



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA

**CALIDAD AMBIENTAL DE LOS SEDIMENTOS
DEL SISTEMA FLUVIAL JAMAPA-ATOYAC,
VERACRUZ**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

BIÓLOGO

P R E S E N T A

Carlos Uriel Lozano García

Director de Tesis: Dr. Guillermo Javier Horta Puga



Los Reyes Iztacala, Estado de México, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no solo representa la conclusión de un ciclo académico sino que también simboliza todo el esfuerzo a lo largo del tiempo que sin el apoyo de ciertas personas lo hubiera podido lograr.

Principalmente agradezco a mis padres, Juan Carlos y Araceli por todo el gran amor y apoyo brindado para mi formación como estudiante y como persona. A mi hermana Brenda y Rodrigo por ser buenos hermanos conmigo, a mi pequeño hermano Emiliano que, aunque algunas veces no me permitía trabajar un poco, me daba todo el amor y felicidad que puede transmitir un niño pequeño, lo que se traducía en mi como una fuente de alegría y ganas de avanzar, ahora más que nada eres mi más grande motivo para superarme cada vez más. Gracias a todos porque siempre sabemos cómo estar unidos y pasar cualquier momento como una familia que, para mí, es muy importante e indispensable ya que de otra manera quizá las cosas serían diferentes. Los amo mucho y son todo para mí.

A mi novia Caro, por apoyarme, motivarme y estar conmigo en todo instante, por todos esos momentos a lo largo de casi toda mi carrera que hicieron y hacen de mi alguien feliz, con ganas de superarme y querer seguir juntos. Recuerda siempre que te amo y que tú también eres motivo de alcanzar mis metas.

A mis amigos por brindarme su amistad, por lo momentos chévere que pasamos y por hacer que la carrera fuera mucho más relajada.

A todos los docentes en general que compartieron conmigo sus conocimientos que contribuyen en mi formación como biólogo, en especial al profesor Pedrito, gracias por apoyarme de verdad a lo largo de la carrera, siempre estuviste ahí en todo lo que necesitaba.

A mi director de tesis, el Dr Guillermo Horta Puga, a quien admiro como investigador, por todo el apoyo brindado para la realización de esta tesis ya que sin él y el proyecto PAPIIT IN114616 no hubiera sido posible el desarrollo de este estudio.

Al Dr Rafael Andrés Cabral Tena, a quien aprecio y admiro como amigo e investigador, por estar siempre dispuesto a ayudarme en todo y brindar en todo momento sus conocimientos. Por motivarme a realizar un posgrado, por sus comentarios en mi tesis y por su amistad.

Al M. en C. Francisco López Galindo por ser un profesor de quien aprendí mucho como edafólogo en la materia de Manejo de Recursos Naturales.

A la M. en C. Mayra Hernández Moreno por la atención brindada a mi tesis, por brindar su apoyo y por orientarme en la materia de Edafología.

A la M. en C. Aura Aletse Morales Aranda por su atención en el laboratorio y su correcciones.

A los miembros de la Bodeguita Arrecifal por los momentos dentro y fuera del laboratorio. En especial a Alex por su amistad y paciencia y por apoyar con sus conocimientos en los equipos de laboratorio y geoquímica en general.

Al Laboratorio de Edafología, por su ayuda en el procesamiento de muestras del sedimento.

Y obviamente a mi querida universidad, gracias por hacer que me sienta orgulloso de pertenecer a las universidades más prestigiosas, estoy en deuda. Gracias Universidad Nacional Autónoma de México. Es hora de contribuir a engrandecerte.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	6
Objetivos	10
Objetivo general.....	10
Objetivos particulares	10
MATERIALES Y MÉTODOS	12
Área de estudio	12
Estrategia de muestreo	13
Toma de muestras	16
Procesamiento de muestras	16
Parámetros sedimentológicos	16
<i>Textura</i>	17
<i>Materia orgánica</i>	17
<i>Lavado de muestras</i>	18
<i>Determinación del contenido de Cu Total</i>	19
<i>Determinación del contenido de Cu biodisponible</i>	19
Análisis instrumental	20
Calidad analítica	21
Determinación de la calidad ambiental del sedimento en el SFJA	21
<i>Índice de geoacumulación (I_{geo})</i>	22
<i>Guías de calidad de los sedimentos (GCS)</i>	23
Análisis estadístico	23
RESULTADOS	24
Análisis espacial y temporal	24
<i>Espacial</i>	24
<i>Temporal</i>	25
Relación entre los niveles de Cu total y biodisponible con los parámetros sedimentológicos.....	27
Relación entre la altitud y los niveles de Cu total y biodisponible	30
Porcentaje de Cu de la fracción biodisponible con respecto al contenido de Cu total	31
Determinación de la calidad ambiental del sedimento en el SFJA	32

DISCUSIÓN	34
Análisis espacio-temporal	34
<i>Espacial</i>	34
<i>Temporal</i>	36
Relación entre los niveles de Cu total y biodisponible con los parámetros sedimentológicos.....	37
Relación entre la altitud y los niveles de Cu total y biodisponible	37
Porcentaje de Cu de la fracción biodisponible con respecto al contenido de Cu total	39
Determinación de la calidad ambiental del sedimento en el SFJA	40
Comparación con otros estudios	40
CONCLUSIONES	42
LITERATURA CITADA	44

INTRODUCCIÓN

Los sistemas fluviales son un conjunto de cursos de agua que fluyen y convergen hacia un caudal principal cuyo punto de salida generalmente es el océano (Rodríguez, 2006). Los sistemas fluviales actúan como el principal mecanismo de transporte de sedimentos terrígenos, los cuales se componen de partículas (clastos) de distintos tamaños (desde partículas de arcilla medidas en micras hasta gravas medidas en milímetros, básicamente) que resultan del intemperismo y erosión de rocas preexistentes cuya composición es principalmente de minerales de sílice (Nichols, 2009). En los últimos años los sedimentos han tomado importancia desde el punto de vista sobre contaminación debido a que actúan como portadores y son reservorio de contaminantes en los ambientes acuáticos por lo que son considerados como indicador de la calidad ambiental (Alonso-Castillo et al., 2013). Los metales pesados (MP) están entre los contaminantes ambientales más comunes, los cuales se definen como aquellos elementos químicos cuya densidad es mayor a 5 g/cm^3 (Adriano et al., 2005). Entre los MP se encuentra el cobre (Cu) el cual pertenece a los elementos de transición y al grupo 11 de la tabla periódica de los elementos. Desde el punto de vista geoquímico, el Cu es un elemento calcófilo (afín a la fase sulfurada) formando distintos minerales como la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y covelita (CuS) (Moore y Ramamoorthy, 1984). Es considerado un metal esencial para el buen funcionamiento del metabolismo de la biota acuática, ya que está involucrado en la actividad de enzimas tales como citocromo oxidasa, superóxido dismutasa, lisil oxidasa, dopamina hidroxilasa y tirosinasa. Sin embargo, el Cu en estado iónico (que es como se le considera biodisponible - Cu^{+2}), puede llegar a ser tóxico cuando se superan los requerimientos biológicos, esto debido a que los organismos lo pueden bioacumular en sus tejidos, ya sea directamente del agua circundante o por ingestión de alimento (Avenant-Oldewage y Marx, 2000). Los efectos tóxicos del Cu se han demostrado ampliamente, por ejemplo, en el pez *Oncorhynchus kisutch* concentraciones de hasta $20 \mu\text{g/L}$ afectan los procesos de activación de quimiorreceptores alterando el olfato del organismo (Baldwin et al., 2003); en el mejillón *Mytilus californianus* y el ostión *Crassostrea gigas*, el Cu altera la tasa de filtración (Smith, 1985; Lin et al., 1992). En el pez *Oncorhynchus mykiss*, incluso niveles bajos de Cu ($1.4 \mu\text{g/L}$) provocan estrés fisiológico (Taub, 2004); en el pez *Pimephales promelas* reduce la producción de

espermatozoides y óvulos, alterando su tasa de reproducción. De lo anterior se deduce que los efectos tóxicos del Cu en ambientes acuáticos puede originar impactos ecológicos negativos (Solomon, 2009). Por ello, la contaminación de los sistemas acuáticos por Cu y por MP en general, se ha convertido en un problema global cada vez mayor debido a que son elementos no biodegradables por lo cual pueden incorporarse y posteriormente acumularse en la red trófica en los sistemas acuáticos y causar toxicidad (Fernandes et al., 2008; Vullo, 2003).

El Cu en los sedimentos fluviales puede provenir de manera natural o como consecuencia de distintas actividades humanas. Las principales fuentes naturales son el intemperismo de las rocas, para formar sedimentos finos, que por erosión hídrica o eólica, contribuyen a redistribuirlos para formar suelos y/o sedimentos de ambientes acuáticos. Por otra parte, la minería y la industria metalúrgica generan aerosoles ricos en MP, que vía atmosférica se transportan a grandes distancias. Asimismo, los asentamientos urbanos e industriales, generan residuos sólidos y aguas residuales, que son una fuente importante de MP. El uso de fertilizantes y pesticidas en zonas de cultivo son otra fuente antropogénica importante de MP (Forstner y Wittmann, 1979). Así, los MP tienden a llegar a los sedimentos fluviales (Scherer *et al.*, 2011).

Cuando el Cu y los metales pesados en general son introducidos en los sedimentos fluviales, pueden existir asociados a diferentes fracciones geoquímicas tales como: fracción intercambiable, fracción asociada a óxi-hidróxidos de Fe y Mn, fracción asociada a carbonatos, fracción asociada a la materia orgánica, y la fracción mineral (ortosilicatos complejos) (Tessier et al. 1979). Las fracciones antes mencionadas se definen como el contenido total, del cual, los elementos asociados a alguna de estas fracciones pueden estar disponibles y ser incorporados por los seres vivos, conformando lo que se conoce como fracción biodisponible (intercambiable + carbonatos + materia orgánica), la cual puede potencialmente representar riesgo de toxicidad debido a que cambios ligeros en las condiciones ambientales (como el pH, potencial redox, salinidad, etc.) pueden provocar la liberación de MP a la fase disuelta en la columna de agua (Du Laing, et al., 2009). Por otra parte, los metales contenidos en la fracción mineral se consideran como no biodisponibles

debido a que la composición mineral no puede ser alterada bajo condiciones que normalmente pueden encontrarse en los ríos, por lo que su concentración no representa riesgo para los organismos acuáticos (Tessier, 1979; Zhang et al., 2014; Rangel-Peraza et al., 2015). Como resultado, el comportamiento (movilidad, transporte y almacenamiento) del Cu en los sedimentos está influenciado por numerosos procesos que incluyen la adsorción/desorción, precipitación y formación de complejos con las distintas fracciones antes mencionadas por lo que parámetros como el contenido de materia orgánica (MO) y contenido de lodos (limos y arcillas) son importantes en la evaluación de la contaminación ya que el Cu puede ser adsorbido por partículas de tamaño fino (lodos) así como formar complejos con sustancias orgánicas como la MO, lo que puede provocar variaciones espaciales y temporales en los niveles del metal (Du Laing, et al., 2009; Miller y Miller, 2007).

La presencia de metales como el Cu en los sistemas fluviales requiere una evaluación apropiada para determinar riesgos de toxicidad y contaminación, por ello, con el fin de evaluar dichos parámetros en los ambientes acuáticos, se han desarrollado Guías de Calidad de los Sedimentos (SQG por sus siglas en inglés) en donde, si la concentración de algún MP es mayor a la establecida por las SQG, el sitio es considerado como un riesgo para los organismos acuáticos (MacDonald et al., 2000). Sin embargo, debido a que las SQG no determinan el grado de contaminación por metales pesados, el Índice de Geoacumulación es utilizado para determinar la categoría de contaminación a la que pertenece de acuerdo a la concentración observada en el sedimento en determinada área (Müller, 1969).

El Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac (SFJA) tiene un área aproximada de 3,912 km², de la cual, la vegetación original ha sido fuertemente deforestada para utilizar el terreno con fines agropecuarios, urbanos e industriales, por lo que, a lo largo de su cauce, el SFJA capta las aguas residuales y escorrentía pluvial de dichas zonas, acarreando todo tipo de contaminantes químicos, incluyendo MP (Horta-Puga et al. 2013, Horta-Puga y Carriquiry 2014). Por ello, el SFJA ha sido reconocido como el principal portador de material particulado, el cual, ha favorecido al aumento de los niveles de metales pesados (incluyendo el Cu) en diferentes compartimientos ambientales en la zona costera del puerto de Veracruz y zonas aledañas, (Horta-Puga, 2013; Rosales-Hoz et al., 2009; Rosales-Hoz et al., 2007; Celis-Hernández et

al., 2013). Por otro lado, los estudios sobre metales pesados que incluyen al Cu en sedimentos realizados en distintos sistemas fluviales de Veracruz y México, demuestran que los niveles que se registran en los sitios cercanos a zonas donde existen actividades humanas, aumentan considerablemente. En el río Coatzacoalcos, se ha observado que las concentraciones de Cu total y biodisponible aumentan principalmente en las estaciones Teapa, Pajaritos y Nanchital los cuales son sitios en donde existen descargas de distintas industrias presentes en la zona, principalmente de la industria petroquímica (Rosales-Hoz y Carranza-Edwards, 1998; Bahena-Manjarrez et al., 2002). En el río San Pedro, Sonora, los niveles más elevados de Cu total y biodisponible se registraron en sitios en donde es evidente la influencia de vertidos de aguas residuales de la mina “Concentradora vieja” y de la ciudad de Cananea, en donde se registraron niveles de hasta 700.9 µg/g de Cu total y 265.5 µg/g de Cu biodisponible (Gómez-Álvarez et al., 2007). En el río San Pedro, Aguascalientes, se registraron niveles de hasta 167.6 µg/g de Cu total el cual posiblemente es influenciado por descargas municipales, agropecuarias e industriales (Guzmán-Colis et al., 2011). Estudios realizados en otras partes del mundo, como en el río Tigris, Turquía la concentración promedio más elevada de Cu ($1941.9 \pm 1592.3 \mu\text{g/g}$) se registró en un sitio cercano a descargas urbanas y de la industria minera, en este estudio se utilizaron parámetros para establecer como una medida cuantitativa la contaminación, los cuales indicaron que dicho río está contaminado por Cu y que esto se debe mayormente a influencias antropogénicas (Varol, 2011). En el río Tisza, Ucrania los valores más altos se registraron en sitios donde existen descargas municipales (101-162 µg/g) en donde el valor del factor de enriquecimiento (5-moderada a severamente enriquecido) indicó que lo registrado está influenciado por fuentes antropogénicas (Sakan et al., 2009). En el río Gomati, India también la concentración más elevada se presentó en una zona donde existen efluentes urbanos (142 µg/g) en donde, según el índice de geoacumulación (Igeo=4) es una zona moderadamente contaminada (Singh et al., 1997).

Como se ha señalado, las actividades humanas pueden contribuir al aumento en las concentraciones ambientales de metales pesados, incluyendo el Cu, pudiendo afectar la calidad de los sistemas acuáticos, sin embargo, en el SFJA, no se han determinado las posibles fuentes, la variación temporal y espacial y ni se ha establecido si es un sistema contaminado desde el punto de vista químico.

Planteamiento del problema

Las actividades humanas que se desarrollan en la cuenca del SFJA generan material particulado como producto de la erosión de los suelos y desechos de las zonas urbanas, agropecuarias e industriales ubicadas en la cuenca hidrológica. Estos materiales particulados (sedimentos) generalmente se depositan en el cauce del río por lo que pueden contribuir a incrementar los niveles ambientales de MP, incluido el cobre.

Por lo anterior, se plantea la siguiente **pregunta de investigación:**

¿Las actividades humanas que se desarrollan a lo largo del SFJA favorecen el aumento de los niveles de Cu en los sedimentos fluviales?

Hipótesis

Las áreas en donde se ubican zonas urbanas, agrícolas e industriales contribuyen a elevar los niveles de Cu en los sedimentos fluviales del Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac.

OBJETIVOS

Objetivo general

-Determinar el aporte que tienen las actividades humanas en las concentraciones ambientales de Cu en sedimentos fluviales a lo largo del SFJA durante un ciclo anual (lluvias y secas).

Objetivos particulares

-Cuantificar el contenido de Cu total y de la fracción biodisponible en sedimento fluvial a lo largo del SFJA durante la época de secas (abril 2016) y lluvia (octubre 2016).

- Establecer si existe una tendencia espacial (subcuenca Jamapa y Atoyac y la Zona Estuarina) y temporal (secas y lluvias) en los niveles de Cu en sedimentos fluviales del SFJA.

-Identificar si en los sitios próximos a lugares en donde se desarrolla alguna actividad humana aumentan los niveles de Cu en los sedimentos fluviales del SFJA.

-Determinar si existe una relación entre los niveles de Cu en sedimentos y los parámetros sedimentológicos (lodos y materia orgánica).

-Determinar si existe tendencia acumulativa y de transporte de Cu río abajo.

-Cuantificar el porcentaje del contenido de Cu biodisponible con respecto al contenido de Cu total.

-Establecer si el SFJA es un sistema contaminado de acuerdo al consenso basado en las Guías de Calidad de los Sedimentos (consensus-based SQGs) y al Índice de geoacumulación (Igeo).

MATERIALES Y MÉTODOS

ÁREA DE ESTUDIO

Cabe destacar que el presente estudio forma parte del proyecto “Fuentes puntuales de metales pesados en la zona costera y el sistema arrecifal frente al puerto de Veracruz, sur del Golfo de México” (PAPIIT IN114616) el cual asume, como hipótesis, que el Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac (SFJA) es la fuente más importante de metales pesados en la porción sur del Golfo de México por lo que tiene como objetivo principal determinar la influencia de las descargas de distintas actividades antropogénicas, pluviales y fluviales a lo largo del SFJA en el contenido de metales pesados (Cu, Pb, Ba y Cd) en sedimentos costeros (siliclásticos) superficiales de la Zona Costera de Veracruz (ZCV) y sedimentos arrecifales (bioclásticos) del Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), así como su variabilidad espacio-temporal.

El Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac (SFJA) se encuentra ubicado entre los 18° 45' y 19° 14' N, y entre 95° 56' y 97° 17' O, pertenece a la Región Hidrológica (RH) 28 y se distribuye totalmente dentro del estado de Veracruz abarcando un área aproximada de 3,912 km². El SFJA se conforma de dos corrientes principales, el Jamapa (subcuenca norte) y Atoyac (subcuenca sur), las cuales se forman desde la porción noreste del Pico de Orizaba a 5700 msnm y finalmente desembocan hacia el Golfo de México en las inmediaciones del municipio de Boca del Río con una escorrentía promedio anual de 1895x10⁶ m³ (Pereyra et al, 2010). Geológicamente, en la cuenca predominan suelos del Cuaternario, rocas sedimentarias, principalmente conglomerados, limolitas y rocas volcánicas ígneas (SGM, 2005).

La vegetación en el SFJA básicamente se compone de bosque templado y bosque mesófilo de montaña en la cuenca alta y selva baja caducifolia en la cuenca baja, sin embargo, la mayor parte de dicha vegetación ha sido fuertemente deforestada debido al crecimiento de la población humana que ha utilizado los terrenos con fines agropecuarios en los que se cultiva principalmente caña de azúcar, café, árboles frutales y maíz, así como pastos inducidos para la cría de ganado, en un área de 87 000 ha aproximadamente.

También, a lo largo de la cuenca se concentran importantes núcleos urbanos (Córdoba, Huatusco, Veracruz, Boca del Río, entre otros), parques industriales (Córdoba-Amatlán y Bruno Pagliai), ingenios azucareros (San Miguelito, Progreso y Potrero) y la central termoeléctrica Dos Bocas.

ESTRATEGIA DE MUESTREO

Como se ha mencionado, la cuenca presenta un gran desarrollo de distintas actividades humanas por lo que, a lo largo del afluente, el SFJA capta las aguas residuales y de escorrentía pluvial desde zonas urbanas, industriales y agropecuarias, por lo cual, puede acarrear todo tipo de contaminantes junto con material particulado (sedimentos) el cual, generalmente se deposita inmediatamente en el cauce del río por lo que pueden contribuir al incremento de los niveles ambientales de metales pesados, incluido el cobre (Horta-Puga et al. 2013). Por ello, para determinar si existe influencia de las actividades humanas en los niveles de cobre en el sistema y finalmente en la ZCV, se establecieron 21 estaciones de muestreo (Tabla 1) con base en tres criterios: 1) que los puntos de muestreo estuvieran próximos a sitios en donde se desarrolla algún tipo de actividad antrópica (urbana, agrícola e industrial) y en sitios en donde aparentemente no existe influencia de dichas actividades (Figura 1), 2) abarcar la variabilidad de unidades litológicas (tipos de roca) presentes en el SFJA (Figura 2) y 3) la facilidad de acceso a las estaciones de muestreo, considerándose así un muestreo representativo de la cuenca.

Se realizaron dos muestreos, el primero durante la época de estiaje (abril 2016) y el segundo durante la época de lluvias (octubre 2016) ya que representan tasas erosivas y volúmenes de descarga más contrastantes en la zona.

Tabla 1.
Ubicación geográfica de cada estación de muestreo a lo largo del Sistema Fluvial
Jamapa-Atoyac.

ID	Subcuenca	Latitud	Longitud
JA1	Jamapa	19° 08' 43.16" N	97° 08' 42.53" W
JA2	Jamapa	19° 08' 54.32" N	97° 08' 43.50" W
JA3	Jamapa	19° 08' 49.24" N	97° 08' 36.26" W
JA4	Jamapa	19° 06' 00.62" N	97° 02' 01.93" W
JA5	Jamapa	19° 11' 07.35" N	96° 57' 32.85" W
JA6	Jamapa	19° 02' 30.84" N	96° 39' 48.59" W
JA7	Jamapa	19° 04' 44.80" N	96° 38' 17.22" W
JA8	Jamapa	18° 52' 44.98" N	96° 23' 57.83" W
JA9	Jamapa	18° 55' 35.00" N	96° 17' 51.40" W
JA10	Jamapa	19° 03' 13.80" N	96° 08' 57.90" W
AT1	Atoyac	19° 02' 43.17" N	97° 02' 27.07" W
AT2	Atoyac	18° 59' 01.75" N	96° 58' 38.61" W
AT3	Atoyac	18° 50' 38.73" N	96° 49' 27.26" W
AT4	Atoyac	18° 54' 22.28" N	96° 48' 45.73" W
AT5	Atoyac	18° 56' 12.74" N	96° 46' 17.53" W
AT6	Atoyac	18° 48' 12.26" N	96° 39' 14.87" W
AT7	Atoyac	18° 49' 21.70" N	96° 31' 26.78" W
AT8	Atoyac	18° 50' 09.72" N	96° 23' 56.02" W
AT9	Atoyac	18° 54' 03.70" N	96° 16' 36.60" W
AT10	Atoyac	19° 03' 10.20" N	96° 08' 20.90" W
ZE1	SFJC	19° 03' 58.30" N	96° 08' 29.10" W
ZE2	SFJC	19° 06' 03.40" N	96° 06' 01.30" W

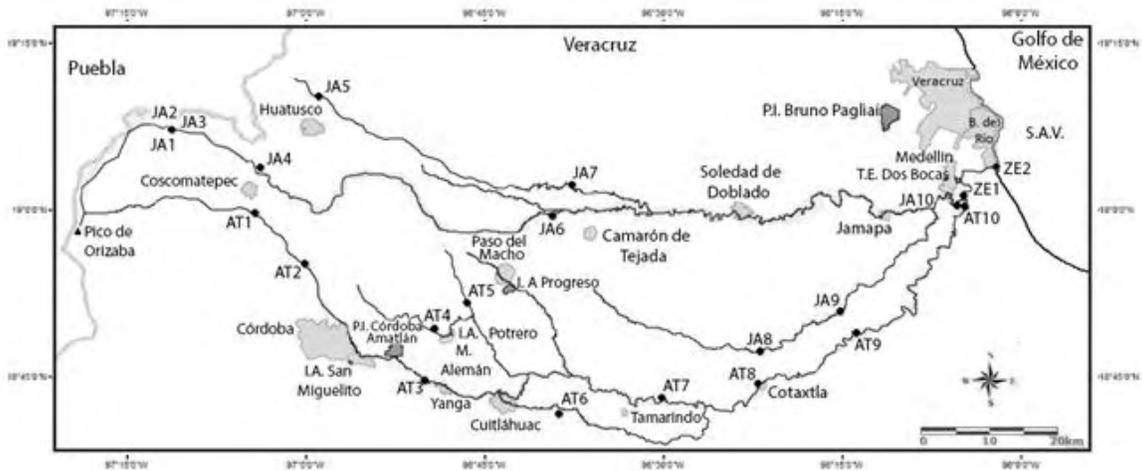


Figura 1. Estaciones de muestreo de sedimento fluvial y principales asentamientos humanos e industrias importantes en el SFJA. P.I. = Parque Industrial, I.A.= Ingenio Azucarero, T.E = Termoelectrica, JA1-JA10 (Estaciones de muestreo pertenecientes a la subcuenca Jamapa), AT1-AT10 (Estaciones pertenecientes a la subcuenca Atoyac) y ZE1-2 (Estaciones ubicadas en la confluencia de ambas subcuencas en una Zona Estuarina).

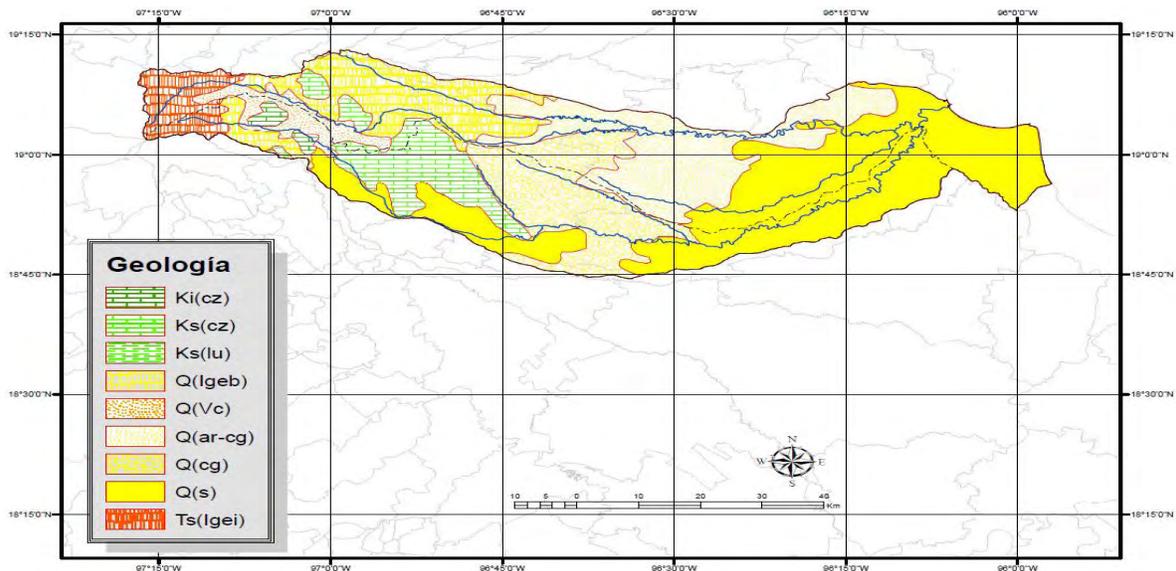


Figura 2. Geología del SFJA: K= Cretácico. T= Terciario. Q= Cuaternario. i= Inferior. s= Superior. ar= Areniscas. cg= conglomerados. Cz= Calizas. eb= extrusiva básica. ei= extrusiva intermedia. Ig= Ígneas. lu= Lutitas. Vc= Volcanoclásticas.

TOMA DE MUESTRAS

Con base a la estrategia metodológica, en cada estación de muestreo se tomaron 500 g de sedimento fluvial (<5 cm), con la ayuda de una pala de polietileno, si el sitio lo permitía, en las estaciones en donde no, el sedimento se tomó con la ayuda de una draga Van Veen procurando que la muestra a analizar no estuviese en contacto con el material metálico de dicha draga. Posteriormente cada muestra se colocó en una bolsa de polietileno y se almacenó en un contenedor plástico hasta su traslado al laboratorio. Una vez en el laboratorio, la muestras se congelaron a -10 °C para conservarlas hasta su procesamiento.

PROCESAMIENTO DE MUESTRAS

Con el propósito de evitar la contaminación de los sedimentos, todo el material de polietileno utilizado en cada proceso fue previamente lavado con jabón y agua corriente, posteriormente se realizó un enjuague con agua deionizada para después colocarlos en HCl 10% durante 72 h. Una vez transcurrido este tiempo, el material fue colocado en contenedores plásticos para realizar un segundo enjuague con agua deionizada para finalmente colocarlo en un horno a 60 °C durante 48 h para su secado.

Todas las muestras se dejaron a temperatura ambiente para su descongelamiento, posteriormente se dividieron y se colocaron en tubos de polietileno previamente etiquetados para: 1) la determinación de los parámetros sedimentológicos (granulometría-cuantificación del contenido de lodos y el contenido de materia orgánica) y 2) la cuantificación de Cu total (Cu_t) y biodisponible (Cu_b) en el sedimento. Después, se secaron en horno a 60° C durante 48 horas y se homogeneizaron en un mortero de ágata. Una vez homogeneizados y secos, los sedimentos se pasaron por un tamiz plástico con luz de malla de 2 mm para después colocar cada tamizado en tubos de polietileno de 50 mL previamente etiquetados hasta quedar llenos.

Parámetros sedimentológicos

Debido a que las partículas de limo, arcilla (lodos) y materia orgánica poseen propiedades eléctricas, generalmente con carga negativa, tienen la capacidad de interaccionar con cationes (como el Cu) por lo que es importante conocer el contenido de dichas partículas para

establecer una aproximación del origen y la causa de los niveles posibles del metal registrados en cada punto de muestreo en el SFJA.

Textura

El contenido de lodos (limos + arcillas) se cuantificó por el método de Bouyoucus (1962), el cual, se basa en el cálculo de la velocidad de sedimentación de las partículas utilizando el principio de la Ley de Stocks, la cual establece que la densidad de una solución acuosa en reposo es directamente proporcional a la cantidad de partículas en suspensión que se van asentando de acuerdo a su diámetro y al tiempo transcurrido. De acuerdo a lo anterior, se tomaron 50 g de cada muestra de sedimento y se colocaron en un recipiente, posteriormente se les adicionaron 10 mL de Calgón (dispersante químico de partículas) y se aforó con agua corriente hasta $\frac{3}{4}$ partes del recipiente para después agitar durante 10 min con un mezclador mecánico. Una vez transcurrido el tiempo, la solución se colocó en una probeta de 1 L la cual se aforó con agua hasta completar su capacidad, enseguida cada una de las probetas, las cuales contenían cada muestra, fueron agitadas durante 1 min y se dejaron reposar durante 40 seg e inmediatamente se tomó la primer lectura introduciendo lentamente un hidrómetro (el reposo debe ser completamente estático ya que de no ser así, las lecturas con el hidrómetro no son correctas) y posteriormente se midió la temperatura. Una vez realizado lo anterior, cada probeta se dejó reposar durante 2 h e inmediatamente después se tomó una segunda lectura con el hidrómetro y la temperatura (de acuerdo a cada valor registrado de temperatura, se le agregó 0.2 a las lecturas del hidrómetro por cada grado centígrado después de 20 °C o, en caso contrario, se les restó). Con los valores obtenidos se calculó el porcentaje de limos y arcillas con la siguiente expresión matemática:

$$\% \text{ limos} + \% \text{ arcillas} = \text{primera lectura} / \text{g de sedimento} \times 100$$

$$\% \text{ arcillas} = \text{segunda lectura} / \text{g de sedimento} \times 100$$

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

Materia orgánica

Para la cuantificación del contenido de materia orgánica, se utilizó el método desarrollado por Walkley y Black (1947). El procedimiento consistió en pesar 0.5 g de cada muestra de sedimento fluvial el cual fue colocado en un matraz Erlenmeyer en donde se adicionaron 5

ml de solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (éste último se agregó lentamente debido a la reacción exotérmica que resulta). Posteriormente, el matraz se agitó por 1 min y se dejó en reposo por 30 min. Después, con una probeta se agregaron 100 mL de agua destilada, 5 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) y tres gotas del indicador difenilamina, finalmente la solución se tituló con sulfato ferroso ($FeSO_4$) (durante la titulación se procuró que los cambios de color hasta el vire final fuera en el orden de: negro-verde muy oscuro-azul-verde esmeralda). Adyacentemente, se realizó siempre una solución blanco para verificar la normalidad del $FeSO_4$ y de esta manera, con los datos obtenidos, se utilizó la siguiente fórmula para cuantificar la materia orgánica (MO):

$$\%Materia\ Orgánica = \frac{5 (mL\ de\ FeSO_4 * N * FC)}{g\ de\ la\ muestra} (0.69)$$

Donde:

5 = ml $K_2Cr_2O_7$

N = normalidad del sulfato ferroso (0.5)

FC = factor de corrección

0.69 = constante

El FC se obtuvo de la siguiente expresión:

$$FC = \frac{10}{mL\ de\ FeSO_4\ utilizados\ en\ la\ solución\ blanco}$$

Lavado de muestras

Se tomaron 15 g de cada muestra previamente homogeneizada y tamizada, se colocaron en tubos de polietileno en donde se les agregó 15 ml de agua deionizada, se agitaron por 15 minutos a 120 rpm con un agitador orbital y se centrifugaron a 10,000 rpm durante 45 minutos (Beckman “Avanti J-25I”). Los sobrenadantes se desecharon y se repitió el proceso anterior. Posteriormente, la muestra se dejó secar en horno a 60°C por 48 horas y consecutivamente el sedimento limpio se almacenó en tubos de polietileno.

Determinación del contenido de Cu Total

Para la obtención del contenido total de Cu, las muestras se sometieron a una digestión ácida, para ello, se tomaron 0.5 g de cada muestra previamente lavada y se colocaron en vasos de teflón, en donde se les adicionó 5 ml de agua deionizada, 1 ml de HCl, 4 ml de HF y 5 ml de HNO₃. Posteriormente los vasos se cerraron herméticamente colocándoles membranas de seguridad y se situaron en un carrusel de teflón. El carrusel completo se ubicó en un horno de microondas (CEM MDS 2100) el cual se calibró bajo las condiciones especificadas en la Tabla 2 para la digestión completa de cada muestra (cuando las muestras no se digerían por completo en una ronda, se cambiaron las membranas y se repitió la metodología). Cuando el proceso constó de menos de 12 muestras, en la programación del horno se le restó 3% a la potencia por cada muestra ausente. Una vez digeridas por completo, cada muestra se colocó en frascos de polietileno previamente pesados y etiquetados los cuales ya contenían 1 g de H₃BO₃, estos se agitaron durante 30-40 minutos a 200 rpm en un agitador orbital para disolver el H₃BO₃. Por último, se registró el peso de cada frasco con muestra y ácido bórico y se aforó con HNO₃ 2% hasta un peso final de 25 g.

Tabla 2. Condiciones para la digestión total en horno de microondas.

Etapa	Condición
Poder	100 %
Presión	120 PSI
Rampa	30 min.
Tiempo a presión	20 min.

Determinación del contenido de Cu biodisponible

Se colocaron 3 g de cada muestra de sedimento en tubos de polietileno, se les adicionaron 30 ml de HNO₃ 1M, posteriormente cada tubo se agitó a 120 rpm durante dos horas. Una vez terminadas las dos horas, las muestras se filtraron con ayuda de embudos y papel Whatman 42 hasta que el filtrado quedó totalmente transparente y sin partículas. Por último todas las muestras se aforaron con HNO₃ 2% hasta un peso final de 25 g.

ANÁLISIS INSTRUMENTAL

La cuantificación de Cu_t y Cu_b se realizó por espectrofotometría de absorción atómica (Varian EspectrAA-800) por atomización electrotrémica (Varian GTA 100), el cual se fundamenta en elevar la temperatura en un tubo de grafito aplicando corriente eléctrica hasta convertir la muestra en vapor atómico (atomización). Al ocurrir lo anterior, los átomos pasan de un estado fundamental a estado de excitación lo que les permite absorber la luz emitida por una fuente primaria (lámpara de cátodo hueco) a una longitud de onda específica dependiendo del elemento ($Cu-\lambda= 324.8$), siendo de esta manera por la cual se puede cuantificar la concentración del elemento en proporción a la absorbancia (Ley de Beer) (PEC, 1996).

El procedimiento al que se somete la muestra hasta la atomización involucra fundamentalmente tres etapas: 1) Secado, donde se eliminan por completo los solventes en los que está solubilizado el analito, en este caso H_2O y HNO_3 ; 2) Calcinado, en la cual se elimina toda la materia orgánica y otros compuestos volátiles para simplificar el análisis; y 3) Atomizado, que es donde se cuantifica la concentración del metal, elevando la temperatura ligeramente por arriba del punto de ebullición del analito. Las condiciones operativas del horno de grafito del EAA en cada etapa se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones operativas del horno de grafito

Etapa	T	Ti	F
Secado	85	5	1
	85	30	1
	110	10	1
Calcinado	800	5	2
	800	1	2
	800	2	0
Atomizado	2300	1.1	0
	2300	2	0

T = Temperatura ($^{\circ}C$). Ti = tiempo (segundos). F = Flujo de argón L/min.

Calidad analítica

Con el fin de demostrar y asegurar que los datos en el presente estudio son confiables desde el punto de vista analítico, se realizaron procedimientos de calidad analítica. Para la calibración instrumental se prepararon soluciones a partir de 1000 µg/l de solución estándar de Cu de alta pureza diluidas con HNO₃ 2%, al analizarlas, se aseguró que la curva de calibración siempre fuese lineal y con un coeficiente de correlación de al menos 0.995. El límite de cuantificación (la concentración más baja que se puede cuantificar con exactitud en cada muestra) fue de 0.001 µg/g. con un factor de dilución de 0.02 µg/g. La precisión (4.4%) se determinó colocando soluciones patrón (20 µg/l) cada 5 muestras consecutivamente durante todas las lecturas en el espectrofotómetro, posteriormente se calculó con la siguiente expresión:

$$CV = \frac{\text{Desviación Estandar}}{\text{Promedio}} * 100$$

La exactitud se calculó utilizando materiales de referencia de sedimentos fluviales CNS39243 (Sigma, Aldrich). El porcentaje de recuperación (106.6%) se calculó con la medición de 41 réplicas y se utilizó la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Promedio} * 100}{\text{Concentración del Estandar}}$$

Los reactivos utilizados en todos los análisis fueron de alta pureza y solamente se hizo uso de agua deionizada para evitar interferencias al momento de procesarse las lecturas en el espectrofotómetro.

DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD AMBIENTAL DEL SEDIMENTO EN EL SFJA

Con el fin de establecer el estado de contaminación así como determinar la calidad de los sedimentos y si los organismos acuáticos pueden estar en riesgo de toxicidad por Cu en el SFJA se utilizó, como medida cuantitativa, el Índice de geoacumulación (I_{geo}) y las Guías de Calidad de los Sedimentos (GCS), respectivamente.

Índice de geoacumulación (I_{geo})

El I_{geo} es un parámetro propuesto por Müller (1969) que se utiliza para determinar la intensidad de la contaminación en los sedimentos acuáticos. La ecuación utilizada para el cálculo del I_{geo} es la siguiente:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 B_n} \right)$$

Donde:

C_n = concentración de Cu presente en el sedimento del SFJA.

1.5 = factor que incluye las posibles variaciones de los valores de fondo (background) debido a las características litogénicas.

B_n = valor del metal en la corteza continental superior (CCS).

En este estudio el valor de la concentración de Cu en la CCS (25 $\mu\text{g/g}$) utilizado fue el determinado por Taylor y McLennan (1995).

El índice se divide en seis clases de acuerdo al nivel de contaminación en los sedimentos, de esta manera, al comparar los valores resultantes de I_{geo} de cada estación de muestreo, se determinará la categoría a la cual pertenece para establecer su condición ambiental (Tabla 4).

Tabla 4. Clases que determinan el grado de contaminación en sedimentos dependiendo de los valores establecidos por Müller (1969).

I_{geo}	Clase
0	Valor de fondo geoquímico
0-1	No contaminado
1-2	No contaminado a moderadamente contaminado
2-3	Moderadamente contaminado
3-4	Moderadamente contaminado a altamente contaminado
5	Muy contaminado

Guías de calidad de los sedimentos (GCS)

Las guías de calidad de los sedimentos son utilizadas para determinar si el sedimento es tóxico o no tóxico para los organismos bentónicos comparando la concentración total registrada de un determinado metal (en este caso Cu) en el área de estudio con el valor establecido por las GCS. Existen numerosas GCS para ecosistemas de agua dulce que han sido desarrolladas utilizando distintos enfoques, cada enfoque tiene ciertas ventajas y limitaciones que influyen en su aplicación en el proceso de evaluación de la calidad del sedimento, por ello, en el presente estudio se utilizó el denominado consenso basado en las GCS (consensus-based SQGs) de algunos contaminantes (incluyendo el Cu). Este parámetro incluye los valores de TEC (concentración límite de efecto: nivel del contaminante por debajo del cual no se espera que ocurran efectos adversos) y PEC (concentración de efecto probable: por encima de la cual se esperan efectos adversos). En el caso del Cu los valores establecidos son: TEC = 31.6 µg/g y PEC = 149.0 µg/g (MacDonald et al., 2000). Así, al comparar las concentraciones encontradas en cada estación de muestreo con los valores TEC y PEC, se determinó en que sitios puede existir o no riesgo de toxicidad para la fauna acuática.

El fundamento por el cual se hizo uso de este consenso basado en las GCS es debido a que se ha establecido que los valores que incluye representan una síntesis de las GCS ya existentes y que proporcionan una base confiable para clasificar a los sedimentos como tóxicos o no tóxicos para los organismos acuáticos (MacDonald et al., 2000).

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para determinar si existían diferencias significativas entre los niveles de Cu total y biodisponible entre las subcuencas y zona estuarina que conforman el SFJA se aplicó una prueba no paramétrica de Kruskal Wallis ($p < 0.05$) y para establecer si existen diferencias entre la temporada de estiaje y lluvias se aplicó una prueba de Mann-Whitney ($p < 0.05$). Para conocer si los niveles de Cu están influenciados por el contenido de lodos y/o de materia orgánica así como para determinar si existe relación entre la altitud y los niveles de Cu totales y biodisponibles, se utilizó una prueba de análisis de correlación lineal de Pearson.

RESULTADOS

Análisis espacial y temporal

Espacial

Las concentraciones de cobre total (Cu_t) y de la fracción biodisponible (Cu_b) en sedimentos fluviales de cada estación de muestreo a lo largo del SFJA se muestran en la Tabla 5. En términos generales, la concentración promedio y el rango para Cu_t y Cu_b fue de 9.9 ± 6.8 $\mu\text{g/g}$ (rango: 2.2 – 41.2 $\mu\text{g/g}$) y 1.1 ± 2.0 $\mu\text{g/g}$ (rango: 0.04 – 10.7 $\mu\text{g/g}$), respectivamente. Al comparar entre estaciones de muestreo, durante la temporada de estiaje (TE), la mayoría de las estaciones no sobrepasan el valor promedio, sin embargo, las concentraciones más elevadas se registraron en la estación AT3 ($Cu_t = 41.2$ $\mu\text{g/g}$ y $Cu_b = 8.1$ $\mu\text{g/g}$) mientras que el nivel más bajo se obtuvo en la estación ZE1 ($Cu_t = 2.2$ $\mu\text{g/g}$) y AT6 para $Cu_b = 0.04$ $\mu\text{g/g}$. Durante la temporada de lluvias (TL), las concentraciones de Cu_t más altas se presentaron en las estaciones AT9, AT4, AT5 y ZE2 (24.5 $\mu\text{g/g}$, 22.4 $\mu\text{g/g}$, 17.7 $\mu\text{g/g}$ y 16.7 $\mu\text{g/g}$, respectivamente) y las estaciones AT9, ZE2 y JA6 para Cu_b (10.7 $\mu\text{g/g}$, 3.5 $\mu\text{g/g}$ y 2.9 $\mu\text{g/g}$, respectivamente) siendo las estaciones JA1 ($Cu_t = 4.6$ $\mu\text{g/g}$) y JA9 ($Cu_b = 0.1$ $\mu\text{g/g}$) las que registraron el contenido más bajo.

Al realizar una comparación del contenido de Cu_t y Cu_b entre subcuencas y la desembocadura que conforman todo el sistema fluvial, se obtuvo que la subcuenca Atoyac (SCA) presenta los valores promedio más altos tanto del contenido total y la fracción biodisponible durante ambas temporadas (TE- $Cu_t = 10.1 \pm 11.8$ $\mu\text{g/g}$ y $Cu_b = 1.3 \pm 2.6$ $\mu\text{g/g}$), (TL- $Cu_t = 13.9 \pm 5.7$ $\mu\text{g/g}$ y $Cu_b = 2.0 \pm 3.0$ $\mu\text{g/g}$), y la zona estuarina (ZE) la que presentó los valores promedio más bajos ($Cu_t = 2.8 \pm 0.9$ $\mu\text{g/g}$ y $Cu_b = 0.2 \pm 0.07$ $\mu\text{g/g}$) solamente durante la TE ya que la subcuenca Jamapa (SCJ) registró los niveles promedio más bajos durante la TL ($Cu_t = 9.9 \pm 2.7$ $\mu\text{g/g}$ y $Cu_b = 0.7 \pm 0.8$ $\mu\text{g/g}$). Sin embargo no se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de Cu_t registradas entre la SCA, la SCJ y la ZE durante la TE (Kruskal-Wallis-H=5.1, $p=0.07$) ni durante la TL (Kruskal-Wallis-H=2.6, $p=0.2$) al igual que entre los niveles de Cu_b en la TE (Kruskal-Wallis-H=1.1, $p=0.5$) y en la TL (Kruskal-Wallis-H=4, $p=0.1$).

Tabla 5. Contenido de cobre total y de la fracción biodisponible ($\mu\text{g/g}$), así como el nivel promedio (\pm DE) en cada subcuenca y zona estuarina que conforman el Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac

Estación	Cu total		Cu biodisponible	
	Temporada			
	Estiaje	Lluvia	Estiaje	Lluvia
JA1	4.4	4.6	0.4	1
JA2	5.9	10.4	0.4	0.3
JA3	6	9.8	0.9	0.4
JA4	4.8	14	0.3	0.4
JA5	NM	9.3	NM	0.8
JA6	6.9	13.6	0.5	2.9
JA7	8.3	10.7	0.3	0.2
JA8	7.5	10	0.3	0.6
JA9	7.7	8.1	0.2	0.1
JA10	5.5	8.4	0.2	0.2
AT1	10.7	9.9	1.2	0.4
AT2	4.3	9.1	0.5	0.5
AT3	41.2	11.7	8.1	0.9
AT4	NM	22.4	NM	2.0
AT5	8.1	17.7	0.6	1.1
AT6	6.5	12.7	0.04	1.6
AT7	5.4	12.2	0.3	1.6
AT8	7.1	10.8	0.2	1.2
AT9	4.4	24.5	0.4	10.7
AT10	4	8.1	0.2	0.3
ZE1	2.2	7.4	0.3	0.2
ZE2	3.5	16.7	0.2	3.5
SFJA	7.7 ± 8.1	11.9 ± 4.8	0.8 ± 1.7	1.4 ± 2.3
SCJ	6.3 ± 1.3	9.9 ± 2.7	0.4 ± 0.2	0.7 ± 0.8
SCA	10.2 ± 11.8	13.9 ± 5.7	1.3 ± 2.6	2.0 ± 3.0
ZE	2.8 ± 0.9	12.0 ± 6.6	0.2 ± 0.0	1.8 ± 2.3

DE = Desviación estándar. SCJ = Subcuenca Jamapa. SCA = Subcuenca Atoyac. ZE = Zona estuarina. SFJA = Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac. NM = No muestreado.

Temporal

Al contrastar los resultados obtenidos entre temporadas climáticas en el SFJA, durante TL, la concentración promedio de Cu fue más elevado, tanto del contenido total ($Cu_t = 11.9 \pm 4.8 \mu\text{g/g}$) como el contenido en la fracción biodisponible ($Cu_b = 1.4 \pm 2.7 \mu\text{g/g}$) en comparación con lo registrado durante la TE ($Cu_t = 7.7 \pm 8.1 \mu\text{g/g}$ y $Cu_b = 0.8 \pm 1.7 \mu\text{g/g}$) (Figura 3 y 4),

encontrándose diferencias estadísticamente significativas entre ambas temporadas (Mann-Whitney- Cu_t - $U=52.5$, $p=0.000025$. Cu_b - $U=138.5$, $p=0.014$). Entre subcuencas, también durante la TL se presentaron los valores promedio más altos de Cu_t (SCJ= 9.9 ± 2.7 $\mu\text{g/g}$, SCA= 13.9 ± 5.7 $\mu\text{g/g}$ y ZE= 12.0 ± 6.6 $\mu\text{g/g}$) y Cu_b (SCJ= 0.7 ± 0.8 $\mu\text{g/g}$, SCA= 2.0 ± 3.0 $\mu\text{g/g}$ y ZE= 1.8 ± 2.3 $\mu\text{g/g}$) en contraste con la TE. Sin embargo, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas en la mayoría de los casos (Mann-Whitney - Cu_t en la ZE ($U=0$, $p=0.24$), Cu_b en la SCJ ($U=38.5$, $p=0.61$), Cu_b en la SCA ($U=22$, $p=0.65$) y Cu_b en la ZE ($U=1.5$, $p=1$), a excepción de Cu_t en la SCJ (Mann-Whitney - $U=9$, $p=0.003$) y en la SCA (Mann-Whitney - $U=13.5$, $p=0.011$).

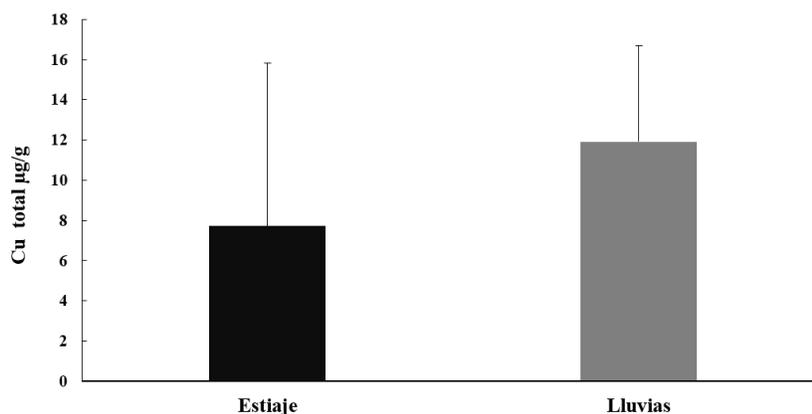


Figura 3. Contenido promedio de Cu total durante ambas temporadas en sedimentos fluviales en el SFJA.

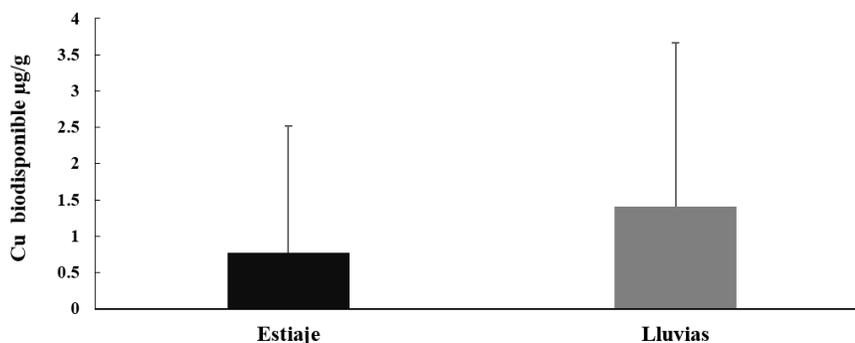


Figura 4. Contenido promedio de Cu de la fracción biodisponible durante ambas temporadas en sedimentos fluviales en el SFJA.

Relación entre los niveles de Cu total y biodisponible con los parámetros sedimentológicos

El contenido de lodos (limos + arcillas) y MO de cada estación de muestreo así como los niveles promedio (\pm DE) en cada subcuenca y zona estuarina en el SFJA se muestran en la Tabla 6. En cuanto al contenido de lodos, durante la TE, los niveles más altos se presentaron en las estaciones AT3 (72%) y AT 6 (70%) y los niveles más bajos en las estaciones JA10, AT7 y ZE1 (3%). Durante la TL, los porcentajes más elevados se registraron en las estaciones AT9 (43%) y ZE2 (62%), siendo las estaciones AT1 y AT10 las que presentaron un contenido de lodos nulo (0%). Al realizar una comparación entre épocas climáticas a lo largo del SFJA, durante la TE, se presentó un contenido promedio de lodos mayor ($15 \pm 20.3\%$) en comparación con la TL ($12.4 \pm 15.4\%$), sin embargo, no existen diferencias significativas (Mann-Whitney – $U=187.5$, $p=0.4$).

En cuanto al contenido de MO, durante la TE, los porcentajes más elevados se presentaron en las estaciones AT1 (2.3%) y AT3 (3.4%) mientras que en la estación JA6 no hay presencia de MO (0%). Por otra parte, en la TL los contenidos de MO más altos se presentaron en las estaciones AT4 (2.0%), AT6 (2.8%), AT9 y ZE2 (4.8%) siendo la estación AT2 la que registro el porcentaje más bajo (0.04%). Al comparar entre temporadas climáticas a lo largo del SFJA, durante la TE, se presentó un contenido promedio de lodos menor ($0.7 \pm 0.8\%$) en comparación con la TL ($1.2 \pm 1.3\%$), por lo que, en este caso, existen diferencias significativas (Mann-Whitney – $U=141$, $p=0.04$).

Tabla 6. Contenido de lodos y materia orgánica así como el nivel promedio (\pm DE) en cada subcuenca y zona estuarina que conforman el Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac durante la temporada de estiaje y lluvia.

Estación	Estiaje		Lluvia	
	L (%)	MO (%)	L (%)	MO (%)
JA1	6	0.5	16	1.4
JA2	5	0.5	5	0.2
JA3	26	0.4	6	0.5
JA4	6	0.5	3	0.5
JA5	NM	NM	10	0.8
JA6	5	0	5	0.7
JA7	10	1.1	2	0.5
JA8	14	0.6	15	0.8
JA9	5	0.1	3	0.1
JA10	3	0.3	3	0.8
AT1	23	2.3	0	1.2
AT2	4	0.3	2	0.04
AT3	72	3.4	2	0.5
AT4	NM	NM	26	2.0
AT5	20	0.9	24	1.4
AT6	70	0.1	20	2.8
AT7	3	0.3	12	0.6
AT8	5	0.3	12	0.9
AT9	10	0.3	43	4.8
AT10	4	0.3	0	0.1
ZE1	3	0.3	2	0.4
ZE2	5	0.4	62	4.8
SFJA	15 \pm 20.3	0.7 \pm 0.8	12.4 \pm 15.4	1.2 \pm 1.3
SCJ	8.8 \pm 7.2	0.5 \pm 0.3	6.8 \pm 5.1	0.7 \pm 0.4
SCA	23.4 \pm 28	0.9 \pm 1.1	14.1 \pm 14.1	1.5 \pm 1.4
ZE	4 \pm 1.4	0.4 \pm 0.1	32 \pm 42.4	2.6 \pm 3

%L = Porcentaje de lodos. %MO = Porcentaje de materia orgánica. SCJ = Subcuenca Jamapa. SCA = Subcuenca Atoyac. ZE = Zona estuarina. SFJA = Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac. DE = Desviación estándar. NM = No muestreado.

Tomando en cuenta que los niveles de Cu_t y Cu_b pueden ser influenciados por el contenido de lodos y MO, se realizó un análisis de correlación lineal simple en donde se obtuvo que existe una relación positiva entre los niveles de Cu_t y contenido de lodos durante la TE ($r=0.71$, $p=0.0001$) y TL ($r=0.67$, $p=0.0005$) (Figura 5), entre los niveles de Cu_t y contenido de MO durante la TE ($r=0.87$, $p=0.000006$) y TL ($r=0.68$, $p=0.0004$) (Figura 6), entre las concentraciones de Cu_b y porcentaje de lodos durante TE ($r=0.66$, $p=0.001$) y TL ($r=0.68$,

p=0.0005) (Figura 7) y entre las concentraciones de Cu_b y porcentaje de MO en la TE ($r=0.85$, $p=0.0000003$) y TL ($r=0.79$, $p=0.00001$) (Figura 8).

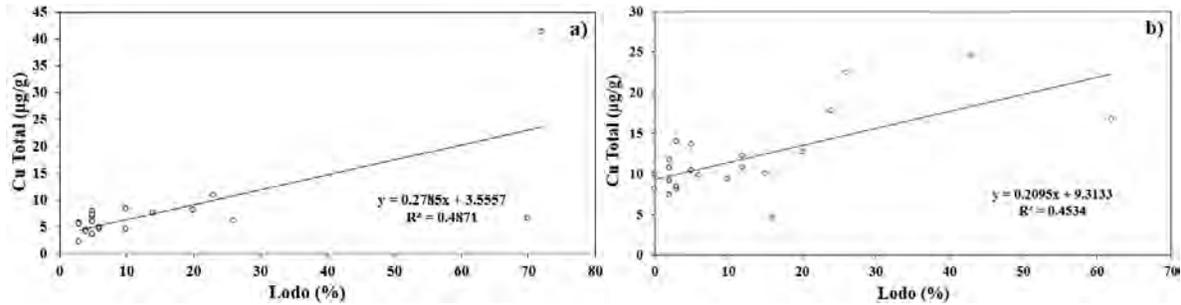


Figura 5. Relación entre el porcentaje de lodo y los niveles de Cu_t en el SFJA durante la temporada de estiaje (a) y lluvia (b).

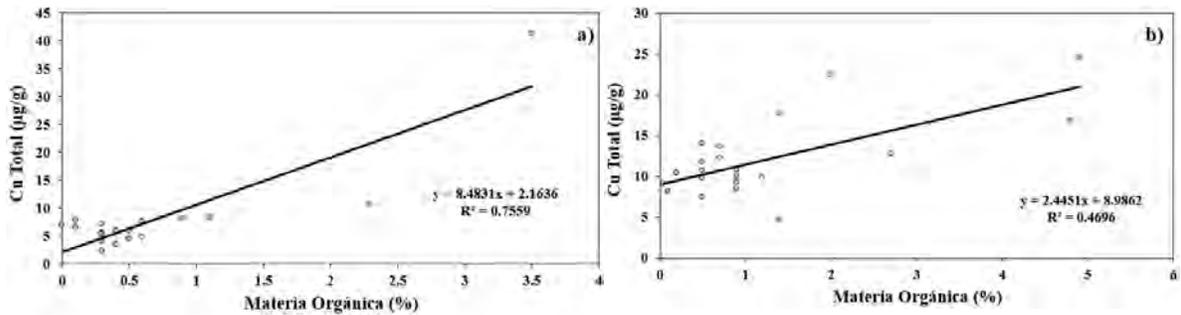


Figura 6. Relación entre el contenido de MO y los niveles de Cu_t en el SFJA durante la temporada de estiaje (a) y lluvia (b).

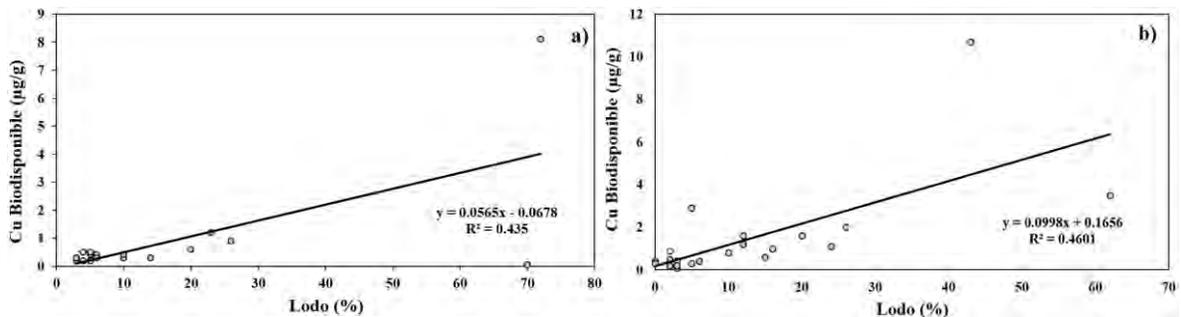


Figura 7. Relación entre el porcentaje de lodos y los niveles de Cu_b en el SFJA durante la temporada de estiaje (a) y lluvia (b).

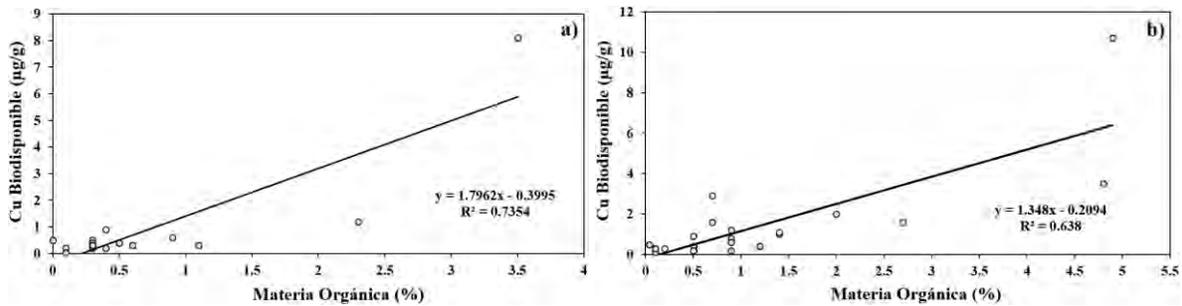


Figura 8. Relación entre el porcentaje de MO y los niveles de Cu_b en el SFJA durante la temporada de estiaje (a) y lluvia (b).

Relación entre la altitud y los niveles de Cu total y biodisponible

En cuanto a la altitud de cada estación de muestreo desde la proximidad del nacimiento de la cuenca hidrológica en el volcán Pico de Orizaba, hasta su desembocadura en Boca del río, Veracruz, en relación con las concentraciones de Cu registradas, se esperaría que, a medida que la altitud descende, los niveles de Cu en el sedimento fluvial fuesen aumentando debido a las posibles descargas de aguas residuales urbanas e industriales y otras actividades que pueden contribuir con el aumento de Cu río abajo, sin embargo, el análisis de correlación lineal (Tabla 7) indica que no existe relación entre la altitud y los niveles de Cu_t y Cu_b registrados en las dos subcuencas que conforman el Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac en ambas épocas (estiaje y lluvias). Por lo tanto no existe ningún patrón acumulativo de las concentraciones del metal conforme el río descende.

Tabla 7. Coeficiente de correlación de Pearson (r) entre el contenido de Cu total y biodisponible y la altitud en cada estación de muestreo durante ambas estaciones climáticas a lo largo de la subcuenca Jamapa, subcuenca Atoyac y la zona estuarina (desembocadura).

Fracción	Altitud (msnm)	
	r	p
Cu_{tE}	-0.01	0.93
Cu_{tL}	-0.26	0.23
Cu_{bE}	0.06	0.76
Cu_{bL}	-0.27	0.21

Cu_{tE} = Contenido de cobre total en la época de estiaje. Cu_{tL} = Contenido de cobre total en la época de lluvia. Cu_{bE} = Contenido de cobre biodisponible en la época de estiaje. Cu_{bL} = Contenido de cobre biodisponible en la época de lluvia.

Porcentaje de Cu de la fracción biodisponible con respecto al contenido de Cu total

Con el fin de determinar la cantidad de Cu en los sedimentos fluviales que podría estar biológicamente disponible para los organismos en el área de estudio, se obtuvo el porcentaje de Cu biodisponible (%Cu_b) con respecto a la cantidad de Cu total, el cual representó, en términos generales, 11.1%. Sin embargo, al compararlo entre épocas, durante la temporada de lluvias (11.8%) se registró un valor mayor en contraste con la temporada de estiaje (10.1%), no obstante, no se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas (Mann-Whitney, U=219, p=0.9). Entre estaciones de muestreo, la estación AT3 presentó el mayor %Cu_b del total (19.6%) y la estación AT6 el valor más bajo (0.6%) durante la TE (Figura 9). Durante la TL, la estación AT9 registró el valor más alto de %Cu_b del contenido total (43.7 %) mientras que la estación JA9 mostró el valor más bajo (1.2 %) (Figura 10).

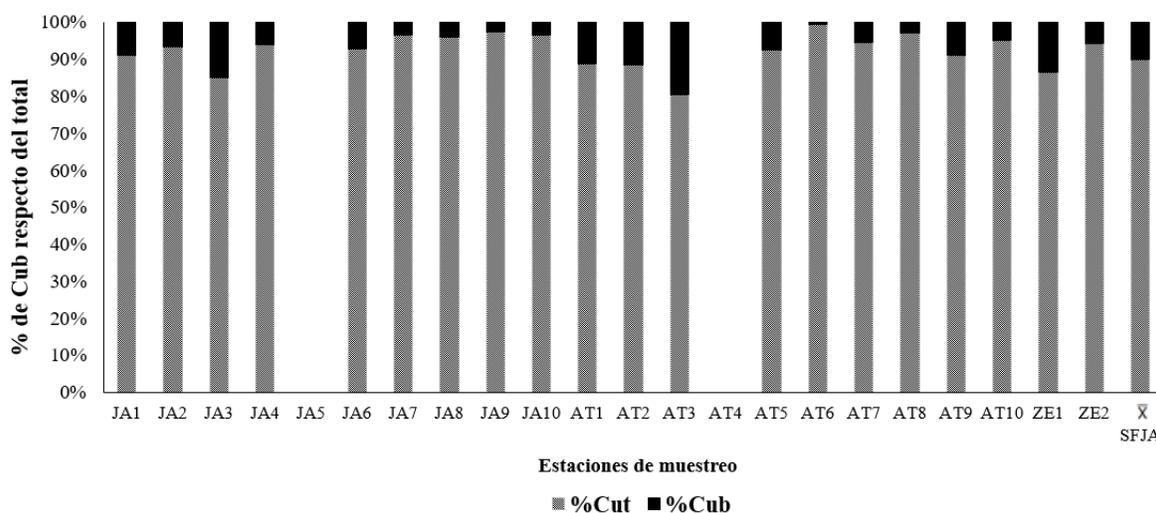


Figura 9. Porcentaje de Cu de la fracción biodisponible (%Cu_b) correspondiente al contenido de Cu total (%Cu_t) en cada estación de muestreo por cada subcuena (SCJ: JA1-JA10, SCA: AT1-AT10) y desembocadura (ZE: ZE1-ZE2) que conforman el SFJA durante la época de estiaje. (JA5 y AT4 No muestreados).

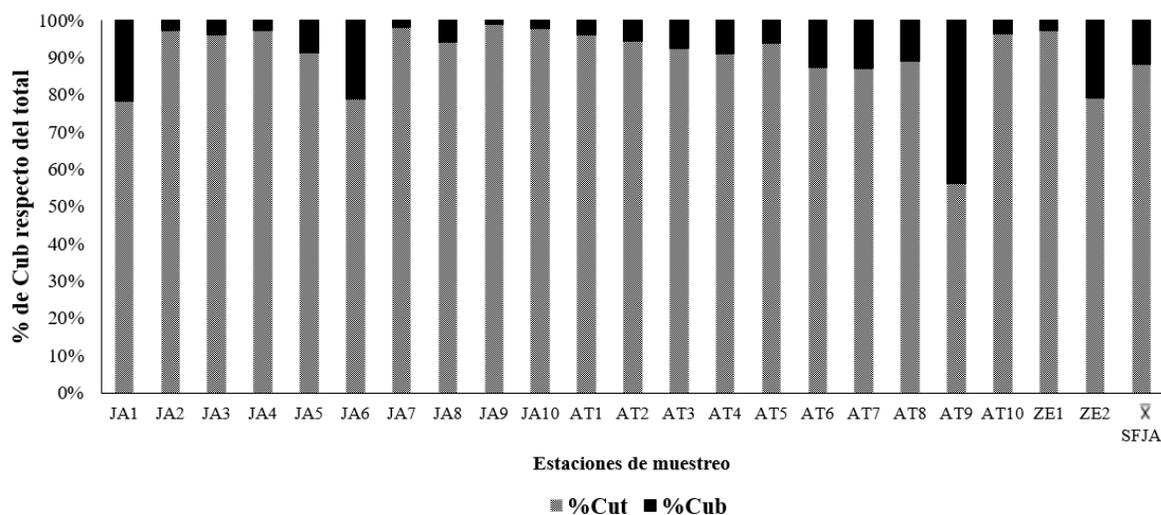


Figura 10. Porcentaje de Cu de la fracción biodisponible (%Cu_b) correspondiente al contenido de Cu total (%Cu_t) en cada estación de muestreo por cada subcuenca (SCJ: JA1-JA10, SCA: AT1-AT10) y desembocadura (ZE: ZE1-ZE2) que conforman el SFJA durante la época de lluvia.

Determinación de la calidad ambiental del sedimento en el SFJA

Para evaluar la calidad ambiental de los sedimentos y por lo tanto del SFJA, se hizo uso del consenso basado en las guías de calidad de los sedimentos (*consensus-based SQGs*) para sistemas fluviales. En este caso se tomaron en cuenta los valores establecidos para el Cu (TEC=31.6 µg/g y PEC=149.0 µg/g) (MacDonald et al., 2000). Con base en lo anterior, ninguna estación de muestreo rebasó los valores establecidos de TEC y PEC a excepción de la estación AT3 la cual registró un valor por encima del nivel de TEC (41.2 µg/g).

Por otra parte, para determinar si el SFJA es un sistema no contaminado o contaminado y, de ser así, el grado de contaminación que tiene, se utilizó el Índice de geoacumulación (I_{geo}), del cual se observan los valores obtenidos en la Tabla 8. Como se puede apreciar, solamente la estación AT3 presentó el valor más alto ($I_{geo} = 0.13$) durante la temporada de estiaje, sin embargo, al igual que en el resto de las estaciones de muestreo, ningún valor del I_{geo} rebasa la clase 0 ($I_{geo} < 0$ -valor de fondo – Background).

Tabla 8. Índice de geoacumulación en sedimento fluvial de cada estación de muestreo a lo largo del SFJA durante la temporada de estiaje y lluvia.

Estación	Igeo			
	Cu _t E	Clase	Cu _t L	Clase
JA1	-3.09	0	-3.02	0
JA2	-2.66	0	-1.85	0
JA3	-2.64	0	-1.93	0
JA4	-2.96	0	-1.42	0
JA5	-	0	-2.01	0
JA6	-2.44	0	-1.46	0
JA7	-2.17	0	-1.8	0
JA8	-2.32	0	-1.9	0
JA9	-2.28	0	-2.21	0
JA10	-2.76	0	-2.15	0
AT1	-1.8	0	-1.92	0
AT2	-3.12	0	-2.04	0
AT3	0.13	0	-1.68	0
AT4	-	0	-0.74	0
AT5	-2.21	0	-1.08	0
AT6	-2.52	0	-1.56	0
AT7	-2.79	0	-1.62	0
AT8	-2.4	0	-1.79	0
AT9	-3.09	0	-0.61	0
AT10	-3.22	0	-2.21	0
ZE1	-4.09	0	-2.34	0
ZE2	-3.42	0	-1.16	0

Cu_tE = Contenido de cobre total durante la temporada de estiaje. Cu_tL = Contenido de cobre total durante la temporada de lluvia.

DISCUSIÓN

Análisis espacio-temporal

Espacial

Los niveles más altos de Cu_t y Cu_b con respecto al promedio registrados a lo largo del SFJC, se ubican en sitios en donde existen zonas urbanas, industriales y agrícolas. Durante la TE, es evidente que la mayoría de las estaciones no sobrepasan el nivel promedio de Cu del SFJA, sin embargo en la estación AT3 se presentan las concentraciones más elevadas de Cu_t (41.1 $\mu\text{g/g}$) y Cu_b (8.1 $\mu\text{g/g}$), dicha estación se encuentra ubicada inmediatamente después de la Ciudad de Córdoba en donde además de asentamientos urbanos también se ubica el Parque Industrial Córdoba-Amatlan y el Ingenio Azucarero San Miguelito por lo que dichos niveles presentes en ese sitio podrían ser influenciados por descargas de aguas residuales industriales y domésticas ya que es ampliamente reconocido que las aguas residuales contribuyen a aumentar los niveles de metales pesados, incluido el Cu, tal es el caso del río Coatzacoalcos, Veracruz y río San Pedro, Sonora en donde los sitios cercanos a zonas urbanas e industriales presentan los valores más elevados de Cu (Gómez-Álvarez et al., 2007; Bahena-Manjarrez et al., 2002). Además, se ha comprobado que los desechos residuales contienen Cu proveniente de la corrosión que ocurre dentro de la red de tuberías de suministro de agua (ICON, 2001; SPEED, 1993; Isaac et. al, 1997) por lo que probablemente dichas fuentes pueden contribuir en los niveles ambientales de Cu en los sedimentos de la estación situada en las cercanías de Córdoba. Las concentraciones más bajas se observaron en las estaciones ZE1 ($Cu_t = 2.2 \mu\text{g/g}$) y AT6 ($Cu_b = 0.04 \mu\text{g/g}$), en dichos sitios también se presentaron porcentajes muy bajos de MO (ZE1 = 0.3 % y AT6 = 0.1 %) y lodo (solamente en la estación ZE1 = 3 %) lo que puede ser causa de dichos valores menores al promedio. Sin embargo, en la estación AT6 el contenido de lodo fue elevado (70%), por lo cual, se esperaría que la concentración de Cu biodisponible fuese elevada también, no obstante, se presentó lo contrario, lo que sugiere que el Cu biodisponible en dicho sitio probablemente este influenciado por otros procesos naturales como el pH.

Durante la TL, las estaciones AT9, AT4, AT5 y ZE2 registraron los niveles más altos de Cu_t (24.5 $\mu\text{g/g}$, 22.4 $\mu\text{g/g}$, 17.7 $\mu\text{g/g}$ y 16.7 $\mu\text{g/g}$, respectivamente) y las estaciones AT9, ZE2 y JA6 registraron los valores más elevados de Cu_b (10.7 $\mu\text{g/g}$, 3.5 $\mu\text{g/g}$ y 2.9 $\mu\text{g/g}$ respectivamente). Las estaciones AT9, AT4, JA6 y AT5 están localizadas próximas a zonas de cultivo de caña de azúcar (en el caso de las tres primeras estaciones) y al Ingenio Azucarero “El Potrero” (AT5) por lo cual, probablemente las concentraciones de Cu se deban a la agricultura que se desarrolla en dichas estaciones ya que se ha reportado que las prácticas agrícolas contribuyen a aumentar las tasas de erosión y consecuentemente a elevar el contenido de material particulado y, por lo tanto, de metales pesados a los sedimentos fluviales en las áreas rodeadas de tierras de cultivo (Yan et al., 2018). En el caso de la estación ZE2, por otra parte, está ubicada frente a la Termoeléctrica “Dos Bocas” y el municipio de Boca del Río por lo que es factible que los niveles registrados en este punto estén influenciados por descargas de la urbe y de la misma termoeléctrica ya que se ha reportado que en los procesos de combustión del combustible utilizado para crear calor se puede liberar material particulado el cual puede contener Cu, además, dicho metal también puede estar presente en el agua descargada de las centrales eléctricas ya que contienen tuberías de cobre. La corrosión de estos accesorios puede liberar Cu en el agua que es utilizada en los procesos de la central termoeléctrica misma que, por lo general, vierte el agua a los cuerpos de agua adyacentes (Förstner y Wittmann, 1979; Rubin, 1999). Por otra parte, los niveles más bajos se registraron en las estaciones JA1 ($Cu_t = 4.6 \mu\text{g/g}$) y JA9 ($Cu_b = 0.1 \mu\text{g/g}$), ambas estaciones se encuentran ubicadas en sitios en donde aparentemente no existen actividades humanas por lo que las concentraciones obtenidas en dichas áreas pueden estar controlados por procesos naturales, siendo además, que ambas estaciones presentan contenidos bajos de lodo (JA1=16%, JA9=3%) y MO (JA1=1.4%, JA9=0.17%) lo que puede explicar que los niveles de Cu también sean inferiores.

Cuando se comparó el contenido de Cu_t y Cu_b entre subcuencas resultó que no se encontraron diferencias estadísticamente significativas, sin embargo, existe la tendencia de que por alguna causa la SCA presento los niveles promedio más elevados, tanto de Cu_t y Cu_b en ambas épocas climáticas, la ZE presento los valores promedio más bajos de Cu_t y Cu_b durante la temporada de estiaje mientras que la SCJ presentó los niveles promedio más bajos durante

la temporada de lluvia. En el primer caso, esto probablemente se debe a que en dicha subcuenca existe una mayor presencia de actividades humanas importantes como fuente posible de Cu, como los son el Parque Industrial Córdoba-Amatlán y los ingenios azucareros Potrero y San Miguelito, así como un importante núcleo urbano el cual es la ciudad de Córdoba. En el caso de la ZE durante la época de estiaje, los resultados obtenidos se pueden deber a que es una zona influenciada por agua oceánica (estuario), por ello, es probable que existiera mayor influencia de la salinidad lo que está relacionado con un aumento en la concentración de cationes como el Na, K, Ca y Mg, los cuales pueden competir por los sitios de adsorción (en la superficie de las partículas) con metales pesados como el Cu provocando la liberación del mismo a la fase disuelta (Tam y Wong, 1999; Du Laing et al., 2009).

Temporal

Durante la temporada de estiaje, los valores promedio de Cu_t y Cu_b en los sedimentos del Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac fueron más bajos que los que se presentaron en la temporada de lluvias (Figura 4 y 5). Este resultado difiere con lo obtenido por Bahena-Manjarrez (2002) en el río Coatzacoalcos en donde los niveles de Cu fueron más elevados en la temporada de estiaje, lo que es atribuido a la baja capacidad de dilución del río. Esto sugiere que en el SFJA el mayor contenido de Cu en los sedimentos durante la época de lluvias se debe probablemente a que en dicha época es cuando el monto de material particulado introducido a la corriente del río es mayor debido al aumento en las tasas de erosión por acción de las precipitaciones desde las zonas topográficamente más altas hacia zonas topográficamente más bajas (arrastre lateral) (Bourg, 1995). Esto ha sido observado por Carrillo et al., (2007) y Carriquiry y Horta-Puga (2010) en el Sistema Arrecifal Veracruzano (el cual es influenciado por la desembocadura del SFJA) ya que, durante la temporada de lluvias (julio a octubre) existe un aporte mayor de material particulado asociado a contaminantes proveniente del SFJA el cual puede provenir probablemente del aumento en las tasas de erosión.

Relación entre los niveles de Cu total y biodisponible con los parámetros sedimentológicos

La mayoría de las estaciones que presentaron niveles altos de Cu_t y Cu_b también presentaron contenidos elevados de lodos y MO lo que significa que a mayor contenido de lodos hay mayor concentración de Cu_t y Cu_b y a mayor porcentaje de MO, mayor concentración de Cu_b . Esto se debe a que los limos y arcillas (lodos) son partículas de tamaño fino ($<4-63 \mu m$) (Wentworth, 1922) cuya área de superficie específica (m^2/g) es mayor en comparación con las partículas de tamaño más grueso (cm^2/g), lo que les confiere una mayor capacidad de adsorción, además de que dichas partículas, estructuralmente, contienen carga negativa, lo que les confiere la capacidad de adsorber en su superficie cationes como el Cu (Horowitz, 1985; Horowitz y Elrick, 1987; Zhang et al., 2014). En cuanto a la materia orgánica, la correlación obtenida se puede deber a que la MO está formada principalmente por sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) mismas que estructuralmente están formados por grupos funcionales como $-COOH$ (carboxilo), $-OH$ (hidroxilo) y grupos $C=O$ (carbonilo), lo que les confiere a los ácidos húmicos y fúlvicos una gran capacidad de formación de complejos con iones metálicos como el Cu ya que poseen carga negativa (Jackson et al., 1978, Besser et al., 2003; Hong et al., 2010).

Relación entre la altitud y los niveles de Cu total y biodisponible

En zonas industrializadas y urbanizadas (como el SFJA), las concentraciones de MP en los sedimentos de los ríos tienden a aumentar corriente abajo a medida que fluyen desde la parte alta (relativamente poco desarrollada) hasta a áreas más desarrolladas de la cuenca (Miller y Miller, 2007), sin embargo no se observó un patrón que determinara que a medida que la altitud descende, los sedimentos asociados con Cu_t y Cu_b se fuesen transportando y por lo tanto aumentando secuencialmente hasta la desembocadura de la cuenca. Este resultado difiere con lo observado por Walling y colaboradores (2003) ya que, en el estudio, enfocado en investigar los cambios río abajo en los niveles de MP (incluido el Cu) y otros contaminantes en el sistema fluvial Aire-Calder (Inglaterra) si se presentó dicho patrón, el cual es atribuido a la influencia directa de actividades humanas en la parte media y baja del sistema (minería de Cu, zonas urbanas e industriales) por lo que el resultado en el presente

estudio, sugiere que el SFJA no está influenciado directamente (o no en gran medida) por las actividades humanas presentes en la cuenca que pudieran ser fuente de Cu. Por ello, los niveles del metal probablemente estén influenciado en mayor medida por factores naturales como la geomorfología de la cuenca ya que el transporte y depositación sedimentos (y por lo tanto de MP) pueden estar en función de los patrones morfológicos que pueden existir en el cauce (recto, meandro, trezado, básicamente) (Leopold y Wolman 1957) cuyas unidades morfológicas (barras puntuales, pozos y rápidos en cauces meandroides, barras alternadas dentro de cauces rectos) poseen características sedimentológicas distintivas, lo que puede causar variaciones espaciales en las concentraciones de MP (Miller y Miller, 2007). Lo anterior ha sido comprobado por Ladd y colaboradores (1998) en donde examinaron la variabilidad en la concentración de MP (incluido el Cu) en diferentes unidades morfológicas presentes en un afluente del río Lamar (Soda Butte Creek,) en la ciudad de Cooke, Montana. Encontraron que en las unidades en donde existe mayor contenido de sedimentos de tamaño fino (mismo que está en función de la intensidad del flujo del agua) contienen las mayores concentraciones de Cu (y otros MP) en contraste con las unidades en donde predominan los sedimentos de tamaño grueso.

Otro factor que pudo influenciar que los niveles de Cu no fuesen aumentando río abajo es que probablemente el Cu se transporte en mayor proporción en los sedimentos en suspensión ya que se ha observado que los patrones de aumento de la concentración de MP pendiente abajo se presentan principalmente en dicha fase (en suspensión) debido a que estos sedimentos pueden transportarse distancias significativas corriente abajo antes de depositarse, en contraste, los sedimentos de fondo (como los muestreados en el presente estudio) se pueden transportar por saltación, rodamiento y deslizamiento por lo que es menos probable que se sean desplazados distancias grandes (Miller y Miller, 2007; Tarbuck y Lutgens, 2005; Horowitz, 1985). Por lo tanto, es probable que la mayoría del sedimento del SFJA se transporte en suspensión hasta la desembocadura y llegue a sitios de depositación en el Golfo de México.

Porcentaje de Cu de la fracción biodisponible con respecto al contenido de Cu total

Aunque en el presente estudio no se realizó un procedimiento de extracción secuencial, se considera al contenido total como la cantidad de Cu incluido en cinco fracciones (F1: intercambiable, F2: asociado a carbonatos, F3: asociado a materia orgánica, F4: asociado a hidróxidos de Fe y Mn y F5: mineral) (Tessier et al. 1979) siendo las fracciones F1-F3 consideradas como biodisponibles (García-Rico et al., 2004). Tomando en cuenta lo anterior, en todo el SFJA el %Cu_b fue de 11.1% en promedio, esto significa que solo una pequeña fracción del Cu se encuentra asociada a las fracciones F1-F3 por lo que el resto (88.9%) pertenece a la fracción asociada a hidróxidos de Fe y Mn y a la fracción residual en donde el Cu puede estar presente como parte de la estructura cristalina de los minerales, por lo que el origen de dicho metal en la cuenca es mayormente litogénico, debido a la presencia de rocas ígneas y sedimentarias que predominan en el área de estudio (Figura 2). Los resultados coinciden con lo obtenido en el río Blanco, Veracruz en donde el %Cu_b del total fue muy bajo por lo que el autor concluye que la incorporación de minerales portadores de Cu en el sedimento ha hecho la mayor contribución a la concentración total de metal en los sedimentos (Alvarez et al., 1986). Sin embargo, durante la TE, en la estación AT3 (19.6%) y durante la TL, en la estación AT9 (43.7%), se registraron los %Cu_b más altos. El resultado registrado en el sitio AT3 puede deberse a la posible influencia de descargas de aguas residuales urbanas e industriales provenientes de la ciudad de Córdoba, no obstante, el resultado no es tan elevado como se esperaría, lo cual, probablemente se deba a que dicha ciudad drena sus aguas residuales en mayor proporción hacia el río San Antonio (Houbron y Florescano, 2009) el cual cruza el municipio y finalmente se une al río Seco (el cual es parte del cauce principal de la subcuenca Atoyac) a la altura de la comunidad de San Pedro, sin embargo, desde ese punto de unión de ambas corrientes hasta el punto de muestreo AT3 hay aproximadamente 13km por lo que para determinar si existe influencia de las descargas de aguas residuales urbanas en el %Cu_b probablemente sería conveniente ubicar puntos de muestreo en el río San Antonio y en la confluencia de las corrientes mencionadas. En cuanto a la estación AT9 el %Cu_b observado puede estar asociado al nivel alto de materia orgánica (4.8%) misma que puede provenir de la zona de cultivo adyacente al sitio de muestreo (Krishna et al., 2013).

Determinación de la calidad ambiental del sedimento en el SFJA

Se hizo uso del consenso basado en las GCS para determinar la calidad ambiental de los sedimentos fluviales y si los niveles registrados en cada estación de muestreo pueden representar un riesgo de toxicidad para la fauna acuática. Como se ha mencionado, el promedio general de todo el Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac fue de $9.9 \pm 6.8 \mu\text{g/g}$ (Cu_t) y de $1.1 \pm 2.0 \mu\text{g/g}$ (Cu_b) por lo que, al compararlo con los valores que establece el consenso basado en las GCS ($\text{TEC} = 31.6 \mu\text{g/g}$ y $\text{PEC} = 149.0 \mu\text{g/g}$), el SFJA no representa un riesgo para la biota acuática por la presencia de Cu, sin embargo, si dicho valor se compara con lo que se obtuvo por sitio de muestreo, la estación AT3, durante la TE, presentó un valor de Cu_t en sedimento de $41.1 \mu\text{g/g}$ por lo que este sitio rebasa el valor de TEC, sin embargo el valor está muy por debajo del valor de PEC, no obstante, este sitio puede potencialmente representar peligro de toxicidad para los organismos acuáticos y por lo tanto para la salud humana si no se toman medidas de prevención en cuanto al monitoreo de los niveles de Cu.

El hecho de que el SFJA presente valores bajos de Cu, también indica que presenta valores bajos del Índice de geoacumulación, los cuales pertenecieron a la clase 0 ($I_{\text{geo}} =$ valor de fondo- background) en todas las estaciones de muestreo durante ambas temporadas, sin embargo, la estación AT3 también fue la única que presentó el valor más elevado de I_{geo} , a pesar de ello tampoco sobrepasó el valor de fondo (Tabla 8) lo que indica que el SFJA no presenta contaminación por Cu.

Comparación con otros estudios

En comparación con los resultados obtenidos en estudios realizados en otros ríos de Veracruz como el río Coatzacoalcos, otros ríos de México y de otras partes del mundo (Tabla 9) el Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac presentó, en promedio durante ambas temporadas, un valor bajo de Cu total ($9.9 \pm 6.8 \mu\text{g/g}$) y biodisponible ($1.1 \pm 2.0 \mu\text{g/g}$). Esto probablemente debido a la influencia directa de las actividades humanas ya que en los ríos con los que se comparan los valores de Cu de este estudio si existe la descarga directa de las aguas residuales urbanas e industriales (industria petroquímica en el caso del río Coatzacoalcos, actividades mineras en el río San Pedro, minería y efluentes urbanos e industriales en el río Tigris, operaciones

mineras en el caso del río Korbevačka y descargas industriales en el río Buriganga) (Rosales-Hoz y Carranza-Edwards, 1998; Bahena-Manjarrez et al., 2002; Gómez-Álvarez et al., 2007; Varol, 2011; Djordjević et al., 2012; Saha y Hossain, 2011) hacia los mencionados sistemas acuáticos, en comparación con el Sistema Fluvial Jamapa-Atoyac ya que la Ciudad de Córdoba, que es el mayor núcleo urbano e industrial a lo largo del SFJA, descarga las aguas residuales, en mayor proporción hacia el río San Antonio, el cual cruza la ciudad y finalmente se une al río Seco (cauce principal de la subcuenca Atoyac), sin embargo, en esta zona no existen puntos de muestreo por lo que no se puede asegurar si existe influencia directa de las actividades humanas de la ciudad de Córdoba hacia los niveles ambientales de Cu en los sedimentos fluviales.

Tabla 9. Niveles promedio de Cu ($\mu\text{g/g}$) y DE (\pm Desviación Estándar) en algunos ríos de México y otros sitios del mundo.

Sistema Fluvial	Cu _t	Cu _b	Autor
SFJA ^a	9.9 \pm 6.8	1.1 \pm 2.0	Presente estudio
Coatzacoalcos ^a	24.9 \pm 32.3	12.6 \pm 22.6	Rosales-Hoz y Carranza-Edwards, 1998
Coatzacoalcos ^a	29.2 \pm 8.8	22.3 \pm 30.9	Bahena-Manjarrez et al., 2002
San Pedro ^b	426.3 \pm 249.9	62.7 \pm 64.8	Gómez-Álvarez et al., 2007
Tigris ^c	1941.9 \pm 1592.3	-	Varol, 2011
Korbevačka ^d	252.7 \pm 321.9	-	Djordjević et al., 2012
Buriganga ^e	184.4 \pm 133.8	-	Saha y Hossain, 2011

^a = Veracruz, ^b = Sonora, ^c = Turquía, ^d = Serbia, ^e = Bangladesh. Cu_t = Cobre total. Cu_b = Cobre biodisponible.

CONCLUSIONES

Los niveles más altos de Cu se registran en sitios en donde existen actividades humanas (descargas de aguas residuales urbanas e industriales así como áreas dedicadas a cultivos), sin embargo, los niveles no son tan elevados de acuerdo a los estudios en otros sistemas fluviales por lo que se deduce que las actividades humanas que se desarrollan a lo largo del SFJA no tienen gran influencia en los niveles ambientales de Cu.

Los niveles de Cu_t y Cu_b son más elevados durante la temporada de lluvia lo cual es adjudicado a la acción de las precipitaciones que contribuyen al aumento del material particulado, probablemente desde el suelo hacia el cauce y así enriquecer los niveles de Cu en el SFJC.

La correlación entre los parámetros sedimentológicos analizados en este estudio se deben a las características estructurales de las partículas de lodo y materia orgánica.

No existe relación entre los contenidos de Cu tanto total como biodisponible con la altitud de cada punto de muestreo.

De acuerdo con el % Cu_b con respecto del total, el Cu se encuentra principalmente en la fracción mineral lo que indica que la mayor contribución al contenido total es de origen litogénico. Sin embargo en las estaciones AT3 en la época de estiaje y AT9 en la época de lluvia es probable que la Ciudad de Córdoba y zonas de cultivo, respectivamente, influyeran en los % de Cu_b .

De acuerdo a las SQG, el SFJA no representa riesgo de toxicidad. Sin embargo, la estación AT3 durante la temporada de estiaje, sobrepasa el valor de TEC, por lo que éste sitio puede potencialmente representar riesgo de toxicidad para los organismos acuáticos si no se toman medidas regulatorias.

De acuerdo al Índice de geoacumulación, el SFJA es un sistema fluvial no contaminado por Cu.

LITERATURA CITADA

Adriano, D. C., Bolan, N. S., Vangronsveld, J. Wenzel, W. W. 2005. Heavy metals. In *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Amsterdam, Elsevier, 175–182.

Alonso Castillo ML, Sanchez Trujillo I, Vereda Alonso E, Garcia de Torres A, Cano Pavon JM. 2013. Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Malaga Bay, Region of Andalucia, Southern Spain). *Mar Pollut Bull*, 76:427–34.

Alvarez Rivera, U., Carranza-Edwards, A., & Rosales Hoz, L. 1986. Heavy metals in Blanco river sediments, Veracruz, México. In *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*. Universidad Nacional Autónoma de México. 13: 1-10.

Avenant-Oldewage, A., & Marx, H. M. 2000. Bioaccumulation of chromium, copper and iron in the organs and tissues of *Clarias gariepinus* in the Olifants River, Kruger National Park. *Water S.A.*, 26: 569-580.

Bahena-Manjarrez, J. L., Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A. 2002. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. *Environmental Geology*, 42: 575-582.

Baldwin, D. H., Sandahl, J. F., Labenia, J. S., Scholz, N. L. 2003. Sublethal effects of copper on coho salmon: impacts on nonoverlapping receptor pathways in the peripheral olfactory nervous system. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22: 2266-2274. *Bretaña*. 268 pp.

Besser JM, BrumbaughWG, May TW, Ingersoll CG.2003. Effects of organic amendments on the toxicity and bioavailability of cadmium and copper in spiked formulated sediments. *Environ Toxicol Chem*, 22:805–815.

Bourg, A.C.M. 1995. Speciation of Heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. En: *Heavy Metals. Problems and Solutions*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg. 414 pp.

Bouyoucos, G. J. 1962. Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analyses of Soils. *Agronomy Journal*, 54: 464-465.

Carrillo, L., Horta-Puga, G., Carricart-Ganivet, J.P., 2007. Climate and oceanography. Castillo, M. A., Trujillo, I. S., Alonso, E. V., de Torres, A. G., Pavón, J. C. 2013. En: Tunnell, J.W., Chávez, E.A., Whithers, K. (Eds.), *Coral Reefs of Southern Gulf of Mexico*. Mexico. Texas A&M University Press, College Station, Tx, pp. 34–40.

Celis-Hernández, O., Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A. 2013. Heavy metal enrichment in surface sediments from the SW Gulf of Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185: 8891-8907.

Çevik, F., Göksu, M. Z. L., Derici, O. B., & Fındık, Ö. 2009. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152: 309-317.

Chabukdhara, M., Nema, A. K. 2012. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. *Chemosphere*, 87: 945-953.

Djordjević, L., Živković, N., Živković, L., & Djordjević, A. (2012). Assessment of heavy metals pollution in sediments of the Korbevačka river in southeastern Serbia. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 21: 889-900.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F. M. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the Total Environment*, 407: 3972-3985.

Fernandes C, Fontainhas-Fernandes A, Cabral D, Salgado MA. 2008. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Liza saliens* from Esmoriz-Paramos lagoon, Portugal. *Environ Monit Assess*, 136:267–75.

Fernandes L, Nayak GN, Ilangovan D, Borole DV. 2011. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuar Coast Shelf Sci*, 91:388–399.

Forstner, U., Wittmann, G. T. W. 1979, *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer-Verlag, Berlin, 386 pp.

García Rico, L., Soto C., M. S., Jara M., M. E., Gómez A., A. (2004). Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del Estado de Sonora, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 20:159-167.

Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J. L., Aguayo-Salinas, S., Meza-Figueroa, D., Ramírez-Hernández, J., Ochoa-Ortega, G. (2007). Chemical partitioning of sediment contamination by heavy metals in the San Pedro River, Sonora, Mexico. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 19: 25-35.

Gómez-Álvarez, A., Valenzuela-García, J. L., Villalba-Atondob, A. I., Meza-Figueroa, D., Almendariz-Tapia, F. J., Whitaker-Bojórquez, T. O., Ochoa-Valenzuela, L. E.

2011. Distribution of heavy metals and their chemical speciation in sediments from the Abelardo L. Rodríguez Dam, Sonora, México. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 23: 201-212.

Guzmán-Colis, G, Ramírez-López, EM, Thalasso, F, Rodríguez-Narciso, S, Guerrero-Barrera, AL, Avelar-González, FJ. 2011. Evaluación de contaminantes en agua y sedimentos del río San Pedro en el Estado de Aguascalientes. *Universidad y Ciencia*, 27: 17-32.

Hong SW, Kim HS, Chung TH. 2010. Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells. *Environ Pollut*, 158:85-91.

Horowitz, A. J., 1985. A primer on trace metal-sediment chemistry. US Geological Survey Water Supply Paper 2277.

Horowitz, A. J., Elrick, K. A. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied geochemistry*, 2: 437-451.

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

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

Houbron Eric, Enrique Florescano Mayet. 2009. Calidad del agua, Atlas del patrimonio natural histórico y cultural del estado de Veracruz, Ed. Gobierno del Estado de Veracruz, Cap. 6 tomo I, 133-154.

ICON (2001). Pollutans in urban waste water and sewage sludge. European Communities. 273p.

Irabien, M. J., & Velasco, F. 1999. Heavy metals in Oka river sediments Urdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain: lithogenic and anthropogenic effects. *Environmental Geology*, 37: 54-63.

Isaac, R. A., Gil, L., Cooperman, A. N., Hulme, K., Eddy, B., Ruiz, M., Pancorbo, O. C. 1997. Corrosion in drinking water distribution systems: a major contributor of copper and lead to wastewaters and effluents. *Environmental Science and Technology*, 31: 3198-3203.

Jackson, K. S., Jonasson, I. R., Skippen, G. B. (1978). The nature of metals-sediment-water interactions in freshwater bodies, with emphasis on the role of organic matter. *Earth-Science Reviews*, 14: 97-146.

Krishna, M. S., S. A. Naidu, Ch. V. Subbaiah, V. V. S. S. Sarma, and N. P. C. Reddy. 2013. Distribution and sources of organic matter in surface sediments of the eastern continental margin of India, *J. Geophys. Res. Biogeosci.*, 118: 1484–1494.

Ladd, S. C., Marcus, W. A., & Cherry, S. (1998). Differences in trace metal concentrations among fluvial morphologic units and implications for sampling. *Environmental Geology*, 36: 259-270.

Lawson, D. R., & Winchester, J. W. (1979). A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors. *Atmospheric Environment*, 13: 925-930.

Lennan, S. M., Hemming, S., McDaniel, D. K., & Hanson, G. N. 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. *Geological Society of America Special Papers*, 284: 21-40.

Leopold, L. B., Wolman, M. G. 1957. River channel patterns: braided, meandering, and straight. US Government Printing Office, 252pp.

Lin, W., Rice, M. A., Chien, P. K. 1992. The effects of copper, cadmium and zinc on particle filtration and uptake of glycine in the pacific oyster *Crassostrea gigas*. *Comparative Biochemistry and Physiology*, 103: 181-187.

Mackenthun, K. N., & Cooley, H. L. 1952. The biological effect of copper sulphate treatment on lake ecology. *Transactions of the Wisconsin Academy of Sciences, Arts and Letters*, 41:177-187.

MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., & Berger, T. A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 39: 20-31.

McIntyre, J. K., Baldwin, D. H., Meador, J. P., Scholz, N. L. 2008. Chemosensory deprivation in juvenile coho salmon exposed to dissolved copper under varying water chemistry conditions. *Environmental Science and Technology*, 42: 1352-1358.

McLennan, S. M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4).

Miller, J. R., & Miller, S. M. O. 2007. Contaminated rivers: a geomorphological-geochemical approach to site assessment and remediation. Springer Science & Business Media. 176pp.

Montalvo, C., Aguilar, C. A., Amador, L. E., Cerón, J. G., Cerón, R. M., Anguebes, F., Córdova, A. V. 2014. Metal contents in sediments (Cd, Cu, Mg, Fe, Mn) as indicators of pollution of Palizada River, Mexico. *Environment and Pollution*, 3: 89-98.

Moore J, Ramammorthy S. 1984. Heavy metal in natural waters . Pergamon Press. Gran

Nichols, G. 2009. Sedimentology and stratigraphy. Wiley-Blackwel, Oxford, UK. 419pp.

Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2: 108-118.

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

Pereyra, D., J. A. A. Pérez Sesma., M. R. Salas Ortega. 2010. Hidrología, Capítulo en Atlas del Patrimonio Natural, Histórico, Cultural de Veracruz, tomo I. Gobierno del Estado de Veracruz–Universidad Veracruzana. 88-123.

Rangel-Peraza, J. G., de Anda, J., González-Farías, F. A., Rode, M., Sanhouse-García, A., Bustos-Terrones, Y. A. 2015. Assessment of heavy metals in sediment of Aguamiŕpa Dam, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187: 1-14.

Rodríguez B., F. 2006. Cuencas Hidrográficas, Descentralización Y Desarrollo Regional Participativo. *InterSedes: Revista de las Sedes Regionales*, 7: 113-125.

Rosales-Hoz, L., A. Carranza-Edwards. 1998. Heavy metals in sediments from Coatzacoalcos River, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 60: 553-561.

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

Rosales-Hoz, L., Carranza-Edwards, A., Sanvicente-Añorve, L., Alatorre-Mendieta, M. A., & Rivera-Ramirez, F. (2009). Distribution of Dissolved Trace Metals Around the Sacrificos Coral Reef Island, in the Southwestern Gulf of Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 83: 713-719.

Rosales-Hoz, L., Cundy, A. B., Bahena-Manjarrez, J. L. 2003. Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58: 117-126.

Rubin, E. S. 1999. Toxic releases from power plants. *Environ Sci Technol*, 33, 3062-3067.

- Saha, P. K., Hossain, M. D. 2011. Assessment of heavy metal contamination and sediment quality in the Buriganga River, Bangladesh. In 2nd International Conference on Environmental Science and Technology. 6: 384-388.
- Sakan, S. M., Đorđević, D. S., Manojlović, D. D., Predrag, P. S. (2009). Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of environmental management*, 90: 3382-3390.
- Sandahl, J. F., Miyasaka, G., Koide, N., Ueda, H. 2006. Olfactory inhibition and recovery in chum salmon (*Oncorhynchus keta*) following copper exposure. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 63: 1840-1847.
- Scherer, U., S. Sagemann., F. Stephan. 2011. Emission via erosion and retention of heavy metals in river basins of Germany. *Geophys. Res. Abstr.* 47: 251- 257.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano). Carta geológico-Minera del Estado de Veracruz. 1ª edición: Escala 1:50000.
- Singh, M., Ansari, A. A., Müller, G., Singh, I. B. 1997. Heavy metals in freshly deposited sediments of the Gomati River (a tributary of the Ganga River): effects of human activities. *Environmental Geology*, 29: 246-252.
- Smith, J. R. 1985. Copper exposure and ciliary function in gill tissue of *Mytilus californianus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 35: 556-563.
- Solomon, F. 2009. Impacts of copper on aquatic ecosystems and human health. *Environ Commun*, 25: 25-28.
- SPEED. 1993 (Superadministrative Project Effective Emissions Reduction Diffuse Sources). Heavy metals in surface waters and abatement, RIZA report no 93012, RVIM report number 773003001.
- Tam N. F. Y., Wong Y. S. 1999. Mangrove soils in removing pollutants from municipal wastewater of different salinities. *Journal Environ Qual*. 28:556–564.
- Tang, W., Shan, B., Zhang, H., Zhang, W., Zhao, Y., Ding, Y., Zhu, X. 2014. Heavy metal contamination in the surface sediments of representative limnetic ecosystems in eastern China. *Scientific Reports*, 98:317–323.
- Tarbutck, E. y Lutgens, F. 1999. *Ciencia de la tierra: una introducción a la geología física*. Madrid, Prentice Hall. 712pp.
- Taub F, B. 2004. *Fish 430 lectures (Biological Impacts of Pollutants on Aquatic Organisms)*. University of Washington College of Ocean and Fishery Sciences, Seattle.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33: 241-265.

- Tessier A, Campbell P. G. C. 1979. Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem.* 51:844–51.
- Upadhyay, A. K., Gupta, K. K., Sircar, J. K., Deb, M. K., Mundhara, G. L. 2006. Heavy metals in freshly deposited sediments of the river Subernarekha, India: an example of lithogenic and anthropogenic effects. *Environmental geology*, 50: 397-403.
- Varol, M. 2011. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River, Turkey using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 195:355-364.
- Vullo, D. 2003. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. *Química Viva*, 2: 93-104.
- Walling, D. E., Owens, P. N., Carter, J., Leeks, G. J. L., Lewis, S., Meharg, A. A., Wright, J. 2003. Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. *Applied Geochemistry*, 18: 195-220.
- Walkley, A., & Black, I. A. 1947. Determination of organic matter in the soil by chromic acid digestion. *Soil Sci*, 63: 251-264.
- Wentworth, C. K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The journal of Geology*, 30: 377-394.
- Yan, X., Liu, M., Zhong, J., Guo, J., Wu, W. 2018. How Human Activities Affect Heavy Metal Contamination of Soil and Sediment in a Long-Term Reclaimed Area of the Liaohe River Delta, North China. *Sustainability*, 10: 1-19.
- Zhang, C., Yu, Z. G., Zeng, G. M., Jiang, M., Yang, Z. Z., Cui, F. y Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73: 270-281.