



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PRESENCIA DE CADMIO EN EL NORTE DE
LA PENINSULA DE YUCATAN: DE CAMPECHE
A CANCÚN.

TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
XAMAN NOHPAL JIMÉNEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Alberto Alarcón Díaz
Vocal	Prof. Víctor Manuel Ugalde Saldivar
Secretario	Prof. Ana María Martínez Vázquez
1er. Suplente	Prof. Jesús Gracia Mora
2º. Suplente	Prof. Mauro Bautista Morales

Sitio en donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Nombre del asesor del tema:

ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ

Nombre del sustentante:

XAMAN NOHPAL JIMÉNEZ

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se lo dedico a la persona más importante de mi vida, que me ha apoyado en todo y sin la cual no habría llegado hasta aquí, mi madre. Gracias por los consejos, el amor que me has brindado, por tus desvelos, las enseñanzas, por ser una mujer admirable que me ha demostrado que a pesar de todo, seguir es lo importante. Gracias por creer en mí.

A mi hermana Ixsacbé, gracias por estar a mi lado, por brindarme momentos de alegría, de reflexión, por jalarme las orejas cuando se necesitaba y por tus consejos y apoyo.

A mis tías, tíos y a la memoria de mis abuelos y mi tía Lucy, su apoyo y ejemplo me acompañarán por siempre.

A mi asesora de tesis, la Dra. Ana Martínez, gracias por apoyarme durante este proyecto, por su paciencia, su confianza y por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, oportunidad que me enriqueció como persona.

A mis amigos Oscar, Areli, Edgar, Cinthya, Pamela, Carlo, Roxana, Wendy, Juan Luís, Nefthalí y Jaazhel que siempre me apoyaron, que han creído en mí durante todos estos años, por los momentos tan gratos que he pasado junto a ustedes y por demostrarme su amistad incondicional cuando más lo necesité. Gracias chicos, su amistad significa mucho para mí.

A todos los amigos que conocí durante la universidad, en especial a Javier, Adriana, Paula y Enrique. Gracias por los momentos agradables, por las risas, por su ayuda y su cariño. El haber vivido esta experiencia junto a ustedes me deja muchos gratos recuerdos, gracias por formar parte de mi vida.

A Fran y Blanca, que pesar de habernos conocido hasta ahora, me brindaron un escape en situaciones de tensión y me acompañaron durante la realización de este trabajo.

A todas las personas de la Comisión de Áreas Naturales Protegidas (CONANP) de la Península de Yucatán que nos apoyaron durante los muestreos, gracias a su colaboración se hizo posible la realización de este trabajo.

A todos y cada uno de ustedes ¡GRACIAS!

ÍNDICE

	<i>Página</i>
Resumen	1
I. Introducción	2
- Metales pesados	3
• Toxicidad	3
• Efectos en plantas	5
• Principales usos de metales pesados en México	6
- Cadmio	7
• Toxicidad	9
• Efectos en plantas y animales acuáticos	10
• Fuentes de cadmio	11
• Usos del cadmio	12
• Casos de contaminación por cadmio	14
• Casos de contaminación en México	15
• Normatividad mexicana	17
- Pastos Marinos	19
• <i>Thalassia testudinum</i>	20
• Metales Pesados en <i>Thalassia testudinum</i>	22
- Zona de Estudio: Península de Yucatán	23
• Campeche	24
• Yucatán	24
• Quintana Roo	24
II. Antecedentes	26

III. Objetivos	29
- Generales	29
- Particulares	29
Hipótesis	30
IV. Desarrollo	31
- Sitios de muestreo	31
- Recolección de muestras	34
- Análisis de las muestras	34
V. Resultados y Análisis de resultados	37
- Comportamiento Regional	40
- Comportamiento Local	44
- Análisis general	52
Conclusiones	54
VI. Apéndice	56
- Espectroscopía de absorción atómica	56
Bibliografía	62

RESUMEN

Este trabajo es un estudio realizado sobre la presencia de cadmio en ambientes marinos a lo largo de la península de Yucatán, principalmente en las costas del norte de la península, desde Campeche hasta Cancún.

Las zonas de estudio son: Campeche y Petenes en el estado de Campeche; Chelem, Celestún y Dzilam en el estado de Yucatán; Chacmochuc y Punta Cancún en el estado de Quintana Roo. Se eligieron estas zonas porque así se puede hacer una comparación entre zonas turísticas, zonas agrícolas, reservas naturales y zonas cercanas a industrias petroleras.

Otro factor que hace interesante esta zona es la naturaleza cárstica de la península de Yucatán, que hace que el agua subterránea en forma de ríos y cenotes, sea el único medio de abastecimiento de agua dulce, y que por lo mismo sea muy vulnerable a la contaminación.

Para llevar a cabo este estudio se utilizó como biomonitor una especie de pasto marino llamada *Thalassia testudinum*, ya que posee propiedades ideales para este propósito además de que es una de las especies más importantes a lo largo de las costas del Caribe y el Golfo de México.

Con respecto al análisis de las muestras que se tomaron, se realizó por medio de la técnica analítica de espectroscopía de absorción atómica. Con esta técnica se determinó la cantidad de cadmio que contienen tanto las hojas como las raíces por separado.

El objetivo del estudio es determinar si existe contaminación por cadmio en las zonas de estudio y en caso de ser así, encontrar la relación entre la contaminación a nivel local y la contaminación a nivel regional, buscando las posibles fuentes.

INTRODUCCIÓN

Los metales se encuentran ampliamente en la corteza terrestre y son probablemente los materiales más viejos conocidos por la humanidad, además que desempeñaron un papel fundamental en su desarrollo. En la actualidad, alrededor de 80 elementos de la tabla periódica son considerados como metales, pero solamente 30 han sido identificados como posibles tóxicos para el ser humano. Los problemas de contaminación por metales existen desde hace miles de años. Hay referencias de intoxicación por plomo en el antiguo Egipto, 3 800 años antes de la era cristiana.

Los metales tóxicos se pueden convertir en contaminantes si su distribución se altera mediante actividades humanas. La inadecuada disposición de residuos metálicos ha ocasionado la contaminación del suelo, del aire y del agua superficial y subterránea. La peligrosidad de estos es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años provocando la destrucción de los ecosistemas y también serios daños a las personas que consumen agua o productos contaminados.

Por esta razón, es importante estudiar la contaminación por metales pesados con la finalidad de conocer las causas que lo provocan y eventualmente evitar que el problema continúe. Se decidió estudiar la zona norte de la Península de Yucatán porque ésta expuesta a la influencia de actividades humanas involucradas en el desarrollo del país, como son la industria petrolera y el turismo.

Para detectar la magnitud del problema se pueden usar biomonitores como la *Thalassia testudinum* que es una especie de pasto marino que acumula metales pesados.

METALES PESADOS

Los metales llamados pesados son un tipo de elementos químicos que pueden ser tóxicos y que no tienen alguna actividad biológica asociada, como el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cromo (Cr) y el cadmio (Cd), que presentan el mayor peligro ambiental debido a su toxicidad. También metales pesados esenciales como el cobre (Cu), el zinc (Zn), el níquel (Ni) y el cobalto (Co), que tienen alguna función biológica, se vuelven tóxicos cuando se encuentran en concentraciones relativamente elevadas (Cervantes, 1999).

Estos metales tienen números atómicos grandes, por lo que sus densidades son altas (mayor a 5 g/mL) en comparación con los otros elementos. En la Tabla 1.1 se muestran las densidades de los metales pesados tóxicos de mayor importancia.

Tabla 1.1 Densidad de los metales pesados más tóxicos (g/mL).

Sustancias	Densidad
Hg	13.5
Pb	11.3
Cd	8.7
Cr	7.2

Los metales pesados en su estado elemental son insolubles. Son agentes oxidantes que presentan gran afinidad hacia ciertas sustancias, especialmente polipéptidos y proteínas. En soluciones acuosas se presentan en forma de hidratos y son totalmente no degradables (Misra, 1992) por lo que se pueden acumular en cualquier ecosistema.

Toxicidad

Para la mayoría de los organismos, la exposición a un exceso de metales como Cd, Hg, Cr y Pb, es extremadamente tóxica. Estos metales no constituyen un peligro como elementos libres; sin embargo en forma catiónica y enlazados a cadenas cortas de átomos de carbono, suelen penetrar a las células a través de los mismos sistemas de captación que utilizan los iones metálicos fisiológicamente importantes como Ca, Mg, Cu y Zn (Cervantes, 1999).

Los efectos tóxicos de los metales pesados a nivel celular y molecular se relacionan principalmente con su capacidad para generar radicales libres y a la interacción con los grupos sulfhidrilos de las proteínas (Baird, 2001). Debido al enlace metal – azufre resultante, las reacciones metabólicas críticas en el cuerpo humano se inhiben deteriorando la salud humana, a veces de forma fatal.

Como ejemplo de algunos efectos tóxicos se encuentran daños fisiológicos (crecimiento, desarrollo), bioquímicos (actividades enzimáticas), endocrinológicos, de conducta y de reproducción, los cuales afectan a una gran variedad de organismos. Algunos metales como el cromo, el cadmio y el plomo se consideran cancerígenos.

Se ha observado que la tolerancia de los seres vivos a la presencia de metales pesados en el organismo se debe a varios mecanismos (Cervantes, 1999) como son:

1. la unión del metal a la pared celular y a la cara externa de la membrana plasmática, impidiendo el paso de éste hacia el interior celular;
2. la expulsión activa, por medio de la cual sale mayor cantidad de metal que la que entra y el metal no se acumula;
3. el secuestro del metal por un organelo en el interior celular, evitando su acumulación;
4. la acción quelante, ya sea por proteínas o péptidos (metalotioninas o fitoquelatinas), compuestos orgánicos (citrato, malato, oxaloacetato) o por compuestos inorgánicos (sulfuro, fosfato, polifosfatos), evitando así posibles daños por su presencia como elemento y;
5. la biotransformación, ya sea por reducción u oxidación del metal o por alquilación, con lo cual no se acumula.

Aún así, cuando los metales están en exceso, estos mecanismos de protección se vuelven insuficientes y los organismos se intoxican.

La concentración de metales pesados en la litosfera es significativamente alta pero sólo ciertos metales se concentran en las plantas (Misra, 1992).

Efectos en plantas

Una característica común de algunos metales como Al, Cd, As, Pb, Cr, Hg, Cu, Fe y Mn, es que, independientemente de que sean esenciales o no, cuando se encuentran en exceso suelen inhibir el crecimiento de las plantas y producir toxicidad en las células vegetales, lo que puede originar su muerte (Adriano, 2001). Se considera que la concentración tóxica es aquella que inhibe de manera significativa la actividad metabólica y reduce el crecimiento y desarrollo de la planta, aunque no llegue a inducir su muerte (Cervantes, 1999).

En las plantas, las raíces absorben casi completamente las sustancias presentes en el suelo, las cuales incluyen iones inorgánicos y compuestos solubles en agua. Este proceso se lleva a cabo cuando aumenta la acidez del medio y se inhibe en presencia de un catión alcalino o por la presencia de otros metales pesados que se encuentran en el suelo. Las sustancias tóxicas absorbidas por las raíces pueden ser almacenadas o enviadas al tallo.

La absorción en hojas principalmente involucra las sustancias gaseosas que se encuentran en la atmósfera o las sustancias en solución que provienen de la lluvia o la nieve (Misra, 1992). En el caso de los pastos marinos, la absorción en hojas se lleva a cabo de forma pasiva desde el agua hacia los tejidos fotosintéticos y depende del área superficial de la hoja.

La resistencia que presentan las plantas hacia los metales pesados no esenciales suele manifestarse a través de dos estrategias diferentes: evasión y tolerancia. La evasión es la capacidad del organismo para prevenir una captación excesiva del metal, en tanto que la tolerancia es la capacidad para enfrentarse con los metales que se acumulan de tal manera que se evitan los daños que producen (Cervantes, 1999).

Principales usos de metales pesados en México

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre pero se pueden convertir en contaminantes si se altera su distribución en el ambiente. En general esto ocurre durante la extracción minera, el refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares.

Tanto las fuentes naturales como las antropogénicas (referentes a la actividad humana) pueden contribuir a la emisión de elementos metálicos a la atmósfera. Cabe señalar que en el plano regional, las fuentes antropogénicas influyen de manera importante y pueden provocar que estos metales se conviertan en contaminantes a escala local.

Se calcula que la contaminación mundial anual por metales pesados excede a la contaminación combinada por desechos radioactivos y orgánicos (Instituto Nacional de Ecología, 2006). En el caso de México, entre los principales usos de los metales pesados tóxicos de importancia se encuentran:

Mercurio

Este metal se utiliza principalmente en actividades mineras de extracción de oro, plata y cobre. También juega un papel importante en la producción de carbón y coque, en la combustión de combustóleo y carbón para generar electricidad, y en la producción de cloro-sosa.

Plomo

Se usa en la fundición primaria y secundaria de metales, en la producción de pinturas y gasolina, en la elaboración de latas soldadas con plomo, en la industria electrónica y de cómputo.

Cadmio

Se utiliza en baterías recargables de Níquel/Cadmio (Ni/Cd), en la síntesis de fertilizantes y pigmentos, como estabilizadores en plásticos y PVC, en la

fabricación de pigmentos y pinturas, en el proceso de galvanización, como catalizador y conservador en la industria del plástico, y en la elaboración de aleaciones.

Cromo

El uso principal del cromo está en la producción de aleaciones con hierro, níquel o cobalto, y en el proceso del curtido del cuero. Sus sales se emplean en colorantes y pinturas, así como para sintetizar catalizadores. El dióxido de cromo se emplea para fabricar cintas magnéticas.

Estos metales representan más de la mitad de la producción nacional minera y son de gran importancia para el país. El hecho de que el país produzca una gran cantidad de metales pesados hace más probable que estos sean emitidos a la atmósfera debido a sus múltiples usos.

Aunque todos los metales tóxicos son importantes, en este trabajo sólo nos enfocaremos al estudio de la contaminación producida por uno de ellos, el cadmio.

CADMIO

No hay evidencia de que el cadmio sea biológicamente esencial o benéfico; por el contrario, ha sido la causa de varias muertes humanas y efectos devastadores en la vida animal (Eisler, 2000).

El cadmio es un metal de color blanco metálico, algo azulado. Forma parte de los metales de transición y pertenece al grupo 12 de la tabla periódica, al igual que el zinc y el mercurio. Tiene un número atómico de 48 y una masa atómica de 112,4 uma.

1																	18																			
H																	He																			
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																			
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar																			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																			
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																												
		<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td> </tr> </table>										Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Th	Pa	U	Np	Pu	<table border="1"> <tr> <td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>							Er	Tm	Yb	Lu	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm																																
Th	Pa	U	Np	Pu																																
Er	Tm	Yb	Lu																																	
Fm	Md	No	Lr																																	
		<table border="1"> <tr> <td>48</td> <td>Cd</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Cadmio</td> </tr> <tr> <td></td> <td>112.4</td> </tr> <tr> <td></td> <td>[Kr]4 d¹⁰ 5 s²</td> </tr> </table>																	48	Cd		Cadmio		112.4		[Kr]4 d ¹⁰ 5 s ²										
48	Cd																																			
	Cadmio																																			
	112.4																																			
	[Kr]4 d ¹⁰ 5 s ²																																			

El único ion de cadmio estable es la especie 2+. Los compuestos de cadmio con aniones simples, como el cloruro, forman sales iónicas en lugar de moléculas (Baird, 2001).

El cadmio metálico fue aislado por primera vez por el químico alemán Friedrich Strohmeyer en 1817, a partir de la smithsonita (carbonato de zinc). Tiene una densidad de 8.64 g/cm³; su punto de fusión es de 321° C y su punto de ebullición es de 767° C. Es muy maleable. Calentado a temperaturas elevadas, arde desprendiendo vapores amarillos rojizos de óxido de cadmio. Se oxida lentamente en el aire en presencia de humedad. Es insoluble en el agua y en los disolventes orgánicos. En cambio, es atacado fácilmente por los ácidos, incluso los más débiles (Mapfre, 1996).

La greenockita (CdS) o sulfuro de cadmio, es prácticamente el único mineral de cadmio (con una relación Cd:Zn de 1:100 a 1:1000), pero el cadmio también se encuentra en una pequeña proporción en los minerales de zinc y en menor medida aún en los de plomo y cobre (Adriano, 2001). Por lo tanto, la mayor parte del cadmio destinado a la industria es un subproducto del proceso de obtención de zinc. El cadmio es más volátil que el zinc y se separa por destilación fraccionada.

Por su gran resistencia a la corrosión, el cadmio se utiliza para el metalizado de otros metales por galvanoplastia electrolítica.

Toxicidad

Todos los procesos en los que se desprenden humos y polvos de cadmio producen un elevado riesgo de toxicidad, especialmente la fusión y el refinado de los minerales que lo contienen, y el molido y envasado de pigmentos con cadmio (Mapfre, 1996). Una fuente adicional de ingreso por vía respiratoria es el fumar cigarrillos debido al alto contenido de cadmio de la hoja de la planta de tabaco, que lo absorbe desde el suelo rápidamente. Otro riesgo de intoxicación se debe a las cantidades de cadmio presentes en el agua que se bebe y en el aire, aunque se consideran despreciables.

Para los seres humanos, la fuente principal de cadmio proviene de la ingesta de pescados, crustáceos, productos lácteos, cereales y carnes (hígado y riñones) contaminados. En particular, los mariscos poseen los mayores niveles de cadmio, 100 ppm o más (Adriano, 2001).

Una vez absorbido, el cadmio se distribuye por el organismo a través de la sangre y penetra en las células por la misma vía de transporte que los iones esenciales, como el manganeso y el zinc. Su efecto tóxico se relaciona con la generación de radicales libres y su interacción con los grupos SH a los que se enlaza, perturbando el metabolismo de los aminoácidos y la acción de numerosas enzimas (Laws, 1993). También posee una acción competitiva con el zinc, al que reemplaza en ciertas reacciones enzimáticas.

La tolerancia a este metal se debe a que el cadmio es capaz de estimular la síntesis de una proteína de bajo peso molecular, denominada metalotioneína, que tiene como función regular el metabolismo del zinc. Esta proteína es capaz de capturar el cadmio y otros metales como Hg, Zn, Cu. Con esto se puede atrapar a casi todo el Cd^{2+} ingerido, convirtiéndolo en una sustancia

inerte que se va acumulando, principalmente en el hígado y en el riñón (Cervantes, 1999).

La eliminación del cadmio tiene lugar por la orina pero ésta es muy lenta y escasa (apenas 30 microgramos por día) (Eisler, 2000). El cadmio puede permanecer en el organismo por mucho tiempo ya que su tiempo de residencia es de 10 a 30 años, después la concentración del elemento en el cuerpo se reduce a la mitad de su valor inicial por procesos metabólicos y de excreción.

Efectos en plantas y animales acuáticos

Aunque el cadmio no es un elemento esencial para las plantas, éstas lo absorben por la raíz y las hojas. En general, todas las especies solubles de cadmio están disponibles para las plantas y su captación se relaciona con el pH del suelo, factor que determina su solubilidad (Cervantes, 1999). En ambientes ácidos es más soluble, lo que provoca que las plantas absorban mayor cantidad de este metal al disminuir el pH del suelo.

El cadmio interactúa con varios elementos modificando su captación y sus efectos bioquímicos. El Zn y el Cu disminuyen el proceso de absorción del Cd en la raíz y las hojas; el Mn y el Ni compiten con éste durante la captación y el Ca lo reemplaza. Por otro lado, la presencia de Cd causa una deficiencia de Fe en las plantas.

Los efectos del Cd en las plantas son: retardo en el crecimiento, daño a la raíz, clorosis en las hojas, interferencia con el metabolismo de algunos micronutrientes, inhibición de la síntesis de la clorofila y de la fijación de CO₂, alteración en la fotosíntesis y la transpiración, así como modificaciones en la permeabilidad de las membranas celulares y destrucción de organelos y células (Adriano, 2001).

En el caso de los animales acuáticos, la acumulación de cadmio depende de la ruta de exposición y de la especie animal. Por ejemplo, los moluscos y los

crustáceos realizan la absorción de cadmio por la superficie corporal; las langostas y las ostras lo obtienen principalmente del alimento ingerido. En estos seres marinos la concentración de cadmio es mucho más elevada que en el agua de mar. En general el cadmio afecta el proceso de reproducción de los peces e incluso, puede provocar la muerte de muchos animales (Restrepo, 1995)

Fuentes de cadmio

El cadmio es un elemento metálico que se encuentra naturalmente en el suelo y ocasionalmente en las plantas y en el agua. Este metal tiene una estrecha relación con el zinc por lo que se presenta en minerales de Pb-Zn y Pb-Cu-Zn principalmente. Las concentraciones son de 0.3 partes de Cd en 100 partes de Zn en los minerales de Cu-Zn y 0.4 partes de Cd en 100 partes de Zn en minerales de Pb-Zn.

La concentración promedio de Cd en la corteza terrestre está entre 0.15 y 0.20 ppm. Esta concentración varía dependiendo del tipo de suelo del que se trate. Si el suelo está formado principalmente por rocas ígneas la concentración es entre 0.10 y 0.30 ppm. Si está formado por rocas metamórficas, es entre 0.10 y 1.0 ppm y si está formado por rocas sedimentarias está en el intervalo de 0.30 a 1.1 ppm (Adriano, 2001).

Aunque la concentración de cadmio en suelos no contaminados es menor a 1 ppm, el nivel en suelos puede elevarse debido a actividades humanas o al alto contenido de Cd que tienen cierto tipo de rocas presentes en el suelo (Clemens, 2006).

La mayor parte del Cd a nivel industrial, se obtiene como subproducto de la fundición del Zn, ya que generalmente estos metales se encuentran juntos en la naturaleza. A menudo, existe contaminación ambiental por Cd en áreas vecinas de hornos de fundición de Zn, Pb y Cu.

Usos del cadmio

Entre los principales usos del cadmio se encuentran:

✓ *Baterías de Ni – Cd.*

El Cd se usa como ánodo en este tipo de baterías. Estas son recargables, operan dentro de un amplio intervalo de temperaturas, poseen una alta capacidad energética y tiene largos ciclos de vida. Tienen varias aplicaciones en la industria de la aviación y del transporte, además de sus usos domésticos en aparatos eléctricos como calculadoras, radios, computadoras portátiles y lámparas, entre otros (Laws, 1993).

✓ *Recubrimientos de cadmio.*

La mayoría de los recubrimientos de Cd se hacen por electrodeposición, otros pocos por medio de deposición al vacío. El recubrimiento se lleva a cabo depositando una capa delgada de cadmio sobre objetos metálicos hechos de hierro, acero o cobre con el objeto de prevenir su corrosión. La capa de cadmio presenta una buena resistencia a la corrosión en ambientes cálidos, o en presencia de agua salada y de sustancias alcalinas (Laws, 1993).

✓ *Pigmentos.*

Ciertos compuestos de cadmio se usan como colorantes en una gran variedad de productos incluyendo plásticos, telas, vidrio, cerámica y pinturas. Los colorantes se hacen mezclando sulfuros de cadmio y de zinc, y su tonalidad va del rojo al amarillo. Estos pigmentos proporcionan un color intenso y resistente a la degradación (Laws, 1993).

✓ *Estabilizadores de plásticos.*

La mezcla de Cd con bario combinada con aniones de ácidos orgánicos se utiliza como estabilizador en plásticos para retardar su degradación por exposición a altas temperaturas y a la luz. A causa de la toxicidad

del cadmio, no se permite el uso de este tipo de estabilizadores en plásticos para empacar alimentos (Laws, 1993).

✓ *Aleaciones.*

Metales como bismuto, plomo y estaño se han combinado con el cadmio para producir aleaciones con un bajo punto de fusión, que se utilizan en dispositivos de detección de incendios y como tapones de seguridad en tanques de gas comprimido. Este tipo de aleación contiene menos del 20% de Cd. Las aleaciones de Cd (5 – 20% de Cd) combinadas con plata, cobre y zinc se utilizan principalmente para soldar metales (Adriano, 2001).

✓ *Usos menores.*

Entre estos se encuentra la síntesis de ciertos pesticidas y fertilizantes fosfatados, utilizados principalmente en la agricultura, que provocan un aumento del nivel de cadmio en el suelo. También se considera su uso en celdas solares, fotoceldas y pantallas de Rayos X (Adriano, 2001).

La producción mundial de cadmio se destina a la fabricación de todos los productos mencionados anteriormente. La distribución de aplicaciones se muestra en la Figura 1.1, donde se observa que la mayor cantidad de cadmio se utiliza en baterías de Ni – Cd (Eisler, 2000).



Figura 1.1 Distribución del consumo de cadmio

Casos de contaminación por cadmio

Los episodios graves de contaminación por cadmio han sido consecuencia del mal manejo de los desechos producidos por la extracción de minerales no ferrosos y por la fundición. Los problemas ambientales más graves ocurrieron en la región de Japón en el valle del río Jintsu, donde el arroz para el consumo local era regado con agua de irrigación extraída de un río contaminado con cadmio disuelto, procedente de las operaciones de extracción y fundición de zinc. Cientos de personas en esta área, en particular los ancianos y las mujeres que habían tenido varios hijos y que habían tenido dietas pobres, contrajeron una enfermedad degenerativa de los huesos, llamada "itai – itai" (auch – auch), denominada así a causa de los fuertes dolores originados en las articulaciones. En esta enfermedad, algunos iones Ca^{2+} de los huesos eran aparentemente reemplazados por iones Cd^{2+} . La ingestión de cadmio por persona, se estimó en unos 0.6 mg por día (Laws, 1993).

Otro caso de contaminación se registró en Shipham, una población cercana a una mina de zinc en Inglaterra. Los habitantes de este poblado mostraban signos de intoxicación por cadmio, presentando en el hígado niveles cinco veces superiores a los normales. Las verduras cultivadas en el área contaminada contenían más de 7 mg de cadmio por kilogramo de peso seco, concentración superior al contenido de cadmio encontrado en la intoxicación de Japón, en la que el arroz contenía 0.37 mg de cadmio por kilogramo de peso seco (Eisler, 2000).

También se ha citado un caso de intoxicación oral aguda en una escuela sueca en la que los niños consumieron fruta procedente de una máquina expendedora en la que el depósito estaba chapado con cadmio (Adriano, 2001).

Recientemente, España sufrió el mayor incidente de contaminación registrado en el país. Una presa de la mina de Aznalcollar que contenía los residuos mineros, a causa de una fractura derramó en el río Agrio aproximadamente 4

millones de metros cúbicos de aguas ácidas y 2 millones de metros cúbicos de lodo con altas concentraciones de metales. Los lodos tóxicos formaron una capa a lo largo de 40 km de largo y siguieron su curso por el río Guadamar. A causa de esto, la mayoría de la fauna acuática murió y otras especies animales resultaron afectadas gravemente. La concentración de cadmio presente sólo era de 0.0025 % en peso de lodo, pero considerando la magnitud del derrame, esta cantidad equivale a 50 toneladas de metal. Su impacto ambiental a largo plazo aún está por determinarse (Grimalt, J. et al. 1999).

Otros casos de contaminación por cadmio han llevado a realizar estudios en Colorado, E.U.A, cerca de la desembocadura del río Animas, donde se encontró una especie de ave (*L. leucurus*) que presentaba fragilidad ósea y severos daños renales. Se sabe que este río drena las aguas de minas situadas al suroeste del estado, por lo que contiene una alta concentración de metales, ocasionando que no sólo estas aves sino varias especies animales estén expuestas a metales como el cadmio (Larison, L. et al. 2000).

En Bolivia se presenta una situación similar, en el río Pilcomayo se liberan aguas de residuos mineros provenientes de los distritos de Potosí y Oruro. En los cauces de este río se han encontrado peces muertos con claros signos de intoxicación por metales y lo más alarmante es que las comunidades indígenas que habitan la zona, consumen este tipo de alimento. Este problema se agrava aún más por el hecho de que el caudal del río Pilcomayo atraviesa Paraguay y Argentina. (García – Guinea, J., Huascar, M., 1997).

Contaminación en México

En la actualidad, existen varios casos de contaminación por metales pesados en México, en particular con cadmio. En Torreón, Coahuila se presenta envenenamiento por metales pesados entre la población infantil. Esto es provocado por el plomo, el cadmio y el arsénico, y se debe al funcionamiento de la cuarta fundidora más importante del mundo, situada en el centro de la

ciudad. La contaminación por metales en Torreón está bien diagnosticada por un equipo de investigadores de la Escuela de Medicina de Dartmouth, Estados Unidos que tomó muestras de polvo en diversos puntos de la ciudad de Torreón. Estas muestras fueron analizadas en cuanto a su contenido de plomo, cadmio y arsénico. Los resultados se destacan por sus altos índices de contaminación y en cuanto a la concentración de cadmio (entre 1.5 y 11 ppm), se concluye que tiene los niveles más elevados de los reportados en la literatura. Este problema había sido estudiado y denunciado desde hace veinte años por diversas instituciones y grupos ambientalistas; sin embargo, las autoridades y la empresa responsable hicieron poco por reducir sus emisiones o por remediar los daños (Valdés, F., Cabrera, V., 1999). Así las cosas, el problema continúa.

Otro ejemplo de contaminación, éste debido a las actividades mineras, se presenta en el río San Pedro, que tiene su origen en las inmediaciones de la ciudad de Cananea, Sonora. Este río se considera la principal fuente de abastecimiento de agua para las actividades agrícolas y ganaderas del estado de Sonora, México y del estado de Arizona, Estados Unidos, así como para los asentamientos humanos que se localizan en su curso. Durante varios años, el río San Pedro ha sido contaminado por desechos ácidos provenientes de la explotación de cobre y por descargas de aguas residuales de origen industrial y doméstico provenientes de la ciudad de Cananea, Sonora. En estudios previos se reporta que los niveles de metales pesados (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) presentan valores elevados comparados con los valores máximos permisibles para agua de consumo humano. Con respecto al cadmio, en esta zona el nivel de concentración se encuentra entre 0.01 y 0.38 ppm (Gómez – Álvarez, A. et al. 2004).

Un caso relacionado con la contaminación de zonas agrícolas es el de la región atlixquense en el estado de Puebla. La principal fuente de contaminación son las aguas residuales provenientes del drenaje municipal, que se utilizan para el riego de cultivos debido a la escasa disponibilidad de agua en esta zona.

Se analizaron muestras de agua de esa región y se concluyó que todos los sitios estudiados presentan contaminación, principalmente por Cd, Cr y Pb. En promedio, la concentración de cadmio en el agua fue de 0.006 ppm (Silva, S. et al. 2002).

Es importante destacar que las aguas residuales provenientes de actividades tanto industriales como domésticas, pueden provocar la contaminación de los mares, ya que la mayoría de los ríos en los que se descargan estas aguas desembocan en el mar. De ahí la importancia que para este estudio tiene el mencionarlas.

Normatividad mexicana

México cuenta con una serie de normas referentes al área ambiental, que clasifican los tipos de contaminantes y establecen los límites máximos permisibles que pueden generar en las descargas industriales y domésticas al ambiente. Para el cadmio en particular, se aplican ciertas normas que establecen los límites permisibles en el agua y en el aire, además de su clasificación como residuo peligroso.

La normatividad referente es la siguiente:

- NOM – 001 – SEMARNAT – 1996.
Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos. En la Tabla 1.2 se muestran los valores de los límites máximos permisibles referentes al cadmio.

Tabla 1.2. Límites Máximos permisibles para Metales Pesados.

PARÁMETROS (*) (miligramos por litro)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO		HUMEDALES NATURALES	
	Uso en riego agrícola		Uso Público urbano		Protección de vida acuática		Uso en riego agrícola		Uso Público urbano		Explotación pesquera, navegación y otros usos		Recreación		Estuarios		Uso en riego agrícola			
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.		
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2

(*) Medidos de manera total

P.D. = Promedio diario; P.M. = Promedio Mensual

En la tabla anterior se observa que el promedio mensual es menor que el promedio diario lo cual indica que a lo largo de un mes no se puede sobrepasar el límite indicado, aunque algunos días se realicen mayores descargas de aguas residuales con cadmio.

➤ NOM – 002 – SEMARNAT – 1996.

Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal con el fin de prevenir y controlar la contaminación de las aguas y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de los sistemas. A continuación se indican los límites permisibles de cadmio en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Límites máximos permisibles de las descargas de aguas residuales

Parámetros (mg/L)	Promedio Mensual	Promedio Diario
Cadmio total	0.5	0.75

A pesar de contar con esta normatividad, muchas veces no es suficiente para regular la emisión de contaminantes debido a que no se respetan ni se cumplen las normas, ya sea por problemas económicos o muchas veces por problemas de educación.

La mejor manera de frenar los problemas ambientales de nuestro país es estudiarlos, porque de esta manera se pueden empezar a detectar las causas que los producen. Para realizar un diagnóstico sobre la existencia de contaminación pueden ser de gran utilidad los biomonitores como la *Thalassia testudinum*, que es una especie de pasto marino sensible a la concentración de metales pesados, objeto de estudio en este trabajo de tesis.

PASTOS MARINOS

Los pastos marinos se localizan en todos los mares templados de los trópicos y prácticamente en todos los lugares donde hay un arrecife de coral. Son plantas compuestas por rizomas que pueden ser horizontales o verticales, un sistema de raíces y hojas que se unen al rizoma y algunas especies tienen flores y frutos (Hemminga, 2000).

Su crecimiento está determinado por factores como la luz, el carbono inorgánico y los elementos que sirven de nutrientes (N, P, S, K, Ca y Mg). Cuando alguna de estas fuentes se restringe se afecta directamente el crecimiento del pasto marino; por ejemplo, cuando hay partículas suspendidas en el agua, la luz solar penetra con dificultad y sin luz el pasto no puede fabricar sus tejidos y detienen su crecimiento.

Entre los metales esenciales considerados como nutrientes se encuentran el N, P, S, K, Ca y Mg; además de Fe, Mn, Zn y Cu pero sólo en pequeñas cantidades. Las raíces y hojas atrapan, filtran y reciclan los nutrientes, como el

fósforo y el nitrógeno, y los transforman en sustancias que otros organismos pueden aprovechar (Adriano, 2001).

Una de las funciones principales de los pastos marinos es reducir los daños de las zonas costeras ya que frenan la acción de las olas y el movimiento del agua que puede ocasionar erosión, además de que son de vital importancia en la producción de O₂.

El pasto marino toma mucho tiempo en recuperarse de cualquier daño severo porque no crece muy rápido, tan sólo unos 25 centímetros por año y no tolera una exposición prolongada a un exceso de contaminación o prácticas de pesca destructivas. Los residuos urbanos, industriales y agrícolas tienen efectos dañinos en los pastos y las comunidades que éstos sustentan (Hemminga, 2000).

Existen varias especies de pastos marinos y entre las que se encuentra la especie llamada *Thalassia testudinum*.

Thalassia testudinum

Es una de las especies de pasto marino más importante a lo largo de las costas del Caribe y el Golfo de México, conocida como hierba de tortuga. Su distribución y desarrollo están limitados por factores como la salinidad, la profundidad, la turbidez y el movimiento de las olas (Lavoisier, 2006).

Anatómicamente consta de rizomas y tallos horizontales enterrados en el sedimento y hojas que se desarrollan a partir del rizoma, que son planas, flexibles y en forma de listón (Figura 1.2). Su tejido consta de espacios con aire que ayudan a la flotación de las hojas y permiten el intercambio gaseoso en toda la planta. Debido a su forma de crecimiento, la parte más vieja del tejido se encuentra en las puntas (Noriega, 2001).

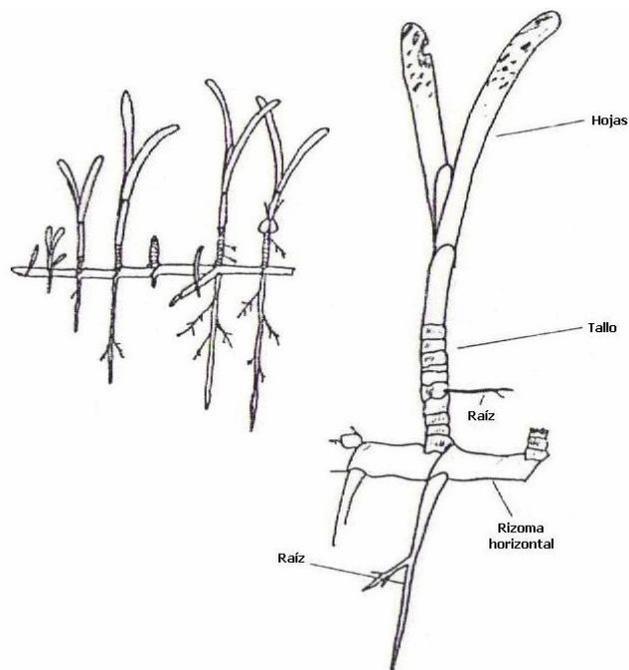


Figura 1.2. Esquema de la *Thalassia testudinum*

Entre las principales funciones que ejerce en su medio ambiente se encuentran las siguientes: sirve para el reciclaje de nutrientes y contribuye al contenido orgánico de los sedimentos por el crecimiento constante de sus rizomas y la descomposición de estos en el sustrato; también sirve como zona de refugio para diversas especies durante su época de reproducción y como fuente de alimento para las mismas (Hemminga, 2000).

La *Thalassia testudinum* es una especie que debido a su sensibilidad al aumento de metales pesados, se utiliza como biomonitor para indicar variaciones ambientales. Al tener una dispersión vegetativa amplia, una vida relativamente larga y una tasa de cambio de hojas lento (aproximadamente de tres meses), se puede obtener una evaluación integral de las condiciones de su crecimiento a través del tiempo. Se considera que un buen biomonitor es la especie que por su presencia y/o abundancia es representativa del ecosistema donde se encuentra (Rosas, 2006). Por lo tanto, la *Thalassia testudinum* cumple con las condiciones para ser un buen biomonitor, además de que es de fácil colecta y no está en peligro de extinción.

Como se había mencionado anteriormente, los pastos marinos captan ciertos metales pesados y la *Thalassia testudinum* no es la excepción.

Metales Pesados en *Thalassia testudinum*

Algunos metales pesados como el Fe, Zn y Cu son esenciales para el crecimiento y desarrollo de los pastos marinos sólo en pequeñas cantidades. Se ha propuesto que estos metales se absorben por medio de un transporte activo. Cuando la concentración está en exceso existe una reducción de los procesos vitales como la fotosíntesis, la transpiración o la absorción de agua, además de contribuir a la deficiencia de otros nutrientes. (Hemminga, 2000).

En relación con la *Thalassia testudinum*, son escasos los estudios realizados que determinan los efectos de los diferentes metales pesados y las concentraciones a las que se producen estos efectos. A pesar de ello, algunos reportes proporcionan información de gran ayuda acerca de la *Thalassia testudinum*. Por ejemplo, se menciona que esta especie de pasto marino presenta una elevada captación de Cu, Cr, Pb y Zn; al mismo tiempo se reporta que existe mayor concentración en las hojas que en las raíces. En este caso, la principal fuente de metales pesados mencionados es la descarga de aguas residuales provenientes de actividades industriales y domésticas (Noriega, 2001).

Actualmente se ha generado un gran interés por estudiar el grado de contaminación por metales pesados, especialmente en el Golfo y en el Caribe mexicano, utilizando como bioindicador la *Thalassia testudinum*. Esta región en particular conjunta la influencia de actividades petroleras, turísticas y domésticas, además de que presenta una gran cantidad de zonas consideradas Áreas Naturales Protegidas de gran interés biológico. Por estas razones se seleccionaron los sitios de estudio en esta tesis.

ZONA DE ESTUDIO: PENÍNSULA DE YUCATÁN

La Península de Yucatán se localiza al sureste de la República Mexicana con coordenadas geográficas $17^{\circ} 49'$ y $21^{\circ} 36'$ N y $86^{\circ} 45'$ y $91^{\circ} 20'$ W. Tiene una extensión territorial de $141,523 \text{ km}^2$ (Schmitter –Soto, J. et al. 2002).



Figura 1.3. Península de Yucatán, zona de estudio.

La zona costera, con una extensión de 1,766 kilómetros, comprende los litorales del Golfo de México y el Mar Caribe, la cual se caracteriza por sus costas bajas y arenosas, además de presentar formaciones de origen coralino (Restrepo, 1995). Debido a la naturaleza cárstica de su suelo, la península presenta fallas, hundimientos y fracturas lo que origina que la lluvia forme vías subterráneas. Cuenta con lagunas y las corrientes superficiales (ríos) son inexistentes o de corta duración (Perry, E. et al 2002).

La Península de Yucatán está constituida por los estados de Campeche, Yucatán y Quintana Roo de los que a continuación se hará una breve descripción.

Campeche

El estado de Campeche está situado entre las coordenadas geográficas 20° 51' y 17° 49' N y 89° 09' y 92° 28' W. Limita al norte y noreste con Yucatán; al sur con Guatemala y Tabasco; al este con Quintana Roo y Belice y al oeste con el Golfo de México (INEGI, 2000). Comparte con los estados vecinos del Golfo una considerable riqueza biótica, sobresaliendo las comunidades de aves y la vegetación acuática. Cuenta con importantes áreas agrícolas y ganaderas, pero su industria se dirige principalmente hacia las actividades petroleras, siendo esta la principal amenaza de contaminación para la entidad (Restrepo, 1995).

Yucatán

El estado de Yucatán se ubica entre las coordenadas geográficas 21° 36' y 19° 32' N y 87° 32' y 90° 25' W. Colinda al norte y al oeste con el Golfo de México; al este y al sur con Quintana Roo; y al oeste y al sur con Campeche (INEGI, 2000). Con sus particulares suelos calcáreos, mares transparentes y escasos escurrimientos superficiales, conforma una región biótica especial. Los humedales costeros son de vital importancia para aves acuáticas lo que ha propiciado el interés por decretar estas zonas como reservas naturales. Estos sistemas son los más fácilmente alterables y de recuperación muy difícil. Las comunidades que viven cerca de las costas se dedican a la pesca, la agricultura y a una escasa actividad industrial. Por lo tanto, los delicados sistemas litorales se ven amenazados principalmente por buques que transportan petróleo a otros países (Restrepo, 1995).

Quintana Roo

El estado de Quintana Roo se encuentra entre las coordenadas geográficas 21° 37' y 17° 53' N y 86° 42' y 89° 20' W. Está limitado al norte con Yucatán y con el Golfo de México; al este con el Mar Caribe; al sur con la Bahía de Chetumal y Belice; y al oeste con Campeche y Yucatán. Frente a sus costas, posee ecosistemas acuáticos de elevada diversidad biótica, como los arrecifes de coral. Sobresale por sus islas y humedales donde la presencia de poblaciones

acuáticas es de gran importancia. Las amenazas más serias de alteración ambiental provienen del turismo. Las actividades subacuáticas y el anclaje de botes han propiciado daños a los arrecifes, llegando a romper formaciones coralinas. Los desechos que se generan lo mismo en hoteles que en áreas habitacionales de centros de paseos, también contribuyen al problema de contaminación al ambiente (Restrepo, 1995).

ANTECEDENTES

En los últimos años se han realizado diversos estudios acerca de la concentración de metales pesados en las costas del Golfo de México y mar Caribe, utilizando como biomonitor la especie de pasto marino *Thalassia testudinum*. La finalidad de estas investigaciones ha sido determinar el grado de contaminación por metales pesados y establecer las posibles fuentes.

A continuación se describirán brevemente algunos de los estudios que se han hecho y las conclusiones a las que han llegado.

Uno de los primeros estudios es el trabajo realizado por Noriega (2001) en el cual se evalúa la concentración de metales pesados en seis sitios del Sistema Arrecifal Veracruzano. Se concluyó que existía un alto grado de contaminación debido a las actividades industriales que se desarrollan en el estado. Entre las mayores concentraciones reportadas están las de plomo y zinc.

En el Instituto de Investigaciones en Materiales se ha desarrollado un proyecto de investigación sobre determinación de metales pesados en diferentes puntos de las costas de la Península de Yucatán y durante los últimos tres años se han hecho trabajos sobre esta línea de investigación.

Entre estos trabajos se encuentra el realizado por Ruiz (2005) sobre la acumulación de cromo y hierro en *Thalassia testudinum*, en dos zonas de Quintana Roo y una zona de Veracruz. Se encontró que la concentración de Fe aumenta en los períodos de crecimiento del pasto mientras que la concentración de Cr disminuía en los mismos períodos. Además se detectó mayor concentración de estos metales en el Golfo de México (Veracruz) que en el mar Caribe.

En ese mismo año, Valdespino (2005) estudió la concentración de metales pesados en dos sitios del estado de Quintana Roo en el mes de junio del año 2004. Informa mayores concentraciones en uno de los sitios (Laguna Yalahau) debido a la influencia de la comunidad que vive en la Isla de Holbox. El promedio de las concentraciones de cadmio en *Thalassia testudinum* reportadas en este trabajo, se pueden observar en la Tabla 2.1, junto con otros resultados informados por Noriega, Rosas y Martínez los que se mencionaran más adelante.

Tabla 2.1 Concentración de cadmio en *Thalassia testudinum*
(mg por Kg, ppm)

REFERENCIA	LUGAR	RAÍCES	HOJAS
Noriega, E. (2001)	Sistema Arrecifal Veracruzano	n. d.	1.12
Valdespino, J (2005)	Laguna Yalahau	0.37	0.28
Rosas, D (2006)	Laguna Yalahau	1.48	0.49
Martínez, A (2007)	Laguna Yalahau	1.49	0.59

n. d. no determinado

Lavoisier (2006) presentó un estudio sobre el comportamiento de los niveles de metales pesados en la Laguna Yalahau y su relación con la etapa de crecimiento de *T. testudinum*. Se enfocó a metales como plomo, cromo, zinc, níquel, manganeso y cobre; y encontró que la concentración de los metales esenciales aumentaba mientras que la concentración de los metales no esenciales disminuía en la época de crecimiento del pasto marino, debido a un efecto de dilución. Este efecto indica que cuando es mayor el crecimiento, en este caso de los pastos marinos, más grande es la cantidad de metales esenciales que se necesitan.

También se menciona el trabajo realizado por Rosas (2006), el cual determinó la concentración de cadmio en *T. testudinum* en la Laguna Yalahau, en dos épocas del año. Sus resultados confirmaron que la mayor concentración de cadmio se observa al final de la época de lluvias y los valores se muestran en la Tabla 2.1. Sólo se registran los datos de una época del año (enero 2005), ya que estos se compararon con los resultados obtenidos anteriormente por Valdespino. Los datos de concentración de cadmio en la *Thalassia testudinum* representa la acumulación de este metal durante los tres meses previos a la recolección y se determinó que la posible fuente de contaminación es el basurero de Holbox. También se indica que el cadmio no es un metal esencial por lo que se absorbe de forma pasiva del agua de mar al tejido de las hojas.

Por último, se hace referencia al trabajo realizado por Martínez (2007) en el que se engloban los resultados obtenidos de años anteriores en la laguna de Yalahau en la zona de Holbox. Se encontró que los dos sitios que tienen los mayores niveles de cadmio se ven afectados por ríos subterráneos y por el basurero. El sitio influenciado por el basurero de Holbox tiene una concentración de cadmio en hojas de 3.65 ppm y en raíces de 0.43 ppm. En cambio el sitio afectado por ríos subterráneos presenta una concentración de 3.4 ppm en hojas y 1 ppm en raíces. Estos resultados parecen demostrar la posible influencia de la ciudad de Cancún a través de ríos subterráneos que llegan a la laguna de Yalahau.

Con base en estos primeros diagnósticos, se decidió continuar con el análisis de la presencia de cadmio* en distintas zonas de la Península de Yucatán, cómo se explicará más adelante en este trabajo.

* Este estudio se centra en la determinación de concentración de cadmio ya que a partir de estudios realizados anteriormente (Valdespino, 2005, Rosas, 2006, Martínez, 2007) se comprueba la presencia de este metal en la zona de estudio.

La importancia del cadmio como uno de los metales más tóxicos para los seres vivos, fundamenta el porqué de este trabajo.

OBJETIVO GENERAL

Analizar los niveles de concentración de cadmio en diferentes zonas del norte de la península de Yucatán, utilizando como biomonitor la especie de pasto marino *Thalassia testudinum*. A partir de este análisis se proporcionará un diagnóstico sobre el grado de contaminación y sus posibles causas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Analizar la concentración de cadmio en las zonas de estudio para determinar el grado de contaminación presente.
- Hallar la relación que existe entre la contaminación por cadmio a nivel local y la contaminación a nivel regional.
- Hacer un análisis comparativo entre los resultados obtenidos y los datos informados en estudios previos.
- Estudiar las posibles causas de contaminación por cadmio, como la actividad industrial y turística, la influencia de comunidades costeras o la presencia de algún río subterráneo que arrastre contaminantes a partir del lugar donde se producen.

HIPÓTESIS

- Los sitios que presentan mayor concentración de cadmio serán los cercanos a las ciudades y centros industriales petroleros, principalmente a causa de las descargas domésticas e industriales. Estos sitios están localizados en el Golfo de México.
- Las Áreas Naturales Protegidas tendrán menores niveles de cadmio, ya que las actividades humanas no presentan un daño grave debido a que se controla el uso de los recursos de la zona, con el objeto de no provocar daño ambiental.
- Se espera mayor concentración de cadmio en hojas que en raíces, como lo muestran estudios anteriores.
- Al comparar los resultados obtenidos con los que se encuentran registrados en la literatura, se espera encontrar niveles más altos de cadmio debido a la acumulación de este elemento a través del tiempo y a la falta de medidas que eviten el impacto ambiental de ciertas actividades humanas, como las actividades industriales y turísticas.

DESARROLLO

Sitios de muestreo

Se recolectaron muestras de *Thalassia testudinum* en 16 diferentes sitios ubicados en los estados de Campeche, Yucatán y Quintana Roo. Cada sitio fue georeferenciado con un equipo de posicionamiento satelital.

En Campeche hay 2 zonas de estudio (Figura 4.1) con un total de cuatro sitios; dos de ellos se encuentran en la Reserva de la Biosfera "Petenes" (Área Natural Protegida) y los otros dos cerca de la ciudad de Campeche, considerada zona petrolera (Tabla 4.1).



Figura 4.1. Localización de las zonas de estudio en Campeche.

Lugar	Sitio	Coordenada geográfica
Campeche	1	19° 51.631' N 90° 31.424' W
	2	19° 50.349' N 90° 32.985' W
Petenes	1	20° 39.421' N 90° 27.826' W
	2	20° 38.971' N 90° 27.824' W

Tabla 4.1. Coordenadas geográficas de los sitios de muestreo en Campeche.

También en Yucatán se deciden tres zonas de estudio (Figura 4.2), en las que se distribuyen seis sitios. Dos sitios se ubican en la Reserva de la Biosfera “Celestún”, una zona considerada Área Natural Protegida, cerca de los límites del estado de Campeche; dos cerca del Área Natural Protegida “Dzilam de Bravo” y los dos últimos en Chelem, cerca de Puerto Progreso (Tabla 4.2.).

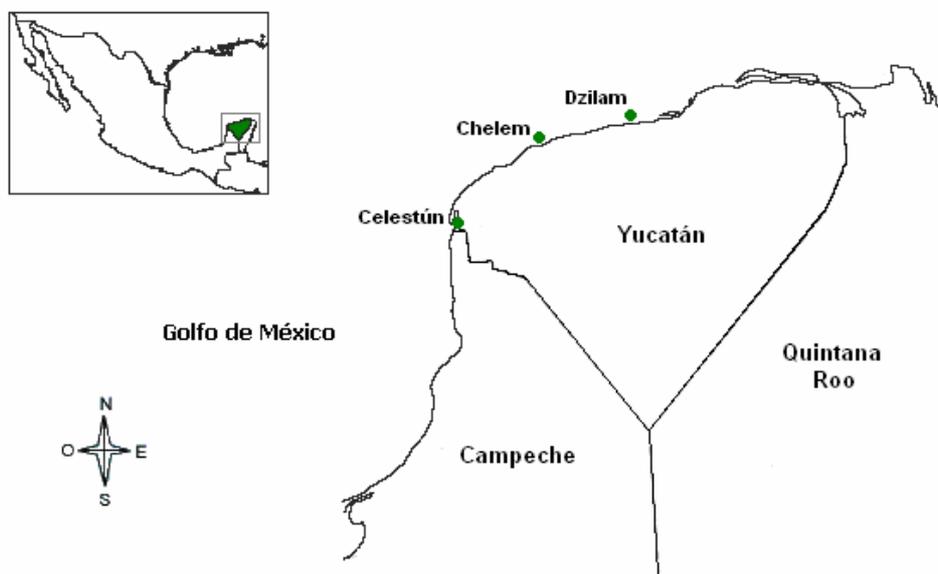


Figura 4.2. Localización de las zonas de estudio en Yucatán.

Lugar	Sitio	Coordenada geográfica
Celestún	San Joaquín	20° 46.737' N 90° 25.680' W
	Cambalam	20° 44.915' N 90° 26.504' W
Chelem	1	21° 16.078' N 89° 41.419' W
	2	21° 16.143' N 89° 41.315' W
Dzilam	1	21° 24.783' N 89° 07.354' W
	2	21° 39.412' N 87° 56.330' W

Tabla 4.2. Coordenadas geográficas de los sitios de muestreo en Yucatán.

Por su parte, Quintana Roo cuenta con tres zonas de estudio (Figura 4.3) en las que se encuentran cinco sitios de muestreo. Estos sitios se distribuyen de la siguiente manera: uno se localiza en el Área Natural Protegida llamada Parque Nacional "Isla Contoy", dos en la laguna Chacmochuc frente a Isla Mujeres y dos en la zona turística de Cancún (Tabla 4.3).

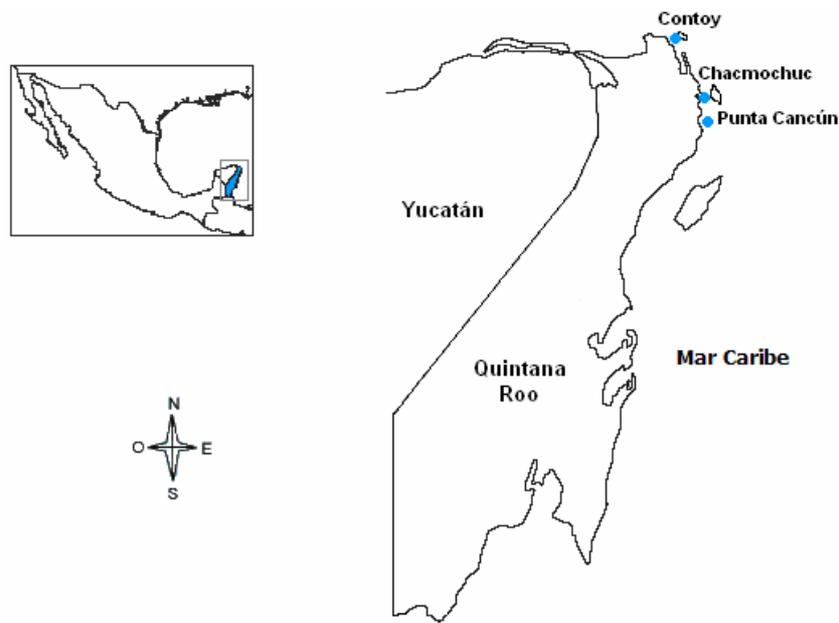


Figura 4.3. Localización de las zonas de estudio en Quintana Roo

Lugar	Sitio	Coordenada geográfica
Chacmochuc	2	21° 23.766' N 86° 49.340' W
	10	21° 14.934' N 86° 49.676' W
Contoy	11	21° 29.953' N 86° 48.110' W
Punta Cancún	2	21° 10.258' N 86° 43.756' W
	10	21° 08.327' N 86° 44.754' W

Tabla 4.3. Coordenadas geográficas de los sitios de muestreo en Quintana Roo.

Recolección de muestras

Se recolectaron muestras de pasto marino (*Thalassia testudinum*) (aproximadamente 50 gramos) en cada uno de los sitios, de manera manual procurando sacar el pasto desde el rizoma y sin utilizar ningún instrumento que pudiera contaminar la muestra.

En la mayoría de los sitios la profundidad a la que se encontraban los pastos no sobrepasaba los 0.5 metros, por lo que se tuvo gran accesibilidad. En pocos sitios la profundidad era de 2 a 3 metros y fue necesario bucear para obtener la muestra. En cada sitio se tomaron hojas y raíces de diferentes plantas, en un perímetro de 4 metros. Esto asegura la independencia y aleatoriedad de las muestras, con lo que se considera que son muestras representativas de cada sitio.

Los pastos extraídos fueron separados en hojas y rizomas con raíces; después se lavaron con agua de mar del sitio con el propósito de retirar todas las impurezas y restos de sedimento evitando que pudieran influir en el análisis posterior. Con respecto a las hojas, se recolectaron solo hojas nuevas y se les retiraron las epifitas calcáreas (pequeños organismos que se adhieren a la hoja) raspándolas con las uñas y lavándolas con agua de mar.

Por último, las muestras se almacenaron en bolsas de plástico debidamente selladas y rotuladas.

Análisis de las muestras

Después de recolectar las muestras, estas se pusieron a secar al sol. Una vez trasladadas al laboratorio de la Ciudad de México, se pusieron en bolsas de papel estraza y se colocaron dentro de una estufa a 60° C durante 24 horas.

El proceso de digestión de las muestras y su análisis se llevó a cabo en el laboratorio de Espectroscopía de Absorción Atómica de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los reactivos como el ácido nítrico y el peróxido de hidrógeno, empleados en el análisis, fueron adquiridos en grado espectrofotométrico. Todo el material utilizado se limpió empleando el siguiente procedimiento:

- ✓ Lavado con agua corriente y solución jabonosa.
- ✓ Enjuagado con agua destilada.
- ✓ Sumergido en 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; se esparcieron sobre un cuadro de vidrio limpio y se dividieron en seis partes iguales asegurando desde el principio un análisis homogéneo, a partir de esto se pesaron aproximadamente 200 mg en vasos de precipitados de 50 mL. Para realizar el proceso de digestión se le agregó a cada muestra 2.5 mL de una solución acuosa de HNO_3 1:1. Posteriormente se taparon los vasos con vidrios de reloj y se colocaron sobre una parrilla de calentamiento hasta llegar a una temperatura de 70°C aproximadamente. Después se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se les agregó 1 mL de HNO_3 concentrado. Se volvieron a calentar a 65°C hasta que ya no hubo desprendimiento de gases color marrón y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Se les agregó 5 gotas de H_2O_2 al 20 %, procurando que la temperatura no rebasará los 50°C para evitar proyecciones de la mezcla de reacción. Una vez digeridas las muestras, se aforaron a 10 mL con agua destilada y posteriormente se filtraron y trasvasaron a recipientes de propileno de 12 mL. Los blancos y las muestras estándar se trataron de la misma manera.

La técnica analítica empleada para determinar la concentración de cadmio fue la Espectroscopía de Absorción Atómica (Apéndice I), utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica con lámpara de cadmio de cátodo hueco marca Varian SpectrAA 220. En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros instrumentales utilizados.

Longitud de onda (nm)	228.8
Apertura de Slit (nm)	0.5
Método	Curva de calibración
Método de atomización	Flama Aire - Acetileno

Tabla 4.4. Parámetros instrumentales para el análisis del cadmio.

Las curvas de calibración fueron realizadas utilizando un blanco y cinco disoluciones estándar. Para cada sesión de análisis se realizó una curva de calibración que se verificaba periódicamente analizando los estándares. Se midió el blanco para ajustar el equipo a cero y posteriormente las muestras. Cada muestra se analizó por triplicado.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Tabla 5.1, se muestran los resultados de concentración de cadmio en *Thalassia testudinum* utilizada como biomonitor en cada sitio de estudio, con sus respectivas desviaciones estándar. Estas muestras fueron tomadas entre los meses de Julio y Agosto del año 2006.

Estado	Zona	Sitio	Concentración de cadmio (ppm en peso seco)	
			Hojas	Raíces
Campeche	Campeche	1	1,60 ± 0,14	0,44 ± 0,11
		2	2,18 ± 0,22	0,90 ± 0,04
	Petenes	1	1,83 ± 0,09	1,17 ± 0,10
		2	1,79 ± 0,06	1,26 ± 0,15
Yucatán	Celestún	Cambalam	1,62 ± 0,05	0,80 ± 0,09
		San Joaquín	3,28 ± 0,08	0,85 ± 0,07
	Chelem	1	0,91 ± 0,06	1,03 ± 0,10
		2	0,58 ± 0,15	0,83 ± 0,21
	Dzilam	1	0,39 ± 0,16	0,60 ± 0,44
		2	1,60 ± 0,24	0,30 ± 0,07
Quintana Roo	Contoy	11	0,65 ± 0,08	0,94 ± 0,04
	Chacmochuc	2	0,93 ± 0,02	0,66 ± 0,11
		10	0,45 ± 0,07	0,23 ± 0,15
	Punta Cancún	2	0,94 ± 0,12	1,01 ± 0,21
		10	0,72 ± 0,16	0,86 ± 0,08

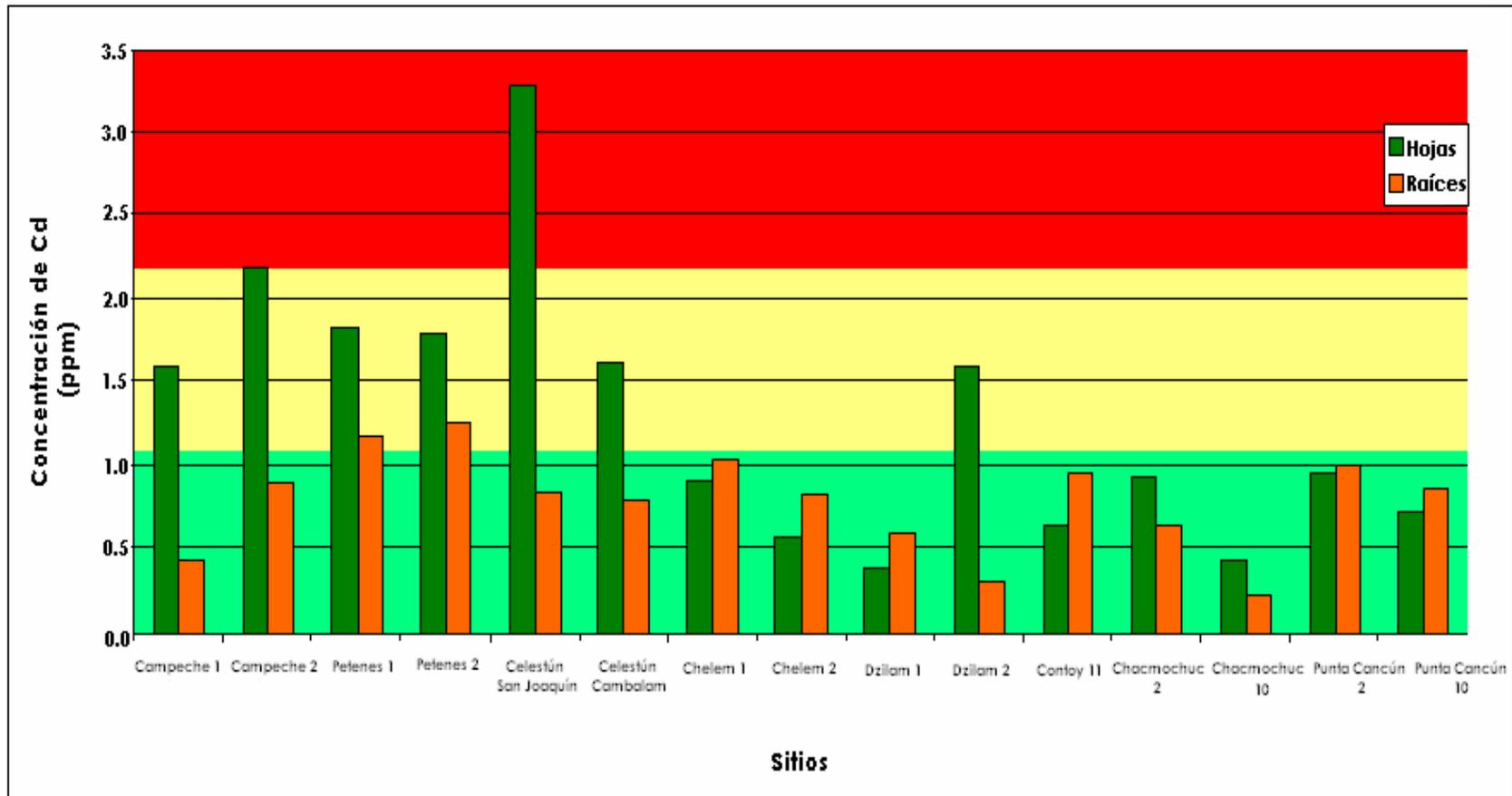
Tabla 5.1. Resultados de concentración de cadmio en *Thalassia testudinum*.

Para una mejor visualización de estos resultados y facilitar la comprensión de las relaciones observadas, se muestra la Gráfica 5.1. También se muestran el nivel mínimo, medio y máximo de concentración de cadmio indicados con los colores verde, amarillo y rojo respectivamente. Se observa que el sitio San Joaquín presenta la mayor cantidad de cadmio en hojas, seguido de los sitios Campeche 1 y Petenes 1, localizados en el Golfo de México. Con respecto a la concentración de cadmio en raíces, los sitios Petenes 1 y 2 tienen los más altos niveles de cadmio respectivamente, seguidos del sitio Chelem 1.

También se ve que en general existe una mayor concentración de cadmio en hojas que en raíces, a excepción de algunos sitios en donde ocurre lo contrario. Para mejorar el diagnóstico, a continuación se presenta un análisis del comportamiento de la concentración de cadmio a nivel regional, para después realizarlo a nivel local.

Para este análisis comparativo no se realizó un estudio estadístico debido a que se requiere mayor cantidad de datos de los que se obtuvieron y además se procuro que desde la recolección de los pastos, las muestras fueran representativas de cada zona, recolectando pastos de diferentes plantas como ya se había mencionado anteriormente.

Gráfica 5.1. Niveles de concentración de cadmio en los diferentes sitios de estudio.

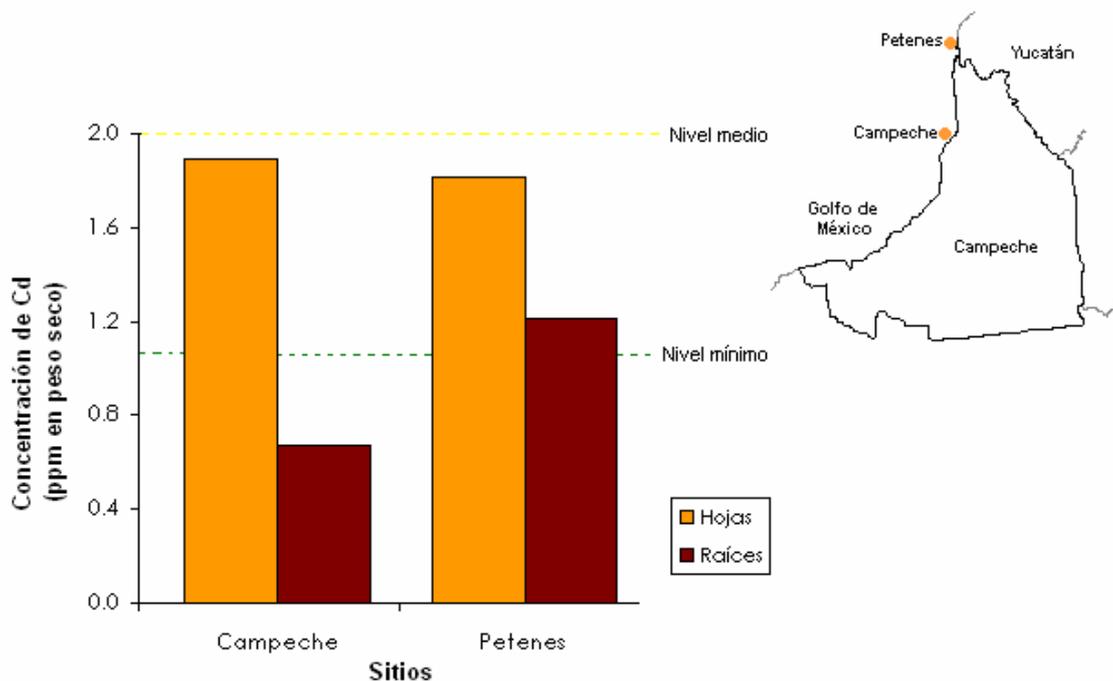


Comportamiento Regional

Con el objetivo de explicar el comportamiento de los niveles de concentración de cadmio, se realizará un análisis por regiones. Los sitios de estudio forman parte de tres regiones que son los estados de Campeche, Yucatán y Quintana Roo.

Campeche

La primera zona a estudiar comprende los sitios Campeche y Petenes. En la gráfica 5.2 se muestran los promedios de cada zona y se observa claramente que los niveles de concentración de cadmio en *T. testudinum* son mayores en las hojas que en las raíces, lo que indica que existe una mayor absorción de cadmio por los tejidos fotosintéticos (Rosas, 2006).



Gráfica 5.2. Concentración de cadmio en *Thalassia testudinum* de la región de Campeche.

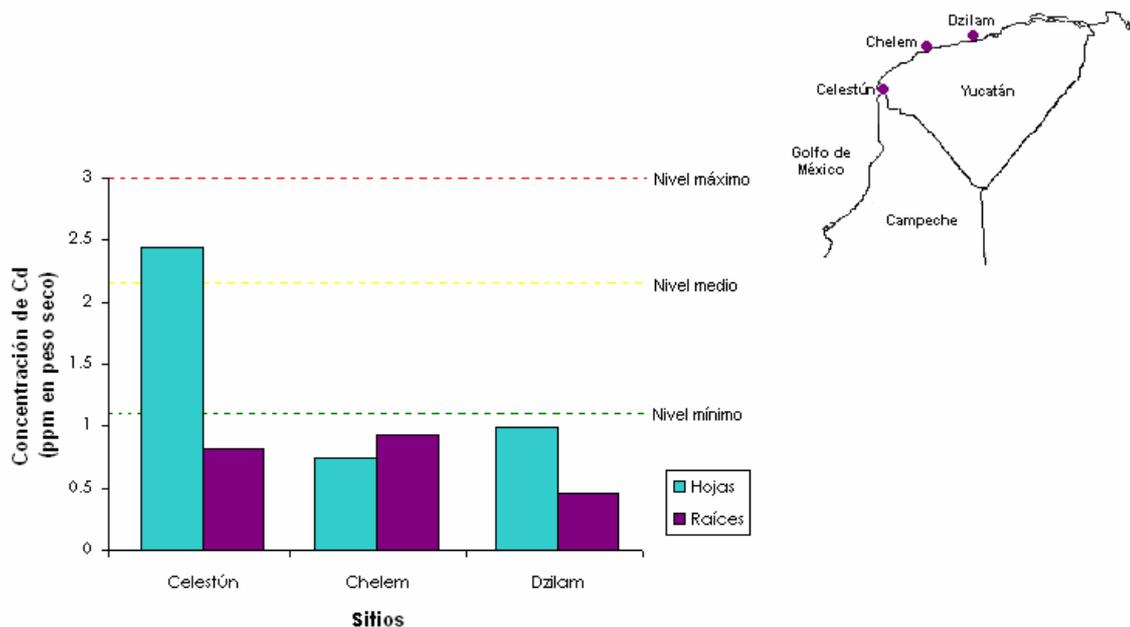
De acuerdo a las coordenadas geográficas (Tabla 4.1), el sitio Campeche está cerca de Ciudad del Carmen, lugar donde se asienta uno de los complejos petroleros más importantes del país, lo que nos señala una posible fuente de contaminación.

En el caso del sitio Petenes que se ubica dentro de la Reserva de la Biosfera del mismo nombre, también se ve afectado por la industria petrolera posiblemente por su cercanía a la zona. Los dos sitios de estudio localizados en Campeche presentan concentraciones parecidas de cadmio en hojas pero no en raíces. Petenes tiene mayor presencia de cadmio en las raíces de los pastos, lo cual puede deberse a diferentes características del suelo. Cuando el cadmio queda atrapado en los sedimentos sólo condiciones drásticas, como un pH ácido, lo liberan aumentando así su biodisponibilidad (Misra, 1992). Una vez libre, el cadmio se disuelve y de esta manera las raíces pueden absorberlo provocando una competencia entre este metal no esencial y metales esenciales como el Zn o el Mn, necesarios para el desarrollo de la *Thalassia testudinum* (Ruiz, O, 2005).

Yucatán

Esta zona comprende los sitios Celestún, Dzilam y Chelem. Los dos primeros lugares son Áreas Naturales Protegidas y el último lugar se caracteriza por localizarse cerca de un puerto. De estos sitios, Celestún muestra mayor concentración de Cd en hojas y Chelem en raíces como se indica en la gráfica 5.3 que muestra los promedios de cada zona.

Con respecto al comportamiento de los niveles de cadmio en hojas y raíces, se observa que en Celestún se registra mayor concentración de este metal en hojas; Celestún muestra el mismo patrón de comportamiento que Campeche y Petenes debido posiblemente a su cercanía. Por su parte, Chelem tiene mayor concentración en raíces lo que se puede deber a las características del medio como se explicó anteriormente.



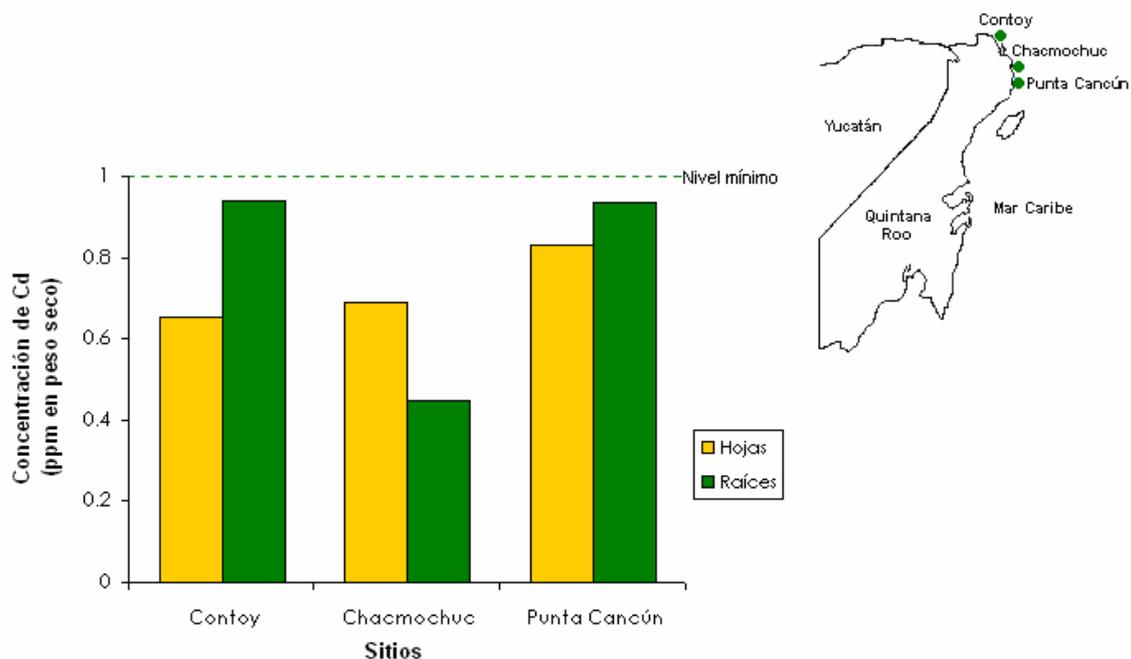
Gráfica 5.3. Concentración de cadmio en *Thalassia testudinum* de la región de Yucatán.

Los focos de contaminación en esta zona son principalmente las descargas domésticas de las comunidades costeras y en menor grado, la actividad turística.

Quintana Roo

En la zona de Quintana Roo se ubican los sitios Contoy, Chacmochuc y Punta Cancún. En la gráfica 5.4 se muestran los promedios de cada zona. Se observa que el sitio con mayor concentración de cadmio en hojas es Punta Cancún y en raíces es Contoy, aunque sus niveles son muy parecidos a los encontrados en las raíces de la zona de Punta Cancún.

Punta Cancún, como su nombre lo indica, se encuentra en la zona hotelera de Cancún y Contoy es una isla considerada como Área Natural Protegida que es visitada cada año por miles de turistas. Por lo tanto, es fácil suponer que la principal fuente de contaminación en estas áreas es la actividad turística, ya que se localizan en uno de los destinos turísticos más importantes del país, y de los más visitados de la zona del Caribe.



Gráfica 5.4. Concentración de cadmio en *Thalassia testudinum* de la región de Quintana Roo.

Los niveles de concentración de los sitios con mayor actividad turística (Contoy y Punta Cancún) son mayores en raíces, que en hojas posiblemente debido a los desechos que generan los hoteles y las áreas habitacionales de los centros de paseo (Restrepo, 1995). Estas descargas provocan que el pH del agua disminuya y al volverse ácido favorece la adsorción de este metal por las raíces.

Chacmochuc es un sistema lagunar que se ve influenciado por el basurero de Cancún. Este sitio muestra un comportamiento diferente a Contoy y Punta Cancún ya que tiene mayor concentración de cadmio en hojas que en raíces, lo que indica que hay mayor concentración de cadmio disuelto en el agua.

De este análisis regional se concluye que las zonas que presenta mayor concentración de cadmio en hojas son aquellas localizadas en el Golfo de México. Las zonas que presentan mayor concentración de cadmio en raíces están ubicadas en el Mar Caribe.

Después de ver a nivel regional lo que sucede, es importante realizar un análisis a nivel local para tratar de deducir las causas que provocan la mayor concentración, buscando focos de contaminación.

Comportamiento Local

En este análisis local, se estudiará sitio por sitio para determinar de manera particular los niveles de cadmio y los posibles focos de contaminación; posteriormente servirá para hacer una comparación con los resultados obtenidos en estudios anteriores.

La primera área que se analizará es Campeche, que cuenta con dos sitios de muestreo. Comparando la localización de estos entre ellos, el sitio 1 se encuentra al norte del sitio 2 (Figura 5.1).



Figura 5.1. Concentración de cadmio (ppm) en *Thalassia testudinum* del área de Campeche.

Como se puede apreciar, el sitio 2 presenta mayor concentración de cadmio, tanto en hojas como en raíces. La causa principal, como ya se había mencionado, puede ser la presencia de complejos petroleros en el Golfo de México, principalmente las aguas residuales provenientes de estos complejos, lo que cambia las condiciones del agua.

Las hojas tienen niveles más altos que las raíces debido a que el proceso de adsorción de este metal es un fenómeno pasivo donde los tejidos fotosintéticos captan el cadmio del agua.

En el área de los Petenes se estudiaron dos sitios. Los niveles de concentración no difieren mucho entre sí. El sitio con mayor cantidad del metal estudiado es el sitio 1 (Figura 5.2), que se encuentra al norte del sitio 2.

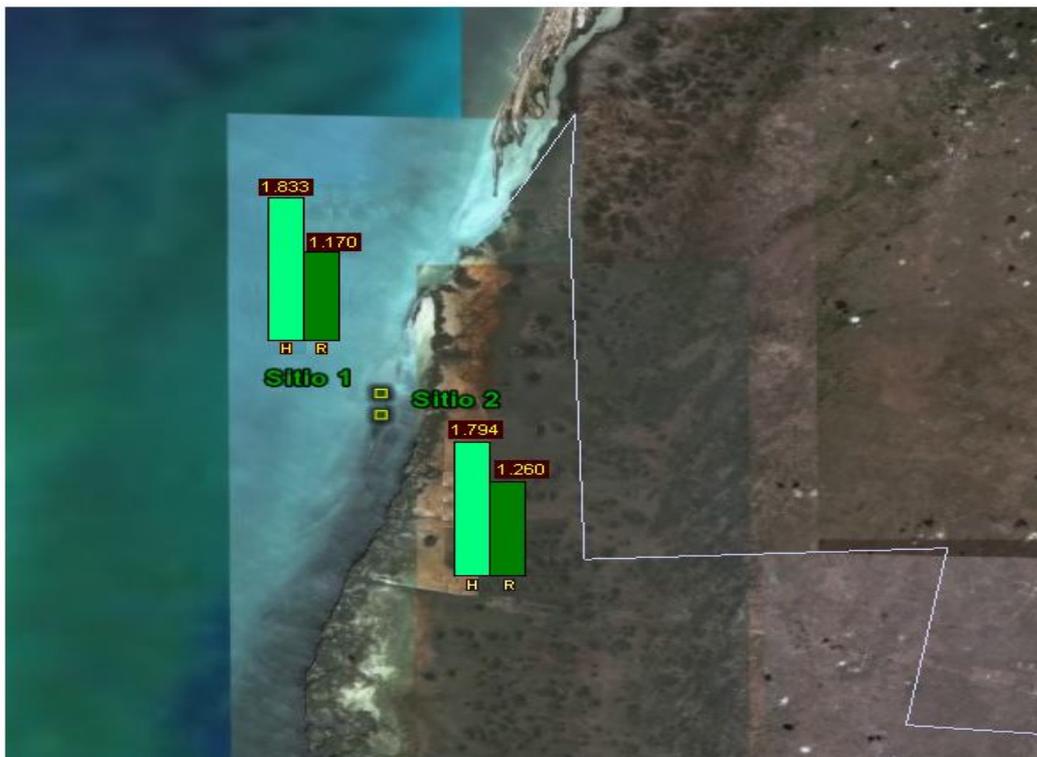


Figura 5.2. Concentración de cadmio (ppm) en *Thalassia testudinum* del área de Petenes.

El proceso de captación es el que se ha observado en estudios anteriores y el mismo que en el área de Campeche, donde son las hojas las que presentan niveles más altos comparados con las raíces.

A partir de la figura 5.3 se puede observar que los sitios Cambalam y San Joaquín, pertenecientes al área de Celestún, se localizan cerca de la frontera entre Campeche y Yucatán. El sitio San Joaquín es el que muestra un mayor nivel de cadmio en hojas, lo que indica un proceso de absorción pasiva del agua por el pasto marino. Además, parece estar influenciado por un río subterráneo, ya que existe una importante desembocadura cerca de la zona (Perry, E, 2002), lo que puede acarrear contaminantes aumentando así la cantidad de cadmio.



Figura 5.3. Concentración de cadmio (ppm) en *Thalassia testudinum* del área de Celestún.

El comportamiento de absorción que se observa es el mismo que presentan los sitios analizados hasta el momento, donde las hojas muestran mayores concentraciones.

En los sitios 1 y 2 de Chelem (Figura 5.4) se aprecia un comportamiento de captación diferente a los sitios anteriores, ya que los valores indican una mayor concentración en las raíces. Aunque los sedimentos presentan una mayor concentración de metales que el agua de mar, normalmente las raíces no los captan debido a su biodisponibilidad. Cuando el pH del ambiente (agua o suelo) disminuye, aumenta la solubilidad de estos metales que entonces pueden ser absorbidos por las raíces.

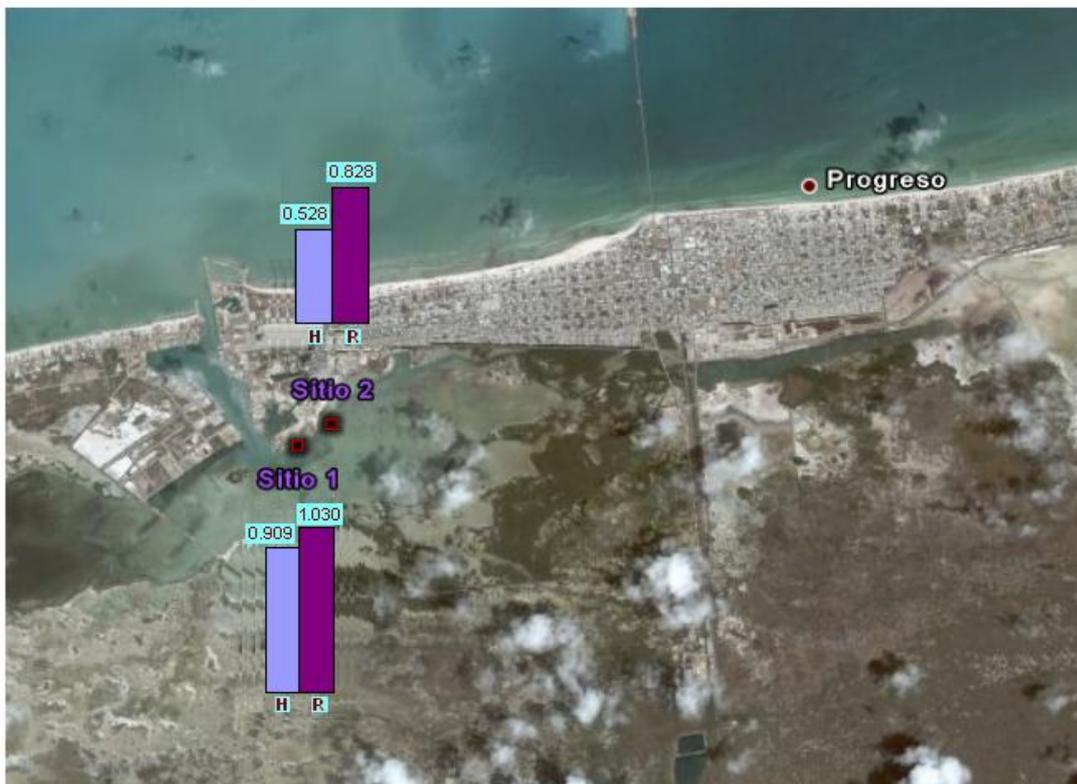


Figura 5.4. Concentración de cadmio (ppm) en *Thalassia testudinum* del área de Chelem.

En estudios recientes realizados en el norte de la península de Yucatán, se determinaron algunas características del agua subterránea que se utiliza como potable o de consumo humano (Perry, E, 2002). Una de estas características

fue el pH, con valores menores a 7 lo que indica cierto grado de acidez. Estos ríos al desembocar en el mar, alteran el pH del mismo y favorecen la solubilidad de los metales como el cadmio. En el caso de Chelem, éste se encuentra en medio del llamado “anillo de cenotes” que desemboca en las costas de Celestún y Dzilam, lo que provoca una disminución en el pH.

La concentración de cadmio en hojas de Dzilam sitio 1 es la más baja reportada en este trabajo mientras que Dzilam sitio 2 presenta una de las menores concentraciones de cadmio en raíces, como puede verse en la figura 5.5.



Figura 5.5. Concentración de cadmio (ppm) en *Thalassia testudinum* del área de Dzilam.

Este comportamiento se debe a la ubicación geográfica de ambos sitios; Dzilam 1 se localiza en la parte centro de la Península de Yucatán, cerca de la desembocadura de ríos subterráneos lo que causa que el pH del medio disminuya y las raíces capten mayor cantidad de cadmio al igual que en Chelem. En cambio Dzilam 2 se localiza cerca de la frontera con Quintana Roo,

aparentemente sin la influencia de ríos subterráneos que afecten las condiciones del agua, además de que no hay centros industriales o turísticos cercanos de gran importancia que pudieran afectar la concentración de cadmio.

De los sitios localizados en el mar Caribe, primero se analizará Contoy que es una isla considerada Área Natural Protegida. En esta isla no hay asentamientos humanos siendo el turismo la actividad dominante. Aproximadamente 30,000 turistas arriban cada año procedentes de Cancún para realizar estancias de un día. Al contar sólo con un sitio, el análisis se basará en el proceso de absorción en raíces y hojas.

La figura 5.6 indica un mayor nivel de cadmio en las raíces, debido al cambio de las condiciones ambientales, como un pH ácido. Como ya se había mencionado, el cambio de estas condiciones favorece la competencia entre iones esenciales y no esenciales como es el cadmio.

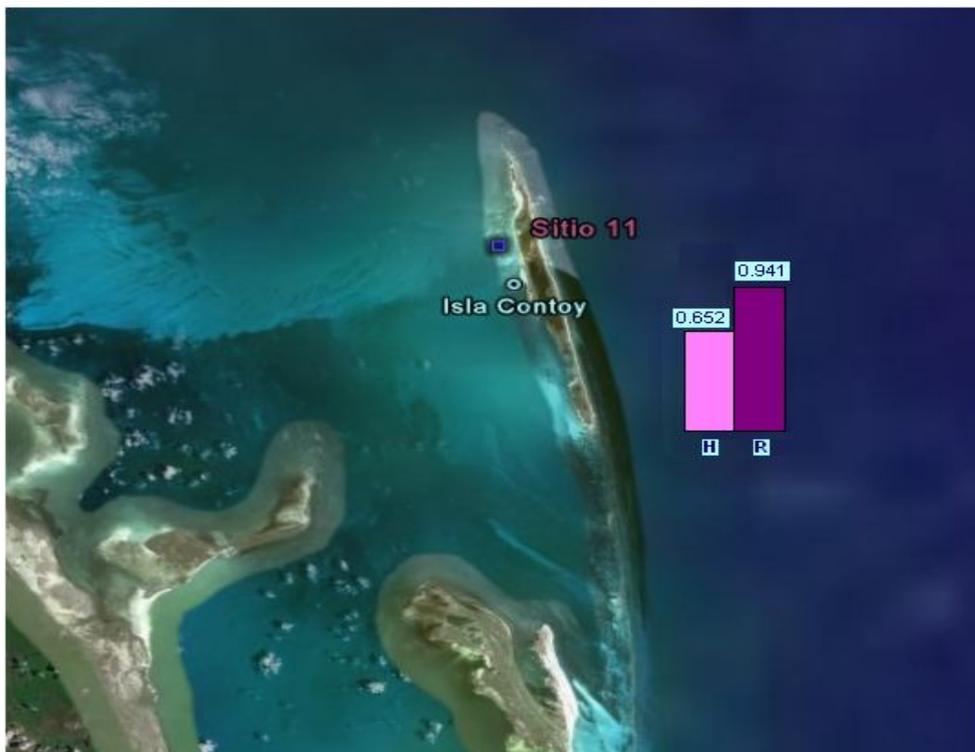


Figura 5.6. Concentración de cadmio (ppm) en *Thalassia testudinum* del área de Contoy.

Aunque Contoy es una zona protegida, el turismo excesivo y poco educado en términos ecológicos puede afectar las condiciones de la Isla, pero a pesar de esto, los niveles de cadmio no son tan altos, lo que indica un buen manejo de la situación.

En el área de Chacmochuc se localizan dos sitios, 2 y 10. Como se puede observar en la figura 5.7, ambos presentan mayor concentración de cadmio en hojas que en raíces. Este comportamiento es el esperado de acuerdo a estudios anteriores, donde se lleva a cabo un transporte pasivo de absorción.

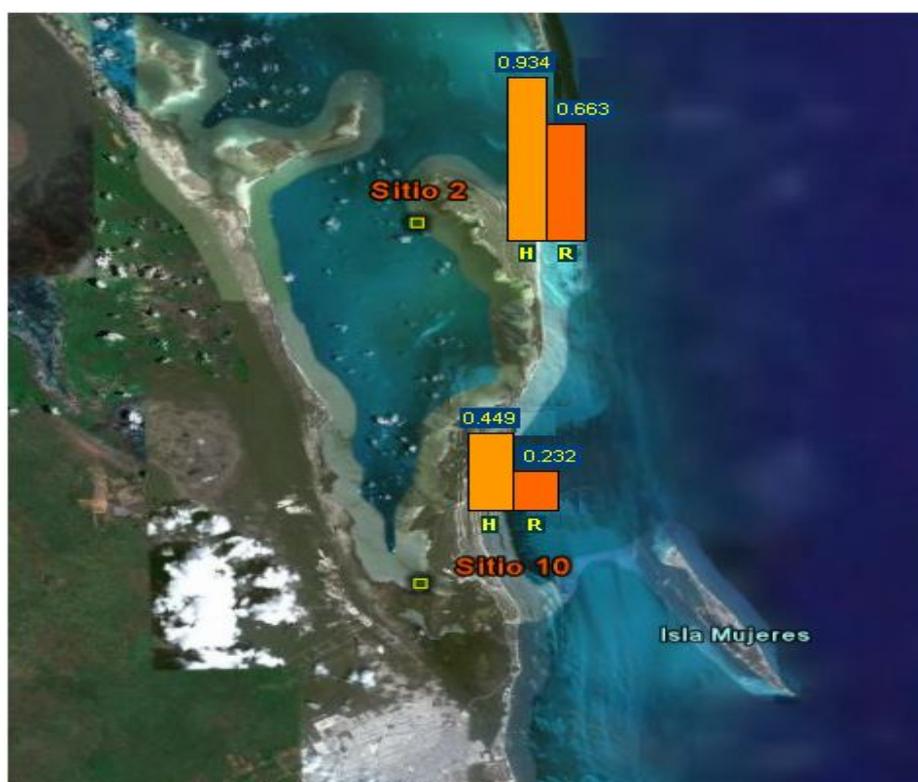


Figura 5.7. Concentración de cadmio (ppm) en *Thalassia testudinum* del área de Chacmochuc.

El sitio que presenta mayor concentración en hojas y raíces es el sitio 2 localizado dentro de la laguna, al norte del sitio 10. Los valores del sitio 10 son

de los más bajos registrados, principalmente porque se trata de una laguna que no se ve afectada por la actividad turística de las zonas cercanas, como Cancún e Isla Mujeres, además de que se encuentra más alejado de la influencia del basurero de Cancún.

Por último, de los sitios que se ubican en el área de Punta Cancún, el sitio 2 indica un mayor nivel de cadmio en hojas y raíces (Figura 5.8). Este sitio se localiza al norte del sitio 10, muy cerca de Isla mujeres.

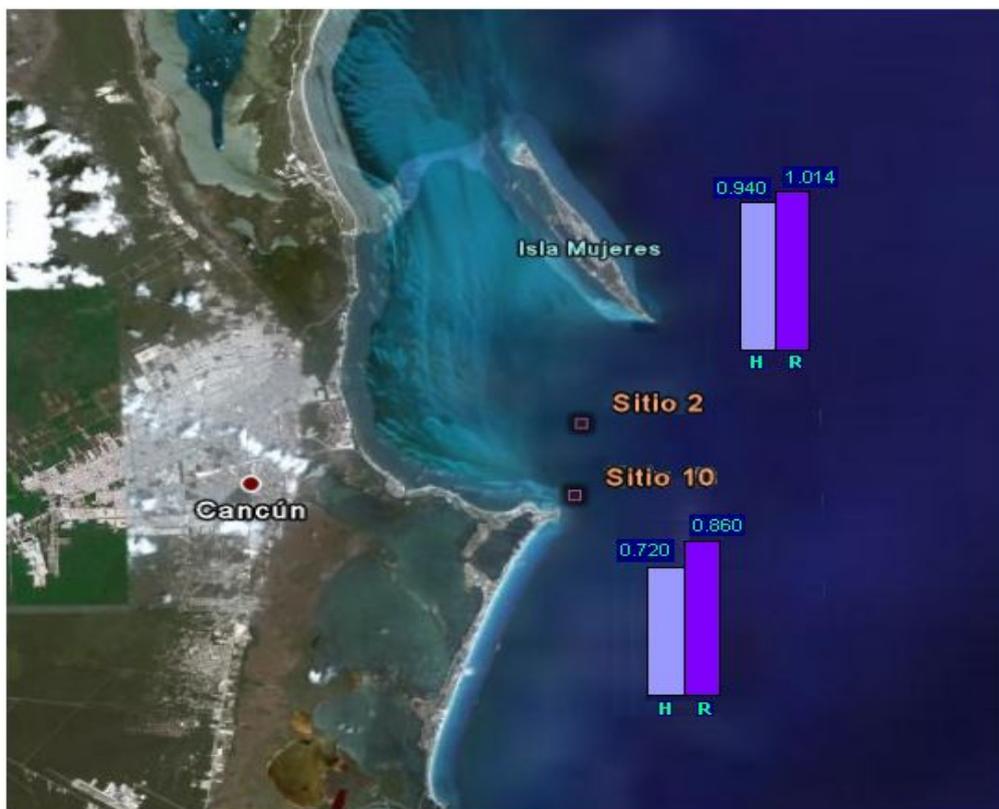


Figura 5.8. Concentración de cadmio (ppm) en *Thalassia testudinum* del área de Punta Cancún.

Ambos sitios presentan mayor concentración en raíces a causa de las descargas provenientes de las zonas hoteleras, las cuales disminuyen el pH dando lugar a un transporte activo de iones a las raíces.

Análisis general

Después de realizar un análisis regional y un análisis local, es importante hacer un análisis integrado. Los resultados obtenidos en el presente trabajo se comparan con los datos reportados en la literatura. Además se tomarán en cuenta los límites máximos permisibles que señala la legislación mexicana. A pesar de que estos estudios se enfocan en otras áreas, servirán como parámetro para determinar si existe contaminación y en qué grado.

Los trabajos de Noriega (Tabla 2.1, Antecedentes) no indican contaminación en la zona de estudio. Sus resultados sobre *Thalassia testudinum* no sobrepasan los 2.0 ppm en hojas y en raíces no se detectó concentración alguna. Valdespino (Tabla 2.1, Antecedentes) tampoco registró un índice de cadmio elevado siendo estos menores de 0.4 ppm en hojas y raíces. En cambio Rosas encontró altos niveles de cadmio en hojas (3.64 ppm) y en raíces (1.09 ppm), señalando la existencia de contaminación, particularmente en la Laguna de Yalahau. Con respecto a los resultados registrados por Martínez, las concentraciones más altas se informaron en las hojas y se indican dos focos de contaminación, el provocado por la presencia de un río subterráneo (3.4 ppm en hojas) y el que se genera por la influencia del basurero de Holbox (3.65 ppm en hojas).

Haciendo una comparación entre estos datos registrados y los datos que se presentan en esta tesis, estos últimos muestran mayores niveles de cadmio tanto en hojas (3.277 ppm) como en raíces (1.260 ppm). Tomando en cuenta que algunos autores consideran que un sitio contaminado presenta una concentración de 3.03 ppm (Rosas, D, 2006), se concluye que los sitios que sobrepasan esta concentración, como San Joaquín en Celestún, muestran problemas de contaminación. Los demás sitios de estudio no presentan niveles de cadmio que se consideren un problema, ya que no sobrepasan las 2.2 ppm.

Algunos resultados indican una mayor concentración en las raíces y no en las hojas, como se esperaba. El cadmio, al no ser elemento esencial para el pasto, normalmente se absorbe de forma pasiva. En cambio metales como el Mn y el Zn, que son esenciales para el crecimiento y desarrollo de los pastos, se captan de forma activa por las raíces (Ruiz, O, 2005). Cuando existe mayor concentración de cadmio en las raíces, implica que se lleva a cabo un transporte activo del sustrato a las raíces del pasto, es decir que actúa como un metal esencial compitiendo con el Mn o el Zn (Cervantes, 1996).

Otro factor que influye en este comportamiento, es el aumento en la acidez del medio que favorece la solubilidad del cadmio, aumentando su biodisponibilidad. La existencia de ríos subterráneos que desembocan en el mar afecta estas condiciones. Se ha mostrado en otros estudios (Perry, E. 2002) que la mayoría de las aguas subterráneas de la Península de Yucatán tienen un pH ácido menor a 7. Una de las causas de la disminución del pH es el mal manejo de las descargas domésticas e industriales que se filtran a las aguas subterráneas y que posteriormente desembocan en el mar. Esta puede ser una causa del comportamiento que se presenta en los sitios localizados en el Mar Caribe, donde se encuentra mayor concentración de cadmio en raíces contrariamente a lo que sucede en el Golfo de México donde las hojas son las que tienen mayor concentración de cadmio.

En la Península de Yucatán no existen fuentes naturales de cadmio así que la causa principal de su presencia se debe a actividades antropogénicas como la constante explotación petrolera de la zona del Golfo de México y la creciente actividad turística que se registra en el Caribe mexicano.

CONCLUSIONES

- San Joaquín es el sitio que presenta mayor concentración de cadmio en hojas. A pesar de estar localizado en la Reserva de la Biosfera "Celestún", la industria petrolera y el turismo (en menor escala) son las principales actividades que podrían afectar la zona.
- Los sitios ubicados en el Área Natural Protegida de "Petenes" muestran las más altas concentraciones de cadmio en raíces, aunque no sobrepasan los datos reportados para sitios contaminados.
- En algunos lugares hay más concentración de cadmio en raíces que en hojas debido posiblemente al aumento de la acidez, permitiendo que aumente la solubilidad del cadmio y se lleve a cabo un transporte activo entre el sedimento y las raíces.
- En general, los niveles de concentración de cadmio no sobrepasan los reportados como contaminantes. Sólo San Joaquín muestra un alto grado de contaminación.
- En el Mar Caribe, hay más cadmio en las raíces, lo que parece indicar un aumento de la acidez debido a las descargas provenientes de las zonas hoteleras que afectan las condiciones del medio.
- En el Golfo de México hay mayor concentración de cadmio en hojas y en el Mar Caribe ocurre lo contrario, ya que las raíces presentan mayor concentración de cadmio.
- Con respecto a la relación de contaminación regional, Campeche presenta niveles más altos de cadmio que las otras zonas. Localmente los sitios con mayores niveles son los ubicados cerca de los complejos petroleros y donde hay mayor actividad turística.

- Los sitios con mayor contaminación se encuentran en el Golfo de México, tanto en raíces como en hojas.
- Algunos sitios ubicados en Áreas Naturales Protegidas son los más contaminados, siendo que se esperaba una mayor contaminación en las zonas turísticas y en zonas cerca de la industria petrolera. Esto muestra que no se han realizado los esfuerzos suficientes para regular las emisiones que afectan la zona.
- Existe influencia de ríos subterráneos, ya que se observa que cerca de la desembocadura de estos, como en Dzilam 2 y Celestún, se obtienen niveles altos de concentración de cadmio.
- A nivel local, se considera que los sitios Dzilam 2 y San Joaquín en Celestún presentan problemas de contaminación por cadmio.

APÉNDICE

ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopía de absorción atómica es un método de detección y determinación de aproximadamente 70 elementos, metálicos y metaloides, que utiliza la absorción de la luz para medir la concentración de la fase gaseosa de átomos. Esta técnica es muy específica debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0.002 a 0.005 nm) y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento.

La longitud de onda característica de cada elemento se conoce como línea de resonancia y se define como la longitud de onda capaz de excitar al átomo. Por ejemplo, si un rayo de frecuencia característica atraviesa vapor que contiene átomos, éstos absorben fotones pasando del estado basal al estado excitado.

La cantidad de radiación absorbida por átomos neutros en su estado basal, sigue la Ley de Beer – Lambert:

$$A = \kappa b c$$

donde, A = Absorbancia
 κ = coeficiente de absorptividad
 b = longitud de la celda
 c = concentración molar del compuesto

Como el coeficiente de absorptividad molar y la longitud de la celda son constantes, la absorbancia es proporcional a la concentración.

El espectro de absorción atómica consta de líneas que son el resultado de las transiciones electrónicas desde el estado basal a niveles superiores de energía.

La fuente de radiación debe producir bandas muy estrechas de manera que la mayor parte de la luz sea absorbida y además debe emitir radiación de la misma longitud de onda de la línea de resonancia del elemento a estudiar.

En un análisis de absorción atómica, el elemento que se determina se debe vaporizar y reducir a su estado atómico para lo cual se utiliza un espectrofotómetro que puede ser de un solo haz o de doble haz.

Un espectrofotómetro de un solo haz (Fig. 6.1a) consiste en varias fuentes de cátodo hueco, un cortador o una fuente de alimentación de impulsos, un atomizador y un espectrofotómetro sencillo de red de difracción con un fotomultiplicador como transductor.

En cambio, un espectrofotómetro de doble haz (Fig. 6.2b), tiene como fuente una lámpara de cátodo hueco y el haz que proyecta se divide mediante un cortador reflectante, de tal manera que una mitad pasa a través de la llama y la otra mitad por fuera de ella. Los dos haces se combinan mediante un espejo semiplatado y llegan a un monocromador de red Czerny – Turner, posteriormente un tubo fotomultiplicador actúa como transductor.

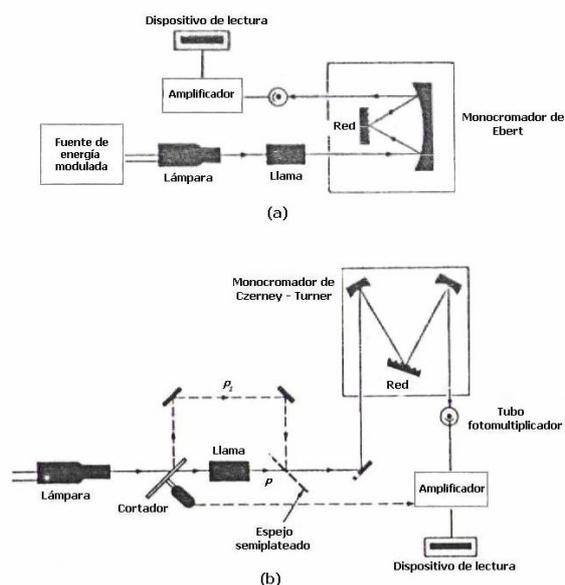


Figura 6.1. Espectrofotómetros de llama típicos: (a) diseño de un solo haz; (b) diseño de doble haz.

La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco. Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, cerrados herméticamente dentro de un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien sirve de soporte para una capa de dicho metal. Entre los electrodos se establece una diferencia de potencial del orden de 400 voltios, voltaje al que el gas inerte se ioniza debido a que el campo eléctrico aplicado da lugar al desprendimiento de electrones y los átomos quedan en forma de iones positivos. Estos iones son acelerados hacia el cátodo y chocan contra la superficie metálica del mismo produciendo la vaporización de una parte del metal. El gas excitado transfiere su energía al metal, éste pasa al estado excitado y el gas al estado basal. El metal en estado excitado libera al fotón y vuelve a su estado basal.

Existe otro tipo de lámpara llamada de descarga sin electrodos. Estas se emplean para elementos volátiles como Rb, Cs, Hg, Se, As, P, Pb, Sb, Cd, In, Sn y Te, la cual necesita energía de radiofrecuencia o radiación de microondas para producir la excitación. Se construye con un tubo de cuarzo herméticamente cerrado que contiene una pequeña cantidad del metal a determinar y un gas inerte a baja presión como el argón. Por medio de la energía de radiofrecuencia, se produce la ionización del argón originándose iones que son acelerados hasta que adquieren energía suficiente para excitar a los átomos del metal.

Otra parte importante del espectrofotómetro es el atomizador, el cual introduce la muestra a la flama a una velocidad constante y la convierte en una fina niebla de tamaño de gota uniforme.

Con respecto a los quemadores existen dos tipos:

- *De consumo total, flujo turbulento o inyección directa* en el que la muestra es aspirada por una boquilla de Venturi directamente a la flama, donde se consume en su totalidad. Con este quemador la flama se concentra en un área pequeña y proporciona una trayectoria pequeña de absorción. La combinación combustible – oxidante que se suele emplear es acetileno – aire que produce una temperatura de flama muy alta.
- *De premezclado o flujo laminar* en el cual la muestra se mezcla con el combustible y el oxidante en una cámara de mezclado antes de ser quemada. El sistema de premezclado permite el uso de un quemador largo y angosto, el cual da lugar a una trayectoria más larga aumentando la señal y disminuyendo el ruido. La mezcla combustible – oxidante que se usa es acetileno – óxido nitroso produciendo una temperatura baja sin peligro de explosión.

Si los métodos convencionales de flama no son lo bastante eficientes, ya sea porque gran parte de la muestra no es atomizada ya que no alcanza la flama, o porque las gotas son demasiado grandes y la fracción que es atomizada permanece en el paso óptico una fracción de segundo, también se emplean *atomizadores con horno de grafito*.

La técnica requiere de pocos microlitros o microgramos de muestra, los cuales se colocan en un tubo de grafito, que se calienta electrónicamente. El calentamiento normal se lleva en tres etapas:

- a) Evaporación del disolvente a temperaturas relativamente bajas.
- b) Volatilización y pirólisis para eliminar la matriz de la muestra a una temperatura mayor.
- c) Atomización de la muestra por calentamiento del tubo hasta incandescencia.

Por este método, la radiación proviene de la fuente, pasa a través de la muestra a un polarizador rotatorio el cual separa el haz en dos componentes polarizados.

Estos haces pasan por un horno de grafito y un imán que rodea el horno, desdoblando los niveles de energía y originando tres picos de absorción (Fig. 6.3).

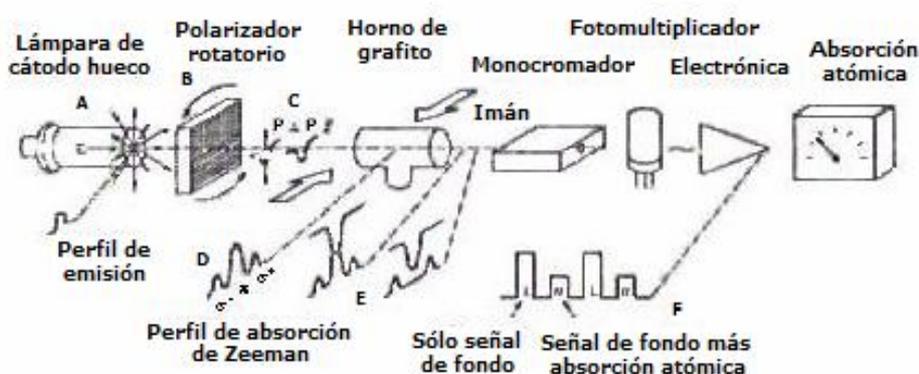


Figura 6.3. Esquema de un instrumento de absorción atómica electrotrémico que utiliza un horno de grafito como atomizador.

Es importante tomar en consideración algunos detalles prácticos al realizar un análisis basado en la absorción atómica, como la preparación de las muestras y las curvas de calibración.

La preparación de la muestra depende del elemento que se va a determinar, de la matriz en que está contenido y del método de atomización. Para la descomposición y disolución de las muestras, algunos de los procedimientos habituales que se utilizan incluyen el tratamiento con ácidos minerales en caliente, la oxidación con reactivos líquidos como los ácidos sulfúrico, nítrico o perclórico, la combustión en una bomba de oxígeno u otro tipo de contenedor cerrado, la mineralización a alta temperatura, y la fusión a una temperatura elevada con reactivos como óxido bórico, carbonato de sodio, peróxido de sodio o piro sulfato de potasio.

Con el horno de grafito no se requiere un pretratamiento debido a que la matriz química se elimina por calcinación. Cuando la muestra es líquida, la atomización con flama se puede efectuar directamente o bien diluirse en un disolvente apropiado.

En teoría, las medidas de absorción atómica habrían de cumplir la ley de Beer sin embargo, es arriesgado realizar un análisis sin determinar experimentalmente si existe o no una relación lineal. Por consiguiente, se debe preparar periódicamente una curva de calibración que cubra el intervalo de concentraciones que se encuentran en la muestra. Cualquier desviación del patrón con respecto a la curva de calibración original, se puede utilizar para corregir el resultado analítico.

BIBLIOGRAFÍA

Adriano, D. C. *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. Springer Verlag. United States of America. 2001.

Aranda, N., Herrera – Silveira, J., Comín, F. *Nutrient water quality in a tropical coastal zone with groundwater discharge, northwest Yucatán, México*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **68**: 445 – 454 (2006).

Baird, C. *Química Ambiental*. Editorial Reverté S. A. España. 2001.

Campbell, P. *Cadmium. A priority pollutant*. *Environmental Chemistry* **3**: 387 – 388 (2006).

Carruthers, T., van Tussenbroek, B., Dennison, W. *Influence of submarine springs and wastewater on nutrient dynamics of Caribbean seagrass meadows*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **64**: 191 – 199 (2005).

Cervantes, C., Moreno – Sánchez, R. *Contaminación ambiental por metales pesados*. A. G. T. Editor, S. A. México. 1999.

Chiappy, C., Gama, L. *Modificaciones y fragmentación de los geocomplejos tropicales de la Península de Yucatán*. *Universidad y Ciencia* 17 – 25 (2004).

Clemens, S. *Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants*. *Biochemie* (2006).

Eisler, R. *Handbook of chemical risk assessment. Health hazards to Human, Plants and Animals*. Vol 1. Lewis Publishers. United States of America. 2000.

Fundación Mapfre. *Manual de Contaminación Ambiental*. España. 2000.

Fundación Mapfre Medicina. *Metales pesados tóxicos: normativa actual y técnicas de análisis*. Editorial Gráficas Lormo S. A. España. 1996.

García – Guinea, J., Huascar, M. *Mining waste poisons river basin*. *Nature* **387**: 118 (1997).

Gómez, A., Villalba, A., Acosta, G. *Metales pesados en el agua superficial del río San Pedro durante 1997 y 1999*. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **20**: 1 – 8 (2004).

Grimalt, J., Ferrer, M., Macpherson, E. *The mine tailing accident in Aznalcollar*. *The Science of the total Environment* **242**: 3 – 11 (1999).

Hemminga, M. A. Duarte, C. M. *Seagrass Ecology*. Cambridge University Press. United Kingdom. 2000.

Herrera – Silveira, J. *Lagunas Costeras de Yucatán (SE, México): Investigación, Diagnóstico y Manejo*. Sociedad Venezolana de Ecología. *Ecotrópicos* **19(2)**: 94 – 108 (2006).

INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática). Gobierno Federal de México. 2000.

Larison, J., Likens, G., Fitzpatrick, J. *Cadmium toxicity among wildlife in the Colorado Rocky Mountains*. *Nature* **406**: 181 – 183 (2000).

Lavoisier, E. *Metales pesados en la laguna Yalahau*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2006.

Laws, E. *Aquatic Pollution and Introductory text*. John Wiley & Sons. Inc. United States of America. 1993.

Martínez, A. *Metales pesados (Fe, Cd y Cr) en pastos marinos (Thalassia testudinum) de la laguna de Yalahau, Quintana Roo: evidencia de posible contaminación del agua subterránea*. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias. UNAM. 2007.

Misra S.G and Mani D. *Metallic Pollution*. Ashish Publishing House. New Delhi. 1992.

Noriega, 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 – 001 – SEMARNAT – 1996.

Norma Oficial Mexicana NOM – 002 – SEMARNAT – 1996.

Perry, E., Velázquez – Olman, G., Marin, L. *The Hydrogeochemistry of the Karst Aquifer System of the Northern Yucatan Peninsula, Mexico*. *International Geology Review* 191 – 221 (2002).

Rosas, D. *Estudio de la acumulación de cadmio en Thalassia testudinum de la laguna de Yalahau*. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2006.

Restrepo, I. *Desarrollo Sustentable en el Golfo y Caribe de México*. Centro de Ecología y Desarrollo. México. 1995.

Ruiz, O. *Presencia de Fe y Cr en Thalassia testudinum del Golfo de México y Mar caribe*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2005.

Schmitter – Soto, J., Comín, F., Escobar – Briones, E. *Hydrogeochemical and biological characteristics of cenotes in the Yucatan Peninsula (SE Mexico)*. *Hidrobiología* **467**: 215 – 228 (2002).

Silva, S., Muñoz, A., de la Isla, M. *Contaminación ambiental en la región de Atlixco: 1. Agua*. *Terra* **20**: 243 – 251 (2002).

Skoog, D. *Análisis Instrumental*. Mc Graw – Hill. México. 1992.

Valdés, F., Cabrera, V. *La contaminación por metales pesados en Torreón, Coahuila, México*. Texas Center for Policy Studies (1999).

Valdespino, J. *Determinación de metales pesados en Thalassia testudinum en dos zonas de la Península de Yucatán*. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2005.

Watty, M. *Química Analítica*. Editorial Alhambra Mexicana, S. A. México. 1989.

ANEXO I

DIFUSIÓN DE RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

CONGRESOS NACIONALES

VALIDACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES SOBRE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS DE LA CAMPAÑA MERCED 2003, CD. MÉXICO

Edith Matias¹, Mireya Moya², Michel Grutter²

¹Posgrado en Ciencias Químicas, ²Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México. e-mail: edith@atmosfera.unam.mx

Presentado en el XLI Congreso Mexicano de Química, Cd. de México (2006)

1. INTRODUCCIÓN/OBJETIVO

Las partículas atmosféricas tienen un papel importante en diversos procesos atmosféricos siendo quizás, uno de los más importantes, los efectos directos e indirectos que estas tienen en el balance energético del sistema tierra-atmósfera, y por tanto en lo que conocemos como cambio climático global. Dado que los efectos sobre este balance energético dependen enormemente de la composición química de las partículas, la modelación de aerosoles se ha convertido en una herramienta útil, cuando se pretende predecir concentraciones de partículas atmosféricas en un ambiente urbano regional-global. Para ello, es indispensable contar con bases de datos experimentales de alto nivel de calidad que minimicen errores durante el modelado. El objetivo del presente trabajo es validar datos de materia particulada obtenidos durante la *Campaña Merced 2003* llevada a cabo en un sitio cercano al centro histórico de la Ciudad de México para su integración a modelos de aerosoles.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. *Suma de especies vs masa (PM_{10}):* Se eliminaron valores cuya desviación mínima normalizada individual (DMNI) fue mayor a +1.0. El 86 % de los datos fue consistente para PM_{10} , el 81% para $PM_2.5$ y el 75% para PM_{10} . Las sumas de las especies fueron en promedio 40% menores a las masas medidas en los tres grupos. La prueba de consistencia fue positiva.

2. *Masa PM_{10} RAMA vs masa PM_{10} medida gravimétricamente:* Se compararon los resultados de masa particulada de tamaño $10 \mu m$ (PM_{10}) medidos por gravimetría de los filtros en la Campaña Merced 2003, con aquellos medidos simultáneamente por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) del D.F. en el sitio antes mencionado, mediante un método semiautomático (TEOM). Ambas series mostraron una tendencia muy similar. Fueron eliminados datos con DMNI anormal, quedando el 92% de los datos originales. Las mediciones que se hicieron por pesado de filtros fueron en promedio 40% menores a las medidas con TEOM. Este resultado no era el esperado, dado que la temperatura de operación del TEOM, $35^\circ C$, permite que exista una mayor pérdida de masa por volatilización de especies químicas, mientras que el MOUDI opera a temperatura ambiental.

Una posible explicación a esto son los errores acumulados al sumar las 8 etapas que comprenden el impactor. Las pérdidas de material semivolátil durante el muestreo han sido reportadas previamente, por lo que la pérdida de masa originalmente pequeña (en una etapa), se acentúa a medida que se suman varias etapas para el cálculo gravimétrico final.

Una vez validados los datos de material particulado, se acoplaron con los datos en fase gas para obtener la partición gas-partícula en las especies semivolátiles amonio-nitrato. Esta distribución se comparó con la obtenida en la campaña IMADA AVER realizada en el mismo sitio en la Cd. de México durante Febrero-Marzo de 1997 (Moya et al., 2001). La comparación de resultados se muestra en la Tabla 1.

2. CAMPAÑA EXPERIMENTAL

La *Campaña Merced 2003* se llevó a cabo del 28 de Enero al 7 de Febrero de 2003. Partículas diferenciadas por tamaño (de 0.18 a $10 \mu m$) fueron colectadas en Impactores de Cascada de 8 etapas (MOUDI). La campaña se dividió en los siguientes periodos de muestreo: 1° (06:00–09:00, LST), 2° (09:00–12:00, LST), 3° (12:00–15:00, LST) y 4° (15:00–18:00, LST). Se analizaron los iones inorgánicos Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ y Ca^{2+} por HPLC y AA. En fase gaseosa se midieron los precursores inorgánicos HNO_2 , NH_3 y HCl por técnicas espectroscópicas (Grutter et al., 2003). Una descripción del sitio MER ($19.38^\circ N$, $99.12^\circ W$) se detalla en Moya et al., 2004.

3. VALIDACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

Los resultados de masa y especies químicas obtenidos para cada etapa fueron sumados agrupando las etapas en cuatro tamaños principales: 1, 2, 3 y $10 \mu m$. Se contó con un total de 40 datos para cada tamaño de partícula. Se realizaron las pruebas de validación para cada grupo, de acuerdo a las técnicas de análisis de datos presentadas en la literatura (Chow et al., 1994). En este trabajo se reporta un nivel de validación II.

Especie	Fase gas %		Fase partícula %	
	Merced 2003	IMADA 1997	Merced 2003	IMADA 1997
Nitrato	74	39	26	61
Amonio	90	64	10	36

Tabla 1. Partición de nitrato y amonio para las campañas Merced 2003 e IMADA AVER 1997

Se observa que la fase partícula es significativamente menor en la Campaña Merced 2003. Esto apoya la hipótesis anteriormente mencionada sobre la pérdida de material semivolátil a través de las diversas etapas de muestreo del MOUDI.

5. CONCLUSIONES

Se probó la validez de una base de datos experimentales, mediante pruebas específicas referenciadas en la bibliografía. Esto posibilita la conformación de una base de datos confiable para iniciar el modelado de aerosoles con un arrastre menor de errores, y reconoce posibles fallas para futuros diseños experimentales.

AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecen a M.C. Torres, H. Padilla, R. Belmont y R. García por la colaboración en el análisis de iones. Esta investigación no hubiera sido posible sin el apoyo de PAPITT-UNAM (M.Moya) a través de los proyectos IN1179-03, IN116904, IN107306. E. Matias agradece el apoyo de beca CONACYT. Se agradece a la RAMA-GEP por las facilidades para llevar a cabo el muestreo.

Referencias

- Chow, J.C., Fujita, E.M., Wilson, J.D., Lu, Z., Lawson, D.R., 1994. Evaluation of filter-based aerosol measurements during the 1987 Southern California Air Quality Study. *Environmental Monitoring and Assessment* 11, 49-66.
- Grutter, M., Flores, E., Banatvala, B., Rodriguez, L.G., 2003. Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City. *Atmospheric and Oceanic Optics* 10, 223-235.
- Moya, M., Acosta, A.S., Padilla, S.N., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA AVER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* 35, 1791-1804.
- Moya, M., Grutter, M., Diaz, A., 2004. Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. *Atmospheric Environment* 38, 5614-5624.

Prediciendo la Variabilidad Diurna de Partículas Inorgánicas y sus Precursores Gaseosos para Condiciones de la Ciudad de México (2003-2005)

¹Edith Matias, ²Mireya Moya[✉], ³Athanasios Nenes, ³Christos Fountoukis, ⁴Michel Grutter
¹Posgrado Ciencias Químicas, ²Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Cd. México, DF 04510, México. ✉mmoya@servidor.unam.mx
³Georgia Institute of Technology, 311 Ferst Drive, Atlanta, Georgia 30332-0340, E.U.A.

PRESENTADO EN EL VI SIMPOSIO DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA 2007, MÉXICO D.F.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han desarrollado diversos modelos de aerosoles que intentan simular el comportamiento de los mismos mediante los enfoques de transferencia de masa dinámica o de equilibrio termodinámico. La modelación termodinámica consume menor tiempo computacional que la dinámica, lo cual representa una ventaja cuando se piensa en el acoplamiento de un módulo de partículas dentro de los modelos de calidad del aire. El estudio de la partición de especies semivolátiles entre las fases gas y partícula es de gran importancia para desarrollar estrategias de control efectivas. Moya y colaboradores (2001) estudiaron la partición de especies inorgánicas semivolátiles en $PM_{2.5}$ aplicando diversos modelos de equilibrio termodinámico sobre mediciones realizadas en la Ciudad de México en la campaña IMADA-AVER en 1997 (Edgerton et al., 1999), en donde se observó que la duración de los periodos de muestreo experimental podían afectar los resultados de las simulaciones. En el presente trabajo se evalúa el modelo de equilibrio para aerosoles SCAPE2 utilizando datos de campañas experimentales llevadas a cabo en el Centro Histórico de la Ciudad de México en 2003 y 2005.

2. FORMULACIÓN DEL MODELO

El modelo de equilibrio termodinámico SCAPE2 (Kim et al., 1993; Ch' Kim and Seinfeld, 1995) aplica ecuaciones de conservación de masa, electroneutralidad y equilibrio químico para calcular la partición de las fases gas y partícula del sistema inorgánico nitrato-sulfato-amonio, cuando están presentes cloruro, sodio y crustales como calcio, nitrato y magnesio. El modelo consigue llegar al estado de equilibrio mediante dos posibles rutas a elegir: la ruta de esteosecencia (para llegar al equilibrio metastable) y la ruta de deliquesencia (para el equilibrio estable). Las especies crustales forman parte importante en la composición de los aerosoles en la Ciudad de México (Chow et al., 2002) y tienen un potencial efecto en la partición de las especies semivolátiles. Es por ello que SCAPE2 fue el modelo de elección.

3. CAMPAÑAS EXPERIMENTALES

Los datos de entrada necesarios para la modelación, se obtuvieron a través de las campañas experimentales llevadas a cabo en el año Marzec, en Febrero-Marzo de 2003 y 2005. Los muestreos experimentales, técnicas analíticas utilizadas y validación de datos se resumen en la figura 1.



Figura 1. Campañas de muestreo durante 2003 y 2005 en el año Marzec.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS SIMULACIONES

Campaña 2003

Se obtuvieron errores inaceptables en el cálculo de las concentraciones de nitrato y amonio. Las incógnitas en la medición de HNO_3 por FIE al como la pérdida de material semivolátil en las partículas afectaron la predicción de las especies.

Campaña 2005

El modelo SCAPE2 se aplicó a treinta y ocho casos correspondientes al periodo de muestreo del 17 al 23 de Febrero del 2005. Se utilizaron las dos rutas de equilibrio (deliquesencia y esteosecencia).

A. Ruta de deliquesencia - Equilibrio estable

Las Tablas 1 y 2 muestran el desempeño de SCAPE2 para PM_1 y $PM_{2.5}$ estratificado por periodos. El amonio particulado fue predicho con un error de 20-50% durante todos los periodos para PM_1 y $PM_{2.5}$. Para el nitrato particulado estuvo dentro del 35 - 60% cuando la Humedad Relativa (HR) fue mayor a 38% (primer y segundo periodos). En el tercer periodo, caracterizado por HR menores a 38%, el modelo mostró dificultad para predecir nitrato en el aerosol y llevó el nitrato total hacia la fase gas, dando como resultado un error del 100% para ambos tamaños (sub-estimación total en la fase partícula).

Cuando la humedad relativa estuvo entre 40-70%, el modelo siempre calculó una cantidad de agua en el aerosol. Para aquellos casos en los que la HR fue < 38% (tercer periodo y algunos del segundo) el modelo calculó 0.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de agua, llevando todas las especies a la fase sólida (partícula seca). En la figura 1 se muestran las predicciones versus observaciones obtenidas para $PM_{2.5}$.

El gas amonio tuvo errores de predicción del 20-50% mientras que para el ácido nítrico fueron mayores a 50%.

B. Ruta de esteosecencia - Equilibrio metastable

Para los datos con HR mayor o igual a 38% (primer y segundo periodo) el modelo presentó errores en los mismos rangos que la ruta de deliquesencia. Esta similitud se espera cuando la humedad relativa está en regiones altas, pues el aerosol contiene agua suficiente y por lo tanto también especies en solución. Si existe una formación parcia de sólidos, la cantidad total de materia particulada estará bien distribuida en las fases líquido-sólido, dando como resultado muy ligeros cambios en los errores de predicción por las dos diferentes rutas.

Para humedades relativas menores a 38% (tercer periodo), el modelo fue incapaz de calcular agua en el aerosol, presentando errores de inestabilidad numérica. El método de coeficiente de actividad del agua introduce errores en condiciones cercanas a la saturación y a la supersaturación debido a que no existen datos experimentales completos sobre actividad del agua para $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ a HR bajas (< 40%).

Periodo de muestreo	HR (%)	HR (%)	HR (%)
1998-2000	38-60	38-60	38-60
1998-2000	38-60	38-60	38-60
1998-2000	38-60	38-60	38-60
1998-2000	38-60	38-60	38-60
1998-2000	38-60	38-60	38-60

Tabla 1. Errores en la predicción de nitrato y amonio para PM_1 .

Periodo de muestreo	HR (%)	HR (%)	HR (%)
1998-2000	38-60	38-60	38-60
1998-2000	38-60	38-60	38-60
1998-2000	38-60	38-60	38-60
1998-2000	38-60	38-60	38-60
1998-2000	38-60	38-60	38-60

Tabla 2. Errores en la predicción de nitrato y amonio para $PM_{2.5}$.

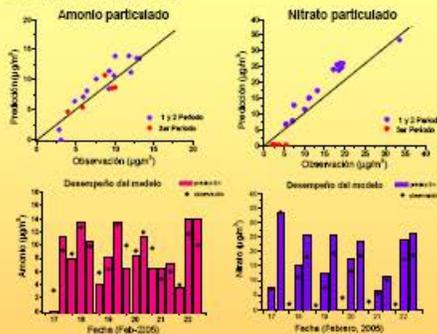


Figura 1. Predicciones versus observaciones de amonio y nitrato particulado para $PM_{2.5}$. Los resultados para PM_1 estuvieron en el mismo rango.

5. CONCLUSIONES

La predicción de amonio y partícula tuvo menos errores que las del nitrato. El tiempo de resolución en las mediciones mostró que el modelo tiene dificultades específicamente cuando la Humedad Relativa es menor a 40% (tercer periodo de muestreo). El tiempo de resolución en las mediciones mostró que el modelo tiene dificultades específicamente cuando la Humedad Relativa es menor a 40% (tercer periodo de muestreo). El tiempo de resolución en las mediciones mostró que el modelo tiene dificultades específicamente cuando la Humedad Relativa es menor a 40% (tercer periodo de muestreo). El tiempo de resolución en las mediciones mostró que el modelo tiene dificultades específicamente cuando la Humedad Relativa es menor a 40% (tercer periodo de muestreo).

Chow, J.C., et al., 2002. Chemical composition of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in Mexico City during winter 1997. Sc. Tot. Env., 287, 177-201.
 Edgerton, S.A., et al., 1999. Particulate air pollution in Mexico City: A collaborative research project. JARMA, 49, 1221-1226.
 Kim, J.P., et al., 1993a. Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. Aerosol Science and Technology, 15, 123-138.
 Kim, J.P., et al., 1993b. Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods. Aerosol Science and Technology, 15, 182-193.
 Kim, J.P., et al., 1995. Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements: CaCl_2 , H_2O and MgCl_2 . Aerosol Science and Technology, 22, 93-110.
 Moya, M., et al., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particle phase during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City. Atm. Env., 35, 1791-1804.
Agradecimientos
 Mireya Moya agradece a los proyectos PAPD-UNAM (B17903, B011A04, B107204) y Conacyt (B1760, E. Matias) por haber apoyado por una beca CONACYT. El análisis de datos PAPD-UNAM por los autores de este artículo fue realizado en el Laboratorio de Mecánica de Fluidos y Contaminación Atmosférica (LAFCA) por H. Padilla, M.C. Tzuc, R. Beltrán y B. García. D. Reyes también proporcionó el soporte computacional.

CONFERENCIAS INTERNACIONALES

Diurnal Chemical Characterization of Aerosols at Downtown Mexico City During the Cold Dry Seasons of 2003 and 2005. Part I. Data Validation

¹Michel Grutter, ¹Mireya Moya, ²Edith Matias, ¹Armando Báez

¹Centro de Ciencias de la Atmosfera, ²Posgrado Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Mexico City, DF 04510, México. mmoya@servidor.unam.mx



PRESENTED AT THE 2006 AGU FALL MEETING

1. INTRODUCTION

The air quality in the Valley of Mexico has worsened in last decades due to high levels of particulated matter (PM) and ozone exceeding the Mexican 24-h standards several days of year (Edgerton et al., 1999; Moya 2006). Aerosols play an important role in many areas including human health effects, visibility reduction and relative budget (EPCC Report, 2001). Particulated matter with aerodynamic diameters less than 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) has been associated with excess of mortality (Dockery et al., 1993); therefore, one of the most important issues for atmospheric pollution management is human health. In this work, chemical characterization of fine collected particles during 2003 and 2005 at downtown Mexico City are presented and their acidic/basic characteristics are examined. Gas-phase precursors were also measured to get the approached partitioning of semivolatile compounds. Two different analytical methods to measure HNO_3 were recorded and compared during this study.

2. SITE AND SAMPLING DESCRIPTION

Measurements were done in downtown Mexico City, in a site next to the atmospheric monitoring station Merced run by the City Government (19.38°N, 99.12°W, Fig. 1). Size-differentiated atmospheric particles and gas precursors measurements made in 2003 field campaign are described in Moya et al., 2004.

Several measurement systems were set during February-2005 field campaign (Fig. 2). Particulate matter in sizes ranges of 1 and 2.5 μm (URG cyclone) were collected over 4-h diurnal periods. An additional smaller denuder + PM_{10} filter pack was installed to provide nitric acid concentrations by applying Denuder Difference Method (DDM). Inorganic ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ analyses are fully described in Moya et al., 2004. NH_3 and HNO_3 gas phase precursors were obtained using an open path Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer, which performance is detailed in Grutter et al., 2003.

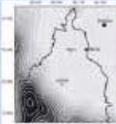


Fig. 1. Downtown Mexico City Merced site (MER)



Fig. 2. Measurement systems assembly at Merced site (2005)

3. DATA VALIDATION

2003: Size differentiated particles data were worked in groups enclosed in four main sizes: 1, 2, 3 and 10 μm and were tested by a) sum of species versus mass and b) mass concentration from two different methods; TEOM versus filter based weighting. Semivolatile material was lost through weighting errors (8-stage PM_{10} collection).

2005: Bulk particles data were validated Level I, Level II comparisons were made for: a) PM_{10} to $\text{PM}_{2.5}$ ratio for mass, b) sum of chemical species versus measured mass (Figure 3), c) Ammonia/total sulfate ratio (Figure 4). Outliers were identified and removed remaining 91% of PM_{10} data and 85% of $\text{PM}_{2.5}$ data.

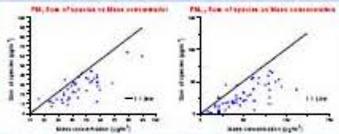


Fig. 3. Sum of chemical species versus measured mass concentration during February 2005, at Merced site

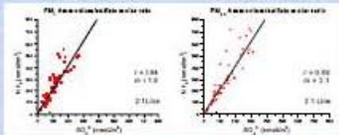


Fig. 4. Ammonia/sulfate molar ratio

Ammonia uncertainties for FTIR measurements were between 15% and 20%, whereas for nitric acid determination is around 40%. The higher uncertainty in the HNO_3 measurement relative to that for NH_3 is due to the small HNO_3 fingerprint and the strong water interference in the spectral window. Only from the period February 17-23 validated HNO_3 concentrations were achieved.

4. RESULTS

A. Mass concentration. Mass concentrations were analyzed for 2005 Merced Campaign stratifying data by periods. The highest values occurred during the 2nd period (10:00-14:00 LST) in agreement with gas-particle conversion processes. $\text{PM}_{2.5}$ measurements indicated the recent (2005) 24-h Mexican standard of 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ was exceeded four times.

B. Chemical composition. Distribution of species are observed in Fig. 5. Sulfate, nitrate and ammonium were dominant species though higher concentrations of NaCl were observed during the 2003 field campaign. Concentration of this species was explained in terms of the potential influence of the nearby dry salt-lake of Texcoco (Moya et al., 2004; Jaschke et al., 2000).

C. Electroneutrality Balance. Slopes of 0.8 and 1.01 were obtained for PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ respectively, indicating neutrality in particles. The significant presence of gas-phase NH_3 (> 40 ppb, Fig. 6.) observed consistently during the morning sampling periods in the Valley of Mexico was of importance in providing enough NH_4^+ to neutralize observed sulfate concentrations.

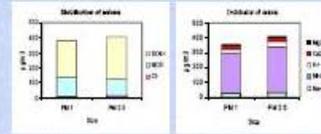


Figure 5. Distribution of species during the 2005 field campaign.

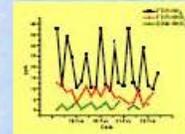


Fig. 6. 4-h averages NH_3 and HNO_3 (FTIR and DDM) in ppb during and 2005 field campaign.

Calculated partitioning indicated that FTIR- HNO_3 measurements were high regarding denuded HNO_3 concentrations. By applying an equilibrium model, validation of this data should be further analyzed before predict the partitioning.

5. CONCLUSIONS

Chemical characterization of inorganic aerosol particles and gas-phase precursors collected during the cold dry seasons at a site near downtown Mexico City provided information regarding the composition of inorganics and partition of semivolatile species between the gas and particulate phases.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge to H. Padilla, M.C. Torres, R. Belmont and R. Goparano for the chemical analysis of inorganic ions and to RAMA-GOP for providing logistic help. M. Moya was supported by the PAPET-UNAM grants IN17905, 0216656 and IN107506. M. Grutter is grateful for the financial support of CONACYT through project 333520. T. E. Matias was supported by CONACYT grant.

REFERENCES

- Dockery, D.W., Pope, X., Xu, J.D., Spengler, J.H., Ware, M.E., Fay, R.G. and Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine* 329, pp. 1753-1759.
- Edgerton SA, et al. Particulate air pollution in Mexico City. *J Air Waste Manage Assoc* 1999; 49:1221-1229.
- Grutter, M., Rojas, E., Soakford, R., Irujo-Sanchez, L.G., 2003. Open-path FTIR spectroscopic studies of the trace gases over Mexico City. *Atmospheric and Cosmic Optics* 16, 232-236.
- Jaschke A., Faehigle, V., Haregu, E. and Junz, S., 2000. Simulated urban climate response to historical land use modification in the basin of Mexico. *Climate Change* 44, pp. 515-536.
- Moya, M., et al., 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-MER study in Mexico City. *Atmospheric Environment* 35, 1793-1804.
- Moya, M., et al., 2004. Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosol and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. *Atmospheric Environment* 38, 5431-5441.

Diurnal Chemical Characterization of Aerosols at Downtown Mexico City During the Cold Dry Seasons of 2003 and 2005. Part II. Modeling

¹Edith Matias, ²Mireya Moya[✉], ³Michel Grutter

¹Posgrado Ciencias Químicas, ²Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Cd. México, DF 04510, México. ✉mmoya@servidor.unam.mx



PRESENTED AT THE 2006 AGU FALL MEETING

1. OVERVIEW/GOALS

2. Understanding the partitioning behavior of semivolatile species between the gas and aerosol phases is needed to developing effective control strategies. Several atmospheric models have been developed and applied to quantify the pollutants in the United States and Europe mainly. One of the most critical constraints to model fine PM is due to the lack of quality data. Moya et al. (2001) studied $PM_{2.5}$ behavior in applying equilibrium aerosol models based on 1997 Mexico City ambient measurements (Edgerton et al., 1999), one of the issues discussed in this work was related to the long duration of the sampling periods. The primary goal of this study is to use data available from 2003 and 2005 field campaigns carried out in downtown Mexico City (Part I of this work) to evaluate the SCAPE2 model performance, the issue of short resolved time in sampling periods are pursued in these studies.

2. MODEL FORMULATION

Particulate ammonium nitrate, ammonium sulfate and ammonium bisulfate result from gas-particle conversion processes. SCAPE2 model applies equations of conservation of mass, electroneutrality and chemical equilibrium to calculate the aerosol and gas fraction of sodium, nitrate, sulfate, ammonium, chloride and crustal species. (Kim et al., 1993 a,b; Kim and Seinfeld, 1995). The latter were proved to be a key feature in aerosols behavior in Mexico City (Moya et al. 2004). By this reason SCAPE2 was selected as the PM model.

3. RESULTS AND DISCUSSION

I. 2003 Field Campaign

By applying SCAPE2 model, very high errors were achieved. Calculated partitioning of 2003 nitrate and ammonium data proved there were losses of semivolatile material and very high levels of HNO_3 disproportionately affecting the predicted partitioning in simulated nitrate.

II. 2005 Field Campaign

Thirty-eight cases, corresponding to the sampling period of February 17-25, 2005 were analyzed to evaluate SCAPE2 performance. Simulations were performed for PM_{10} and $PM_{2.5}$ size ranges. The first and main evaluation considering denuded HNO_3 concentrations was made. Table 1 shows the SCAPE2 performance, assuming deliquescence branch. Overall particulate nitrate and ammonium were overpredicted. During the third period (14:00-18:00 LST) both ammonia and nitrate are underpredicted and errors slightly increase. Due to ammonia neutralize sulfate and even exceeds it, is allowed to form ammonium nitrate. During the third periods (14:00-18:00) a significant nitrate (but not ammonium) decrease is observed; since ammonia is scavenged by sulfate, and particulate nitrate is drive into the gas phase.

	PM ₁₀		PM _{2.5}				
	% ME	% ME	% ME	% ME			
Ammonia	0(0-10:00)	21	42	Ammonia	0(0-10:00)	31	11
	10(10:00)	21	25		10(10:00)	1	15
	10(10:00)	-21	25		10(10:00)	-21	26
Nitrate	0(0-10:00)	36	36	Nitrate	0(0-10:00)	34	34
	10(10:00)	-31	36		10(10:00)	7	33
	10(10:00)	-100	100		10(10:00)	-100	100

Table 1. SCAPE2 performance -deliquescence branch for 4-h PM_{10} and $PM_{2.5}$ measurements at Merced site, during Feb 17-25, 2005

By applying efflorescence branch, errors are increased (Table 2). Here, both nitrate and ammonium are overpredicted in all periods; since ions are forced to stay in particulate phase (liquid).

	PM ₁₀		PM _{2.5}				
	% ME	% ME	% ME	% ME			
Ammonia	0(0-10:00)	16	38	Ammonia	0(0-10:00)	21	22
	10(10:00)	36	75		10(10:00)	71	98
	10(10:00)	221	221		10(10:00)	112	111
Nitrate	0(0-10:00)	36	36	Nitrate	0(0-10:00)	11	11
	10(10:00)	27	12		10(10:00)	7	0
	10(10:00)	75	75		10(10:00)	36	36

Table 2. SCAPE2 performance -efflorescence branch for 4-h PM_{10} and $PM_{2.5}$ measurements at Merced site, during Feb 17-25, 2005

Figure 1 shows predicted particulate nitrate and ammonium versus measurements for every $PM_{2.5}$ sampling period at Merced site. Although not shown PM_{10} behavior is very close).

Additional performance evaluation using FTIR HNO_3 measurements was made. By using these data, model performance did not improve due to large uncertainties in HNO_3 measurements (Part I of this work).

In this work, performance model is improved from that published previously (Moya et al., 2001) due to a better quality of data (i.e. shorter periods of time and HNO_3 measurements with less uncertainties) which results in a better approach Mexico City ambient data and concentrations.

4. CONCLUSIONS

By applying SCAPE2 equilibrium model, PM_{10} and $PM_{2.5}$ nitrate and ammonium were predicted within 50-70% during the morning sampling periods. For afternoon sampling periods (14:00-18:00 LST) higher errors in predicting aerosol concentrations were obtained, 2005 field campaign ambient parameters and concentrations were better approached than previous data base published for this megacity resulting in a better improvement of model performance.

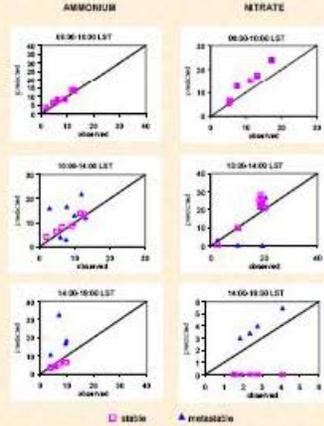


Figure 1. Predicted and measured ammonium and nitrate at Merced site for February 17-25, 2005 (stable and metastable cases).

ACKNOWLEDGMENTS

Avances are granted to F. Padilla, M.C. Torres, F. Salmeron and R. Gaspariano for their collaboration in the analysis for inorganic ions, to RAMA-GDF for providing facilities at monitoring network site and to D. Flores Roman for computational assistance. M. Moya was supported by the FAPEX-UNAM grants IN17903, IN18004 and IN107065. M. Grutter is grateful for the financial support of CONACYT through project 032625-1. E. Matias was supported by CONACYT grant.

REFERENCES

- Edgerton SA, et al. Particulate air pollution in Mexico City. J Air Waste Manage Assoc 1999; 49:1221-1229.
- Moya M, et al. 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City. Atmospheric Environment 35, 1791-1804.
- Moya M, et al. 2004. Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosol and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City. Atmospheric Environment 38, 565-586.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P., 1993a. Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model. Atmosol Science and Technology 19, pp. 137-181.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P., 1993b. Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficients calculation methods. Atmosol Science and Technology 19, pp. 182-195.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P., 1995. Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements Ca²⁺, K⁺ and Mg²⁺. Atmosol Science and Technology 22, pp. 95-110.