



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA

**“NIVELES DE Cu TOTAL Y BIODISPONIBLE EN
SEDIMENTOS INTER-ARRECIFALES EN LA PLATAFORMA
CONTINENTAL FRENTE AL PUERTO DE VERACRUZ“**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Biólogo

P R E S E N T A:

**ESTEFANIA ARIADNA NAVARRO MIGUEL
UBIPRO, LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA**

Asesor de Tesis: Dr. Guillermo Javier Horta Puga

Los Reyes Iztacala, Estado de México, 2018.





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis representa un gran logro en mi vida, un paso más cerca de aquello que tengo más que claro desde que era pequeña “Biología Marina”.

Es el resultado de un gran esfuerzo a lo largo de la licenciatura, es por eso que quiero agradecer a las personas que me apoyaron en esta etapa tan importante en mi vida.

Agradezco a mis padres, María y Armando por su amor y apoyo incondicional a lo largo de mi vida, por enseñarme a ser una mejor persona cada día, a que jamás debo rendirme, ni conformarme con nada. Gracias por estar a mi lado a pesar de todo, por brindarme su confianza y guiarme para la realización de mis sueños.

A mi hermana Daisy, por su comprensión y apoyo, por acompañarme en los momentos importantes de mi vida.

A mis amigas Karla, Rocio, Gio, Mich, Sara y Diana por estar conmigo desde ese primer semestre apoyándome y cuidándome desde entonces, por escucharme y darme consejos en las situaciones difíciles, gracias por todos esos momentos juntas a lo largo de la carrera.

A los miembros de la Bodeguita Arrecifal, por hacer más ameno el trabajo en el laboratorio a Alex, Carlos y en especial Alexis quien se convirtió en mi gran amigo.

A mi director de tesis, el Dr. Guillermo Horta Puga por paciencia, sus invaluable consejos y recomendaciones para la culminación de esta tesis, por compartir conmigo sus conocimientos y amor por los Arrecifes de coral.

Al Dr. Rafael Cabral Tena por su apoyo, comprensión y por los buenos consejos dentro y fuera del laboratorio.

A mis asesores de tesis, Mtra. Elizabeth, Mtra. Aura, Mtro. Francisco por sus recomendaciones en la revisión de tesis.

Al laboratorio de Edafología, por su apoyo en la realización de las pruebas físico-químicas de los sedimentos.

Gracias a todas esas personas que conocí a lo largo de la carrera y con quienes compartí grandes momentos, sin ellas no sería la persona que soy hoy.

A esa persona que ya no está conmigo por ciertas circunstancias, pero que sin duda cambio mi perspectiva de la vida en muchas formas.

Gracias por tanto Biología.

Aprende de lo que fuiste, mejora lo que eres y nunca olvides lo que quieres ser.

-Robert J. Fischer.

INDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

HIPOTESIS

OBJETIVOS

MATERIALES Y MÉTODOS

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

RESULTADOS

DISCUSIÓN

CONCLUSIONES

LITERATURA CITADA

RESUMEN

Este estudio se enfocó en la distribución espacial de los niveles de Cu total (Cu_T) biodisponible (Cu_B), en sedimentos marinos inter-arrecifales, colectados a una profundidad de 5-30 m, durante el 2016, en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz. Se estudió también su variabilidad durante un ciclo anual, temporada de secas (abril) y lluvias (septiembre), analizando la concentración de Cu por medio de espectrofotometría de absorción atómica, por atomización electrotérmica. Los niveles promedio de Cu más altos se registraron durante la temporada de secas para Cu_T ($5.7 \pm 4.3 \mu\text{g g}^{-1}$), y en lluvias para Cu_B ($0.3 \pm 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$). Los sedimentos del grupo cercano a la desembocadura río Jamapa presentaron los niveles más altos de Cu_T durante la temporada de secas ($9.1 \pm 6.7 \mu\text{g g}^{-1}$), y lluvias ($7.3 \pm 3.9 \mu\text{g g}^{-1}$). En cuanto a la Cu_B , durante época de secas los niveles más altos se registraron en el grupo sur ($0.4 \pm 0.0 \mu\text{g g}^{-1}$), y en lluvias en el grupo de la desembocadura ($0.3 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$).

Palabras clave: metales pesados, cobre, plataforma continental, sedimentos, Veracruz.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales agentes contaminantes del medio marino son los metales pesados (MP), elementos químicos con densidades iguales o mayores a 5 g cm^{-3} , cuya presencia en el ambiente es producto de procesos geológicos y actividades humanas (Celis-Hernández et al. 2013, Horta-Puga et al. 2013, Horta-Puga y Carriquiry 2014). Los MP forman parte de los oligoelementos presentes en la corteza terrestre, se encuentran en concentraciones inferiores a una parte por millón (Díaz et al. 1996), en sedimentos costeros se originan de la erosión física y química de la roca madre, la deposición atmosférica, las descargas de aguas residuales y fluviales que acarrean los desechos producto de las actividades humanas (Botello et al. 1992, Darvish-Bastami et al. 2014). Los MP son contaminantes muy peligrosos debido a que no son biodegradables, presentan una alta toxicidad incluso en bajas concentraciones), son bioacumulables y se pueden biomagnificar a lo largo de la red trófica (Nour y El-Sorgy 2017, Trifuoggi et al. 2017). Los MP tienen influencia sobre los ecosistemas trayendo consigo alteración de las funciones ecológicas, reducción de la diversidad biológica, daño a los hábitats acuáticos, así como efectos en la salud humana y organismos marinos; dependiendo de la concentración y tiempo de exposición pueden producir efectos letales o subletales en los organismos (Viarengo 1985, Sánchez-Domínguez 2015, Pourabadehei y Mulligan 2016).

Uno de los MP más importantes es el cobre (Cu), es considerado un elemento esencial para los organismos, es un micronutriente para el crecimiento salud de la biota acuática y un constituyente regular en el ambiente (Edding y Tala 1996, Ochoa et al. 2011), el Cu es un cofactor esencial en varias enzimas, catalizando reacciones de óxido-reducción., Sin embargo, el Cu puede llegar a ser tóxico cuando la concentración supera los requerimientos biológicos, debido a que los organismos lo pueden bioacumular en sus tejidos, ya sea directamente del agua circundante o por ingestión de alimento (Avenant-Oldewage et al. 2000, Kasilingam et al. 2016), muchos organismos como peces y mariscos tienen cierto control biológico sobre la absorción y liberación de Cu (OSPAR COMMISSION 2016), sin embargo, se ha demostrado que los invertebrados son capaces de acumular metales en concentraciones más elevadas que su ambiente (Villanueva y Botello 1992, Wang 2002). El Cu en exceso es capaz de afectar los estadios embrionarios, larvales o juveniles tempranos de distintas especies de crustáceos y peces particularmente sensibles (McIntyre et al. 2008, Hansh y Mendel 2009), provocar daños en las branquias (Solomon 2009), daño en neuronas receptoras olfativas (Sandahl et al., 2006), disminuir el número de huevos y de

esperma en pectinidos (Taub 2004), en algas es capaz de disminuir su crecimiento (Odum, 1971). La toxicidad aguda del Cu difiere gravemente de acuerdo al nivel trófico del organismo y al estadio de su ciclo de vida (Rainbow 1993, Wright y Mason 2000). El Cu también es usado en alguicidas para el control de la vegetación acuática indeseable, así como en la inducción de la muda en los camarones y langostinos adultos (Fuentes-Cruz 1995, Jalali y Baldwin 2000). La fuente natural del Cu en los sedimentos puede ser de tipo litógeno a partir de minerales, que por interperismo y erosión son arrastrados por los ríos hasta las zonas costeras (López y Lee 1977), sin embargo las principales fuentes de contaminación por Cu son producto de las actividades antropogénicas como la minería y fundición, la emisión de residuos domésticos (Forstner y Wittmann 1979), acabado de metales, microelectrónica, tratamiento de madera, industria piro metalúrgica, aplicación de fertilizantes en zonas de cultivo (Barkay et al. 1985) y las descargas de aguas residuales (Scherer et al., 2011, Chiu-Wen et al. 2012).

En la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz se encuentra el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) constituido por más de 25 arrecifes de tipo plataforma y costeros; es considerado el ecosistema arrecifal más desarrollado e importante del sur del Golfo de México (SGM) (Horta-Puga 2007, Kasper-Zubillaga et al. 2013, Arsmtrong-Altrin et al. 2015). El SAV se ubica frente a la zona metropolitana de la Ciudad Veracruz y las poblaciones de Boca del Río y Antón Lizardo (Ferré-D'Amare 1985, Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993, Tunnell 2007, SEMARNART 2011).

El SAV se ha desarrollado en un ambiente de alta sedimentación terrígena provocado por la presencia de numerosos efluentes como el Río Jamapa, Papaloapan y la Antigua (Jordán-Dahlgren y Rodríguez 2003, Horta-Puga 2007a), además de estar fuertemente influenciado en su parte norte por las actividades humanas llevadas a cabo en las instalaciones marinas y embarcaciones del Puerto de Veracruz. Estas actividades, tales como el lavado de sentinas, la limpieza de cascos, así como las descargas de aguas residuales municipales que son descargados al mar son una fuente importante de contaminación, donde se genera una gran variedad de residuos y desechos (sólidos, vapores, líquidos y aerosoles) mismos que han aumentado paulatinamente durante la últimas décadas los niveles de MP, ya que al llegar a la plataforma continental estos se acumulan principalmente en los sedimentos (Horta-Puga 2007b, Carriquiry y Horta-Puga 2010, Horta-Puga et al. 2013, Horta-Puga y Carriquiry 2014) ocasionando condiciones potencialmente peligrosas

para la salud humana y el ambiente marino (Echeverría-García et al. 2014, Horta-Puga y Ramírez-Palacios 1996, Tunnell 2007, Gutiérrez-Ruíz et al. 2011).

En la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz, se han registrado niveles altos de Cu en diferentes compartimientos geo ambientales: sedimentos carbonatados biogénicos (Horta-Puga 2016), sedimentos inter-arrecifales siliclásticos (Rosales-Hoz et al. 2007, Celis-Hernández et al. 2013, Villanueva y Páez-Osuna 1996, Zamudio-Alemán et al., 2014), en donde evaluaron la concentración de diferentes índices de contaminación (factor de enriquecimiento, índice de geoacumulación, factor modificado de contaminación), con lo que pudieron determinar que los materiales aportados por el Río Jamapa contribuyeron a elevar los niveles ambientales de Cu en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz (Páez-Osuna 1996).

Se han presentado evidencias que sugieren que la actividad portuaria, especialmente el uso de pinturas anti vegetativas en los cascos de los buques de carga y embarcaciones menores que arriban al Puerto de Veracruz, son la fuente principal de Cu (Horta-Puga et al. 2013). También se han registrado niveles altos de Cu en macroalgas bentónicas arrecifales (Horta-Puga et al. 2013) y corales escleractinios del SAV (Horta-Puga y Ramírez-Palacios 1996, Carriquiry y Horta-Puga 2010, Horta-Puga y Carriquiry 2014). Así como en sedimentos en otras regiones de México consideradas como no contaminadas, así como zonas influenciadas por una alta actividad antropogénica (Soto-Jiménez y Páez-Osuna 2001, García-Rico et al. 2014, Zamudio-Alemán 2014) y otras partes del mundo, por ejemplo, la Gran Barrera de Coral (Esslemont 2000), Mar Caspio (Bastami et al. 2014), China (Yang-Guang y Quin 2016) e Indonesia (Sindern et al. 2016).

Pregunta de investigación

¿La plataforma continental frente al Puerto de Veracruz es un área contaminada por Cu?

Hipótesis

Tomando en cuenta que la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz presenta un alto grado de influencia humana y que los sedimentos marinos juegan un papel importante en la acumulación y transporte de contaminantes al ser grandes reservorios de MP, esto implicaría que la zona costera esté contaminada por este metal y que los niveles de Cu incrementen al aproximarse al Puerto de Veracruz y a la desembocadura del Río Jamapa, así mismo, durante la temporada de

lluvias las concentraciones serían mayores con respecto a la temporada de secas, debido a que las tasas erosivas y volúmenes de descarga incrementan durante esta temporada.

Objetivo General

1. Determinar a partir de los niveles de Cu total y biodisponible en sedimentos inter-arrecifales si la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz es un área contaminada por este metal.

Objetivos Particulares

1. Determinar los niveles de Cu total y biodisponible en los sedimentos superficiales inter-arrecifales de la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz, a lo largo de un ciclo anual (secas y lluvias).
2. Determinar si existe un patrón espacial y/o temporal de distribución en los niveles de Cu total y biodisponible de los sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz.
3. Determinar si existe una relación cuantitativa entre los niveles de Cu y los parámetros granulométricos y químicos del sedimento inter-arrecifal.
4. Determinar, si la zona costera frente al Puerto de Veracruz es un área contaminada por Cu.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de Estudio

El área de estudio está localizada frente a la zona metropolitana de la ciudad de Veracruz y las poblaciones de Boca del Río y Antón Lizardo entre los 19°17'38" N, 96°13'42" O. La zona costera frente al puerto de Veracruz es una provincia sedimentaria terrígena, por lo que las partículas sedimentarias presentes en las playas y sobre la plataforma son de origen continental (Kasper-Zubillaga et al. 2013, Arsmtrong-Altrin et al 2015). Las aguas que provienen de la descarga fluvial del RJ (Río Jamapa) transportan un alto contenido de sedimentos, derivados de los procesos de erosión de la corteza terrestre en las cuencas de captación (Carriquiry y Horta-Puga 2010). Sin embargo, los restos de corales escleractinios, algas verdes calcáreas como *Halimeda*, algas coralinas y foraminíferos incrustantes como *Homotrema rubrum* son el componente principal de los sedimentos de tipo carbonatado biogénico en esta región (Emery 1963, Morelock y Koenig 1967, Horta-Puga 2017).

En términos de la distribución de sedimentos terrígenos, esta es mayor en la zona localizada cerca de la desembocadura del RJ y disminuye sustancialmente hacia el norte debido a la circulación de agua prevaleciente (Hernández-Rosario y Tinoco-Blanco 1988). A pesar de esto, en esta zona se desarrolló una de las formaciones arrecifales más importantes del Golfo de México: el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), considerado el ecosistema arrecifal más desarrollado e importante del sur del Golfo de México (SGM) (Ferré-D'Amare 1985, Carricart-Ganivet y Horta-Puga 1993, Tunnell 2007). Está constituido por más de 25 arrecifes de tipo plataforma y costeros, que están divididos en dos grupos (Norte y Sur) por la desembocadura del RJ. El SAV está fuertemente influenciado por las descargas del RJ y en su parte norte por las actividades del puerto de Veracruz. El clima en la región es de tipo Am (cálido y húmedo) con abundantes lluvias en verano, parte de otoño y un corto periodo de lluvias de abril-mayo. La temperatura promedio anual es de 26 °C, con un mínimo de 18 °C en el periodo de enero-febrero (Salas-Pérez y Granados-Barba 2008). La circulación del GM está determinada por la corriente del Lazo en el este, esta es un componente de la corriente del Golfo; así como un de gran giro anticiclónico en el oeste del GM que incluye la Corriente Limite Occidental. La circulación superficial en la zona presenta una variabilidad estacional definida, durante primavera y verano la corriente tiene una dirección Norte-Noreste y se invierte durante los meses de otoño e invierno con una dirección Sur-Sureste (Zavala-Hidalgo et

al. 2003). Los vientos en el GM responden a la posición estacional de los sistemas de alta presión; durante el otoño e invierno, los sistemas de alta presión se mueven desde el noroeste de la parte continental de Estados Unidos hacia el Golfo, generando vientos del noreste en la porción occidental de este. Los valores promedio de salinidad en la zona son de 35 psu, siendo más bajos durante verano cuando se presentan los máximos de descarga fluvial, en comparación con la temporada de secas de primavera (Horta-Puga y Carricart 2007a, Salas-Monreal et al. 2009).

Estrategia de muestreo

Se establecieron 22 estaciones de muestreo (Tabla 1) seleccionadas estratégicamente por su cercanía con el Puerto de Veracruz y desembocadura del Río Jamapa, (Figura 1). El área de muestreo se dividió en 3 grupos: grupo sur (GS) (ZC01-ZC06), el grupo cercano a la desembocadura del Río Jamapa (GD) (ZC07-ZC10) que contempla a las estaciones que se localizan a menos de 13km de la desembocadura del río y que no se encuentran dentro del área del SAV; el grupo norte (GN) (ZC11-ZC22). El muestreo se llevó a cabo durante un ciclo anual dividido en dos temporadas: secas (abril 2016) y lluvias (octubre 2016), que representan las condiciones ambientales con las tasas erosivas y volúmenes de descarga más contrastantes, bajos (secas) y altos (lluvias). Este estudio forma parte del proyecto “Fuentes puntuales de metales pesados en la zona costera y en el sistema arrecifal frente al Puerto de Veracruz, sur del Golfo de México” PAPIIT IN114616.

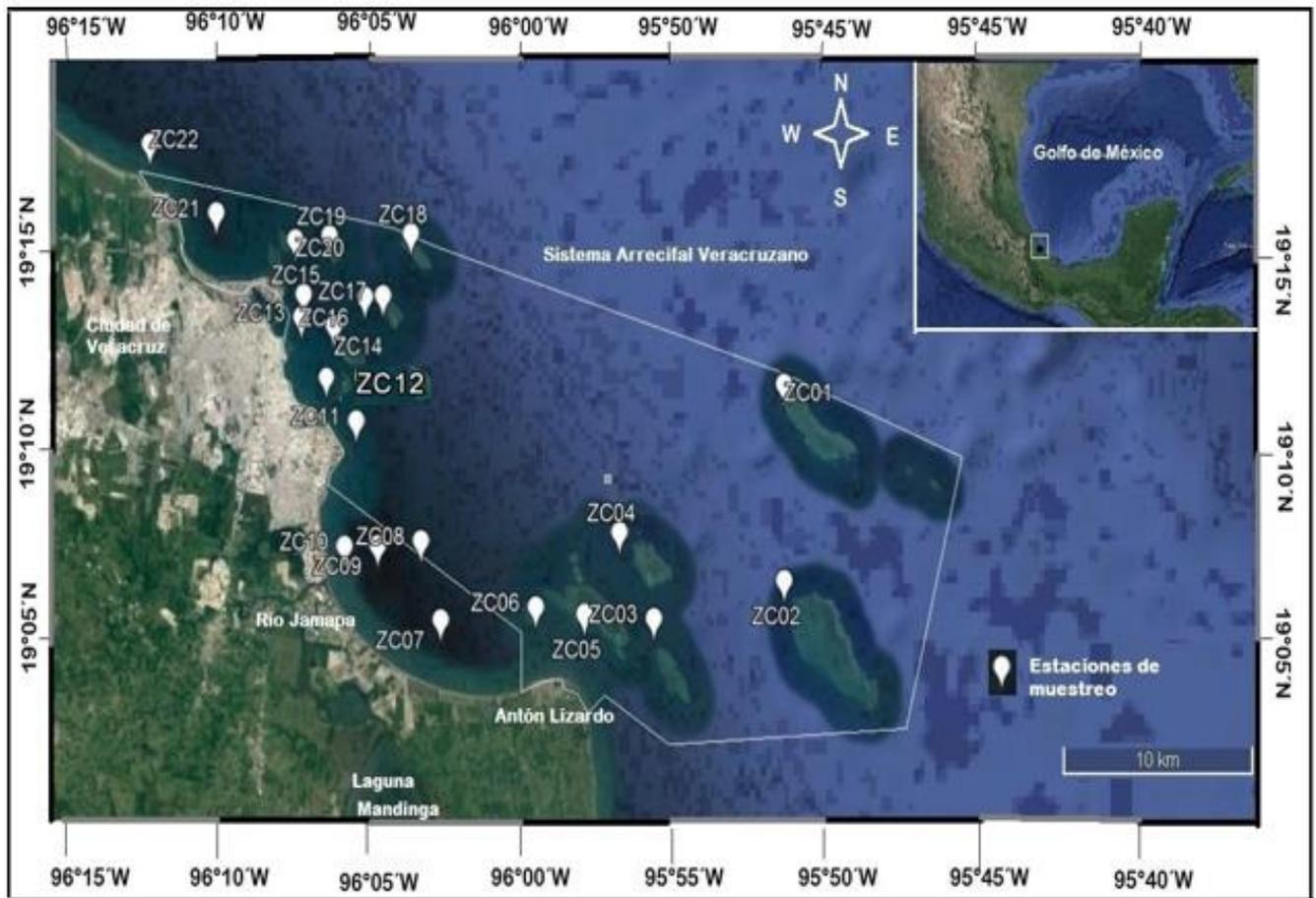


Figura 1. Plataforma continental frente al Puerto de Veracruz, Sur del Golfo de México.

Tabla 1
Estaciones de muestreo de los sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental
frente al Puerto de Veracruz (ubicación y profundidad aproximada)

Grupos	#	Nombre de la Estación	Latitud N	Longitud W	Prof. (m)
GS	ZC01	Anegada de Afuera	19°09'56.7"	95°52'17.4"	24
	ZC02	Cabezo	19°05'24.5"	95°52'17.0"	24
	ZC03	Rizo	19°04'31.7"	95°56'12.8"	21
	ZC04	Isla de En medio	19°06'31.6"	95°57'15.0"	21
	ZC05	Chopas	19°04'37.9"	95°58'18.3"	14
	ZC06	Blanca	19°04'47.8"	95°59'46.1"	19
GD	ZC07	Pluma Jamapa 04	19°04'29.8"	96°02'38.3"	15
	ZC08	Pluma Jamapa 03	19°06'19.6"	96°03'14.1"	22
	ZC09	Pluma Jamapa 02	19°06'12.7"	96°04'33.4"	15
	ZC10	Pluma Jamapa 01	19°06'11.9"	96°05'32.4"	7
GN	ZC11	Punta Mocambo	19°09'05.8"	96°05'11.1"	10
	ZC12	Ingenieros	19°10'30.7"	96°06'51.8"	7
	ZC13	Hornos	19°11'30.0"	96°06'50.8"	11
	ZC14	Terranova	19°11'17.8"	96°05'51.5"	5
	ZC15	Canal de Navegación 01	19°12'01.6"	96°06'46.8"	15
	ZC16	Canal de Navegación 02	19°11'57.5"	96°04'55.7"	22
	ZC17	Isla Verde	19°11'59.6"	96°04'22.9"	24
	ZC18	Anegada de Adentro	19°13'25.7"	96°03'32.4"	30
	ZC19	Blanquilla	19°13'22.7"	96°06'00.0"	20
	ZC20	Gallega	19°13'16.9"	96°07'03.8"	18
	ZC21	Bahía Vergara	19°13'54.5"	96°09'25.1"	12
	ZC22	Punta Brava	19°15'30.4"	96°11'25.8"	5

Recolección de las muestras

Las muestras se recolectaron con una draga tipo Van Veen a diferentes profundidades (Tabla 1). Se tomaron aproximadamente 500 g de sedimento con una pala de plástico de la parte media de la draga de modo que los sedimentos no tuvieran contacto con el metal; cada muestra fue colocada inmediatamente en bolsas de polietileno debidamente etiquetadas y eliminando la mayor cantidad de agua del medio, posteriormente fueron almacenados en un contenedor y transportadas hasta el laboratorio de Biogeoquímica (UBIPRO, FES Iztacala UNAM), donde fueron congeladas a -10 °C hasta su procesamiento.

Procesamiento de las muestras de sedimento

El material utilizado para el procesamiento de las muestras fue lavado con agua y jabón; posteriormente enjuagado con agua deionizada (AD). El material de cristalería se colocó en HNO₃ al 10% y el de plástico en HCl al 10%, durante 72 h, luego fue enjuagado con AD para evitar agentes contaminantes que interfieran en la determinación de niveles de Cu. En el laboratorio, los sedimentos se descongelaron a temperatura ambiente y se secaron en un horno a 60 °C durante 72 h. Una parte de la muestra fue separada para determinar las características físico-químicas del sedimento. Las muestras secas fueron homogenizadas usando un mortero y pistilo de ágata; se tamizaron usando un tamiz de polietileno (luz de malla de 2 mm) eliminando las gravas y guijarros. La fracción fina (arenas y lodos) se almacenó en tubos de polietileno. Para remover las sales precipitadas durante el proceso de secado, se pesaron 15 g de cada muestra y se colocaron en tubos para centrifuga, a los que se les añadieron 20 ml de AD y se agitaron, en un agitador orbital, durante 15 min a 120 rpm. Después, cada muestra se centrifugó durante 45 min a 10,000 rpm, se desechó el sobrenadante y se repitió el procedimiento, al terminar, el sedimento se almacenó en tubos de polietileno debidamente etiquetados y se dejaron secar en el horno a 60 °C durante 72 h.

Cu en la fracción biodisponible

Se pesaron 3 g de sedimento y se colocaron en tubos de centrifuga de 50 ml, se agregaron 30 ml de solución de HNO₃ 1 M. Se colocaron en el agitador orbital durante 2 h, a 120 rpm. Al finalizar, se filtraron las muestras con papel Whatman No. 42 hasta quedar transparentes y se aforaron con HNO₃ al 2% hasta un peso final de 25 g. También se prepararon blancos llevando a cabo el mismo procedimiento, sin agregar la muestra de sedimento.

Cu total

Se pesaron 0.5 g de sedimento (previamente lavado y secado), el cual se colocó en vasos de digestión de teflón, se adicionaron 5 ml de AD, 1 ml de HCl concentrado, 4 ml de HF concentrado y 5 ml de HNO₃ concentrado, se sellaron las cubetas de digestión y se colocaron en el horno de microondas (CEM MDS2100) para romper los enlaces químicos y dejar en estado basal los metales pesados presentes en la muestra. El programa de digestión que fue utilizado para cada muestra de sedimentos puede ser consultado en la Tabla 2. Una vez finalizada la digestión de las muestras, se transfirieron a frascos de polietileno (50 ml) que contenían 1 g de H₃BO₃ para neutralizar el HF

(Loring y Rantala 1992), posteriormente se colocaron en el agitador orbital durante 30 min a 200 rpm para disolver por completo el H_3BO_3 , las muestras se aforaron con HNO_3 al 2% hasta llevarlas a un peso total de 25 g. Se prepararon blancos llevando a cabo el mismo procedimiento, sin agregar muestra de sedimento.

Tabla 2

Condiciones de Digestión Química de muestras en el horno de microondas

Condiciones	Etapas
Poder (%)	100
Presión (PSI)	120
Rampa (min)	30:00
Tiempo (min)	20:00

PSI: Libras de presión a las que se somete la muestra

Análisis químico instrumental de MP

La cuantificación de Cu total y fracción biodisponible se llevó a cabo con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Varian SpectrAA 800), por atomización electroterma con horno de grafito (Varian GTA 100). Esta es una técnica cuantitativa de análisis químico que consiste en vaporizar la muestra a altas temperaturas y la concentración de átomos se lleva a cabo midiendo la absorción o la emisión en su longitud de onda característica ($Cu= 324.7$). El método se constituye de 8 pasos que se dividen en tres fases: 1) Secado: donde se elimina por completo los solventes en los que está solubilizado el analito, en este caso H_2O y HNO_3 , 2) Calcinado: en la cual se elimina toda la materia orgánica y otros compuestos volátiles para simplificar el análisis, y 3) Atomizado: donde se cuantifica la concentración del metal, elevando la temperatura ligeramente por arriba del punto de ebullición del analito (las condiciones operativas del horno de grafito del EAA en cada etapa de muestran en la Tabla 4. El equipo se calibró utilizando soluciones estándar elaboradas a partir de una solución patrón sigma 1000 ppm de Cu, el factor de dilución fue de 0.02 $\mu g/g$.

La precisión fue de 4.4% la cual se probó utilizando materiales de referencia de sedimentos fluviales CNS39243 (Sigma, Aldrich), este material está destinado principalmente para calibrar instrumentación y evaluar la fiabilidad de los métodos analíticos para la determinación de elementos mayores, menores y trazas en sedimentos. Se midió 40 veces la concentración del Cu

muestra, después se obtuvo el promedio y desviación estándar de las mediciones; para obtener el valor de precisión se realizó el siguiente cálculo:

$$\text{Precisión} = \frac{\bar{x}}{DS} \times 100$$

La exactitud representa la cantidad de analito que se está agregando al valor real, se obtiene al medir la concentración de Cu en un material de referencia certificado, la exactitud se expresa como el porcentaje de recuperación, en un método analítico de una cantidad conocida de analito o como la diferencia entre el valor medio obtenido en la valoración y el valor aceptado real, en este caso se midió 42 veces, posteriormente se sacó el promedio de las mediciones y se comparó con el valor real. La exactitud fue de 6.6%; el porcentaje de recuperación de Cu fue de 106.6%.

$$R = \frac{CM - C}{CA} \times 100$$

Dónde:

R= % recuperación

CM= Concentración de la muestra

C= Concentración de la muestra

CA= Concentración equivalente de analito añadido a la muestra

El límite de cuantificación (la concentración mínima de analito que se puede cuantificar con un nivel aceptable de exactitud y precisión en la muestra) fue de 0.001 µg/g. Se obtuvo a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Límite de Cuantificación} = \frac{10\sigma b}{m}$$

Dónde:

σb = Cociente de diez veces la desviación estándar de la medida del blanco

m= pendiente de la curva de calibración

Tabla 3
Condiciones operativas del horno de grafito

Etapa	T (°C)	Ti (s)	F
Secado	85	5	1
	85	30	1
	110	10	1
Calcinado	800	5	2
	800	1	2
	800	2	0
Atomizado	2300	1.1	0
	2300	2	0

T= Temperatura (°C); Ti=Tiempo (s); F=Flujo de Argón L/min

Características granulométricas y químicas de los sedimentos

Determinación de la clase textural: Se utilizó el método del hidrómetro (Bouyoucos 1962) Proceso que se fundamenta en la velocidad de sedimentación de los diferentes tamaños de partículas (arenas, limos y arcillas) con el uso del densímetro de Bouyoucos y el principio de la Ley de Stocks. Se pesaron 50 g de la muestra libres de materia orgánica y carbonatos, y se colocaron en el vaso de una batidora adicionando 5 ml de Na₂SiO₃ y 5 ml de Na₂C₂O₄, se aforó con agua y se agitó durante 10 min. La solución se pasó a una probeta en donde se aforo a un volumen final de 1 L con agua, se agitó la probeta durante 1 min y se dejó reposar durante 40 seg antes de tomar la primera lectura introduciendo el hidrómetro lentamente en la suspensión, también se tomó la temperatura mediante un termómetro. Se dejó reposar durante 2 hrs antes de tomar la segunda lectura.

Posteriormente se realizaron los cálculos correspondientes con las fórmulas siguientes:

$$\% \text{ limos} + \% \text{ arcillas} = \frac{\text{primera lectura}}{\text{g de suelo}} * 100$$

$$\% \text{ arenas} = 100 - (\% \text{ limos} + \% \text{ arcillas})$$

$$\% \text{ arcillas} = \frac{\text{segunda lectura}}{\text{g de suelo}} * 100$$

$$\% \text{ limos} = (\% \text{ limos} + \% \text{ arcillas}) - \% \text{ arcillas}$$

Finalmente se obtuvo la clase textural de las muestras de sedimento a partir del triángulo de texturas (Figura 2):

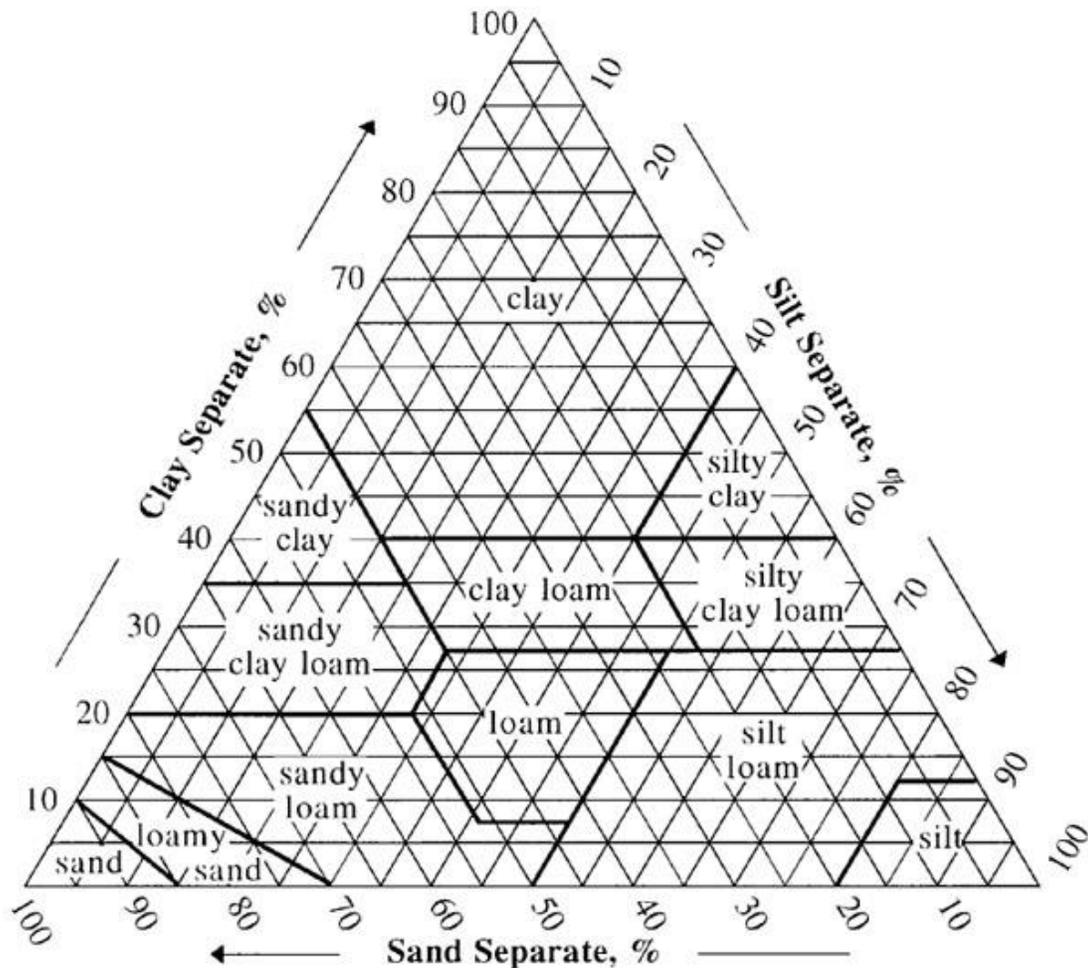


Figura 2. Triángulo de texturas (Tomado de Soil Survey Manual, publicación N° 18 del USDA. In Strandberg, 1975).

Contenido de materia orgánica: Método de oxidación con ácido crómico y ácido clorhídrico (Walkey y Black 1947). Proceso en el cuál la materia orgánica del sedimento se oxida mediante una reacción con $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4 , titulado con $FeSO_4$ con un indicador difenilamina y H_3PO_4 . Se pesaron 0.5g de suelo y se colocó en un matraz Erlenmeyer, agregando 5ml de solución de $K_2Cr_2O_7$ así como 10 ml de H_2SO_4 poco a poco resbalándolo por las paredes del matraz con el fin de oxidar la materia orgánica en la muestra. Se agito durante 1 min y se dejó reposar durante 30 min. Si la muestra presenta un color verdoso se deben adicionar 5 ml de $K_2Cr_2O_7$ y 10 ml de H_2SO_4 extra. Luego de los 30 minutos se adicionan 100 ml de agua destilada y 5 ml de H_3PO_4 . Finalmente se agregan 3 gotas del indicador de difenilamina para titular, titularse con $FeSO_4$ hasta alcanzar un vire de color verde esmeralda

Se sustituyeron los resultados obtenidos en la siguiente fórmula:

$$\text{Materia orgánica (\%)} = \frac{5 - (\text{ml de FeSO}_4 \times \text{N} \times \text{FC})}{\text{g de la muestra}} \times 0.69$$

Dónde:

- 5= ml de dicromato de potasio agregados
- N= normalidad de FeSO₄ (0.5)
- 0.69=constante
- $$\text{FC} = \frac{10}{\text{ml de FeSO}_4 \text{ gastados por el blanco}}$$

Contenido de carbonatos: Método gasométrico (Morton y Newson 1953). Los carbonatos, al ser tratados con un ácido fuerte en un sistema cerrado bajo condiciones constantes de volumen y temperatura producen un aumento de presión en el sistema, el cual está relacionado linealmente al contenido de CO₂, producto de la reacción entre los carbonatos y el ácido, por lo tanto, la concentración de CO₃, se mide el volumen de H₂O en una columna desplazada por el aumento de presión; dicho volumen se compara con una cantidad conocida de carbonato de calcio y se obtiene el valor de CO₃ del sedimento. Se pesaron 0.1 g de carbonato de calcio anhidro que sirvió como blanco, se colocó el matraz de Kitasato, luego se llenó el matraz Erlenmeyer con agua destilada hasta completar el volumen de 500 ml, se selló perfectamente el sistema para evitar fugas de gas y obtener resultados más confiables. Se midieron 5ml de solución HCl (6 N) y se colocó en el frasco vial, el vial se puso dentro del matraz Kitasato, agregó el HCl dentro del matraz observando el desplazamiento del agua, una vez que todo el CaCO₃ reaccionó se midió el volumen de H₂O desplazado. Se pesaron 5 g de la muestra de sedimento.

Finalmente se sustituyen los datos, en la siguiente fórmula se puede obtener el porcentaje de carbonatos en la muestra:

$$\% \text{ Carbonatos} = \frac{0.1 \times 100}{A \times 3} * B$$

Dónde:

- A= mL de agua desplazados por el blanco
- B= mL de agua desplazados por la muestra
- 0.1= cantidad de CaCO₃ utilizados en el blanco
- 3= peso de la muestra del sedimento

Proporción de Cu_B con respecto a Cu_T

Estos valores se obtienen a partir de la siguiente operación:

$$\text{Proporción de } Cu_B = \frac{Cu_B \times 100}{Cu_T}$$

Dónde:

- Cu_B = Concentración de Cu_B de la muestra
- Cu_T = Concentración de Cu_T de la muestra

Índice de Geoacumulación

El índice de Geoacumulación (I_{geo}) se definió originalmente por Müller, 1969. Permite la determinación práctica de contaminación para el sedimento a partir de la comparación de las concentraciones actuales con sedimentos preindustriales; estos índices permiten obtener una imagen integrada de contaminación del metal en el sedimento, por lo tanto, determinando ya sea la presencia de sedimentos como fenómenos naturales, actividades antrópicas o una combinación de ambos (Shafie et al. 2013).

Permite evaluar el grado de contaminación del metal en términos de siete clases de enriquecimiento basadas en aumentar los valores numéricos del índice (Abraham y Parker 2008). Este índice consta de 7 clases (Tabla 4), que van desde la clase 0 ($I_{geo}=0$, niveles de fondo) a la categoría 6 ($I_{geo} > 5$, extremadamente contaminado) se define por la siguiente ecuación:

$$I_{geo} = \text{Log}_2(C_n/1.5B_n)$$

Donde:

- C_n = Concentración del metal en la muestra
- B_n = Concentraciones de fondo $25 \mu\text{g g}^{-1}$ (Taylor y McLennan 1995)
- 1.5=Factor de corrección de matriz de fondo debido a efectos litogénicos

Tabla 4
Clases de Índice de Geoacumulación (I_{geo})

Valor I_{geo}	Clase I_{geo}	Grado de contaminación
>5	6	Extremadamente contaminado
4-5	5	Fuertemente contaminado
3-4	4	Moderadamente contaminado a fuertemente contaminado
2-3	3	Moderadamente contaminado
1-2	2	Sin contaminación a moderadamente contaminado
0-1	1	Sin contaminación
0	0	Niveles de fondo

Valores propuestos por Müller 1979 tomados de Shafie et al. 2013

Análisis Estadístico

Se usó la prueba U de Mann-Whitney ($p < 0.05$) para determinar la existencia de diferencias significativas en los niveles de Cu total y fracción biodisponible del sedimento marino interarrecifal entre temporadas (secas y lluvias). Se llevó a cabo un análisis espacial de los niveles de Cu_T para determinar la existencia de diferencias significativas entre el grupo sur, grupo norte y desembocadura del RJ, aplicando la prueba de varianza de Kruskal-Wallis de una vía ($p < 0.05$). Una vez determinadas las características granulométricas y químicas de los sedimentos interarrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz, se determinó si existían diferencias significativas en los parámetros entre temporadas (secas y lluvias), se usó la prueba de T-student ($p < 0.05$). Asimismo, se determinó la relación y/o correlación cuantitativa (análisis de correlación lineal simple y/o múltiple) entre los siguientes parámetros sedimentológicos y concentración de Cu_T y Cu_B .

1. Concentración de Cu y contenido de arenas, limos y arcillas.
2. Concentración de Cu y contenido de materia orgánica.
3. Concentración de Cu y contenido de carbonatos.

Todos los datos se expresan en unidades de masa $\mu\text{g g}^{-1}$ y promedios con su desviación estándar $\pm 1\sigma$. Las pruebas estadísticas se llevaron a cabo mediante el software PAST.

RESULTADOS

Las concentraciones de Cu_T y Cu_B en el sedimento marino inter-arrecifal en cada sitio de colecta para ambas temporadas de muestreo (secas y lluvias) se muestran en la Tabla 5. Además, están divididos para efectos de comparación en GN, GD y GS. En el caso de la muestra ZC02 de la temporada de lluvias no se pudo obtener, ya que la zona de muestreo se encontraba en un área de arrecifes hundidos impidiendo que la draga llegara al fondo para obtener el sedimento.

Tabla 5

Concentraciones ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu_T y Cu_B en sedimentos marinos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante un ciclo anual (secas y lluvias).

Grupos	ID	Cu_T		Cu_B	
		Secas	Lluvias	Secas	Lluvias
GS	ZC01	1.4	1.3	<0.001	0.1
	ZC02	0.9	SM	<0.001	SM
	ZC03	8.8	6	<0.001	0.8
	ZC04	1.5	0.8	<0.001	<0.001
	ZC05	4	3.2	<0.001	0.2
	ZC06	8	5	0.4	0.1
	P ($\pm 1\sigma$)	4.1 \pm 3.5	3.3 \pm 2.7	0.4 \pm 0	0.2 \pm 0.3
GD	ZC07	3.1	2.6	0.1	0.5
	ZC08	9.5	<0.001	0.1	0.8
	ZC09	18.3	9.3	0.1	<0.001
	ZC10	5.4	9.5	0.1	<0.001
	P ($\pm 1\sigma$)	9.1 \pm 6.7	7.3 \pm 3.9	0.1 \pm 0	0.3 \pm 0.2
GN	ZC11	2.7	<0.001	<0.001	0.1
	ZC12	2.4	0.8	<0.001	0.1
	ZC13	3.9	2.6	0.1	0.2
	ZC14	9.2	6.3	0.5	0.8
	ZC15	7.3	6.8	0.3	0.6
	ZC16	2.4	3.7	0.1	<0.001
	ZC17	7.2	4.7	0.1	0.6
	ZC18	4.5	4.2	<0.001	0.4
	ZC19	1.7	0.8	<0.001	0.1
	ZC20	13.1	7.4	0.1	0.8
	ZC21	3.9	9.1	0.2	0.4
	ZC22	5.4	0.3	<0.001	0.1
P ($\pm 1\sigma$)	5.3 \pm 3.2	4.2 \pm 2.9	0.2 \pm 0.1	0.2 \pm 0.3	
SAV	P ($\pm 1\sigma$)	5.7 \pm 4.3	4.4 \pm 3.0	0.2 \pm 0.1	0.3 \pm 0.1

ID= Estaciones de colecta, Cu_T = Cobre total, Cu_B = Cu biodisponible, SM= Sin muestra, P= promedio

En la Tabla 6 se muestran los datos de las características físico-químicas de los sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de secas. Los sedimentos están compuestos en su mayoría por arenas (78.1 ± 18.8 %), las muestras del GD (12.5 ± 12.04 %) presentan porcentajes altos de MO, comparados con las del GS (0.24 ± 0.25 %) y GN (0.5 ± 0.5 %), sin embargo, las estaciones de estos grupos tienen altos porcentajes de carbonatos. (GS= 32.7 ± 41.5 %) (GN= 20.8 ± 21.1 %)

Tabla 6
Características físico-químicas de los sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de secas.

Grupos	Muestra	A (%)	L (%)	R (%)	MO (%)	C (%)
GS	ZC01	88	4	8	0.59	85.6
	ZC02	100	0	0	0	0
	ZC03	58	20	22	0.33	86
	ZC04	98	0	2	0.07	16
	ZC05	93	3	4	0	4.8
	ZC06	58	31	11	0.46	3.6
GD	ZC07	98	0	2	0.06	1.6
	ZC08	64	20	16	1.25	9.6
	ZC09	34	38	28	4.53	2.8
	ZC10	89	7	4	0.27	3.04
GN	ZC11	96	0	4	0.07	6
	ZC12	97	1	2	0.33	7.6
	ZC13	96	1	3	0.07	18
	ZC14	66	20	14	1.12	12.8
	ZC15	78	16	6	0.53	16.8
	ZC16	68	17	15	0.79	16
	ZC17	64	18	18	0.92	24
	ZC18	68	13	19	0.52	48.8
	ZC19	80	8	12	0.06	76
	ZC20	36	48	16	1.84	12
	ZC21	92	4	4	0.13	7.2
	ZC22	97	1	2	0.07	4
GS		83 ± 19.4	9.7 ± 12.8	7.9 ± 8.0	0.24 ± 0.25	32.7 ± 41.5
GD		71.2 ± 28.7	16.2 ± 16.7	12.5 ± 12.04	1.5 ± 2.3	4.3 ± 4.0
GN		78.2 ± 18.8	12.2 ± 13.6	9.6 ± 6.7	0.5 ± 0.5	20.8 ± 21.1
SAV		78.1 ± 18.8	12.3 ± 13.4	9.7 ± 7.8	0.7 ± 1.0	21.0 ± 27.1

A= arenas, L= limos, R= arcillas, MO= materia orgánica, C= carbonatos.

En la Tabla 7 se muestran los datos de las características físico-químicas de los sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de lluvias. Los sedimentos están compuestos en su mayoría por arenas ($77.3\pm 23.5\%$), las muestras del GD ($1.5\pm 0.7\%$) presentan los porcentajes más altos de MO, comparados con las del GS ($0.6\pm 0.5\%$) y GN ($0.7\pm 0.5\%$). Los sedimentos del GS presentan los porcentajes más altos de carbonatos ($39.6\pm 41.0\%$) en todo el SAV.

Tabla 7
Características físico-químicas en sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de lluvias.

Grupos	Muestra	A (%)	L (%)	R (%)	MO (%)	C (%)	
GS	ZC01	95	2	3	0.13	94.43	
	ZC02	SM	SM	SM	SM	SM	
	ZC03	48	32	20	1.4	17.04	
	ZC04	98	2	0	0.41	72.52	
	ZC05	96	1	3	0.34	9.62	
	ZC06	78	13	9	0.81	4.44	
GD	ZC07	95	4	1	0.08	5.18	
	ZC08	36	47	17	1.27	17.76	
	ZC09	36	49	15	1.27	11.1	
	ZC10	42	38	20	3.26	3.7	
GN	ZC11	96	1	3	0.25	14.06	
	ZC12	96	1	3	0.27	12.58	
	ZC13	90	9	1	0.02	14.06	
	ZC14	97	1	2	0.64	100	
	ZC15	76	14	10	0.76	14.06	
	ZC16	64	23	13	0.82	9.62	
	ZC17	78	12	10	0.94	33.3	
	ZC18	80	2	18	1.37	23.68	
	ZC19	98	2	0	0.08	100	
	ZC20	36	52	12	1.62	16.28	
	ZC21	92	4	4	0.88	14.8	
	ZC22	96	2	2	0.57	15.54	
	GS		83 ± 21.1	10 ± 13.2	7.0 ± 8.0	0.6 ± 0.5	39.6 ± 41.0
	GD		52.2 ± 20.9	34.5 ± 20.9	13.2 ± 8.4	1.5 ± 0.7	9.4 ± 6.4
GN		83.2 ± 18.4	10.2 ± 1.9	6.5 ± 5.8	0.7 ± 0.5	30.7 ± 32.7	
SAV		77.3 ± 23.5	14.8 ± 17.8	7.9 ± 7.0	0.8 ± 0.7	28.8 ± 32.3	

A= arenas, L= limos, R=arcillas, MO= materia orgánica, C= carbonatos, SM= Sin muestra

Análisis temporal

Las figuras 3 y 4 muestran los niveles promedio de Cu_T y Cu_B en los sedimentos marinos inter-arrecifales durante las temporadas de secas y lluvias, así como los promedios totales durante un ciclo anual. El promedio total en la concentración de Cu_T obtenida para el área de muestreo durante un ciclo anual fue de 5.05 ± 3.6 . Las concentraciones promedio fueron mayores en la temporada de secas ($5.7 \pm 4.3 \mu\text{g g}^{-1}$) con respecto a la temporada de lluvias ($4.4 \pm 3.0 \mu\text{g g}^{-1}$). Sin embargo, no se presentaron diferencias significativas (Mann-Whitney: $U= 178.5$, $p= 0.4327$)

El promedio total de la concentración de Cu_B obtenida para el área de muestreo durante un ciclo anual fue de $0.3 \pm 0.5 \mu\text{g g}^{-1}$. Las concentraciones promedio fueron menores en la temporada de secas ($0.2 \pm 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$) con respecto a la temporada de lluvias ($0.3 \pm 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$), el análisis de Mann-Whitney mostró diferencias significativas entre ambas temporadas ($U= 126.5$, $p=0.008796$)

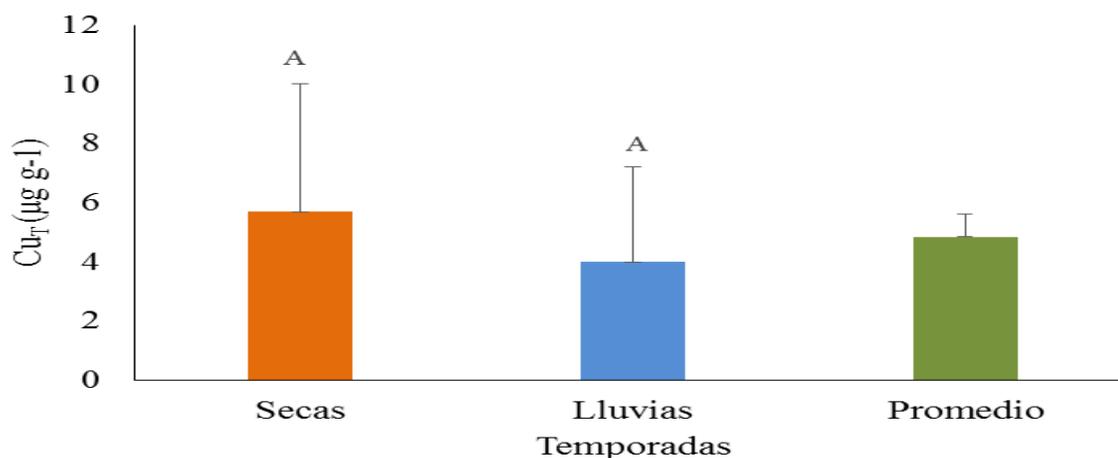


Figura 3. Niveles promedio de Cu total por temporada de muestreo y promedio total durante un ciclo anual con su desviación estándar en sedimento inter-arrecifal en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz. A= No existen diferencias significativas entre temporadas

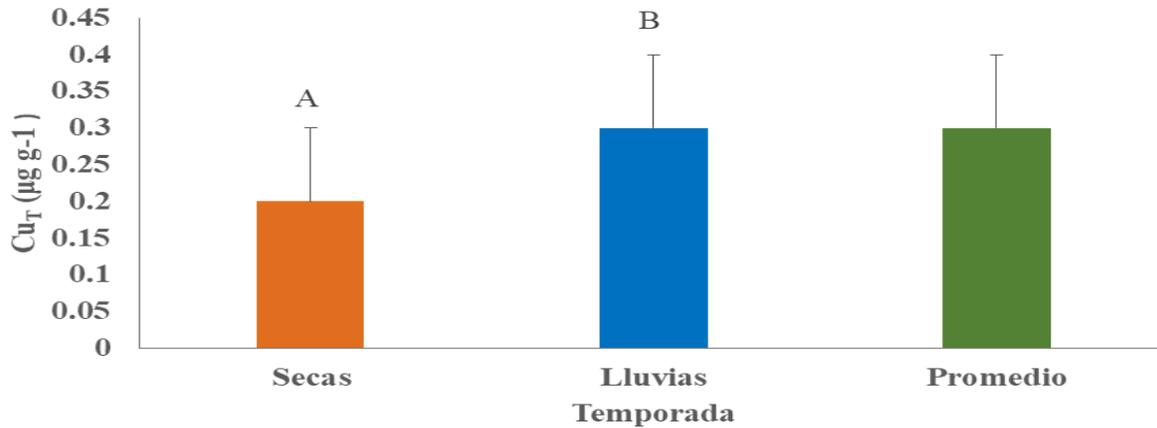


Figura 4. Niveles promedio de Cu biodisponible por temporada de muestreo y promedio total durante un ciclo anual con su desviación estándar en sedimento inter-arrecifal de la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz. B= Existen diferencias significativas entre temporadas.

Análisis espacial

La concentración promedio total de Cu_T durante la temporada de secas (Figura 5) para el GS fue de $4.1 \pm 3.5 \mu\text{g g}^{-1}$, un valor mínimo es $0.9 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC02), un máximo de $8.8 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC03). En el grupo DRJ el valor promedio total es de $9.0 \pm 6.6 \mu\text{g g}^{-1}$, el mínimo se presenta en la ZC07 ($3.1 \mu\text{g g}^{-1}$) y el máximo en la ZC09 ($18.3 \mu\text{g g}^{-1}$); mientras que el promedio para el GN es de $5.3 \pm 3.3 \mu\text{g g}^{-1}$ con un valor mínimo de $1.7 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC19) y un máximo de $13.1 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC20). El análisis de Kruskal-Wallis no mostró diferencias significativas entre los grupos ($p = 0.2272$).

Respecto a la concentración total promedio de Cu_T en temporada de lluvias (Figura 6 para el GS fue de $3.2 \pm 2.2 \mu\text{g g}^{-1}$, un valor mínimo es $0.8 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC04), un máximo de $6.0 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC03). En el GD el valor promedio total es de $5.35 \pm 4.7 \mu\text{g g}^{-1}$, la concentración mínima se presenta en la ZC07 ($2.6 \mu\text{g g}^{-1}$) y la máxima en la ZC10 ($9.5 \mu\text{g g}^{-1}$); el promedio para el GN es de $3.8 \pm 2.9 \mu\text{g g}^{-1}$ con un valor mínimo de $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC22) y un máximo de $9.2 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC21). El análisis de Kruskal-Wallis no mostró diferencias significativas entre los grupos ($p = 0.2815$).

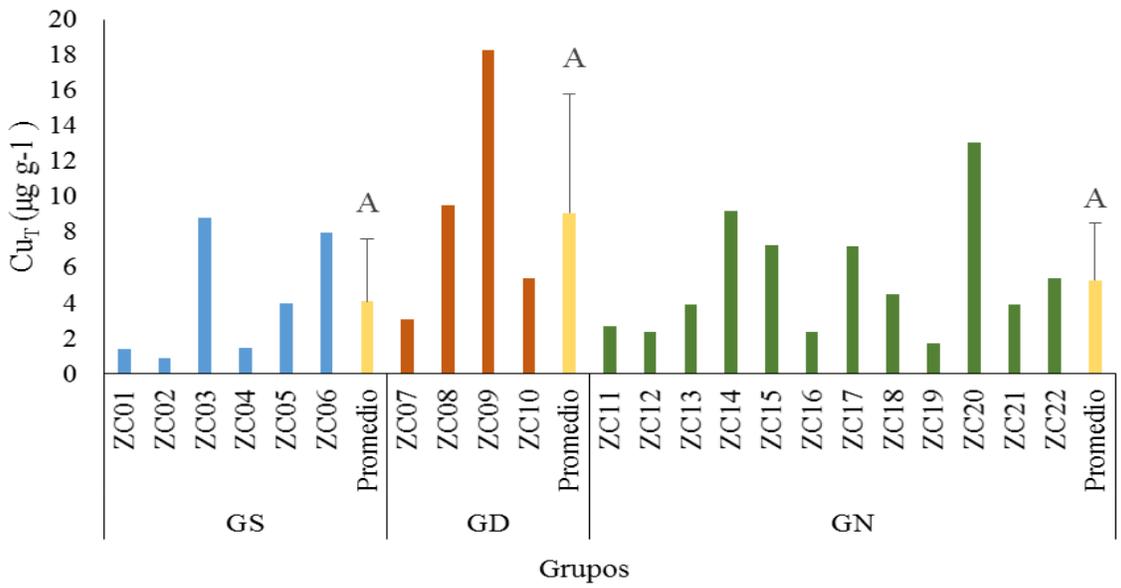


Figura 5. Distribución espacial de los niveles de Cu total por estación y grupo; con su promedio y desviación estándar en sedimentos inter-arrecifales de la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de secas. A= No existen diferencias significativas entre grupos.

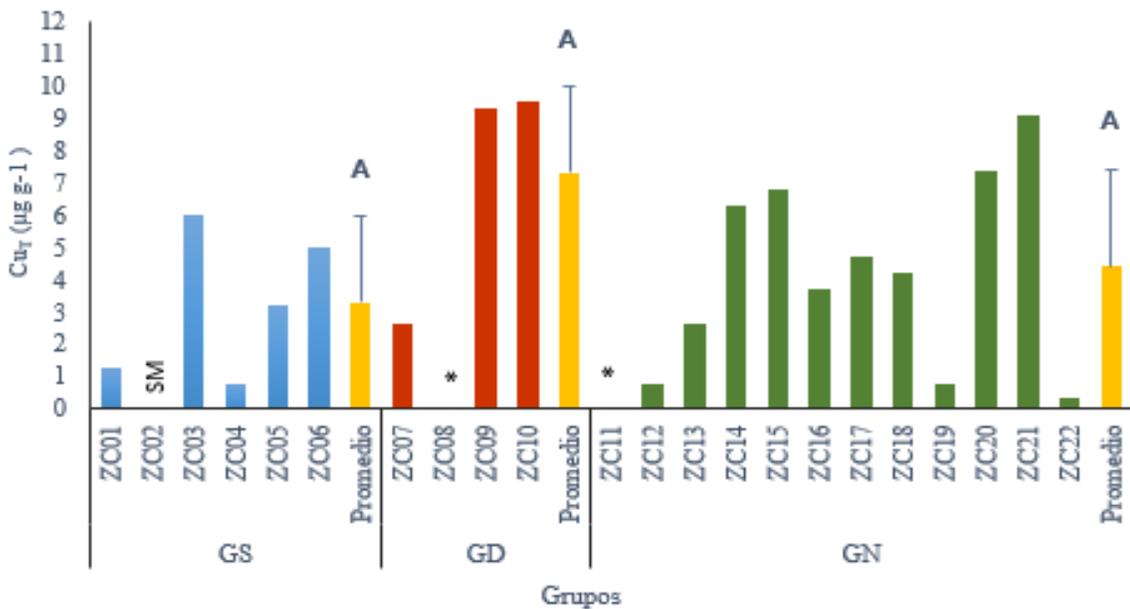


Figura 6. Distribución espacial de los niveles de Cu total por estación y grupo; con su promedio y desviación estándar en sedimentos inter-arrecifales de la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de lluvias. A= No existen diferencias significativas entre grupos. Concentraciones debajo del límite de cuantificación (*). SM= Sin muestra.

La figura 7 muestra los niveles de Cu_B durante la temporada de secas; en el GS sólo una estación (ZC06) presentó niveles detectables por lo que el valor mínimo, máximo y promedio es de $0.4 \pm 0 \mu g g^{-1}$. Así mismo, en el GD todas las estaciones presentaron los mismos niveles de Cu, por lo que el valor mínimo, máximo y promedio fue de $0.4 \pm 0 \mu g g^{-1}$; mientras que el promedio total para el GN es de $0.2 \pm 0.15 \mu g g^{-1}$ con una concentración mínima de $0.3 \mu g g^{-1}$ (ZC13, ZC16 y C17) y una máxima de $0.5 \mu g g^{-1}$ (ZC14).

La figura 8 muestra los niveles de Cu_B de la temporada de lluvias, para el GN obtuvo un valor mínimo de $0.1 \mu g g^{-1}$ (ZC01), un máximo de $0.8 \mu g g^{-1}$ (ZC03); con un promedio de $0.3 \pm 0.2 \mu g g^{-1}$. Para el GD, el nivel mínimo de Cu es de $0.5 \mu g g^{-1}$, (ZC7) el máximo de $0.8 \mu g g^{-1}$ (ZC8) y el promedio de $0.7 \pm 0.2 \mu g g^{-1}$; mientras que el promedio para el GN de $0.4 \pm 0.3 \mu g g^{-1}$ con un mínimo de $0.1 \mu g g^{-1}$ (ZC12, ZC19 y ZC22) y un máximo de $0.8 \mu g g^{-1}$ (ZC15).

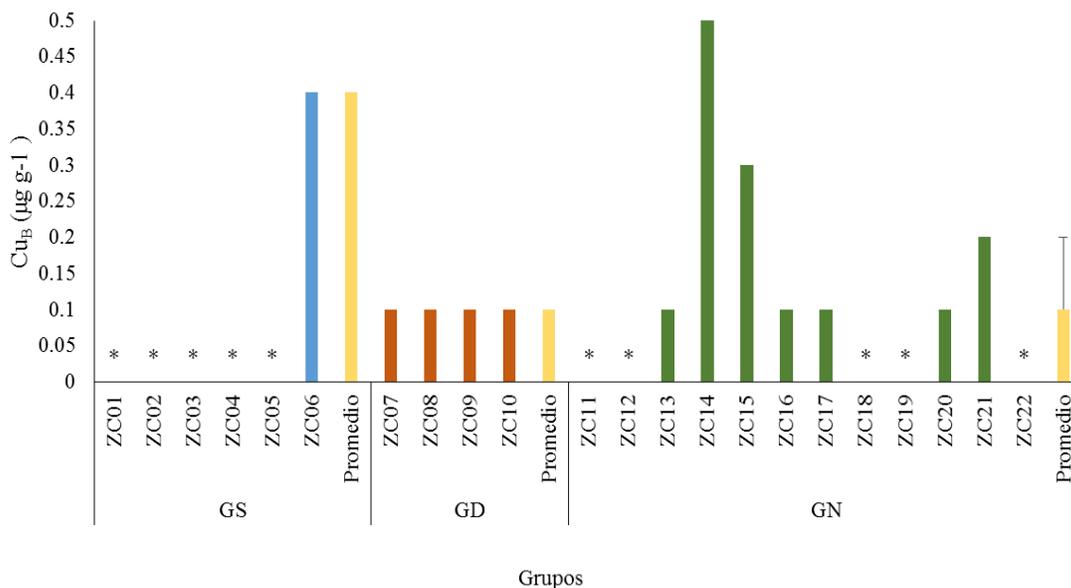


Figura 7. Distribución espacial de los niveles de Cu biodisponible por estación y grupo; con su promedio y desviación estándar en sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de secas. Concentraciones debajo del límite de cuantificación (*)

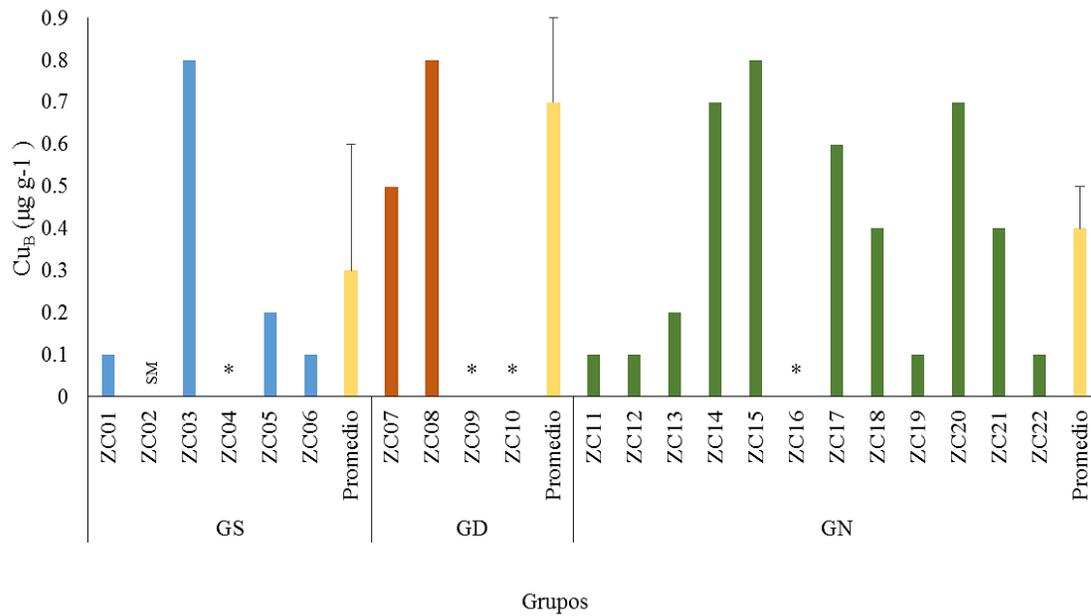


Figura 8. Distribución espacial de los niveles de Cu biodisponible por estación y grupo; con su promedio y desviación estándar en sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de lluvias. Concentraciones debajo del límite de cuantificación (*). SM= Sin muestra.

Proporción de Cu_B con respecto a Cu_T

La tabla 8 nos indica la proporción de Cu_B con respecto al Cu_T, durante un ciclo anual. En la temporada de lluvias la proporción de Cu_B aumentó en el GS (5.9±5.2 %), el GN (10.4±8.5 %), y el GD (4.8±9.6 %), comparado con la temporada de secas. La concentración de Cu_B en el SAV se multiplico en la temporada de lluvias (3.0±2.3 %), esto nos indica que las concentraciones de Cu se ven afectadas por la temporada.

Tabla 8
Proporción de los niveles de Cu_B por los de Cu_T en sedimentos marinos inter-arrecifales durante la temporada de secas y lluvias.

Grupos	ID	Secas (%)	Lluvias (%)
GS	ZC1	0.01	7.7
	ZC2	0.1	SM
	ZC3	0	13.3
	ZC4	0.1	0.1
	ZC5	0	6.3
	ZC6	5	2
GD	ZC7	3.2	19.2
	ZC8	1.1	0
	ZC9	0.5	0
	ZC10	1.9	0
GN	ZC11	0	0
	ZC12	0	12.5
	ZC13	2.6	7.7
	ZC14	5.4	11.1
	ZC15	4.1	11.8
	ZC16	4.2	0
	ZC17	1.4	12.8
	ZC18	0	9.5
	ZC19	0.1	12.5
	ZC20	0.8	9.5
	ZC21	5.1	4.4
	ZC22	0	33.3
	GS	0.9±2.0	5.9±5.2
	GD	1.7±1.2	4.8±9.6
	GN	2.0±2.2	10.4±8.5
	SAV	1.5±0.6	3.0±2.3

ID= Estaciones de recolecta

Niveles de Cu vs características granulométricas y químicas del sedimento

En la tabla 9 se muestran los valores de correlación entre las características físico-químicas del sedimento marino y los niveles de Cu_T y Cu_B para la temporada de secas. El análisis de correlación ($p < 0.05$), nos indica que cinco variables físico-químicas de los sedimentos están correlacionadas significativamente con la concentración de Cu_T ; este se correlacionó negativamente con el porcentaje de arenas y carbonatos, mientras que la correlación fue positiva con el porcentaje de limos, arcillas y materia orgánica. Respecto a los niveles de Cu_B este se correlaciono de manera significativa y positiva con el porcentaje de limos.

Tabla 9
Correlaciones de Cu_T y Cu_B vs las características granulométricas y químicas del sedimento durante la temporada de secas. Negritas indica correlaciones significativas $p = (<0.05)$

Características	Total		Biodisponible	
	r(n=22)	P	r(n=22)	P
A	-0.85423	4.223E-07	-0.32345	0.142
L	0.85837	3.224E-07	0.42417	0.0436076
R	0.72403	0.00013928	0.13171	0.55905
MO	0.85674	0.000000359	0.14969	0.50612
C	-0.48415	0.022417	-0.36295	0.096879
Cu_B	0.37136	0.088826		
Cu_T			0.37136	0.088826

A= arenas L=limos R= arcillas MO= materia orgánica C= carbonatos
 Cu_B = Cu biodisponible Cu_T = Cobre total

En la tabla 10 se muestran los valores de correlación entre las características físico-químicas del sedimento marino y los niveles de Cu_T y Cu_B para la temporada de lluvias. El análisis de correlación ($p < 0.05$), nos indica que cuatro variables físico-químicas de los sedimentos marinos inter-arrecifales están correlacionadas significativamente con la concentración de Cu_T , esta se correlacionó negativamente con el porcentaje de arenas, mientras que la correlación fue positiva con el porcentaje de limos, arcillas y materia orgánica. Respecto a los niveles de Cu_B ninguna característica físico-químico del sedimento se correlaciono de manera significativa.

Tabla 10
Correlaciones de Cu_T y Cu_B vs las características granulométricas y químicas del sedimento durante la temporada de lluvias.
Negritas indica correlaciones significativas p= (<0.05)

Características	Total		Biodisponible	
	r(n=21)	P	r(n=21)	P
A	-0.51149	0.017789	-0.28464	0.21109
L	0.47618	0.029098	0.25933	0.2563
R	0.5053	0.01946	0.2956	0.19326
MO	0.65828	0.0011779	0.14848	0.52065
C	-0.25962	0.25575	-0.027285	0.90654
Cu _B	0.22416	0.32865		
Cu _T			0.22416	0.32865

A= arenas L=limos R= arcillas MO= materia orgánica C= carbonatos
Cu_B= Cu biodisponible Cu_T= Cobre total

Los gráficos del análisis de regresión lineal de las variables fisico-químicas del sedimento interarrecifal con los niveles de Cu_T registradas durante la temporada de secas se muestra en la Figura 9, se obtuvo un coeficiente de determinación de $r^2 = 0.7263$ para arenas (a), limos (b) $r^2 = 0.7338$, arcillas (c) $r^2 = 0.521$, materia orgánica (d) $r^2 = 0.7317$ % y carbonatos (e) $r^2 = 0.2367$, respecto a Cu_B (Figura 10) se obtuvo un coeficiente de determinación de $r^2 = 0.2099$ para arenas (a), limos (b) $r^2 = 0.1863$, arcillas (c) $r^2 = 0.1935$ y materia orgánica (d) $r^2 = 0.3709$; además de obtenerse un coeficiente de correlación significativo, lo que implica una relación directa entre este parámetro y la concentración del metal en los sedimentos.

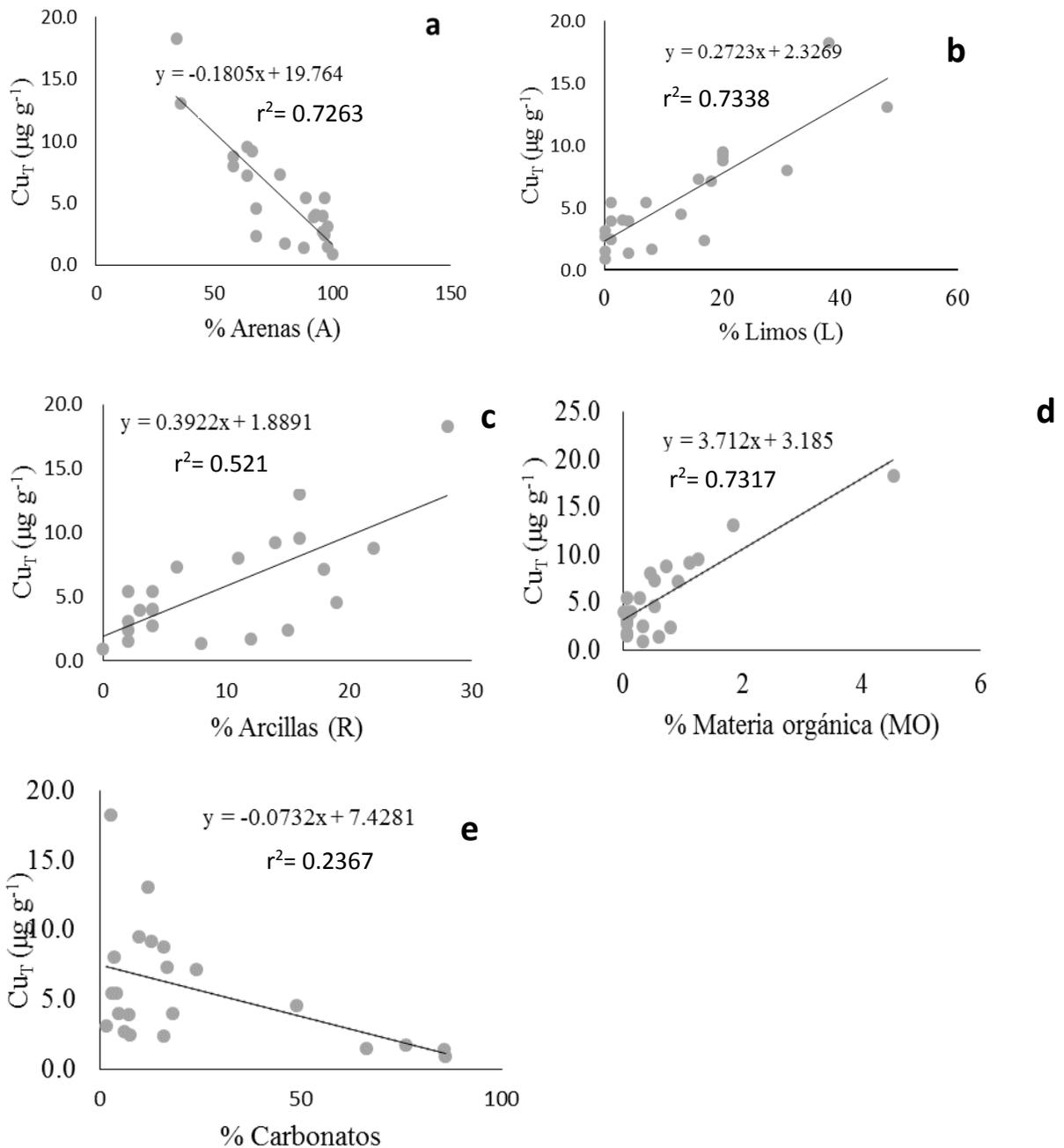
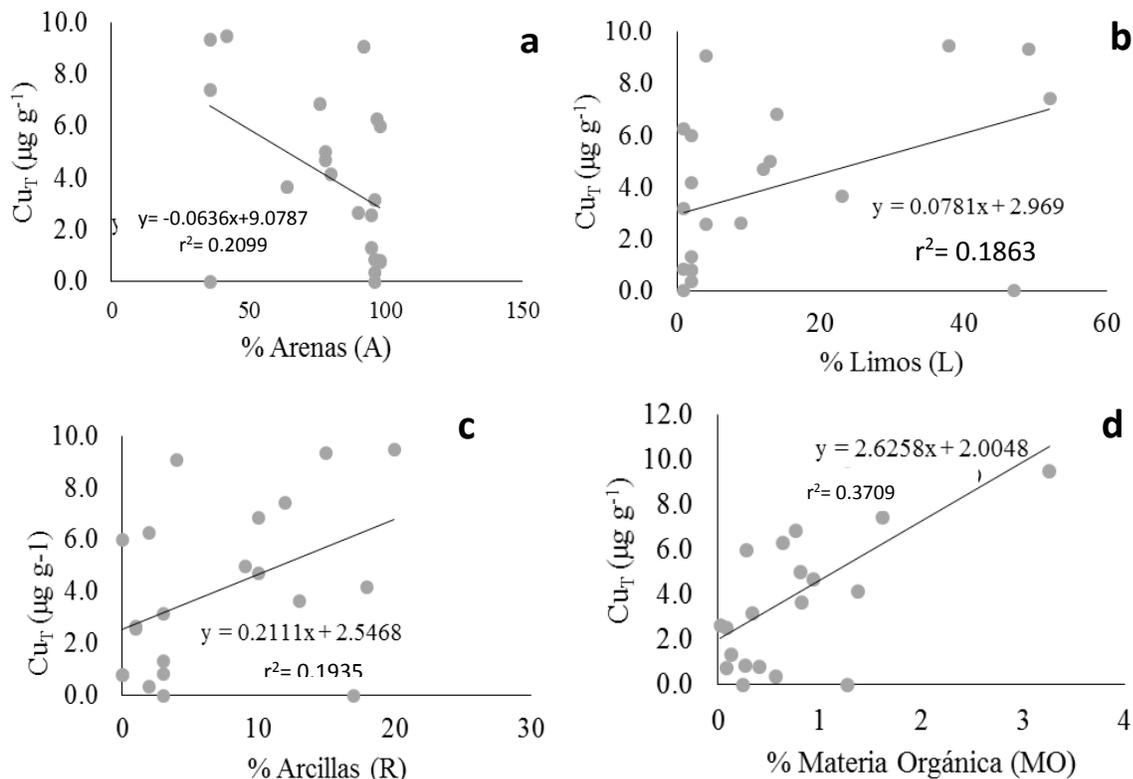


Figura 9. Análisis de regresión lineal de los niveles de Cu total ($\mu\text{g g}^{-1}$) vs las características granulométricas y químicas del sedimento marino inter-arrecifal de la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de secas, a) arenas (%), b) limos (%), c) arcillas (%), d) materia orgánica (%), e) carbonatos (%).



10. Análisis de regresión lineal de los niveles de Cu total ($\mu\text{g g}^{-1}$) vs las características físico-químicas de sedimento marino inter-arrecifal del SAV durante la temporada de lluvias, a) arenas (%), b) limos (%), c) arcillas (%), d) materia orgánica (%), e) carbonatos (%).

Composición granulométrica de los sedimentos marinos inter-arrecifales

En las muestras de sedimento inter-arrecifal de la temporada de secas, la presencia de limos (12.3 %) y arcillas (9.6 %) fue baja comparados con el porcentaje promedio de arenas (78.1 %) (Figura 11). El sedimento de la ZC09 (GD) y ZC20 (GN) estuvo compuesto mayormente por arenas y limos; mientras que la composición granulométrica del sedimento de las otras 20 estaciones se conformó principalmente por arenas y limos. En las muestras de sedimento inter-arrecifal de la temporada de lluvias (Figura 12) la presencia de limos (14.8 %) y arcillas (7.9 %) fue baja comparados con el porcentaje promedio de arenas (77.3 %). El sedimento de la ZC08 y ZC09 (GD) y la ZC20 (GN) estuvieron compuestas mayoritariamente por la fracción arena-limo; mientras que la composición granulométrica del sedimento de las otras 19 estaciones se conformó por arenas y limos (Tabla 6 y 7).

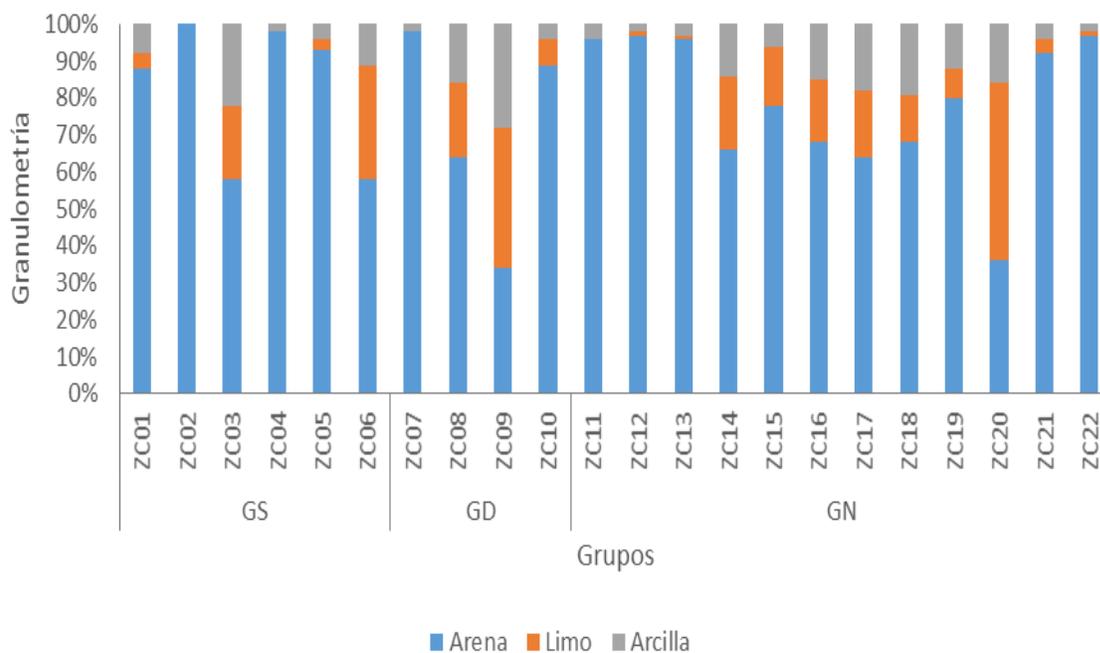


Figura 11. Composición granulométrica de las muestras de sedimento inter-arrecifal de la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de secas.

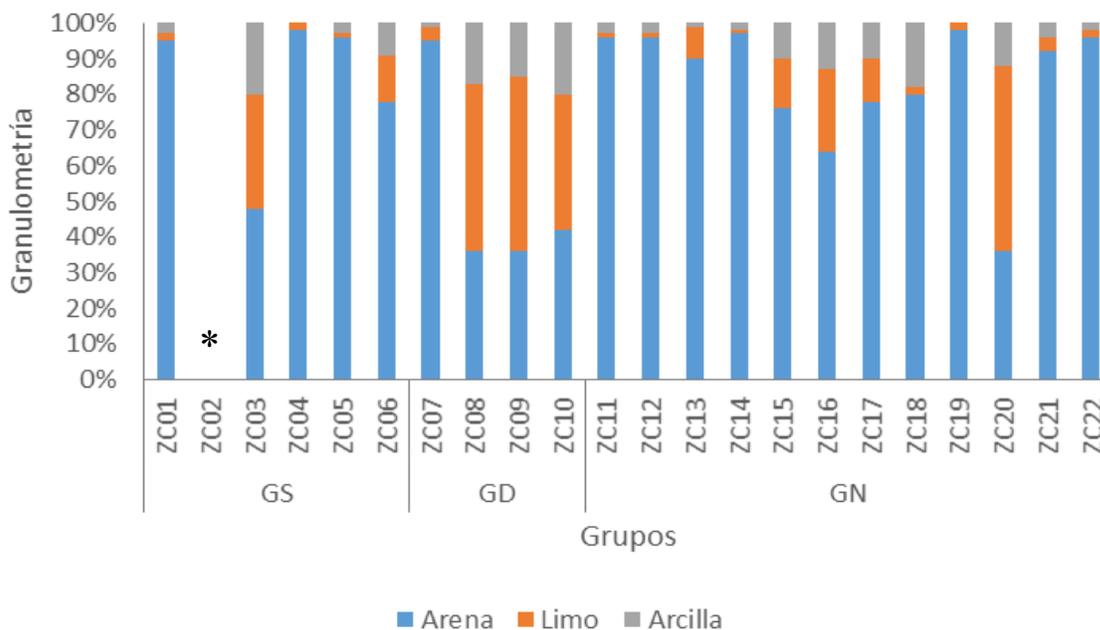


Figura 12. Composición granulométrica de las muestras de sedimento inter-arrecifal de la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante la temporada de lluvias. * No se obtuvo muestra.

Materia orgánica del sedimento inter-arrecifal

La Figura 13 muestra el porcentaje promedio de materia orgánica obtenida en el sedimento marino inter-arrecifal para el área de muestreo durante un ciclo anual 0.8 ± 0.4 %. El valor promedio fue más bajo en la temporada de secas (0.7 ± 0.1 %) con respecto a la temporada de lluvias (0.8 ± 0.7 %). Sin embargo, la prueba t de student ($p = 0.6502$) no mostró diferencias estadísticamente significativas entre ambas temporadas.

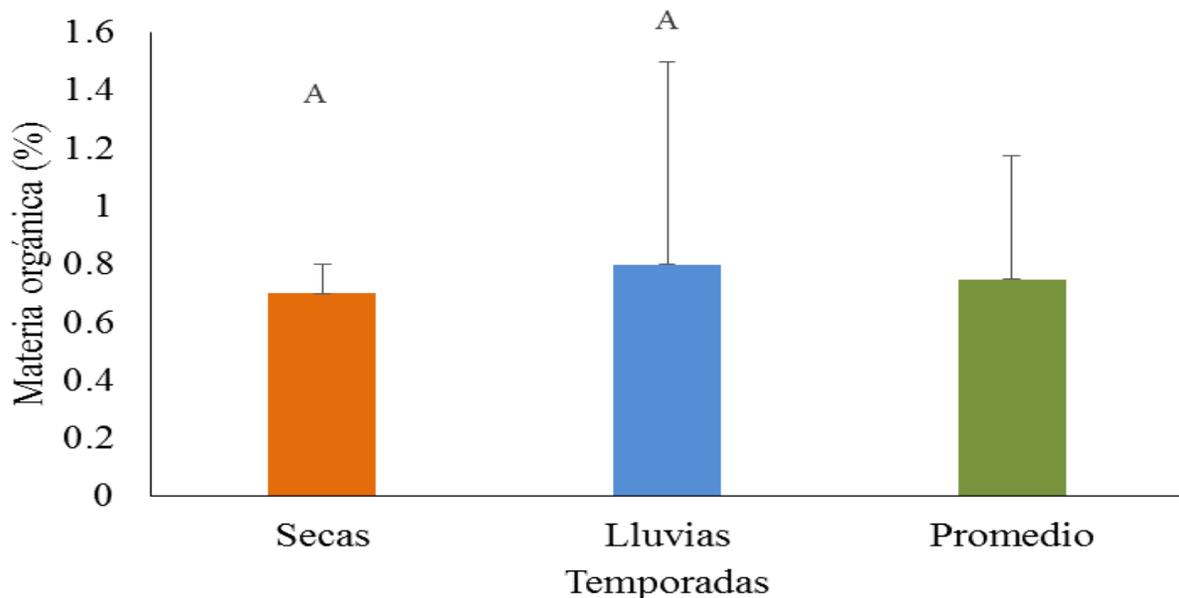


Figura 13. Porcentaje promedio de materia orgánica por temporada de muestreo y promedio total durante un ciclo anual con su desviación estándar en sedimento marino inter-arrecifal de la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz. A= No existen diferencias significativas.

Carbonatos en sedimentos marinos inter-arrecifales

La Figura 14 muestra el porcentaje promedio total de carbonatos obtenida para el área de muestreo durante un ciclo anual 27.5 ± 5.9 %. El porcentaje promedio de carbonatos fue menor en la temporada de secas (24.0 ± 28.4 %) con respecto a la temporada de lluvias (30.9 ± 33.1 %), sin embargo, las diferencias no fueron estadísticamente significativas (t de student: $p = 0.46554$).

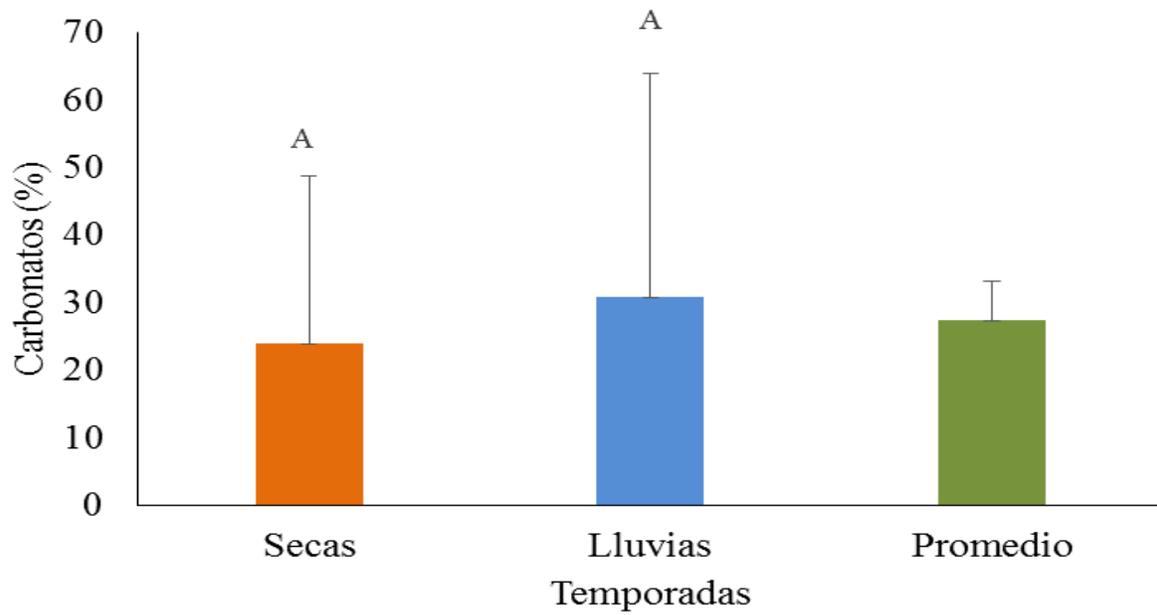


Figura 14. Porcentaje promedio de carbonatos por temporada de muestreo y promedio total durante un ciclo anual con su desviación estándar en sedimento marino inter-arrecifal en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz. A= No existen diferencias significativas.

Índice de Geoacumulación (I_{geo})

El I_{geo} se usó para evaluar el grado de contaminación por Cu de los sedimentos inter-arrecifales. Todas las estaciones se encuentran en la clase 0 (Tabla 9), donde son consideradas como no contaminadas.

Tabla 11
Índice de Geoacumulación de sedimentos inter-arrecifales en la
plataforma continental frente al Puerto de Veracruz durante un
ciclo anual.

	ID	Secas		Lluvias	
		I_{geo}	Clase I_{geo}	I_{geo}	Clase I_{geo}
GS	ZC01	0.01	0	0.01	0
	ZC02	0.01	0	SM	-
	ZC03	0.07	0	0.05	0
	ZC04	0.01	0	0.01	0
	ZC05	0.03	0	0.03	0
	ZC06	0.06	0	0.04	0
GD	ZC07	0.02	0	0.02	0
	ZC08	0.08	0	0.001	
	ZC09	0.15	0	0.07	0
	ZC10	0.04	0	0.08	0
GN	ZC11	0.02	0	0.001	
	ZC12	0.02	0	0.01	0
	ZC13	0.03	0	0.02	0
	ZC14	0.07	0	0.05	0
	ZC15	0.06	0	0.05	0
	ZC16	0.02	0	0.03	0
	ZC17	0.06	0	0.04	0
	ZC18	0.04	0	0.03	0
	ZC19	0.01	0	0.01	0
	ZC20	0.11	0	0.06	0
	ZC21	0.03	0	0.07	0
	ZC22	0.04	0	0.00	0

SM= Sin muestra

DISCUSIÓN

La calidad del sedimento ha sido reconocida como un indicador ambiental de la contaminación en las zonas costeras, los sedimentos marinos son el destino principal de diversos contaminantes desechados al ambiente, incluyendo los MP (Danielsson et al. 1999, Xu et al. 2014). Debido a la adsorción, hidrólisis y co-precipitación de los iones de metales, una gran cantidad de ellos se depositan en el sedimento, mientras que sólo una pequeña porción de iones metálicos libres permanecen disueltos en la columna de agua (Darvish-Bastami et al. 2014).

Relación entre el Cu, materia orgánica, CaCO₃ y lodos (limos+arcillas).

La biodisponibilidad de los MP varía dependiendo el carácter textural de los sedimentos, el tamaño de partículas que los constituyen (limo, arcilla y arena) (Buccolieri et al. 2006), así como con la cantidad de materia orgánica y carbonatos está ampliamente relacionado con la concentración del metal (Acosta et al. 2002). El análisis de correlación y el coeficiente de determinación (r^2) de las características físico-químicas del sedimento y los niveles de Cu de la temporada de secas y lluvias (Tabla 7 y 8) sugiere lo mismo; si los sedimentos se componen en su mayoría por arcillas y limos, así como una gran cantidad de MO la concentración de Cu será mayor (Goh y Chou 1997), debido a que los sedimentos más finos tienen áreas superficiales más grandes sobre los cuales los MP pueden unirse o adsorberse (Libes 1992) contrario a lo que sucede si los sedimentos presentan una gran cantidad de arenas y carbonatos, donde la relación es inversamente proporcional. Esto se observa en las estaciones del GD donde se presentan concentraciones altas de Cu y cuyos sedimentos están compuestos mayormente por lodos, mientras que los sedimentos del GS y GN se componen principalmente por arenas (Figura 11 y 12), esto se puede asociar a que los porcentajes de MO sean bajos, debido a que el contenido de materia orgánica es influido por el espesor del material de origen, la textura y el material mineral (Álvarez et al. 1986); los suelos con alto contenido de limo y arcillas contienen más materia orgánica que los suelos arenosos (Chen et al. 2013), sumado a que en estas zonas la MO es consumida por invertebrados y fácilmente degradada por microorganismos (Rouse, 2002).

Los resultados de las pruebas fisicoquímicas nos indican que los sedimentos presentan una mayor concentración de carbonatos (27.5 ± 5.9 %), respecto a la de MO (0.8 ± 0.4 %), esta naturaleza poco orgánica del sedimento incide en la movilidad y biodisponibilidad de los MP en la columna de

agua, debido que al disminuir la cantidad de MO en el sedimento también se reduce su capacidad de acumular MP, provocando que estos se encuentren disponibles en disolución, lo que facilita su transporte a lo largo de la columna de agua (Herrera-Nuñez et al. 2012). El porcentaje de MO fue más bajo durante la temporada de secas (0.7 ± 0.1 %), respecto a la temporada de lluvias (0.8 ± 0.7 %), esto coincide con lo reportado por Trojanowski y Bigus (2013) quienes atribuyen esto a que la precipitación durante el verano podría favorecer una mayor presencia de vegetación la cual constituye un suministro adicional de MO para las aguas costeras al llegar a través de las descargas de ríos.

El CaCO_3 en sistemas marinos actúa como absorbente de metales formando especies lábiles, sin embargo, los MP no se fijan permanentemente en el sedimento y las variaciones de las características fisicoquímicas de la columna de agua pueden liberar el metal atrapado en el sedimento lo que lo pone a disposición de los organismos (Wysocka y Vassileva 2016); esto ocurre cuando el pH desciende conduciendo a la disolución del CaCO_3 e hidróxidos liberando los metales por un incremento en la des absorción de iones metálicos debido a la competencia con los iones hidróxidos (Ramos et al. 1999, Escobar 2002).

Análisis de distribución espacial

Los sedimentos del GD presentaron las concentraciones de Cu_T más altas durante la temporada de secas ($9.0 \pm 6.6 \mu\text{g g}^{-1}$) y lluvias ($5.35 \pm 4.7 \mu\text{g g}^{-1}$); alcanzando valores de $18.3 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC9) y $9.5 \mu\text{g g}^{-1}$ (ZC10) respectivamente, esto se podría explicar ya que están directamente influenciados por las actividades llevadas a cabo en el Puerto de Veracruz (Horta-Puga, 2007; Zamudio-Alemán, 2014), así como por la pluma fluvial del Río Jamapa, ya que se ha reportado que las zonas donde descargan ríos son los ambientes más sensibles a ser afectados por los MP (Torres-Cerón, 2014). Además, al final en la temporada de lluvias, se acarrea una mayor cantidad de sedimentos finos, los cuales se depositan en la proximidad de la desembocadura contribuyendo a aumentar los niveles de Cu (Torres-Cerón 2014), esto coincide con el punto de muestreo ZC09, que recibe las descargas continuas del Río Jamapa y presenta la concentración más alta del metal ($18.3 \mu\text{g g}^{-1}$) durante la temporada de secas. y en todo el SAV. Se esperaría que las concentraciones de Cu resultaran mayores en lluvias, sin embargo, sucedió lo contrario, esto podría atribuirse a que las descargas del contaminante son continuas, por tanto, la concentración se acumula al no haber precipitación, ni

remoción de los sedimentos por las lluvias, (García-Navarro 2006), además el Cu se adhiere fuertemente a la MO en las capas superficiales del suelo (ASTDR, 2006) y en esta temporada de secas, las estaciones del GD presentan altos porcentajes de MO.

En cuanto al Cu_B, la concentración más alta se presentó durante época de lluvias, el nivel promedio más alto se presentó en el GD ($0.3 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$), este valor puede atribuir a que la distribución de los sedimentos terrígenos en el fondo es mayor cerca de la desembocadura del Río Jamapa (Páez-Osuna 1996), así como de la gran cantidad de agua que ingresa por ahí, mismo que acarrea una gran cantidad de aguas residuales domésticas, con altos contenidos de contaminantes, así como aguas de riego con plaguicidas (Caso et al. 2004, Zárate-Jiménez 2015); cabe mencionar que durante esta temporada se presentan las tasas erosivas y volúmenes de descarga más altas, lo que implicaría un mayor aporte de materiales terrígenos en esta zona (Carrquiry y Horta-Puga 2010). Dentro de los arrecifes hay menos influencia de sedimentos terrígenos acarreados por los ríos de la zona, además de que la pluma fluvial del Río Jamapa se desvía hacia el norte en la temporada de lluvias (Horta-Puga 2010), esto implicaría que la acumulación de Cu en los sedimentos del GS los más bajas, sin embargo, las estaciones ZC03 (GS), ZC08 (GD), así como la ZC15 del (GN) presentaron la concentración más alta ($0.8 \mu\text{g g}^{-1}$) durante esta temporada, esto nos indica que no existe un patrón de distribución espacial.

Adicionalmente se elaboró un análisis de agrupamiento (clúster) para clasificar a los datos en grupos homogéneos, se utilizaron los datos agrupados de la concentración de Cu_T en sedimentos inter-arrecifales de ambas campañas de muestreo, utilizando Bray-Curtis ($\gamma=0.2936$) como medida de similitud; podemos observar que no existe ningún patrón de distribución espacial para este metal (Figura 15), ya que se da una mezcla de las estaciones con diferente ubicación.

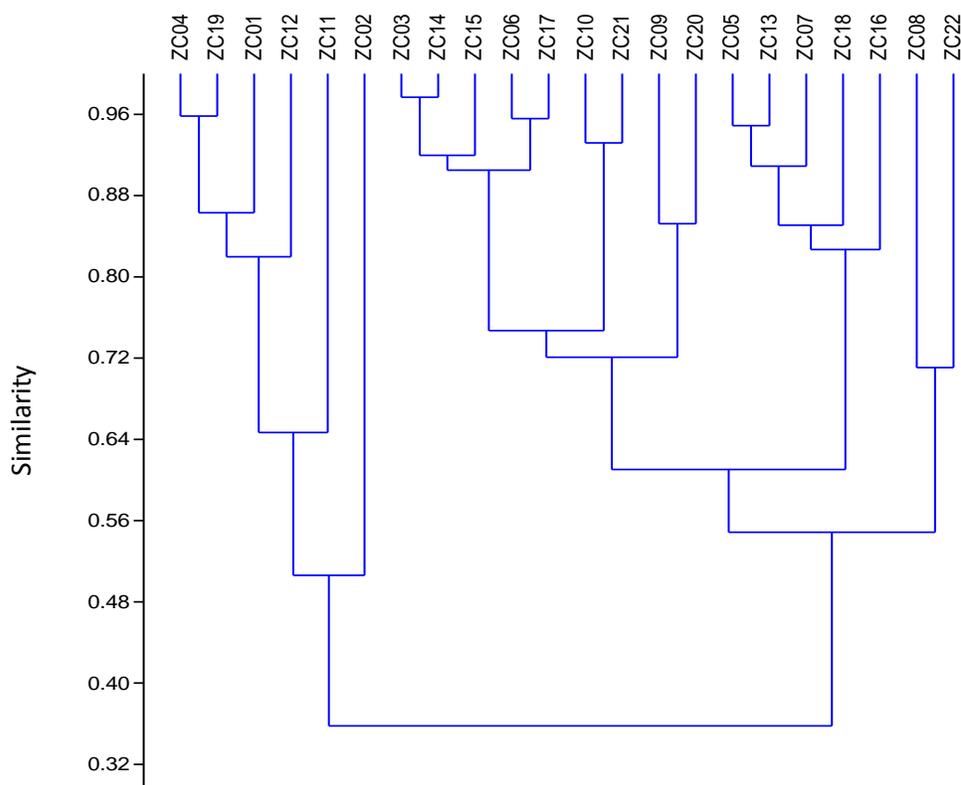


Figura 15. Análisis de agrupamiento (dendrograma. No existe un patrón de distribución espacial definido entre las estaciones de muestreo comparando los niveles ambientales de Cu en sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz.

Análisis temporal

El nivel promedio general de Cu_T durante un ciclo anual fue de $5.05 \pm 3.6 \mu g g^{-1}$, se compararon los resultados para determinar si existían diferencias ambientales en la concentración de Cu_T durante ambas campañas de muestreo. A pesar de que los niveles de Cu_T en época de secas ($5.7 \pm 4.3 \mu g g^{-1}$) fueron más altos respecto a la temporada de lluvias ($4.4 \pm 3.0 \mu g g^{-1}$), no se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre estas (Mann-Whitney: $U= 178.5$, $p= 0.4327$). Debido a que las tasas erosivas y volúmenes de descarga del RJ son bajos en secas y son altos durante la temporada de lluvias (Carriquiry y Horta-Puga 2010), esto implicaría que un aporte fluvial mayor ocasionaría el aumento en la cantidad de sólidos en suspensión de contaminantes, provenientes de las aguas residuales, asentamientos industriales y urbanos de la Ciudad de

Veracruz (Horta-Puga 2007); puesto que la mayoría de los sólidos en suspensión en el océano como las arcillas, óxidos hidratados de Fe, Mn, Al, carbonatos y materia orgánica poseen una carga negativa neta que atrae electrostáticamente por sus superficies (proceso de adsorción) a los cationes metálicos fijando así los metales pesados en los sedimentos (Libes 1992, Pineda 2009) esto se vería reflejado en los niveles de Cu más bajos durante la temporada de lluvias.

Respecto a la concentración promedio general de Cu_B fue de $0.3 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$, al comparar las concentraciones de ambas campañas, la temporada de lluvias presento los niveles más altos ($0.3 \pm 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$) respecto a la de secas ($0.1 \pm 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$), presentándose diferencias estadísticamente significativas entre ellas (Mann-Whitney: $U = 126.5$, $p = 0.008796$). Fergunsson (1990), señala que las variaciones observadas en el contenido de MP biodisponibles en sedimentos puede ser producto de la disolución de los sedimentos al mezclarse con sedimentos marinos menos contaminados; así como el efecto de acción de masa que puede incrementar la concentración de cationes en el agua salada y la producción de ligandos orgánicos, los cuales pueden movilizar los metales desde los sedimentos hasta la solución cuando ocurre el decaimiento de la materia orgánica; la alteración de la mezcla de especies sólidas (arcillas y materia orgánica) y por cambios en la distribución del grano o partículas, dependiente de la batimetría y las corrientes superficiales y profundas. En sistemas acuosos, la biodisponibilidad se correlaciona con la concentración libre del metal, debido a que el ion libres es a menudo la forma más biodisponible de un metal disuelto (Beek 2000).

Comparación con otras regiones del mundo y México

Se compararon los datos obtenidos con otras regiones del mundo; en la región Jakarta Bay, Indonesia, un área afectada significativamente por las emisiones antropogénicas de MP, se han registrado valores de $76 \mu\text{g g}^{-1}$ (Sindern et al. 2016); mientras que para sedimentos del Parque Marino de la Gran Barrera de Coral, un sitio con poca actividad antropogénica y considerado como un ambiente no contaminado, Esslemont (2000) registro niveles de Cu de $8.03 \pm 20.5 \mu\text{g g}^{-1}$, sin embargo estos valores también rebasan los obtenidos en este estudio para sedimentos marinos inter-arrecifales ($5.05 \pm 3.6 \mu\text{g g}^{-1}$), esta concentración es similar a lo reportado por Rosales-Hoz et al. 2007 en Isla Sacrificios (5.9 ± 20.9) localizada en la misma área, así como los obtenidos por Bastami et al. 2014 en Mar Caspio ($9.11 \pm 3.16 \mu\text{g g}^{-1}$); sin embargo los reportados por Celis-Hernández et al. 2013 ($25 \mu\text{g g}^{-1}$) en el SAV son superiores. Chester (1990) estableció una

concentración de Cu de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ como límite máximo permisible en sedimentos marinos, por lo tanto los valores encontrados en el SAV no representan un riesgo para el ecosistema.

A pesar de no existir una norma en México que establezca los límites máximos permisibles de Cu en sedimentos marinos, la legislación ambiental mexicana en la norma oficial NOM-ECOL-001-1996 establece como límites máximos permisibles promedios mensuales en aguas costeras para el Cu de $4 \mu\text{g g}^{-1}$ (SEMARNART, 1997), estos límites son un punto de referencia sobre lo que se considera contaminado, sin embargo, de acuerdo a la pautas canadienses de calidad del sedimento marino las concentraciones superiores a $18.7 \mu\text{g g}^{-1}$ (CCME 1999) pueden representar un riesgo para la biota en las zonas costeras. Al comparar estos valores con los niveles de Cu en los sedimentos analizados, estos son menores, así como a los reportados por Yang-Guang y Quin 2016 ($55.9 \pm 13.0 \mu\text{g g}^{-1}$) en el Sur de China y de Chiu-Wen et al. 2014 ($501 \pm 243 \mu\text{g g}^{-1}$) en Taiwan, por lo que el metal no representa un problema de contaminación en el área.

Los valores obtenidos se compararon con las concentraciones promedio de Cu de sedimentos marinos en México y en otras regiones del mundo (Tabla 12).

Tabla 12
Niveles de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos marinos otras regiones del mundo y México

Autor	Concentración	Localidad
<i>Otras regiones del mundo</i>		
Acosta et al. 2002	3	Venezuela
Bastami et al. 2014	9.11 ± 3.16	Mar Caspio
Chiu-Wen et al. 2012	501 ± 243	Taiwan
Esslemount 2000	8.03 ± 20.5	Gran Barrera, Australia
Gang et al. 2014	22.7 ± 28.3	Provincia Jiangsu, norte China
Sindern et al. 2016	76	Jakarta, Indonesia
Yang-Guang y Quin 2016	55.9 ± 13.0	Costa Guang Dog, Sur China
Yunho et al. 2014	30 ± 3	Sur mar de Korea
Darvish-Bastami	10.0 ± 3.9	Mar Caspio
<i>México</i>		
Celis-Hernández et al. 2013	25	SAV
García-Rico et al. 2014	14.85 ± 2.52	Guaymas, Sonora
Rosales-Hoz et al. 2007	5.9 ± 20.9	Isla Sacrificios, SAV
Soto- Jiménez y Páez-Osuna 2001	82.7 ± 45.3	Mazatlán Golfo de California
Este estudio	5.05 ± 3.7	SAV

Índice de Geoacumulación

El I_{GEO} alcanza valores de 0 a 6, el valor 0 indica que no existe contaminación. En la tabla 11 se muestran los resultados obtenidos para los distintos puntos de muestreo, como se puede observar, la zona de estudio es considerada como no contaminada ya que todos los resultados se encuentran en 0.

CONCLUSIONES

1. Se determinaron los niveles de Cu en sedimentos inter-arrecifales en la plataforma continental frente al Puerto de Veracruz a lo largo de un ciclo anual, donde los niveles generales de Cu_T fueron de $5.05 \pm 3.6 \mu\text{g g}^{-1}$ y para Cu_B de $0.3 \pm 0.5 \mu\text{g g}^{-1}$.
2. Los valores obtenidos en este estudio demuestran que las concentraciones de Cu aumentan o disminuyen de acuerdo con la temporada, en este caso las concentraciones de Cu_T fueron mayores durante la temporada de secas (abril) respecto a la temporada de lluvias (septiembre) esto se debe a que las descargas del contaminante son continuas y al no, haber precipitación, ni remoción de los sedimentos por las lluvias el Cu tiende a ser retenido y la concentración se acumula.
3. La concentración de Cu_B más alta se presentó en la temporada de lluvias, esto se atribuye a que el aporte de aguas del RJ es mayor en esta temporada.
4. No se encontró ningún patrón de distribución espacial para el Cu, ya que se da una mezcla de las estaciones con diferente ubicación, de acuerdo al análisis de agrupamiento (dendograma).
5. Los niveles de Cu son bajos, de acuerdo al I_{GEO} se considera que este metal no representa un problema de contaminación en el área.

LITERATURA CITADA

Acosta V., Lodeiros C., Senior W., Martínez G. 2002. Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela. *Interciencia* 27 (12): 686-690.

Álvarez U., Rosales L., Carranza, A. 1986. Heavy metals in Blanco river sediments, Veracruz, México. *An. Instituto de Ciencias del mar y Limnología. Universidad Nacional Autónoma de México.* 13 (2): 1-10 pp.

Armstrong-Altrin, J.S., M.L. Machaín-Castillo, L. Rosales-Hoz, A. Carranza-Edwards, J.A. Sánchez-Cabeza, A.C. Ruiz-Fernández. 2015. Provenance and depositional history of continental slope sediments in the Southwestern Gulf of Mexico unraveled by geochemical analysis. *Continental Shelf Research* 95:15-26.

Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Atti, A.D., Leo, A.D., Maci, A., 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *J. Mar. Chem.* 99, 227–235.

Botello A.V., Vélez G. P., Toledo A. Q., González G.D., Villanueva S. 1992. Ecología, recursos costeros y contaminación en el Golfo de México: ciencia y desarrollo. *CONACYT* 102 28-48.

Carricart-Ganivet, J.P. y Horta-Puga, G. 1993. Arrecifes de Coral en México. pp. 81-92. En: Salazar-Vallejo, S.I., González N.E. *Biodiversidad Marina y Costera de México* Comisión Nacional de Biodiversidad y CIQRO, México.

Carriquiry J. D., Horta-Puga G. 2010. The Ba/Ca record of corals from the Southern Gulf of Mexico: contributions from land use changes, fluvial discharge and oil-drilling muds. *Marine Pollution Bulletin.* 60:1625-1630.

Caso M., Pisanty I., Ezcurra E. (Compiladores): Monreal G., Salas de León D.A., Velasco M.H. (Capítulo “La Hidrodinámica del Golfo). 2004. *Diagnóstico Ambiental del Golfo de México.* Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, Instituto de Ecología, A.C., Harte Reserch Institute for Gulf of Mexico Studies.

CCME. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In: *Canadian environmental quality guidelines, 1999*, Canadian Council of Ministers for the Environment, Winnipeg.

Celis-Hernández, O., Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards A. 2013. Heavy metal enrichment in surface sediments from the SW Gulf of Mexico. *Environ Monit Assess* (2013) 185:8891–8907.

Chen, H.F., Yeh, P.Y., Song, S.R., Hsu, S.C., Yang, T.N., Wang, Y., Chi, Z.Q., Lee, T.Q., Chen, M.T., Cheng, C.L., Zou, J.J., Chang, Y.P., 2013. The Ti/Al molar ratio as a new proxy for tracing sediment transportation process and its application in Aeolian events and sea level change in East Asia. *J. Asian Earth Sci.* 73, 31–38

Chester, R. 1990. *Marine Geochemistry.* London. P.735.

Chiu-Wen, C., Chih-Feng, C., Cheng-Di, D. 2012. Copper contamination in the sediments of Salt River Mouth, Taiwan. *Energy Procedia* 16 (2012) 901-906.

Chiu-Wen, C., Chih-Feng, C., Cheng-Di, D. 2012. Copper contamination in the sediments of Salt River Mouth, Taiwan. *Energy Procedia* 16 (2012) 901-906.

Danielsson A. Caito I., Carman R., Ralum L. 1999. Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat. *Appl. Geochem.* 14 689-706.

Darvish-Bastami K., Bagheri H., Kheirabadi V., Ghorbanzadeh-Zaferani G., Bagher-Teymori M., Hamzehpoor A., Soltani F., Haghparast S., Moussavi-Harami S.R., Farzaneh-Ghorghani N., Ganji S. 2013. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 81(2014) 262-267.

Díaz J. M., Sánchez J., Garzón-Ferreira, Zea S. 1996. Morphology and marine habitats of two southwestern Caribbean atolls. *Atoll. Res. Bull.* 435: 1-35.

Echeverría-García, A. W., Gold-Bouchot, G. 2014. Metales pesados en la fauna silvestre. P. 521-546. En: A. V. Botello, J. Rendón von Osten, J. A. Benítez y G. Gold-Bouchot (Eds.). *Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias.* UAC, UNAM-ICMYL, CINVESTAV- Unidad Mérida, 1176 p. ISBN 978-607-7887-71-3.

Edding M., Tala F. 1996. Copper transfer and influence on a marine food chain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57:617-624.

Emery, K.O., 1963. Regional Studies, coral reefs off Veracruz, México. *Geofis. Int.* 3, 11-17.
Escobar J. 2002 La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar. División de recursos Naturales e Infraestructura. Naciones Unidas. Santiago de Chile. ISSN: 92-1-322090-1.

Fergunson, J. E. 1990. *The Heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects.* Pergamon Press. Canterbury, New Zelanda, 614 pp.

Ferre- D'Amare, A.R. 1985. Coral reefs of the Mexican Atlantic: a review. *Proc. 5th Int. Symp. Coral Reefs, Tahiti* 6, 349-354.

Fuentes-Cruz S.C. 1995. Determinación de la concentración de los metales pesados (Pb, Cu, Ni, Cr, Fe) en el litoral del Estado de Veracruz, México. Tesis. Facultad de Ingeniería U.V. Veracruz, Ver.

García-Navarro J. 2006. Metales pesados en sedimentos en tres lagunas costeras del sur de Tamaulipas y norte de Veracruz (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, Unidad Altamira. Altamira Tamaulipas.

Goh B.P.L., Chou L.M. 1997. Heavy metal levels in marine sediments of Singapore. *Environmental Monitoring and Assessment.* 10:1023.

Gutiérrez-Ruiz, C.V., M.A.M. Román-Vives, C.H. Vergara & E.I. Badano. 2011. Impact of anthropogenic disturbances on the diversity of shallow stony corals in the Veracruz Reef System National Park. *Rev. Mex. Biodivers.* 82:249-260

Hansch, R. y Mendel R. R. 2009. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). *Current Opinion in Plant Biology.* 12:259-266.

Hernández-Rosario C., Tinoco-Blanco D. 1988. Sedimentos del Sistema Arrecifal Veracruzano (Primera Parte: caracterización). Veracruz, México: Secretaría de Marina, Dirección General de Oceanografía, Estación de Investigaciones Oceanográficas, Veracruz.

Horta-Puga, G., Ramírez-Palacios, R. 1996. Niveles de plomo en el esqueleto del coral arrecifal *Montastrea annularis*. pp. 363-367. En: Botello, A.V., Vázquez-Gutiérrez, F., Rojas Galavíz, J.L., Benítez-Torres, J., Zárate-Lomelí, D.

Horta-Puga, G. 2007a. Environmental impacts. In: Tunnell JW, Chávez EA, Withers K (eds.), *Coral Reefs of the Southern Gulf of Mexico*. Texas A&M Press, pp. 126–141.

Horta-Puga, G., Cházaro-Olvera, S., Winfield, I., Lozano-Aburto, M.A., Arenas-Fuentes, V. 2007b. Heavy metals in macroalgae from the Veracruz Reef System. *Revista Bio Ciencias ISSN* 20073380.

Horta-Puga, G., Cházaro-Olvera, S., Winfield, I., Avila-Romero, M., Moreno-Ramírez, M. 2013. Cadmium, copper and lead in macroalgae from the Veracruz Reef System, Gulf of Mexico: Spatial distribution and rainy season variability. *Marine Pollution Bulletin* 68:127-133.

Horta-Puga G., Carriquiry, J.D. 2014. The last two centuries of lead pollution in the southern Gulf of Mexico recorded in the annual bands of the scleractinian coral *Orbicella faveolata*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 92:567-73.

Horta-Puga G. 2016. Geochemical partitioning of lead in biogenic carbonate sediments in a coral reef depositional environment. *Marine Pollution Bulletin* 116 (2017) 71-79.

Jalali K., Balwin S.G. 2000. The role of sulphate reducing bacteria in copper removal from aqueous sulphate solutions. *Water Res* 34 797-896.

Kasper-Zubillaga, J.J., Armstrong-Altrin, J.S., Carranza-Edwards, A., Morton-Bermea, O., Lozano-Santa-Cruz, R. 2013. Control in beach and dune sands of the Gulf of Mexico and the role of nearby rivers. *Int. J. Geosci.* 4:1157–1174.

Kasilingam K., Suresh-Ghandi M., Krishnakumar S., Magesh N.S. 2016. Trace element concentration in surface sediments of Palk Strait, southeast coast of Tamil Nadu, India. *Marine Pollution Bulletin* Volume 111 1-2: 500-508

Lidell W. D., Ohlhorst. 1988. Hard substrata community patterns, 1-120 m, north Jamaica. *Palaos* 3:413-23.

Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.* 32, 235–283.

McIntyre, J. K., Baldwin, D. H., Meador, J. P., & Scholz, N. L. 2008. Chemosensory deprivation in juvenile coho salmon exposed to dissolved copper under varying water chemistry conditions. *Environmental science & technology*, 42(4), 1352-1358.

Muller G. 1979. Schwermetalle in den sediments along Tuticorin coast-Gulf of Mannar, southeast coast of India, *Marine Pollution Bulletin* 73 355-361.

Nour H.E., El-Sorgy A.S. 2017. Distribution and enrichment of heavy metals in Sabratha coastal sediments, Mediterranean Sea, Libya. *Journal of African Earth Sciences*. 134 (2017) 222-229.

OSPAR COMMISSION. 2016. Metals in sediment and biota: status and trend of copper burden. Protecting and conserving the North-East Atlantic and its resources. <https://www.ospar.org/documents?v=35698>

Herrera- Nuñez J., Rodriguez- Corrales J., Coto-Campos J.M., Salgado-Silva V., Borbón-Alpizar H. 2012. O Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del Río Pirro. *Tecnología en Marcha*. Vol. 26 N° 1. Pág 27-36.

Ochoa, H. V., León, G., Banihani, Q., Field, J.A., Sierra, Sierra, A. R. 2011. Toxicity of copper (II) ions to microorganisms in biological wastewater treatment systems. *Science of the Total Environment* 412-413 (2011) 380-385.

Odum, E. P. (1971). *Fundamentals of Ecology* Saunders Company Philadelphia 574p.

Páez-Osuna, F., 1996. Fuentes de metales en la zona costera marina, p. 297-308: In A.V. Botello, J. L. Rojas-Galaviz, J. A. Benitez, D. Zarate-Lomeli (Eds.). *Golfo de México, Contaminación e impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica, 5. 666p.

Pourabadehei M., Mulligan C.N. 2016. Effect of the resuspension technique on distribution of the heavy metals in sediment and suspended particulate matter. *Chemosphere* 153 58-67.

Rainbow Philip S. 1993. The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates, ecotoxicology of metals in invertebrates. Lewis Pub. Boca Ratón, FL, p 4-23.

Rosales-Hoz L., Carranza-Edwards, A., Celis-Hernández, O. 2007. Environmental implications of heavy metals in surface sediments near Isla de Sacrificios, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 78: 353-357.

Rouse, G. W. 2002. Annelida. *Encyclopedia of Life Sciences*. John Wiley & Sons. Ltd. <http://dx.doi.org/10.1038/npg.els.0001599>

Salas-Monreal D., Salas-de-León D.A., Moreal-Gómez M.A., Riverón-Enzástiga M.L. 2009. Current rectification in a tropical coral reef system. *Coral Reefs*. DOI:10.1007/s00338-009-0521-9

Sandahl, J. F., Miyasaka, G., Koide, N., & Ueda, H. (2006). Olfactory inhibition and recovery in chum salmon (*Oncorhynchus keta*) following copper exposure. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 63(8), 1840-1847.

Salas-Pérez, J. y Granados-Barba A. 2008. Oceanographic characterization of the Veracruz reefs system. *Atmósfera* 21(3):281-301.

SEMARNART (1997). Norma oficial mexicana (NOM-ECOL-001-1996) que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación (DOF). Última reforma publicada el 6 de enero de 1997. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NormasOficialesMexicanas.pdf>

SEMARNART (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales). 2011. Programa de monitoreo biológico de áreas naturales protegidas (Promobi), Anexo 2: protocolo de monitoreo No. 17. Comisión de Áreas Naturales Protegidas. p. 1-5.

Sánchez-Domínguez, B.E. 2015. Tesis: El género *Enterococcus* como contaminante en la zona intermareal en playas arenosas de Veracruz-Boca del Río. Universidad Veracruzana. Instituto de Ciencias Marianas y Pesquerías. Maestría en ecología y pesquerías.

Sandahl, J. F., Miyasaka, G., Koide, N., & Ueda, H. (2006). Olfactory inhibition and recovery in chum salmon (*Oncorhynchus keta*) following copper exposure. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 63(8), 1840-1847.

Scherer, U., Sagemann S., Stephan, F. 2011. Emission via erosion and retention of heavy metals in river basins of Germany. *Geophys. Res. Abstr.* 13: 4769.

Shafie, F. A., Omar, D., & Karuppanan, S. 2013. Environmental Health Impact Assessment and Urban Planning. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 85, 82–91.

Soto-Jiménez, M. y Páez-Osuna. 2001. Cd, Cu, Pb, and Zn in Lagoonal Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California): Bioavailability and Geochemical Fractioning. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66:350-356.

Taub Frieda, B. (2004). Fish 430 lectures (Biological Impacts of Pollutants on Aquatic Organisms). University of Washington College of Ocean and Fishery Sciences, Seattle.

Taylor, S.R., McLennan, S.M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics* 33:241-265.

Tunnell, J. W., E. A. Chávez y K. Wither. 2007. Coral reefs of the southern gulf of Mexico. Texas A&M University Press College Station, Station. 256 p.

Triofuoggi M., Donadio C., Mangoni O., Ferrara L., Bolinesi F., Nastro R.A., Stanislao C., Toscanesi M., Di Natale G. 2017. Distribution and enrichment of trace metals in surface marine sediments in the Gulf of Pozzuoli and off the coast of the brownfield metallurgical site of Ilva of Bagnoli (Campania, Italy). 124 (2017) 502-511.

Trojanowski, J. & Bigus K. 2013. The biochemical composition of sedimentary organic matter in sandy beaches of various anthropopressure. *J. Ecol. Protec. Coastline*. 17:5-20.

Viarengo, A. 1985. Biochemical effects of trace metals. *Marine Pollution Bulletin*. 16(4): 153-158.

Villanueva F.S. y Páez-Osuna F. 1996. Niveles de metales en el Golfo de México. Agua, sedimentos y organismos. EPOMEX, Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche, México 309-347.

Villanueva, F.S., Botello A.V. 1992. Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe Mexicano. Una revisión. *Revista Internacional de Contaminación ambiental* 8 (1): 47-61.

Wang, W. 2002. Interactions of trace metals and different marine food chains. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 243: 295-309.

Wysocka I., Vassileva E. 2014. Determination of cadmium, copper, mercury, lead and zinc mass fractions in marine sediment by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry applied as a reference method. *Microchemical Journal* 128 198-207.

Wright D.A., Mason R.P. 2000. Biological and chemical influences on trace metal toxicity and bioaccumulation in the marine and estuarine environment, *Int. J. Environ. Pollut.* 13 (1-6): 226-248.

Xu G., Lui J., Pei S., Kong X., Hu G. 2014. Distribution and source of heavy metals in the surface sediments from the near-shore area, north Jiangsu Province, China. *Marine Pollution Bulletin* 83: 275-281.

Zamudio- Alemán, R.E., Castañeda, C.M.R., Reynoso, L.F., Galaviz, V.I.I. 2014. Metales pesados en sedimento marino del Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano. Instituto Tecnológico de Boca del río Veracruz, México. *Revista Iberoamericana de Ciencias*. ISSN 23342501.

Zárate- Jiménez L. 2015. Validación de corrientes geostróficas en el Golfo de México. Tesis para obtener el título de Licenciada en Ingeniería Geofísica. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F.

Zavala-Hidalgo J., Morey S. L., O'Brien J. J. 2003. Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of México using a high resolution numerical model. *J. Geophys. Res.* 108, 1-19.