiq, 1992).

#### DISTRIBUCIÓN DE PLOMO EN EL ÁREA DE ESTUDIO.

El intervalo de concentración de plomo en agua superficial fue de 0.10 (E-91)  $\mu\text{g/L}$  a 1.21 (E-01)  $\mu\text{g/L}$  con un promedio de 0.49  $\mu\text{g/L}$ .

El patrón de distribución de plomo en agua superficial presento en el extremo sureste del área de estudio una región con concentraciones altas desplazándose de norte a sur, con una concentración máxima de 1.21  $\mu\text{g/L}$  ( E-01). Otro máximo se encontró al sur de la desembocadura del río Pánuco cerca de la línea de costa con una concentración de 0.90  $\mu\text{g/L}$  (E-27) y uno más al noreste del área de estudio con una concentración máxima de 0.88  $\mu\text{g/L}$  (E-93). Figura No. 14

La concentración de plomo en agua de fondo reporto un intervalo de 0.04  $\mu\text{g/L}$  (E-70) a 1.23  $\mu\text{g/L}$  (E-01) con un promedio 0.52  $\mu\text{g/L}$ .

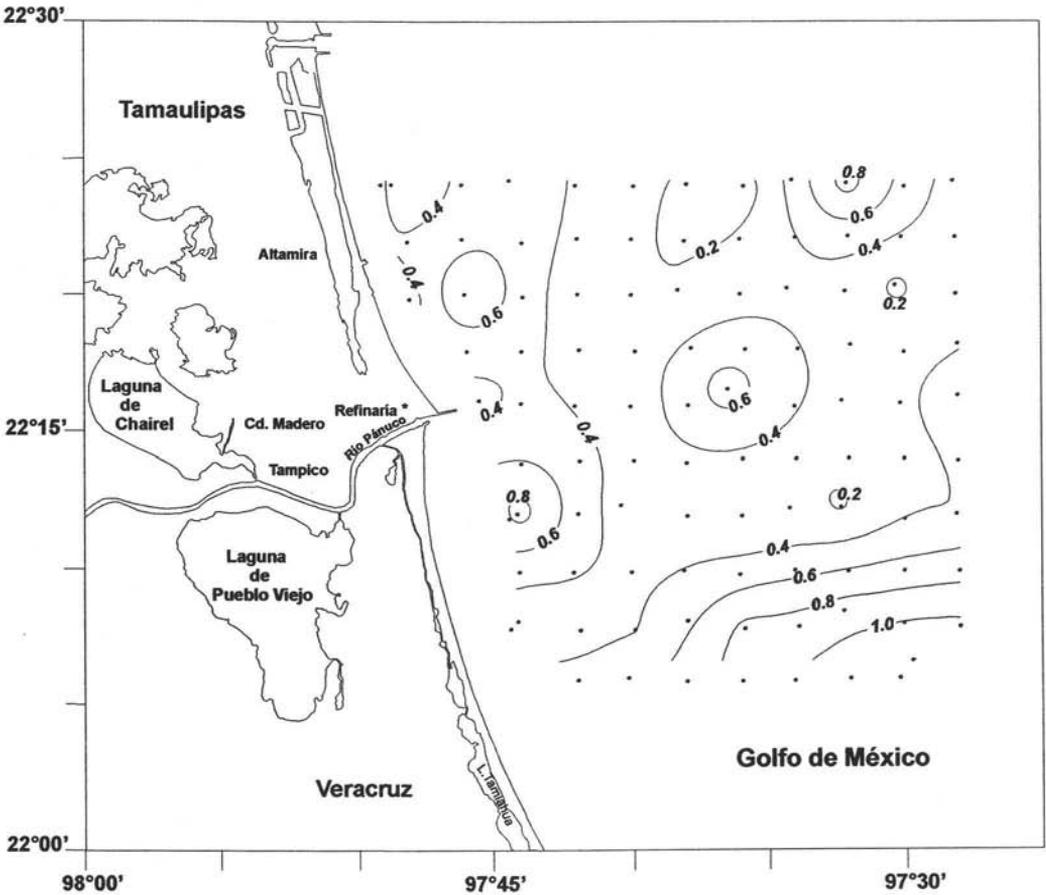
El patrón de distribución de plomo disuelto en agua de fondo presento al extremo sureste un máximo de concentración de 1.23  $\mu\text{g/L}$  ( E-01). Al sur de la desembocadura del río Pánuco cerca de la línea de costa se observaron pequeñas regiones con concentraciones altas, desplazándose hacia mar adentro, con una concentración de 1.08  $\mu\text{g/L}$  (E-111) y otro frente a la desembocadura con una concentración máxima de 0.85  $\mu\text{g/L}$  (E-45). Figura No. 15

El patrón de distribución que presento concentraciones mas altas de plomo disuelto fue en agua de fondo.

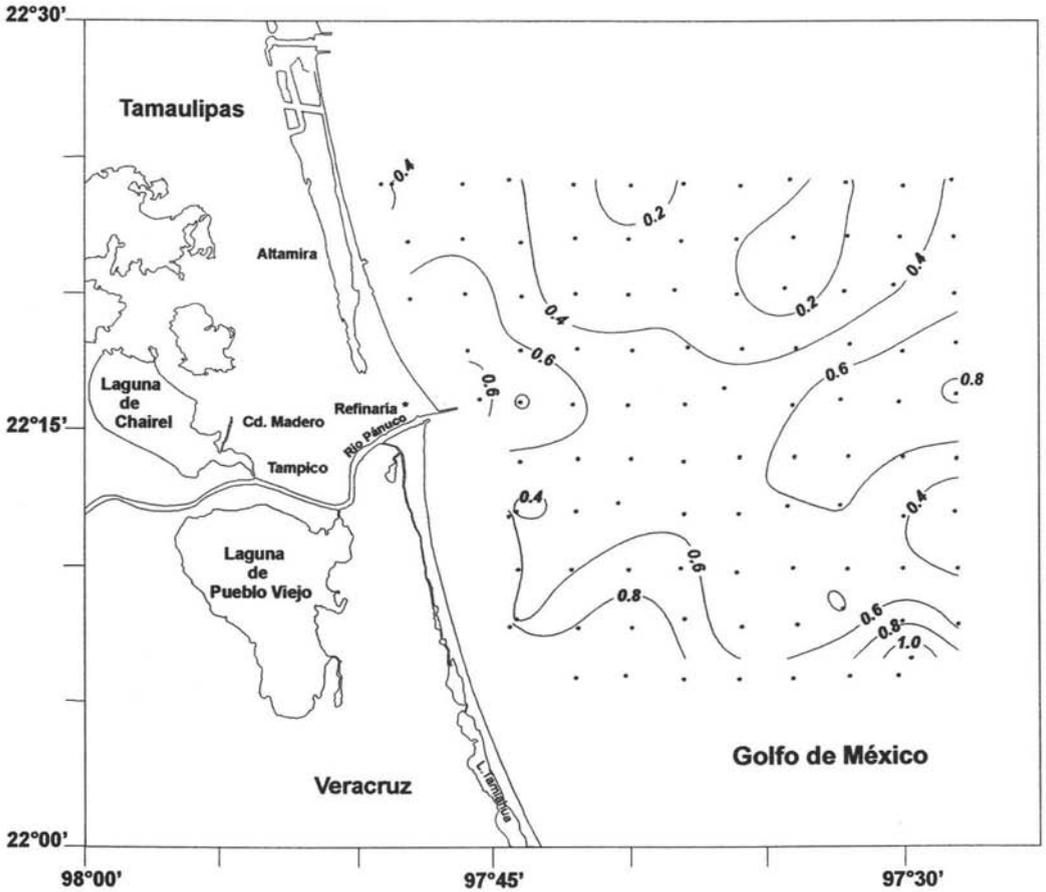
Según la SEDUE (1990), el limite máximo permisible para la concentración de plomo en aguas costeras legislado es de 6.0  $\mu\text{g/L}$ , y como se observo los resultados obtenidos se encuentran por debajo de los limites máximos permisibles y las posibles causas de su detección es por aportes antropogénicos, especialmente por emisión de combustibles.

La contaminación por plomo en el medio marino se ha ido incrementando debido principalmente a las constantes emisiones por la utilización de combustibles fósiles y las descargas industriales (Sadiq, 1992).

Las altas concentraciones de plomo se pueden atribuir principalmente al uso del tetraetilo de plomo en las gasolinas y lubricantes, y a los residuos industriales que se vierten en las lagunas. (Villanueva; Paez-Ozuna, 1996).



**Figura No. 14.** Mapa de distribución de la concentración de plomo ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua superficial en el área de estudio.



**Figura No. 15.** Mapa de distribución de la concentración de Plomo ( $\mu\text{g/L}$ ) en agua de fondo en el área de estudio.

## CORRELACION QUE EXISTE ENTRE LOS METALES ANALIZADOS Y LOS OTROS PARAMETROS DETERMINADOS.

A través de un análisis de correlación de Pearson, se observó la correlación de concentración que existe entre los metales analizados con el oxígeno disuelto, la salinidad y los hidrocarburos aromáticos, (datos proporcionados por el IMP).

Los resultados de la correlación en las muestras de agua superficial se muestran en la tabla No. 20, para un total de 32 muestras. Para decir que existe una correlación directa entre los parámetros estudiados; la  $r$  (coeficiente de correlación), calculada debe ser mayor o igual al valor obtenido por tablas (0.349), con un  $\alpha$  de 0.05.

Al observar los resultados de la Tabla No. 20, podemos decir que hay una correlación directa entre el níquel con el cobre, el plomo y el oxígeno disuelto. La relación inversa entre el cobre y la salinidad sugiere la asociación del cobre con el agua dulce.

También existe una correlación entre el cromo con los hidrocarburos aromáticos y el plomo con el oxígeno disuelto, sugiriendo su introducción simultánea.

**Tabla No. 15.** Resultados del coeficiente de correlación de agua superficial, del proyecto Pánuco I.

	[Cr]	[V]	[Ni]	[Cu]	[Pb]	SALINIDAD	OXIGENO	AROM- TOT
[Cr]	1.000	0.158	-0.195	-0.080	0.053	0.235	-0.137	<b>0.535</b>
[V]		1.000	-0.182	0.048	0.045	-0.012	0.144	0.234
[Ni]			1.000	<b>0.415</b>	<b>0.399</b>	-0.071	<b>0.589</b>	-0.089
[Cu]				1.000	0.273	-0.373	0.257	-0.069
[Pb]					1.000	0.104	<b>0.493</b>	-0.284
SALINIDAD						1.000	-0.210	0.062
OXIGENO							1.000	-0.269
AROM- TOT								1.000

Para los resultados de la Tabla No. 21, podemos decir que hay una correlación directa entre el cromo con el plomo y el oxígeno disuelto. El níquel esta correlacionado con los hidrocarburos aromáticos y el plomo se correlaciona con el oxígeno disuelto.

**Tabla No. 16.** Resultados del coeficiente de correlación de agua de fondo, del proyecto Pánuco I.

	[Cr]	[V]	[Ni]	[Cu]	[Pb]	SALINIDAD	OXIGENO	AROM- TOT
[Cr]	1.000	0.036	0.138	-0.098	<b>0.529</b>	-0.087	<b>0.454</b>	0.005
[V]		1.000	-0.237	-0.213	0.263	-0.091	0.332	-0.170
[Ni]			1.000	0.187	0.238	0.142	-0.191	<b>0.544</b>
[Cu]				1.000	-0.049	0.058	-0.209	0.129
[Pb]					1.000	0.095	<b>0.482</b>	0.165
SALINIDAD						1.000	-0.236	0.170
OXIGENO							1.000	-0.267
AROM- TOT								1.000

## 7. CONCLUSIONES

Almacenar las muestras después de su colecta produjo valores más bajos de concentración para el vanadio y el plomo por lo que para el estudio de estos metales, las muestras deben ser extraídas de inmediato.

La concentración de cromo en superficie fue en promedio de 0.06  $\mu\text{g/L}$  y en fondo de 0.1  $\mu\text{g/L}$ . Los valores más altos en fondo sugieren una distribución tipo nutriente. Su patrón de distribución con las mayores concentraciones frente a la desembocadura del río Pánuco indica un origen asociado a las descargas fluviales.

Para el vanadio la concentración en superficie fue en promedio de 0.59  $\mu\text{g/L}$  y en fondo de 0.96  $\mu\text{g/L}$ . Los valores más altos en fondo sugieren la liberación de partículas que se hunden y se reincorporan a la columna de agua. Su patrón de distribución con las mayores concentraciones hacia el sur y el sureste de la desembocadura del río Pánuco indica un origen a actividades relacionadas con el petróleo crudo y la explotación de hidrocarburos.

La concentración de níquel disuelto en agua de mar superficial fue en promedio de 0.93  $\mu\text{g/L}$  y en fondo de 0.82  $\mu\text{g/L}$ . Los valores más altos en superficie sugieren un aporte de agua de río. El patrón de distribución con las mayores concentraciones hacia el sureste de la desembocadura se asocian a las plataformas petroleras.

El cobre disuelto presentó un promedio de 0.44  $\mu\text{g/L}$  en superficie y en fondo 0.53  $\mu\text{g/L}$ . La distribución que presenta el cobre para esta área de estudio sugiere un aporte por descargas fluviales del río Pánuco.

Las concentraciones de plomo en agua superficial presentaron un promedio de 0.49  $\mu\text{g/L}$  y en fondo de 0.52  $\mu\text{g/L}$ . El patrón de distribución de plomo presento las máximas concentraciones en agua de fondo, lo que sugiere que los valores obtenidos se atribuyen posiblemente al uso de tetraetilo de plomo en las gasolinas y lubricantes y a los residuos industriales.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

**Anuario estadístico de Pesca, 2002.**

**Auger, Y., Bodineva, L., Leclecq, S., Wartel, M., (1999).** Some aspects of vanadium and chromium chemistry in the English Channel. *Continental Shelf Research* 19, 2003-2018.

**Batterham, G. J., Parry, D. L. (1996).** Improved dithiocarbamate/ oxine solvent extraction method for the preconcentration of trace metal from seawater using metal exchange back-extraction. *Marine Chemistry*, Dec. 55 (3-4): 381-388.

**Byerrum, R. V., (1991).** Vanadium. *Metals and their Compounds in the Environment; Occurrence; Analysis and Biological Relevance.* Editado por E. Merian. VCH Publishers. Weinheim, Germany.

**Cochrane, J.D. (1972).** Separation of an anticyclone and subsequent development in the loop current (1969) In: *Contribution on the Physical Oceanography of the Gulf of Mexico.* L. R. A. Carrupo and J. F. Reid (eds) . Gulf. Publ. Co. Houston, Texas. 91-106 p.

**CODEPAN, (1982).** Plan de ordenación de la zona conurbada de la desembocadura del río Pánuco. Anexo estadístico. Comisión de ordenación de la desembocadura del Río Pánuco.

**De la Lanza, G. (1991).** *Oceanografía de Mares Mexicanos* AGT Editor, S.A.

**Elliot, B.A. (1982)** . Anticyclone rings in the Gulf of Mexico. *Journal of Physical Oceanography* 12 : 1292-1309.

**García, E. (1973).** Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de climática de Köppen, Instituto de Geofísica, UNAM, México.

**Gauglhofer, J. y V. Bianchi, (1991).** Chromium. En: Metals and their Compounds in the Environment; Occurrence, Analysis and Biological Relevance. Editado por E. Merian. VCH Publishers. Weinheim, Germany.

**HARRIS, C. D. (2001).** Análisis Químico Cuantitativo. 2ª Edición. Editorial Reverte, S.A. Barcelona.

**INEGI, (1994).** Estadísticas del Medio Ambiente. México 1994.

**INEGI, (1996).** Anuario Estadístico del estado de Tamaulipas. Edición 1996.

**Law R. J. (1986).** Metals in Marine Mammals. Environmental Contaminants in Wildlife. Editado por Nelson Beyer, Gary H. Heinz and Amy W. Redman-Norwood. CRC-Lewis.

**Leipper, D. F. (1970).** A sequence of current patterns in the Gulf of Mexico. Journal of geophisics Research 75 : 637-657.

**LOICZ NEWSLETTER, ( 2001).** Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone.

**Lo, J.M., Yu, J.C., Hutchison, F. I., Wal, C.M. (1982).** Solvent extraction of dithiocarbamate complexes and back-extraction with mercury (II) for determination of trace metals in seawater by Atomic Absortion Spectrometry. Anal. Chem. 54: 2536-2539.

**Libes, S. (1992).** An introduction to marine biogeochemistry. John Wiley and Sons. New York.

**Luoma, S. N., (1986).** Cycling of Pb into food webs in aquatic environments. Report of Commission on lead in the Environment, The Royal Society of Canada. 146-161 pp.

**Marques, C. J. M. (1991).** Probabilidad y estadística para ciencias químico biológicas. McGraw-Hill interamericana de México. Estado de México. 11: 361-391.

**Moulin, R. J., (1980).** Observaciones hidrológicas frente al litoral de Tamaulipas en el Golfo de México. Secretaría De Marina. Dirección General de Oceanografía Naval. México. 46 P.

**Nowlin, W. D., (1972).** Winter circulation and property distribution, In: Contributions on the physical oceanography of the Gulf of Mexico, L. R. Capurro and J. Reid Eds. Gulf Publ. Co. Houston, Texas. : 3-51.

**Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, (1995).** PNUMA. Unidad de Recursos Naturales. Áreas Programáticas. Capítulo. Cuencas Hidrológicas, zonas costeras y marinas. 1-3 p.

**Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, (1999).** PNUMA. Unidad de Recursos Naturales. Situación de los recursos naturales en América Latina. Capítulo . Recursos Marinos y Costeros. 1-5 p.

**Quarterman J., (1986).** Lead. Trace elements in humans and animals nutrition 5<sup>th</sup> ed. Vol. 2 Academic Press. USA.

**Riley, J. P. y R. Chester, (1971).** Introduction to Marine Chemistry. Academic. Press. London. England 465 p.

**Sadiq, M. (1992).** Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Marcel Dekker, Inc. USA.

**Scheinberg I. H., (1991).** Metals and their Compounds in the Environment; Occurrence, Analysis and Biological Relevance. Editado por E. Merian. VCH Publishers. Weinheim, Germany.

**Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, (1986).** Reglamento para la prevención y control de la contaminación de aguas. Serie: Normatividad Ecológica No. 4. Colección Los Básicos. 40 p.

**Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, (1990).** Gaceta Ecológica Vol. II No. 6, Enero de 1990. 64 p.

**SEDUE, (1990).** Programa Nacional para la Protección del Medio Ambiente Marino, México, DF. 24 p.

**Secretaría de Marina, (2000).** Informe Técnico. Estudio de la contaminación marina en mar territorial y zona costera de la Republica Mexicana, de Punta Jerez, Tamaulipas, la Laguna de Tamiahua, Veracruz, 1999. Fase III. Abril 2000. Dirección General de Oceanografía.

**Secretaría de Marina, (1998).** Informe Técnico. Estudio de las modificaciones oceanográficas y ambientales producidas y el Río Pánuco. Noviembre, 1998. Dirección General de Oceanografía Naval. Estación de Investigación Oceanográfica de Tampico.

**Secretaría de Marina, (1998).** Informe Técnico. Impacto ambiental en la zona costera del sur de Tamaulipas por la influencia del Río Pánuco y otras fuentes. Octubre, 1998. Dirección General de Oceanografía Naval. Estación de Investigación Oceanográfica de Tampico.

**Simkiss, K. y Taylor, M.G. (1989).** Metal fluxes across the membranes of aquatic organisms. *Rev. Aquat. Sci.* 1: 173-183.

**Slowey, J.F. y Hood, W. D.** Copper, Manganese and Zinc Concentrations in Gulf of Mexico Water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35:121-138.

**Strickland y Parsons, (1997).** A Practical Handbook of Seawater Analysis. Minister of Supply and Services Canada.

**Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Desaulniers, A. and Russell, D. S. (1979).** Preconcentration of trace metals from sea water for determination by graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 27, 84-94.

**Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Desaulniers, A. and Russell, D. S. (1979).** Determination of iron, manganese and zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*. 51 (14):2364-2369.

**Sunderman F. W. Jr. y A. Oskarsson, (1991).** Nickel. Metals and their Compounds in the Environment; Occurrence, Analysis and Biological Relevance. Editado por E. Merian. VCH Publishers. Weinheim, Germany.

**Tamayo, J. L. (1991).** Geografía Moderna de México. Trillas, México. 141 p.

**United Nations and United Nations Environment Programme, (1985).** Regional Seas. GESAMP: Cadmium, lead and tin in the marine environment. UNEP Regional Seas Report and Studies No. 56. GESAMP Report and Studies 22: 1-62 p.

**Varian (1988).** Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers. Varian, Australia, publication No. 85-100848-00

**Vázquez de la Cerda, (1975).** Current and waters of the upper 1200 meters in the southweslern Gulf of Mexico. M. S. Thesis Texas, A & M, University, 108 p.

**Vázquez de la Cerda, A. M. (1987).** Circulación del agua en el suroeste del Golfo de México. Sría. de marina. Dirección General de Oceanografía, México, 26 p.

**Vázquez de la Cerda, A. M. (1987).** Estudio de las corrientes y masas de agua en el Golfo de México en los últimos 50 años, Mem. Simp. Ocean. Sría. de Marina. Dirección General de Oceanografía. México. 22 p.

**Vázquez, F. Sánchez, M., Alexander, H. y Delgado, D. (1991).** Distribution of Ni, V and Petroleum Hydrocarbons in Recent Sediments from the Veracruz Coast, Mexico. Bull Environ. Contam. Toxicol. 46: 774-781.

**Villanueva, E. R. E. (2000).** Evaluación de metales pesados en el área de las plataformas petroleras de la Bahía de Campeche . Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Univ. Nal. Autón. de México, 134 pp.

**Villanueva, F. S. y F. Páez-Osuna, (1996).** Niveles de Metales en el Golfo de México: Agua, Sedimentos y Organismos. Golfo de México, contaminación e Impacto Ambiental: Diagnostico y Tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica, 5: 309-347 p.

**Zavala, H. J., Morey, S. L. And O'Brun J. J. (2003).** Seasonal circulation of the western shelf of the Mexico. Journal of Geophysical Research, 108 (C12), 3389, DOI, 19-1-19-19.

ESTA TESIS NO SALIÓ  
DE LA BIBLIOTECA

## 9. ANEXOS

**ANEXO 1A. Concentración de metales traza [ $\mu\text{g/L}$ ] en agua superficial de la zona Adyacente a la desembocadura del Río Panuco, México. C/O Panuco I Preconcentración en Barco**

ESTACIÓN	[Cr]	[V]	[Ni]	[Cu]	[Pb]
01	0.05	0.78	3.74	0.86	1.21
09	0.05	0.89	0.53	0.33	0.22
11	0.03	0.63	0.69	0.17	0.39
13	0.04	0.98	0.51	0.33	0.85
15	0.07	0.64	0.85	0.40	0.89
17	0.04	1.27	0.77	0.70	1.04
27	0.06	0.56	0.84	0.49	0.90
29	0.08	1.22	0.52	0.53	0.32
31	0.17	1.04	0.56	0.35	0.21
33	0.09	0.97	0.63	0.33	0.18
35	0.05	1.05	1.11	0.48	0.41
45	0.07	0.22	1.18	0.64	0.44
47	0.08	0.20	0.95	0.57	0.31
49	0.09	0.47	0.83	0.61	0.71
51	0.06	0.84	0.61	0.30	0.34
53	0.06	0.32	0.51	0.19	0.51
64	0.03	0.38	2.10	0.30	0.81
66	0.04	0.20	1.67	0.72	0.26
68	ND	0.64	0.64	0.24	0.22
70	0.02	0.30	0.84	0.29	0.34
72	0.04	0.30	1.99	0.23	0.17
85	0.03	0.25	1.04	0.62	0.20
87	0.03	0.28	1.11	0.59	0.53
89	0.05	0.74	0.47	0.44	ND
91	0.07	0.44	0.38	0.31	0.10
93	0.15	0.22	0.67	0.48	0.88
95	0.01	0.11	0.70	0.41	0.33
107	0.04	0.24	1.07	0.46	0.61
108	0.07	0.64	0.53	0.68	0.30
109	0.03	1.14	0.59	0.60	0.33
110	0.05	0.32	0.57	0.22	0.75
111	0.19	0.70	0.50	0.16	0.43
<b>Intervalo de concentración</b>	<b>0.01 - 0.19</b>	<b>0.11-1.27</b>	<b>0.38-3.74</b>	<b>0.16-0.86</b>	<b>0.10-1.21</b>
<b>Promedio</b>	<b>0.06</b>	<b>0.59</b>	<b>0.93</b>	<b>0.44</b>	<b>0.49</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.04</b>	<b>0.34</b>	<b>0.66</b>	<b>0.18</b>	<b>0.29</b>

**ANEXO 1B. Concentración de metales traza [ $\mu\text{g/L}$ ] en agua de fondo de la zona adyacente a la desembocadura del Río Panuco, México. C/O Panuco I. Preconcentración en Barco**

ESTACIÓN	[Cr]	[M]	[Ni]	[Cu]	[Pb]
01	0.30	2.78	0.81	0.35	1.23
09	0.03	0.72	0.57	0.51	0.53
11	0.02	0.72	1.08	0.79	1.00
13	0.04	4.78	0.33	0.19	0.43
15	0.05	0.83	1.07	0.51	0.38
17	0.17	1.20	0.96	0.57	0.55
27	0.12	1.11	0.56	0.53	0.30
29	0.17	1.01	0.56	1.17	0.53
31	0.09	0.75	1.17	0.79	0.60
33	ND	0.66	1.22	0.64	0.62
35	0.07	1.10	0.76	0.40	0.20
45	0.31	0.12	1.94	0.65	0.85
47	0.05	0.05	1.08	0.58	0.55
49	0.11	0.31	0.53	0.58	0.45
51	0.08	3.82	0.35	0.25	0.74
53	0.07	0.54	0.54	0.74	0.84
64	0.07	2.85	1.57	0.46	0.70
66	0.01	0.18	1.02	0.55	0.23
68	0.04	0.61	0.68	ND	0.38
70	0.01	0.59	0.42	0.33	0.04
72	0.02	0.03	1.16	0.47	0.37
85	0.32	0.43	0.64	0.38	0.42
87	0.14	0.37	1.03	0.63	0.44
89	0.05	0.73	0.41	1.10	0.12
91	0.01	0.29	1.15	0.60	0.30
93	0.02	ND	0.50	0.20	0.19
95	0.01	0.12	0.95	0.35	0.42
107	0.07	0.37	0.83	0.54	0.18
108	0.05	0.81	0.40	0.51	0.65
109	0.03	0.51	0.60	0.16	0.49
110	0.11	1.03	0.53	0.41	0.77
111	0.40	0.35	0.80	ND	1.08
<b>Intervalo de concentración</b>	<b>0.01-0.40</b>	<b>0.03-4.78</b>	<b>0.33-1.94</b>	<b>0.16-1.17</b>	<b>0.04-1.23</b>
<b>Promedio</b>	<b>0.1</b>	<b>0.96</b>	<b>0.82</b>	<b>0.53</b>	<b>0.52</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.1</b>	<b>1.11</b>	<b>0.37</b>	<b>0.23</b>	<b>0.28</b>

**ANEXO 1C. Concentración de metales traza [ $\mu\text{g/L}$ ] en agua superficial de la zona adyacente a la desembocadura del Río Panuco, México. C/O Pánuco I.**

**Preconcentración en Laboratorio.**

ESTACIÓN	[Cr]	[V]	[Ni]	[Cu]	[Pb]
01	0.10	0.99	1.83	ND	2.59
09	0.02	0.37	1.01	0.63	0.56
11	0.03	0.34	0.63	ND	0.41
13	0.06	0.25	2.16	1.06	2.33
15	0.04	0.58	1.20	0.87	0.77
17	0.01	0.16	1.14	0.10	1.03
27	0.08	0.22	1.03	ND	0.70
29	0.02	0.51	0.52	0.90	0.59
31	0.02	ND	0.11	0.35	0.45
33	0.03	0.24	0.34	0.37	0.41
35	0.02	0.15	0.63	0.61	0.43
45	0.06	0.48	1.10	0.70	0.96
47	0.03	0.07	0.65	ND	0.40
49	0.03	ND	3.85	ND	6.64
51	0.10	0.08	0.38	0.43	0.58
53	0.01	ND	0.67	0.83	0.73
64	0.02	0.18	0.27	0.37	0.46
66	0.08	0.44	0.26	0.05	0.41
68	0.07	0.02	0.58	ND	0.77
70	0.02	0.15	0.25	2.45	0.29
72	0.02	0.19	0.17	0.03	0.26
85	ND	ND	1.68	0.24	0.81
87	ND	ND	0.50	0.54	0.77
89	0.04	0.31	0.46	0.32	0.93
91	ND	0.08	0.52	0.13	0.59
93	ND	0.05	0.59	0.60	0.36
95	0.03	0.18	0.45	0.50	0.85
107	0.03	ND	1.43	1.55	2.48
108	0.03	0.21	0.53	0.60	0.56
109	0.04	0.22	0.86	2.27	1.09
110	0.25	0.08	1.78	ND	4.31
111	0.03	0.26	0.63	0.40	1.28
<b>Intervalo de concentración</b>	<b>0.01-0.25</b>	<b>0.02-0.99</b>	<b>0.11-3.85</b>	<b>0.03-2.45</b>	<b>0.26-6.64</b>
<b>Promedio</b>	<b>0.05</b>	<b>0.26</b>	<b>0.88</b>	<b>0.68</b>	<b>1.12</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.05</b>	<b>0.21</b>	<b>0.74</b>	<b>0.60</b>	<b>1.30</b>

**ANEXO 1D. Concentración de metales traza [ $\mu\text{g/L}$ ] en agua de fondo de la zona adyacente a la desembocadura del Río Panuco, México. C/O Panuco I.**

**Preconcentración en Laboratorio**

ESTACIÓN	[Cr]	[V]	[Ni]	[Cu]	[Pb]
01	0.06	0.66	1.09	ND	0.72
09	0.05	0.43	1.30	ND	2.65
11	0.07	0.67	1.37	2.23	0.40
13	0.05	0.45	0.97	ND	0.94
15	0.05	0.06	1.18	2.32	1.05
17	0.40	0.27	1.11	ND	0.95
27	0.02	0.28	0.60	1.71	0.48
29	0.04	0.14	0.54	4.14	0.75
31	0.04	0.40	0.38	0.03	0.31
33	0.07	0.38	1.04	ND	0.41
35	0.03	0.41	0.37	0.21	0.39
45	0.03	0.13	0.46	3.54	0.71
47	0.01	ND	0.78	0.46	0.47
49	0.04	0.38	0.83	ND	1.19
51	0.03	0.22	0.81	0.50	0.79
53	0.09	0.26	0.75	ND	1.65
64	0.12	0.24	0.88	ND	0.71
66	0.03	0.13	0.70	ND	1.41
68	0.05	0.19	0.26	0.35	0.60
70	0.06	0.23	0.64	0.43	0.61
72	0.05	0.33	0.36	ND	0.82
85	0.01	0.21	0.44	ND	0.83
87	ND	0.08	1.30	0.08	1.43
89	0.01	0.17	0.38	ND	0.43
91	0.01	0.14	0.36	0.02	0.45
93	0.06	0.29	1.10	0.35	1.06
95	0.03	0.31	0.61	0.56	0.58
107	0.05	0.25	0.49	ND	0.60
108	0.08	0.19	1.05	ND	3.45
109	0.03	0.22	1.74	1.07	3.94
110	0.01	0.06	2.76	ND	5.74
111	ND	0.01	0.49	0.56	0.96
<b>Intervalo de concentración</b>	<b>0.01-0.40</b>	<b>0.01-0.67</b>	<b>0.26-2.76</b>	<b>0.02-4.14</b>	<b>0.31-5.74</b>
<b>Promedio</b>	<b>0.06</b>	<b>0.26</b>	<b>0.85</b>	<b>1.09</b>	<b>1.17</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.07</b>	<b>0.15</b>	<b>0.50</b>	<b>1.22</b>	<b>1.17</b>

**ANEXO 2. Principales giros industriales responsables de las mayores descargas de aguas residuales. (INEGI. Estadísticas del Medio Ambiente. México 1994. )**

INDUSTRIA	DESCARGA ( % )
Azucarera	38.8
Química	21.0
Papel y Celulosa	6.0
Petróleo	8.2
Bebidas	2.4
Textil	2.7
Siderúrgica	1.7
Eléctrica	0.7
Alimentos	0.2

## ANEXO 3. Tabla de coeficientes de correlación de Pearson.

COEFICIENTES DE CORRELACION A NIVELES DE  
SIGNIFICACIÓN DE 5% Y 1 %

Grados de Libertad	5 %	1%	Grados de Libertad	5 %	1%
1	.997	1.000	24	.388	.496
2	.950	.990	25	.381	.487
3	.878	.959	26	.374	.478
4	.811	.917	27	.367	.470
5	.754	.874	28	.361	.463
6	.707	.834	29	.355	.456
7	.666	.798	30	.349	.449
8	.632	.765	35	.325	.418
9	.602	.735	40	.304	.393
10	.576	.708	45	.288	.372
11	.553	.684	50	.273	.354
12	.532	.661	60	.250	.325
13	.514	.641	70	.232	.302
14	.497	.623	80	.217	.283
15	.482	.606	90	.205	.267
16	.468	.590	100	.195	.254
17	.456	.575	125	.174	.228
18	.444	.561	150	.159	.208
19	.433	.549	200	.138	.181
20	.423	.537	300	.113	.148
21	.413	.526	400	.098	.128
22	.404	.515	500	.088	.115
23	.396	.505	1000	.062	.081

Algunas porciones de esta tabla fueron tomadas de la Tabla VA de Statistical Methods for Research Workers (Métodos estadísticos para Investigadores), con la autorización del Prof. R. A. Fisher.