



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DINÁMICA Y TOXICIDAD POTENCIAL DE METALES EN
LA LAGUNA DE CELESTÚN, YUCATÁN MÉXICO.**

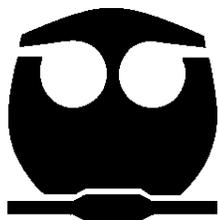
T E S I S

Que para obtener el Título de

QUÍMICO DE ALIMENTOS

P r e s e n t a

ADRIANA ZÚÑIGA ONTIVEROS



México, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



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:

Presidente	Dra. Liliana Virginia Raquel Saldivar y Osorio
Vocal	M.C. Santiago Capella Vizcaíno
Secretario	Dra. Flor Elisa del Rosario Arcega Cabrera
1er. Suplente	Dra. Josefina de Gyves y Marciniak
2do. Suplente	Dra. Elsa Noreña Barroso

Sitio donde se desarrolló este trabajo:

Laboratorio de Biogeoquímica y Calidad Ambiental Unidad de
Química–Sisal. Facultad de Química, UNAM.

Asesor



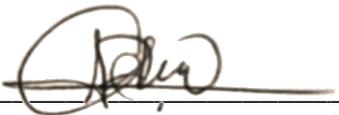
Dra. Flor Elisa Arcega Cabrera

Supervisor técnico



Dra. Elsa Noreña Barroso

Sustentante



C. Adriana Zúñiga Ontiveros

DEDICATORIAS

A tí Má por darme el ejemplo sin vacilar todos los días. Que mejor forma de llenarme de cariño y aprendizaje

A tí Chino por estar tan cerca a pesar de la lejanía. Gracias por demostrarme que con fuerza y dedicación se pueden superar los enigmas y contratiempos

A tí Rojo guerrero por haber ayudado a abrir las alas de mí corazón

A tí Polo por ser el esfuerzo en materia

A tí Anna por darme la alegría, y ser parte de los sueños que a tú lado se hacen realidad

A los tecelticanos por ser mí hogar donde quiera que yo vaya

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haber sido, mi segunda casa y brindarme la oportunidad de crecer en ella.

Deseo dar en especial agradecimiento a la Dra. Flor Árcega Cabrera por darme la oportunidad de colaborar en este proyecto, por la asesoría, apoyo y confianza, además de sus valiosas correcciones.

A Conacyt, por el apoyo económico brindado y darme la oportunidad con ello de terminar con esta etapa.

Agradezco a todas mis compañeras del laboratorio de calidad ambiental es Sisal por la paciencia y el apoyo brindado durante el tiempo de elaboración de este trabajo. Gracias María, Aidé, Dianuchis, Ana, Andrea, Liliana y Natalia.

Gracias al M. C. Eduardo Capella por sus enormes consejos, por guiar este trabajo de tesis y hacerme ver que no hay camino que no tenga fin, por lo largo que este parezca.

A la Técnico Dra. Elsa Noreña por el apoyo y cariño brindado durante el tiempo compartido.

A mi Honorable jurado, por la dedicación brindada para la culminación de esta tesis, gracias por sus palabras sabias y consejos.

Al capitán Fernando E. Mex por ser parte esencial en todos los muestreos, por llevarme y traerme sana y salva a Celestún cada que se necesitó, además de enseñarme a navegar y el uso correcto del GPS. Gracias siempre recordaré las comidas inolvidables.

Es mejor conquistarte a ti mismo que ganar mil batallas.

Entonces la victoria es tuya.

No puede ser quitada de ti, no por ángeles ni demonios, cielo o infierno.

It is better to conquer yourself than to win a thousand battles.

Then the victory is yours.

It cannot be taken from you, not by angels or by demons, heaven or hell.

Siddhartha Gautama



ÍNDICE

TABLAS	IX
FIGURAS	XI
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO.....	6
HIPÓTESIS	7
OBJETIVOS	8
Objetivo general.....	8
Objetivos específicos.....	8
MARCO TEÓRICO.....	10
Generalidades de metales	10
Fuentes de metales en zonas costeras	13
Fuentes naturales:.....	14
Fuentes antropogénicas.....	14
Relación de la materia orgánica con los metales.....	18
Efecto de los parámetros fisicoquímicos en sistemas lagunares.....	19
Laguna de Celestún ubicación, características e importancia	21
METODOLOGÍA.....	25
PARTE 1	25
Área de estudio, sitios y temporalidad de muestreo.....	25
PARTE 2.....	28
Consideraciones previas al trabajo de campo.....	28

Recolecta de muestras, medición de parámetros fisicoquímicos y almacenamiento.....	28
PARTE 3.....	30
Procedimientos experimentales	30
Granulometría	31
Cuantificación de materia orgánica en sedimentos	32
Limpieza del material	33
Digestión ácida total de sedimentos asistida con horno de microondas.....	34
Determinación de la concentración total de metales en sedimentos por THGA AAS.....	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
Parámetros fisicoquímicos.....	41
Variación espacio-temporal de %MO.....	44
Análisis granulométrico.....	45
Variación espacio-temporal de %SF.....	47
Validación de las determinaciones de metales por THGA AAS.....	48
Criterio ecológico para determinar la toxicidad de la laguna.....	51
Variaciones espacio temporales de metales.....	53
ALUMINIO (Al)	58
ARSÉNICO (As).....	60
CADMIO (Cd).....	62
CROMO (Cr)	64
COBRE (Cu)	66
HIERRO (Fe).....	68
MANGANESO (Mn).....	70

NIQUEL (Ni)	72
PLOMO (Pb)	73
ESTAÑO (Sn).....	75
ZINC (Zn)	77
CONCLUSIONES.....	79
ANEXOS	81
Normas mexicanas que tratan sobre LPM en México.	81
Generalidades de espectrometría de absorción atómica.....	81
Condiciones programadas para la cuantificación de metales por THGA AAS y modificadores de matriz (MOD-MIZ)	84
Curvas de calibración para los metales estudiados en el presente trabajo.	88
BIBLIOGRAFÍA	90

TABLAS

<i>Tabla 1. Metales empleados según el tipo de industria.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 2. Localización de los sitios de muestreo.</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 3. Condiciones de temperaturas y potencia para la digestión ácida de sedimentos en horno de microondas (EPA 3052/16).....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 4. Preparación de los modificadores de matriz (MOD-MIZ).....</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 5. %MO en las diferentes estaciones hidrológicas del ciclo anual 2010-2011</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 6. Promedios de las fracciones granulométricas.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 7. Porcentaje de sedimentos finos en las diferentes estaciones hidrológicas del ciclo anual 2010-2011.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 8. Valores certificados y porcentaje de recuperación de material de referencia (Estuarine Sediment NIST 1646^a).</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 9. Absorbancias (nm) esperadas y observadas con su coeficiente de variación en las curvas de calibrado.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 10. Valores de LMP según normas oficiales y no oficiales para metales en sedimentos.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 11. Concentraciones promedio de As, Cd, Cr y Cu expresadas en unidades de $\mu\text{g g}^{-1}$/peso seco; Fe y Al en unidades de mg g^{-1}/peso seco en los sedimentos de la Laguna de Celestún.</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 12. Concentraciones promedio de Mn, Ni, Pb, Sn y Zn expresadas en unidades de $\mu\text{g g}^{-1}$/peso seco en sedimentos de la Laguna de Celestún.</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 13. Valores de LMP según normas oficiales para metales en descargas de agua residuales (mg L^{-1}).....</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 14. Condiciones programadas para Al en horno de grafito y MOD-MIZ.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 15. Condiciones programadas para As en horno de grafito y MOD-MIZ.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 16. Condiciones programadas para Cd en horno de grafito y MOD-MIZ</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 17. Condiciones programadas para Cr en horno de grafito y MOD-MIZ</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 18. Condiciones programadas para Cu en horno de grafito y MOD-MIZ</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 19. Condiciones programadas para Fe en horno de grafito y MOD-MIZ.....</i>	<i>86</i>

Tabla 20. Condiciones programadas para Mn en horno de grafito y MOD-MIZ..... 86

Tabla 21. Condiciones programadas para Ni en horno de grafito y MOD-MIZ..... 86

Tabla 22. Condiciones programadas para Pb en horno de grafito y MOD-MIZ..... 87

Tabla 23. Condiciones programadas para Sn en horno de grafito y MOD-MIZ..... 87

Tabla 24. Condiciones programadas para Zn en horno de grafito y MOD-MIZ..... 87

FIGURAS

<i>Figura 1. Mapa de ubicación general del área de estudio.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2. Mapa de la zona de estudio y señalados los sitios de muestreo así como los ojos de agua localizados en la laguna.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3. Diagrama de flujo del procedimiento seguido en el laboratorio.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4. Obtención de las fracciones sedimentarias.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 5. Llenado de cubetas en el auto-muestreador del equipo.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 6. Programación de las temperaturas de calentamiento en el equipo de THGA AAS.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 7. Pasos para el empleo del equipo espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (THGA AAS).</i>	<i>39</i>
<i>Figura 8. Continuación con los pasos para el empleo del equipo espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (THGA AAS).</i>	<i>40</i>
<i>Figura 9. Variación espacio-temporal de los parámetros fisicoquímicos tomados in situ.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 10. Variación espacio-temporal del porcentaje de materia orgánica (%MO) en sedimentos superficiales menores a 0.5 mm de diámetro.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 11. Variación espacio-temporal del porcentaje de sedimentos finos (%SF) menores a 0.063 mm de diámetro.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 12. Variaciones espacio temporales de Al, As, Cd, Cr, Cu y Fe totales en sedimentos recientes de la Laguna de Celestún (2010-2011).</i>	<i>54</i>
<i>Figura 13. Variaciones espacio-temporales de Mn, Ni, Pb, Sn y Zn en sedimentos recientes de la Laguna de Celestún (2010-2011).....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 14. Concentraciones de Al obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 15. Concentraciones de As obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 16. Concentraciones de Cd obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y los límites establecido como criterios ecológicos.</i>	<i>63</i>

<i>Figura 17. Concentraciones de Cr obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 18. Concentraciones de Cu obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 19. Concentraciones de Fe obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 20. Concentraciones de Mn obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 21. Concentraciones de Ni obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 22. Contenido de Pb obtenido en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y los límites establecidos como criterios ecológicos.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 23. Contenido de Sn obtenido en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 24. Contenido de Zn obtenido en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 25. Esquema de los constituyentes de un equipo de espectrometría de absorción atómica.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 26. Curvas de calibración para Al, As, Cd, Cr, Cu, y Fe.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 27. Curvas de calibración para Mn, Ni, Pb, Sn y Zn.....</i>	<i>89</i>

RESUMEN

La mayoría de los metales son ampliamente utilizados en las diversas ramas de la industria y actividades de carácter antropogénico en las zonas costeras de todo el planeta. La zona norte de la península de Yucatán no presenta escurrimientos superficiales a manera de ríos, sin embargo por su suelo cárstico y permeable existe una descarga de agua dulce en la costa a través de afloramientos del manto freático, tanto puntuales como difusos, lo que convierte a las lagunas costeras de esta zona en sistemas únicos de las costas mexicanas. La carencia de un sistema de drenaje y tratamiento de aguas residuales generalizado provoca el aporte de metales como Pb, Cd, As, Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Sn y Zn entre otros hacia la zona limítrofe de la tierra y el océano por transporte en el acuífero. Por ello, el objetivo del proyecto fue determinar concentraciones de algunos metales en los sedimentos recientes de la Laguna de Celestún, siguiendo la metodología de D.H Loring y R.T. Rantala (1992) con algunas modificaciones. El procedimiento que se llevó a cabo consistió en la digestión ácida asistida con horno de microondas SYNTOS 3000 Anton Paar (MRS¹ por sus siglas en inglés), para disminuir el tiempo de digestión y posteriormente se analizó por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (THGA AAS² por sus siglas en inglés) en un equipo Perkin Elmer Analyst 800. La espectrofotometría con horno de grafito es empleada desde 1990 a la fecha para el análisis de metales y el fundamento es esencialmente el mismo que en absorción atómica de aspiración directa en flama (FAAS³ por sus siglas en inglés), excepto que se usa un horno de grafito en lugar de la flama para atomizar la muestra. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Biogeoquímica y Calidad Ambiental de de la Unidad de Química-Sisal de la Facultad de Química de la UNAM en Sisal, Yucatán. Basados en estudios anteriores y en la morfología de la laguna se determinó la temporalidad y los sitios

¹ Microwave Reaction System

² Transversely heated graphite atomizer atomic absorption spectrometry

³ Flame atomic absorption spectroscopy

de muestreo, con lo cual se obtuvieron registros de la laguna durante el ciclo anual correspondiente a agosto 2010 a marzo del 2011. Para determinar el estado de toxicidad potencial de la laguna se compararon las concentraciones con los límites máximos permisibles (LPM) señalados en normas internacionales. En general el área de estudio no presentó problemas serios de contaminación con excepción del As, Cr y Cd. El As superó los LMP con un promedio total de $7.9 \mu\text{g g}^{-1}$ y dada las características de la zona se puede inferir que el aporte de este metal es alóctono al sistema. En la zona media de la laguna cercana al pueblo de Celestún el Cr y Cd presentaron concentraciones máximas de 61.64 y $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente lo que sugiere un aporte antropogénico de estos metales. Al comparar los resultados con estudios anteriores, en general todos los metales presentaron una mayor concentración promedio total, lo que supone una tendencia a acumularse en los sedimentos, y con ello un mayor incremento en el riesgo de toxicidad potencial.

INTRODUCCIÓN

Las lagunas costeras y estuarios de México están sometidos desde hace varios años a la presión antropogénica por depósito directo o indirecto de desechos urbanos e industriales, que contribuyen al deterioro de los valores y servicios ecosistémicos. A pesar de su importancia ecológica, los estuarios han sido afectados por la industrialización y urbanización ya que brindan excelentes oportunidades para el transporte, desarrollo, descarga y dilución natural de desechos (1).

Los estuarios con desembocadura al mar, son sistemas extremadamente dinámicos, que se encuentran modificados por varios factores como lo son la actividad biológica, los procesos de sedimentación, los cambios climáticos así como los diversos tipos de residuos producidos por actividades humanas. La laguna costera de Celestún es también un sistema de manglar, por lo que es una zona importante en México en el aspecto económico y ecosistémico, ya que en ella se encuentra un alto porcentaje de endemismo de este tipo de ambientes. Presenta una gran biodiversidad vegetal y de fauna acuática, destacando en especial la amplia diversidad ornitológica, sobre todo en aves de costa y manglares, como garzas, patos, gaviotas, numerosas aves migratorias, provenientes de Estados Unidos y Canadá, además del flamenco rosado que es una especie protegida en peligro de extinción característica de esta zona (2).

La población económicamente activa en su mayoría se dedica a la pesca mediante chinchorros, a la ganadería porcina y bovina, cosechan henequén y maíz. Además existen en el municipio granjas avícolas para el consumo interno (3). El turismo es el otro sector fuertemente explotado en la zona por el atractivo de sus playas y la reserva ecológica (2). Sin embargo, el ambiente estuarino de la Laguna de Celestún es extremadamente sensible a ser afectado por vertimientos de desechos municipales e industriales, ya que tiende a actuar como trampa de

sedimentos finos, los cuales se asocian a contaminantes antropogénicos, entre los que destacan los metales (1).

Por su ubicación al noroccidente de la Península de Yucatán, la laguna se encuentra expuesta a derrames petroleros provenientes de las terminales de PEMEX en el Golfo de México. (2), siendo ésta una fuente puntual de contaminación marítima por hidrocarburos y metales. Por otro lado, en el interior del estado la contaminación del manto freático está relacionada con los usos urbanos, industriales, agrícolas y ganaderos de disposición de las aguas residuales, que liberan al medio ambiente Pb, Cd, As, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr y Sn entre otros (1); por ejemplo de los efluentes de estaciones eléctricas, lodos activos, cenizas, dragados, agroquímicos, alimentos balanceados para animales, así como el terminado de metales (4) (5).

Fuentes importantes de contaminación son los tiraderos de basura al aire libre que pueden contener pilas compuestas de Hg, Cd, Ni y Mn. Se sabe que la exposición continua a estos elementos puede provocar daños severos a la salud, como cáncer en el caso de Ni; por el Hg pérdida de la memoria y en mujeres embarazadas puede traspasar la placenta y provocar daños cerebrales al neonato; los efectos por envenenamiento con Cd son tensión arterial alta, daños al riñón y destrucción de glóbulos rojos; en tanto que el Mn, que es un elemento esencial para la vida, en concentraciones elevadas provoca daños en el sistema nervioso, embolia pulmonar y bronquitis (6) (7).

Existen otras fuentes, que no se encuentran localizadas, pero no por ello son de menor importancia, relacionadas con las actividades realizadas en la costa tales como el uso de combustibles fósiles, en embarcaciones o de pinturas anti-incrustantes que contienen Sn y se emplean para el mantenimiento de las lanchas.

Los metales potencialmente tóxicos son un grupo de elementos con pesos atómicos desde 63.5 a 200.6 g mol⁻¹, también se les llama activos de transición o

pesados (8), éstos pueden encontrarse en el ambiente marino en forma disuelta, en forma coloidal, adheridos a materiales en suspensión como la materia orgánica o bien depositados en sedimentos en forma particulada (9). Los metales potencialmente tóxicos son altamente reactivos y poseen la característica de formar complejos con la materia orgánica, de esta forma se fijan en los tejidos de los organismos; éste es uno de los problemas más graves que los metales representan como contaminantes dentro del medio acuático, ya que perturban el equilibrio ahí existente (10) (11).

La determinación de la concentración de metales pesados de ambientes estuarinos es importante, ya que al ser ingeridos y retenidos en altas concentraciones por los organismos provocan trastornos serios e inclusive la muerte. Así, el principal propósito de este trabajo es determinar el estado de salud que por los metales presentes tiene la Laguna de Celestún y de esta manera evaluar la calidad del ambiente y contribuir con ello al estudio y entendimiento de la zona. En este sentido se tiene como objetivo la cuantificación y valoración de la toxicidad potencial y el análisis de la dinámica que tienen los metales Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn en la laguna.

JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO

Los metales en medios acuáticos son potencialmente tóxicos, por ello es de vital importancia determinar sus concentraciones y dinámica para saber si son significativas para modificar el ambiente y causar un riesgo a la salud pública.

Celestún es una laguna protegida debido a su alto valor ecosistémico del cual se deriva su valor económico y social. Es un sistema en el cual la zona núcleo está habitada y se llevan a cabo actividades ecoturísticas que están reguladas, pero no así la disposición de los desechos que generan y sobre los cuales no existe aún una caracterización ni una estimación de volumen generado. Además de estos desechos, el agua proveniente del manto freático hacia la laguna es también fuente de contaminantes, entre ellos metales. Es poca la información que se tiene sobre la cantidad y movilización de los metales en los sedimentos en la laguna y por ende, no ha sido posible determinar el riesgo potencial que existe por la presencia de metales para la fauna, flora y habitantes de la zona. El presente trabajo es el primer paso hacia este objetivo de caracterización y conocimiento de los niveles, procesos de transporte y acumulación de los metales en un ciclo anual. Las variables de estudio son:

- a) Metales (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn)
- b) Características geoquímicas.

Estos estudios se llevarán a cabo en función de dos factores: 1) Estaciones de muestreo (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) y 2) Época del año (lluvias, nortes, secas).

HIPÓTESIS

Debido a que las actividades humanas que se llevan a cabo alrededor y en la Laguna de Celestún producen y liberan al medio ambiente metales a través de sus residuos sólidos o líquidos, es probable que:

Los metales se estén depositando y concentrando en los sedimentos recientes de la Laguna Celestún.

Las concentraciones de metales se encuentren por arriba de los valores máximos recomendados por diversas instituciones nacionales e internacionales.

La variación de los metales se encuentre determinada por los cambios estacionales de las temporadas climáticas como lluvias, nortes y secas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar la variación estacional y toxicidad potencial de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn e inferir su probable dinámica de transporte asociada a sedimentos recientes de la Laguna de Celestún.

Objetivos específicos

- 1) Determinar los sitios de muestreo en la Laguna de Celestún, de acuerdo a fuentes de contaminación puntuales presentes y a estudios hidrodinámicos previos para asegurar la representatividad de los resultados obtenidos.
- 2) Determinar *in situ* los parámetros fisicoquímicos (pH, temperatura, salinidad conductividad, potencial de oxido reducción y oxígeno disuelto) durante la época de lluvias (agosto 2010), nortes (noviembre 2010) y secas (marzo 2011) para inferir una variación espacial y temporal en un ciclo anual.
- 3) Determinar la concentración total de metales (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn) en sedimentos recientes para evaluar el estado de contaminación actual.
- 4) Determinar la variación espacio-temporal de la concentración total de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn en sedimentos recientes durante las épocas de lluvias (agosto 2010) nortes (noviembre 2010) y secas (marzo 2011), para inferir su variación espacial y temporal en un ciclo anual.

- 5) Determinar la toxicidad potencial tomando como referencia los límites máximos permisibles internacionales y valores comunes de suelos en humedales naturales de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn en la Laguna de Celestún en un ciclo anual, para identificar la posible época hidrológica de mayor riesgo.

MARCO TEÓRICO

Generalidades de metales

Entre los contaminantes más interesantes menos estudiados en el ambiente costero están los metales potencialmente tóxicos o también llamados metales pesados, que son un grupo de elementos químicos con pesos atómicos desde 63.5 a 200.6 g mol⁻¹, con una distribución electrónica externa similar y cuya densidad es superior o igual a 5 g cm⁻³ cuando está en forma elemental (12) (13). Cuando su presencia en la corteza terrestre es inferior a 0.1% y casi siempre menor a 0.01%, se les conoce como metales traza. Junto a estos metales hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o metaloides se suelen incluir en el mismo grupo por presentar orígenes y comportamientos asociados, éste es el caso del As, B, Ba, y Se (14).

Los metales potencialmente tóxicos se subdividen en dos: (1) metales de transición (Ej. Co, Cu, Mn, Fe, Zn) los cuales son esenciales para el metabolismo en bajas concentraciones, pero pueden ser tóxicos en elevadas concentraciones. (2) metales y metaloides (Ej. Pb, Cd, Hg, As, Se, y Sn), los cuales no son requeridos por el metabolismo y son tóxicos incluso a bajas concentraciones (15). Aunque el Pb, Cd, As y Se no son particularmente tóxicos como elementos libres en su forma condensada, son peligrosos en forma catiónica enlazados a cadenas cortas de átomos de carbono.

Bioquímicamente, el mecanismo de su acción tóxica proviene de la fuerte afinidad de los cationes por el azufre (16). Así los grupos “sulfhidrilo” –SH, comúnmente presentes en las enzimas, se enlazan fácilmente a los cationes metálicos. Debido a que el enlace resultante metal-azufre afecta a toda la enzima, ésta no puede actuar normalmente (16). El ácido carboxílico de las proteínas (-COOH) y los grupos amino (-NH₂) también se enlazan químicamente con los metales pesados

llevando con ello a alteraciones en el funcionamiento de éstas. Otra unión de los iones metálicos que conlleva a desenlaces fatales se presenta en las membranas celulares, impidiendo los procesos de transporte a través de la pared celular (7).

Debido a estas interacciones, los organismos tanto acuáticos como terrestres pueden verse severamente afectados por pequeñas cantidades de elementos traza. La biodisponibilidad de los metales tóxicos en depósitos alimenticios para los invertebrados marinos aportan un incremento potencial de la transferencia de metales vía cadena alimentaria (14). En algunos casos puede provocar la muerte y en otros desarrollar una serie de problemas fisiológicos y metabólicos: cambios morfológicos en los tejidos, supresión del crecimiento y desarrollo, cambios en la actividad enzimática, trastornos del comportamiento y cambios en la reproducción. Se sabe que algunos organismos pueden regular concentraciones de metales presentes en sus tejidos, tal es el caso de crustáceos que pueden excretar metales esenciales para su metabolismo (Cu, Zn, Fe). Desgraciadamente, otros metales (no esenciales) como el Hg y el Cd son excretados con mayor dificultad (16).

Se ha observado que el Cu, al igual que el Hg y el Zn provocan un efecto inhibitorio importante en el metabolismo respiratorio de crustáceos. En los bivalvos se han notado diversos efectos sub-letales que van desde la disminución del ritmo cardíaco y deformaciones de la concha, hasta una disminución de la movilidad de los gametos. El Mn tiene poca significancia como contaminante en el medio acuático. Por el contrario el Sn ha llamado seriamente la atención en el tributil-estaño ($C_{12}H_{28}Sn$), debido a los efectos nocivos que produce; deformidades en el crecimiento, muerte de huevecillos y reducción significativa en los procesos de desove y desarrollo posterior de la fijación de larvas (12). Los efectos crónicos y agudos del plomo incluyen daños histopatológicos, deformidades, neuro-toxicidad, anemia hemolítica e inhibición de la síntesis de la hemoglobina y ocurren en peces aún en concentraciones del orden de $8 \mu g L^{-1}$ en el agua (15).

Los metales difieren de los compuestos orgánicos tóxicos en que no son degradables, por lo que se acumulan y se ven retenidos por años en los sedimentos después de ser vertidos al mar debido a que poseen una cierta capacidad de “captura” debida al tamaño de grano o a la cantidad de materia orgánica que contienen. Los últimos sumideros de los metales pesados son los suelos y los sedimentos (16) y la biodisponibilidad de los metales tóxicos en los depósitos alimenticios de los invertebrados marinos bentónicos aporta un incremento potencial de la transferencia de metales vía la cadena alimentaria.

Muchos organismos acuáticos bioconcentran metales pesados, por ejemplo las ostras y los mejillones pueden contener niveles de mercurio y cadmio que son 100,000 veces más grandes que los que se encuentran en el agua donde viven. (16). Por eso, es de particular preocupación la transferencia de especies químicas de los sedimentos a las cadenas alimenticias por vía de los organismos, como gusanos y almejas, que pasan una parte importante de sus ciclos de vida en contacto o viviendo en los sedimentos (7).

Los sedimentos se distribuyen en capas de materia finamente dividida que cubren los fondos de ríos, arroyos, lagos estuarios y océanos. Los sedimentos son una mezcla compleja de fases sólidas que pueden incluir bacterias, materia orgánica minerales granulados (como caolinita, marmorillinita, clorita), óxidos metálicos como el oxihidruro de hierro, óxido de manganeso y óxido de aluminio (FeOOH , MnO_2 , Al_2O_3), carbonatos, sulfuros y una numerosa cantidad de minerales. Su composición puede variar de materia mineral pura a materia predominantemente orgánica. En los sedimentos de los cuerpos o reservorios de agua se depositan una variedad de desechos, productos y contaminantes.

Diversas investigaciones establecen que los contaminantes que se descargan en las aguas escapan a la detección en el análisis del agua si no permanecen disueltos porque se adsorben rápidamente por el material particulado. Así, el análisis de los sedimentos es particularmente útil en la detección de las fuentes de

contaminación y en la selección de sitios críticos para el muestreo rutinario (15). Los sedimentos y los suelos, en general, poseen una capacidad de almacenar e inmovilizar sustancias tóxicas y sus efectos nocivos pueden no manifestarse inmediatamente hasta que se supera su capacidad amortiguadora y entonces desaparece su efecto depurador. Las sustancias tóxicas inmovilizadas en suelos y sedimentos permanecen como un peligro latente. Precisamente el concepto de la bomba química de tiempo (CTB⁴ por sus siglas en inglés), descrito por Stigliani *et al.* 1991, se refiere a que la retención de sustancias tóxicas funciona como un amortiguador y protege a la biota de sus efectos adversos, pero un cambio en las condiciones físicas o fisicoquímicas, provocado, por ejemplo, por las condiciones climáticas, puede afectar la capacidad de retención y, sin previo aviso aparente, desencadenar problemas graves de contaminación (17).

Fuentes de metales en zonas costeras

Los metales entran al océano costero a través de diversas rutas, mayoritariamente a través del aporte fluvial y atmosférico o bien, por residuos generados por numerosas actividades antropogénicas locales. La transferencia de los metales hacia la zona costera y marina involucra la transferencia física de cada metal disuelto o particulado por medio del transporte de advección del agua.

Existe una gran variedad de criterios para clasificar las fuentes que suministran o movilizan a los metales en el ambiente marino y costero (12). Como lo son considerar a las actividades que involucran o no al hombre, fuentes antropogénicas y naturales; otra son las fuentes que están o no propiamente identificadas, como puntuales y no puntuales; o bien el criterio que considera la movilización o emisión de los metales hacia el ambiente. A continuación se describen dos fuentes de metales, las naturales y las antropogénicas:

⁴ Chemical time bomb

Fuentes naturales:

En términos geológicos los metales traza se producen como impurezas isomórficas substituidas por varios macroelementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, S) constituidos en la red cristalina de muchos minerales primarios. Los minerales primarios son aquéllos encontrados en rocas ígneas, las cuales originalmente son cristalizadas en el magma fundido. Páez-Ozuna (2005) señala que los procesos que aportan en mayor cantidad e importancia metales al ambiente acuático son el intemperismo geológico o erosión de rocas, la desgasificación, el vulcanismo terrestre y submarino, así como los procesos relacionados con los sedimentos marinos (18) (12).

Debe señalarse que hasta cierto punto, los metales traza se mueven por el ambiente con independencia de las actividades humanas. Se conocen ciclos naturales en que los metales van desde las rocas al suelo, de allí a los organismos vivos, al agua y a los sedimentos y finalmente, de nuevo a las rocas. Como resultado, los organismos vivos están expuestos a ligeras concentraciones naturales de metales traza, en los alimentos y el agua (18).

Fuentes antropogénicas

Las actividades humanas, en particular las relacionadas con los sectores productivos, son fuente de contaminación por metales pesados (Alloway y Ayres, 1993). En la tabla 1 se hace un resumen de los principales metales utilizados según el tipo de industria. Son muy significativos los aportes de las siguientes industrias:

A) Industria minera.

La evacuación de relaves de los actuales procesos mineros, el continuo desgaste de las menas y los sitios mineros abandonados son fuentes importantes de metales en el ambiente.

B) Industria metalúrgica.

La mayoría de los metales pesados son usados en aleaciones y aceros especializados: V, Mn, Pb, W, Mo, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Si, Te, Cd, Li, As, etc. Por lo tanto, la fabricación, eliminación y reciclaje de estas aleaciones, pueden producir una amplia gama de contaminantes al ambiente. La industria del acero por lo general implica al uso de reciclaje de “chatarra” (18).

C) Industria electrónica.

Un gran número de metales traza, incluidos los metales pesados, son usados en la manufactura de semi-conductores y otros componentes electrónicos. Estos incluyen Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Co, Hg, Cr, Se, As, etc. La contaminación ambiental sucede tanto en la manufactura de estos componentes como en la fácil disponibilidad de los desechos al aire libre (18).

D) Industria agropecuaria.

La agricultura y la ganadería constituyen una de las más importantes fuentes no puntuales de contaminación por metales. Las principales son (18):

- Impurezas en fertilizantes: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn
- Pesticidas: Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn
- Protectores para madera: As, Cu
- Desechos por la cría intensiva de cerdos y aves: Cu, As

- Abonos y estiércol: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As
- Lodos de tratamientos de aguas residuales: Cd, Ni, Cu, Pb, Zn

E) Industria petrolera (combustibles fósiles).

Las grandes cantidades de energía que se requieren para las actividades productivas y la vida urbana actual provoca que una gama amplia de metales pesados que se encuentran en los combustibles fósiles se emitan al medio ambiente en forma de partículas durante la combustión, o que se acumulen en las cenizas desde donde pueden transportarse al suelo, al agua o bien sean lixiviados *in situ*. Algunos de los metales contaminantes que provienen de combustibles fósiles son: Pb, Cd, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn y V. Durante mucho tiempo se utilizaron aditivos de Pb (p. ej. tetraetilo de plomo) en las gasolinas y su combustión dio lugar a la emisión de grandes cantidades de partículas del metal (18). Aunque se estableció la reducción de Pb como aditivo en el año de 2004 como fecha límite para eliminar plomo de las gasolinas en México (19), el Pb incorporado al ambiente sigue presente y movilizándose.

Por otro lado, también las concentraciones urbanas son fuente de contaminación a través de los efluentes domésticos. Especialmente si estos efluentes consisten de aguas no-tratadas ó tratadas sólo mecánicamente. El empleo de detergentes provoca riesgos de contaminación por metales (como: As, Fe, Mn, Cr, Co, Zn). Debido a que las aguas de desecho que contienen detergentes se incorporan al sistema de drenaje urbano.

Tabla 1. Metales empleados según el tipo de industria.

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	V	Zn
Celulosa y Papel		★	★		★		★	★			★
Petroquímica	★	★		★	★		★		★	★	★
Química	★	★		★	★		★		★		★
Fertilizantes	★	★	★	★	★	★	★	★	★	★	★
Refinerías del petróleo	★	★	★	★			★	★			★
Acero	★	★	★	★	★		★	★	★	★	★
Fundidora no-ferrosa	★	★	★		★		★				★
Automotriz	★	★	★		★				★		
Cemento		★								★	★
Textil		★									
Tenerías		★									
Termoeléctrica		★									

Extraída de Páez-Osuna 2005, Fuentes de metales en zonas costeras (12).

Existe una variedad de otras fuentes aportadoras de metales pesados, que no pueden ser explícitamente subdivididas como puntuales o no-puntuales. Tal es el caso de la oxidación del Fe, que ocurre cuando el metal en presencia de humedad favorece y acelera la corrosión en zonas costeras. La liberación de gases ácidos (tales como el SO₂, NO₂, HCl) en la atmósfera genera precipitaciones ácidas que actúan como electrolitos en la corrosión electroquímica. El terbutil-estaño, cuya utilización es muy amplia como componente anti-incrustante, es gradualmente liberado desde las superficies de las embarcaciones, donde es aplicado. También entran en este grupo los materiales empleados en la fabricación y eliminación de manufactura de: baterías, pinturas, catalizadores, medicamentos usados y/o caducos, aditivos para combustibles y lubricantes.

Relación de la materia orgánica con los metales

La materia orgánica del sedimento (MOS) es una acumulación de materia de plantas muertas, parcialmente descompuesta y residuos de animales (20). Desde el punto de vista geoquímico, las sustancias orgánicas son de gran variedad de depósitos biogénicos comercialmente importantes. Se cree que los metales son transportados en aguas naturales como complejos estables de materia orgánica.

Los metales presentes en sedimentos como combinaciones insolubles con materia orgánica, son principalmente aquéllos que están ligados a los componentes de la fracción húmica, de modo particular, los ácidos húmicos. Por otra parte, los metales que se encuentran formando complejos solubles son fundamentalmente aquellos ácidos con moléculas bioquímicas individuales, tales como los ácidos orgánicos.

La capacidad de la materia orgánica para concentrar metales traza en y sobre el suelo, así como en el fondo del sedimento es reconocida. Gibbs (1973), entre otros, ha indicado la importancia de las moléculas orgánicas en el control de la concentración de los metales traza en suspensión y en el fondo del sedimento, así como también en las interacciones sedimento-agua (21). Así mismo se ha demostrado que la relativa atracción entre los metales con coloides, sólidos suspendidos y materia orgánica asociada con el fondo del sedimento pueden variar de débil y fácilmente reemplazables (adsorción) a fuertes atracciones (enlaces químicos). La capacidad de la materia orgánica para concentrar metales varía con su edad y con el constituyente (22) (20). La materia orgánica puede concentrar entre 1 y 10%, en peso seco de Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Ag, V y Zn. La capacidad para concentrar varios metales traza está relacionada con una serie de factores como: área superficial, alta capacidad de intercambio catiónico, alta carga superficial negativa y captura física. Esto se relaciona también con la estabilidad del complejo metal-orgánico constituyente. La concentración de materia orgánica acuática (constituida por carbón orgánico total y nitrógeno total), tiende a mostrar

una fuerte correlación positiva con el decremento del tamaño de grano y un incremento con el área superficial (20).

Efecto de los parámetros fisicoquímicos en sistemas lagunares

Tal vez la forma más sencilla de identificar las variaciones composicionales tanto espaciales como temporales en los ambientes marinos y costeros es la medición de parámetros físico-químicos como: pH, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto, salinidad y potencial oxido-reducción (redox). En general es aceptado que ejercen una influencia notable sobre los procesos químicos y biológicos que ocurren en los sistemas acuáticos. Además, son útiles para determinar el grado de contaminación tanto orgánica como inorgánica (7).

La química del sistema acuoso regula las tasas de adsorción-desorción en el sistema agua-sedimento. La adsorción remueve el metal de la columna de agua; la desorción lo incorpora nuevamente a ésta. Los parámetros que regulan el sistema son: la salinidad, el potencial de óxido-reducción y el pH (14).

Un incremento en la salinidad también llamada “dureza del agua” conlleva una competencia, entre metales traza y metales de los grupos I y II, por los sitios de unión (espaciado interlaminar en las arcillas), lo que se traduce en la expulsión de los metales pesados, y su reincorporación a la columna de agua. Un incremento en el potencial redox genera la inestabilidad de los compuestos reducidos poniendo el metal en solución (14).

La combinación de temperatura y salinidad rige, entre otras cosas, los procesos fundamentales de la mecánica marina, como son: la aportación de elementos nutritivos, la dispersión de poblaciones y la variación estacional de la productividad primaria. (23).

El pH, es un parámetro importante para definir la movilidad del metal catiónico. En medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos, incluso en medios muy alcalinos se forman complejos con la materia orgánica que pueden o no precipitar al fondo de los sistemas lagunares y formar parte de los sedimentos. En el caso contrario el decremento del pH tiene dos efectos: 1) Induce la disolución de compuestos metal-carbonato y 2) aumenta la solubilidad de los metales en la columna de agua. El decremento del pH puede ligarse directamente a la serie de fenómenos fisicoquímicos que se derivan de la oxidación de especies sulfuradas (particularmente la pirita: FeS_2). Esto genera la formación del denominado drenaje ácido (24).

El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Por varias razones: 1) Cambio directo en la valencia de ciertos metales; por ejemplo, en condiciones reductoras el Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+} , los iones reducidos son mucho más solubles, 2) en segundo lugar, las condiciones redox pueden afectar indirectamente la movilidad de metales. Así muchos metales están asociados o adsorbidos a hidróxidos de Fe y Mn, éstos no son estables a potenciales (Eh) bajos y se convierten en FeS o FeCO_3 dependiendo de las condiciones químicas, cuando esto ocurre los metales que estaban asociados con los hidróxidos de Fe y Mn se movilizan y 3) en ambientes muy reductores el Fe se puede combinar con el S_2 hasta convertirse en pirita. Cuando los suelos y sedimentos contienen cantidades significantes de pirita se crean condiciones más oxidantes, el S_2 se oxida a SO_4^{2-} liberando cantidades de H_2SO_4 , el suelo se acidifica fuertemente y los metales se disuelven (24).

La variación de oxígeno disuelto está determinada por el contenido de materia orgánica en las lagunas costeras, ya que la materia orgánica requiere de oxígeno para su descomposición. En aguas superficiales la alta concentración de oxígeno en las aguas determina la capacidad productiva que presenta el ecosistema, con base en el fenómeno de fotosíntesis (23).

Laguna de Celestún ubicación, características e importancia

El área de estudio es la Laguna de Celestún (Figura 1) ubicada al noroccidente de la Península de Yucatán a 85 km al oeste de la Ciudad de Mérida, su porción norte forma parte del Municipio de Celestún, Estado de Yucatán, y la porción sur del Municipio de Kalkiní, Estado de Campeche. Está localizada entre los paralelos 20° 45´ y 20° 58´ latitud N y al meridiano 90° 25´ de longitud Oeste (25).

En general las características de Celestún son: una barrera, bordeada por la superficie de la tierra en su margen interno y protegida del mar por varias barreras de arena producidas por el oleaje. Debido a esto la batimetría es típicamente somera, excepto en los canales erosionados, debido a los procesos de la zona litoral incluyendo vientos, actividad de huracanes y localización de los sedimentos terrígenos (26).

El sistema de la Laguna de Celestún es comúnmente llamado estero, estuario, marisma, bocana, ciénega, humedal, ría, etc. Sin embargo, estos términos son poco precisos, generando confusión. Herrera-Silveira (1988) afirma que Celestún al ser una masa de agua parcialmente encerrada en la que se mezcla agua marina y agua dulce puede ser considerada como una verdadera laguna costera, dado a la falta de ríos en la zona. Por otro lado, Lankford (1977), basado en un origen geológico, a estos sistemas los clasifica como zonas de depresión costera por debajo del nivel medio de las mareas más altas (MHHW) y la ubica en el grupo III-A (26) (27).

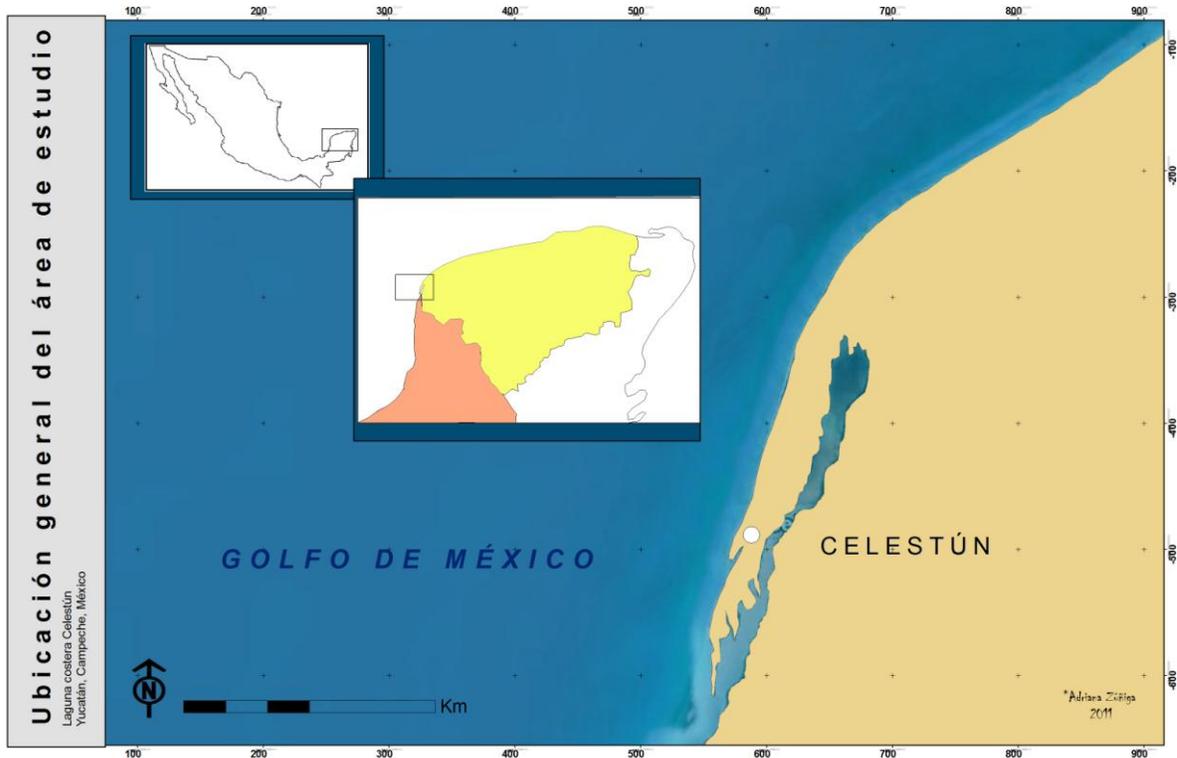


Figura 1. Mapa de ubicación general del área de estudio.

En cuanto a su forma básica, Celestún presenta su eje mayor paralelo a la costa, aunque se ve modificado por la acción de las mareas, oleajes fuertes, tormentas de arena y localmente por corrientes, las cuales tienden en ocasiones a segmentar la laguna. Los canales profundos se presentan adyacentes a la barra de la laguna (26).

La comunicación de la laguna con el Golfo de México es a través de una boca cuyo ancho es de 0.46 km situada en la parte sur de la misma su forma es rectangular con orientación noreste-suroeste. La laguna cuenta con un canal de marea que lo recorre a todo lo largo con profundidades que van de 3.5 m en la boca, a los 0.5 m en la zona interna. Dicho canal es la zona navegable (26).

El clima de la región es del tipo cálido semi-seco con régimen de lluvias en verano y escasas el resto del año. La temperatura promedio anual es de 26.2° C siendo la

más cálida de 29° C en el mes de mayo y la más baja de 23° C en el mes de enero, la precipitación anual es de 794.7 mm, presentándose las precipitaciones medias más altas en los meses de junio a agosto con 153-180 mm, mientras que la precipitación media más baja es de 0-4 mm en los meses de febrero a abril. De noviembre a febrero se presentan fuertes precipitaciones y vientos de 50-80 km h⁻¹ asociados a frentes polares y conocidos como “Nortes” (26).

El suelo de la península es de características calizo-cárstico de gran permeabilidad, con terrenos pobres para las actividades agrícolas. El suelo arenoso de la playa es clasificado como regosol-calcárico con más de 90% de CaCO₃ dado por lo elementos coralinos, mientras que cerca de la laguna los suelos tienen alto contenido de arcilla y materia orgánica. Este tipo de suelo hace que la región tenga ciertas características como terreno laxo, de rápido filtrado de aguas fluviales hacia el manto freático, con consecuencia de formación de cenotes (26).

La vegetación de la zona es florísticamente compleja, muy diferente a la del resto del Golfo de México, esto debido en gran medida al clima semiárido. La zona presenta variedad de especies de matorral y manglares; así como vegetación de dunas y extensos bosques de manglar hacia tierra adentro (26)

El sistema de manglar de Celestún constituye, a la vez, una trampa de sedimento y un constructor de suelo que favorece la sucesión ecológica. Su potencial de explotación y productividad es elevado amplio y variado, como resultado de cuatro características fundamentales: el aporte de nutrientes del manto freático, la penetración de organismos por el mar, el suministro de materia orgánica por los manglares y un subsidio energético considerable proveniente de los procesos ecológicos (28). La energía disponible es claramente mayor comparada con la de otros ecosistemas acuáticos. La explotación de la parte emergida, sirve para producción de sustancias químicas y farmacológicas derivadas de los taninos de su corteza, y como recurso maderero. La parte sumergida es empleada como

lugar de protección y cría de especies marinas de interés comercial como; camarón, ostión, mejillón, pata de lisa y mojarra entre otras (29).

Las cuatro especies características de mangle de la zona son: *Rhizophora mangle* (mangle rojo), *Laguncularia racemosa* (mangle blanco), *Avicennia germinans* (mangle negro) y *Conocarpus erectus* (mangle botoncillo) (29)

La Laguna de Celestún en cuanto a sus parámetros fisicoquímicos se puede dividir en tres zonas de acuerdo a estudios realizados por Herrera-Silveira (citado por Cauich, 1990), que son las siguientes: la primera zona exterior, de comportamiento homogéneo en parámetros hidrológicos con influencia marcadamente marina; la segunda zona es la intermedia que es una mezcla de aguas marinas y acuícolas, siendo ésta muy dinámica y con fuerte flujo de agua; por último la tercera zona que corresponde a la parte interna, con características oligohalinas y afloramientos del manto freático.

La importancia de la Laguna de Celestún principalmente es ecológica, debido a que en 1993 fue considerada como área natural protegida y clasificada como Reserva Especial de la Biosfera (SEDESOL 1993). Dado que se inscribe en la región neo-tropical, dentro de la provincia yucateca es una zona con alto porcentaje de endemismo para los ecosistemas sub-húmedos o semiáridos. Tiene importantes humedales, de especial valor para mantener la diversidad biológica. En esta reserva se encuentran numerosas aves residentes y migratorias (2).

METODOLOGÍA

La metodología que se empleó para el análisis de los sedimentos se pueden dividir en tres partes fundamentales: la primera parte consta de todo el trabajo previo de investigación y organización con lo cual se determinó la localización de las estaciones de muestreo, temporalidad de muestreo y zonas potencialmente contaminadas; la segunda parte es la que abarca la recolecta y medición de parámetros fisicoquímicos durante los muestreos y por último la tercera parte el trabajo en laboratorio que consta de la granulometría, cuantificación de la materia orgánica, limpieza del material, digestión ácida de los sedimentos en horno de microondas, y la determinación de la concentración de metales en sedimento por THGA AAS.

PARTE 1

Área de estudio, sitios y temporalidad de muestreo

El área de estudio abarcó la totalidad de la longitud de la Laguna de Celestún entre las coordenadas 20°56'51.2" N, 90°20'27.9 O (zona interna) y 20°46'09.1" N, 90°24'53.7" O (zona externa). La localización de las estaciones de muestreo (figura 2) se estableció tomando en cuenta el comportamiento hidrodinámico previamente reportado, donde se diferencian tres zonas (25): la interna, de características oligohalinas con mayor afloramiento y recepción de aguas subterráneas; la media, que presenta mezcla de aguas marinas y subterráneas; y la externa, de comportamiento homogéneo marcadamente marino. Otros factores importantes que se tomaron en cuenta para determinar los puntos de muestreo fueron las características naturales del ambiente y la presencia de fuentes de contaminación cercanas. Las coordenadas se determinaron con ayuda de un mapa satelital y el equipo GPS map 76CS x de marca Garmin el cual es un

sistema de posicionamiento global (GPS⁵ por sus siglas en inglés), las coordenadas pueden verse en la tabla 2.

Se recolectaron muestras de sedimentos recientes (3-5 cm de profundidad) y se llevaron a cabo tres muestreos que abarcan un ciclo anual. El primero el 27 de agosto del 2010, el segundo el 5 de noviembre del 2010 y por último el 24 de marzo del 2011. Las salidas al campo se programaron de acuerdo con los tres períodos climatológicos predominantes del año en esta zona, lluvias (de junio hasta septiembre), nortes (de noviembre a febrero) y secas (de marzo a mayo). Los tres muestreos sirvieron para determinar los cambios en concentración total con respecto a las variaciones estacionales.

Tabla 2. Localización de los sitios de muestreo.

SITIOS DE MUESTREO	LOCALIZACIÓN	
	LATITUD	LONGITUD
1	20°57'05.2" N	90°20'01.5" O
2	20°56'12.6" N	90°20'25.1" O
3	20°55'23.9" N	90°20'42.0" O
4	20°54'14.7" N	90°21'01.0" O
5	20°52'25.4" N	90°21'39.6" O
6	20°51'23.6" N	90°22'53.5" O
7	20°49'58.7" N	90°23'12.4" O
8	20°49'22.6" N	90°23'55.0" O
9	20°48'20.0" N	90°23'57.3" O
10	20°47'04.3" N	90°24'26.7" O
11	20°46'09.1" N	90°24'53.7" O

⁵ Global position system



Figura 2. Mapa de la zona de estudio y señalados los sitios de muestreo así como los ojos de agua localizados en la laguna.

PARTE 2

Consideraciones previas al trabajo de campo

Todos los detalles del trabajo de campo se planificaron con antelación, tomando en cuenta la revisión de los siguientes puntos (30) (31):

- Se verificó y se anotó las condiciones climáticas locales; la evaluación previa de las posibles fuentes de contaminación.
- Se revisó el plan de seguridad, especialmente para sitios riesgosos.
- Antes de la salida de cada campaña se realizó una lista de chequeo, con la que se verificó que se contaba con los equipos de medición, de navegación y de seguridad, así como la documentación y suministros necesarios, para el trabajo en campo.
- Se calibraron previamente las sondas multi-paramétricas realizando las determinaciones de dos patrones y se cuidó que las baterías estuvieran con la carga adecuada.
- Se verificó el estado de los vehículos para el transporte en tierra y agua.

Recolecta de muestras, medición de parámetros fisicoquímicos y almacenamiento

El acercamiento a los puntos de muestreo se llevó a cabo verificando la posición de la estación de muestreo con el GPS⁶map 76CS x, con una precisión de ± 5 m de diámetro y se ancló la embarcación para llevar a cabo la recolecta de las muestras. El método de recolecta que se siguió fue de acuerdo al establecido por Nigman y Lim (2000) con algunas modificaciones dentro de especificaciones recomendadas por la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA⁷) (31). Se tomaron muestras superficiales en la primera capa de sedimentos entre 3

⁶ Global Position System

⁷ Environmental Protection Agency

y 5 cm de profundidad, con ayuda de una pala con recubierta de teflón y fueron almacenadas en bolsas de polietileno con cierre (Ziploc). Se midieron los parámetros fisicoquímicos *in situ* de la columna de agua a 25 cm de profundidad en cada una de las 11 estaciones con los equipos multi-paramétricos HACH H40d y YSI 85 Geo Tech la primera sonda que se empleó para medir la conductividad, potencial de oxido reducción (ORP⁸ por sus siglas en inglés), temperatura y pH; el segundo equipo para medición del oxígeno disuelto, salinidad y una segunda lectura de temperatura. Se descendió el sensor de la sonda, asegurando que no quedaran burbujas y se registraron los valores numéricos en una bitácora de campo una vez estabilizadas las lecturas. Las muestras recién colectadas fueron puestas en hielo durante su transporte al laboratorio.

En el laboratorio los sedimentos fueron divididos en dos partes, a la primera mitad se le retiró el exceso de agua por decantación, con el sedimento húmedo obtenido se llenaron moldes de plástico para cubos de hielo previamente rotulados; las charolas llenas fueron almacenadas a -70°C en equipo de ultra-congelación Thermo Scientific por 24 hrs. Posteriormente las muestras fueron secadas mediante proceso de liofilizado en un equipo Labcono de vacío y enfriamiento, para muestras múltiples. Finalmente la muestras secas se pesaron y se almacenaron en bolsas de cierre tipo Ziploc en un lugar fresco y al resguardo de la luz hasta su análisis.

La otra parte de los sedimentos, se dejó secar en charolas extendidas de aluminio a una temperatura de 40°C en estufa con ventilación Binder M 53-720 y fueron removidas cada cuatro o cinco horas, para evitar el efecto de fraguado (32).

⁸ Oxidation-reduction potencial

PARTE 3

Procedimientos experimentales

En la figura 3 se muestra un esquema de los procedimientos experimentales utilizados, que se describen a continuación. Los análisis fueron realizados en el laboratorio de Biogeoquímica y Calidad Ambiental de la Unidad de Química-Sisal de la Facultad de Química de la UNAM municipio de Hunucmá, Yucatán, México.

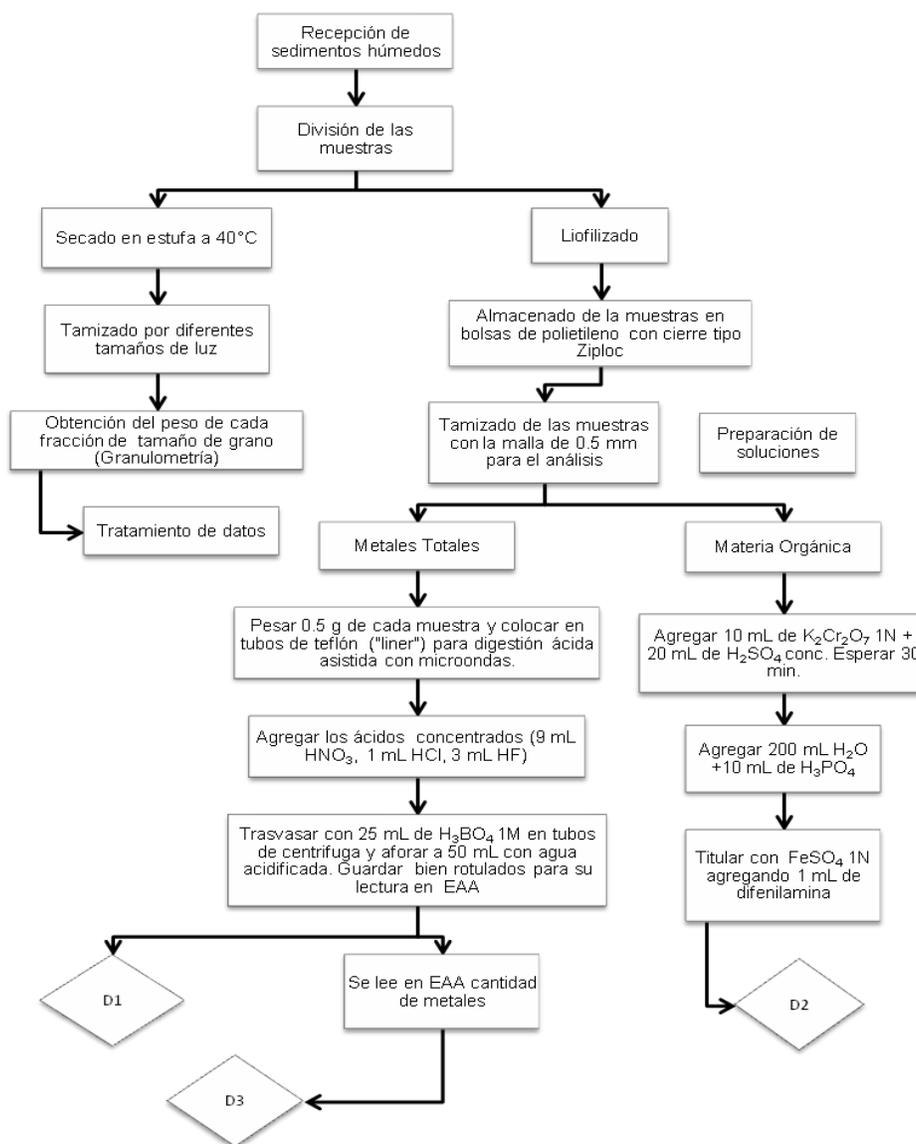


Figura 3. Diagrama de flujo del procedimiento seguido en el laboratorio.

Granulometría

Las muestras secas en estufa se emplearon para efectuar granulometría siguiendo el método de tamizado para separar en clases el material sedimentario según el manual de Folk (1974), empleando un juego de tamices de marca Fieldmaster de los siguientes tamaños de luz de malla: 2 mm, 0.5 mm, y 0.063 mm, las primeras dos con el fin de separar el material conchífero y quitar el resto de caracoles de pequeña dimensión, la última fracción se tomó especial cuidado ya que de acuerdo con, Rubio y Ure (1993) es a la fracción de limos y arcillas menores a 0.063 mm a la cual se adsorben de manera preferencial los metales (33) (34). Cada fracción se pesó con balanza de marca Ohaus de precisión ± 0.01 g y se almacenó en bolsas de plástico.

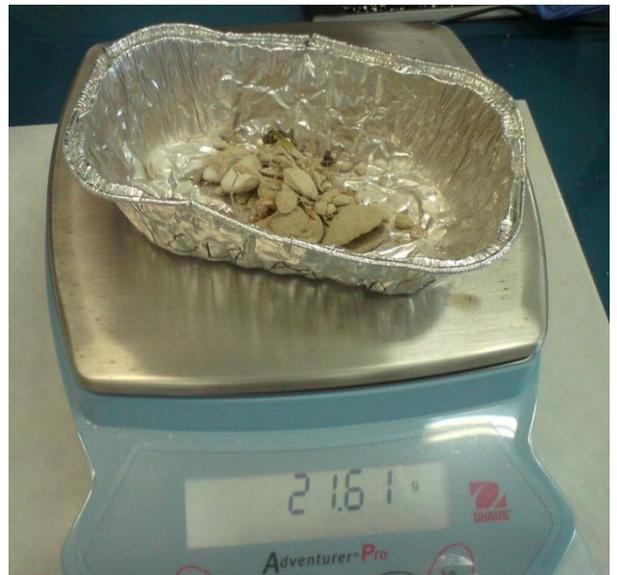


Figura 4. Obtención de las fracciones sedimentarias

Cuantificación de materia orgánica en sedimentos

Se empleó la metodología para la determinación de carbón orgánico total (COT) por el método de oxidación húmeda con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y titulación con sulfato ferroso ($FeSO_4$) de Walkley con modificaciones de Byers (1978) (35) (36).

Se pesaron 0.5 g con balanza Ohaus del sedimento liofilizado y tamizado a través de la malla de 0.5 mm, que de acuerdo con la metodología empleada por Byers (1978) la cantidad adecuada de sedimento solamente puede ser estimada a partir de prueba y error. Por lo anterior, se comenzó para todas las muestras con 0.5 g, y dependiendo del gasto en la primera titulación se cambiaron los gramos valorados. Los reactivos empleados fueron de grado analítico. La calidad de agua que se utilizó fue de tipo 1⁹, obteniendo su purificación con un equipo Thermo Scientific. Barnstead easy-pure, de la serie 1332.

El procedimiento fue el siguiente (todas las adiciones ácidas se hicieron en campana de extracción):

- 1) Se colocó el sedimento en un matraz Erlenmeyer de 500 ml, se agregaron 10 ml de la solución de $K_2Cr_2O_7$ (1N), más 20 ml de solución ácida de plata ($H_2SO_4:AgSO_4$, 80:1), después de agitar y reposar por 30 min se agregaron 200 ml de H_2O tipo 1, más 10 ml de H_3PO_4 (Conc.).
- 2) Posteriormente se valoró cada muestra con $FeSO_4$ 1N acidificado con H_2SO_4 agregando a cada matraz antes de la titulación 1ml de solución de difenilamina ácida (Dif: $H_2SO_4:H_2O$, 1:250:40) como indicador de termino de la titulación.

⁹ Agua tipo 1 = desionizada, tratada con oxidación de UV y pasada por un filtro de 0.2 micras con una resistividad de 18.2 Ohms.

- 3) Para estandarizar el procedimiento se preparó un blanco que lleva el mismo tratamiento pero sin agregar sedimento y a partir de volumen de sulfato ferroso gastado en la titulación se calculó el factor F que se empleó para conocer el contenido de carbono orgánico de las muestras (36).

Los cálculos se realizaron considerando que 1 ml de $K_2Cr_2O_7$ es equivalente a 3 mg de carbono.

$$COT^{10} (\%) = \frac{[10 - (V2 * F)] * 0.3}{g \text{ de sedimento}} ; \quad F = \frac{10}{V1}$$

Donde:

F = factor del sulfato ferroso

V1 = volumen de sulfato ferroso empleado en la titulación del blanco

V2 = volumen de sulfato ferroso empleado en la titulación

- 4) La determinación de carbono orgánico de cada muestra se realizó por duplicado (en el caso de presentar una diferencia igual o mayor a 0.2 ml entre réplicas se repitió la determinación).

Limpieza del material

Siguiendo las especificaciones de la NMX-AA-051-SCFI-2001 todo el material usado para la determinación de metales totales fue exclusivo para el procedimiento y tuvo el mismo tratamiento. Para el lavado del material se remojó durante 1 h en una disolución de ácido nítrico al 10 % y se enjuagó con agua destilada tipo 1¹¹.

¹⁰ COT carbono orgánico total

¹¹ Agua tipo 1 = desionizada, tratada con oxidación de UV y pasada por un filtro de 0.2 micras con una resistividad de 18.2 Ohms.

Digestión ácida total de sedimentos asistida con horno de microondas.

La extracción de metales totales en el sedimento se realizó de acuerdo a Lorin y Rantala (1992). Este método se basa en la descomposición ácida de muestras de sedimento con horno de microondas, se considera un método rápido y multielemental (37). La técnica empleada fue la siguiente:

- 1) Se pesaron con precisión 0.5 g de sedimento fino, menor a 0.5 mm de diámetro, así como de material de referencia y se transfirieron a tubos de teflón “liners” con capacidad de 100 ml para digestión en microondas.
- 2) Se agregaron los tres ácidos concentrados lentamente a cada tubo “liner” en el siguiente orden y especificación de pipeta, con excepción del tubo destinado para el sensor de temperatura (el tubo del sensor es de vidrio y éste es corroído en presencia de ácido fluorhídrico): 1 ml de HCl (grado analítico concentrado, 36-38% de pureza) con pipeta de vidrio de 5ml, 9 ml de HNO₃ (grado analítico concentrado, 69-70% de pureza) vertido con pipeta de vidrio de 10 ml y 3 ml de HF (grado analítico concentrado, 99% de pureza) con pipeta de plástico de 5 ml con excepción del destinado para el sensor.
- 3) Se colocaron los tubos “liners” en las chaquetas y se ajustaron las tapas de rosca o caperuzas a los tubos “liners” correctamente de tal manera que quedaran sellados para evitar escurrimientos dentro del equipo, esto se logró ensanchando las juntas de teflón con un dispositivo especial, una vez verificados los tubos, se colocaron en el rotor de manera organizada.

- 4) Se colocó el rotor con muestras en la cámara del horno y se programaron las temperaturas y condiciones potencia para el proceso de digestión en el horno de microondas SYNTOS 3000 (MRS¹²). El programa de temperaturas se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3. Condiciones de temperaturas y potencia para la digestión ácida de sedimentos en horno de microondas (EPA 3052/16)

Fases	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Tiempo de retención (min)	Ventilación
1	180	0	5	0
2	190	0	20	1
3	0	0	20	3
IR* = 160°C; Potencia 1200 w; Presión 0.5 bar s ⁻¹				
*IR = Máxima temperatura permitida en el sensor externo del rotor EPA 3052/16 = Clave del método empleado en el laboratorio				

- 5) Una vez terminado el proceso se dejaron enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente para evitar quemaduras. Posteriormente se sacó el rotor con los tubos encaquetados y cada vaso se abrió en campana de extracción de gases.
- 6) Los extractos fueron transferidos a tubos de centrifuga graduados y se aforaron a 50 ml con una solución 1 M de H₃BO₃.

¹² Microwave reaction system

Determinación de la concentración total de metales en sedimentos por THGA AAS.

La concentración de metales se determinó mediante lecturas de absorbancia en el espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (THGA AAS¹³) Perkin Elmer Analyst 800.

El control de calidad de la técnica se llevó a cabo con sedimento de referencia (Estuarine Sediment Estándar Reference Mat. 1646a -NIST¹⁴-) siguiendo la técnica analítica anterior y utilizando un blanco en cada corrida.

Equipo y especificaciones

El principio de la espectrometría de absorción atómica se basa en la absorción de luz por átomos a una específica longitud de onda (ver teoría en el anexo). El equipo de THGA AAS utiliza para la atomización un horno de grafito, en el cual el volumen de la muestra se depositó automáticamente con un inyector muy fino. Las temperaturas de calentamiento de las diferentes fases, acondicionamiento, eliminación del disolvente, pirolisis, atomización y calcinación, se programaron en el equipo dependiendo del metal analizado (las condiciones programadas se pueden ver en el anexo: tablas 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22). Para cada metal se colocó una lámpara específica: para las determinaciones de Al, Cu, Cr, Fe, Mn y Ni se emplearon lámparas de lumina HCL¹⁵ y para As, Cd, Pb, Sn y Zn se emplearon lámparas EDL¹⁶ con adaptador electrónico.

¹³ Transversely heated graphite atomizer atomic absorption spectrometry

¹⁴ National Institute of Standards and Technology

¹⁵ Hollow Cathode Lamp

¹⁶ Electrodeless Discharge Lamp

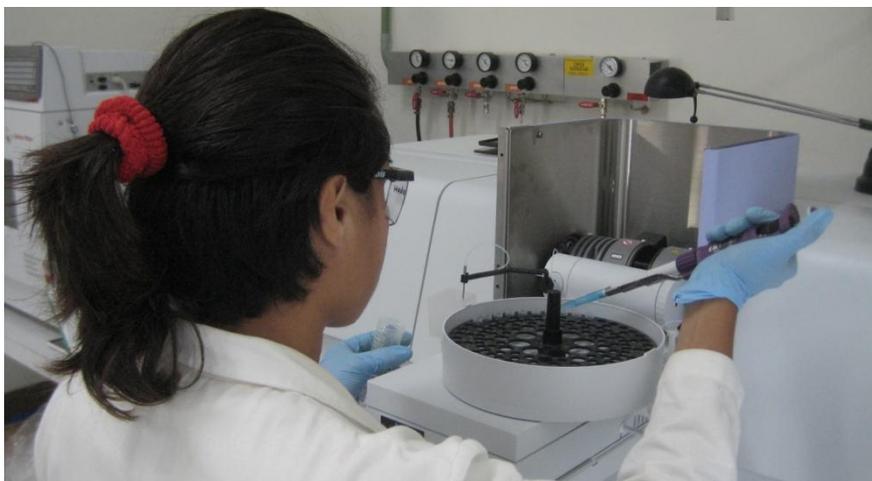


Figura 5. Llenado de cubetas en el auto-muestreador del equipo.



Figura 6. Programación de las temperaturas de calentamiento en el equipo de THGA AAS

Se corrieron las curvas de calibración una vez que la lámpara llegó a la energía deseada y antes de cada corrida (se pueden ver en el anexo figura 22 y 23).

Preparación de las soluciones modificadoras de matriz (MOD-MIZ).

Se prepararon los modificadores de matriz en tubos viales de 10 ml previamente lavados y sumergidos en HNO_3 al 10%, estas soluciones se almacenaron en

refrigeración a 18°C por no más de 2 meses. Todas las soluciones fueron elaboradas con HNO₃ al 0.2% con los siguientes reactivos: Mg(NO₃)₂ stock de marca Perkin Elmer presentación original de 1000 mg L⁻¹ almacenada en refrigeración a 18°C; Pd(NO₃)₂ en 15% HNO₃ stock de marca Perkin Elmer presentación original 10 000 mg L⁻¹ almacenada en refrigeración a 18°C y NH₄H₂PO₄ 10% stock de marca Perkin Elmer almacenada en refrigeración a 18°C.

Tabla 4. Preparación de los modificadores de matriz (MOD-MIZ)

Solución modificadora de matriz	Elementos	Modo de preparación para 5 ml
1) 0.015 mg Mg(NO ₃) ₂	Al, Cr, Fe y Ni	Tomar 1500 µL de Mg(NO ₃) ₂ stock+ 3500 µL de HNO ₃ 0.2%
2) 0.003 mg Mg(NO ₃) ₂ + 0.005 mg Pd(NO ₃) ₂	As, Cu y Sn	Tomar 500 µL de Pd(NO ₃) ₂ stock + 300 µL de Mg(NO ₃) ₂ stock + 4200 µL de HNO ₃ 0.2%
3) 0.003 mg Mg(NO ₃) ₂ + 0.050 mg NH ₄ H ₂ PO ₄	Cd, Mn y Pb	Tomar 500 µL de NH ₄ H ₂ PO ₄ stock + 300 µL de Mg(NO ₃) ₂ stock
4) 0.005 mg Mg(NO ₃) ₂	Zn	Tomar 500 µL de Mg(NO ₃) ₂ stock + 4500 µL de HNO ₃ 0.2%

Lecturas de metales totales por THGA AAS

La siguiente figura muestra el procedimiento que se llevó a cabo para las lecturas en el equipo Perkin Elmer Analyst 800:

PASOS PARA LECTURA EN THGA
(HORNO DE GRAFITO)

- 1) Abrir gases
- 2) Subir el interruptor de corriente (que se encuentra pegado a la pared)
- 3) Colocar lámpara correcta de trabajo (según el metal que se va a leer)
- 4) Prender equipo Perkin Elmer (botón verde)
- 5) Activar extractor de gases (opcional)
- 6) Prender la computadora e iniciar programa (winLab 32 Analyst 800)
- 7) Verificar que aparezcan las 3 palomitas de que se encuentra todo correctamente conectado.
- 8) Asegurarse de que el espejo del tubo de luz se encuentre arriba (es decir sin estorbar el haz de luz)
Nota: En el caso de que se hayan hecho más de 100 lecturas en días anteriores verificar el tubo de grafito y si es necesario cambiarlo. Efectuar limpieza de ventanas.
- 9) Escoger método verificando las condiciones recomendadas para cada elemento.
- 10) Hacer matriz de datos con el orden correcto en la bandeja automática. Salvar los datos y lecturas en "simple info"
- 11) Prender lámpara
 - Hacer clic en "Set up" o "Set midscale"
 - Una vez que la lámpara está caliente y de energía está correcto según el elemento se verifica en la gráfica continua que se mantenga constante y en una línea recta con el menor ruido posible de preferencia lo más cercano a cero menor a 0.1.
- 12) Alinear el horno:
 - ↻ Hacer clic en "Fournace control"
 - ↻ Hacer clic en "Aling Fornace"
 - ↻ Hacer clic en "Next"
 - ↻ Hacer clic en "Adjust" (esperar hasta que el equipo automáticamente encuentre la mejor alineación).
 - ↻ Hacer clic en "Finish" (verificar que la línea se encuentre lo más posible sin ruido y constante en la gráfica continua.

Figura 7. Pasos para el empleo del equipo espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (THGA AAS).

13) Para alinear el inyector de muestra "Tip":

- ↪ Alinear manualmente con las perillas el inyector de muestras automático ("Tip autosampler")

- ↪ Hacer clic en "Align Tip wizard"

- ↪ Hacer clic en "Finish"

- ↪ Verificar el que el inyector de muestras este correctamente en la posición

- ↪ Hacer clic en "Next" (se corrobora visualmente en el espejo donde quedó)

- ↪ Hacer clic en "Finish" (**¡Recordar que el espejo este arriba!**)

- Repetir la acción hasta que quede correctamente, de la misma manera se verifica la profundidad de la toma de muestra en la cubetita. ("Set the depth autosampler")

14) Para acondicionar el tubo de grafito se coloca en "Condition tube". (Se inicia el recirculador automáticamente, en caso de que no lo haga, se apaga el equipo inmediatamente, ya que puede ser peligroso).

15) Preparar las muestras y colocar las cubetas de la siguiente manera:

1. BCO (agua acidificada: HNO_3 0.2%)
2. Modificador de Matriz
3. Estándar o Check
4. Primera muestra
5. Segunda muestra.....etc.

16) Analizando las muestras:

- En la ventana de Auto

- ↪ Hacer clic en "Analyze"(pestaña abajo)

- ↪ Hacer clic en "Calibrate"

- ↪ Abrir ventana de resultados (verificar que el estándar del metal en estudio de la señal correcta según especificaciones para cada metal).

- ↪ Posteriormente hacer clic en "Analyze samples" (Verificar que las lecturas estén dentro de la curva de calibración).

Figura 8. Continuación con los pasos para el empleo del equipo espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (THGA AAS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros fisicoquímicos

Las variaciones espacio-temporales de los parámetros fisicoquímicos determinados en el sitio se observan en la figura 9. Al realizar análisis de varianza la mayoría de los parámetros presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las estaciones hidrológicas a excepción del pH, el cual se mantiene entre 7.8 (dato menor) y 8.4 (dato mayor), ambos datos medidos en el muestreo de agosto correspondiente a lluvias, el valor promedio de pH fue de 8.12. En un estudio anual anterior (25), se reportan valores de pH entre 8.22 y 8.98 con un promedio total de 8.49. Lo que podría indicarnos un pequeño cambio hacia acidez en el sistema desde 1990 hasta la fecha. Sin embargo, en general la Laguna de Celestún presenta un pH de carácter básico, lo que implica que hay una menor tendencia de los metales a permanecer en solución ya que tienden a precipitar y con ello depositarse en el sedimento reciente. Se sabe que a valores de pH entre 7 y 9 la especie iónica predominante en el agua es el ión bicarbonato (HCO_3^-) por lo que mantiene a la laguna en equilibrio aparente, es decir que el sistema se encuentra amortiguado, ya que el ion bicarbonato funciona en los dos sentidos, tanto como aceptor de protones (H^+) para formar ácido carbónico (H_2CO_3) y como aceptor de un par electrónico para formar agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). De esta manera el HCO_3^- amortigua los cambios de pH en el sistema. Es importante señalar que todos los muestreos se llevaron a cabo entre 10 am y 2 pm, lo que nos da una regularidad de los datos. Se sabe que en la mañana se pueden presentar los valores más bajos de pH, debido a la fuerte actividad fotosintética de la biota y por la noche el medio tiende a estar más alcalino.

El gradiente de salinidad disminuyó notablemente para las tres épocas del año de la zona externa de la laguna con una fuerte influencia marina, hacia la zona interna donde existen aportes de agua dulce proveniente del manto acuífero, esto

es consistente con estudios anteriores (26) (38). Se puede observar que para las épocas de lluvias se presentan los valores mas bajos de salinidad 3.9 ppt y 2.5 ppt en los sitios de muestreo 2 y 5 respectivamente, lo que era de esperarse debido a la dilución por agua dulce pluvial.

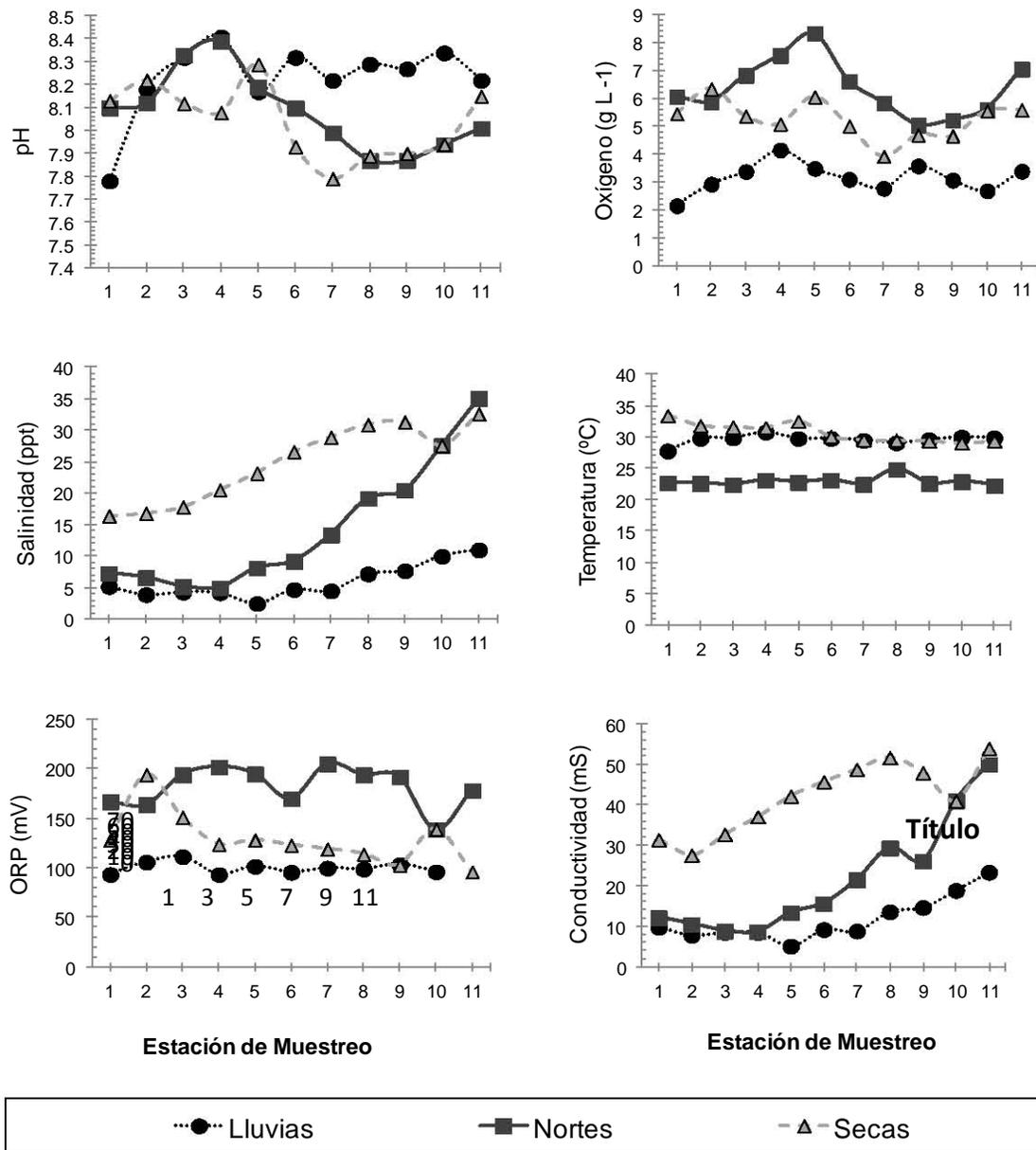


Figura 9. Variación espacio-temporal de los parámetros fisicoquímicos tomados in situ.

En épocas de secas se tienen los mayores niveles de salinidad, como se esperaba dado a la evaporación y con ello podría aumentar la competencia de metales traza con el Na y el Ca por los espacios interlaminares de las arcillas.

La conductividad es un parámetro que está fuertemente ligado a la a la cantidad de iones presentes (salinidad) y a la temperatura, en este caso tiene más fuerza la cantidad de iones presentes en el sistema, como se puede observar en la figura 9 el comportamiento de las variaciones de la conductividad y la salinidad son similares, mientras que la temperatura no se ve que este influyendo de alguna manera.

En las variaciones espacio-temporales de potencial de óxido-reducción (ORP) y oxígeno disuelto presentaron las mismas tendencias en el ciclo anual, en lluvias se tuvieron los valores más bajos, lo que podría suponer una ligera depositación de los metales hacia el sedimento, mientras que en nortes se presentaron los valores mas elevados, lo cual es característico de aguas bien oxigenadas (39).

Las temperaturas presentaron diferencias significativas entre las épocas del año, no así en cuanto a la variación de las estaciones de muestreo, lo que indica un equilibrio térmico a lo largo de la laguna, esto puede estar indicando la mezcla de agua proveniente del mar desde la boca de la laguna con el agua proveniente del manto freático de la zona interna, a pesar de tener una extensión considerablemente amplia.

Variación espacio-temporal de %MO

Para el porcentaje de materia orgánica (%MO), al llevar a cabo un análisis de varianza se encontró que existe diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las estaciones de muestreo y las estaciones hidrológicas. Estas diferencias se deben a sitios específicos en épocas hidrológicas distintas. En la estación 1, el contenido de %MO observado es de $5.17 \pm 0.016\%$, siendo el valor más alto obtenido en el ciclo anual, este valor se midió en la época de lluvias (tabla 5).

Tabla 5. %MO en las diferentes estaciones hidrológicas del ciclo anual 2010-2011

Estación	(%) MO Lluvias	(%) MO Nortes	(%) MO Secas
1	5.17 ± 0.016	3.81 ± 0.002	3.06 ± 0.096
2	3.51 ± 0.002	2.62 ± 0.003	2.04 ± 0.063
3	1.85 ± 0.035	3.26 ± 0.057	1.68 ± 0.065
4	1.78 ± 0.041	3.17 ± 0.061	1.78 ± 0.035
5	1.56 ± 0.044	2.83 ± 0.061	1.45 ± 0.001
6	2.14 ± 0.002	3.72 ± 0.000	2.31 ± 0.069
7	1.93 ± 0.052	3.43 ± 0.060	1.65 ± 0.483
8	2.59 ± 0.009	2.92 ± 0.065	2.13 ± 0.578
9	2.56 ± 0.019	2.65 ± 0.018	2.70 ± 0.034
10	3.58 ± 0.002	2.16 ± 0.060	1.09 ± 0.103
11	1.28 ± 0.036	1.30 ± 0.035	1.32 ± 0.014

Un sistema se considera rico en materia orgánica si su contenido rebasa el 5%, en este caso puede deberse a que se trata de la zona interna de la laguna donde el flujo del agua es muy bajo y permite que todo el material de desecho del mangle caiga y sea depositado en la misma zona, además es un sitio con aporte de salidas de agua subterránea (ojos de agua), los cuales se han comprobado (26) pueden aportar a los sistemas costeros material orgánico e inorgánico. Como se puede ver en la figura 10, la temporada del año que presentó las mayores

cantidades promedio de materia orgánica fue Nortes a excepción del punto 1 en lluvias, probablemente asociado a que para esta época se llevó a cabo el lavado a las zonas aledañas a la laguna e inicia la sedimentación.

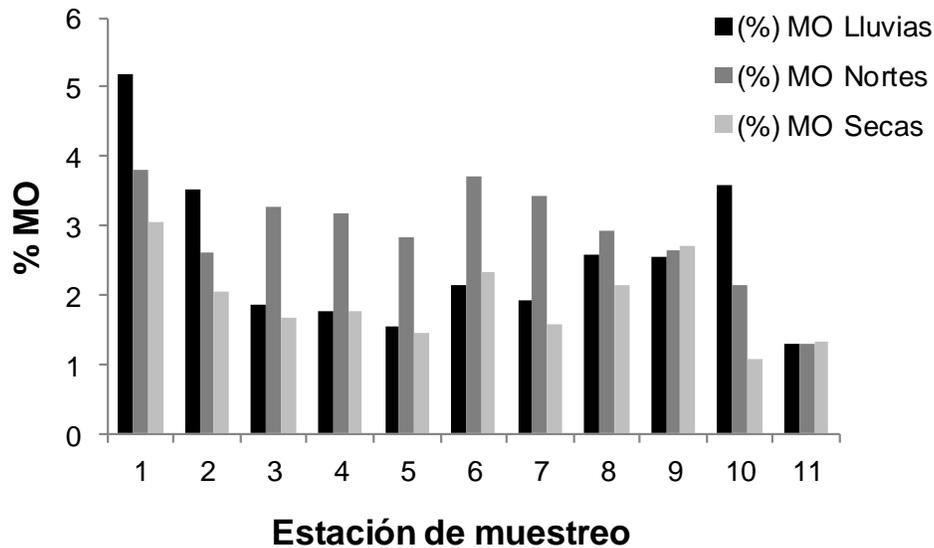


Figura 10. Variación espacio-temporal del porcentaje de materia orgánica (%MO) en sedimentos superficiales menores a 0.5 mm de diámetro.

Análisis granulométrico

El análisis granulométrico del área lagunar indica que las arenas fueron el tipo de sedimento que dominó en las tres épocas del año. Seguidas por los sedimentos finos, en los que se toman en cuenta tanto arcillas como limos. Las fracciones de menor peso, pero nada despreciables dado las características marinas de la zona denominadas para el presente trabajo son “caracoles” y por último “conchas y otros materiales”. En la siguiente tabla se pueden ver los promedios que se obtuvieron (tabla 6). El análisis de varianza arrojó que existe diferencia significativa ($p < 0.05$) entre las tres temporadas del año a excepción de las fracciones de conchas y caracoles.

Tabla 6. Promedios de las fracciones granulométricas.

	%Sedimentos finos (Limos y arcillas)	%Arenas	%Caracoles	%Conchas y otros materiales
Agosto (Lluvias)	25.56	58.49	10.17	5.79
Noviembre (Nortes)	27.52	59.85	6.78	5.85
Marzo (Secas)	35.27	51.47	9.29	3.97
Promedios	29.44	56.60	8.74	5.20

Debido a que los contaminantes se asocian a los sedimentos finos (SF), se toma con mayor detenimiento el estudio para esta fracción. En la tabla 7 se muestran los porcentajes obtenidos de sedimentos finos en las tres épocas del año.

Tabla 7. Porcentaje de sedimentos finos en las diferentes estaciones hidrológicas del ciclo anual 2010-2011.

Estación	% SF Lluvias	% SF Nortes	% SF Secas
1	24.25	21.86	21.63
2	23.39	30.37	59.23
3	39.42	24.11	47.92
4	36.86	26.50	41.23
5	27.83	28.86	30.85
6	36.63	30.79	45.35
7	32.27	38.90	30.70
8	18.39	31.10	41.18
9	17.83	32.10	30.59
10	5.65	13.15	48.11
11	20.61	24.97	30.20

Variación espacio-temporal de %SF

La variación espacio-temporal de sedimentos finos (SF) presentó una diferencia significativa ($p < 0.05$), entre las estaciones climáticas, presentando la mayor diferencia para la época de secas (figura 11). Como se sabe en la zona de estudio el clima tiene una fuerte influencia sobre el estadio de la laguna y sus alrededores. Es en la época de secas donde los vientos provenientes del sureste de baja intensidad ($0-15 \text{ Km h}^{-1}$) y el escaso oleaje de baja energía del mar hacen que exista una aparente calma en las corrientes de la laguna, además debido a la alta tasa de evapotranspiración, los sedimentos finos que normalmente pudieran estar en suspensión en el agua se ven depositados en el fondo somero de la laguna. A diferencia de la época de lluvias y nortes donde las intensas precipitaciones en los meses de agosto a octubre por un lado y los fuertes vientos que van desde 50 a 80 Km h^{-1} en época de nortes, provocan un mayor movimiento de la columna de agua con ello la agitación de la hondura de la laguna, de esta manera se contrarresta en gran medida el depósito de sedimentos en el fondo.

Los sedimentos finos son los que determinan la hidrodinámica del sistema debido a que por la presión eólica o hidráulica remueve los sedimentos del fondo de la laguna y con ello se puede ver la hidrodinámica.

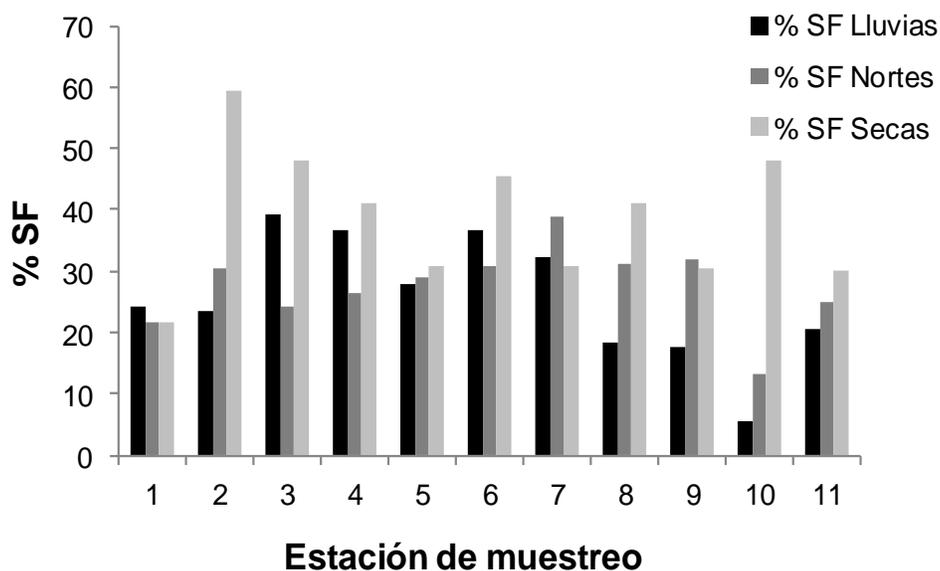


Figura 11. Variación espacio-temporal del porcentaje de sedimentos finos (%SF) menores a 0.063 mm de diámetro.

Validación de las determinaciones de metales por THGA AAS

Para validar los resultados del análisis en la tabla 8 se muestran los valores certificados, los valores que se obtuvieron para el material de referencia, así como los porcentajes de recuperación y error. Como se puede observar para Pb, Ni, Cd, Cu, Fe las determinaciones se encuentran dentro del intervalo certificado.

En el caso de Al, Zn, Mn y Cr aunque no entran en dicho intervalo, los valores son cercanos al del material de referencia y presentan errores del 8% para Al y Zn, mientras que para Mn y Cr de un 12%, además si se toma en cuenta que para dichos metales generalmente se cuantifican por espectrofotometría de absorción atómica de aspiración directa en flama (FAAS) los porcentajes de recuperación

que se obtuvieron son bastante elevados, se puede ver en la siguiente tabla que ninguno fue menor de 85%.

Por otro lado aunque la cantidad de As en el material de referencia presentó un error del 16% por arriba del esperado, se puede decir que es confiable debido a que es frecuente encontrar errores de hasta un 20% para As.

En estudios anteriores se ha visto que el As presenta interferencias y menciona Litter (2009) que sería más nítida y con menos interferencias la lectura con FAAS acoplado con generación de hidruros. Sin embargo todos los elementos mencionados con excepción del Sn presentaron un error menor al 20% por lo que se consideran confiables (40). Por último para el elemento Sn se obtiene casi tres veces más de lo esperado, sin embargo este elemento no está certificado, por lo que no se tiene un intervalo de confianza, por cual se rechaza su medición.

Tabla 8. Valores certificados y porcentaje de recuperación de material de referencia (Estuarine Sediment NIST 1646^a).

Elemento	MR Certificado (41)	MR Obtenido	Recuperación (%)	Error (%)
Al (%)	2.30±0.02	2.11±0.04	91.84	8.16
As (µg g ⁻¹)	6.23±0.21	7.25±0.20	116.42	16.42
Cd (µg g ⁻¹)	0.15±0.01	0.15±0.03	98.28	1.72
Cr (µg g ⁻¹)	40.90±1.9	35.63±0.21	87.12	12.88
Cu (µg g ⁻¹)	10.01±0.34	10.33±2.45	103.19	3.19
Fe (%)	2.01±0.04	1.98±0.03	98.72	1.28
Mn (µg g ⁻¹)	234.50±2.8	263.96±2.44	112.56	12.56
Ni (µg g ⁻¹)	23*	20.94±1.42	91.06	8.94
Pb (µg g ⁻¹)	11.7±1.2	10.64±0.55	90.90	9.10
Sn (µg g ⁻¹)	n.c.*	2.94±1.89	294.31	194.31
Zn (µg g ⁻¹)	48.9±1.6	44.57±2.06	91.15	8.85

n.c.* = No certificado
MR = Material de referencia

En la tabla 9 se muestran las condiciones de trabajo utilizadas para las cuantificaciones en el equipo de absorción atómica Perkin Elmer Aanalyst 800. Se pueden visualizar las concentraciones del estándar de cada metal (“check”), así como las absorbancias esperadas a estas concentraciones de acuerdo a recomendaciones del equipo (“check” esperado), conforme a esto se comparan las absorbancias obtenidas durante el análisis (abs del “check” observadas), así como los coeficientes de correlación obtenidos en las curvas de calibrado (ver en anexo: figuras 26 y 27). Los coeficientes de correlación se consideran altos, por lo que son apropiados para el análisis.

Tabla 9. Absorbancias (nm) esperadas y observadas con su coeficiente de variación en las curvas de calibrado.

Metal	Color de luz	Longitud de onda (nm)	Conc. "Check" ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Abs del "Check" Esperado (nm)	Abs del "Check" Observado (nm)	Coeficiente de correlación
Al	Rojo	394.4	30	0.09	0.067	0.9889
As	Azul violeta	193.7	50	0.11	0.1345	0.9987
Cd	Azul claro	228.8	2	0.13	0.1187	0.9901
Cr	Rosa brillante	357.9	10	0.16	0.1485	0.9983
Cu	Rojo naranja	324.8	25	0.15	0.1068	0.9937
Fe	Rojo	248.3	20	0.15	0.1480	0.9953
Mn	Rojo rosa	279.5	10	0.14	0.1414	0.9955
Ni	Lila	232	50	0.22	0.1877	0.9901
Pb	Azul	283.3	50	0.15	0.1522	0.9995
Sn	Rojo	286.3	100	0.1	0.0992	0.9955
Zn	Azul	213.9	2	0.18	0.201	0.9912

Criterio ecológico para determinar la toxicidad de la laguna

Para determinar la toxicidad potencial que pudieran presentar los metales en la Laguna de Celestún debido a su concentración o variación espacio-temporal, se procedió a comparar las concentraciones encontradas con los límites máximos permisibles (LMP) señalados en normas internacionales. Debido a que en México no existe una ley o norma que regule específicamente dichos límites de contaminantes en sedimentos estuarinos o costeros, se utilizaron los valores

comunes o límites máximos permisibles reportados en bases de datos de Estados Unidos para matrices similares como lo son suelos de humedales naturales, sedimentos en manantiales y en los casos que no se tienen estos valores se tomaron los reportados para sedimentos marinos, dichos valores se observan en la tabla 10.

Tabla 10. Valores de LMP según normas oficiales y no oficiales para metales en sedimentos.

METAL	Niveles comunes suelos de humedales naturales (1)	Sedimento en manantiales (2)	Sedimento marino (3)	Sedimento marino (4)
Al (mg g ⁻¹)	2.6	250	---	
As (µg g ⁻¹)	1.1	10.8	7.4	7.24
Cd (µg g ⁻¹)	0.1-0.3	0.58	0.38	0.68
Cr (µg g ⁻¹)	7-13	36.3	49	52.3
Cu (µg g ⁻¹)	10-25	28	32	18.7
Fe (mg g ⁻¹)	9.9-18	188.4	---	---
Pb (µg g ⁻¹)	4-17	37	30	30.24
Mn (µg g ⁻¹)	400	630	---	---
Ni (µg g ⁻¹)	9.9	19.5	15	15.9
Sn (µg g ⁻¹)	5	---	---	0.05
Zn (µg g ⁻¹)	7-38	98.0	94	124

(1) NOAA Report 99-1
(2) EPA 905-R96-008
(3) ET&C 2002 21(9)1993
(4) ECOTOX 1996 5(4):253-278

En especial se tomaron en cuenta como criterios ecológicos para el fin de este trabajo tres bases de datos internacionales, la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (por sus siglas en inglés NOAA¹⁷), la Agencia de Protección al Medio

¹⁷ National Ocean and Atmospheric Administration

Ambiente de Estados Unidos (por sus siglas en inglés EPA¹⁸) y los de ECOTOX, las cuales aunque establecen los LMP de contaminantes en sedimentos de diferentes ambientes, se pueden tomar en cuenta debido a que son en su mayoría límites establecidos estadísticamente de datos tomados durante varios años en las regiones aledañas a Estados Unidos. Los otros valores que se tomaron en cuenta fueron los recomendados por el departamento de de Toxicología y Química Ambiental (por sus siglas en inglés ET&C¹⁹) que son valores que se sugieren peligrosos para el equilibrio ecológico en sedimentos marinos. Dichos valores se pueden observar en las figuras (14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 y 24) donde se muestran dos líneas como límites, de tal manera que las concentraciones superiores a estas sean fácilmente observables. Para los límites marcados se tomaron los dos valores más pequeños de los datos reportados.

Variaciones espacio temporales de metales

Las variaciones en las concentraciones cuantificadas de metales totales para los diferentes sitios de muestreo en las épocas hidrológicas predominantes en la zona se pueden observar a continuación (Figuras 12 y 13). Es importante mencionar que las concentraciones encontradas para Al, As, Cu, Ni, y Zn no presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) en cuanto a la variación temporal (variación de tipo extrínseca) pero sí presentaron diferencia en cuanto a las variación intrínseca del sistema, es decir a lo largo de la laguna, con excepción del As el cual se mantuvo con valores similares en las tres épocas del año. Mientras que para las concentraciones de Cd, Cr, Fe, Mn, Pb y Sn existen diferencias significativas de los dos tipos, a excepción del Pb, el cual en nortes y secas no presentó diferencia de tipo intrínseca.

¹⁸ Environmental Protection Agency

¹⁹ Environmental Toxicology & Chemistry

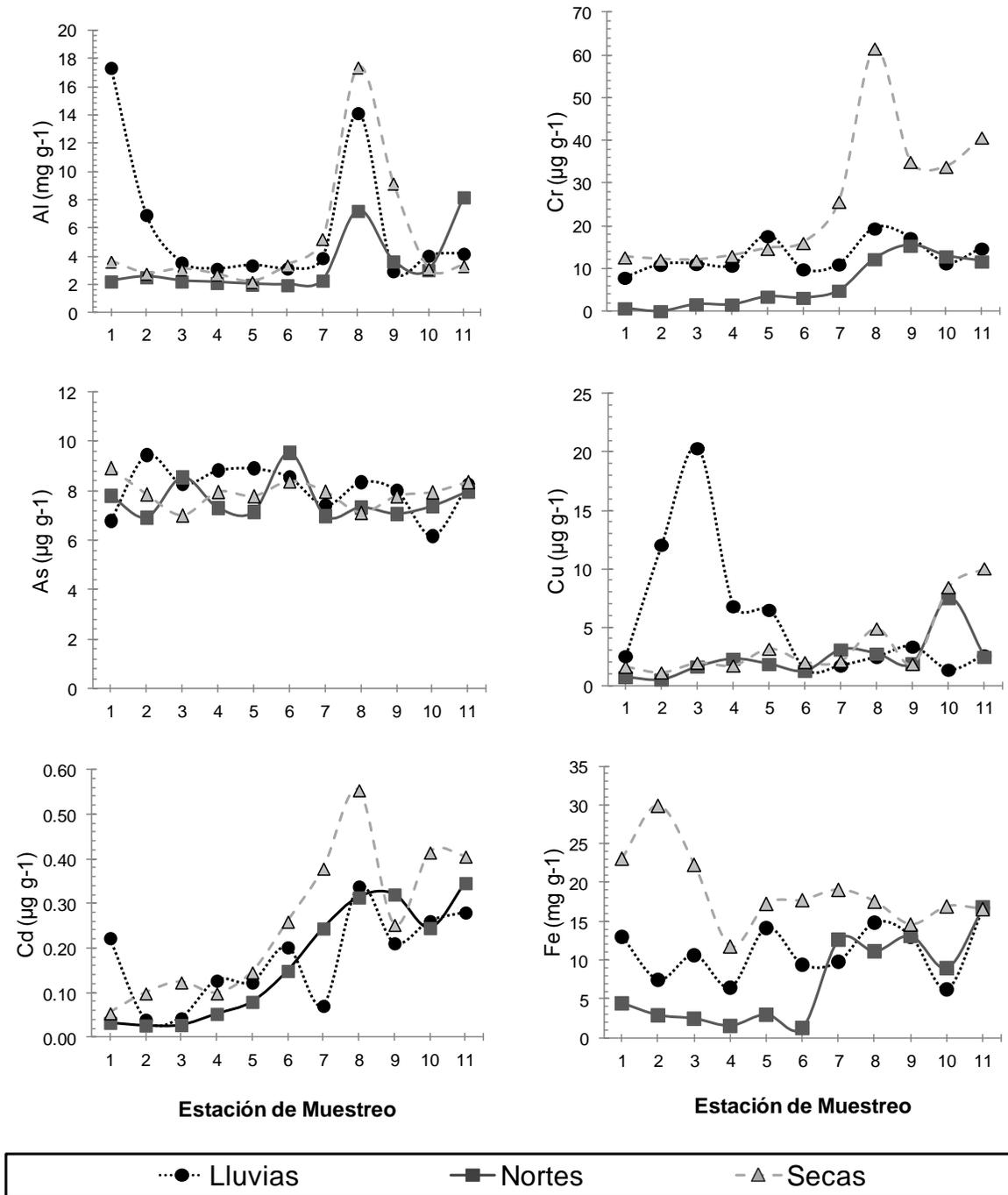


Figura 12. Variaciones espacio temporales de Al, As, Cd, Cr, Cu y Fe totales en sedimentos recientes de la Laguna de Celestún (2010-2011).

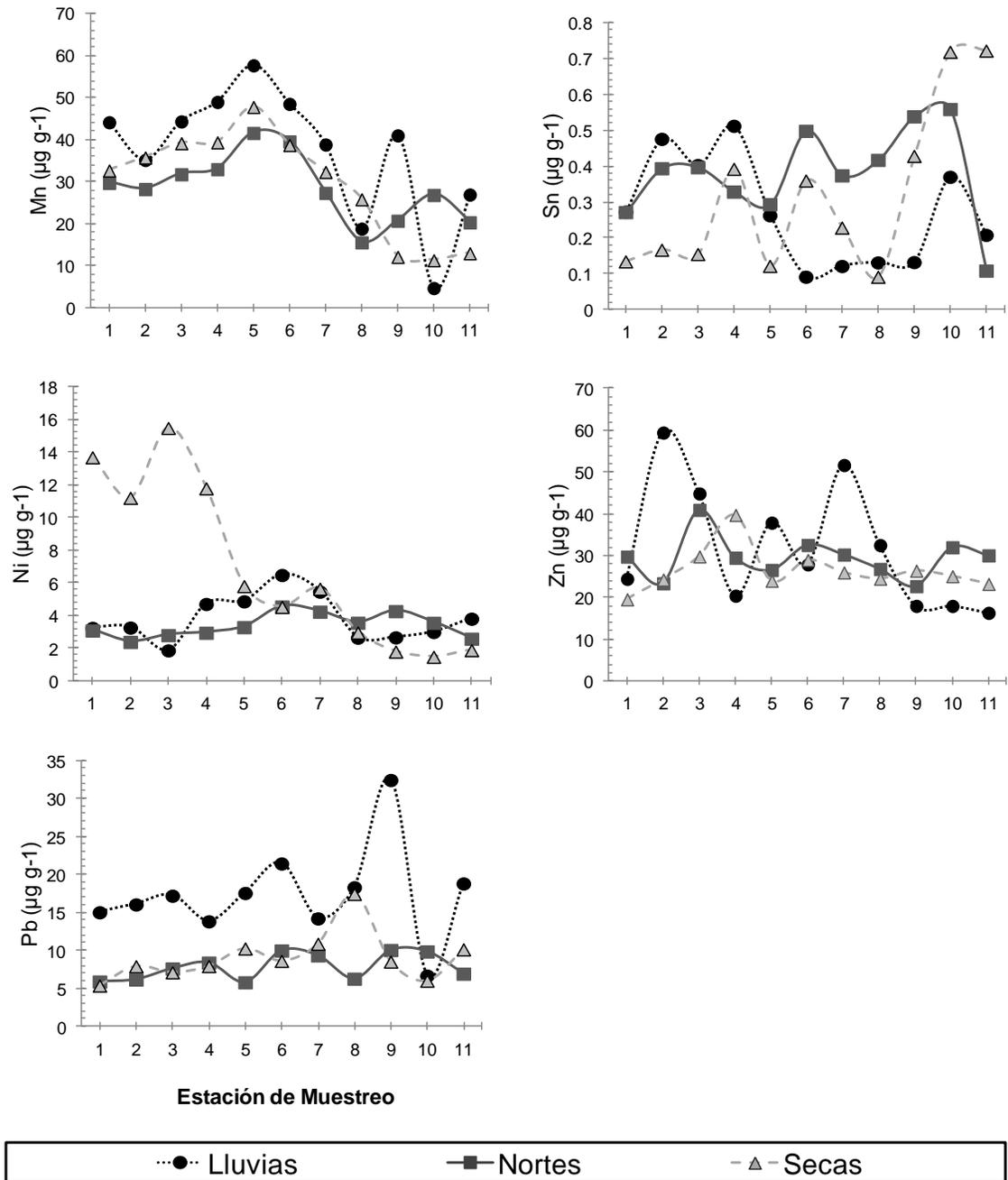


Figura 13. Variaciones espacio-temporales de Mn, Ni, Pb, Sn y Zn en sedimentos recientes de la Laguna de Celestún (2010-2011).

En las tablas 11 y 12 se presentan los valores promedio de la concentración total de los metales analizados en las tres épocas del año, los valores mínimos y máximos obtenidos, y también se muestran las desviaciones estándar generadas.

Tabla 11. Concentraciones promedio de As, Cd, Cr y Cu expresadas en unidades de $\mu\text{g g}^{-1}$ /peso seco; Fe y Al en unidades de mg g^{-1} /peso seco en los sedimentos de la Laguna de Celestún.

n = 11	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe
Lluvias 2010						
C.T Prom.	6.08	6.47	0.18	12.92	5.55	11.08
V. Min-Max	(2.98-17.37)	(4.94-7.56)	(0.04-0.34)	(7.92-19.46)	(1.36-20.34)	(6.26-16.76)
Desv. Est.±	4.96	0.77	0.10	3.73	5.88	3.54
Nortes 2010						
C.T Prom.	3.42	6.11	0.17	6.19	2.37	7.13
V. Min-Max	(1.99-8.21)	(5.53-7.63)	(0.03-0.35)	(0.09-15.42)	(0.53-7.50)	(1.28-16.82)
Desv. Est.±	2.19	0.64	0.13	5.69	1.88	5.57
Secas 2011						
C.T Prom.	5.11	6.33	0.25	25.25	3.54	18.80
V. Min-Max	(2.21-17.40)	(5.60-7.14)	(0.06-0.56)	(11.98-61.64)	(1.13-10.04)	(11.78-29.90)
Desv. Est.±	4.51	0.43	0.16	16.09	3.01	4.84

V=valor; Min=mínimo; Max=máximo; C.T. Prom.=Concentración total promedio y Desv. Est.± =Desviación estándar

Durante el ciclo anual analizado (2010-2011), se notó que en la temporada de lluvias (noviembre, 2010) se incrementa la concentración de Al, As, Cu, Mn, Pb y Zn con respecto a los demás metales, esto era de esperarse, debido al transporte por arrastre de los metales con las aguas pluviales o bien provenientes del manto acuífero, mientras que para Cd, Cr, Fe, y Ni presentaron el incremento en secas (marzo 2011) y Sn presentó su mayor nivel promedio en nortes (noviembre 2010). En época de lluvias es de esperarse que generalmente aumenten las concentraciones de metales en estuarios y lagunas costeras debido a transporte por arrastre de los metales con las aguas pluviales o bien provenientes del manto acuífero (26). Se observó que la presencia de Cd, Cr, Fe y Ni en la temporada de

secas presentó las mayores concentraciones, probablemente debido a la evotranspiración elevada que tiene la laguna en estos meses.

Tabla 12. Concentraciones promedio de Mn, Ni, Pb, Sn y Zn expresadas en unidades de $\mu\text{g g}^{-1}$ /peso seco en sedimentos de la Laguna de Celestún.

n = 11	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Lluvias 2010					
C.T Prom.	37.32	3.85	17.47	0.27	31.95
V. Min-Max	(4.84-57.80)	(1.90-6.51)	(6.7-32.5)	(0.09-0.51)	(16.33-59.43)
Desv. Est.±	15.18	1.39	6.3	0.15	14.78
Nortes 2010					
C.T Prom.	28.74	3.42	7.9	0.38	29.51
V. Min-Max	(15.70-41.72)	(2.42-4.58)	(5.9-10.1)	(0.11-.56)	(22.72-40.95)
Desv. Est.±	7.90	0.72	1.7	0.13	4.97
Secas 2011					
C.T Prom.	29.95	6.96	9.2	0.32	26.51
V. Min-Max	(11.46-47.91)	(1.51-15.50)	(5.4-17.5)	(0.09-0.72)	(19.56-39.73)
Desv. Est.±	12.59	5.16	3.3	0.23	5.18

V=valor; Min=mínimo; Max=máximo; C.T. Prom.=Concentración total promedio y Desv. Est.± =Desviación estándar

El Fe, Al, Mn y Zn fueron los elementos con niveles promedio totales mayores en los muestreos realizados, los cuales fueron 12.4 y 4.9 mg g^{-1} , para el caso de Fe y Al respectivamente, los valores como se puede ver son reportados en [mg g^{-1}] como normalmente se hace, a diferencia del resto de los metales, dado a la abundancia del Al y Fe en la corteza terrestre. Para Mn y Zn fueron 32.0 y 29.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. El Mn y Zn, también son muy abundantes sin embargo no en tales proporciones, por lo que estos valores se reportan como trazas en [$\mu\text{g g}^{-1}$]. En cuanto a las concentraciones promedio, en orden decreciente, siguen los elementos Cr, Pb, As, Ni y Cu con promedios de 14.8, 11.52, 7.8, 4.7 y 3.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. Los niveles de Cr parecieran muy elevados dado la toxicidad que lo caracteriza, atribuible a la forma iónica Cr^{6+} , sin embargo este elemento se encuentra altamente distribuido en la naturaleza, por lo que sería necesario hacer

un estudio de especiación. Cada metal tiene sus particularidades y con ello el comportamiento generado en los ecosistemas, debido a esto, a continuación explicaremos con mayor detenimiento sus consecuencias ambientales, así como los límites establecidos en los que se consideran tóxicos para el medio ambiente.

ALUMINIO (Al)

El Al es un indicador ideal para identificar la deposición atmosférica por varias razones. Es un componente importante de los materiales continentales como silicato de aluminio y generalmente presenta valores del 8% (42). Debido a que es un elemento químicamente conservativo, el Al suele emplearse para corregir el efecto de la dilución que tienen las arenas sobre las concentraciones de metales traza, mediante su normalización con respecto al porcentaje de sedimentos finos (<63 μm) o normalización de las concentraciones de metales traza con respecto a la concentración de otros elementos que, además de reflejar el contenido, no interactúan en procesos biogeoquímicos marinos y costeros (43).

En regiones donde se tiene liberación de agua proveniente del manto freático y/o el ambiente fluvial es intenso, el Al es capturado en las zonas costeras en manglares y estuarios, limitando las cantidades de deposición en la corteza de la superficie oceánica (14).

En cuanto a las mediciones de Al en el equipo de absorción atómica, el equipo Perkin Elmer trae integradas condiciones de longitud, temperaturas y tiempos recomendados para su lectura. Al momento de la lectura las mediciones presentaron varias interferencias y la señal no era clara, por lo que se procedió a cambiar las condiciones hasta que la señal fuera nítida. De esta manera se pudieron obtener finalmente las concentraciones en las diferentes épocas del año.

La zona de estudio probablemente se encuentre influenciada por la deposición atmosférica y por salientes de agua dulce del manto freático con partículas del

continente, siendo facilitada la transportación por el flujo atmosférico. Dado que la península de Yucatán se caracteriza por ser cárstica, no presenta corrientes superficiales perennes y carece de elevaciones importantes, por lo que presenta poca escorrentía y el transporte hacia la laguna de los sedimentos o los materiales presentes en el suelo no están siendo de forma significativa con excepción de los sitios 1 (muy probablemente asociado al ojo de agua) y 8, que por su morfología es un sitio de depósito y pudiera estar captando las descargas del drenaje del pueblo de Celestún.

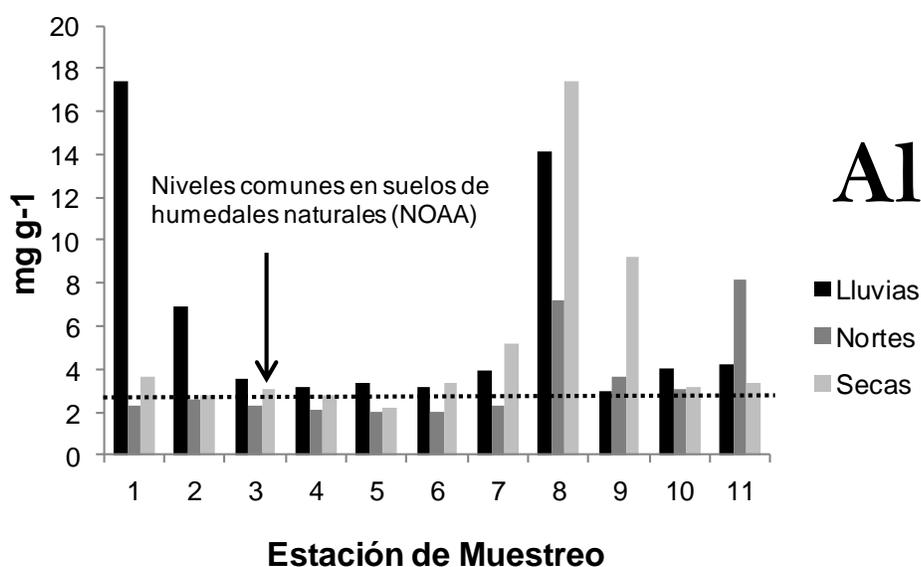


Figura 14. Concentraciones de Al obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

Respecto Al en sedimentos recientes, en general, presentó valores muy cercanos a los obtenidos comúnmente en suelos de humedales naturales, que de acuerdo la NOAA (1999) en donde se considera que no son de peligro ambiental, con excepción de las estaciones 1 y 8, las cuales presentan concentraciones muy por arriba de estos niveles comúnmente obtenidos. Sin embargo el Al no se considera tóxico, ya que los organismos no lo metabolizan. Además si se hace una comparación con los sedimentos costeros según Chester (1990) los cuales contienen 84 mg g⁻¹ todos se encuentran por debajo incluso los puntos 1 y 8.

Es necesario tener en cuenta que este metal normalmente se halla en concentraciones muy bajas en el agua de mar, por lo que los aportes naturales del subsuelo probablemente mantienen una concentración mayor a la del agua de mar (14). Estas comparaciones sugieren que el Al en los sedimentos del área de estudio es de origen detrítico ya que no presentan diferencias con el medio con excepción de las estaciones 1, 2, 8, 9 y probablemente 11 en la época de nortes.

ARSÉNICO (As)

El As y sus compuestos son ampliamente distribuidos en la naturaleza, y existen principalmente en dos estados de oxidación: arsenito (+III) y arseniato (+V). Los compuestos orgánicos e inorgánicos son usados en la fabricación de los plaguicidas, como fungicida, insecticida y herbicida. Sus compuestos son emitidos a la atmósfera a través de fuentes naturales e industriales.

Casi todo el As presente en los alimentos marinos se encuentra en su forma orgánica, así, el As, es considerado mucho menos tóxico que en su estado inorgánico. El arsénico inorgánico puede provocar efectos agudos, subcutáneos y crónicos. La base sobre tolerancia máxima provisional semanal en un adulto recomendada por la WHO/FAO es de 15 $\mu\text{g}/\text{Kg}/\text{semana}$ para una exposición crónica.

El As es uno de los metales que no presenta una variación espacial o temporal significativa, sin embargo, las concentraciones encontradas en la mayoría de las estaciones en las diferentes temporadas, están por encima de los límites ecológicos establecidos. El promedio total de las concentraciones de As es de 7.9 $\mu\text{g g}^{-1}$, el cual es siete veces mayor que el límite máximo recomendado por la NOAA de 1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$, mientras que para el establecido por la ECOTOX (7.24 $\mu\text{g g}^{-1}$) el promedio de As supera en un 8.8%. Se puede descartar que en la zona exista una fuente puntual de As, ya que en el punto cercano a la fuente, esperaríamos un

incremento significativo de As y esto no se observa. Lo que se encuentra es una distribución a lo largo de toda la laguna indicando una fuente difusa, la cual podría constituir el sistema de ojos de agua a lo largo de la zona. Cabe mencionar que el As carece de funciones biológicas conocida por lo que es probable que las concentraciones observadas se deban a la ausencia de procesos de degradación/transporte medidos biológicamente.

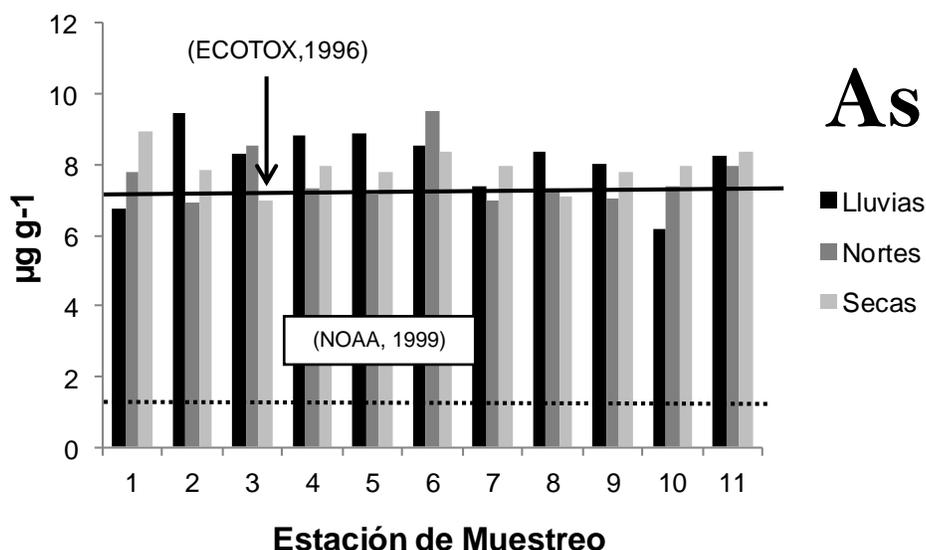


Figura 15. Concentraciones de As obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

Con base en lo anterior, se tiene que las concentraciones de As encontradas están por encima del límite ecológico lo que indica un potencial tóxico elevado, además la poca variabilidad espacio-temporal indican una fuente difusa, problemas analíticos o bien el no uso biológico del As en el sistema. En caso de no existir problemas analíticos, es probable que el As presente en Celestún sea alóctono al sistema y sea transportado desde los diversos sitios de producción o liberación a través del sistema de fracturas y conductos del acuífero de Yucatán hasta la zona costera y una vez que alcanza la laguna se deposite en los sedimentos sin uso o transporte posterior.

CADMIO (Cd)

El Cd deriva sus características toxicológicas de su semejanza química con el Zn un micro nutriente esencial para las plantas, los animales y los seres humanos. Generalmente se asocia al Cd con enfermedades obstructoras de pulmón, sin embargo se tiene conocimiento que lesiona principalmente los mecanismos de regulación de los iones, más que afectar las funciones respiratorias en seres humanos y animales. No obstante el Cd puede ser eliminado de los tejidos pero muy lentamente, en el ser humano, tiene un tiempo de vida media estimado de 10-30 años (16). Por lo que se considera dentro de los elementos traza de los más peligrosos e importantes en su estudio.

Los valores de Cd determinados en el presente trabajo mostraron en las tres épocas del año una concentración elevada en los puntos de muestreo 7, 8, 9, 10 y 11, superando el intervalo definido por la NOAA para suelos en humedales. Se puede observar en la figura 16 que en la época de secas se obtuvieron los valores más altos inclusive superando los valores ecológicos de la ET&C (2002). Esta distribución sugiere que desde la zona media hasta la zona externa de la laguna está sirviendo como depósito de este metal y que en secas se acentúa debido a la evaporación que se presenta. Por otro lado Páez-Osuna (1990) señala que existe una asociación directa entre las concentraciones elevadas de Cd y las descargas de aguas residuales, además de altos contenidos de sulfuros. Cabe señalar relacionado con esto último que, aunque en este trabajo no se determinaron los sulfuros, durante la toma de muestras se apreciaba su fuerte olor característico, sobre todo en los puntos 1, 5, 8 y 9.

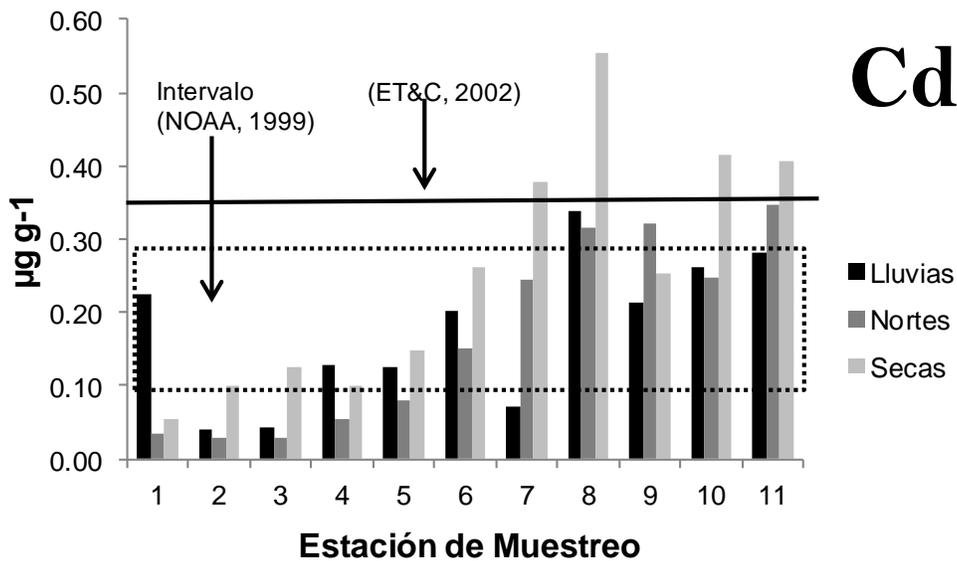


Figura 16. Concentraciones de Cd obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y los límites establecido como criterios ecológicos.

Sobresale por mucho la concentración del punto 8, dado que alcanzó el máximo valor ($0.56 \mu\text{g g}^{-1}$), esto probablemente se debe a la morfología de la zona, como se puede ver en el mapa (figura 2), el punto 8 está ubicado en una entrada estrecha de la laguna en la barrera cercana al pueblo, lo que sugiere un aporte de Cd proveniente de Celestún por el subsuelo. Se sabe que la Península de Yucatán no presenta aportes naturales de Cd y en general así sucede con toda la plataforma continental, por lo que su presencia debe ser causada por actividades humanas (44), como lo son: el empleo de Cd en baterías (Ni-Cd), pigmentos a base de Cd, estabilizadores de polímeros, recubrimientos y pantallas de televisores que después de ser depositados en basureros a cielo abierto, como es el caso de Celestún, el Cd se lixivia mediante humedad y/o presión liberándose al ambiente (16).

El punto 1 presentó una concentración elevada de Cd en la época de lluvias, probablemente se debe al aporte de agua dulce contaminada proveniente del manto acuífero que desemboca en esta zona. De lo anterior se determina que la toxicidad potencial del Cd aunque no se encuentra en niveles críticos, es de tomarse en cuenta y hacer un seguimiento de análisis en estudios posteriores.

CROMO (Cr)

El Cr fue descubierto en Siberia por el químico francés Vauquelin en 1798, en forma de mineral rojo (crocoíta) de fórmula $PbCrO_4$. Su nombre, cromo se debe a que todos sus compuestos presentan colores marcados (44). Es el sexto elemento más abundante en la corteza terrestre. Presenta varios estados de oxidación que van desde (-II) hasta (VI). De ellos destacan las formas trivalentes como la más estable con tendencia a formar complejos fuertes con ligandos y por tanto con moléculas biológicas. La forma hexavalente de propiedades marcadamente oxidantes, forma un cierto número de oxiácidos y oxianiones incluyendo: $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} , siendo el último de importancia medioambiental y toxicológica. Ambas especies se usan ampliamente a nivel industrial (44).

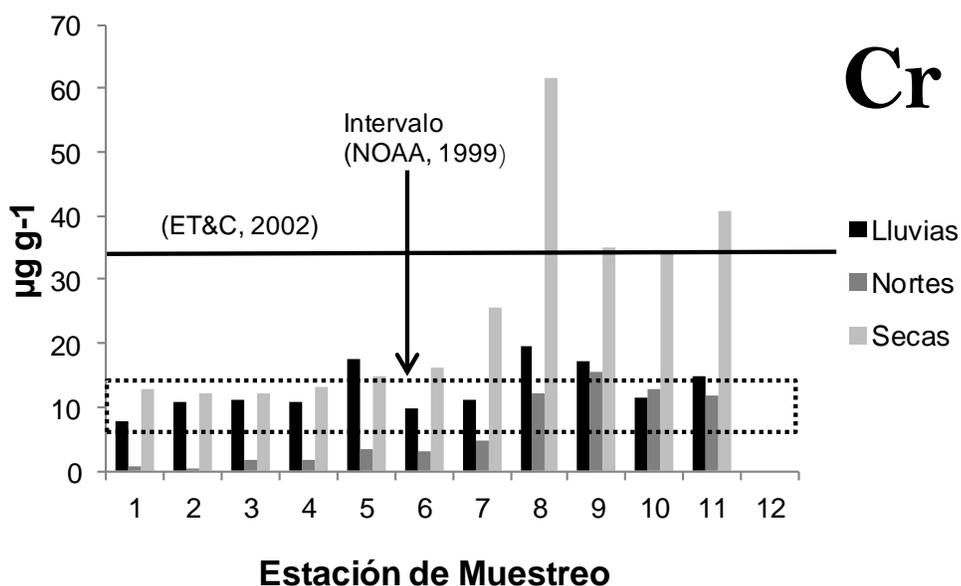


Figura 17. Concentraciones de Cr obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

El Cr total, presentó una concentración elevada en las estaciones 8 y 11 en época de secas, sobrepasando el nivel indicado como riesgo para las zonas costeras de acuerdo a la sociedad de toxicología y química del medioambiente (45), este límite tiene mayor amplitud que el intervalo señalado por la NOAA (1999), debido a que considera el Cr total en todas sus especies sean dañinas o no, mientras que NOAA es más estricta y valora al Cr como tóxico.

El Cr al igual que el Cd presentó la misma tendencia de concentraciones mayores de la parte media de la laguna hacia la boca, tomando en cuenta que ese es el flujo preferencial en el sistema, esto probablemente indique el impacto que las actividades humanas están teniendo en el sistema. Tanto el Cr como el Cd pudieran ser contaminantes de origen antropogénico generados y liberados localmente. Esto nos indica que la zona se encuentra en un posible riesgo de potencial tóxico en la temporada de secas, sobre todo en las zonas aledañas al poblado de Celestún. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que el riesgo

depende de la forma química en que se encuentre, ya que no todas las especies son tóxicas, y que depende mucho de las condiciones fisicoquímicas y biológicas que se presentan en el sistema. Por lo que para determinar la zona con alto potencial tóxico con respecto al Cr tendría que efectuarse un análisis de especiación para saber cuál es la especie dominante en el sistema y el riesgo real. Un análisis que normalmente se efectúa con este fin es el de fraccionación geoquímica. Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier *et al.*, (1979) y ha servido de base para el desarrollo de otros esquemas posteriores de especiación, como los métodos de Förstner (1986), Rosental, *et al.*, (1986), Morrison, (1986), entre muchos otros.

COBRE (Cu)

El Cu metálico ocupa el vigésimo quinto lugar en abundancia de los elementos en la corteza terrestre y es el tercer metal más utilizado en el mundo, por detrás de Fe y Al. La industria eléctrica es el campo donde se emplea con más frecuencia el Cu, debido a que posee después de Ag, la conductividad más elevada ($59,6 \times 10^6$ S m⁻¹), además de ser muy resistente a la corrosión, tiene excelente maleabilidad y elasticidad. Varios compuestos orgánicos de Cu son usados como insecticidas, fungicidas, pigmentos y catalizadores (46).

El Cu junto con otros metales, es un elemento esencial para la vida de los organismos, ya que forma parte de la estructura de más de 30 enzimas y otras moléculas biológicamente importantes (47). Aunque es un elemento esencial, puede llegar a ser tóxico en humanos si se ingiere por arriba de 80 a 120 mg/Kg/día (48). La toxicidad se debe al Cu (II), el cual forma complejos fácilmente. En los organismos acuáticos como el ostión, se ha observado daño en fibras musculares y destrucción del tejido conectivo, en peces tiene características de ser un compuesto inmunosupresor, haciendo a los peces más susceptibles a infecciones secundarias. Los invertebrados son extremadamente sensibles a este metal (48).

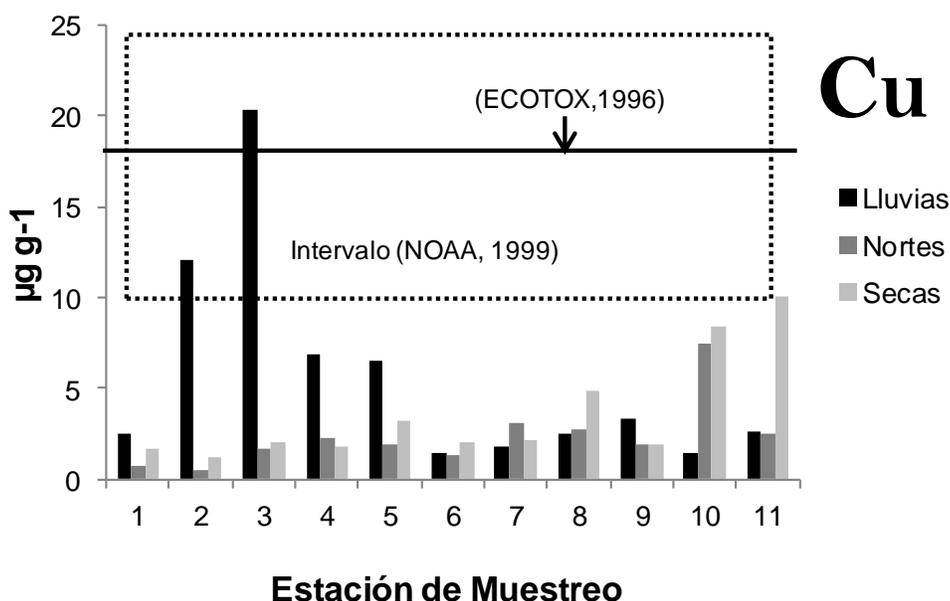


Figura 18. Concentraciones de Cu obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

Los resultados de la determinación de Cu se muestran en la figura 18, las concentraciones promedio fueron de $5.55 \mu\text{g g}^{-1}$, $2.36 \mu\text{g g}^{-1}$ y $3.54 \mu\text{g g}^{-1}$ para lluvias, nortes y secas respectivamente. Como es de observar presenta la misma distribución que los demás metales, donde la mayor concentración promedio se registró en lluvias, seguida por la de secas y por último en nortes. En el estudio del impacto del huracán Gilberto sobre la laguna de Celestún, Amabilis (1990) reporta la cantidad de Cu entre 1.33 y $1.80 \mu\text{g g}^{-1}$, lo cual implicaría un aumento en la cantidad depositada de Cu en los sedimentos de 1990 a la fecha.

Los valores de la cantidad de Cu que sobresalen son los obtenidos en la época de lluvias de la estación 3 con $20 \mu\text{g g}^{-1}$, el cual rebasa el LMP en sedimentos marinos de acuerdo a la base de datos ECOTOX. Se sabe que el Cu está presente en la clorofila y como parte de pigmentos de crustáceos como el camarón. El patrón que se observa puede estar reflejando las variaciones en productividad primaria en lluvias debido al incremento en nutrientes en la laguna.

Esta hipótesis es la más probable ya que los valores obtenidos en general ninguno sobrepasa el intervalo establecido por la Agencia de Protección al Medio Ambiente (NOAA, 1999). Así también, podemos observar cómo ese Cu es exportado al mar adyacente en la época de secas, pues se observa un patrón de transporte de norte a sur, y probablemente el depósito de Cu sea mayor en época de secas en la boca de la laguna debido a que el flujo sea menor.

HIERRO (Fe)

El hierro se absorbe con dificultad. La mayoría de los individuos, a pesar de que el Fe se encuentra ampliamente distribuido en los alimentos, apenas cubre sus necesidades diarias, dado que de todo el Fe que se ingiere sólo se absorbe un 10% aproximadamente. Además, la composición de la dieta condiciona su absorción; la presencia de los iones carbonato, fosfato y oxalato dificultan este proceso (49).

El hierro un elemento constituyente vital en el metabolismo de una gran variedad de organismos, dado que tiene un papel importante en sus funciones como: fotosíntesis, respiración, en el transporte de electrones, para la reducción de nitratos, etc. Se sabe que su presencia en bajas concentraciones indica una pobre actividad biológica en ciertas regiones del océano (50). En aguas oceánicas bien oxigenadas, el Fe se presenta en su forma oxidada Fe (III) predominantemente, la cual es insoluble y termodinámicamente estable. En ambientes estuarinos, el pH y la salinidad dentro del cuerpo acuático cambian y esto hace que aumente la cantidad de Fe en el interior, lejos de la boca marina (51).

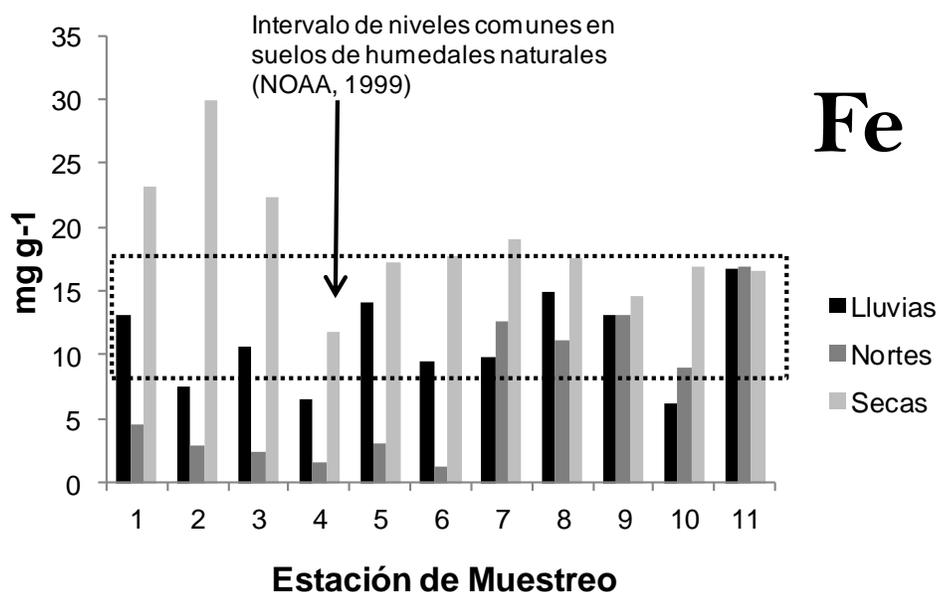


Figura 19. Concentraciones de Fe obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

El Fe junto con el Sn fueron los elementos cuantificados que presentaron mayor variabilidad en el sistema, En el caso de Fe esta variabilidad nos indica la actividad biológica debido a que, por ejemplo aumentos en la concentración de oxígeno y el consumo de CO₂ promovidos por la actividad fotosintética, ocasionan que el ión ferroso se oxide y por ende se precipite el hierro en el sedimento lo que podría verse reflejado en la parte interna de la laguna.

La concentración promedio total que presentó el Fe fue de 12.34 mg g⁻¹, con los valores más altos registrados en la época de secas. Como se puede observar en la figura 19, las estaciones de muestreo 1, 2 y 3 presentaron 23.09, 29.90 y 22.29 mg g⁻¹ respectivamente superándose en un 39% el nivel comúnmente medido para suelos en humedales naturales (52), sin embargo, como ya se mencionó, el Fe no se le considera realmente dañino dada su importante función biológica, incluso las normas mexicanas que establecen los límites máximos permitidos para

descargas de agua en suelos y humedales no consideran al Fe como tóxico (ver tabla 13 en anexos).

En el estudio mencionado de Amabilis (1990) se reporta una concentración de Fe entre 3.84 y 3.85 mg g⁻¹, que al igual que el Cu muestra un aumento en la cantidad de Fe en los sedimentos de la laguna de 1990 a la fecha. Esto probablemente estaría reflejando la acumulación de Fe en los sedimentos de la laguna.

MANGANESO (Mn)

El Mn es un metal que se encuentra en forma natural en diversas rocas, se combina con otros elementos como el oxígeno, azufre o cloro. Se utiliza ampliamente en la producción de acero para mejorar su dureza, rigidez y solidez, además de emplearse como aditivo en la gasolina (Rosales-Hoz, *et al.*, (2003).

Sin embargo, el Mn presenta características tóxicas en lugares donde se efectúan operaciones de dragado o limpieza de canales que promueven condiciones para reacciones oxido reducción, ya que se genera una gran movilidad de este elemento y por lo tanto puede enriquecer las aguas, al menos localmente en niveles preocupantes (53). Comúnmente el permanganato de potasio (KMnO₄) es empleado en los sistemas acuáticos para mejorar la disponibilidad de oxígeno, tratar infecciones, parásitos y controlar la población de algas, debido a su alto potencial oxidante (53). Con respecto a su toxicidad en humanos, los efectos del Mn mayormente ocurren en el tracto respiratorio y el cerebro. Los síntomas por envenenamiento con Mn son alucinaciones, olvidos y daños en los nervios. El Mn puede causar Parkinson, embolia de los pulmones y bronquitis (54).

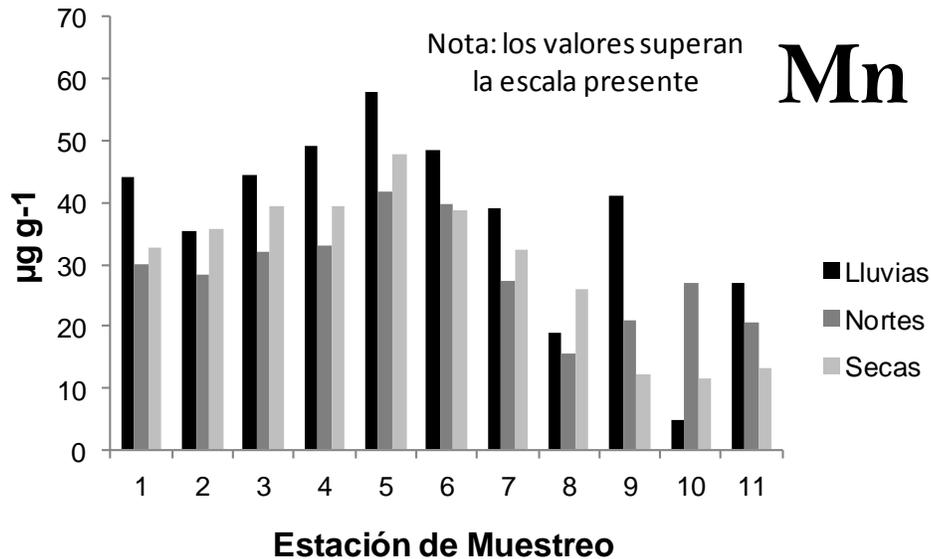


Figura 20. Concentraciones de Mn obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

El Mn es otro metal que no se consideraba tóxico, sin embargo en la actualidad se ha demostrado que algunos organismos son sensibles a este elemento, por lo que se ha venido incrementando el interés en su estudio.

El Mn presentó una concentración promedio de 37.32, 28.74 y 29.95 $\mu\text{g g}^{-1}$ en temporada de lluvias nortes y secas respectivamente. Como se puede ver también presentó el mismo patrón en la cantidad de metal en el sedimento. En el caso de este metal, los límites establecidos como riesgosos para el medio ambiente por la NOAA y la EPA son superiores a la escala en la figura 20, por lo que para este caso no se incluyó. De acuerdo a la NOAA (1999) es frecuente encontrar concentraciones de Mn alrededor de 400 $\mu\text{g g}^{-1}$ en suelos de humedales naturales y para la EPA concentraciones que no superen los 630 $\mu\text{g g}^{-1}$ no representan mayor riesgo.

NIQUEL (Ni)

El níquel es un metal usado en una variedad de productos industriales y de consumo, tales como el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión, baterías recargables, imanes y monedas. A largo plazo, la sobreexposición al Ni causa irritación en la piel, daño al corazón y al hígado. Los compuestos más tóxicos de Ni son los solubles, como sulfatos. El níquel ingerido como sales solubles causa náusea, vómito y diarrea (55) se ha observado que la aparición de tumores y lesiones al ADN, se deben a la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} . En los ecosistemas acuáticos, concentraciones elevadas de Ni pueden originar la muerte de peces (56).

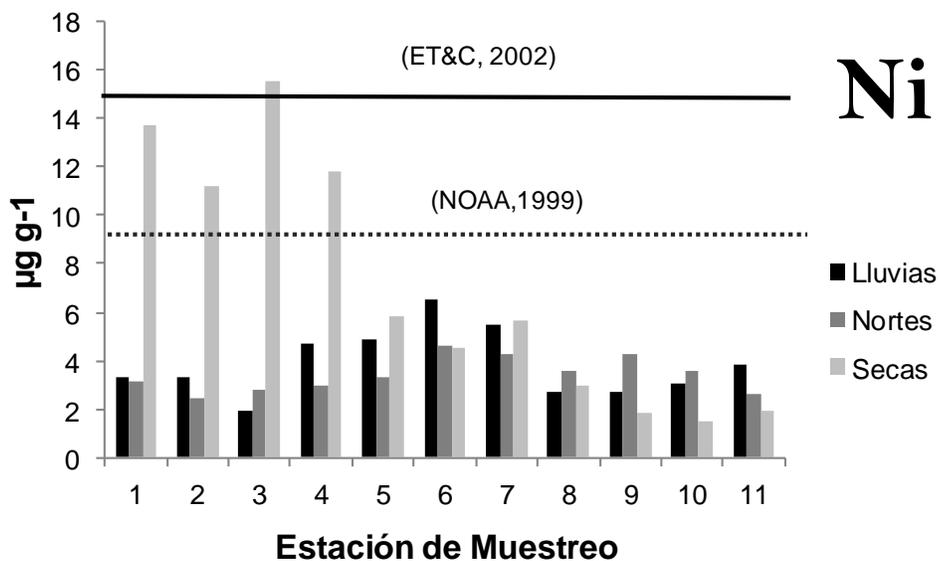


Figura 21. Concentraciones de Ni obtenidas en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

Las concentraciones cuantificadas de Ni de las muestras de marzo correspondientes a la época de secas se puede observar en la figura 21, donde las estaciones 1, 2, 3 y 4 superaron en 31% el límite recomendado por la NOAA. Probablemente se debe a que esta zona es la más somera y se ve afectada al disminuir la cantidad de agua depositando Ni en el sedimento, lo que indicaría que

el Ni está asociado al material particulado suspendido y por ende, es probable, que sea alóctono al sistema y esté siendo transportado en la red del acuífero y liberado a través de los ojos de agua en Celestún, y/o liberado en las aguas residuales que se vierten en la laguna.

Las concentraciones promedio por época hidrológica fueron: 3.85 (Lluvias), 3.42 (nortes) y 6.96 (secas) $\mu\text{g g}^{-1}$, por lo que se puede decir que en la época de secas es cuando se tiene el menor riesgo de contaminación por Ni, ya que el sedimento está sirviendo como secuestrante de este metal y por el contrario en la época de lluvias se ve liberado hacia la columna de agua y de esta manera puede fácilmente ser utilizado por la biota presente.

Sin embargo para ET&C en general el comportamiento de Ni se encuentra dentro de la normalidad, por debajo del límite que se considera riesgoso ($15 \mu\text{g g}^{-1}$). Solo el punto 3 supera por 3.8% dicho límite en época de secas.

PLOMO (Pb)

Se ha estimado que entre un 50-60% de la producción de Pb en México se utiliza como óxido y es empleado en diversos procesos industriales, de los cuales sobresale en particular la manufactura de baterías y producción de tetraetilo de plomo, que aunque se ha bajado su utilización como antidetonante en gasolinas desde 1999 en México (57), en la zona de estudio aún utilizan gasolinas con contenido de Pb. Otras fuentes de Pb son todas las tuberías, recubrimientos de cables y la fabricación de pigmentos, aunque con tendencia a reducirse constituyen otra vía de consumo de plomo (58).

El contenido de Pb total en sedimentos superficiales en la laguna de Celestún presentó una diferencia significativa para la temporada de lluvias con respecto a la de nortes y secas ($p < 0.05$). Esta diferencia se puede observar en la figura 22.

Dado que se obtuvieron las mayores concentraciones de Pb en la época de lluvias con un promedio de $17.47 \mu\text{g g}^{-1}$ a diferencia de nortes y secas con promedios de 7.9 y $9.2 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente.

Las concentraciones de Pb en los sedimentos en general no son de alarma, ya que en su mayoría se encuentran dentro del intervalo señalado por la NOAA (4 a $7 \mu\text{g g}^{-1}$), a excepción de los puntos 6, 8, 9 y 11 con 21.5 , 18.4 , 32.5 y $18.86 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. El punto 9 tiene mayor relevancia, ya que inclusive supera en un 8.3% el límite máximo de $30 \mu\text{g g}^{-1}$ recomendado por la ET&C.

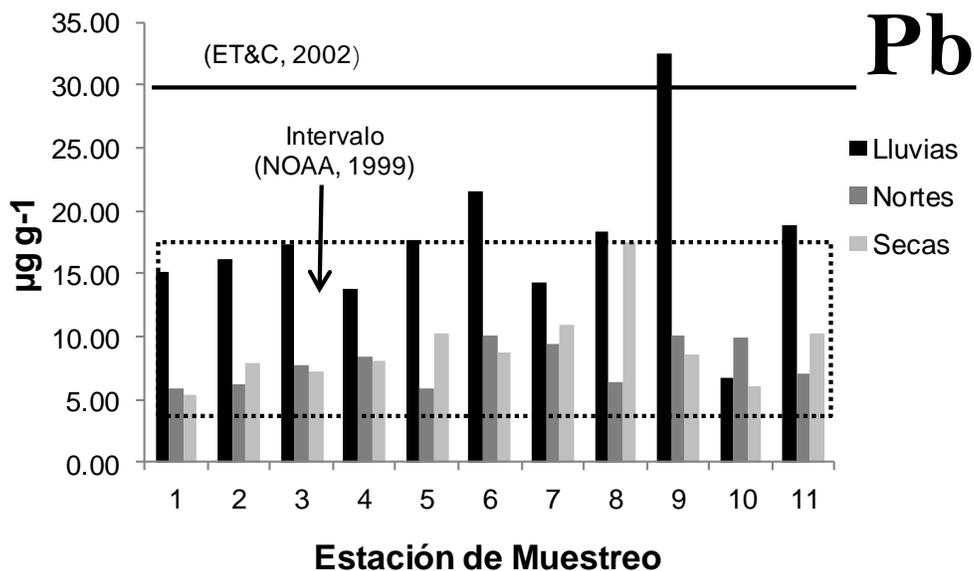


Figura 22. Contenido de Pb obtenido en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y los límites establecidos como criterios ecológicos.

Los estudios de contaminación por metales pesados en zonas costeras muestran que en general, durante la época de lluvias la concentración de contaminantes aumenta debido a un crecimiento en las escorrentías (49), por lo que no sorprende que se tenga mayor cantidad de Pb en lluvias que en las otras épocas del año

probablemente porque el Pb de los perdigones de caza, así como todo el Pb presente en los vertederos al aire libre esté siendo lavado hacia la laguna.

Como se puede ver durante la temporada de secas el nivel de Pb para la estación 8 también es elevado. Esto quizá se debe a la morfología de la laguna y que este punto sea una zona de depósito de sedimentos. El poblado de Celestún se encuentra frente a la estación 6 de muestreo y mientras esperaríamos obtener una elevada concentración en esta zona, la dinámica del sistema indica un posible arrastre de sedimentos hacia el mar y por ello que exista una mayor concentración de Pb en la zona media de la laguna.

ESTAÑO (Sn)

El Sn es un elemento natural en la corteza terrestre. Los compuestos inorgánicos de Sn son combinaciones con O, Cl y S, en cambio cuando se encuentra unido a cadenas de carbono son compuestos orgánicos conocidos como organoestánicos (59). Estos últimos de importancia ambiental debido a sus efectos tóxicos. La mayoría de los organoestánicos se sintetizan para usos industriales, como lo es el tributil estaño (TBT), empleado en la agricultura, en la fruticultura y como componente activo de pinturas anti-incrustantes de embarcaciones marinas, debido a sus características como alguicida de amplio espectro, fungicida e insecticida (15). Desafortunadamente, el TBT al ser liberado por lixiviación a las aguas marinas, en particular en los puertos con elevado oleaje puede llegar a ser muy tóxico en bajas concentraciones para organismos invertebrados, principalmente crustáceos y moluscos. Estas sustancias pueden ocasionar reducción en la población de moluscos, anomalías en la concha de almejas y cambios en las características sexuales de caracoles (Newman, 2003).

Por otro lado, los compuestos de metil-estaño se producen en ambientes acuáticos al igual que el Hg, por acción microbiana, el Sn puede ser metilado produciendo los compuestos: metil-Sn (MT), trimetil-Sn (TMT), trietil-Sn (TET) los

cuales por afinidad con los lípidos, atraviesa la membrana celular y una vez dentro ejercen sus efectos neurotóxicos (60).

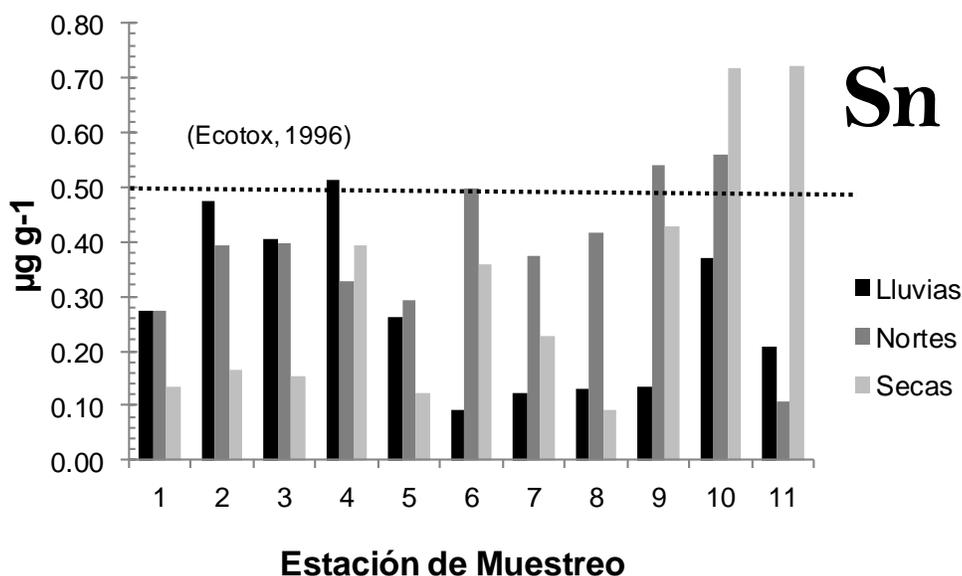


Figura 23. Contenido de Sn obtenido en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

Aunque para el Sn no podemos asegurar la confiabilidad de los datos obtenidos debido al alto porcentaje de error en la cantidad determinada para el material de referencia (tabla 8), con el fin de tener una idea general de lo que puede estar pasando en el sistema con respecto a este elemento, reportamos los resultados obtenidos en el presente estudio, además, si se toma en cuenta como ya se había mencionado en la validación de las determinaciones (pag. 49), el Sn es el único metal que no está certificado en cuanto a su contenido en el material de referencia, por lo que no se descarta que probablemente en el material de referencia este metal pudiera estar subestimando.

Las técnicas analíticas, tienen diferentes métodos para disminuir errores o bien para identificarlos, un método que es apropiado para este caso es el de adición de

estándar a las muestras siguiendo el mismo tratamiento de esta manera se puede verificar el contenido (61).

Asumiendo el error, el Sn presentó una concentración promedio total de 0.32 (± 0.17) $\mu\text{g g}^{-1}$. En general se puede decir que la mayoría de las estaciones se encuentran en niveles aceptables en cuanto a la concentración de este elemento, de acuerdo con la base de datos ECOTOX, 1996. Las normas mexicanas no incluyen este metal debido a que en general no se estima peligroso para el ambiente, sin embargo estudios recientes hacen ver que el Sn está siendo vertido a los ambientes acuáticos incrementando su concentración notablemente y que está causando daños antes no reconocidos tanto en especies acuáticas como en humanos.

ZINC (Zn)

El Zn es un metal, a veces clasificado como metal de transición aunque estrictamente no lo sea de acuerdo a la definición de la IUPAC, (2006), “elemento de transición es un elemento cuyo átomo tiene una subcapa *d* incompleta”, y el Zn tiene una configuración d^{10} y por tanto el orbital completo. El uso del Zn se encuentra en las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales. El hierro o el acero recubiertos con Zn se denominan galvanizados (62).

El Zn es uno de los elementos menos comunes; se estima que forma parte de la corteza terrestre en un 0.0005-0.02%. Su principal mineral es la esfalerita (Zn-FeS) que de acuerdo a la cantidad de hierro presente toma el nombre de blenda con poco Fe y marmatita con mayor cantidad de Fe. Es un elemento esencial para el desarrollo de muchas clases de organismos vegetales y animales (62).

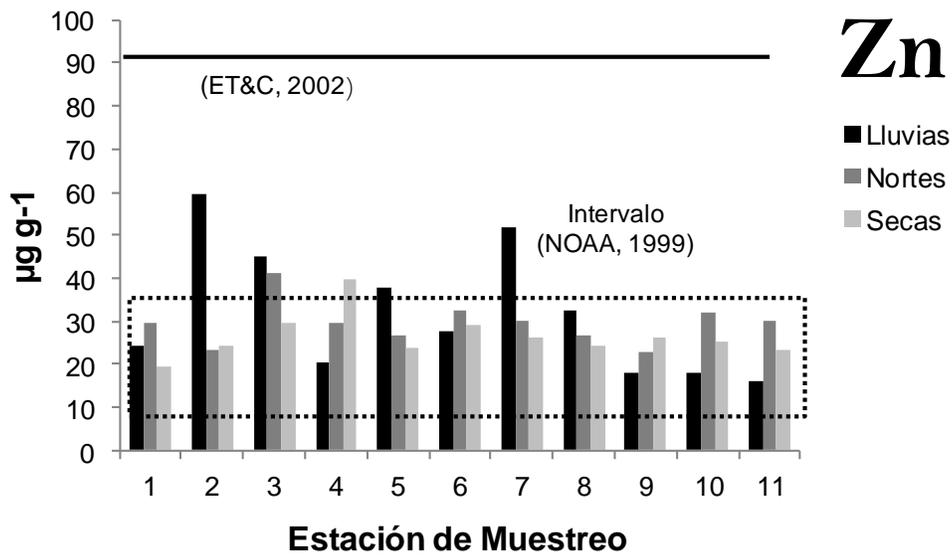


Figura 24. Contenido de Zn obtenido en sedimento superficial en las tres épocas de un ciclo anual y el límite establecido como criterio ecológico.

Las concentraciones promedio de Zn en las diferentes épocas del año fueron: 31.95, 29.51 y 26.51 $\mu\text{g g}^{-1}$ para lluvias, nortes y secas respectivamente. Al igual que en los casos anteriores, el promedio mayor corresponde a la época de lluvias. Los incrementos en la cantidad de metal se ven reflejados sobre todo en los puntos 2, 3, 4, 5 y 7, ya que rebasan el intervalo recomendado por la NOAA para suelos en humedales naturales. Sin embargo de acuerdo al límite máximo establecido el departamento de Toxicología y Química Ambiental de USA (ET&C, 2002), las cantidades cuantificadas de Zn a lo largo del ciclo anual no presenta ningún riesgo ambiental.

CONCLUSIONES

Se midieron los parámetros fisicoquímicos *in situ* de pH, temperatura, salinidad, conductividad, oxígeno disuelto y potencial óxido-reducción que mostraron variabilidad en las tres épocas del año, con excepción del pH que tiene fluctuaciones menores sin diferencias significativas por estación hidrológica. La salinidad y la conductividad presentan la misma tendencia a incrementarse notablemente en época de secas, asociado a los procesos de desecación, mientras que en época de lluvias los valores bajan, producto de un proceso de dilución. A lo largo de la laguna se registró un gradiente horizontal positivo del interior hacia el exterior de la laguna confirmando, de esta forma, los aportes de agua dulce provenientes de los manantiales.

Se analizaron por espectrometría de absorción atómica las concentraciones de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn y Zn en muestras de sedimento reciente en la Laguna de Celestún, la cual resultó una técnica sencilla que dio buenos resultados, excepto para la determinación de Al, As y Sn.

Se determinaron las variaciones espacio-temporales de las concentraciones de los metales en estudio, que en su mayoría presentan mayor concentración en época de lluvias con excepción de As, Cd, Cr, Fe y Ni, que presentan la mayor concentración en época de secas en los sitios de muestreo 1 y 8.

Conforme a los resultados se determina que la toxicidad potencial de la Laguna de Celestún se encuentra en niveles aún aceptables en la mayoría de los metales con excepción del As, Cd, Cr y Ni. En los casos de As probablemente debidos a un aporte antropogénico en las inmediaciones y la zona portuaria, ya que rebasan notablemente los índices de concentración para el desarrollo de biota y calidad ambiental.

Para Cd y Cr las concentraciones elevadas se encuentran localizadas de la zona media a la boca de la laguna, y se están depositando en mayor cantidad en el punto 8 y 9, posiblemente influenciado por el poblado de Celestún. Mientras que para Ni se presenta un mayor potencial toxicológico en el sedimento en temporada de secas y en el interior de la laguna.

Además conforme a estudios anteriores se ha visto que los niveles de metales vienen en aumento y la laguna está sirviendo de depósito para contaminantes, con lo cual en un periodo corto podrían verse comprometidas severamente la fauna y la vegetación, ahí presentes, si no se toman medidas de manejo de residuos sólidos y líquidos. Dado que la laguna se encuentra en una reserva ecológica mexicana y que muchos de los organismos presentes son endémicos, las instituciones involucradas en el cuidado y preservación de la laguna deben tener en cuenta los resultados del presente estudio con objeto de lograr un manejo sustentable del área.

El presente trabajo fue un estudio preliminar de la zona acerca de las variaciones de los once metales estudiados en el sistema a lo largo de un ciclo anual, de esta manera se pudo inferir el comportamiento hidrológico de éstos dependiendo de la temporada.

ANEXOS

Normas mexicanas que tratan sobre LMP en México.

Tabla 13. Valores de LMP según normas oficiales para metales en descargas de agua residuales (mg L^{-1}).

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Sn	Zn
Niveles en descargas de agua (1)	10	0.5	0.5	2.5	5	---	1.0	---	4	---	6
Descargas de agua en suelo de humedales (2)	---	---	0.2	1	6.0	---	0.4	---	4	---	20

(1) NOM-031-ECOL-1993 LMP de contaminantes en descargas de aguas residuales provenientes de industria al drenaje.

(2) NOM-001-ECOL-1993 LPM de contaminantes en descargas de aguas residuales en bienes nacionales.

Generalidades de espectrometría de absorción atómica

El método de espectrometría de absorción atómica convierte elementos presentes en una muestra en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso denominado atomización. En este apartado se describen las generalidades de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS), también llamada de atomización electrotérmica. En la figura 25 se muestra en un esquema las partes constituyentes (63)

El principio del método se basa en la absorción de luz por parte de un elemento en estado atómico. La longitud de onda a la cual la luz es absorbida es específica de

cada elemento. Se mide la atenuación de la intensidad de la luz como resultado de la absorción, siendo la cantidad de radiación absorbida proporcional a la cantidad de átomos del elemento presente.

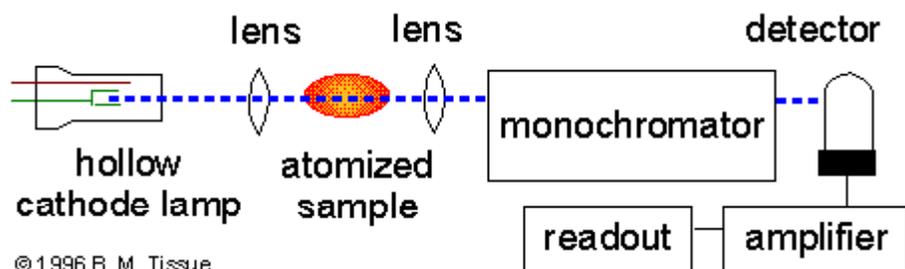


Figura 25. Esquema de los constituyentes de un equipo de espectrometría de absorción atómica.

El método involucra fundamentalmente 2 procesos: la atomización de la muestra y la absorción de radiación proveniente de una fuente por los átomos libres. El tratamiento de la muestra hasta la atomización comprende las siguientes etapas:

Secado o eliminación del disolvente. Una vez que la muestra ha sido inyectada en el tubo de grafito, se calienta a una temperatura algo inferior al punto de ebullición del solvente (usualmente entre 80 a 180 °C). El objetivo de esta etapa es la evaporación del solvente.

Calcinado o pirólisis. El próximo paso del programa es el calcinado por incremento de la temperatura, para remover la mayor cantidad de material (materia orgánica) de la muestra como sea posible, sin pérdida del analito. La temperatura de calcinación usada varía típicamente en el intervalo de 350 a 1600 °C.

Atomización. En esta etapa, el horno es calentado rápidamente a altas temperaturas entre 1800-2800 °C, para vaporizar los residuos del paso de calcinado. Este proceso lleva a la creación de átomos libres en el camino óptico. Se mide la absorbancia durante este paso. La temperatura de atomización depende de la volatilidad del elemento.

Limpieza. Usualmente se agrega una cuarta etapa para limpieza del horno a una temperatura algo superior a la temperatura de atomización.

Cuanto mejor sea la separación de los elementos concomitantes del analito, mejor será la atomización y la determinación estará libre de interferencias. La alícuota introducida en el tubo de grafito se atomiza dentro de un tiempo corto, dando lugar a una señal cuya área (absorbancia integrada) es proporcional a la masa del analito en la solución medida. El uso de fuentes de luz especiales y de la selección de la longitud de onda permite la determinación específica de los elementos individuales (63) (61).

Condiciones programadas para la cuantificación de metales por THGA AAS y modificadores de matriz (MOD-MIZ)

<i>Tabla 14. Condiciones programadas para Al en horno de grafito y MOD-MIZ</i>				
Longitud de onda (nm)		394.4	Slit (nm)	0.7
Lámpara		Lumina HCL	Color	Rojo
Modificador de matriz		0.015 mg Mg(NO ₃) ₂		
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	1200	10	20	250
Atomización	2400	0	3	0
Limpieza	2450	1	3	250

<i>Tabla 15. Condiciones programadas para As en horno de grafito y MOD-MIZ</i>				
Longitud de onda (nm)		193.7	Slit (nm)	0.7
Lámpara		EDL	Color	Azul violeta
Modificador de Matriz*		0.003 mg Mg(NO ₃) ₂ +0.005 mg Pd		
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	1200	10	20	250
Atomización	2000	0	3	0
Limpieza	2450	1	3	250

* El modificador de matriz se eliminó debido a las interferencias generadas.

Tabla 16. Condiciones programadas para Cd en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	228.8	Slit (nm)	0.7	
Lámpara	EDL	Color	Azul claro	
Modificador de matriz	0.003 mg Mg(NO ₃) ₂ +0.05 mg NH ₄ H ₂ PO ₄			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	500	10	20	250
Atomización	1500	0	3	0
Limpieza	2450	1	3	250

Tabla 17. Condiciones programadas para Cr en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	357.9	Slit (nm)	0.7	
Lámpara	HCL	Color	Rosa	
Modificador de matriz	0.015 mg Mg(NO ₃) ₂			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	1500	10	20	250
Atomización	2300	0	5	0
Limpieza	2500	1	5	250

Tabla 18. Condiciones programadas para Cu en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	324.8	Slit (nm)	0.7	
Lámpara	HCL	Color	Rojo/Naranja	
Modificador de matriz	0.003 mg Mg(NO ₃) ₂ +0.005 mg Pd			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	1200	10	20	250
Atomización	2000	0	5	0
Limpieza	2450	1	3	250

Tabla 19. Condiciones programadas para Fe en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	248.3	Slit (nm)	0.2	
Lámpara	HCL	Color	Rojo	
Modificador de matriz	0.015 mg Mg(NO ₃) ₂			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	1400	10	20	250
Atomización	2100	0	3	0
Limpieza	2500	1	3	250

Tabla 20. Condiciones programadas para Mn en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	279.5	Slit (nm)	0.2	
Lámpara	HCL	Color	Rojo/Rosa	
Modificador de matriz	0.003 mg Mg(NO ₃) ₂ +0.005 mg Pd			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	1300	15	20	250
Atomización	1900	0	3	0
Limpieza	2500	1	3	250

Tabla 21. Condiciones programadas para Ni en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	232	Slit (nm)	0.2	
Lámpara	HCL	Color	Lila	
Modificador de matriz	0.015 mg Mg(NO ₃) ₂			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	1100	10	20	250
Atomización	2300	0	5	0
Limpieza	2500	1	5	250

Tabla 22. Condiciones programadas para Pb en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	283.3	Slit (nm)	0.7	
Lámpara	EDL	Color	Azul	
Modificador de matriz	0.003 mg Mg (NO ₃) ₂ + 0.050 mg NH ₄ H ₂ PO ₄			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	8	40	250
Eliminación del disolvente	700	8	15	250
Pirólisis	20	1	10	250
Atomización	1500	0	5	0
Limpieza	2450	1	2	250

Tabla 23. Condiciones programadas para Sn en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	286.3	Slit (nm)	0.7	
Lámpara	EDL	Color	Rojo	
Modificador de matriz	0.003 mg Mg(NO ₃) ₂ + 0.005 mg Pd			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	1400	10	20	250
Atomización	2200	0	3	0
Limpieza	2450	1	5	250

Tabla 24. Condiciones programadas para Zn en horno de grafito y MOD-MIZ

Longitud de onda (nm)	213.9	Slit (nm)	0.7	
Lámpara	EDL	Color	Azul	
Modificador de matriz	0.005 µg Mg(NO ₃) ₂			
Pasos	Temperaturas (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo mantenido (s)	Flujo Interno (ml min ⁻¹)
Acondicionamiento	110	1	30	250
Eliminación del disolvente	130	15	30	250
Pirólisis	700	10	20	250
Atomización	1800	0	3	0
Limpieza	2450	1	3	250

Curvas de calibración para los metales estudiados en el presente trabajo.

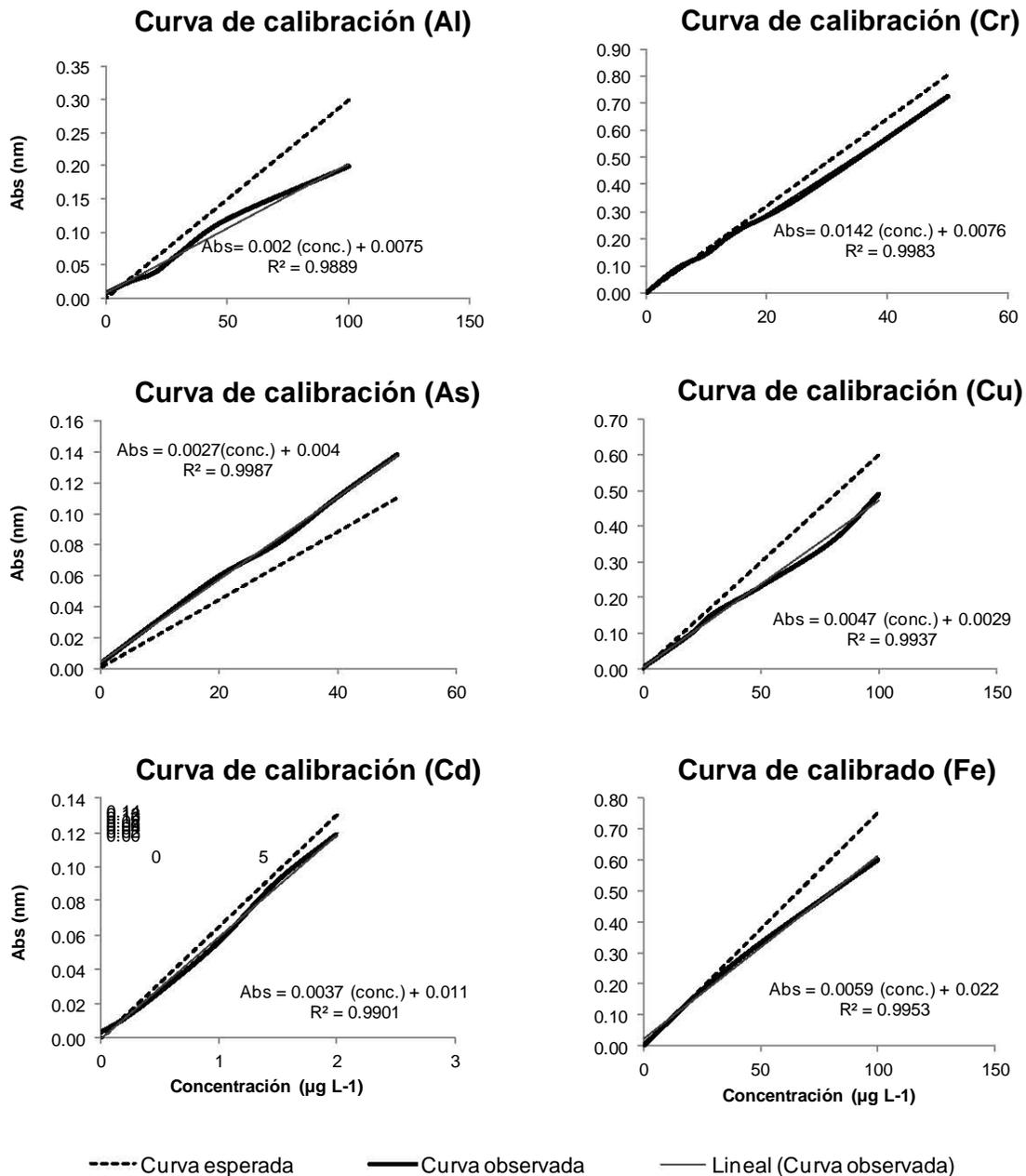


Figura 26. Curvas de calibración para Al, As, Cd, Cr, Cu, y Fe

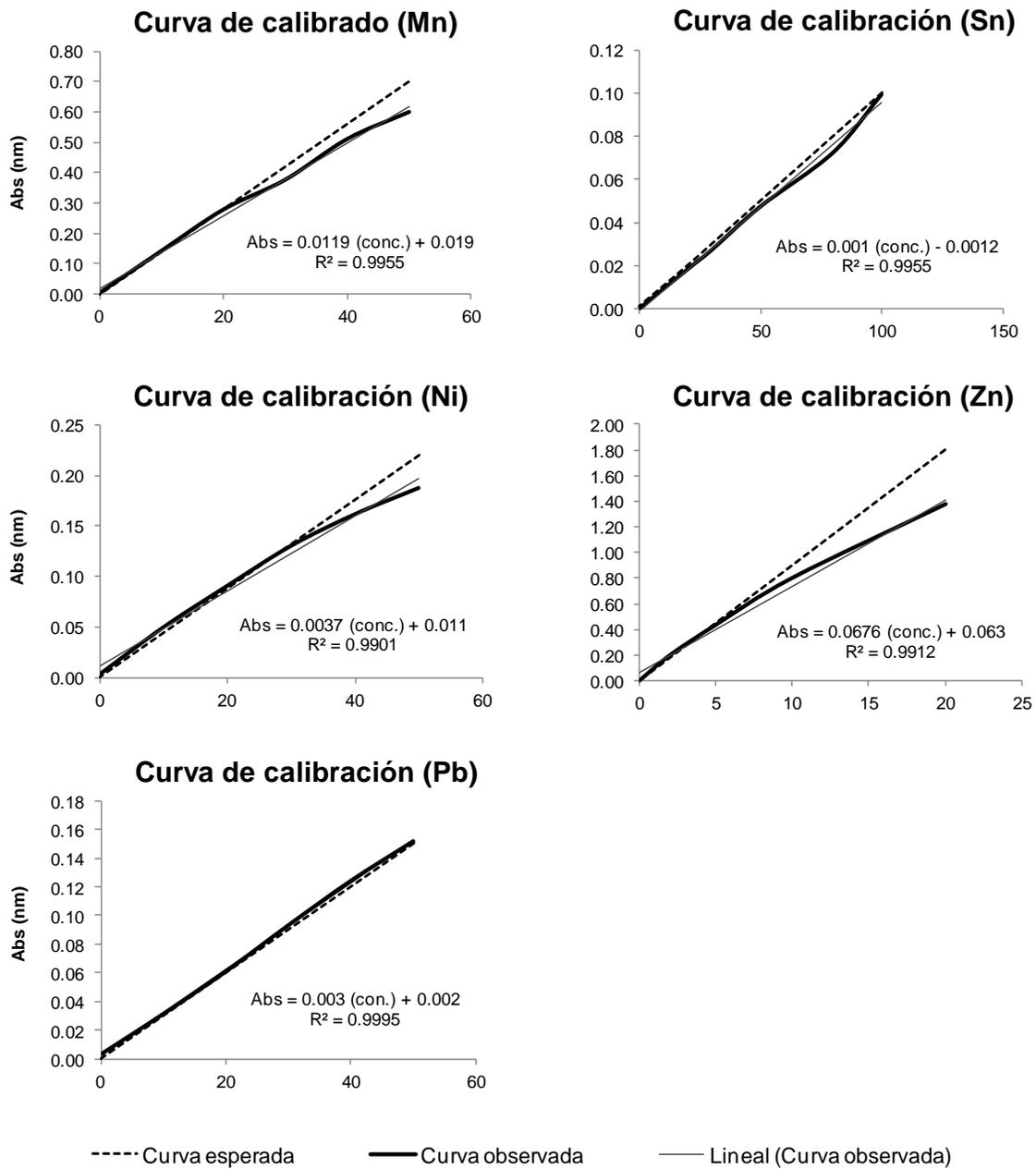


Figura 27. Curvas de calibración para Mn, Ni, Pb, Sn y Zn

BIBLIOGRAFÍA

1. Ponce, G. & Botello, A.V. (1992) Aspectos geoquímicos y de contaminación por metales pesados en la Laguna de Términos, Campeche. *Hidrobiologica*, Vol. 1 (002) págs. 1-10.
2. SEDESOL. (20 de enero de 1993).Secretaría de Desarrollo Social. Recuperado el 23 de octubre de 2010 de www.sedesol.gob.mx.
3. SEDUMA (Noviembre de 2009). Secretaría de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente. Recuperado el 01 de Agosto de 2011 de <http://www.seduma.yucatan.gob.mx/desarrollo-urbano/documentos/carta-urbana-Celestun.pdf>.
4. Kennish, M. (1992). Ecology of estuaries: antropogenic effects. CRC Press Inc., Florida, USA. págs. 263-302.
5. Irwin, R. J., VanMouwerick, M., Sevens, L. Seese, M. & Bashman, W. (1997). Total petroleum hydrocarbons. Enveiromental Contaminants Encyclopedia. NPS and EPA. Water resources divisions, water operations branch. Colorado, U.S.A, págs. 48-98.
6. Castro-Díaz, J. & Díaz-Arias, M.L. La contaminación por pilas y baterías en México. (2004). *SEMARNAT. Gaceta Ecológica*. México, D.F.
7. Manahan, Stanley E. (2007). Introducción a la Química Ambiental. *Reverté*, Barcelona, España, págs. 146-157.
8. Riley, J. y Chester, R. (1989). Introducción a la Química Marina. *AGT Editor, S.A.*, págs. 13-23.
9. González-Fierro, A. & Vazquez-Botello (1994). Presencia de metales en sedimentos recientes y organismos de la laguna de Sontecomapan, Veracruz, México. *Hidrobiología*, Vol. 4 (1-2), págs. 35-43.
10. Arcega-Cabrera, F., Armienta, M., Catillo-Blum, S., Daesslé, L., & Talavera, O. (2009). Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, México: Use of geochemical, isotopic and statistical tools. *Applied Geochemistry* , Vol.24, Issue 1, 162-171.

11. Armienta, A. A., Arcega-Cabrera, F., Talavera O. & Aguayo, A. (2007). Assessing water-sediment processes for metals in rivers polluted by mining to predict environmental impacts in developing countries. En B. W. Boer, *Water Quality and Sediment Behaviour of the Future: Predictions for the 21st century* , Vol. 314, págs. 155-162.
12. Páez-Osuna, Federico. (2005). Fuentes de Metales en la Zona Costera Marina. En: J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot A.V. Botello. Golfo de México Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y Tendencias *UNAM*. México D.F., págs. 329-341.
13. Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, London, British. Vol. 68, págs. 167-182.
14. Garrido, D. (2009). Tesis: Determinación de metales disueltos en agua de la sonda de campeche 2007. *UNAM*. México D.F.
15. Páez-Osuna, Federico. (2005). Efectos de los metales. En: J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot A.V. Botello. Golfo de México Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y Tendencias. *UNAM*. México D.F., págs. 343-356.
16. Baird, Colin. (2001). Química ambiental. *Reverté*. Barcelona, España., págs. 390-423.
17. Stigliani, W. M. (1991). Chemical time bombs. Predicting the unpredictable. *Cambridge University Press, Environment*, New York. Vol. 33 (4) págs. 4-30.
18. Alloway, B. J. & Ayres, D. C. (1993). Chemical Principles of Environmental Pollution. *Chapman & Hall*. London, Melbourne., pág. 291.
19. Universia (12 de Diciembre de 2005). Metales que inhalan capitalinos asociados a infertilidad, infartos y Alzheimer. Recuperado el 7 de Agosto de 2011, de Universia México: <http://noticias.universia.net.mx/vida-universitaria/noticia>.
20. Schulin, R. (1995). Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions. En: W.M. Stigliani & W. Salomons. *Biogeochemistry of pollutants in soil and sediments: risk assesment of delayed and non-linear responses*. W.Salomons & W.M Stigliani. Springer-Verlag, Berlin. Germany., págs. (53-85).

21. Gibbs, R. J. (1973). Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science*, Vol. 180, págs. 71-73.
22. Hrowitz, A. J. (1985). A primer on trace metal-sediment chemistry. Geological Survey, Water-Supply Paper. U.S.A., pág. 67.
23. Romero, G. & Paredes I. (1990). Comportamiento de parámetros hidrográficos y de productividad orgánica primaria en un sistema lagunar del Estado de Sonora. *UAM*. México D.F.
24. Brown, J. A. (1994). Ocean chemistry and deep-sea sediments. The Open University/Pergamon Press Oxford.
25. Cauich, Chin. (1990). Tesis: Estudio de las características físicas y químicas de los sedimentos en la laguna de Celestún, Yucatán. *UADY*. Mérida, Yuc., págs. 21-47.
26. Herrera-Silveira, J. (1988). Tesis de maestría: Productividad primaria fitoplanctónica de la laguna de Celestún, Yucatán. *CINVESTAV*. Mérida, Yuc., págs. 12-16.
27. Lankford, R. R. (1977). Coastal lagoons of Mexico: Their origin and classification. En: M. Wiley. Estuarine processes. New York: Academic, págs. 182-215.
28. Instituto Nacional de Ecología. (2006). La calidad del agua en los ecosistemas costeros de México *SEMARNAT*. México D.F.
29. Herrera-Silveira, J. (2006). *Lagunas costeras de Yucatán de México: Investigación, diagnóstico y manejo*. *ECOTROPICOS*, Vol. 19 (2), págs. 94-108.
30. Secretaría de Economía. (2006). NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. México D.F.
31. EPA. (2001). Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. U.S.A. *Environmental Protection Agency*.
32. Folk, Robert L. (1974). Petrology of sedimentary rocks. *Hemphill Publish Company*. Austin, Texas., págs. 15-24.

33. Rubio, R. & Ure, A. (1993). Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 51, págs. 205-217.
34. Ritcey, G. M. (1989). Tailings Management. *Elsevier Science Pub Co Inc.* New York. USA., pág. 1000.
35. Walkley, A. & Black, I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science*,. Vol. 63, págs. 251-263.
36. Byers, S. C., Mills, E. & Stewart, P. (1978). A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. *Hydrobiologia*. Vol. 58, issue 1, págs. 43-47.
37. Loring, D. H. & Rantala, R. T. (1992). Manual for geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* Amsterdam. Vol. 32, págs. 235-283.
38. Amabilis-Marin, M. M. (1990). Tesis: Impacto del huracán Gilberto sobre las concentraciones de metales pesados en sedimentos marinos de tres sistemas lagunares de la Península de Yucatán. *UADY*. Yucatán, México.
39. Schulz, H. D. & Zabel, M. (2006). Marine Geochemistry. *Springer*. Germany, págs. 75-102.
40. International Atomic Energy Agency (2009). Manual de protocolos para la toma de muestras y análisis de aguas y sedimentos (Región latinoamericana y del caribe). *IAEA*. En: http://www.aguacal.com.ar/informe_taller_salvador.pdf.
41. National Institute Standard Technology. (1998). Certificate of Standards Analysis. Standard reference material 1646a. *NIST*. Gaithersburg, U.S.A.
42. Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim.* Vol. 59, págs. 1217-1232.
43. Navarro, E. Daess. (2006). La Geoquímica de Fe, Ti y Al como indicador de la sedimentación volcánica en la laguna costera de San Quintín. *Ciencias Marinas*.
44. Pazos-Capeans, P. (2007). Biodisponibilidad de Cromo en sedimentos marinos de la ría de Arousa. *Universidad de Santiago de Compostela*. España.

45. Environmental Toxicology & Chemistry.(2002). Predicting amphipod toxicity from sediment chemistry using logistic regression models. *ET&C*, Vol. 21(9), págs. 1993-2005.
46. Barbalace, J. K. (1995). Environmental Chemistry. Environmental, Chemistry & Hazardous Materials News, Careers & Resources. Recuperado el 20 de septiembre de 2011 <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cu.html>.
47. Harris, E. D. (1991). Copper transport: An Overview. *Society for Experimental Biology and Medicine.*, Vol. 192 págs. 130-140.
48. Bhattacharya, P. K. (2005). Metal ions in Biochemistry. *Alpha Science*. Baroda, India., págs. 138-151.
49. Saenz, Job Valdespino. (2005). Determinación de metales pesados en *Thalassia Testudinum* en dos zonas de la península de Yucatán. *UNAM*. México D.F.
50. Achterberg, E. P. (2001). *Determination of iron in seawater. Analytica Chimica Acta*, Elsevier, Vol. 442 págs. 1-14.
51. Liaghati, T. (2005). Distribution of Fe in Waters and Bottom sediments of a small estuarine catchment. *Elsevier, Science of the total environment*. Southeast Queensland, Australia. Vol. 336, págs. 243-254.
52. National Atmospheric Administration. (1999). Report screening quick reference tables. *NOAA*. Coastal protection and Restoration Division. Seattle, WA.
53. Rendón-Von, J., Osten, G. Gold-Bouchot A.V. Botello. Golfo de México: contaminación e impacto ambiental diagnóstico y tendencias. *UNAM*. México D.F. págs. 329-340.
54. Rosales-Hoz, L., Cundy, A., & Bahena-Manar. (2003). Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcas estuary, México. *Estuarine, coastal and shelf science*. Vol. 58, págs. 117-126.
55. Jiménez-Cisneros, B. E. (2001). La contaminación ambiental en México. *Limusa Noriega Editores*. México D. F.

56. Moreno, J., García, C. & Hernández, T. (2003). Toxic effect of cadmium and nickel on soil enzymes. Influence of sewage sludge addition. *European journal of soil science*. Vol. 54, págs 64-71.
57. Páez-Osuna, F. (2005). Fuentes de metales en zona costera marina. En: Botello, A .V., Rendón-von Osten J, Gold-Bouchot, G. & Agarz-Hernández C. Golfo de México Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y Tendencias. *UNAM*. México D.F., págs. 329-341.
58. Saldivar, L., Tovar, A. & Guerrero, D. (1997). Contaminantes inorgánicos: Plomo. En: Palacios A. & América L. Introducción a la toxicología ambiental. *ECO*. Metepec, México., págs. 177-196.
59. Global Inveronmental Facility. (2002). Regionally based assesment of persistent toxic substances: North American regional report. *United Nations Enveromental Programme*. Switzerland.
60. Newman, M. (2003). Fundamentals of ecotoxicology. *Lewis publishers*. New York, U.S.A. págs. 35-56.
61. Skoog, D. A., Holer, F. J. & Nieman, T. A. (1992). Principio de análisis instrumental. *Mc Graw Hill 5ta edición*. Madrid, España., págs. 275-290.
62. Earnshaw, A. & Greenwood, N. Chemistry of the elements. *Elsevier science ltd*. Great Britain.
63. Litter, M. I., Armienta, M. A. & Farías, S. S. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsenico en aguas y suelos. *CYTED*. Argentina.
64. Emsley, Jhon. (2001). Nature´s bulding blocks: an A-Z guide to the elements. Oxford University Press. U.S.A., pág. 93.
65. Lankford, R. R. (1987). Coastal lagoons of México: their origin and classification. En: M. Wiley (ed). The costal zone of México. *Estuarine Processes. Academic Press Inc*. New York. Vol. 2., págs. 182-215.
66. Drever, James I. Heavy Metals and Metalloids. The geochemistry of natural waters surface and grounwater enveroments. *Prentice-Hall. 3ra edición*. New Jersey., págs. 175-196.

67. Gold-Bouchot, G. (1991). A stable isotope study of three costal ecosystems in Yucatán, México. *CINVESTAV*. Mérida, Yuc. México., pág. 103.
68. Mulero, F.J. (2002). Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements. *Deep-Sea Res.* Vol. 49, págs. 1705-1723.
69. Macías-Carranza, V. A., Macías-Zamora J.V., & Villaescusa-Celaya, J. A. (1997). Organitin compounds in marine water and sediments from the port of Ensenada, Baja California, México. *Ciencias Marinas*. Vol. 23, págs. 377-394.
70. Foster, R.D., & Howe, A. (1993). Recuperado el 20 de septiembre de 2011. A revised procedure for the determination of arsenic and inorganic compounds of arsenic in air using hydride generation and atomic absorption spectroscopy. *Health and Safety Executive, Sheffield, United Kingdom*. En: <http://www.hse.gov.uk/aboutus/index.htm>.
71. Costello, R. J., Eller, P. M., & Delon, H. R. (1983). Measurement of multiple inorganic species. *American Industrial Hygiene Assoc. Journal*. Vol. 44(1), págs. 21-28.
72. Rodríguez-Barreal, J. A. (1979). Insectos, moluscos y crustáceos destructores de la madera en uso. *Ministerio de Agricultura*. Madrid, España., págs. 93.
73. Förstner, W. (1986). Metal speciation in solid wastes-factors affecting mobility. En: W. Landner. Speciation of metals in water, sediment and soil system. *Springer-Verlag*. Berlin-Hiedelberg-New York-London-Paris-Tokio., págs. 13-40.
74. Rosental, R., Eagle, G. & Orren, M. (1986). Trace metal distribution in different chemical fraction of nearshore marine sediments. *Estuarine, costal and shelf science*. Vol. 22(3), págs. 303-324.
75. Morrison, G. (1986). Approaches to metal speciation in natural waters. En: L. Landner. Speciation of metals in water sediments and soil systems. *Springer-Verlag*. Berlin-Hiedelberg-New York-London-Paris-Tokio., págs. 55-73.
76. ECOTOX. (1996). Thresholds for water, sediment and soil at the environment. United States Environmental Protection Agency (EPA). U.S.A. Vol. 5 (4) págs. 253-271.
77. International Union of Pure and Applied Chemistry. (2006). *Transition metal*. s.l. IUPAC.

78. Secretaría de Economía. (2001). NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua: Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales, residuales tratadas. México D.F.
79. Jimenez, B. (2001). La contaminación ambiental en México. Limisa Noriega Editores. México, D. F., págs. 84-97.
80. Almaral Mendivil, A. (2009). Tesis: Efecto de la heterogeneidad del hábitat sobre los patrones de distribución las posflarvas plánticas de camarones (*farfarlepenaeus litopenaeus*) en la Laguna de Celestún, Yucatán. *CINVESTAV*. Mérida, Yuc., págs. 92-99.
81. Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal. (2005). Gobierno del Estado de Yucatán: Municipios de Yucatán. *Recuperado en agosto de 2011*. En: <http://www.yucatan.gob.mx/estado/municipios>.
82. Luoma, Samuel N. (1990). Processes affecting metal concentration in estuarine and coastal marine sediments. En: Philip S. Rainbow, & Robert W. Furness. *Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC press. FL, U.S.A., págs. 51-62.
83. Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* Vol. 51, págs. 844-851.
84. Schumacher, Bran A. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. *EPA*, U.S.A. 2002.
85. NOAA (2005). <http://www.noaa.gov/reserch.html>.