



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE LA ACUMULACIÓN DE CADMIO EN *Thalassia testudinum* DE LA LAGUNA DE YALAHAU, QUINTANA ROO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Daniel Humberto Rosas Sánchez

México, D.F. 2006



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 asignado:

Presidente	Prof. LILIANA VIRGINIA RAQUEL SALDIVAR Y OSORIO
Vocal	Prof. MARÍA ISABEL GRACIA MORA
Secretario	Prof. ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ
1er Suplente	Prof. LUIS ANTONIO ORTIZ FRADE
2do Suplente	Prof. EDGAR ENRIQUE MIJANGOS ARANDA

Sitio en donde se desarrollo el tema:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Asesora del tema:

Dra. ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ

Sustentante:

DANIEL HUMBERTO ROSAS SÁNCHEZ

*A Daniel y Guadalupe,
cuyo coraje, valor y perseverancia ante los obstáculos del destino ha sido el
cimiento fundamental en la culminación de este ciclo de mi vida.*

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres, Hermanos, Familiares y Amigos, por estar a mi lado durante este maravilloso camino.

A la Dra. Ana Martínez, a la Dra. Liliana Saldivar y a la M. en C. Isabel Gracia, por las revisiones y los valiosos comentarios que aportaron para mejorar este escrito.

A la Q. Maria Elena Castilla, por su trabajo y los valiosos análisis que proporcionó a este proyecto.

Gracias a la Dra. Corina Solís, y a los técnicos Karim Lopez y Francisco Javier Jaimés del Laboratorio Peletron del Instituto de Física de la UNAM por su apoyo al proyecto "Materiales para la Restauración Ecológica" y por sus valiosas enseñanzas.

Al M.V.Z. Francisco Remolina Suárez, director del Área Natural Protegida Yumbalam, por brindarnos todas la facilidades para que este proyecto fuera posible, y por su agradable amistad y apoyo.

También gracias al Dr. Jorge Herrera y a su grupo de colaboradores del Laboratorio de Producción Primaria del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Mérida, en especial a los biólogos Javier y Leonardo, por su apoyo y compañía durante cada muestreo.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la DGAPA, por brindar el apoyo económico necesario para que este proyecto pudiera realizarse, mediante los proyectos IN228603-3 y IN202506-2.

Gracias a México, mi país, símbolo de diversidad en millones de aspectos.

Gracias a la Facultad de Química, mi segunda casa (o quizás la primera), en estos últimos años.

*Y gracias a la **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**, por traer a mi vida una enorme variedad de satisfacciones, pero sobre todo, por regalarme la oportunidad y satisfacción de llevar el título de Químico y permitirme comprender aquella frase que orgullosamente porta su escudo: "Por Mi Raza Hablará el Espíritu"*

*"Goya, Goya, Cachún, Cachún, Ra Ra, Cachún, Cachún, Ra Ra, Goya
¡Universidad!"*

Me encanta Dios. Es un viejo magnífico que no se toma en serio. A él le gusta jugar y juega. Y a veces se le pasa la mano y nos rompe una pierna y nos aplasta definitivamente. Pero esto sucede porque es un poco cegatón y bastante torpe de las manos.

Nos ha enviado a algunos tipos excepcionales como Buda, o Cristo o Mahoma, o mi tía Chofi, para que nos digan que nos portemos bien. Pero eso a él no le preocupa mucho: nos conoce. Sabe que el pez grande se traga al chico, que la lagartija grande se traga a la pequeña, el hombre se traga al hombre. Y por eso inventó la muerte: para que la vida -no tú ni yo- la vida sea para siempre.

Ahora los científicos salen con su teoría del Bing Bang... Pero ¿qué importa si el universo se expande interminablemente o se contrae? Esto es asunto sólo para agencias de viajes.

A mi me encanta Dios. Ha puesto orden en las galaxias y distribuye bien el tránsito en el camino de las hormigas. Y es tan juguetón y travieso que el otro día descubrí que ha hecho -frente al ataque de los antibióticos- ¡bacterias mutantes!

Viejo sabio o niño explorador, cuando deja de jugar con sus soldaditos de plomo y de carne y hueso, hace campos de flores o pinta el cielo de manera increíble. Mueve una mano y hace el mar, mueve otra y hace el bosque. Y cuando pasa por encima de nosotros, quedan las nubes, pedazos de su aliento.

Dicen que a veces se enfurece y hace terremotos, manda tormentas, caudales de fuego, vientos desatados, aguas alevosas, castigos y desastres. Pero esto es mentira.

Es la tierra que cambia -y se agita y crece- cuando Dios se aleja.

Dios siempre esta de buen humor. Por eso es el preferido de mis padres, el escogido de mis hijos, el más cercano de mis hermanos, la mujer más amada, el perrito y la pulga, la piedra más antigua, el pétalo más tierno, el aroma más dulce, la noche insondable, el borboteo de luz, el manantial que soy.

A mi me gusta, a mi me encanta Dios.

Que Dios bendiga a Dios.

Me encanta Dios, Jaime Sabines.

CONTENIDO

CONTENIDO	i
RESUMEN	iii
INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.1 Los elementos traza como contaminantes de suelos, agua y aire	4
1.2 El Cadmio	9
1.2.1 Propiedades y distribución	9
1.2.2 Usos del Cadmio	10
<i>Las baterías Ni-Cd</i>	11
<i>Pigmentos a base de Cd</i>	12
<i>Estabilizadores de polímeros a base de Cd</i>	13
<i>Recubrimientos de Cd</i>	14
<i>Usos menores</i>	15
1.2.3 Producción de Cd en México	16
1.2.4 Problemas que representa el uso del Cd	17
1.2.5 Toxicología del Cd	20
<i>Intercambio entre Cd y Zn en sistemas biológicos</i>	20
<i>Intercambio entre Cd y Ca en sistemas biológicos</i>	22
1.2.6 Problemas ambientales producidos por el Cd	24
1.2.7 Contaminación por Cd en México	28
2. MARCO DE REFERENCIA	30
2.1 <i>Thalassia testudinum</i> , un bioindicador	30
2.2 Estudios previos sobre la contaminación por Cd en pastos marinos.	32
3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	39
3.1 Objetivo General	39
3.2 Objetivos Particulares	39
3.3 Hipótesis	40
4. MÉTODOS	41
4.1 Escenario Geográfico	41
4.2 Métodos de campo, recolección de las muestras	43
4.3 Métodos de laboratorio, tratamiento de las muestras	44
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES	47
5.1 Cd en <i>Thalassia testudinum</i> de la Laguna de Yalahau	47

5.2 Distribución de Cd en <i>Thalassia testudinum</i> de la Laguna de Yalahau	50
5.3 Análisis de la distribución de Cd en <i>Thalassia testudinum</i>	51
a) Análisis estacional de la acumulación de Cd en <i>Thalassia testudinum</i>	52
b) Cd en <i>Thalassia Testudinum</i> como elemento no esencial en su desarrollo	54
c) Análisis de las posibles fuentes de contaminación por Cd en la Laguna de Yalahau	56
5.4 Análisis integrado	60
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	65
APÉNDICE 1	68
BIBLIOGRAFÍA	73

Resumen

Se realizó un estudio sobre la acumulación de Cd en el pasto marino *Thalassia testudinum* de la Laguna de Yalahau, en el Estado de Quintana Roo. Para esto, se hicieron muestreos de pastos en 8 sitios distribuidos dentro de la Laguna en dos épocas distintas del año: temporada de lluvias, en junio de 2004, y temporada de sequías, enero de 2005. Las muestras fueron tratadas de tal manera que pudieran determinarse trazas de Cd y otros elementos mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados obtenidos fueron correlacionados con datos de precipitación, pH y salinidad de los mismos sitios muestreados, así como con información relacionada con el estado de salud de las praderas de los pastos. La acumulación de Cd muestra que, para *T. testudinum*, junio describe los efectos del final de la temporada de sequías, mientras que enero describe el muestreo del final de la temporada de lluvias. Los valores determinados para el mes de junio se encuentran por debajo de los reportados para sitios contaminados, pero ligeramente por arriba de los niveles base de sitios teóricamente prístinos. Los datos de acumulación de Cd del mes de enero revelan una fuerte contaminación por este metal dentro de la Laguna de Yalahau, especialmente en el sitio 7; los valores de pH, salinidad y concentración de silicatos indican la presencia de un río subterráneo que desemboca cerca de este sitio y que arrastra consigo altas concentraciones de Cd debido a las escorrentías del final de la temporada de lluvias. En general, los valores de concentración de Cd para el mes de enero superan aquellos reportados en la literatura que corresponden a zonas contaminadas. De junio a enero se observa que la concentración de Cd en *T. Testudinum* disminuye en los sitios 2 y 4 debido a que se presenta un fenómeno de dilución por crecimiento, ya que junio representa el mes de menor desarrollo y enero el de mayor desarrollo de los pastos; sin embargo, se observa que el sitio de muestreo 2, que se encuentra a orillas del basurero de la comunidad, podría estar acumulando Cd proveniente de los residuos sólidos que están siendo degradados por el ambiente. Es necesaria la realización de una investigación más compleja para poder determinar los puntos desde los cuales el Cd y otros contaminantes podrían ser liberados desde el interior de la Península de Yucatán y arrastrados por medio del río subterráneo hacia la Laguna de Yalahau.

Introducción

La vida comenzó a escribir su historia sobre la faz de la Tierra hace 2500 millones de años y desde aquellos tiempos ha evolucionado en una gran e inimaginable gama de formas y tamaños. Estas distintas formas de vida han desafiado las conspiraciones que el universo les tiende en su contra: pudieron surgir de un ambiente en el que los organismos de hoy no podrían existir, se han sabido reponer de las grandes glaciaciones y han superado las extinciones masivas.

De entre las muchas formas en las que la vida evolucionó, a saber, sólo una especie ha tenido la capacidad de poder comprenderla: los seres humanos. Nuestra especie surgió hace 100 mil años: si colocamos el tiempo que la vida ha existido en este planeta en la escala de 24 horas de un día, nuestra presencia ocuparía poco menos de los últimos cuatro segundos antes de la media noche.

En un principio nuestros primeros antepasados vivieron en armonía con las demás formas de vida, pero a medida que nuestro potencial de exploración y explotación creció, aquel frágil equilibrio entre la naturaleza y nosotros comenzó a resquebrajarse, a tal grado que en los últimos 200 años nuestro desmesurado crecimiento poblacional, así como nuestras actividades diarias, han traído repercusiones en todo el equilibrio de la naturaleza: *el hombre se ha convertido en una fuerza geomórfica, capaz de transformar el ambiente indefinidamente y a su voluntad.* A pesar de esto, no fue sino hasta hace unos 80 años cuando comenzamos a observar y preocuparnos por los efectos que hemos tenido sobre

la vida de quizás todas las demás especies, pues comenzamos a observar los grandes daños que le hemos ocasionado al medio ambiente.

Como raza humana y como la única especie capaz de poder entender y controlar nuestro entorno, tenemos el compromiso de revertir los daños que hemos causado. Triste sería que, pudiendo razonar, no seamos capaces de dejar de atentar contra la vida misma, a pesar de estar concientes de ello. Por eso, es necesario estudiar nuestro entorno y los efectos que tenemos sobre éste para minimizarlos lo más posible y con eso tratar de alcanzar un desarrollo sustentable.

En este trabajo, como en otros realizados previamente por nuestro equipo de investigación (estudios reportados como tesis de licenciatura, Valdespino, J., 2005; Ruiz, O., 2005; Lavoisier, E., 2006), se realiza un estudio para poder determinar los efectos contaminantes que nuestras actividades cotidianas tienen sobre el medio ambiente desde un punto de vista en particular: los elementos traza.

Para realizar esta tarea, se ha escogido como zona de estudio la Laguna de Yalahau, que se localiza al norte de la Península de Yucatán y que pertenece al municipio de Lázaro Cárdenas en el estado de Quintana Roo. Esta Laguna es un ecosistema de gran importancia ya que pertenece al Área de Protección de Flora y Fauna de Yum-Balam decretada Área Nacional Protegida en 1994. La Laguna de Yalahau constituye un ecosistema libre de fuentes naturales de elementos traza y cualquier indicio de éstos es debido a las actividades humanas.

En este y otros estudios previos se ha tomado como organismo bioindicador al pasto marino *Thalassia testudinum*. Se ha encontrado que las concentraciones de diversos elementos traza como el cromo, el manganeso, el níquel, el cobre, el zinc, el arsénico, el hierro y el plomo en el tejido de *T. testudinum* no indican problemas de contaminación en la zona, debido a que estos valores se encuentran por debajo de aquellos reportados por diversos autores de distintas zonas contaminadas alrededor del mundo.

La concentración de elementos traza en *T. testudinum* presenta comportamientos típicos que dependen de factores como el pH y la salinidad, la temporada de lluvias, la localización geográfica del sitio de muestreo y sus alrededores, así como del periodo de máximo crecimiento de la planta.

En esta tesis se presenta el estudio de la acumulación de cadmio en *T. testudinum* de la Laguna de Yalahau como una continuación del trabajo iniciado por Valdespino (2005). Se buscan las causas de esta acumulación analizando las conclusiones previas y correlacionando las concentraciones determinadas del metal con datos hidrológicos como el pH, la salinidad y la concentración de silicatos. También se considera la precipitación pluvial, el crecimiento poblacional de las praderas de *T. testudinum* y la localización geográfica de los distintos sitios muestreados. Con este análisis se complementan las conclusiones reportadas previamente por Valdespino (2005). Los resultados de este trabajo forman parte de un artículo científico que se encuentra en preparación y que se someterá para su publicación en una revista de circulación internacional (Martínez, A., *et al.* 2006).

Capítulo I

ANTECEDENTES

1.1 Los elementos traza como contaminantes de suelos, agua y aire.

La definición de elementos traza engloba a aquellos elementos químicos que se encuentran en baja concentración (mg/kg o partes por millón, ppm) que pueden estar presentes en suelo, agua, aire y organismos vivos (He, Z. L., 2005). Un término muy usual en el ámbito ecológico para definir a estos elementos es “metales pesados”; sin embargo, éste término no representa un conjunto de elementos o compuestos único (Hodson, M. E., 2004; Duffus, J. H., 2002): es común encontrar reportes que hablan del arsénico y del selenio como “metales pesados”, cuando estrictamente no son metales químicamente hablando. Por este motivo, aquí se evita el uso del término “metal pesado” y se emplea la expresión de elemento traza o metal traza cuando el caso lo amerita.

Los elementos traza representan una pequeñísima fracción de los elementos que constituyen a los seres vivos; sin embargo, la acumulación en aquellos ecosistemas en los que no son naturales les confiere una alta importancia ambiental, ya que representan potenciales focos de contaminación debido a sus efectos tóxicos sobre los organismos. Entre los elementos traza que han sido estudiados extensivamente en la última década se encuentran el cobre (Cu), el zinc (Zn), el hierro (Fe), el manganeso (Mn), el molibdeno (Mo), el boro (B), el cobalto (Co), el níquel (Ni), el plomo (Pb), el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el arsénico (As), el mercurio (Hg) y el selenio (Se). Cabe mencionar que el hierro podría no ser considerado un elemento traza, ya que su concentración promedio en muchos suelos y plantas supera las unidades de ppm, no obstante, los niveles

en organismos animales suelen encontrarse en el intervalo de los mg/kg (He, Z. L., 2005).

De los elementos antes mencionados, el Cu, el Zn, el Fe, el Mn, el Mo y el B son esenciales para el crecimiento normal de las plantas; los mismos elementos, a excepción del B, el Co y el Se son esenciales para la buena salud y crecimiento de los animales y los seres humanos; sin embargo, el Cr, el As, el Pb, el Hg y el Cd son elementos con una alta importancia ambiental, porque frecuentemente han sido reportados como contaminantes de suelos, cuerpos de agua, organismos y cadenas alimenticias (Figura 1.1). Otros elementos como el Cu y el Zn han sido reportados como tóxicos cuando sus concentraciones son superiores a lo habitual.

Figura 1.1
Elementos traza de mayor importancia ambiental en los últimos 20 años.

bloque s		bloque d										bloque p					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H												B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Bi	Po	At	Rn		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra	Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									
bloque f																	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

Con mayor importancia ambiental recientemente.

Esenciales en plantas.

Esenciales en animales.

Más estudiados debido a su alta toxicidad.

Los elementos traza se encuentran dispersos en una amplia variedad de minerales. Algunos de éstos, como el Cu, el Zn, el Cd y el Pb, generalmente se presentan asociados a estructuras minerales con azufre o sulfitos. Bajo condiciones ambientales superficiales, es decir, en contacto con el aire y el agua,

los sulfitos son oxidados fácilmente y así estos elementos se transforman en especies solubles en agua. Estos procesos son comunes en los estados de erosión mineral temprana. Durante la formación de los suelos, el Cu, el Zn y el Cd suelen concentrarse por fenómenos de sorción en minerales de óxidos de manganeso y silicio, mientras que el Pb se acumula mejor en minerales de óxidos e hidróxidos de Fe.

La liberación de elementos traza al ambiente como producto de la actividad humana se ha incrementado desde los últimos 100 años. Tanto las operaciones industriales como las agrícolas contribuyen a la acumulación de elementos traza en los suelos. La industria de la fundición generalmente actúa como una fuente importante de metales en el ambiente, liberando estos contaminantes hacia los ecosistemas en forma de depósitos húmedos o secos, como residuos de extracción o como un producto industrial secundario. Además, algunos metales traza como el Cd y el Pb, que se encuentran como impureza de diversos productos como los fertilizantes, llegan y se acumulan en los suelos agrícolas, contaminando así los productos cosechados (He, Z. L., 2005).

Otra importante fuente de contaminación por elementos traza hacia los ecosistemas es la irrigación de sembradíos con aguas contaminadas. Las aguas dulces o saladas no contaminadas presentan extremadamente bajas concentraciones de metales traza, usualmente con niveles menores a 1 µg/L para Cu, Zn, Pb, Ni, Cr. Las aguas residuales provenientes del uso doméstico o la industria contienen concentraciones de metales significativamente superiores.

Las emisiones automovilísticas que usan o usaron gasolinas enriquecidas con plomo han causado un incremento significativo en la concentración de este metal en el aire y en los suelos a lo largo de las carreteras y autopistas, así como en el aire.

Los elementos traza en suelos y aire no siempre representan un peligro para los organismos, ya que su toxicidad está estrechamente ligada a su biodisponibilidad, es decir, que tan disponible se encuentra el elemento para los seres vivos. Para que un elemento esté disponible, primero tiene que ingresar al organismo. Una vez que ha entrado su toxicidad aumenta considerablemente, porque al ser consumido por otros, la contaminación se dispersa a través de la cadena alimentaria. La biodisponibilidad está relacionada con el grado de solubilidad que tienen las especies en el agua, ya que es el agua uno de los medios por el cual entran las sustancias a los organismos. Además, la biodisponibilidad de un compuesto depende en gran medida de su volatilidad: si un compuesto de un elemento traza es altamente soluble en agua y además es volátil (como el caso del tetraetil-plomo empleado como antidetonante en gasolinias), puede ser ingerido con el agua o respirado con el aire por los organismos.

Los elementos traza pueden formar compuestos que se clasifican según su biodisponibilidad en solubles en agua, interacción con óxidos, interacción con carbonatos, interacción con materia orgánica, y residuales.

Los compuestos de elementos traza solubles en agua son aquellos con buenas propiedades de solubilidad en este disolvente. Son potencialmente más tóxicos que las demás, ya que su asimilación por los individuos es muy sencilla. Basta con ingerir un poco de agua contaminada para que el elemento comience a acumularse en el organismo.

Los compuestos de elementos traza de interacción con óxidos son aquellos donde los elementos se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas con óxidos de aluminio, silicio y manganeso; estos óxidos son las estructuras básicas de muchos suelos, como el caso de las arcillas. Los compuestos de interacción con carbonatos son semejantes a los de interacción con óxidos, sólo que en lugar de que el elemento traza se enlace con un óxido, se enlaza a una estructura de carbonato de calcio o sodio. Los compuestos de interacción con materia orgánica

son semejantes a los dos anteriores, sólo que en éstos el enlace formado es de coordinación entre el elemento traza y los grupos amino, carboxilo, y sulfhidrilo que constituyen la materia orgánica, ya sea en medios bióticos o abióticos. La biodisponibilidad de los elementos traza en estos tres tipos de compuestos depende en gran medida de factores que permitan su liberación al ambiente, tales como la concentración de sales que promueve el desplazamiento del equilibrio químico, así como el pH y la temperatura del medio, ya que regulan los equilibrios de sorción en los metales de los distintos compuestos.

Por último, los elementos traza residuales son aquellos que se encuentran acumulados dentro de las estructuras cristalinas de diversos compuestos minerales y que forman enlaces tan estables que para poderlos liberar es necesario modificar las condiciones de temperatura, pH, presión y oxidación o reducción. Esto sólo se puede lograr en un laboratorio. Por estos motivos, este tipo de compuestos no son considerados tóxicos, ya que su biodisponibilidad ambiental es casi nula.

En suma, el hecho de que un elemento traza se encuentre o no biodisponible dentro de un ecosistema es el resultado de muchos factores inherentes al entorno mismo, como el pH, el contenido de materia orgánica, las cantidades y formas de los óxidos y carbonatos, las características de intercambio iónico y la composición del mineral del que forma parte. (He, Z. L., 2005).

Uno de los elementos traza con mayor interés ambiental hoy en día, debido al gran y creciente número de publicaciones y reportes sobre las consecuencias de su alta toxicidad y aparente innecesidad biológica en animales y en plantas, es el cadmio.

1.2 El cadmio

El cadmio fue descubierto en 1817 por el químico alemán Friedrich Strohmeyer. En su estado elemental es un metal suave, de color amarillo-plateado, similar en apariencia al zinc pero más blando y de hecho, ocasionalmente se usan de la misma manera. La palabra cadmio es una derivación de la palabra latina “cadmia”, que significa “calamina,” esto es, carbonato de zinc. La palabra griega “kadmeia” tiene el mismo significado.

1.2.1 Propiedades y distribución

Al igual que el zinc, las especies iónicas más estables del cadmio, y por lo tanto comunes, son las 2+. Su semejanza con respecto a las propiedades físicas y químicas del zinc no es mera coincidencia¹. De hecho, el zinc, el cadmio y el mercurio se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica ya que tienen arreglos semejantes en la capa electrónica más externa; sin embargo, la estructura electrónica interna del mercurio difiere de las del zinc y el cadmio y, por consiguiente, también lo hacen sus propiedades químicas. El número atómico del Cd es 48 y su masa atómica es 112.411 g/mol. Sus temperaturas de fusión y ebullición son 320.9°C y 765°C, respectivamente. (Sarkar, B. 2002)

El cadmio es un elemento natural de la corteza terrestre y se calcula que tiene una distribución promedio de 0.1 mg por kilogramo de suelo (Bowen, H. J. M, 1979). Todos los suelos y rocas, muchos tipos de fertilizantes y minerales de carbón, contienen un poco de cadmio (Nathan *et al.*, 1997). La mayoría del cadmio se obtiene como subproducto de la extracción de otros metales, principalmente del zinc y en mucha menor cantidad del plomo y del cobre. Generalmente se encuentra formando compuestos con oxígeno, fluor, cloro y azufre. De hecho es muy común encontrarlo en betas o menas de sulfuros.

¹ Para más similitudes entre Cd y Zn ver el apartado Toxicología del Cadmio.

Muchos compuestos de Cd, como los cloruros, los sulfatos y los acetatos, son solubles en agua, mientras que los óxidos y sulfuros tienen poca solubilidad y son catalogados como especies de Cd no solubles, y por lo tanto no biodisponibles. Cabe destacar que el conocimiento de la solubilidad de los compuestos de cadmio en medios biológicos es limitado ya que depende de una enorme gama de factores que intervienen en los sistemas biológicos, como el pH y la temperatura. De las solubilidades de estos compuestos depende la biodisponibilidad del metal en los ecosistemas. El Cd no se degrada en el ambiente, pero sus estados de oxidación pueden variar y formar nuevos compuestos gracias a procesos químicos y biológicos, lo que provoca que el cadmio pertenezca a los ciclos biogeoquímicos (O'Neill, 1993).

El ciclo biogeoquímico del cadmio ha sido modificado fuertemente por las actividades humanas a partir del final de la Segunda Guerra Mundial, etapa en la cual su demanda pasó de ser virtualmente nula a casi 20,000 toneladas anuales (Marquita K. H., 1997, Sanita' di Troppi, 1999). Un ciclo de esta naturaleza se altera cuando los equilibrios que controlan las concentraciones del elemento en el ambiente se modifican. El problema se presenta cuando el elemento se acumula y su concentración aumenta por arriba de lo natural y supera la capacidad que tiene el ambiente para atenuar su presencia. El ciclo biogeoquímico del cadmio se encuentra muy estrechamente relacionado con el del zinc. Todos los minerales que contienen zinc, así como los compuestos de origen y uso antropogénico que contienen este metal suelen presentar pequeñas cantidades de Cd como impureza. Al estar en pequeñas cantidades su separación total es incosteable (O'Neill, 1993).

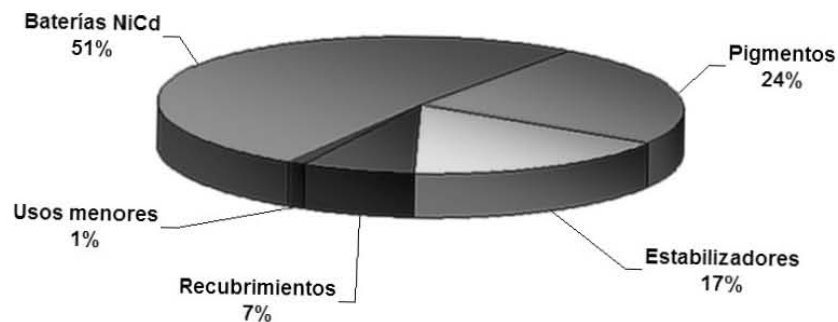
1.2.2 Usos del cadmio

El cadmio se adiciona intencionalmente a una enorme gama de productos, pero también se puede encontrar en muchos otros como impureza. Los productos en los que se agrega Cd deliberadamente para aprovechar sus propiedades se

pueden clasificar en cinco categorías (Gráfica 1.1): baterías NiCd, pigmentos a base de Cd, estabilizadores de polímeros, recubrimientos de Cd y usos menores. Se calcula que la producción mundial anual alcanza las 20,000 toneladas.

La mayor cantidad de productos en los que se encuentra como impureza se clasifican en metales no ferrosos (Zn, Pb y Cu), hierro y acero, combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas, madera), concretos y fertilizantes de potasio. El cadmio que en estos productos está como impureza representa aproximadamente el 85.65% del Cd total emitido al ambiente (Sanita' di Troppi, 1999, Tamaddon y Hogland, 1993; Morrow y Keating, 1997).

Gráfica 1.1
Distribución del consumo de la producción mundial de Cd (20,000 toneladas anuales).

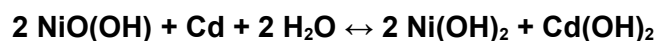


Las baterías Ni-Cd.

Las baterías Ni-Cd son baterías secundarias, es decir, una vez descargadas pueden ser recargadas nuevamente. Este tipo de dispositivos ha tenido un gran auge en las industrias de la aviación y del transporte principalmente, así como en una infinidad de usos domésticos. El contenido promedio de cadmio en las baterías Ni-Cd es de aproximadamente el 18% de su peso. A pesar de que el uso de este tipo de pilas ha sido restringido en muchos países, aún es posible encontrar aparatos electrónicos como computadoras portátiles, lámparas, cámaras fotográficas, teléfonos celulares e inalámbricos con baterías a base de cadmio. Este tipo de dispositivos suele ser de muy bajo costo, además de poseer una alta

capacidad energética, largos ciclos de vida y un buen desempeño a altas y bajas temperaturas. Todas estas propiedades las hacen ser muy eficientes y rentables, con lo cual su popularidad ha crecido desde los años ochenta.

El fundamento químico de una batería de Ni-Cd se encuentra en la reacción electroquímica reversible de cadmio y níquel en un electrolito de hidróxido de potasio (Reacción 1.1). Una batería de níquel-cadmio consta de dos electrodos: el cátodo, que está hecho a base de un oxi-hidróxido de níquel con un estado de oxidación +3, y el ánodo, que es cadmio metálico, con estado de oxidación 0, es decir, no ha perdido ni ganado electrones. Cuando una batería cierra un circuito y se descarga (en la reacción 1.1, de izquierda a derecha), el cadmio se oxida a hidróxido de cadmio perdiendo en este proceso 2 electrones y adquiriendo un estado de oxidación +2; los electrones son atraídos hacia el cátodo de oxi-hidróxido de níquel y reducen al metal de un estado de oxidación +3 a +2, de tal manera que por cada átomo de cadmio oxidado se reducen dos átomos de níquel. En el proceso de recarga de la batería ocurren los fenómenos de oxidación-reducción contrarios, es decir, el hidróxido de cadmio es reducido a cadmio metálico y el hidróxido de níquel es oxidado al oxi-hidróxido.



Reacción 1.1

El electrolito de hidróxido de potasio no participa en la reacción, sólo actúa como un transportador de cargas. Esta reacción produce una fuerza electromotriz útil de 1.2 voltios por celda. Como es posible construir baterías con varias de estas celdas, en realidad se puede lograr una fuerza electromotriz mayor (Bergstrom, S. 1952; Ellis, G. B. *et al*, 1952).

Pigmentos a base de Cd

Desde hace más de 300,000 años, el ser humano ha ocupado una infinidad de tierras coloridas con el fin de decorar sus cuerpos, sus hogares, las pieles de los

animales que cazaban o utilizaban y sus herramientas. Entre los primeros colores empleados se encuentran los obtenidos con óxidos de manganeso de tonos marrones y negros, los blancos de calcita, así como cristales de hematita. No obstante, el primer colorante hecho a base de cadmio fue creado en el año de 1846, siendo éste una mezcla de sulfuros de cadmio y zinc.

Hoy día, los colorantes y los pigmentos ocupan el segundo lugar en importancia cuando se observa la distribución de los usos del cadmio. Se calcula que alrededor de 4000 toneladas de este metal son destinadas a este uso. Esta cantidad representa alrededor del 25% de la producción mundial anual. Los principales compuestos utilizados en la preparación de pigmentos son sulfuros y sulfoselenuros de cadmio. Sus tonalidades representan a la familia de los amarillos, naranjas y rojos (Rodríguez G., E. 2004, Tamaddon y Hogland, 1993).

La mayor parte de la producción de los pigmentos a base de cadmio está destinada a su uso en plásticos, ya que se dispersan muy bien en la mayoría de los polímeros, lo que permite obtener un color uniforme y opaco. Los polímeros en los que frecuentemente se emplea son el nylon, el acrilonitrilestireno butadieno, los policarbonatos, el polietileno de alta densidad, las resinas de silicona y otros polímeros termoplásticos. En estos productos, el pigmento es agregado en concentraciones que van desde 0.01 hasta el 0.75% en peso.

Otros productos en los cuales se emplean estos pigmentos de cadmio son pinturas y tintes, en una proporción del 10 al 15% en peso, así como en la coloración de cristales y cerámicos, en los cuales su concentración se encuentra en el intervalo del 0.5 al 10% en peso del material pigmentado.

Estabilizadores de polímeros a base de Cd

Por definición, la estabilización es la disminución o eliminación de los efectos de degradación de las propiedades de un material. Existen distintos tipos de

estabilizadores, los cuales dependen del tipo de reacción química que detendrán. Así, los estabilizadores térmicos de Cd eliminan la degradación térmica y son habitualmente empleados en polímeros que contienen cloro, como el PVC, debido a que éste es muy sensible a la degradación por calor. Se calcula que anualmente se emplean 2900 toneladas de cadmio en compuestos estabilizadores de polímeros, de las cuales la mayor parte se emplean en la producción de PVC flexible. La cantidad normal de estabilizador agregada a los productos no supera el 3% en peso.

Los compuestos estabilizadores de Cd más comunes suelen ser mezclas de sales metálicas de cadmio y zinc combinadas con sales de ácidos grasos de metales alcalinotérreos; sin embargo, las mejores propiedades estabilizadoras se obtienen de las mezclas de sales de Cd y Ba, las cuales proporcionan además propiedades de buena transparencia, prevención a la coloración del PVC por compuestos sulfurosos, excelente estabilidad tanto termoquímica como fotoquímica aún durante la fabricación y el procesado a alta temperatura, así como durabilidad en el color del PVC (Tamaddon y Hogland, 1993).

Recubrimientos de Cd

El cuarto uso más importante del Cd está en los recubrimientos metálicos. Se calcula que la producción mundial destinada a este concepto en un año se encuentra entre 950 y 1200 toneladas.

El recubrimiento de cadmio se aplica principalmente al hierro, al acero, al latón y al aluminio. Les proporciona a los metales excelentes propiedades anticorrosivas, especialmente en condiciones salinas y alcalinas como las que se presentan en zonas costeras. Entre otras propiedades que el cadmio proporciona a los metales en los que es depositado están un bajo coeficiente de fricción, protección a la corrosión galvánica así como buena conductividad eléctrica. El uso de los recubrimientos de este metal es particularmente explotado en las industrias

eléctrica y electrónica, aeroespacial, minera, marítima, automotriz y militar. La principal forma de recubrimiento con Cd es el electroplatinado. En este proceso, el objeto metálico a recubrir se introduce en un recipiente con un electrolito, que generalmente es cianuro de cadmio en medio alcalino. El objeto que será recubierto se conecta al polo negativo de una corriente eléctrica y un electrodo auxiliar se sumerge también a la solución. Al cerrar el circuito eléctrico los cationes, que son los iones de cadmio, fluyen hacia el cátodo y se depositan en la superficie del objeto. No obstante, existen otros métodos como el recubrimiento mecánico el cual se aplica directamente a pequeños artículos como botones o sujetadores de papel. En este proceso se colocan los artefactos a recubrir en un barril con un compuesto de cadmio, en una solución acuosa alcalina. La energía mecánica del barril en rotación permite que el metal sea depositado sobre el objeto. También existe la deposición térmica al vacío sobre superficies de hierro, en donde las bajas presiones de una cámara provocan que el Cd se evapore y posteriormente se condense en forma de pequeñas gotitas sobre la superficie metálica. Este tipo de recubrimientos proporcionan una capa muy fina y de alta calidad pero sólo está destinada a sustratos de hierro (Tamaddon y Hogland, 1993).

Usos menores

Dentro de los usos menores que se le da al cadmio se encuentran las aleaciones. Éstas se dividen en dos grupos, aquellas en las que el Cd mejora las propiedades mecánicas y electroquímicas, y aquellas en las que la adición de este metal produce un abatimiento en la temperatura de fusión. Las aleaciones habitualmente son con cobre, zinc, plomo, estaño y metales preciosos como oro, plata y platino.

Por otro lado también encontramos, dentro de los usos menores, productos como las celdas fotovoltaicas que están hechas de sulfuro o telurio de cadmio. Compuestos como sulfuros, tungstatos, boratos y silicatos de cadmio son empleados en la fabricación de compuestos de fósforo, los cuales sirven para

manufactura de televisores y monitores de computadora. Estos compuestos son depositados en las pantallas y un haz de electrones que incide sobre ellos hace producir la fluorescencia de los colores que observamos en estos dispositivos.

El concepto de los usos menores representa el 1% de la producción mundial de cadmio, lo que equivale a hablar de un total de 200 toneladas anuales.

1.2.3 Producción de Cd en México

En México, según el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI), la producción promedio de Cd de 1995 a 2005 fue de 1585 toneladas anuales (Gráfica 1.2). A partir de 1995 se observó un alza en la producción de Cd hasta el 1997, alcanzando una producción máxima de 1871 toneladas. A partir de este año la producción disminuyó considerablemente hasta el año 2000, cuando se llegó a la producción mínima de 1297 toneladas de cadmio, es decir, una disminución del 30% con respecto a 1997. En los siguientes 3 años la producción aumentó gradualmente y en el año 2003 comenzó a disminuir de nuevo para aumentar a cerca de 1600 toneladas y aparentemente alcanzar un equilibrio de producción. Estas tendencias negativas podrían estar relacionadas con la creciente introducción de productos extranjeros al país debido al Tratado del Libre Comercio. Si bien en México no se producen baterías a base de cadmio, este metal sí se utiliza en otro tipo de productos, como recubrimientos y aleaciones metálicas. Estos productos podrían ser reemplazados por mercancía extranjera lo cual provoca la disminución en la producción nacional del metal. Históricamente México no es primer productor de cadmio. La gran mayoría de este metal se introduce al país a través de la importación. Con la introducción desmesurada de los últimos años de productos de contrabando, como los juguetes chinos que ya incluyen pilas y baterías, se vuelve difícil estimar la cantidad de este metal que es liberada al ambiente del país (INEGI).



1.2.4 Problemas que representa el uso del Cd.

El uso del cadmio en los productos que hoy en día consumimos no es ni malo ni bueno. Su presencia proporciona grandes ventajas porque estabiliza polímeros, mejora las propiedades de algunas aleaciones, proporciona recubrimientos estables en condiciones extremas en otros metales, su potencial de oxidoreducción junto con el de otros elementos es útil en la producción de baterías recargables, etcétera. El problema que representa el uso de este metal recae en la disposición que se le da a los productos que lo contienen, una vez que ha terminado su vida útil.

En el mercado no existe ningún producto con características de durabilidad perpetua; inclusive los polímeros más duraderos suelen desestabilizarse en condiciones extremas de luz solar y temperatura. Una vez que un producto comienza a deteriorarse como consecuencia del intemperismo, sus componentes, sean estos compuestos químicos o elementos, comenzarán a ser liberados al ambiente. Así, cualquier producto que contenga cadmio en su composición (o

cualquier otro metal), tarde o temprano terminará dejándolo en el ambiente. No obstante, no todo el cadmio que se libera es necesariamente tóxico, ya que no todos los compuestos de cadmio son especies biodisponibles.

Uno de los casos más importantes en la liberación de cadmio tóxico al ambiente, debido al tipo de especies químicas en las que se encuentra, son las baterías Ni-Cd. Cuando una batería Ni-Cd se deposita en los basureros (en el mejor de los casos) esta comienza a sufrir las inclemencias del ambiente. Con ayuda de un poco de humedad y la presión que ejercen los compresores de basura, eventualmente se degradan los materiales que recubren la celda, permitiendo que los metales como el Cd y el Ni sean liberados. Se calcula que para la década de los 90's, el consumo promedio de baterías Ni-Cd en México fue de 51.1 piezas por habitante al año, esto sin contar la mercancía de contrabando que entró al país que se estima que fue aproximadamente 48.9 piezas por habitante. Se calcula también que en los últimos 43 años se han liberado al medio ambiente de México alrededor de 29,169 toneladas de cadmio correspondientes principalmente a baterías Ni-Cd (Castro y Díaz, 2004).

El Cd liberado de las pilas y baterías alcanza cuerpos de agua y puede entrar a la cadena trófica. Por eso puede representar un grave problema de contaminación. Las pilas y baterías podrían ser recicladas; sin embargo, las prácticas de reciclado en México han estado ausentes debido a los altos costos económicos² y las prácticas con tecnologías no adecuadas han dado lugar a costos ambientales que todavía no están claros. Preocupados por lo anterior, algunos grupos de ciudadanos se han organizado para realizar de recolección sin pensar en la disposición final, lo cual ha llevado a la necesidad de pensar en alternativas para una disposición segura o para realizar el reciclado. Este es el caso de la organización que lleva por nombre "Ponte las Pilas" en el Estado de México, la cual en el año 2005 llegó a algunos acuerdos con la Secretaría del Medio Ambiente y Recurso Naturales para poder realizar programas de recolección de

² 1.2 dólares estadounidenses por kilogramo de baterías recicladas Vs. 0.20 dólares por kg de baterías confinadas, (Castro y Díaz, 2004)

baterías y pilas, y enviarlas a Estados Unidos o Japón para su reciclado o confinamiento.

El marco legal en la década de 1990, que es el mismo que rige ahora, ha sido rígido para fomentar un manejo adecuado de pilas y baterías y propiciar el éxito de algunos programas propuestos. La Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993 dice que los residuos que hayan sido clasificados como peligrosos y los residuos con características de peligrosidad conforme a lo que en ella se establece, como es el caso de las pilas y las baterías, deberán ser manejados de acuerdo a lo previsto en el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y de la Protección al Ambiente. La mala elaboración de este Reglamento impide que cualquier persona puede manipular las baterías y las pilas de desecho (siendo estrictos, es un delito portar baterías o pilas descargadas), lo que finalmente ocasiona que el ciudadano preocupado por el destino de estos residuos termine desechándolas en cualquier lugar o, en el mejor de los casos, en la basura (Castro y Díaz, 2004). Por esta razón, han fallado muchas iniciativas no gubernamentales enfocadas a la recolección de pilas y baterías con la finalidad de evitar la contaminación que producen.

A pesar de su importancia, las pilas y baterías representan sólo una fracción del Cd liberado al ambiente bajo malas condiciones de confinamiento, equivalente al 14.38% del total (L. Sanita' di Troppi, 1999). Sin embargo, el problema se ha enfocado a tal grado sobre las baterías y pilas que no existen programas para controlar el resto de las emisiones de este metal (que representa más del 85% del cadmio que llega al ambiente). Es quizá necesario comenzar a reformular las preguntas y redireccionar los esfuerzos para controlar la liberación de este metal tóxico a los ecosistemas y no sólo enfocarse a la mala disposición de las pilas y baterías.

1.2.5 Toxicología del cadmio

El cadmio es un elemento hasta ahora descrito como no esencial para los seres vivos. Tiene altos índices de transferencia entre los suelos y las plantas, comparados con otros elementos no esenciales. Al llegar a las plantas, este metal comienza a fluir con mucha facilidad por las cadenas alimentarias, pasando de un organismo a otro y acumulándose en cantidades tóxicas cuando el consumo es prolongado. La información que existe sobre la toxicidad del Cd está relacionada mayoritariamente con los seres humanos, y no es de extrañarse pues somos los únicos seres vivos capaces de quejarnos y de relacionar su presencia con los múltiples efectos sobre la salud, muchos de los cuales aún están por descubrirse o ser comprendidos en su totalidad.

Para poder comprender la toxicidad del cadmio es necesario recordar un poco de su reactividad y entender su influencia negativa en sistemas biológicos celulares, ya que son estos factores los que le permiten sustituir a otros iones en metaloenzimas (estructuras biológicas con grupos tiol, -SH). Muchos efectos tóxicos del cadmio resultan del intercambio en micro y macronutrientes, especialmente con zinc, cobre, hierro y calcio (Brzóska y Moniuszko-Jakoniuk, 1998, Brzóska y Moniuszko-Jakoniuk, 2001). A continuación se describen brevemente los dos fenómenos de intercambio de cadmio más importantes en el organismo humano: el intercambio con zinc y el intercambio con calcio,

Intercambio entre cadmio y zinc en sistemas biológicos.

El cadmio y el zinc se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica, por lo que sus propiedades químicas son semejantes. El tamaño de los iones Cd^{2+} se encuentra intermedio entre los iones Zn^{2+} y Hg^{2+} . Además, los iones de Cd^{2+} y Zn^{2+} tienen una configuración electrónica similar en su capa externa. Ambos átomos metálicos completan sus capas electrónicas de valencia. Al igual que el zinc, las especies más estables son aquellas que carecen de un par de electrones en su

capa de valencia, es decir, las especies $2+$. Se han aislado compuestos de Cd^{1+} , pero su inestabilidad los hace de vida corta. Según la teoría de ácidos y bases duros y blandos, el cadmio es generalmente clasificado como un “ácido blando”, es decir, es más factible que forme enlaces covalentes con ligantes donadores de electrones del tipo “bases blandas”, mientras que el Zn es clasificado como un “ácido de comportamiento intermedio” (Jacobson y Turner, 1980; Huheey, 1997).

En los sistemas biológicos, el cadmio y el zinc forman enlaces con las macromoléculas, principalmente con los átomos de azufre, oxígeno y nitrógeno. Ambos iones metálicos se unen preferentemente a las mismas proteínas en distintos tejidos del cuerpo. Aunque los dos tienen una alta afinidad por estructuras biológicas (proteínas y ácidos nucleicos) que contienen grupos $-SH$ (sulfhidrilo), la afinidad del cadmio a ligantes $-S$, así como a donadores $-N$, es más grande que la afinidad del Zn (Jacobson y Turner, 1980). Por lo tanto, los iones de Cd^{2+} y Zn^{2+} pueden competir por su transporte hacia el interior de varias células y por la unión en sitios intracelulares. Además, uno de los metales puede influenciar la asimilación y la acción del otro, dependiendo de los niveles de concentración.

Al parecer, las interacciones entre el Cd y el Zn en el organismo son debidas a su alta afinidad a un grupo de proteínas denominado metalotioneínas (Mt), y a su habilidad de inducir la síntesis de éstas en órganos como el intestino, el hígado y, principalmente, en los riñones. El Cd induce cinéticamente ocho veces más rápido la síntesis hepática de Mt que el Zn. Las metalotioneínas son enzimas de bajo peso molecular ricas en grupos tiol, capaces de enlazar iones de Zn^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} . Tanto el zinc como el cobre son micronutrientes esenciales que tienen diferentes funciones metabólicas en los organismos. Las metalotioneínas son las enzimas encargadas de regular la concentración de este par de metales dentro de las células, actuando tanto como regulador homeostático, como de reserva de iones de Zn y Cu. Se ha propuesto que cuando hay un exceso de iones Zn en la ingesta, la Mt sintetizada en el intestino se une a éste y evita su posterior absorción. Debido a su alta afinidad a los grupos $-SH$, los iones Cd^{2+} desplazan a los iones

Zn^{2+} . Los complejos de Mt-Cd son excretados en la orina, mientras que las altas concentraciones de iones Zn^{2+} libres inducen una mayor síntesis de Mt hepática, alterando con esto el buen funcionamiento del organismo (Beattie, J. H., 2005). Muchos efectos tóxicos del Cd ocurren mediante la alteración de diversos procesos metabólicos mediadores o dependientes del zinc, incluyendo la producción celular de ácido desoxirribonucleico (ADN), ácido ribonucleico (ARN) y proteínas. Estas alteraciones conllevan daños estructurales en las células de los órganos en los cuales se sintetiza la Mt, o en donde el Cd se acumula, principalmente los riñones (Brzóska y Moniuszko-Jakoniuk, 2001). Varios estudios sugieren que el cadmio puede inducir cáncer en diversos tejidos animales. En roedores se ha demostrado que la inhalación crónica de cadmio causa adenocarcinomas pulmonares. Este metal también puede causar la proliferación de lesiones prostáticas, incluyendo adenocarcinomas, después de una exposición sistémica o directa en ratas. Otros tejidos blanco de la acción carcinogénica del cadmio son el hígado, el riñón, los testículos, la próstata y el páncreas. Aún no se comprenden los mecanismos de carcinogénesis del Cd, porque el metal se une al ADN en un enlace débil, con lo que se deduce que este no es el mecanismo primario de estos efectos. Algunos modelos han demostrado que, aunque el Cd no es un metal redox activo, sí produce un estrés oxidativo, que puede resultar indirectamente en un ataque al ADN, pero esto no ha sido establecido aún como un mecanismo carcinogénico. Se ha encontrado que en algunos estudios sobre animales el zinc disminuye los efectos carcinogénicos del cadmio, lo que apoya la relación antagónica entre el cadmio y el zinc. (Waalkes, M. P., 2003; Il'yasova y Schwartz, 2005; Brzóska y Moniuszko-Jakoniuk, 2001)

Intercambio entre cadmio y calcio en sistemas biológicos.

El calcio desarrolla una amplia gama de funciones dentro de los organismos animales y del ser humano y constituye uno de los elementos principales del esqueleto. El Ca^{2+} tiene el papel de regulador en muchos procesos metabólicos, actuando como un segundo mensajero intracelular.

En el tracto gastrointestinal del ser humano, la eficiencia de absorción de cadmio es relativamente baja, ya que sólo el 7% de lo ingerido es absorbido. Además, esta asimilación depende en gran medida de la composición de la dieta, incluyendo la ingesta de calcio. Ambos elementos, el calcio y el cadmio, se absorben por el intestino delgado. El cadmio afecta la absorción de calcio por la competencia con los iones Ca^{2+} en el epitelio del intestino y directamente mediante la alteración del metabolismo de la vitamina D_3 . Esta vitamina juega un papel importante en la síntesis de una proteína de bajo peso molecular (*calcium binding protein*, CaBP por sus siglas en inglés) encargada de la absorción de los iones Ca^{2+} en el intestino. Se ha encontrado que la proteína CaBP tiene la capacidad de unirse al ión cadmio y jugar un papel importante en la adsorción de este elemento tóxico. La explicación que se le ha dado al comportamiento similar de estos dos iones es que tienen el radio iónico muy semejante.

En condiciones fisiológicas, la concentración de iones Ca^{2+} en el suero se mantiene en un intervalo estrecho debido a una regulación hormonal precisa, en donde un conjunto de tres proteínas actúan directamente en los intestinos, los huesos y los riñones. En el caso de una concentración baja de calcio en el suero, este elemento se moviliza, por estas proteínas, desde las estructuras óseas hacia el torrente sanguíneo y posteriormente a las células. Las estructuras óseas proveen el mejor reservorio de iones Ca^{2+} en el organismo, mientras que los riñones son los principales reguladores de la homeostasis y son también uno de los principales órganos blanco por la intoxicación con la exposición crónica de cadmio. Como resultado, la baja ingesta de calcio intensifica la influencia del cadmio en el tejido óseo. Esto ocurre por la disminución de una reserva en el suero y por lo tanto una disminución de iones Ca^{2+} en el tejido óseo, y por la acumulación de cadmio en el organismo (especialmente en el hígado y los riñones). La consecuencia de lo anterior es que aumenta la resorción de calcio en el tejido óseo para compensar la calcinemia, pero debido a la disfunción renal inducida por el cadmio, las cantidades excesivas de calcio en suero son

excretadas en la orina, lo que provoca un empobrecimiento en la concentración de calcio en el sistema óseo.

1.2.6 Problemas ambientales producidos por el cadmio

Enormes cantidades de cadmio se emiten al ambiente debido a las actividades de las industrias mineras y maquiladoras metalúrgicas, por la quema de desechos sólidos, y por el uso de artefactos domésticos como las baterías Ni-Cd y otros productos que contienen este metal y que no son procesados adecuadamente, una vez que su vida útil ha terminado.

Se calcula que anualmente se acumulan (en suelos y atmósfera) aproximadamente 29 mil toneladas de cadmio. En la Tabla 1.1 se muestran los valores estimados por, L. Sanita' di Troppi, (1999) de las principales emisiones de Cd al ambiente. Del total reportado en esta tabla, sólo el 17% representa las emisiones de Cd de origen antropogénico (que corresponde a la incineración de desechos y a la producción de desechos urbanos), el restante 83% corresponde al Cd proveniente de una infinidad de productos en los que se encuentra como impureza y en los cuales su eliminación total es incosteable, así como también de residuos del sector industrial. Con respecto a esta última fuente, la población en general somos la principal fuerza impulsora de la industria debido a que consumimos sus productos, procesos y servicios y por consiguiente, somos los causantes indirectos de esta liberación de elementos al medio ambiente. Así, el problema de contaminación ocurre cuando un elemento se acumula en concentraciones superiores a las naturales en determinado sitio, y este proceso de contaminación comienza cuando emitimos de alguna manera un elemento en grandes cantidades al medio ambiente.

Tabla 1.1
Emisiones antropogénicas de cadmio al ambiente (10³ toneladas/año)
(L. Sanita' di Troppi, 1999)

Atmósfera	
Producción de energía	0.79
Fundición en refinерías	5.43
Procesos manufactureros	0.06
Incineración de desechos	0.75
Total	7.57
Suelos	
Desechos agrícolas animales	2.20
Desechos madereros	1.10
Desechos urbanos	4.20
Aguas residuales municipales y desechos orgánicos	0.18
Desechos sólidos de la fabricación de metales	0.04
Cenizas de carbón	7.20
Fertilizantes y turba	0.02
Productos manufacturados descartados	1.20
Escapes atmosféricos	5.30
Total	21.62
Total global	29.19

En el transcurso de la historia de la explotación del Cd se han registrado algunos incidentes en los que la liberación de este metal a distintos ecosistemas ha generado un grave impacto ambiental, afectando la salud de los organismos que se vieron directa o indirectamente involucrados en estos acontecimientos, en muchas ocasiones provocándoles la muerte.

El caso más conocido ocurrió en la década de los 40's, durante y después de la Segunda Guerra Mundial, a las orillas del río Jinsu en la prefectura de Toyama, en Japón, donde en una mina de extracción de zinc se emplearon millones de metros cúbicos de agua provenientes del río para sus procesos. Una vez que el agua cumplió sus funciones, fue ignorantemente reintegrada al caudal con una enorme cantidad de sales de cadmio como subproducto de la extracción. Esta práctica duró varios años y los habitantes a lo largo del río emplearon, sin saberlo, el agua contaminada para regar sus sembradíos de arroz. El consumo por periodos prolongados del arroz contaminado con Cd provocó la acumulación de grandes cantidades de este metal en los individuos de la población. Con el paso del tiempo la gente desarrolló síntomas de una enfermedad nunca antes vista. Este nuevo

padecimiento envuelve, como características más notables, severos dolores en los huesos y articulaciones con ocasionales fracturas espontáneas y un fuerte daño en los riñones. Por la magnitud del dolor, la gente nombró a esta enfermedad *itai-itai*, palabras que en español se traducirían como la expresión de dolor o malestar *ay-ay* o *auch-auch*. Aún hoy día continúan algunos estudios toxicológicos sobre este caso de intoxicación por cadmio, de los cuales, algunos intentan encontrar asociaciones entre la concentración de Cd en el arroz y el índice de mortalidad en las personas de las zonas aledañas al río. En uno de estos estudios (Ishihara T. *et al*, 2001) se ha encontrado que el índice de mortalidad es superior en el conjunto de 1000 individuos que consumieron arroz con una concentración de Cd mayor o igual a 0.30 ppm que en el conjunto (también de 1000 personas) que consumió arroz con una concentración inferior a las 0.30 ppm.

Otro de los efectos de la contaminación por cadmio sobre organismos lo observó C. E. Braun en 1969, cerca de la desembocadura del río Animas, en Colorado, E. U., Braun encontró la existencia de un ave (*L. leucurus*) con una inusual fragilidad ósea, así como severos daños renales. Este padecimiento se ha observado en otro tipo de aves, así como en mamíferos de la zona. Es sabido que este río drena las aguas del cinturón minero del suroeste del estado de Colorado y, debido a que este efluente contiene altas concentraciones de metales (probablemente por las actividades mineras del pasado, o inclusive del presente), se piensa que la aves viven con una exposición crónica a metales como el Cd (Larison, L. R. *et al*, 2000).

En Sudamérica se presenta una situación semejante, ya que las autoridades Bolivianas tratan de controlar el daño que ha ocasionado el derramamiento de aguas mineras contaminadas con metales, incluyendo al cadmio, provenientes del distrito minero de Potosí y Oruro (establecido en 1545) y liberados al Río Pilcomayo. Estudios recientes han demostrado que la población indígena que vive a lo largo del río está presentando síntomas de intoxicación por metales traza, además de sufrir epidemias de cólera y serios desordenes nutricionales. Es necesario realizar muchos estudios para poder caracterizar la problemática y

encontrar soluciones de restauración; sin embargo el problema representa serios retos políticos y económicos ya que el caudal del Río Pilcomayo atraviesa además a Paraguay y Argentina, cuyas autoridades no quieren reconocer este complicado problema. (García-Guinea J., Huascar M. 1997).

Recientemente, al suroeste de España, hubo un acontecimiento al que le llamaron “el más grande accidente de contaminación ambiental de la historia” de este país. El accidente ocurrió el 25 de abril de 1998 cuando, aproximadamente a las 3:30 horas, una presa de jales mineros (presas de residuos de extracción minera, generalmente soluciones metálicas ácidas) en muy mal estado, perteneciente a la mina de Aznalcollar, reventó por exceso de capacidad. La fractura permitió que cerca de 4 millones de metros cúbicos de aguas ácidas y 2 millones de metros cúbicos de lodos, con altas cantidades de metales, se derramaran por el río Agrio y continuaran su camino por el río Guadiamar. Los lodos tóxicos formaron una capa de varios centímetros de espesor sobre las aguas del río a lo largo de 40 kilómetros. La mayor parte de la fauna acuática murió, así como muchas aves y mamíferos. Durante las tareas de limpieza de fauna muerta se calcula que fueron recolectadas más de 37 toneladas de peces. Entre los metales traza que contenían estos limos se encontraban hierro, zinc, y plomo. La concentración de cadmio sólo era de 0.0025%, pero al considerar la magnitud del derrame esto equivale a 5000 metros cúbicos, es decir, alrededor de 50 toneladas de este metal se esparcieron por las aguas de los ríos Agrio y Guadiamar. En un principio el derrame no representó un gran problema, ya que la mayoría de los metales se encontraban como sulfuros insolubles en agua, pero con el paso de los días el oxígeno del ambiente comenzó a oxidarlos a sulfatos, lo que los hace muy solubles y tóxicamente biodisponibles. Otro factor que hizo de este derrame un gran problema es que el río Guadiamar desemboca en el Océano Atlántico, pero antes de hacerlo recorre una serie de parques, tanto nacionales como naturales. Su impacto ecológico a largo plazo aún está por determinarse (Grimalt, J. O., *et al*, 1999).

1.2.7 Contaminación por Cd en México.

Existen muchos casos de contaminación por cadmio en diversos ecosistemas alrededor del globo terráqueo, así como en los organismos que en ellos se encuentran; sin embargo, difícilmente podemos encontrar información de este tipo en México. A pesar del alto consumo de Cd en las últimas décadas en una infinidad de productos y de contar con una ineficaz legislación que no permite la regulación de los desechos de este metal, no se reportan en México efectos sobre el ambiente ni sobre los seres que en él nos encontramos. Esto podría ser porque simplemente no se han estudiado. Los basureros mal planeados son hoy día enormes depósitos de contaminantes que sólo esperan un poco de tiempo y las aguas de lluvia para dejar fluir a través del subsuelo cualquier cantidad de desperdicios tóxicos, hasta llegar y contaminar los mantos freáticos. Es por ello que es necesaria la investigación y el estudio de los muchos ambientes, naturales y urbanos, para prevenir cualquier daño masivo e irreversible en los organismos y en los ecosistemas.

En esta tesis se presenta el estudio de la acumulación de cadmio en el pasto marino *Thalassia testudinum* de la Laguna de Yalahau, localizada al norte de la Península de Yucatán, en el estado de Quintana Roo. Este trabajo representa la continuación del estudio realizado por Valdespino, J. (2005) en la misma zona. Se busca determinar las causas de la acumulación de Cd reanalizando las conclusiones previamente reportadas, pero ahora correlacionando las concentraciones del metal con datos hidrológicos, como el pH, la salinidad y la concentración de silicatos. También se consideran datos de precipitación pluvial, crecimiento poblacional de las praderas de *T. testudinum* y la localización geográfica de los distintos sitios de muestreo.

Se sabe que la zona de la Península de Yucatán no presenta fuentes naturales de cadmio, por lo que su presencia debe ser causada por las actividades humanas en el lugar. Por tal motivo esta tesis, al igual que los trabajos realizados por nuestro

equipo de trabajo (Valdespino, J., 2005; Ruiz, O., 2005; Lavoisier, E., 2006), tiene la finalidad de entender el impacto ambiental de nuestras actividades sobre un ecosistema en particular, la Laguna de Yalahau, el cual además posee una gran importancia ecológica debido a que pertenece al Área de Protección de Flora y Fauna de Yum-Balam decretada Área Natural Protegida en 1994.

Capítulo 2

MARCO DE REFERENCIA

2.1 *Thalassia testudinum*, un bioindicador

A principios del siglo XX los científicos decidieron emplear organismos vivos como una herramienta de apoyo para sus análisis, debido a que los análisis fisicoquímicos de la parte abiótica del ambiente no proporcionaban el umbral de sensibilidad o los niveles de respuesta de los organismos hacia la contaminación. A este nuevo tipo de herramienta se le llamó especies bioindicadoras, esto es, “especies o grupos de especies que, por su presencia y/o abundancia, son representativas de una o más propiedades del ecosistema en el que se encuentran”.

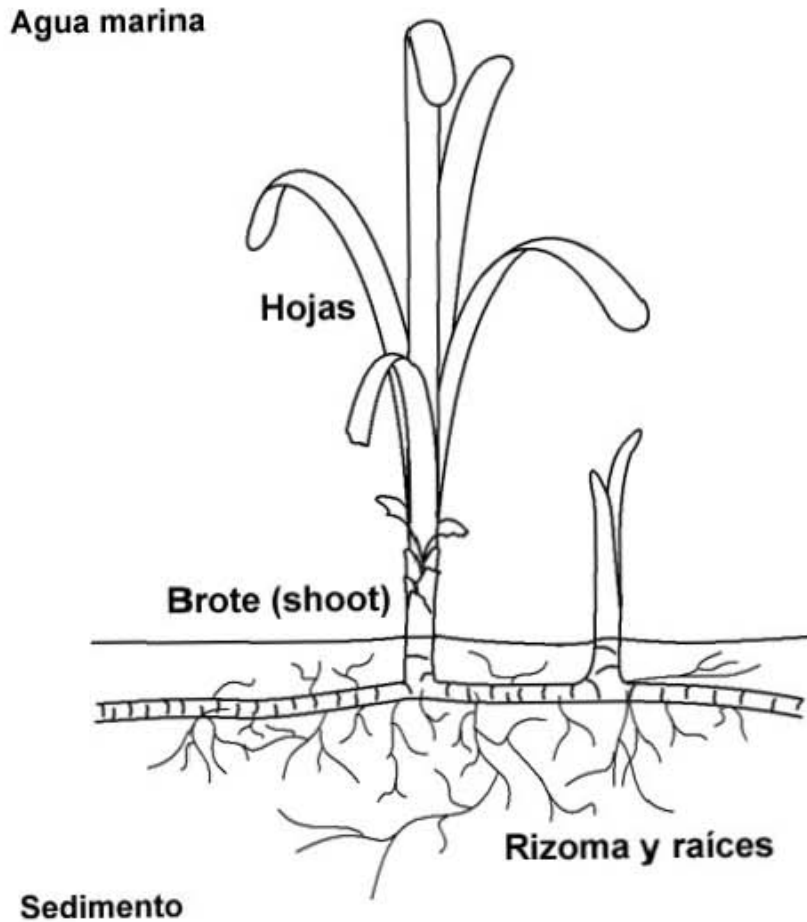
Un bioindicador debe ser un organismo sedentario de importancia ecológica, común y ampliamente estudiado, y sensible a las variaciones ambientales; además, en ocasiones se buscan organismos de las primeras etapas de las cadenas alimenticias, ya que reaccionan más rápidamente a los efectos de la contaminación que los organismos de etapas superiores. Los seres vivos que se acoplan mejor a estos requisitos son, indiscutiblemente, las plantas (Ferrat, L. *et al*, 2003).

En los ambientes acuáticos existen numerosos casos de organismos que sirven como bioindicadores, como los corales, las algas o los pastos marinos. Uno de estos pastos marinos es *Thalassia testudinum*, comúnmente conocido como pasto de tortuga por ser este animal uno de sus consumidores, aunque también lo consumen manatíes, peces y algunos invertebrados. *T. testudinum* es un

organismo que forma parte de los llamados productores primarios de las costas, esto es, constituye una parte fundamental de las cadenas alimenticias marinas; además, se considera que *T. testudinum*, como las demás especies de pastos, son la principal fuente de elementos traza para sus consumidores, por lo que las altas concentraciones de estos elementos en los pastos representan fuentes de intoxicación importantes para sus consumidores. Habita en zonas costeras tropicales y subtropicales, y su distribución va desde la Bahía de Sebastián, en Florida, hasta Venezuela. Su crecimiento y desarrollo está limitado por diversos factores como son la temperatura, la salinidad, la turbidez, la acción de las olas, pero sobre todo la profundidad, aunque se han encontrado praderas de *T. testudinum* a 14 metros en el fondo marino (Schlancher-Holinger y Schlancher, 1998).

Cada individuo de *T. testudinum* está formado por un rizoma horizontal, enterrado de 3 a 15 centímetros bajo los sedimentos, al cual le crecen brotes (shoots por su nombre en inglés) en forma vertical que van alternados en uno y otro lado del rizoma. Cada brote soporta entre 2 y 5 hojas lisas con forma de listón. Debido a su forma de crecimiento, la parte más vieja del tejido de las hojas se encuentra en las puntas, en tanto que las hojas de mayor edad son las que se encuentran hacia el exterior del brote (Figura 2.1). En general, *T. testudinum* no presenta patrones de crecimiento similares de un año a otro ya que su desarrollo depende de muchos factores ambientales, como la temperatura, la turbidez del agua y la irradiación solar; sin embargo, el pasto tiene desarrollo de hojas y brotes nuevos todo el tiempo, aunque no con la misma intensidad (Martínez-Daranas, B., *et al.*, 2005). Cada hoja de *T. testudinum* se renueva en un periodo de dos a tres meses. En la zona de estudio se producen aproximadamente 13 hojas al año por individuo (van Tussenbroek, B. I., 1994), donde cada individuo se define por el brote.

Figura 2.1
Esquema del pasto marino *Thalassia testudinum*



2.2 Estudios previos sobre acumulación de Cd en pastos marinos

La información relacionada con la contaminación por cadmio en la República Mexicana es escasa, en particular la información sobre la cuantificación del metal en cuerpos de agua, y aún en *Thalassia testudinum*. Uno de los pocos estudios realizados sobre este tema en México, es el trabajo hecho por Noriega (Noriega E., E. 2001). En éste evalúa la contaminación por elementos traza en *Thalassia testudinum* de seis zonas arrecifales del Sistema Arrecifal Veracruzano (Tabla 2.1). En su estudio concluye que la concentración de los elementos traza en *T. testudinum* es elevada y considera que este sistema arrecifal se encuentra contaminado. También determina que las concentraciones más altas de elementos traza se encuentran en las hojas y no en los rizomas.

Tabla 2.1
Concentración de Cd (ppm en peso seco) en distintas especies de pasto.

Referencia	Especie	Sitio	Rizomas	Hojas
Noriega, E., E. (2001) (Sistema Arrecifal Veracruzano)	<i>Thalassia testudinum</i>	1	N.D.	1.8
		2	N.D.	N.D.
		3	N.D.	2.0
		4	N.D.	0.3
		5	N.D.	2.0
		6	N.D.	0.6
Nienhuis, P. H. (1986) (Niveles de referencia de Indonesia)	<i>G. Subtropical*</i>	---**	0.5	0.70
		---**	0.12-0.25	0.16-0.68
		---**	0.3	0.62
Hans Brix (1982) (Dinamarca)	<i>Z. marina</i>	1	0.45	1.29
		2	0.25	0.53
		3	0.7	2.80
Campanella, L (2001) (Italia)	<i>P. oceanica</i>	1	0.4	1.13
		2	0.71	2.33
		3	1.04	2.78
		4	1.16	2.63
		5	0.45	3.03
Schlancher- Holinger (1998) (Mar Mediterráneo)	<i>P. oceanica</i>	1	0.63	1.05
Nicolaidou, A (1998) (Grecia)	<i>C. nodosa</i>	1	0.4	2.3
		2	2.1	1.2
Barwick (2003) (Australia)	<i>Z. capricornio</i>	1	N.D.	10.4

*El grupo de representa un conjunto de especies, *T. Testudinum* se encuentra en el grupo tropical. ** No hay sitios de muestreo, valores reportados como producto de los promedios de las concentraciones de distintos muestreos.

Por otro lado, también es muy difícil encontrar datos de acumulación de Cd en *T. testudinum* alrededor del planeta. Los reportes encontrados corresponden a otro tipo de elementos traza o a otro tipo de organismos. Es por ello que se ha decidido, para realizar un marco comparativo sobre la presencia de Cd, hacer una compilación de valores encontrados en otro tipo de pastos marinos, así como en diversos escenarios ambientales (Tabla 2.1). Las especies de pasto referidas en este trabajo, además de *T. testudinum*, son *Zosteras marina* y *capricornii*, *Cymodocea nodosa*, *Halodule grightii* y *Posidonea oceanica*.

La primera referencia de nuestro marco en el cual se emplearon pastos distintos a *T. testudinum* es el trabajo realizado por Nienhuis (Nienhuis, P. H.; 1986). Se

reportan los niveles base de Cd, Cu, Pb y Zn en 9 pastos marinos de una zona a la que denomina prístina. Nienhuis divide los pastos en tres categorías según el clima en el que el pasto se encuentra: subtropical, tropical y local. Así, la especie *Zostera marina* se encuentra en la primera categoría; *Thalassia sp.*, y *Halodule sp.*, se encuentran en la segunda categoría; en tanto que *Cymodocea* se encuentra en la tercera. Los valores que Nienhuis reporta son buenas referencias de zonas no contaminadas.

En 1982, Hands Brix reportó la acumulación de cadmio en *Zostera marina* de tres distintos sitios de muestreo en Limfjord, Dinamarca. En su trabajo, separaron el pasto en raíces, rizomas, brote (o shoot) y hojas de acuerdo a la edad, y determinaron la distribución y la concentración de cuatro elementos traza: Cd, Cu, Pb y Zn. Encontraron que el patrón de distribución de los cuatro elementos traza en *Z. marina* era independiente de la descarga de los elementos hacia el ambiente en las zonas de muestreo. También mencionan que la concentración de Cd, Pb y Zn aumenta con la edad de las hojas, mientras que ocurre lo contrario con el Cu. Sugieren que la acumulación de los primeros tres elementos se debe a una absorción lenta irreversible o a la presencia de más sitios enlazantes presentes en las hojas viejas. La concentración más alta de Cd analizada en el pasto corresponde al sitio 3 y concuerda con la alta concentración encontrada previamente en el agua de ese mismo lugar.

Por su lado, L. Campanella et. al., reporta la medición de las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn en cuatro distintos organismos de cinco sitios de muestreo en las costas de la Isla Favignana (Sicilia, Italia), virtualmente no influenciados por actividades antropogénicas. Uno de los organismos estudiados es el pasto marino *Posidonia oceanica* (L.). Al igual que Hands Brix, ellos determinan que la mayor concentración de cadmio se encuentra en las hojas, y que se presenta una mayor acumulación en hojas viejas que en jóvenes. El punto de muestreo número 5 presenta la mayor acumulación de todos los elementos en cuanto a hojas se refiere. Ellos reportan que una posible causa es que este punto se encuentra en el puerto de la isla, un sitio con mucha actividad humana. La concentración de

elementos encontrada en los sitios limpios no cae dentro del intervalo de los valores más bajos disponibles en la literatura; sin embargo mencionan que pueden considerarse como niveles base para futuras comparaciones con datos del mediterráneo.

En 1998, Schlancher-Hoenlinger y Schlancher estudiaron la acumulación, contaminación y variabilidad estacional de elementos traza en ecosistemas de pastos marinos. En su trabajo realizaron un análisis de Cu, Zn, Pb y Cd en praderas de *Posidonia oceanica*, en el Golfo de Nápoles en el Mar Mediterráneo. Reportan que las principales rutas de la acumulación de elementos traza en los pastos marinos son del sedimento a la raíz/rizoma y del agua a la hoja/epifitos. En lo que respecta al Cd, su acumulación se da mayoritariamente por un proceso pasivo dependiente del área superficial de la hoja a partir del agua, en tanto que los rizomas lo acumulan más lentamente, probablemente debido a sus prolongados periodos de vida. La concentración de Cd, así como de otros elementos traza, varía estacionalmente con la productividad de hojas de los pastos marinos, de tal manera que la menor acumulación se presenta durante sesiones de crecimiento activo, mientras que los niveles más altos se encuentran al final del invierno, cuando la velocidad metabólica de las plantas disminuye. A diferencia de Brix y Campanella, Schlancher-Hoenlinger y Schlancher mencionan que la acumulación de Cd en *P. Oceanica* es independiente de la edad de la hoja. Otros factores importantes en la acumulación de elementos traza por los pastos marinos son la resuspensión de los sedimentos (ocasionada por las tormentas de invierno), los escurrimientos superficiales, los efluentes de las temporadas de lluvias (o escorrentías), y la degradación microbiana que libera elementos traza previamente enlazados a materia orgánica marina.

La sexta referencia es el trabajo realizado por A. Nicolaidou y J. Noot, en el cual estudiaron la acumulación de 8 elementos traza, entre ellos Cd, en sedimentos, hojas, raíces y rizomas de *Cymodonea nodosa*, así como en dos especies de gastropodos de un área adyacente a una planta de fundición de aleaciones níquel-

ferrosas y una zona control del Este de Grecia. En el trabajo reportan que hay una alta variabilidad en las concentraciones de Cd, y no hay una tendencia obvia de su acumulación. La más alta concentración analizada en *C. nodosa* se encuentra en las raíces en la zona contaminada, pero no es significativamente diferente de los otros valores de la zona control, excepto para la concentración en rizomas del mismo lugar, las cuales presentan los valores más bajos. Mencionan que la concentración de Cd en las hojas de *C. nodosa* es comparable con los valores encontrados para *Z. marina* por Brix *et al.*, en 1983, aunque se conocen valores mucho más altos para Cd en ambientes contaminados.

Barwick y Maher, en 2003, realizan un estudio de biotransferencia de algunos elementos traza dentro de la cadena trófica de un ecosistema de pastos marinos (*Zostera capricornii*) contaminado. El trabajo fue realizado en el Lago de Macquarie, al noroeste de Australia, con el propósito de determinar la biomagnificación de estos elementos y el posible riesgo que representaría para los seres humanos una contaminación de este tipo. Encuentran que para el Cd, así como para otros elementos, no hay una evidencia clara en la biomagnificación de la cadena alimentaria analizada. Reportan que las concentraciones más altas de Cd se presentan en los herbívoros, probablemente debido a que son los que consumen las plantas, y las plantas son las principales acumuladoras de elementos traza. En su trabajo reportan el más alto nivel de concentración de Cd en un pasto marino.

En un trabajo paralelo a este sobre la acumulación de cromo y hierro en *T. testudinum* (Ruiz N., O. Z., 2005), se encontró que la concentración de Fe en *T. testudinum* aumenta en los periodos de mayor crecimiento, en tanto que la concentración de Cr disminuye en estos mismo periodos; el fenómeno contrario ocurría para ambos elementos en los periodos de menor desarrollo. El Fe es un elemento esencial para el desarrollo del pasto, y se cree que el Cr no lo es, o por lo menos no ha sido descrito como tal. De este trabajo se deduce que los elementos esenciales tienen una adsorción diferente a los no esenciales en el

pasto marino. Mientras que los elementos esenciales se adsorben en forma activa, los no esenciales lo hacen de forma pasiva. Cuando el pasto está creciendo asimila activamente los elementos esenciales. Los no esenciales se asimilan todo el tiempo, pero en este caso, como el pasto crece, se ha observado que en aquellos periodos de mayor desarrollo la concentración disminuye, por un efecto de dilución. En un trabajo paralelo, Whellan III (Whellan III, T., *et al.*, 2005) reconoce este mismo efecto para otros elementos traza y lo bautizó con el nombre de “dilución por crecimiento”.

Por otra parte, Valdespino (2005) reporta concentraciones de Cd en *T. testudinum*, pero no han sido agregadas a la Tabla 2.1 debido a que son valores que se retoman en esta tesis para dar una continuidad a su trabajo. En su estudio, Valdespino también reporta los valores analizados para dos sitios de Puerto Morelos en el estado de Quintana Roo. Encuentra que la concentración del sitio 2 de la Laguna de Yalahau está por arriba de lo analizado en Puerto Morelos. Concluye que es clara la influencia de la comunidad de la Isla Holbox en la concentración de dicho elemento en *T. testudinum*, debido posiblemente al tratamiento poco adecuado de sus residuos sólidos.

Los trabajos de Valdespino (2005), Ruiz (2005) y Lavoisier (2006) son antecedentes importantes de este trabajo. El de Valdespino fue un estudio que aunque preliminar, presentó el problema de manera completa y global para todos los elementos traza que se encontraron en el lugar. Más adelante, Ruiz se enfocó en el análisis de dos metales traza, Cr y Fe, para que después Lavoisier realizara un análisis más profundo sobre los demás elementos traza y reportar también el efecto de la dilución por crecimiento. Ninguno de ellos se enfocó en el análisis de Cd.

En esta tesis, además de retomar los trabajos realizados anteriormente por Valdespino, J., se replantean las conclusiones sobre las causas de la acumulación de Cd en *T. testudinum*, considerando ahora valores hidrológicos, pluviales y de

salud de las praderas del pasto en los momentos de los muestreos. A continuación se presentan los objetivos y las hipótesis para después explicar la metodología y presentar los resultados obtenidos. Terminaremos con la conclusión específica de este trabajo, con lo cual presentamos un estudio completo de la presencia de Cd en la Laguna de Yalahau y sus posibles consecuencias.

Capítulo 3

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1 Objetivo General

Analizar la acumulación de cadmio en *Thalassia testudinum* en dos épocas del año (periodos de lluvias y de sequías) en la Laguna de Yalahau, para proporcionar un diagnóstico de contaminación. En caso de encontrarse altas concentraciones de este metal, proponer posibles tareas para la restauración de la zona.

3.2 Objetivos Particulares

Hacer un análisis comparativo entre las concentraciones de cadmio presentes en la Laguna de Yalahau y las reportadas en la literatura.

Correlacionar la acumulación de cadmio en *Thalassia testudinum* con los datos hidrológicos de la zona, así como con el análisis de la salud del pasto y la geografía local.

Estudiar posibles focos de contaminación local por Cd y como la presencia del basurero de la comunidad y de los ríos subterráneos.

En caso de determinar contaminación por cadmio en la Laguna de Yalahau, proponer medidas para su restauración.

3.3 Hipótesis

La Laguna de Yalahau es un sistema marino virtualmente libre de fuentes naturales de Cd, por lo que el cadmio encontrado en las muestras de *Thalassia testudinum* de la Laguna representará una aportación al ambiente de origen antropogénico.

El cadmio no es un elemento esencial en el crecimiento del pasto marino *Thalassia testudinum*, por lo que la concentración de Cd disminuirá en los periodos de máximo desarrollo del pasto por el efecto conocido como “dilución por crecimiento”.

Si el basurero de la comunidad produce contaminación por Cd, esto se verá reflejado en el análisis de la zona.

La presencia de un río subterráneo puede representar un foco de contaminación en la época de lluvias, cuando aumenta el fenómeno de las escorrentías.

Capítulo 4

MÉTODOS

4.1 Escenario Geográfico

En la tarea de analizar el impacto que tienen las emisiones antropogénicas de cadmio sobre el ambiente, se decidió realizar el estudio de un ecosistema marino en particular, que se encuentra en el noreste de la península de Yucatán, al norte del estado de Quintana Roo. Es un cuerpo de agua que lleva por nombre Laguna de Yalahau, o Laguna Conil (Figura 4.1). Esta laguna está fuertemente influenciada por las corrientes del Mar Caribe y está parcialmente aislada del océano por una barra frontal costera llamada isla Holbox. Presenta condiciones de hipersalinidad debido al escaso flujo de agua marina hacia el interior y exterior de la Laguna, así como a las altas tasas de evaporación ocasionadas por la baja profundidad a lo largo y ancho del cuerpo de agua.

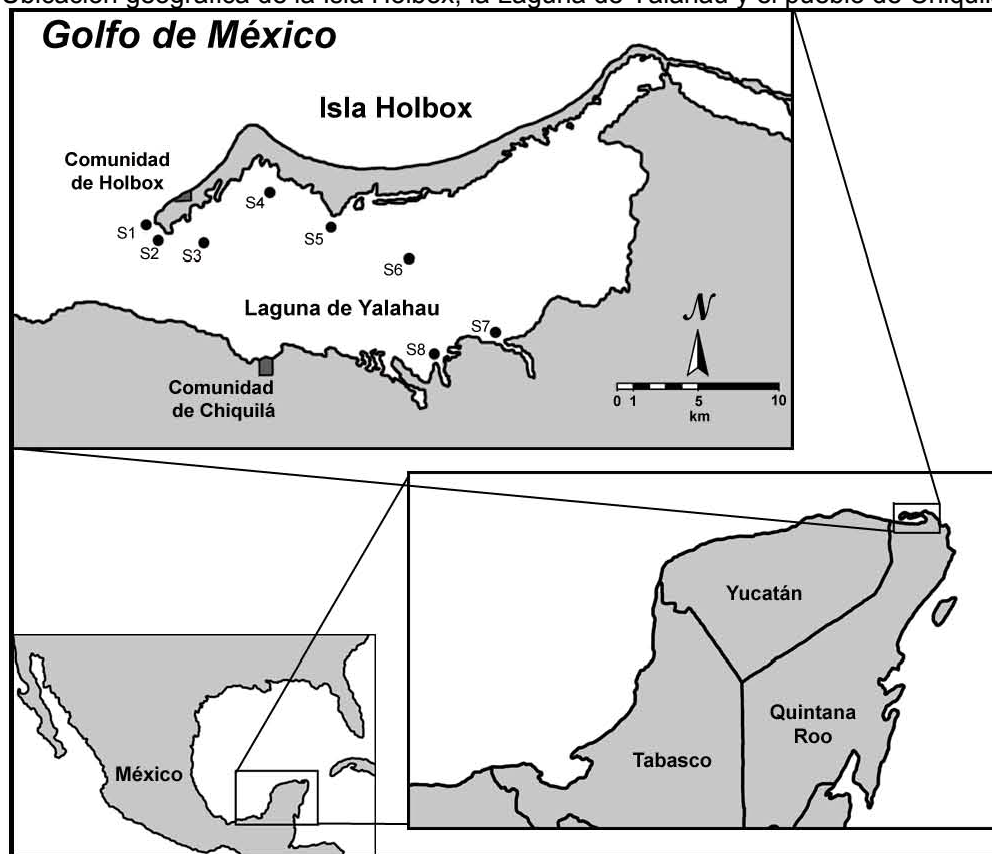
Al sur de la Laguna, en la plataforma continental, se encuentra una pequeña población llamada Chiquilá. Tanto en Chiquilá como en Isla Holbox existen poblaciones de aproximadamente 2,000 habitantes, quienes tienen como principales actividades económicas la pesca y el ecoturismo. La población aprovecha el arribo del tiburón ballena durante los meses de junio, julio y agosto, como principal atractivo turístico.

La Laguna de Yalahau pertenece al Área de Protección de Flora y Fauna de Yum-Balam decretada Área Nacional Protegida en 1994 (Diario Oficial de la Federación, 6 de junio de 1994). En las 154,000 hectáreas ocupadas por el Área Natural Protegida, se encuentran cuatro lagunas y diversos cuerpos de agua

denominados cenotes y aguadas. De acuerdo a la clasificación de Köppen, en la región centro y norte de la Reserva se presenta un clima que corresponde al más seco de los climas cálidos-subhúmedos con lluvias en verano, y presenta una precipitación media anual de 1,100 mm de agua. La precipitación está distribuida conforme al régimen de lluvias en verano, pero con aportaciones considerables de lluvia durante la época de nortes en los meses que corren de noviembre a abril. Se puede manifestar, con regular frecuencia, un breve período de sequía relativa entre fines de julio y principios de agosto.

El área de protección presenta ecosistemas con biodiversidad neotropical (en la cual habitan especies endémicas en peligro de extinción) que constituyen una extensión de los ecosistemas selváticos y humedales de la Reserva Especial de la Biosfera Río Lagartos, en el Estado de Yucatán.

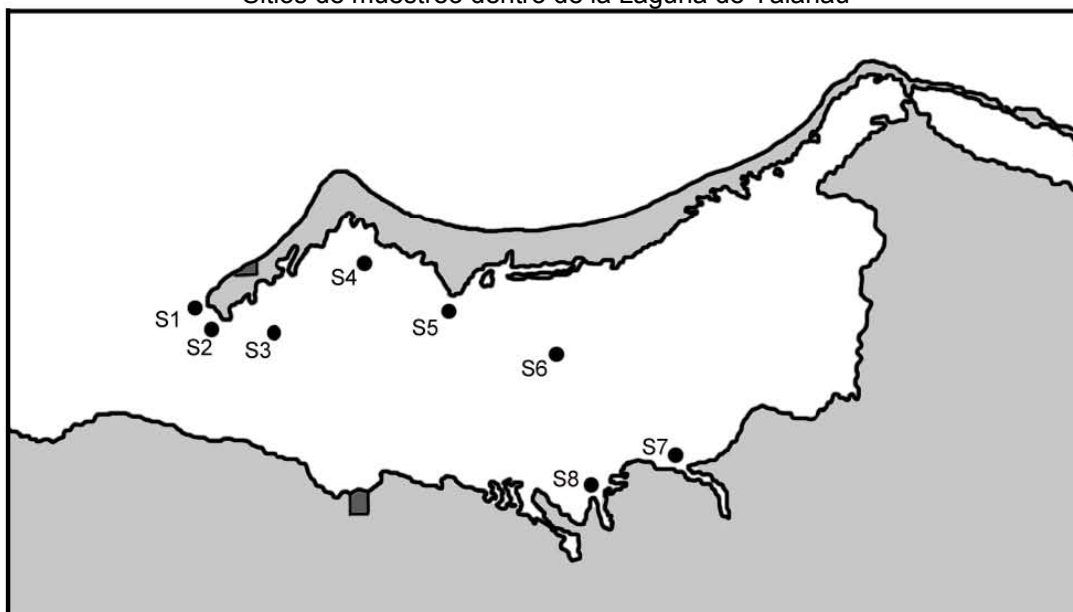
Figura 4.1
Ubicación geográfica de la Isla Holbox, la Laguna de Yalahau y el pueblo de Chiquilá.



4.2 Métodos de campo, recolección de las muestras

Las muestras de pastos marinos (*Thalassia testudinum*) de la laguna de Yalahau fueron colectadas durante dos muestreos. El primero fue hecho en junio del 2004 y el segundo en enero del 2005, para con esto poder realizar un estudio en una temporada de lluvias y otro muestreo en una temporada de sequía. En cada fecha se muestrearon 8 sitios distintos (Figura 4.2); sin embargo, para fines de este trabajo se realizó el análisis de las muestras colectadas en junio, de los sitios 2, 4, y 7, mientras que de las muestras colectadas en enero se analizaron todos los sitios.

Figura 4.2
Sitios de muestreo dentro de la Laguna de Yalahau



Los sitios de muestreo fueron georeferenciados con un equipo de posicionamiento satelital y se obtuvieron las coordenadas de posición geográfica de cada como se muestra en la Figura 4.2 y en la Tabla 4.1.

En cada sitio se extrajo el pasto del suelo desde el rizoma, procurando no utilizar ningún instrumento para evitar contaminarlas. Sólo se usaron las manos. Se

separaron las hojas de las raíces y rizomas. Los brotes fueron descartados. Las raíces, rizomas y hojas fueron lavados con el agua del mismo sitio, ya que si son lavados con agua desionizada se pueden remover elementos traza de los pastos por un efecto de “transporte pasivo”. A las raíces y los rizomas se les eliminó el sedimento minuciosamente; las hojas fueron raspadas con las uñas hasta eliminar por completo los epifitos, que son pequeños microorganismos que se adhieren a las hojas y que, al igual que los sedimentos, suelen contener concentraciones de metales traza por encima de las que pudieran acumular los pastos. Posteriormente, las muestras se almacenaron por separado en bolsas de plástico previa y debidamente rotuladas.

Tabla 4.1.
Posición y profundidad de cada sitio muestreado en la Laguna de Yalahau.

Sitio	Posición	Prof. (m)	Nombre local
1	N 21°30.997' WO 87°23.880'	2.8	Isla Pasión
2	N 21°30.255' WO 87°23.525'	1.8	Basurero
3	N 21°29.890' WO 87°22.208'	1.2	Boya de Recalada
4	N 21°31.044' WO 87°19.248'	1.4	Isla Pájaros
5	N 21°60.427' WO 87°17.576'	0.5	Punta Catalán
6	N 21°29.291' WO 87°15.776'	0.60	En medio de la laguna
7	N 21°26.351' WO 87°11.174'	0.40	Yalikín
8	N 21°25.847' WO 87°13.742'	0.60	Río Bomba

4.3 Métodos de laboratorio, tratamiento de las muestras

Las muestras se secaron al sol la misma tarde del muestreo. Una vez trasladadas al laboratorio en la Ciudad de México, se transfirieron a bolsas de papel estraza y se colocaron dentro de una estufa a 60°C durante 24 horas. Una vez secas, las muestras se molieron con la ayuda de un molino de café, procurando limpiar las aspas y el vaso con un paño limpio y humedecido con agua destilada. Una vez molidas finamente, las muestras se colocaron dentro de bolsas de polipropileno debidamente rotuladas para su posterior análisis.

Tanto la digestión, como los análisis de adsorción atómica fueron realizados en el laboratorio Espectrofotometría de Absorción Atómica de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los reactivos empleados (ácidos nítrico concentrado y peróxido de hidrógeno) fueron adquiridos de la compañía Fluka en grado espectrofotométrico. Todo el material que estuvo en contacto con las muestras se limpió desde el día anterior a su utilización según el siguiente procedimiento:

- Lavado con agua corriente y solución jabonosa.
- Enjuagado con agua destilada.
- Sumergido a una solución de HNO_3 al 30%
- Enjuagado con agua destilada y desionizada.
- Secado a temperatura ambiente.

Las muestras se procesaron en grupos de ocho, cada una por triplicado, junto con 3 controles y 3 estándares; se esparcieron, una a una sobre un cuadro de vidrio limpio, y fueron divididas en seis partes iguales, esto para asegurar un análisis homogéneo desde el principio del proceso. Se pesaron aproximadamente 200 mg de tres de las seis partes en vasos de precipitados de 50 mL. Para el proceso de digestión, a cada vaso de precipitado con muestra se le agregaron 2.5 mL de una solución acuosa de HNO_3 1:1. Los vasos fueron tapados con vidrios de reloj y colocados sobre una parrilla de calentamiento. La temperatura se elevó gradualmente hasta llegar a, aproximadamente, 70°C. Una hora después los vasos se dejaron enfriar a temperatura ambiente; posteriormente se agregó 1 mL de HNO_3 concentrado y se calentó a 65°C durante 2 horas o hasta que ya no hubo desprendimiento de gases color marrón. Las disoluciones se enfriaron a temperatura ambiente y se agregaron 5 gotas H_2O_2 al 20%, procurando no elevar la temperatura a más de 50°C para evitar proyecciones de la mezcla de reacción. Los 3 blancos y los materiales estándar fueron tratados de la misma forma que las muestras. Una vez digeridas, las muestras fueron aforadas a 10 mL con agua destilada y posteriormente filtradas y trasvasadas a recipientes de polipropileno de

12 mL. La técnica empleada para el análisis de las concentraciones de Cd fue la Espectrofotometría de Absorción Atómica (Apéndice I), y se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito. En la Tabla 3.2 se encuentran las condiciones de configuración del equipo.

Tabla 4.2
Configuración del espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito para el análisis de Cd.

Longitud de onda	228.8 nm
Apertura de Slit	0.7nm
Temperatura de secado	120°C / 35 s
Temperatura de calentamiento	200°C y enfriamiento / 15 s
Temperatura de lectura	1800°C / 5 s
Gas de flujo	Helio

Las curvas de calibración para la determinación de la concentración de cadmio fueron realizadas empleando un blanco y 4 soluciones estándar de trabajo (1 – 10 µg/l). Para cada sesión de análisis se realizó una curva de calibración. Se inyectó el blanco para ajustar el equipo a cero y se midieron las muestras. Se verificó la curva de calibración periódicamente analizando los estándares. Si la recuperación estaba fuera de los límites, se detenía el análisis, se corregía el problema y se recalibraba el equipo. Cada muestra se analizó por triplicado.

Capítulo 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Cd en *Thalassia testudinum* de la Laguna de Yalahau

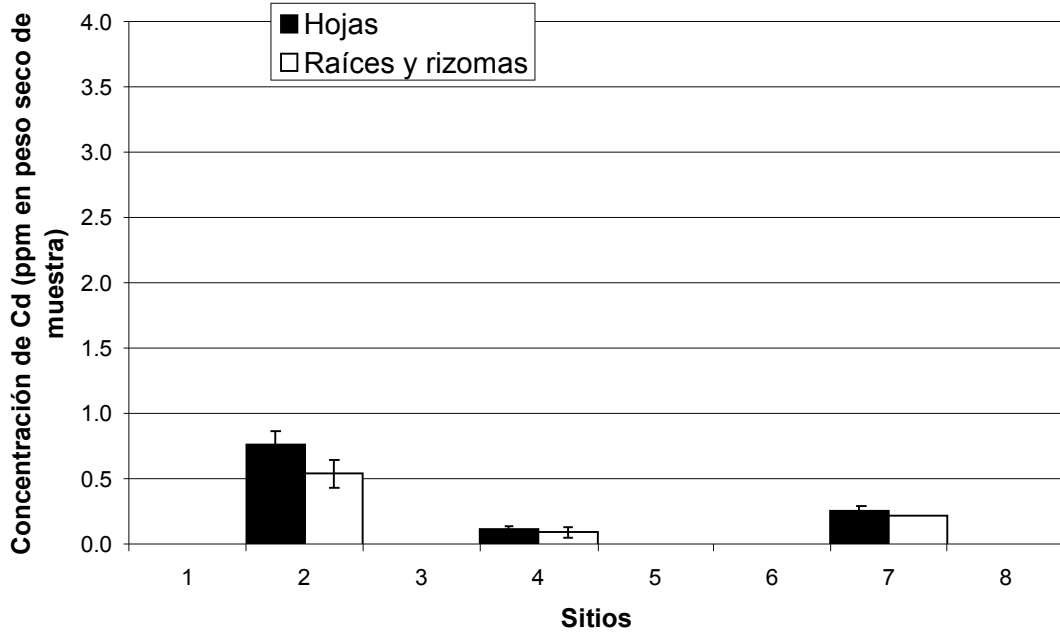
En la Tabla 5.1 se muestran los datos de la concentración de Cd determinada en cada una de las muestras de *T. testudinum* de la Laguna de Yalahau, con sus respectivas desviaciones estándar. Los valores de junio ya habían sido reportados por Valdespino (Valdespino, J. 2005), en tanto que los valores de enero son inéditos. Para una mejor visualización de estos resultados y la comprensión de las relaciones encontradas con los datos hidrológicos, se presentan las Gráficas 5.1 y 5.2. Cabe mencionar que al inicio del estudio sólo se contemplaba el análisis de los 3 sitios más importantes de la Laguna de Yalahau: el sitio 2, que se encuentra a las orillas del basurero de la comunidad; el sitio 4 a la mitad de la laguna; y el sitio 7, en la zona de muestreo más interna en la Laguna (Figura 3.2 y Tabla 3.1). Sin embargo, durante el transcurso del estudio se decidió realizar el análisis de ocho sitios durante el mes de enero para tener una mayor comprensión del comportamiento de Cd en todo el estuario.

Tabla 5.1
Concentraciones de Cd determinadas en *Thalassia testudinum*.

Mes	Sitio	Hojas		Raíces y Rizoma	
		Promedio	Desv. est.	Promedio	Desv. est.
Junio-04	2	0.76	0.09	0.54	0.10
	4	0.11	0.02	0.09	0.04
	7	0.25	0.03	0.22	0
Enero-05	1	3.64	0.37	0.43	0.06
	2	0.47	0.07	0.09	0.02
	3	0.26	0.00	0.20	0.10
	4	0.09	0.02	N.D.	---
	5	1.37	0.39	1.09	0.38
	6	2.16	0.23	0.97	0.12
	7	3.36	0.14	1.02	0.13
	8	0.47	0.06	0.14	0.03

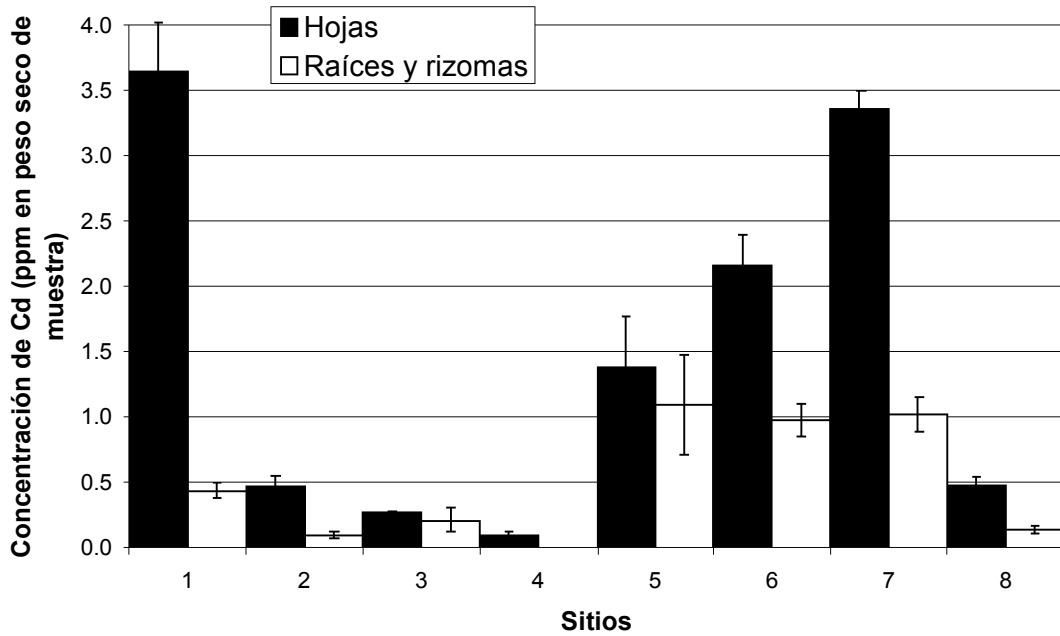
Gráfica 5.1

Concentraciones de Cd determinadas en hojas y raíces y rizomas de las muestras de *Thalassia testudinum* de la Laguna de Yalahau en el mes de junio de 2004.



Gráfica 5.2

Concentraciones de Cd determinadas en hojas y raíces y rizomas de las muestras de *Thalassia testudinum* de la Laguna de Yalahau en el mes de enero de 2005.



De los resultados de la concentración de Cd en las muestras de *T. testudinum* de la Laguna de Yalahau se observa que, para el mes de junio de 2004, el sitio 2 presenta la mayor concentración de Cd tanto en hojas como en raíces y rizomas, seguida del sitio 7 y por último el sitio 4. Al comparar estos valores con aquellos reportados en la literatura (Tabla 2.1, Marco de referencia) podemos decir que el mes de junio se encuentra libre de contaminación, ya que las concentraciones de Cd para este mes están por debajo de los valores reportados para sitios contaminados: el valor máximo de concentración de Cd en junio de 2005 de este trabajo es 0.76 ± 0.09 ppm de Cd en peso seco de muestra de hojas; Campanella (Campanella, L., 2001) reporta 3.03 ppm para un sitio al cual denominan como contaminado, en tanto que Nicolaidou (Nicolaidou, A., 1998) encuentra 2.3 ppm de Cd en peso seco de muestras de hojas para un sitio al que denominan de la misma manera. Los valores se encuentran por debajo de lo reportado para el Sistema Arrecifal Veracruzano (Noriega, 2001) en hojas, pero en rizomas y en raíces nuestros valores son mayores. Además, los valores obtenidos se encuentran ligeramente por arriba de los valores reportados como niveles base para un sitio prístino (Nienhuis, P. H.; 1986). Por otro lado, nuestros resultados de la concentración de Cd en *T. testudinum* para el mes de enero presentan, en general, los mayores valores de concentraciones encontradas en comparación con el mes de junio e inclusive con varios de los valores reportados en la literatura. El máximo de estos valores se encuentra en el sitio 1, con una concentración en hojas de 3.64 ± 0.37 ppm, seguido de los sitios 7, 6 y 5 los cuales presentan en conjunto las mayores concentraciones de cadmio.

Como se ha propuesto en la hipótesis, en la Laguna de Yalahau y en general en toda la Península de Yucatán no hay fuentes naturales de Cd, por lo que la acumulación de este metal en *T. testudinum* representa un factor de contaminación por Cd a partir de fuentes antropogénicas. Las posibles causas de esta acumulación y contaminación se estudian en los siguientes apartados.

5.2 Distribución de Cd en *Thalassia testudinum*

Para comprender a grandes rasgos la distribución de Cd en los tejidos del pasto *T. testudinum*, las hojas de las muestras recolectadas fueron separadas de las raíces y los rizomas, y almacenadas por separado. El proceso de análisis fue el mismo para los distintos tejidos de las plantas.

La acumulación de Cd en *T. testudinum* de la Laguna de Yalahau muestra una clara tendencia a ser mayor en las hojas que en las raíces y rizomas. Esta observación es análoga a los resultados reportados previamente por otros autores (Brix, H. *et al.* 1982; Campanella, L *et al.* 2001; Schlancher-Holinger, 1998; Nicolaidou, A., 1998; Barwick *et al.*, 2003; Whellan III, T., *et al.*, 2005, Noriega, 2001) tanto en *Thalassia testudinum* como en otros pastos marinos. Esta observación es contraria a lo que ocurre con las macrofitas acuáticas, que suelen acumular una mayor concentración de metales traza en los órganos sumergidos en el sedimento que en aquellos que están en contacto con el agua (Brix H., *et al.*, 1982). La alta concentración de Cd en hojas en comparación con las raíces y rizomas conduce a la hipótesis de que hay una adsorción preferencial de este elemento desde el agua hacia el tejido fotosintético, y no desde los sedimentos a las raíces y rizomas. A pesar de que los sedimentos presentan mucha mayor concentración de elementos traza que el agua marina, es en estos depósitos en donde generalmente los elementos se vuelven no biodisponibles. En los sedimentos se presentan fenómenos de sorción muy estables y sólo condiciones drásticas como un pH muy ácido podrían liberarlos. Además podemos proponer que, como el Cd es un metal con una gran afinidad a moléculas con grupos –SH, este metal es absorbido más fácilmente en las hojas que en los rizomas porque las hojas son los órganos con mayor cantidad de grupos –SH, ya que su enorme gama de funciones metabólicas requiere de una gran cantidad de proteínas y aminoácidos; el rizoma es una estructura con baja actividad metabólica, sus principales funciones son la respiración y el soporte de la planta y está conformado principalmente por celulosa y polímeros de azúcares que no

presentan grupos –SH. Todo esto explica que el cadmio se absorbe preferentemente en las hojas, en un fenómeno pasivo.

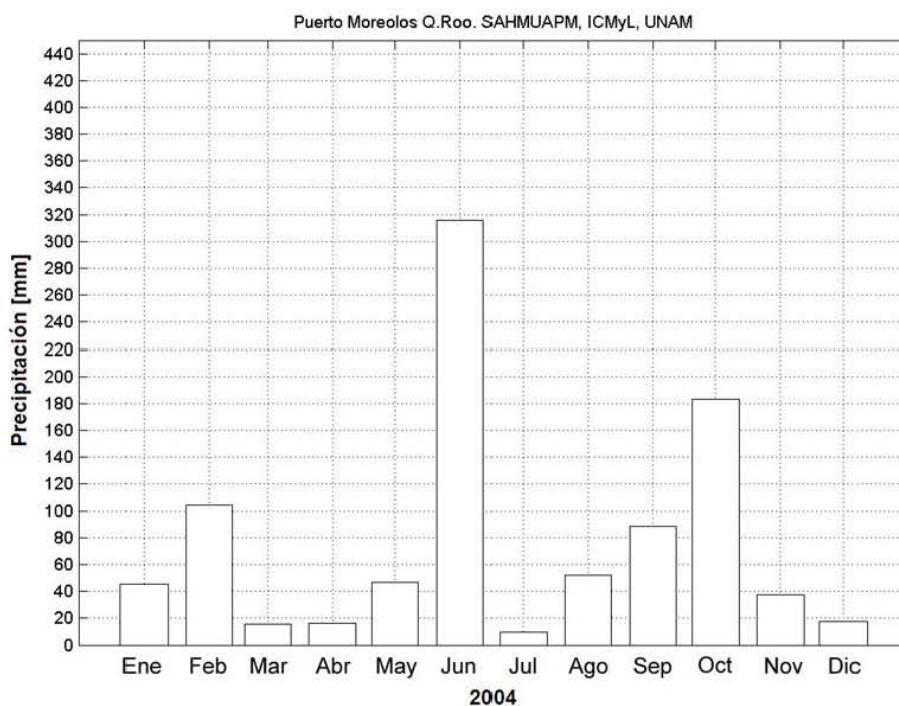
5.3 Análisis de la acumulación de Cd en *Thalassia testudinum*

La discusión del comportamiento de la acumulación de Cd en *T. testudinum* en la Laguna de Yalahau se ha hecho desde tres enfoques distintos. El análisis y las conclusiones de este trabajo dependen en gran medida de las relaciones que existen entre estos tres, ya que están estrechamente relacionados y vistos de manera individual podrían parecer carentes de sentido. Es por ello que este apartado se ha dividido para al final presentar un análisis integral. La primera de estas secciones es el análisis del comportamiento estacional de la acumulación de Cd en la Laguna de Yalahau, con base en los dos muestreos de pastos realizados en dos épocas distintas del año: lluvias, que comprende el mes de junio de 2004, y secas, realizado en el mes de enero de 2005 (Gráfica 5.3, Ruíz, F. G., Escalante, J. E.); sin embargo, los efectos de estos periodos en *T. testudinum* se ven desfasados debido a los tiempos de desarrollo del mismo pasto, como veremos en los siguientes apartados. La segunda sección es el análisis del comportamiento de la acumulación de Cd como un elemento no nutriente en *T. testudinum*, y la tercera es el análisis de la localización de los focos de contaminación por Cd en la Laguna de Yalahau.

Para comenzar con esta discusión es necesario señalar que los valores de la concentración de Cd a las que se hará referencia y sobre los cuales se realizará el análisis y la discusión en este y los siguientes apartados, es la concentración determinada en las hojas de *T. testudinum*. El motivo de esta decisión es que la concentración de Cd determinada en los rizomas es relativamente mucho menor a la concentración determinada en las hojas del mismo pasto, es decir, si llegara a presentarse algún caso de contaminación por este metal, la concentración determinada en hojas es adecuada para describir el fenómeno. Por otro lado, en un estudio de contaminación es necesario analizar aquellas fracciones del contaminante que se encuentran biodisponibles. En el caso de *T. testudinum*, la

fracción de Cd que se encuentra más biodisponible es aquella localizada en las hojas, ya que son estos tejidos los que se consumen por otros organismos y no así los rizomas. Una vez que los consumidores de *T. testudinum* (sean estos microorganismos, peces, moluscos, tortugas o manatíes), han ingerido las hojas de este pasto, el metal comienza a biotransferirse hacia los escalones superiores de las cadenas alimentarias marinas.

Gráfica 5.3
Precipitación pluvial acumulada durante el año 2004



a) Análisis estacional de la acumulación de Cd en *Thalassia testudinum*

Para el análisis estacional de la acumulación de Cd en *T. testudinum* se realizaron dos muestreos en dos etapas del año. En un principio se decidió hacer el análisis de este metal tan sólo en tres sitios de la Laguna (muestreo de junio); sin embargo, a medida que el estudio avanzó se optó por realizar el análisis de otros sitios. Por tal motivo, para hacer el análisis estacional sólo se consideran los resultados obtenidos para los sitios 2, 4 y 7, que son los sitios comunes en las dos épocas de muestreo.

La Tabla 5.1 y la Gráfica 5.1 presentan los resultados de la acumulación de Cd en *Thalassia testudinum* para el mes de junio de 2004. En ésta se puede observar que el sitio con mayor contaminación es el sitio 2, con una concentración de 0.76 ± 0.09 ppm. A este valor le sigue el del sitio 7, con una concentración de 0.25 ± 0.03 ppm y por último está el del sitio 4, con una concentración de 0.11 ± 0.02 ppm de Cd. Todas las concentraciones son en ppm en peso seco de muestra de hojas de *T. testudinum*.

Para el mes de enero se observa que el sitio que presenta la mayor concentración acumulada de Cd es el sitio 7, con una concentración de 3.36 ± 0.14 ppm, seguida por la del sitio 2, con 0.47 ± 0.07 ppm y por último la concentración del sitio 4, con 0.09 ± 0.02 ppm en peso seco de muestra de hojas de pasto.

De una estación a otra, es decir, de la época de lluvias a la época de secas, se observa un comportamiento variable en la concentración de Cd en el pasto: mientras que las concentraciones de los sitios 2 y 4 disminuyen, la concentración del sitio 7 aumenta drásticamente. Un análisis de la acumulación de Cd sobre los tejidos de los pastos puede arrojar algunas respuestas a esta aparente falta de tendencia.

El periodo de crecimiento de una hoja de *T. testudinum* es de tres meses. Si asumimos que las hojas del pasto están acumulando Cd desde los tres meses anteriores al muestreo, entonces la concentración de Cd que se analiza en los meses de junio y enero representa de alguna manera el comportamiento de la Laguna de los tres meses anteriores a la recolección de las muestras. Esta observación es contraria a lo que desde un principio se pensó, es decir, los muestreos de junio y enero no describen las temporadas de lluvias y secas, respectivamente. Por el contrario, para el pasto marino, el muestro del mes de junio describe el comportamiento de los meses de marzo, abril y mayo, que son los últimos meses de la temporada se sequías y que comprenden la época en la

que el pasto presentaba su menor periodo de crecimiento, como veremos más adelante. De la misma forma, enero representa el comportamiento del pasto en los meses de octubre, noviembre y diciembre, que es el final de la temporada de lluvias. Es importante enfatizar que en los sistemas acuáticos existe un tiempo de respuesta a los efectos de las lluvias, especialmente cuando se trata de analizarlos en organismos vivos como los pastos marinos. Además, uno de los factores más importantes en el estudio de la acumulación de elementos nutrientes o no nutrientes en una planta son sus periodos de crecimiento y desarrollo, ya que estos elementos se asimilan de manera distinta en cada uno de estos periodos. En resumen, lo que se observa es que en la época de sequía para el pasto, la concentración de Cd de los sitios 2 y 4 es mayor que la del sitio 7. Durante la época de lluvias (enero, 2005) la concentración mayor se encuentra en el sitio 7. Cuando se pasa de la temporada de sequía a la de lluvias, la concentración de los sitios 2 y 4 disminuyen, mientras que la del sitio 7 aumenta. Para entender este comportamiento es necesario analizar otras variables.

b) Cd en Thalassia Testudinum como elemento no esencial en su desarrollo

En general, *T. testudinum* no presenta patrones de crecimiento similares de un año a otro ya que su desarrollo depende de muchos factores ambientales, como son la temperatura, la turbidez del agua, la irradiación solar, la latitud y la profundidad de su localización; sin embargo, el pasto tiene desarrollo de hojas y brotes nuevos todo el tiempo, aunque no con la misma intensidad (Martínez-Daranas, B., *et al.*, 2005). Por este motivo, durante los muestreos de hojas, raíz y rizomas de *T. testudinum* para este trabajo, un equipo de investigadores a cargo del Dr. Jorge Herrera del Laboratorio de Producción Primaria del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N, Unidad Mérida, realizó un censo poblacional de las praderas de los pastos marinos con el objetivo de conocer el estado de salud de la población, así como de reconocer sus periodos de máxima producción de hojas y brotes. Los resultados que su trabajo arrojó (resultados aún

no publicados) indican que el mes de mínima producción de *T. testudinum* fue junio de 2004, en tanto que el mes de máxima producción fue enero de 2005.

Al analizar la tendencia entre los resultados obtenidos por el Laboratorio de Producción Primaria con los obtenidos en este trabajo sobre la acumulación de Cd (Tabla 5.1 y Gráficas 5.1 y 5.2) se observa que el mes de muestreo de menor desarrollo del pasto (junio de 2004) presenta también la menor acumulación de Cd, en tanto que el mes de mayor desarrollo (enero de 2005) presenta la mayor acumulación de este metal. No obstante, al hacer un análisis más profundo sobre los 3 sitios de muestreo común, observamos que para el mes de enero las concentraciones de los sitios 2 y 4 disminuyen con respecto al valor de junio, pero para el sitio 7 ocurre el fenómeno contrario, ya que el valor aumenta drásticamente a concentraciones por arriba de las reportadas en la literatura.

Este análisis de tendencias sustenta la hipótesis de que el Cd, al ser un elemento traza no esencial para el pasto, presenta una incorporación pasiva desde el agua de mar hacia la estructura celular de las hojas, en tanto que los elementos esenciales para su desarrollo presentan una incorporación metabólica activa, según lo observado por Ruiz (Ruiz N., O. Z. 2005). Por estas razones, la acumulación de los elementos traza no esenciales para *T. testudinum* parecerían sufrir un efecto de “dilución” por el crecimiento en el tejido de las hojas del pasto durante los periodos de mayor crecimiento, mientras que los esenciales muestran una tendencia hacia la “concentración” en los mismo periodos. Este comportamiento ha sido descrito por otros autores con otros elementos no esenciales en pastos marinos, como Pb y As (Schlancher-Holinger y Schlancher, 1998; T. Whellan III, *et al.* 2005). Esto explica que la concentración de Cd en *T. testudinum* disminuya en los sitios 2 y 4 cuando se pasa de una etapa de no crecimiento del pasto (junio) a otra de mayor desarrollo (enero); sin embargo, el aumento de la concentración en el sitio 7 para el mismo periodo no puede explicarse con estos argumentos y son necesarias otras herramientas para su comprensión. Dichas herramientas se describen a continuación.

c) Análisis de las posibles fuentes de contaminación por Cd en la Laguna de Yalahau

Sitio 2, el basurero. La población de Holbox cuenta únicamente con un pequeño pero creciente depósito de basura al aire libre, que se encuentra ubicado en la parte oeste de la isla. Como se señaló anteriormente, los desechos habitacionales mal dispuestos y abandonados a los efectos de la intemperie permiten la liberación de los componentes de los cuales están constituidos.

En trabajos previos se reportó que el basurero podría representar una fuente importante de elementos traza como plomo, cromo y hierro (Valdespino, J. 2005; Ruiz N., O. Z., 2005), y probablemente también lo sea para el cadmio. Así, el sitio 2 de muestreo localizado a la salida del basurero podría representar un foco local de contaminación de la zona. De no planearse en un futuro cercano un manejo adecuado de los desechos sólidos, podría presentarse un problema ambiental mayor.

Sitio 7, el río subterráneo: Para el análisis del sitio 7 se emplearon datos hidrológicos de los mismos sitios en los que se tomaron las muestras de *Thalassia testudinum*. Los datos hidrológicos fueron recogidos simultáneamente durante el muestreo. El instrumento empleado para esta tarea es una sonda de monitoreo ambiental acuática modelo YSI 6000. Los datos recolectados constan de valores de pH, temperatura, profundidad, oxígeno disuelto y salinidad. Para fines de este trabajo sólo se emplearán los datos de salinidad y pH (Tabla 5.2); además, el Laboratorio de Producción Primaria del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N, Unidad Mérida, nos proporcionó una gráfica de la concentración de silicatos de los mismos sitios muestreados (Gráfica 5.6). Como veremos a continuación, el análisis de este conjunto de datos permite proponer la presencia de un río subterráneo en las proximidades del sitio 7.

Al graficar el porcentaje de salinidad y el pH de la Tabla 5.2 (Gráficas 5.4 y 5.5 respectivamente) se observa que los sitios más alejados de la boca de la Laguna presentan una tendencia creciente en los valores hidrológicos en ambos periodos muestreados (junio de 2004 y enero de 2005). Es decir, el valor de la salinidad y el pH aumentan gradualmente hacia el interior de la Laguna. Esto es de esperarse ya que, como se ha dicho con anterioridad, este estuario presenta condiciones de hipersalinidad debido al escaso flujo de agua marina hacia el interior y el exterior. Además, la Laguna presenta altas tasas de evaporación ocasionadas por la baja profundidad a lo largo y ancho del cuerpo de agua. No obstante, al acercarnos al sitio 7, que es el sitio más interno muestreado en la Laguna (Figura 4.2), estos valores disminuyen ligeramente, tanto para el pH, como para la salinidad, por lo que se presume que en el interior de la Laguna, o al menos a la altura del sitio 7, existe la presencia de alguna fuente de agua dulce que provoca una dilución en las sales del agua, así como la disminución del pH, el cual se modifica por la presencia de dióxido de carbono.

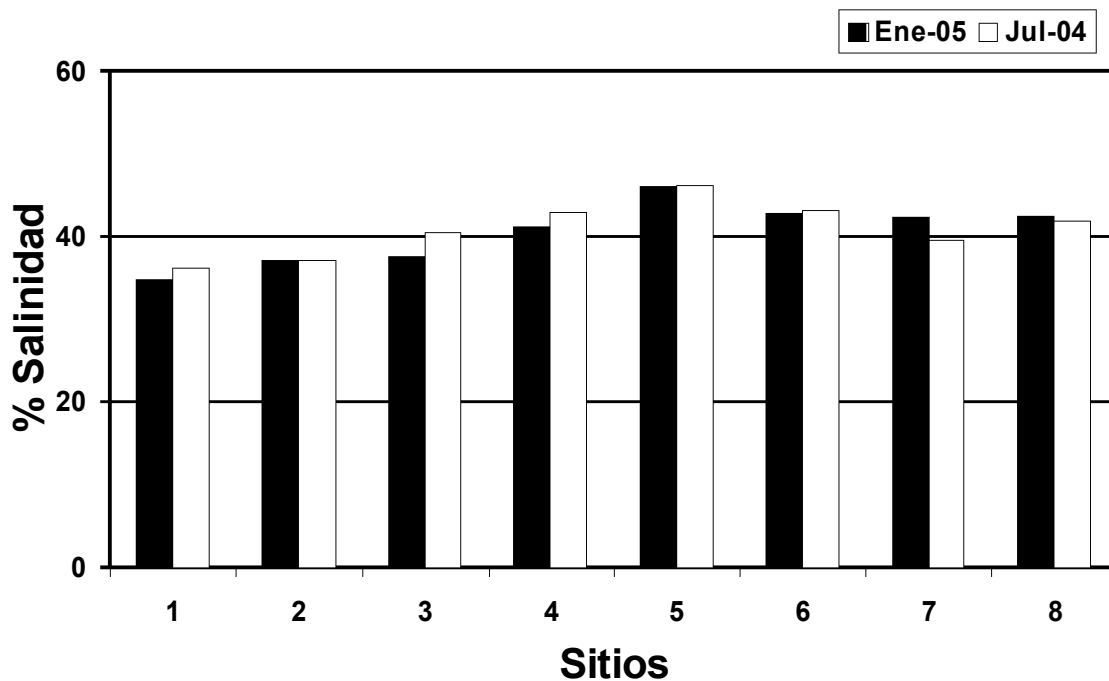
Tabla 5.2
Datos hidrológicos de los sitios de muestreo

Mes de muestreo	Sitio	% de salinidad	pH
Junio, 2004	1	36.21	7.56
	2	36.84	7.95
	3	40.38	8.01
	4	42.88	8.24
	5	46.09	8.13
	6	43.18	8.05
	7	39.56	8.05
	8	41.80	8.10
Enero, 2005	1	34.67	7.94
	2	36.80	7.87
	3	37.54	7.79
	4	41.20	8.04
	5	45.95	8.14
	6	42.72	7.95
	7	42.29	8.08
	8	42.40	8.14

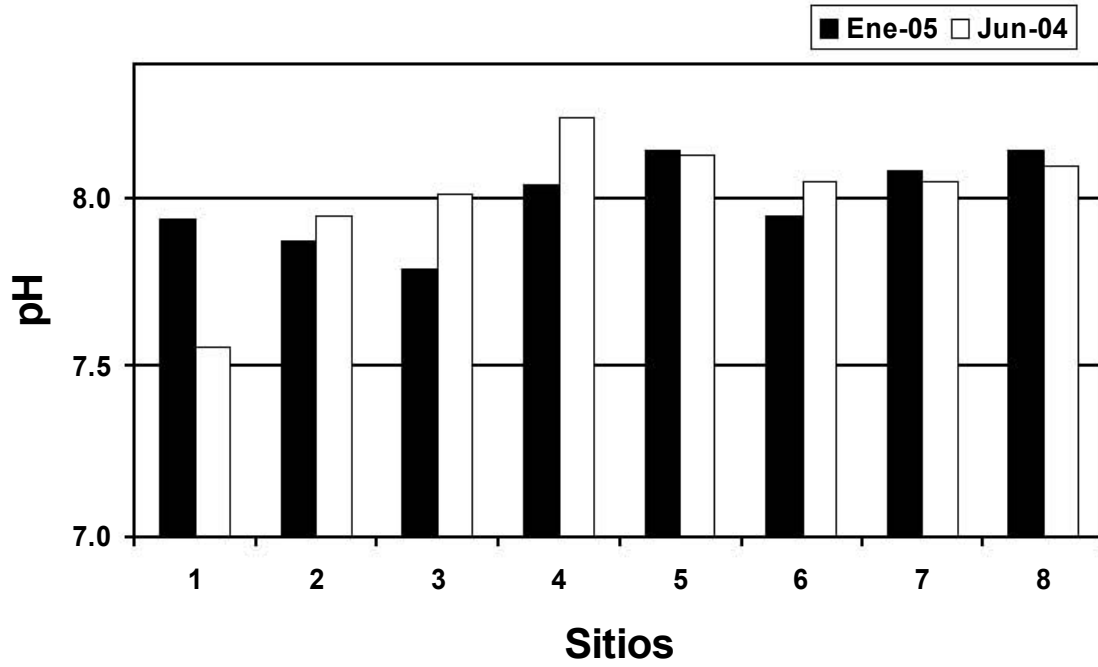
Por otra parte, en la Grafica 5.6 se observa para ambas estaciones del año que, a medida que se avanza hacia el interior de la Laguna, la concentración de silicatos aumenta drásticamente hasta llegar a un máximo en el sitio 5; posteriormente disminuye gradualmente, pero la concentración ya no alcanza los valores mínimos

de los primeros sitios. En los últimos 30 años se han reportado diversos trabajos que describen comportamientos típicos en las concentraciones de silicatos en sistemas de estuarios, como el caso de la Laguna de Yalahau (Vázquez, G. F. *et al.*, 1999). En estos sistemas, los silicatos se liberan y eliminan de tal forma que al equilibrio presentan valores conservativos, es decir, la variación en la concentración de silicatos permanece relativamente constante. No obstante, también se describe que las altas fluctuaciones de estos minerales en un estuario se deben a ingresos de agua dulce provenientes de ríos del interior del continente, que arrastran consigo silicatos debido a los procesos de intemperización y lixiviación. Estas aguas podrían arrastrar además otros compuestos de elementos traza y otros contaminantes de desechos antropogénicos intemperizados.

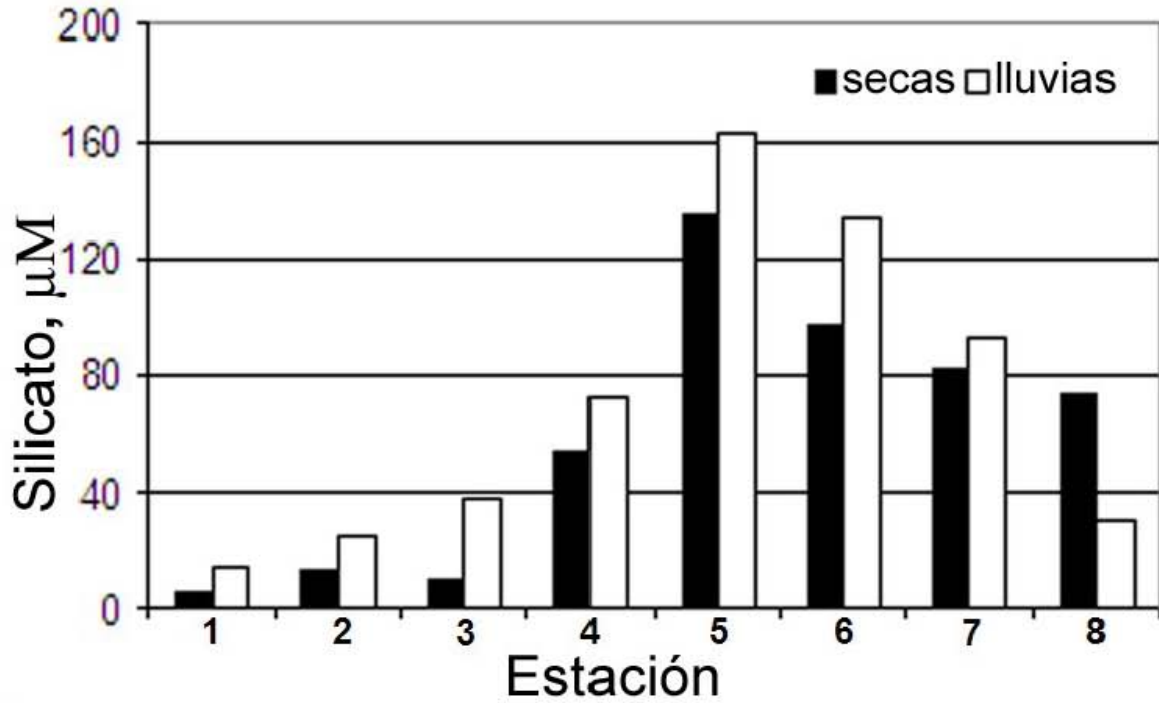
Gráfica 5.4
Porcentaje de salinidad en los 8 sitios de muestreo.



Gráfica 5.5
Mediciones de pH en los sitios de muestreo.



Gráfica 5.6
Concentración de silicatos en los sitios de muestreo.



El conjunto de datos de salinidad y de pH permite suponer la presencia de uno o más ríos subterráneos en el interior de la Laguna de Yalahau debido a los efectos de disolución salina. Esta suposición se corrobora por la variación de las concentraciones de silicatos a medida que se avanza hacia el interior del estuario. La presencia de un río subterráneo en el sitio 7 de muestreo explica el aumento en la concentración de Cd durante la temporada de lluvias (enero 2005). Debido a las escorrentías que se ven aumentadas en la temporada de lluvias, se arrastran hacia la Laguna elementos traza, entre ellos el Cd. El Cd que se observa en el sitio 7 llegó a la Laguna mediante el río subterráneo,

A continuación se realiza un análisis en el cual se integran las observaciones realizadas hasta ahora con la finalidad de tratar de comprender la variación de las concentraciones de Cd en *Thalassia testudinum* entre una estación y otra en los distintos sitios.

5.4 Análisis integrado

Al comparar los valores de las concentraciones de Cd determinadas en las muestras de *T. testudinum* de la Laguna de Yalahau (Tabla 5.1 y Gráficas 5.1 y 5.2) con los datos recopilados de la literatura (Tabla 2.1) se deduce que el mes de junio de 2004 no presenta aparentemente un alto grado de contaminación. El máximo valor determinado para esa fecha de muestreo fue de 0.76 ppm, que es un valor ligeramente superior a los niveles base reportados por Nienhuis (Nienhuis, P. H.; 1986), pero se encuentra por debajo de los reportados por otros autores para zonas contaminadas (Tabla 2.1). Por otro lado, el mes de enero presenta valores considerablemente superiores a los valores recopilados, llegando a detectarse en el sitio 7 hasta 3.36 ppm de Cd en muestras de hojas secas. El análisis de esta época del año podría tratarse de un importante grave de contaminación por Cd. A continuación se presenta el análisis integrado para cada uno de los meses de muestreo.

Junio 2004. El mes de junio constituye el final de la temporada de sequías y el principio de la temporada de lluvias (Gráfica 5.3, marzo, abril y mayo). Este mes presentó la menor tasa de crecimiento de *Thalassia testudinum* en la Laguna de Yalahau, según los datos proporcionados por el Laboratorio de Producción Primaria del I.P.N., Unidad Mérida. La concentración de Cd determinada para junio representa la acumulación ocurrida a lo largo de los tres meses anteriores. Aparentemente junio no presenta altos niveles de contaminación al compararlos con los datos recopilados en el marco de referencia. No obstante, para este periodo el sitio 2 presenta la mayor concentración de Cd, contrario a lo que se esperaría debido a su proximidad con la boca de la Laguna. Esta acumulación puede deberse a los efectos del intemperismo sobre los desechos depositados en el basurero de la comunidad.

Con respecto a los otros dos puntos de muestreo de este mismo mes, la concentración de Cd es relativamente menor. Pese a esto, la causa de esta acumulación se explica (como se describe a continuación) con el ingreso de Cd a la Laguna originado por la entrada de aguas de un río subterráneo que arrastran consigo este metal. Asumiendo que el sitio 7 se contamina con el cadmio arrastrado por el río, la concentración de este sitio no es tan alta como la de enero debido a que junio representa la temporada de sequías, justo cuando el río presenta su menor caudal y el arrastre de contaminantes es mínimo.

Es importante destacar una vez más que tanto en la zona de la Laguna como en toda la Península de Yucatán no existen fuentes naturales de Cd, por lo que su acumulación en *T. testudinum* es debida únicamente a factores humanos.

Enero, 2005: El mes de enero, contrario a lo que se pensaba en un principio, representa la acumulación de elementos traza al final de la temporada de lluvias (Gráfica 5.3, Octubre, Noviembre y Diciembre). Las concentraciones de Cd determinadas para este mes se encuentran en general por arriba de los valores

encontrados por otros autores en sitios a los que se les denominaron como contaminados (Tabla 2.1).

En este trabajo se encontró que la más alta concentración de Cd para el mes de enero fue la determinada en el sitio 1; sin embargo, estadísticamente el valor de la concentración de este metal en hojas no es proporcional al valor de la concentración en rizomas, por lo que se concluye que durante el proceso de manejo de las muestras y/o análisis de las mismas, la muestra del sitio 1 sufrió algún tipo de contaminación por Cd, o bien podría ser que por su cercanía al basurero, éste presente una mayor acumulación, pero no hay fundamentos suficientes para justificar este hecho. Descartando el valor determinado para el punto 1, el punto con mayor concentración de Cd en el muestreo de enero dentro de la Laguna de Yalahau es el sitio 7.

Al comparar los ocho sitios muestreados en el mes de enero con los datos hidrológicos se observa que a medida que nos adentramos en la Laguna y que los valores de pH, de salinidad y de concentración de silicatos varían según lo descrito anteriormente, se hace evidente la presencia de la desembocadura de un río subterráneo hacia el interior de la Laguna, cerca del sitio 7. Asumiendo que enero representó el fin de la temporada de lluvias, podemos proponer que este río arrastra consigo altas cantidades de Cd desde el interior del Estado de Quintana Roo debido a los efectos de las escorrentías ocasionadas por esta temporada. Este Cd se deposita en la Laguna y los pastos de *T. testudinum* la acumulan en sus tejidos.

Con las concentraciones de Cd para los sitios en común en ambas estaciones del año (2, 4 y 7 en junio y enero), observamos que la cantidad de Cd en los sitios 2 y 4 disminuye al pasar del mes de junio de 2004 al mes de enero de 2005. La explicación a este comportamiento es que, junio fue el mes de menor tasa de crecimiento y desarrollo de *T. testudinum*, y también fue el mes de mayor acumulación pasiva de Cd tanto en hojas como en raíces y rizomas. En enero

ocurrió el fenómeno contrario ya que la concentración de Cd disminuyó por un efecto de “dilución” por crecimiento del pasto. Enero fue el mes de mayor desarrollo de los organismos de *T. testudinum*. Este efecto de “dilución” por crecimiento no permite observar el impacto que tiene el basurero sobre los organismos de *T. testudinum* por los efectos de los lixiviados después de la temporada de lluvias.

Se hubiera esperado el mismo comportamiento para el sitio 7, pero los resultados indicaron lo contrario. Para este sitio de muestreo, el análisis de la concentración de silicatos, del pH y de salinidad, revelaron la presencia de uno o más ríos subterráneos de agua dulce que arrastran consigo una gran cantidad de Cd. Ya que enero representa el final de la temporada de lluvias, el efecto de las escorrentías incrementa (caso que no ocurre en el mes junio porque éste representa el final de la temporada de secas), y es entonces en este mes cuando la descarga del metal a la Laguna aumenta fuertemente. Así, el efecto de las escorrentías sobre la acumulación de Cd en el sitio 7 es superior al efecto de “dilución” por crecimiento de la planta.

Es necesaria la realización de una investigación más compleja para poder determinar cuales son los puntos desde los cuales estos contaminantes podrían estar siendo liberados por medio del río subterráneo hacia la Laguna de Yalahau ya que sin duda las aguas de este afluente arrastran consigo altas concentraciones de Cd. Existe la posibilidad de que la liberación de este y otros elementos traza provengan de los depósitos de desechos municipales y sitios turísticos de gran actividad del Estado de Quintana Roo, presumiblemente de los tiraderos de basura de zonas como Cancún.

Por otra parte, un estudio que describa las tasas de adsorción a diferentes concentraciones de metales traza en *T. testudinum* podría arrojar importantes resultados sobre la cantidad de elementos que el organismo es capaz de acumular. Dichos resultados ayudarían a estimar la cantidad de estos elementos

que está siendo liberada a la Laguna, e inclusive a otros ecosistemas marinos. Además, de ser *T. testudinum* un buen captador de elementos traza, podría proponerse su uso como biorremediador para aguas contaminadas.

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- La acumulación de Cd en *T. testudinum* de la Laguna de Yalahau durante los periodos de lluvias y secas indica que este metal no es esencial para el crecimiento y desarrollo de la planta. El Cd presenta un transporte pasivo desde el agua marina y hacia el tejido del pasto.

- Contrario a lo que se pensaba en un principio para el pasto marino, junio describe los efectos del final de la temporada de sequías, mientras que el de enero describe el muestreo del final de la temporada de lluvias. La concentración de Cd en las muestras de *T. testudinum* de la Laguna de Yalahau en las dos fechas de muestreo representan la acumulación de este metal durante los tres meses previos a la recolección de las muestras.

- En las muestras recolectadas en junio de 2004, se encontró que la concentración de Cd más alta en *T. testudinum* es la correspondiente al sitio 2. Los valores se encuentran por debajo de los reportados para sitios contaminados, pero ligeramente por arriba de los niveles base. Si no se desarrollan planes para un manejo adecuado de los desechos sólidos de la población, el basurero a cielo abierto de la localidad de la Isla Holbox podría representar un foco importante de contaminación a mediano plazo para la Laguna de Yalahau.

- El muestreo de enero de 2005 revela una fuerte contaminación por Cd en *T. testudinum* de la Laguna de Yalahau, especialmente en el sitio 7. Los valores de pH, salinidad y concentración de silicatos revelan la presencia de un río subterráneo que desemboca cerca de este sitio 7 de muestreo.

- De junio a enero se observa que la concentración de Cd en *T. Testudinum* disminuye en los sitios 2 y 4 debido a que se presenta un fenómeno de dilución por crecimiento, ya que junio representa el mes de menor desarrollo y enero el de mayor desarrollo de los pastos.

- El efluente subterráneo de aguas dulces hacia el interior de la Laguna de Yalahau arrastra consigo altas concentraciones de Cd, ya que los valores determinados para el mes de enero, que es el final de la temporada de lluvias causantes de escorrentías, superan aquéllos reportados en la literatura que corresponden a zonas contaminadas.

- Las muestras del sitio 7 no acumularon Cd de la misma forma que las muestras de los sitios 2 y 4 debido a que el efecto de “dilución por crecimiento” sobre la concentración de este metal en este sitio, es menor que el efecto que produce la liberación de Cd a la Laguna por parte del río subterráneo.

- El periodo de más alta contaminación por Cd en la Laguna de Yalahau se da al final de la temporada de lluvias, tiempo en el cual los efectos de escorrentías en la zona se ven incrementados.

- Es necesaria la realización de una investigación más compleja para poder determinar los puntos desde los cuales el Cd y otros contaminantes podrían ser liberados desde el interior de la Península de Yucatán hacia la Laguna de Yalahau, y arrastrados por medio del río subterráneo.

- Un estudio controlado, en el cual se exponga a organismos de *T. testudinum* a elementos traza en cantidades conocidas, podría ayudar a calcular la cantidad de estos elementos que el pasto es capaz de absorber del medio. Este trabajo ayudaría a estimar la cantidad de este tipo de contaminantes que están siendo liberados al ambiente, toda vez que se realicen análisis de acumulación de

elementos traza en *T. testudinum* en ecosistemas naturales y se correlacionen los datos obtenidos en estos análisis con los datos del estudio controlado; esta correlación permitiría determinar las concentraciones de elementos traza a los cuales el pasto estuvo expuesto. De ser *T. testudinum* un buen captador de elementos traza, podría proponerse su uso como biorremediador para aguas contaminadas.

Apéndice

ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

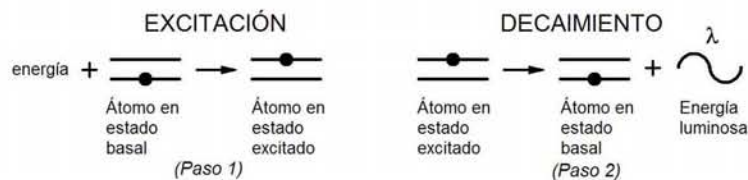
La *espectroscopia de absorción atómica* es una técnica empleada en la determinación cuantitativa de elementos químicos en disolución a muy bajas concentraciones y con gran precisión. El fundamento de esta técnica se basa en la absorción de radiación generada en una lámpara, que contiene el propio elemento sometido a estudio, cuando atraviesa una llama o nube en la que se halla evaporada la disolución problema que contiene dicho elemento.

Este fenómeno de adsorción de radiación fue observado por primera vez por el químico inglés William Hyde Wollaston (1766-1828) y por el físico alemán Joseph von Fraunhofer (1787-1826); sin embargo, fueron el químico Robert Bunsen (1811-1899) y el físico Gustav Kirchhoff quienes en el siglo XIX lo explicaron al observar líneas oscuras cuando se descompone el espectro de luz solar. Estas líneas oscuras son generadas por la ausencia de radiación luminosa debido a que en el camino del haz de luz están presentes millones de átomos en forma gaseosa capaces de absorber esta radiación.

Los átomos están formados por un núcleo rodeado de electrones. Cada elemento posee un número específico de electrones el cual está asociado al núcleo atómico en una estructura orbital que es única a cada elemento. Los electrones ocupan posiciones en los orbitales en una forma ordenada y predecible. A la menor energía y mayor estabilidad en la configuración electrónica de un átomo se le denomina “estado basal” y es la configuración electrónica normal de un átomo. Al aplicar energía de la magnitud adecuada a un átomo, la energía es absorbida por éste, y un electrón de los más externos es promovido a una configuración menos

estable a la cual se le denomina “estado excitado”. Como este estado es inestable, el átomo vuelve inmediata y espontáneamente a su configuración de estado basal, de tal manera que el electrón regresa a su posición orbital inicial y más estable. En este proceso, el electrón emite energía en forma de radiación, equivalente a la energía que absorbió en un principio durante el proceso de excitación. Estos fenómenos se ilustran en la Figura A1.1. Obsérvese que en el *Paso 1* del proceso, la excitación es forzada mediante la proporción de energía. El proceso de decaimiento en el *Paso 2*, que envuelve la emisión de luz, ocurre espontáneamente.

Figura A1.1
Procesos de excitación y decaimiento.

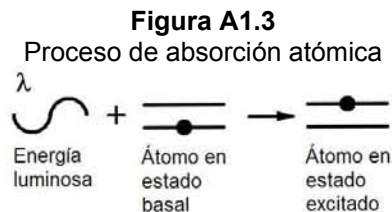


La longitud de onda de la energía radiante emitida está directamente relacionada a la transición electrónica que ha ocurrido. Ya que cada elemento tiene una estructura electrónica única, la longitud de onda de la luz emitida es una propiedad única de cada elemento individual. Como la configuración orbital de un átomo grande puede ser compleja, pueden haber varias transiciones electrónicas posibles, y cada transición produce una emisión de luz con una longitud de onda característica, como se ilustra en al Figura A1.2.

Figura A1.2
Transiciones energéticas.



En un experimento analítico de espectroscopia atómica, el paso más importante es la medición de la cantidad de la energía absorbida durante el proceso de excitación o de la cantidad de energía emitida durante el proceso de decaimiento. Al primer proceso se le denomina absorción atómica, en tanto que el segundo es llamado emisión atómica. En la espectrofotometría de absorción atómica, un haz de luz de la longitud de onda adecuada impacta a un átomo libre y en estado basal, el cual absorbe la luz al tiempo que entra al estado excitado. Este proceso se ilustra en la Imagen A1.3 y es similar al Paso 1 de la Imagen A1.1. Así, la capacidad que tiene un átomo para absorber luz de una longitud de onda específica es empleada en la espectrofotometría de absorción atómica.

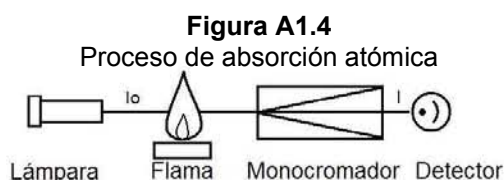


La cantidad de interés en la absorción atómica es la cantidad de luz absorbida cuando un haz de luz de longitud de onda conocida atraviesa una nube de átomos. A medida que el número de átomos aumenta en el recorrido del haz, la cantidad de luz absorbida aumenta en una forma predecible, de tal manera que, la relación entre la luz incidente y la luz residual permite conocer cuantitativamente la cantidad de átomos que estuvieron presentes en el camino del haz luminoso. Para cuantificar elementos individuales es necesario usar una fuente de luz especial, así como realizar una cuidadosa selección de la longitud de onda de trabajo.

La nube de átomos necesaria para las cuantificaciones en absorción atómica es producida mediante el suministro de la energía térmica necesaria para dissociar los compuestos químicos de la muestra hasta obtener átomos libres. Un método es la aspiración de una muestra en solución por una flama alineada al haz de luz. Bajo las condiciones de flama apropiadas, los átomos libres permanecen en su estado basal y son capaces de absorber la luz de la longitud de onda adecuada.

El proceso de absorción atómica se ilustra en la Imagen A1.4, en donde una haz de luz de intensidad inicial, I_0 , es proyectada hacia la flama que contiene átomos libres en estado basal. La intensidad inicial de la luz se ve disminuida por una cantidad determinada por la concentración átomos presentes en la flama. La luz es entonces dirigida hacia el detector en donde la intensidad reducida de la luz, I , es medida. La cantidad de la luz absorbida es determinada por comparación de I con I_0 .

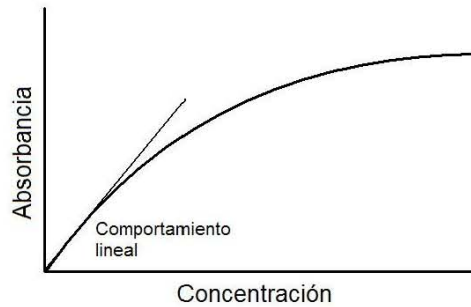
También en la Imagen A1.4 se esquematizan las partes básicas de un equipo de absorción atómica. La lámpara, que generalmente suele estar hecha con un filamento del mismo elemento que se va a analizar, es la fuente de luz incidente. En el camino del haz es colocado algún dispositivo que permita evaporizar la muestra; este puede ser un quemador o un horno de grafito que descompongan los compuestos y formen una nube de átomos libres. Posteriormente se coloca un monocromador con la finalidad de eliminar la luz de longitudes de onda no deseadas y evitar errores de medición; y por último se conecta un detector, el cual proporcionará la respuesta a la cantidad de luz absorbida.



En absorción atómica se observa que la absorbancia y la concentración de la muestra guardan una proporción directa. Cuando las absorbancias de soluciones estándar que contienen concentraciones conocidas del elemento que se cuantificará son medidas y la absorbancia es graficada en función de la concentración se obtiene una gráfica como se muestra en la Imagen A1.5.

Figura A1.5

Proceso de absorción atómica



En esta gráfica existe una región en la cual los datos se comportan de manera lineal. A medida que la concentración y la absorbancia aumentan, esta linealidad se va perdiendo; sin embargo, es posible trabajar dentro de la linealidad de la gráfica y así poder trabajar dentro de los parámetros de la Ley de Lambert-Beer.

La linealidad de la ley de Lambert-Beer es limitada por factores químicos o instrumentales. Las causas de la pérdida de linealidad son:

- Desviaciones de los coeficientes de absorbancia a altas concentraciones ($>0.01M$) debido a las interacciones electrostáticas entre las moléculas por la proximidad.
- Dispersión de la luz debido a las partículas de la muestra
- Fluorescencia o fosforescencia de la muestra
- Cambios en la índice de refracción debido a las altas concentraciones
- Cambios en el equilibrio químico como función de la concentración
- Radiación no monocromática, las desviaciones pueden ser minimizadas usando una parte uniforme del espectro de absorción como el máximo de absorción de banda
- Desviación de la luz.

Bibliografía

Barwick, M., Maher, W. *Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia*. *Marine Environmental Research*, (2003) **56**:471–502.

Bergstrom, Sven. "Nickel-Cadmium Batteries-Pocket Type". *Journal of the Electrochemical Society*, (1952) **99**:248C-250C.

Beattie, J. H., Owen, H. L. H., Wallace, S. M., Arthur J. R. Kwun, I. S., Hawksworth G. M., Wallace, H. M. "Metallothionein overexpression and resistance to toxic stress", *Toxicology letters*. (2005) **157**:69-72.

Beatty R. D. and Jack D. K. *Concepts Instrumentation and Techniques for Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2nd Ed. Perkin Elmer Corp. 1993.

Boehnke D. N. and Delumyea R. D. *Laboratory Experiments in Environmental Chemistry*. Prentice Hall. USA. 2000. 123-132.

Bowen, H. J. M. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, Gran Bretaña, 1979.

Brix, H., Lyngby J. E. "The distribution on cadmium, copper, lead and zinc in eelgrass (*Zostera marina* L.)". *The Journal of the Total Environment*, (1982) **24**:51-63.

- Brzóška M.M., Moniuszko-Jakoniuk J. "The influence of calcium content in diet on accumulation and toxicity of cadmium in the organism". *Archives of Toxicology*. (1998) **72**: 63-73.
- Brzóška M.M., Moniuszko-Jakoniuk J. "Interactions between cadmium and zinc in the organism". Review. *Food and Chem. Toxicol.* (2001) **39**: 967–980.
- Campanella, L., Conti, M.E., Cubadda, F. Sucapane, C. "Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean" (2001) **111**:117-126.
- Castro D., J. y Díaz A., M. L. "La contaminación por pilas y baterías en México". *Gaceta Ecológica del Instituto Nacional de Ecología*. (2004), **72**:53-74.
- Cook, M.E. and Morrow, H. (1995) "*Anthropogenic Sources of Cadmium in Canada*," National Workshop on Cadmium Transport Into Plants, Canadian Network of Toxicology Centres, Canada, 1995.
- Diario Oficial de la Federación, 6 de junio de 1994, México. D. F.
- Duffus, J. N., ""Heavy Metal" – A Meaningless Term?" IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.* (2002) **74**:793-807.
- Dunbar, M. J., *Environment and Good Sense. An Introduction to Environmental Damage and Control in Canada*. McGill-Queen's University Press. Canada, 1971.
- Ellis, G. B., Mandel, H., and Linden, D. "Sintered Plate Nickel-Cadmium Batteries". *Journal of the Electrochemical Society*, (1952), **99**:250C-252C.

- Ferrat, L., Pergent-Martini, C., Roméo, M. "Assessment of the use of biomarkers in aquatic plants for the evaluation of environmental quality: application to seagrasses". *Aquatic Toxicology*. (2003) **65**:187-204.
- García-Guinea J., Huascar M. "Mining Wastes Poisons River Basin". *Nature*. (1997) **387**:118.
- Grimalt, J. O., Ferrer, M., Macpherson, E. "The Mine Tailing Accident in Aznalcollar". *The Science of the Total Environment*, (1999), **242**:3-11.
- He Z. L., Yang X. E., Stoffella, P. J., "Trace Elements in Agroecosystems and Impacts on the Environment", *J. Trace Elem. in Med. and Biol.* (2005) **19**:125-140.
- Hodson, M. E., "Heavy metals – Geochemical Bogey Men?" Invited Paper. *Environmental Pollution* (2004) **129**:341-343.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A. y Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*. Oxford University Press, Harla. México, 1997.
- Il'yasova, D., Schwartz, G. G. "Cadmium and renal cancer". *Toxicology and Applied Pharmacology*, (2005) **207**:179– 186
- Ishihara T., Kobayashi E., Okubo Y., Suwazono Y., Kido T., Nishijyo M., Nakagawa H. and Nogawa K. Association between cadmium concentration in rice and mortality in the Jinzu River basin, Japan. *Toxicol.* (2001) **163**: 23-28.
- Jacobson, R. M., Turner, J. E. "The Interaction of Cadmium and Certain other Metal Ions with proteins and nucleic acids" *Toxicology*, (1980) **16**:1-37.

- Larison, J. R., Likens, G. E., Fitzpatrick, J. W., Crock, J. G. "Cadmium Toxicity Among Wildlife in the Colorado Rocky Mountains". *Nature* (2000) **406**:181-183.
- Martinez, A., Merino, M., Herrera-Silveira, J. A., Ramirez, J., Rosas, H., Valdespino, J., Carricart-Gavinet, J. P. "Cadmium, Chromium and Iron in *Thalassia testudinum* communities from Yalahau Lagoon, SE Mexico". Submitted for publication in *Environmental International*, (2006).
- Martínez-Daranas, B., Alcolado, P. M., Duarte, C. M., "Leaf production and shoot dynamics of *Thalassia testudinum* by a direct census method". *Aquatic botany* (2005) **81**:213-224.
- Morrow, H. and Keating, J. "Overview Paper for OECD Workshop on the Effective Collection and Recycling of Nickel-Cadmium Batteries", OECD Workshop on the Effective Collection and Recycling of Nickel-Cadmium Batteries, Lyon, , Francia, 1997.
- Nathan Y., Soudry D., Levy Y., Shitrit D., Dorfman E., "Geochemistry of cadmium in the Negev phosphorites", *Chemical Geology* (1997) **142**: 87-107.
- Nicolaidou, A. Nott, N. A., "Metals in sediment, seagrass and gastropods near a nickel Smelter in Greece: Possible interactions". *Marine Pollution Bulletin* (1998) **36**:360-365.
- Nienhuis, P. H., "Background Levels of Heavy Metals in Nine Tropical Seagrass Species in Indonesia", *Marine Pollution Bulletin* (1986) **17**:508-511.
- Noriega E., E. "Metales Pesados en *Thalassia testudinum* (Pasto Marino), en el Sistema Arrecifal Veracruzano" Tesis de Licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM. 2001.

Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993. *Que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.*

O'Neill P. *Environmental Chemistry*. 2nd Edition. Chapman and Hall. E.U.A. 1993. 214-221.

Rodríguez G., E. G. “*Estudio y caracterización de algunos pigmentos de cadmio y cobalto usados actualmente por los artistas*” Tesis profesional Facultad de Química, UNAM. 2004.

Ruiz, F. G., Escalante, J. E. SAHMUAPM (Servicio de Hidrografía y Meteorología de la Unidad Académica de Puerto Morelos) ICMYL (del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología), UNAM-CARICOMP (Caribbean Coastal Marine Productivity Project), 2004.

Ruiz N., O. Z. “Presencia de Fe y Cr en *Thalassia testudinum* del Golfo de México y el Mar Caribe. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 2005.

Schlaner-Hoenlinger, M. A. and Schlaner T. A. “Accumulation, contamination, and seasonal variability of trace metals in the coastal zone – pattern in a seagrass meadow from the Mediterranean”. *Marine Biology*, (1998) **131**:401-410.

Sarkar, B. *Heavy Metals in the Environment*. Marcel Dekker Inc. E.U.A. 2002.

Sanità di Toppi, L., Gabbrielli, R., Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany*, (1999) **41**:105-130

Tamaddon, F. y Hogland, W., “Review of Cadmium in Plastic Waste in Sweden”. *Waste Management and Research*, (1993) **11**:287-295.

- Valdespino S., J. "Determinación de Metales Pesados en *Thalassia testudinum* en dos zonas de la Península de Yucatán". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 2005.
- van Tussenbroek, B. I., "Aspects of the Reproductive Ecology of *Thalassia testudinum* in Puerto Morelos Reef Lagoon, Mexico". *Botanica Marina* (1994) **37**:413-419.
- Vázquez, G. F., Virender K. S., Magallanes, V. R., Marmolejo, A. J. "Heavy Metals in Coastal Lagoon of the Gulf of México". *Marine Pollution Bulletin*, (1999) **6**:479-485.
- Waalkes, M. P., "Cadmium carcinogenesis". *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*,(2003) **533**:107-120.
- Whelan III, T., Espinoza, J., Villarreal X., CottaGoma, M., "Trace metal partitioning in *Thalassia testudinum* and sediments in the Lower Laguna Madre, Texas". *Environmental International*, (2005) **31**:15-24.