



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA**

**DETERMINACIÓN DE CAFEÍNA Y NUTRIENTES COMO  
TRAZADORES DE AGUAS RESIDUALES ANTROPOGÉNICAS EN  
EL MAR COSTERO DEL ESTADO DE YUCATÁN**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRA EN CIENCIAS**  
Química Acuática

PRESENTA

**QFB Gómez Romero Marcela Elisa**

**TUTOR PRINCIPAL**

Dra. Flor Árcega Cabrera  
Unidad de Química Sisal, Facultad de Química, UNAM

**COMITÉ TUTOR:**

Dra. Elsa Noreña Barroso  
Unidad de Química Sisal, Facultad de Química, UNAM

Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar  
Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC

Dr. Jorge Alfredo Herrera Silveira  
CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida

Dr. Martín Merino Ibarra  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

**Sisal, Yucatán Septiembre 2020**



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.



# DETERMINACIÓN DE CAFEÍNA Y NUTRIENTES COMO TRAZADORES DE AGUAS RESIDUALES ANTROPOGÉNICAS EN EL MAR COSTERO DEL ESTADO DE YUCATÁN

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

QUÍMICA ACUÁTICA

PRESENTA:

**QFB GÓMEZ ROMERO MARCELA ELISA**

**TUTOR PRINCIPAL**

Dra. Flor Árcega Cabrera  
Unidad de Química Sisal, Facultad de Química, UNAM

**COMITÉ TUTOR:**

Dra. Elsa Noreña Barroso  
Unidad de Química Sisal, Facultad de Química, UNAM

Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar  
Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC

Dr. Jorge Alfredo Herrera Silveira  
CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida

Dr. Martín Merino Ibarra  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

**Sisal, Yucatán Septiembre 2020**

Esta tesis fue desarrollada bajo la dirección de la Dra. Flor Árcega Cabrera en el Laboratorio de Ciencias Ambientales Costeras de la Unidad de Química en Sisal, de la Facultad de Química, UNAM con el apoyo principal de los Proyectos API-GAF-GOI-012-17 y API-GAF-GOI-012-2018 y parcialmente con los proyectos UNAM-PAPIIT 101914 y PAIP 5000-9146.

El jurado de tesis:

Dra. Elsa Noreña Barroso	Presidente
Dra. Flor Árcega Cabrera	Secretario
Dr. Víctor Froylán Camacho Ibar	Vocal
Dr. Jorge Herrera Silveira	Suplente
Dr. Martín Merino Ibarra	Suplente

## Resumen

La falta de tratamiento de las aguas residuales (< 3%) en la Zona Costera del Estado de Yucatán (ZCEY), así como su mala disposición, resulta en la contaminación de forma difusa o directa de la zona marina-costera, debido a descargas directas del continente o por transporte de agua subterránea contaminada. Por lo anterior se investigó la variación espacial y temporal de la concentración de cafeína y de nutrientes y clorofila-a en tres transectos ubicados a diferentes distancias de la costa (50, 150 y 200 m), en cada transecto se muestrearon 20 estaciones.

Al inicio de la temporada de lluvias del año 2017 y 2018 se cuantificaron los descriptores oceanográficos y se recolectaron muestras de agua en las estaciones de muestreo ubicadas en la ZCEY. En el laboratorio, para la determinación de cafeína se realizó Extracción en Fase Solida (EFS) y la concentración se determinó mediante Cromatografía de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas. Los nutrientes y la clorofila-a fueron analizados mediante los métodos de Strickland y Pearson (1972). Con estos resultados se agruparon estaciones similares entre ellas y se obtuvieron los valores respecto al índice de eutrofización.

Las concentraciones de cafeína oscilaron entre <LD y 300 ng L<sup>-1</sup>, indicando que la zona costera, al menos hasta los 200 m de la playa, presenta influencia de descargas subterráneas de origen antrópico. El índice TRIX calificó como mesotrófica-eutrófica a la ZCEY, en algunas estaciones se detectaron concentraciones de hasta 43 µM de Nitrato +Nitrito y > a 2 µM de FRS. Esto puede deberse a 1) vertido de aguas residuales hacia la ZCEY, 2) aporte de compuestos antropogénicos por las aguas subterráneas o 3) percolación de fosas sépticas. La presencia de cafeína no se logró relacionar con el índice TRIX de la calidad del agua en ninguno de los dos años, sin embargo en 2018 presentó una correlación positiva con la densidad demográfica y correlación negativa con densidad ganadera y con superficie sembrada. Esta diferencia entre años se atribuyó a la compleja hidrodinámica del área, dominada por la surgencia de Yucatán y las corrientes asociadas.



## ***ABSTRACT***

The absence of wastewater treatment (< 3%) in the Coastal Zone of the State of Yucatan (ZCEY), as well as its poor disposal, result in diffuse or direct contamination of the marine-coastal zone, caused by direct discharges from the continent or by transport of contaminated groundwater. Therefore, the spatial and temporal variation of caffeine, nutrient and chlorophyll-a concentration was investigated in three transects located at different distances from the coast (50, 150 and 200 m).

At the beginning of the 2017 and 2018 rainy season, oceanographic descriptors were quantified and water samples were collected at the sampling stations located in the ZCEY. In the laboratory Solid Phase Extraction (SPE) was performed for the determination of caffeine. Its concentration was determined by Gas Chromatography coupled to a Mass Spectrometer. Nutrients and chlorophyll-a were analyzed by the methods of Strickland and Pearson (1972). Based on these results, similar stations were grouped together and the values regarding the eutrophication index were obtained.

Caffeine concentrations ranged from <LD to 300 ng L<sup>-1</sup> indicating that the coastal zone, at least up to 200 m from the beach, is influenced by underground discharges of anthropogenic origin. The TRIX index qualified the ZCEY as mesotrophic-eutrophic, since in some stations concentrations up to 43 μM of Nitrate + Nitrite and > to 2 μM of FRS were detected. This may be due to 1) wastewater discharge into the YCZ, 2) input of anthropogenic compounds by groundwater or 3) percolation from septic tanks. The presence of caffeine could not be related to the TRIX index of water quality in any of the two years, even though in 2018 it showed a positive correlation with population density and a negative correlation with livestock density and with planted area. This difference between years was attributed to the complex hydrodynamics of the area, dominated by the emergence of the Yucatan and associated's currents.

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer, primero que nada, a las instituciones que hicieron posible la realización de mis estudios de maestría. Agradezco al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por permitirme desarrollarme en el campo que me apasiona. Por ser cuna de investigadores. Por darme las facilidades para asistir al Congreso Latinoamericano de Ciencias del Mar y cursar la Estancia de Investigación que realicé; agradezco también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca autorizada para poder llevar a cabo mi maestría y por la Beca Mixta que me otorgaron para realizar mi Estancia Académica.

Agradezco al Proyecto API-GAF-GOI-012-17, API-GAF-GOI-012-2018 y a los Proyectos UNAM-PAPIIT 101914 y PAIP 5000-9146 por el financiamiento otorgado para llevar a cabo esta investigación.

A la coordinación de Posgrados por ayudarme en regresar con mi familia al inicio de la contingencia por la Pandemia de COVID-19. A la UMDI por ser mi casa por dos años. Ese lugar seguro en el que pasaba el mayor tiempo de mis días, donde conocí a grandes amigos y grandes investigadores.

Un agradecimiento especial a mi tutora de tesis, la Dra. Flor por sus enseñanzas y su orientación, por permitirme trabajar con ella. Por siempre mostrarme su apoyo y su confianza.

A los miembros de mi Comité, por su dedicación y dirección con los cuales ayudaron al enriquecimiento de esta tesis. A la Dra. Elsa por su paciencia y asesoramiento en el análisis de cafeína. Por su apoyo, en especial, en mi segundo semestre, recién acabada de llegar a un pueblo en que no conocía a nadie. Al Dr. Camacho, por su paciencia y por sus consejos, por aceptarme en su laboratorio durante la Estancia que realicé en Ensenada, fue una gran experiencia en mi vida. Al Dr. Merino, por aceptarme en su clase de Química Acuática, por su personalidad y carisma. Al Dr. Herrera por su tiempo y asesoramiento, por su dedicación. A todos ellos, muchas gracias.

A Marco por ser mi amigo, mi jefe de guardia en el B/O El Puma y mi compañero de chismes en el Instituto.

A Raque, Isma y Eli por todos esos días de cochinita, de sopecitos, de “día sano”, de panesitos y demás cosas ricas, gracias por sus enseñanzas. Muchas gracias Raque por todo, porque sabía que siempre estarías ahí, por todo tu apoyo, porque podíamos hablar de lo que fuera. Compartimos días malos, días buenos, te quiero mucho.

A mis amigos de Sisal; Heber, Álvaro, David, Giss, Lalo, César, Leo, por todas las vivencias que compartimos en ese pequeño paraíso llamado Sisal.



A Rafa por los viajes compartidos, por las experiencias vividas, por tantos viajes en carretera, sigo creyendo firmemente que te gustaba discutir conmigo. Por nuestro viaje a Belice y a Guatemala, de los cuales aprendimos y mejoramos. Por estar ahí en Granada y en Madrid. Por ser una parte muy importante de esta etapa de mi vida. Siempre serás mi amigo.

A Os por ser un gran amigo y roomie. Por ser todo lo que fuimos, me salvaste y ayudaste de formas que ni te enteraste. Por quererme como era, a pesar de ser tan diferentes y a la vez tan iguales. Gracias por todos los lugares que visitamos, por tus consejos, gracias.

A mi familia, mi papá, mi mamá y mi hermana, por estar ahí apoyándome en todo y echándome porras; en mi Estancia en Ensenada, en la Estancia en Málaga, en mi Congreso en Mar del Plata o en mi viaje a Belice y a Guatemala. Por ese viaje tan increíble con mi mamá.

A mis amigas Laura y Diana porque a pesar de la distancia nos mantenemos al día en nuestras vidas, por sus visitas a Sisal, ¡qué recuerdos!

A mi prima Sol, por escucharme y reconfortarme cuando lo necesitaba, por hacerme sentir que cualquier cosa ahí estarías. A mi tía Yola y a Jaz por hacerme siempre sentir a mi familia cerca.

A todos ¡muchas gracias!

**A mi familia.**  
Por ser mi soporte y alegría  
a lo largo de toda mi vida



**El secreto para salir adelante,  
es simplemente empezar.**

Sólo se vive una vez,  
pero si lo haces bien, una vez es suficiente.

**La mayor amenaza para nuestro planeta,  
es la creencia de que otra persona lo salvará.**





## Índice de contenido

<b>Resumen</b> .....	<b>ii</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>3</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>4</b>
<b>Definiciones</b> .....	<b>7</b>
<b>Abreviaturas</b> .....	<b>8</b>
<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>9</b>
1.1. Descriptores oceanográficos .....	13
1.1.1 Oxígeno disuelto (OD).....	13
1.1.2 Temperatura.....	15
1.1.3 Salinidad .....	16
1.2. Cafeína.....	17
1.3. Nutrientes.....	21
1.3.1 Compuestos nitrogenados .....	22
1.3.2 Fósforo .....	26
1.3.3 Silicio .....	27
1.4. Clorofila-a (Cl-a) .....	29
1.5. Eutrofización .....	29
<b>Capítulo 2. ZONA DE ESTUDIO</b> .....	<b>34</b>
2.1. Dinámica costera .....	35
2.2. Agua subterránea .....	38
2.3. Climatología .....	40
2.4. Actividades humanas .....	42
2.5. Consumo de cafeína.....	46
<b>Capítulo 3. ANTECEDENTES</b> .....	<b>49</b>
3.1 Descriptores oceanográficos, nutrientes y clorofila-a.....	49
3.2. Cafeína.....	54
3.3.1. En el mundo .....	54
3.3.2 Cafeína en Yucatán .....	56
<b>Capítulo 4. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA</b> .....	<b>57</b>
<b>Capítulo 5. OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b> .....	<b>58</b>



5.1	Objetivos.....	58
5.2	Hipótesis .....	58
<b>Capítulo 6. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>		<b>59</b>
6.1	Diseño de muestreo.....	59
6.2	Descriptores oceanográficos (salinidad, oxígeno disuelto y temperatura) .....	68
6.3	Nutrientes y clorofila-a .....	68
6.4	Cafeína CAS No. 58-08-2.....	70
6.5	Análisis de datos .....	75
<b>Capítulo 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>78</b>
7.1	Surgenia en Yucatán.....	93
7.2	Análisis multivariado.....	97
7.3	Índice TRIX .....	104
7.4	Cafeína .....	106
<b>Capítulo 8. CONCLUSIONES.....</b>		<b>111</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>		<b>113</b>
<b>ANEXOS 124</b>		
<b>ANEXO 1. Estadística descriptiva por estación .....</b>		<b>124</b>
<b>ANEXO 2. Shapiro-Wilks y Kruskal-Wallis.....</b>		<b>128</b>
<b>ANEXO 3. Datos de TRIX .....</b>		<b>137</b>
<b>ANEXO 4. Cafeína.....</b>		<b>138</b>



## Índice de tablas

<b>Tabla 1.1</b>	Calidad del agua respecto al % saturación de oxígeno .....	15
<b>Tabla 1.2</b>	Contenido promedio de cafeína en productos comúnmente consumidos. Tomada de Pardo, Álvarez, Barra y Farrél, 2007 y modificada para este trabajo .....	18
<b>Tabla 1.3</b>	Estados de oxidación del nitrógeno (Libes, 2009) .....	23
<b>Tabla 1.4</b>	Índice del estado TRIX y calidad del agua.....	43
<b>Tabla 2.1</b>	Valores de lluvia (mm) para la Zona costera del Estado de Yucatán en la época de muestreo.....	41
<b>Tabla 2.2</b>	Municipios de la Zona costera del Estado de Yucatán (INEGI, 2016).....	44
<b>Tabla 2.3</b>	Estimado de consumo de cafeína en Yucatán .....	47
<b>Tabla 3.1</b>	Resultados de Herrera-Silveira et al. (2004) (Tabla modificada) .....	50
<b>Tabla 3.2</b>	Resultados de Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a) para la Zona costera del Estado de Yucatán de Febrero 2002 a Noviembre 2006 .....	51
<b>Tabla 3.3</b>	Concentraciones de cafeína en el mundo.....	55
<b>Tabla 3.4</b>	Intervalo de concentraciones de cafeína en las lagunas de Yucatán.....	56
<b>Tabla 6.1</b>	Coordenadas de las estaciones de muestreo.....	61
<b>Tabla 7.1</b>	Estadística descriptiva de los parámetros medidos en la Zona costera del Estado de Yucatán en 2017 y 2018 .....	79
<b>Tabla 7.2</b>	% saturación de oxígeno .....	84
<b>Tabla 7.3</b>	Resultado de ANOSIM del año 2017. ....	99
<b>Tabla 7.4</b>	Resultados del análisis SIMPER, 2017.....	99
<b>Tabla 7.5</b>	Resultados del análisis SIMPER entre grupos, 2017.....	100
<b>Tabla 7.6</b>	Resultados del análisis SIMPER, 2018.....	103
<b>Tabla 7.7</b>	Resultados del análisis SIMPER entre grupos, 2018.....	104
<b>Tabla 7.8</b>	Correlación Spearman $p < 0.05$ .....	110



## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> Oxígeno disuelto. Esquema tomado y modificado de Breitburg (2018). .....	14
<b>Figura 1.2</b> Estructura química de la cafeína .....	17
<b>Figura 1.3</b> Ciclo marino del nitrógeno simplificado. Tomada de Dugdale et al. (1972) y Thamdrup et al. (2012) y modificada para este trabajo.....	24
<b>Figura 1.4</b> Ciclo marino del fósforo, simplificado. Tomado de Libes (2009) y modificado para este trabajo .....	26
<b>Figura 1.5</b> Ciclo marino del sílice simplificado. Tomada de Libes (2009) y modificado para este trabajo .....	28
<b>Figura 1.6</b> Modelo conceptual de eutrofización, modificado de Whitall et al. (2007).....	30
<b>Figura 2.1</b> Mapa de Yucatán, con las estaciones de muestreo identificadas por número. El nombre asignado a cada estación es: .....	34
<b>Figura 2.2</b> Diagrama general de la Zona costera del Estado de Yucatán (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009b).....	35
<b>Figura 2.3</b> Diagrama de la estructura del afloramiento de Yucatán (Tomado de Merino, 1992).....	37
<b>Figura 2.4</b> Mapa del consenso del flujo de agua subterránea.....	39
<b>Figura 2.5</b> Tipos de clima en Yucatán. Tomado de INEGI (2017) .....	41
<b>Figura 2.6</b> Crecimiento poblacional en la zona costera de Yucatán, 1990-2000. ....	42
<b>Figura 2.7</b> Densidad poblacional de municipios costeros o cercanos a ella. Con datos de INEGI (2015) y SEDESOL (2013) .....	45
<b>Figura 2.8</b> Superficie sembrada por municipio. Con datos tomados de INEGI (2020) .....	45
<b>Figura 2.9</b> Superficie con actividad ganadera por municipio. Con datos tomados de INEGI (2016) .....	46
<b>Figura 3.1</b> Estado general de la calidad de agua de la Zona costera del Estado de Yucatán, tomado de Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a).....	53
<b>Figura 3.2</b> Distribución de la temperatura superficial (a) y la salinidad (b) en el verano de 2006, tomado de Enríquez et al. (2013).....	54
<b>Figura 6.1</b> Área de estudio y representación de un transecto .....	60
<b>Figura 6.2</b> Imágenes de Google Earth de las zonas donde se encuentran las diferentes estaciones de muestreo (E1 a E20).....	67



<b>Figura 6.3</b> Principales etapas de la EFS. (Modificada de Canela, 2014) .....	71
<b>Figura 6.4</b> Esquema de la técnica para extracción y determinación de cafeína. A. EFS realizada en el laboratorio, B. Elución de la muestra, C. Evaporación de la muestra y D. Análisis por CG-EM.....	73
<b>Figura 6.5</b> Curva de calibración de cafeína .....	75
<b>Figura 7.1</b> Diagrama de cajas de la temperatura registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul) .....	80
<b>Figura 7.2</b> Diagrama de cajas de la salinidad registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul).....	82
<b>Figura 7.3</b> Diagrama de cajas del oxígeno disuelto registrado en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul).....	83
<b>Figura 7.4</b> Diagrama de cajas con la concentración de Nitrito + Nitrito registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul).....	85
<b>Figura 7.5</b> Diagrama de cajas con la concentración de Amonio registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul) .....	87
<b>Figura 7.6</b> Diagrama de cajas con la concentración de FRS registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul) .....	88
<b>Figura 7.7</b> Diagrama de cajas con la concentración de SiRS registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul) .....	90
<b>Figura 7.8</b> Diagrama de cajas con la concentración de clorofila-a registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul).....	92
<b>Figura 7.9</b> Diagrama de temperatura vs. salinidad de ambos años en la Zona costera del Estado de Yucatán con histograma de las dos masas de agua encontradas en el verano de 2006 por Enríquez et al. (2013).....	94
<b>Figura 7.10</b> Temperatura y salinidad de 2017 y 2018 en la Zona costera del Estado de Yucatán, los datos corresponden a la mediana para cada estación.....	95
<b>Figura 7.11</b> Imágenes satelitales del Golfo de México, la escala de temperatura va de 22 a 32°C. A. 31 Julio 2018, B. 01 Agosto 2018, C. 02 Agosto 2018 y D. 03 de Agosto de 2018. Tomado de la página ( <a href="https://earthdata.nasa.gov/about/daacs/podaac">https://earthdata.nasa.gov/about/daacs/podaac</a> ).....	96
<b>Figura 7.12</b> Representación gráfica del resultado del nMDS para el año 2017. ....	98
<b>Figura 7.13</b> Zonas obtenidas por el nMDS, 2017.....	98



<b>Figura 7.14</b> Comparación de SiRS, Nit., Cl-a y temperatura entre las zonas de la Zona costera del Estado de Yucatán del año de 2017.....	101
<b>Figura 7.15</b> Representación gráfica del resultado del nMDS para el año 2018. ....	102
<b>Figura 7.16</b> Zonas obtenidas por el nMDS, 2018.....	102
<b>Figura 7.17</b> Comparación de SiRS y Cl-a entre las zonas de la Zona costera del Estado de Yucatán del año de 2018 .....	104
<b>Figura 7.18</b> Mapa representando los valores de TRIX por estación y con la clasificación de oligotrófico hasta hipertrófico. Simbología: ●: TRIX 2017 y ◆: TRIX 2018. ....	105
<b>Figura 7.19</b> Concentración de cafeína en la Zona costera del Estado de Yucatán.....	106
<b>Figura 7.20</b> Mapa de cafeína en la Zona costera de Estado de Yucatán en el año 2017. Icono gris<LD, verde <82, amarillo 82.1 a 347 y rojo > 307.1 ng L <sup>-1</sup> .....	107
<b>Figura 7.21</b> Mapa de cafeína en la Zona costera del Estado de Yucatán en el año 2018. Las estaciones no se encuentran a escala para facilitar su observación .....	107



## Definiciones

- **Agua residual:** son las aguas de composición variada proveniente de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas. Estas aguas son tratadas mediante procesos físicos, químicos y biológicos para eliminar los principales contaminantes y poder ser desechados a ríos u océanos o ser reutilizadas.
- **Bioacumulación:** enriquecimiento de una sustancia química en el tejido vivo o partes duras de un organismo, la cual es causada por la adsorción pasiva del agua de mar o absorción activa de dicha sustancia y la falta de excreción de esta misma.
- **Demanda Bioquímica de Oxígeno:** Es la cantidad de oxígeno que se requiere para que la materia orgánica presente se descomponga, por la acción bioquímica aerobia.
- **Lixiviación:** separación de sustancias solubles causada por el movimiento de un disolvente.



## Abreviaturas

- **ANP:** Área Natural Protegida
- **CG/EM:** Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
- **CL/EM:** Cromatografía de líquidos acoplada a un espectrometría de masas
- **CO<sub>2</sub>:** Dióxido de carbono
- **CSUW:** agua subtropical subsuperficial
- **EDTA:** Ácido etilendiaminotetraacético
- **EFS:** Extracción en fase sólida
- **FAO:** (*del ingles*) Food and Agriculture Organization of the United Nations
- **FAN:** Florecimientos Algales Nocivos
- **FDA:** (*del ingles*) Food and Drug Administration
- **FRS:** Fósforo reactivo soluble
- **HPLC:** Cromatografía de alta resolución
- **LC:** Límite de cuantificación del método
- **LD:** Límite de detección del equipo
- **NMP:** Número más probable
- **Nit:** Concentración de nitrato + nitrito
- **OD:** Oxígeno disuelto
- **OMS:** Organización Mundial de la Salud
- **SiRS:** Sílice Reactivo Soluble
- **SEMARNAT:** Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales
- **YSW:** agua del mar de Yucatán
- **ZCEY:** Zona costera del Estado de Yucatán



## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del mar costero puede provocar efectos de toxicidad crónica y aguda en los organismos acuáticos, lo cual se traduce en un impacto ambiental que no sólo afecta la biodiversidad del océano, sino que también puede poner en riesgo la salud humana (Gonçalves, Rodríguez y Vieira, 2017). Estos contaminantes pueden ser por ejemplo desechos orgánicos, los cuales pueden ser de alta peligrosidad para el medio ambiente si se encuentran en concentraciones elevadas dado que pueden provocar cambios negativos en los ecosistemas, tales como crecimiento desmedido de algas nocivas y empobrecimiento del oxígeno de estos ecosistemas debido a la degradación de la materia orgánica. Otros contaminantes de relevancia en las últimas dos décadas son los herbicidas, pesticidas, fertilizantes, detergentes, hidrocarburos, elementos potencialmente tóxicos, microplásticos, fármacos y productos de cuidado personal, como bloqueadores y cremas. En el medio acuático, estas sustancias se pueden disolver, solvatar o adsorberse al material particulado suspendido lo cual podría provocar un problema ambiental o sanitario que aún no ha sido suficientemente investigado y mucho menos regulado (Gonçalves *et al.*, 2017).

Las formas ambientales en las que un contaminante se presenta pueden o no ser perceptibles al ojo humano, por ejemplo una mancha de petróleo es fácilmente identificable, pero la entrada de aguas residuales por escurrimiento en la zona costera no, ya que los compuestos y elementos presentes se encuentran en forma particulada o disuelta. Por lo anterior, es conveniente contar con indicadores de la contaminación que permitan identificar de manera inequívoca la presencia de elementos o compuestos antropogénicos en la zona costera.

En México existen diversas normas oficiales que rigen los límites máximos permitidos de diferentes compuestos en los diferentes tipos de agua (agua para recreación, para consumo humano, residuales, entre otros). Por ejemplo, la NOM-001-SEMARNAT-1996 “que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas residuales en aguas y bienes nacionales” establece los límites máximos permisibles de contaminantes y



parámetros físicos en descargas residuales en aguas y bienes nacionales para: grasas y aceites, materia flotante, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales, demanda bioquímica de oxígeno, nitrógeno total, fósforo total, temperatura, pH, coliformes fecales, huevos de helmintos, metales pesados (arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo, zinc) y cianuros. Por otra parte, la NOM-002-SEMARNAT-1996 “que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal” establece los límites máximos permisibles de contaminantes y parámetros físicos en las descargas residuales en el alcantarillado para: grasas y aceites, sólidos sedimentables, materia flotante, demanda bioquímica de oxígeno, arsénico total, cadmio total, cianuro total, cobre total, cromo hexavalente, mercurio total, níquel total, plomo total, zinc total.

Mientras tanto, la NMX-AA-120-SCFI-2016 que establece los requisitos y especificaciones de sustentabilidad de calidad de playas que, por cierto, no es obligatoria, establece para su evaluación dos tipos de playa, las primeras son las playas para uso recreativo para las cuales establece los parámetros de calidad de agua de mar, los cuales son: máximo 100 Enterococo NMP en 100 mL, no debe existir partículas visibles de grasas, aceite o residuos derivados del petróleo sobre la superficie del agua, no debe existir presencia de espumas diferentes a la espuma del mar sobre la superficie del agua y no debe haber residuos flotantes en la superficie del agua, ni residuos en el fondo a una profundidad visible desde la superficie. Al mismo tiempo esta norma también establece los parámetros de calidad en el caso de playas prioritarias para la conservación, los cuales son: análisis de cadmio y mercurio en sedimentos y análisis de hidrocarburos en columna de agua, más los análisis establecidos para las playas de uso recreativo. Es importante mencionar que esta Norma Mexicana no establece concentraciones máximas de metales ni de hidrocarburos ni de nutrientes.

Como se observa, estas tres normas establecen la calidad del agua en relación a análisis microbiológicos, en específico uso de bacterias nocivas para el ser humano como coliformes totales, coliformes fecales y enterococos. Estos análisis resultan ser eficientes y adecuados para aguas dulces (<0.6 de salinidad), sin embargo, cuando estos organismos entran en sistemas acuáticos donde existe un incremento de la salinidad pueden sufrir un rompimiento



de su membrana (lisis) por el cambio en la fuerza iónica. Esto se traduce en una disminución significativa del número de bacterias en el agua salobre o salada dando con ello falsos negativos, es decir se reportará una cantidad menor de bacterias a las que en realidad hay.

Por esta razón el uso de indicadores bacteriológicos no es recomendable para la zona costera (Árcega-Cabrera, Velázquez-Tavera, Fargher, Derrien., Noreña-Barroso, 2014; Derrien, Adi-Cabrera, Velázquez-Tavera, Kantún-Manzano y Capella, 2015; Kantún-Manzano, Árcega-Cabrera, Derrien, Noreña-Barroso, Herrera-Silveira, 2018a). Al mismo tiempo, las bacterias coliformes son generadas por los mamíferos y las aves, por ende no son específicos y no permiten identificar si su presencia está directamente relacionada con desechos humanos (Gonçalves *et al.*, 2017). Considerando esto, los indicadores químicos, como por ejemplo los esteroides y estanoles suelen ser más confiables ya que son específicos y estables químicamente, lo que los convierte en marcadores adecuados para caracterizar las entradas de agua antropogénicas en un medio salino (Árcega-Cabrera *et al.*, 2014; Kantún-Manzano *et al.*, 2018a). Existen también diversas sustancias que por su consumo cosmopolita y constante ya han sido empezadas a ser detectadas en cuerpos de agua alrededor de todo el mundo, por ejemplo, la cafeína. Estas sustancias han sido nombradas “contaminantes emergentes”.

Desde hace algunos años se ha detectado que la contaminación de los cuerpos de agua por la presencia de aguas residuales antropogénicas no sólo se debe a los compuestos y microorganismos antes mencionados, sino que existen un sinnúmero de compuestos que han sido detectados tanto en aguas dulces como marinas pero que no han sido considerados para incluirse en la normativa vigente, estos compuestos se han denominado “contaminantes emergentes”. Estos contaminantes son todos aquellos compuestos que previamente se desconocía o no se consideraba significativa su presencia en el medio ambiente pero que actualmente ya han sido ampliamente detectados en todo tipo de cuerpos de agua. Este término incluye sustancias como: drogas de abuso, productos de cuidado personal, plastificantes, aditivos industriales, pesticidas, cafeína, compuestos farmacéuticos como: analgésicos y antiinflamatorios, antibióticos, medicamentos de uso psiquiátrico, medios de contraste,  $\beta$ -bloqueadores, entre muchos otros. A pesar de esto, el conocimiento de su



impacto ecológico, efectos adversos sobre la salud y/o tratamiento en plantas residuales es nulo o muy poco (Gil, Soto, Usma y Gutiérrez, 2012).

Marín (2017) resume la historia de los contaminantes emergentes, la cual empieza en la década de los 70's, en esos años la preocupación mundial sobre este tipo de contaminantes se centró en los metales y compuestos organometálicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y plaguicidas (DDT y metabolitos). Para la década de los 80's la atención se dirigió a los dioxanos, los metabolitos de detergentes y los plaguicidas. En la siguiente década los contaminantes emergentes con mayor atención fueron los fármacos, los disruptores endocrinos y los derivados del teflón. El inicio del milenio trajo consigo el interés sobre la contaminación causada por los subproductos de la desinfección de aguas (trialometanos), drogas de abuso, fármacos y sus metabolitos, productos de higiene personal y cosméticos. A partir del año 2010 la atención se enfocó en los microplásticos, nuevos medicamentos, nuevos disruptores endocrinos y patógenos microbianos ligados a fenómenos migratorios. Es importante mencionar que aun cuando la detección de contaminantes emergentes lleva ya algunas décadas, gran porcentaje de la estaciones depuradoras de aguas residuales no se encuentran diseñadas para reducir y/o eliminar este tipo de compuestos y faltan muchísimos estudios para conocer la interacción de estos contaminantes con su entorno natural, con las parámetros físicos del medio o la interacción entre ellos mismos.

Ahora bien, en el ambiente natural existen un sinnúmero de variables que interactúan entre sí, dando como resultado que haya comportamientos sinérgicos o antagónicos de los elementos o compuestos hacia los organismos y el sistema en general, por lo que las variables físicas y químicas definen en gran medida el estado de oxidación, la toxicidad, el transporte, de los compuestos y elementos por lo que a continuación se define su importancia ambiental.



## 1.1 Descriptores oceanográficos

El agua que constituye al océano es un sistema químico muy complejo. En este sistema existen variables conservativas (salinidad, concentración de gases nobles, entre otras) y no conservativas (nutrientes, oxígeno, etc.). Las variables conservativas no se ven modificadas por procesos químicos o biológicos, mientras que las no conservativas sí varían de acuerdo con el contexto ambiental (Libes, 2009). En este trabajo se determinaron los descriptores oceanográficos de temperatura, salinidad y oxígeno disuelto.

### 1.1.1 Oxígeno disuelto (OD)

El oxígeno disuelto ( $\text{mg L}^{-1}$  o  $\text{mL L}^{-1}$ ) como su nombre lo indica es la concentración de oxígeno que se encuentra disuelto en el agua, el cual forma parte de los constituyentes no conservativos del medio acuático (Libes, 2009). La importancia de determinar el OD radica en que el oxígeno es un gas indispensable para llevar a cabo el proceso de respiración de los organismos aeróbicos y los procesos de óxido reducción, por lo que se considera un indicador de la calidad del agua.

A pesar de que la abundancia relativa del oxígeno en la atmósfera es alta (21%) en comparación con la del  $\text{CO}_2$  (~0.038%), la solubilidad de este último en el agua de mar es mayor que la del oxígeno, lo cual se debe a que el  $\text{CO}_2$  disuelto reacciona con el agua formando, ácido carbónico, bicarbonato y carbonato (Libes, 2009). Por lo tanto, el ingreso de oxígeno a cualquier cuerpo de agua se lleva a cabo mediante dos procesos principales: 1) la entrada de oxígeno atmosférico que ocurre mediante el intercambio de gases entre atmósfera y océano que, al ser un proceso dinámico, depende de la presión parcial de cada gas y de su flujo gaseoso, y 2) la generación de oxígeno debido a la actividad de organismos fotosintéticos. De forma simplificada y en cuerpos de agua que se encuentran en equilibrio durante el día ocurre la fotosíntesis, la cual ocasiona que el flujo de oxígeno fluya del agua al aire, mientras que en la noche la dirección es inversa, ya que debido a la respiración de los organismos existe un déficit del oxígeno en el agua.



Por lo anteriormente descrito, el oxígeno disuelto se suele utilizar para calificar la calidad de cuerpos de agua, ya que las causas principales de la presencia de concentraciones bajas de oxígeno disuelto son: aumento en la temperatura del agua, descomposición de materia orgánica tras florecimientos algales, presencia de desechos humanos y/o presencia de desechos animales. Concentraciones de OD  $<2 \text{ mgL}^{-1}$  se consideran condiciones hipóxicas (Figura 1.1).

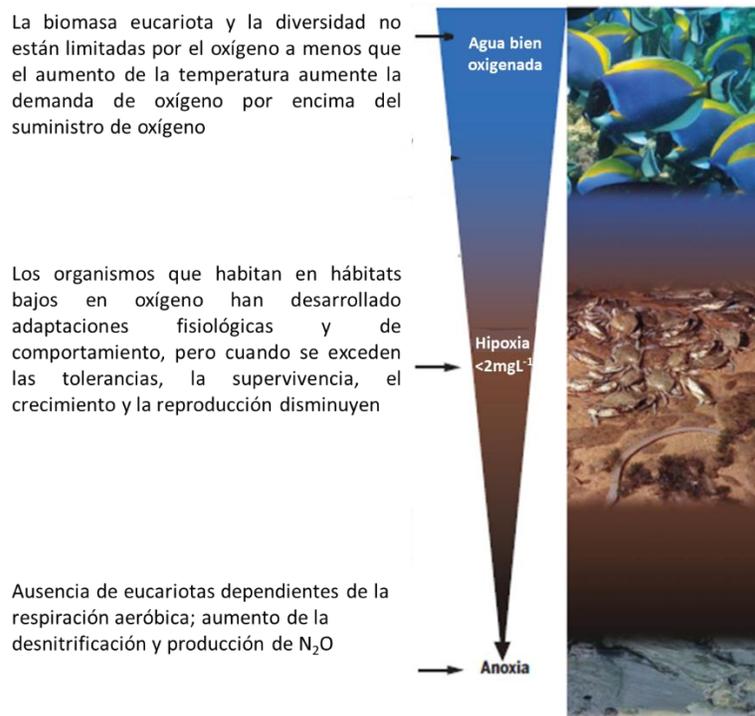


Figura 1.1 Oxígeno disuelto. Esquema tomado y modificado de Breitburg (2018)

La solubilidad del oxígeno, como la de todos los gases, dependerá de la temperatura y salinidad del cuerpo de agua, así como de la presión atmosférica. La concentración de oxígeno es inversamente proporcional a la temperatura, esto quiere decir, que aguas frías saturadas presentan una mayor concentración de OD que aguas calientes a la misma presión y la misma salinidad. De la misma forma, la presencia de sales en el cuerpo de agua disminuye la solubilidad del oxígeno, ya que éstas reducen los espacios intermoleculares libres para la disolución del oxígeno; es importante mencionar que este



efecto es mínimo con la excepción de lo que ocurre en los cuerpos hipersalinos (Millero, 2013).

La concentración de OD también se suele expresar como el % de saturación de oxígeno en agua. El 100% ocurre cuando la concentración de oxígeno es idéntica a la concentración de saturación. Para convertir la concentración de OD en % saturación se debe tomar en cuenta la temperatura y la salinidad de la muestra, para realizar este cálculo se pueden ocupar calculadoras en línea como la de la página <https://water.usgs.gov/software/DOTABLES/>.

Lynch y Poole (1979) mencionan que la calidad de un cuerpo de agua se encuentra relacionada con el % de saturación de oxígeno presente (Tabla 1.1). La sobresaturación de un cuerpo de agua puede ocurrir cuando existe una alta tasa de actividad fotosintética.

*Tabla 1.1* Calidad del agua respecto al % saturación de oxígeno

<b>Calidad</b>	<b>% Saturación de oxígeno</b>
<b>Buena</b>	>90
<b>Regular</b>	75-89
<b>Dudosa</b>	50-74
<b>Mala</b>	<50

### *1.1.2 Temperatura*

La temperatura juega un papel importante en la solubilidad del oxígeno (mayor temperatura menor OD en agua). Además a temperaturas elevadas aumenta la degradación de la materia orgánica, aumentando consigo la demanda bioquímica de oxígeno y disminuyendo con esto la concentración de oxígeno disuelto.

Así mismo en aguas con un aumento en su temperatura se presentará proliferación de bacterias, muerte de microorganismos sensibles a cambios bruscos de temperatura, colonización de especies oportunistas y aumento en la degradación de materia orgánica. Aunado a esto la temperatura es un factor importante en la bioacumulación de compuestos, tal es el caso de la bioacumulación de hidrocarburos en el tejido de bivalvos la cual se ve



favorecida a temperaturas mayores (Salas-Salazar, San Martín-Del Ángel, Cuervo-González, Jiménez-Torres y Hernández-Herrera, 2017).

### *1.1.3 Salinidad*

La salinidad es una de las propiedades más importantes del agua de mar. Es una propiedad conservativa de los océanos y representa los gramos de sales presentes en un kilogramo de agua de mar (Gross, 1987).

Anteriormente la salinidad se definía como:

“la cantidad total de materiales sólidos expresada en gramos contenidos en un kilogramo de agua de mar, cuando todos los carbonatos han sido pasados a óxido, los bromuros y yoduros reemplazados por cloruros y toda la materia orgánica completamente oxidada y secada a 480° C (...)” (Weihaupt, 1979).

Como el ion  $\text{Cl}^-$  es uno de los mayores constituyentes del agua marina al determinarlo se puede conocer la salinidad total. Actualmente se ha reemplazado la medida de los cloruros por la medición de la conductividad eléctrica, siendo este último un método más cómodo y práctico ya que es posible realizarlo de manera continua durante muestreos en campo. Debido a que la Escala Práctica de Salinidad se basa en la medición de la razón de conductividades en las muestras de agua de mar, la salinidad es adimensional, es decir, se reporta sin unidades (Millero, 1993; 2010).

La salinidad de los océanos oscila generalmente entre 34 y 38; sin embargo, algunas partes del océano presentan salinidades altas, por ejemplo el Mar Rojo presenta salinidades mayores a 42 y las zonas donde la evaporación es mayor a la precipitación también se pueden encontrar salinidades elevadas. En cambio las salinidades bajas se suelen encontrar en las zonas costeras, cuando existen aportes de agua dulce, ya sea proveniente de ríos o de aguas subterráneas.



## 1.2 Cafeína

También llamada guaranina o metilteofilina, la cafeína es un alcaloide que pertenece al grupo de las xantinas (OMS, 1994). Es una molécula aquiral con fórmula química  $C_8H_{10}N_4O_2$  (Figura 1.2) la cual presenta un peso molecular de  $194.19 \text{ g mol}^{-1}$ . A presión atmosférica funde a  $237 \text{ }^\circ\text{C}$  y sublima a  $176^\circ\text{C}$ . En estado puro es un sólido cristalino muy soluble en agua ( $13.5 \text{ g L}^{-1}$ ). A pesar de esto es muy afín también a disolventes orgánicos, tales como diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y el cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) (Calle, 2011).

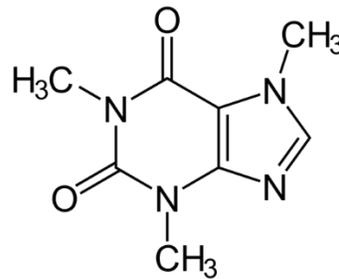


Figura 1.2. Estructura química de la cafeína

La cafeína es un principio activo presente en productos tanto naturales como industriales. De forma natural se encuentra en más de 50 plantas. Las más importantes por su alto consumo son: café (*Coffea arábica*), té (*Camellia sinensis*), huarmiyoco (*Paullina yoco*), nuez de cola (cola nítida), guaraná (*Paullina cupana*), hierba mate (*Ilex paraguarienses*) y cacao (*Theobroma cacao*) (Calle, 2011). Mientras que en productos industriales se encuentra en artículos farmacéuticos y en diferentes tipos de bebidas (Tabla 1.2) como café, té, chocolate y bebidas de cola. Es importante mencionar que la cafeína es el estimulante psicoactivo socialmente aceptado de mayor consumo en el mundo (OMS, 2004; FDA, 2018).

La Organización de Alimentos y Agricultura de las Naciones Unidas (FAO, 2015) reporta que en el año 2013 México se encontraba dentro de los primeros 10 países con mayor producción de café en el mundo. El H. Congreso de la Unión reporta en su documento “El mercado del café en México”, que el consumo interno del café en el año 2000 fue de 640g per cápita (Cámara de Diputados, 2001). De modo similar, la empresa Euromonitor



Consulting en su documento “Análisis del mercado de consumo de café en México 2016” (2017) establece que para ese año el consumo de café fue 1.41 kg per cápita en el país, observándose un aumento de casi el doble en el transcurso de 16 años. Teniendo en cuenta que la contaminación por sustancias se encuentra íntimamente relacionada con los índices de venta y consumo, este aumento observado deber ser considerado seriamente.

Tabla 1.2 Contenido promedio de cafeína en productos comúnmente consumidos. Tomada de Pardo, Álvarez, Barra y Farrél, 2007 y modificada para este trabajo

	<b>Volumen o peso</b>	<b>Intervalo de contenido de cafeína</b>	<b>Promedio de contenido de cafeína</b>
<b>Café</b>			
tostado	150 mL	64-124 mg	83 mg
instantáneo	150 mL	40-108 mg	59 mg
tostado descafeinado	150 mL	2-5 mg	3 mg
todos los cafés excepto descafeinado	150 mL	29-176 mg	
<b>Té</b>			
té	150 mL	8-91 mg	27 mg
bolsa de té	150 mL	24-44 mg	30 mg
hoja de té	150 mL	30-48 mg	41 mg
té instantáneo	150 mL	24-31 mg	28 mg
<b>Cacao</b>			
cacao	150 mL		
tableta de chocolate	28 g		
chocolate con leche	28 g	1-15 mg	6 mg
chocolate dulce	28 g	2-7 mg	5 mg
<b>Bebidas</b>			
Colas	180 mL	15-35 mg	25 mg
Colas descafeinadas	180 mL	0 mg	
Colas light	180 mL	13-35 mg	25 mg
Colas light descafeinadas	180 mL	0 mg	

Cuando el ser humano consume productos con cafeína, esta sustancia es metabolizada por la isoenzima CYP1A2 transformándola en paraxantina (84%), teobromina (12%) y teofilina (4%). Posteriormente, sólo entre 1-3% de la cantidad ingerida de cafeína es excretada sin cambios en la orina (Berthou *et al.*, 1992; Dafouz y Valcárcel, 2017). A pesar del porcentaje



bajo en excreción, la cafeína ya ha sido detectada en aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas residuales de todo el mundo (Dafouz y Valcárcel, 2017). Para su detección se han desarrollado diferentes metodologías: extracción en fase sólida (EFS), cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas (CG/EM), cromatografía de alta resolución (HPLC) y cromatografía líquida asociada a espectroscopia de masas (CL-EM) (Dafouz y Valcárcel, 2017; Paíga y Delerue-Matos, 2017; Edwards, Kulikov y Gamer-O'Neal, 2015; Klosterhaus, Grace, Hamilton y Yee, 2013; Montes de Oca-Esponga *et al.*, 2015).

Sin embargo, la orina no es la única entrada de la cafeína a las aguas residuales, existen otras fuentes tales como desechos de productos inalterados o no consumidos en su totalidad de productos de café, té, refrescos, bebidas energéticas y/o medicamentos o por el lavado de tazas, cafeteras y ollas. Así mismo, también se ha reportado presencia de cafeína en el agua de albercas, lo cual se debe a que cada vez más lociones, cremas y aerosoles contienen esta sustancia en su formulación (Lempart, Kudlek y Dudziak, 2018) y a la presencia de orina de alguna persona que consumió cafeína previamente. Igualmente, en el medio agrario la cafeína es usada como plaguicida natural contra las babosas y los caracoles (Dafouz y Valcárcel, 2017), aunque este uso no se le da en el Estado de Yucatán.

Kuryssery, Grace, Hamilton y Yee (2012) encontraron que la cafeína es estable en cuerpos de agua, ya que en los experimentos que realizaron la concentración de cafeína no mostró alguna correlación significativa con parámetros hidrológicos como el pH, la temperatura del agua superficial o con el oxígeno disuelto, lo que lo convierte en un adecuado marcador de influencia antropogénica; sin embargo es importante mencionar que la desventaja de esta molécula es que es fácilmente biodegradable. Edwards *et al.* (2015) estudiaron la degradación hidrolítica de este compuesto y concluyeron que es recalcitrante, esto debido a que sometieron a la cafeína a diversos experimentos: 1) colocaron cafeína en una solución acuosa 0.01 M de HCl y no mostró evidencias de descomposición después de ponerla en ebullición a 100° C bajo reflujo durante 8 h, lo cual, explican los autores, puede deberse a su anillo aromático y sus N-CH<sub>3</sub> que le otorgan estabilidad y 2) al someterla a condiciones de NaOH 0.01 M, la cafeína se degrada muy lentamente.



Sin embargo, los autores difieren en cuanto a su vida media en el ambiente: Edwards *et al.* (2015) mencionan que es de 10 años, mientras que Gonçalves *et al.* (2017) indican que es de 30 días. Los demás trabajos consultados que han estudiado esta sustancia no hacen referencia a este dato tan importante.

Respecto a la eficiencia de las plantas de tratamiento de aguas residuales para eliminar la cafeína, se ha observado que se ha logrado eliminar hasta el 38% en plantas de aguas residuales con tratamientos primarios y el 99 % de esta sustancia en plantas con tratamientos secundarios (por ejemplo con tratamientos biológicos), siendo la bacteria *Pseudomona sp.* la que presenta mayor degradación de cafeína (6.4 g L<sup>-1</sup> de cafeína en 24 h) (Thomas y Foster, 2005; Edwards *et al.*, 2015). En Yucatán, sólo el 4.2% del agua residual recibe saneamiento (Polanco, Árcega, Araujo y Ocegüera, 2017), mientras que en las poblaciones costeras carecen de plantas de tratamiento de aguas residuales lo que origina el vertido de agua contaminada, al subsuelo o al mar (De Fuentes, Xool, Euán, Munguía y Cervera, 2011).

Por esta razón, poco a poco se ha ido estudiando la cafeína en el ambiente y sus repercusiones en los organismos. Pollack, Balazs y Ogunseitan (2009) encontraron que si *Symbiodinium goreaui*, (alga endosimbionte de algunos corales) es expuesta a la cafeína de manera prolongada, se ve alterado el crecimiento de esta alga, por lo que concluyeron que la presencia de cafeína afecta directamente la salud de los corales ya que exagera su blanqueamiento; sin embargo, para que se presenten daños y perturbaciones observables en su fisiología, se requieren concentraciones cercanas a 30 mg L<sup>-1</sup>. Otra investigación reporta que existe potencial de acumulación de cafeína en el tejido de *Gambusia holbrooki*, llamado también pez mosquito, al ser expuesto directa y crónicamente a agua proveniente de estaciones de depuración de aguas residuales (Wang y Gardinali, 2012). También se utilizó la base ECOTOX DataBase y se encontró que Pires *et al.* (2016) reportaron que el poliqueto *Diopatra neapolitana* sometido a concentraciones diferentes de cafeína (de 0 hasta 18 mg L<sup>-1</sup>) regeneró menos segmentos nuevos y tardaron más en regenerarse por completo en los organismos expuestos a concentraciones más altas de este compuesto. En las bases



consultadas no se encontraron trabajos de exposición a cafeína en organismos propios de la Zona Costera de Yucatán.

Como se puede observar con los ejemplos anteriores, los estudios ecotoxicológicos con cafeína aún se realizan en condiciones de laboratorio, faltando o habiendo muy pocos trabajos en condiciones reales y semejantes a las que ocurren en el ambiente natural, es decir con interacciones, sinergias y antagonismos con otros compuestos o considerando la exposición crónica a este compuesto para observar su toxicidad (Dafouz y Valcárcel, 2017).

El uso de cafeína como indicador de agua antropogénica es relativamente nuevo; sin embargo por sus características de estabilidad antes mencionadas, en el presente trabajo se utilizó dicha sustancia para determinar indirectamente la presencia de aguas residuales en la ZCEY (Zona Costera del Estado de Yucatán).

### **1.3 Nutrientes**

Los nutrientes son un grupo de sustancias disueltas, en este caso, en el medio marino que sirven de sustento para los organismos que son capaces de sintetizar su propio alimento. La presencia de nutrientes en un ecosistema es de vital importancia para su subsistencia y es determinante para la productividad primaria que presentará el sistema, sin embargo, su carencia o exceso podría ocasionar un importante desequilibrio. Los nutrientes estudiados en el presente trabajo son: nitrógeno, fósforo y silicio.

La zona costera recibe agua rica en nutrientes de la zona marina (mediante ondas internas, surgencias, advección de masas de agua) y del continente (por descargas de agua subterránea, lagunas, estuarios, vertidos provenientes de la industria, la agricultura, y las aguas residuales que llegan al ecosistema sin cambios por la falta de sistemas de tratamiento de estas aguas) (Herrera-Silveira *et al*, 2002; Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a;

Bautista, Aguilar y Batllori, 2011; Enríquez, Mariño, Jerónimo, Capurro-Filigrasso, 2013). En la ZCEY la entrada de nutrientes a la zona costera y marina puede ocurrir de forma puntual o difusa; la primera ocurre principalmente por medio de manantiales marinos o



también llamados “ojos de agua” y el segundo ocurre por infiltraciones de agua a través de la roca marina (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a).

Si en el medio estudiado existe una alta disponibilidad de nutriente, esto estimulará la producción primaria acuática, lo cual provocará impactos en el medio como: turbidez en el ambiente acuático y aumento en el reciclado de nutrientes, hasta agotamiento del oxígeno. A esta perturbación se le conoce con el nombre de “eutrofización”, de la cual se hablará en una sección posterior.

Por lo anterior, la determinación de las concentraciones de nutrientes han sido utilizados como indicadores de contaminación antropogénica, aunque el conocer dichas concentraciones no permite identificar el origen de la fuente de contaminación (Gonçalves *et al.*, 2017). Para inferir fuentes se requeriría, por ejemplo, estudios de isotopía. Los nutrientes que se estudiaron en el presente trabajo son: nitrato, nitrito, amonio, fósforo reactivo soluble (FRS) y silicio reactivo soluble (SiRS).

### 1.3.1 Compuestos nitrogenados

Los nutrientes de mayor importancia en el proceso de eutrofización marina son el fósforo y el nitrógeno (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a). En el ambiente, el nitrógeno se encuentra en siete estados de oxidación distintos, los cuales se presentan en la Tabla 1.3. La atmósfera es el mayor reservorio de  $N_2$ , sin embargo, en esta forma química el nitrógeno no se encuentra biodisponible, es decir que la mayoría de los organismos no pueden asimilarlo de forma directa; lo anterior se debe a que la molécula presenta un triple enlace, el cual la hace una molécula muy estable, por ende fijarla resultaría en un alto costo energético, por lo que este es un paso limitante en el ciclo del nitrógeno (Manahan, 2007). Es importante mencionar que el amoníaco es tóxico para los seres vivos marinos, especialmente para los peces.

Las especies químicas biodisponibles en el medio marino son: amonio, nitrito y nitrato. En caso de encontrarse disponibles, es en este orden en que los organismos lo asimilarán ya que en esta forma su asimilación supone un menor gasto energético. Por lo tanto el nitrito y



el amonio sólo se encontrarán en abundancia en sitios donde haya procesos que los generen en altas cantidades.

Tabla 1.3 Estados de oxidación del nitrógeno (Libes, 2009)

	Nombre compuesto	Fórmula molecular	Estado de oxidación
<b>Materia orgánica</b>	Grupo amino	RNH <sub>2</sub>	-3
<b>Forma inorgánica</b>	Amonio, amoniaco	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub>	-3
<b>Forma gaseosa</b>	Dinitrógeno	N <sub>2</sub>	0
<b>Forma gaseosa</b>	Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	+1
<b>Forma gaseosa</b>	Óxido nítrico	NO	+2
<b>Forma inorgánica</b>	Ión nitrito	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+3
<b>Forma gaseosa</b>	Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	+4
<b>Forma inorgánica</b>	Ión nitrato	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+5

El nitrógeno ambiental presenta múltiples transformaciones redox (Libes, 2009) (Figura 1.3):

1. Asimilación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: es la reducción intracelular del nitrato a nitrito, posteriormente ocurre la reducción de nitrito a amonio y finalmente la asimilación de amonio. Los organismos requieren energía para realizar estas conversiones, dicha energía proviene de la fotosíntesis.
2. Nitrificación: es la oxidación biológica del amonio a nitrito (llevado a cabo por bacterias como *Nitrosomonas* y algunas Archeas) y posteriormente a nitrato (*Nitrobacter*), este proceso se encuentra asociado a la producción de gases de efecto invernadero (NO).
3. Desnitrificación: este proceso sólo ocurre en condiciones mínimas de oxígeno (<0.3mg L<sup>-1</sup>). Es la conversión mediada por bacterias y Archeas heterótrofas de nitrato a nitrito, posteriormente es convertido a óxido de nitrógeno, óxido nitroso y finalmente a nitrógeno molecular. Al ser gas no son fácilmente accesibles para los microorganismos, por lo que generalmente se liberan a la atmósfera Es uno de los



procesos de salida del nitrógeno biodisponible de los sistemas acuáticos y suele ocurrir en los sistemas acuáticos epicontinentales, reduciendo de esta forma el nitrógeno biodisponible que llega a los océanos.

4. Fijación de  $N_2$ : es la conversión de nitrógeno molecular a las formas inorgánicas. Esta reacción requiere mucha energía y maquinaria molecular compleja, por ello la realizan sólo unos pocos grupos de bacterias, entre ellos las cianobacterias.
5. Amonificación: es la transformación de nitrógeno orgánico en amoníaco, no ocurre cambio en el estado de oxidación. Se encuentra asociada a la excreción de heterótrofos y a la fotólisis de materia orgánica. Esta transformación se encuentra asociada a la remineralización de la materia orgánica.
6. Anammox: Es el acrónimo de oxidación anaerobia del amonio, es un proceso autotrófico que ocurre a expensas del ión  $NO_2^-$ , teniendo como producto final la generación de gas  $N_2$ . Esta reacción junto con la desnitrificación son los procesos a través de los cuales ocurre la mayor pérdida de  $N_2$  en el sistema marino (Pajares, Soto-Jiménez, Merino-Ibarra, 2019).

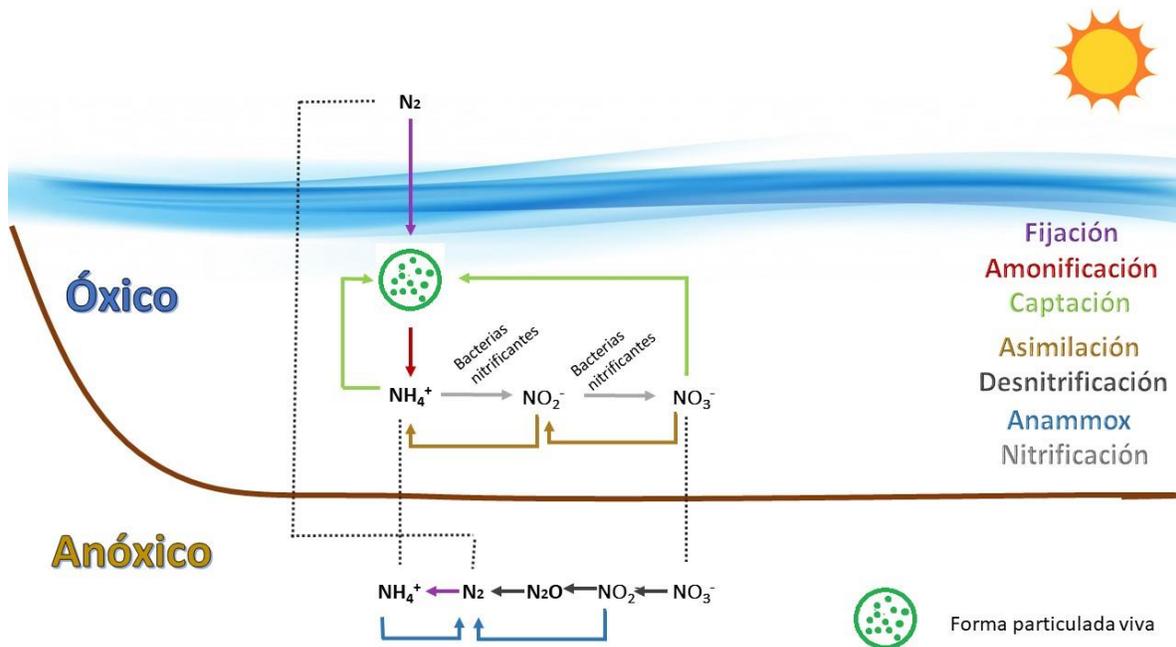


Figura 1.3. Ciclo marino del nitrógeno simplificado. Tomada de Dugdale *et al.* (1972) y Thamdrup *et al.* (2012) y modificada para este trabajo



El ingreso de compuestos nitrogenados al medio marino puede ocurrir tanto por fuentes puntuales como difusas. Ejemplos de fuentes puntuales son los efluentes de tanques sépticos, Pacheco y Cabrera (2003) calculan que la cantidad de nitrógeno en las heces es de 5 kg por persona por año y por efluentes industriales. Ejemplos de fuentes difusas o no puntuales son la descomposición de material vegetal y animal, efluentes de lagunas, fertilización excesiva de nitrógeno con fertilizantes nítricos, amónicos, de amidas y de nitrato de amonio, disolución de rocas ígneas y minerales (p. ej. nitrato de sodio y nitrato de potasio) y escorrentía de terrenos cultivados. Es importante resaltar que el uso de fertilizantes nitrogenados crece cada año; en los países desarrollados se aplican de 120 a 550 kg de nitrógeno por hectárea cultivable, mientras que en México se aplican de 44 a 77 kg de nitrógeno por hectárea cultivable. De estas cantidades los cultivos sólo podrán utilizar del 25 al 85% del nitrógeno aplicado por lo que lo demás se verá arrastrado por el agua pluvial. En contraparte, su salida del sistema terrestre ocurre por medio de la lixiviación, y por la desnitrificación (Pacheco y Cabrera, 2003).

El nitrato en el agua no es adsorbido por los materiales del acuífero ni precipita como otros minerales; debido a esta característica, grandes cantidades de nitrato disuelto permanece en el acuífero, lo que le permite transportarse grandes distancias. La presencia de esta sustancia en el agua de consumo humano es un problema de salud pública ya que se pueden generar nitrosaminas las cuales pueden llegar a perturbar procesos fisiológicos o provocar metahemoglobinemia (Pacheco y Cabrera, 2003). La presencia del anión nitrito indica actividad bacteriológica y se forma por la oxidación bacteriana incompleta del nitrógeno o por la reducción bacteriana del nitrato. El nitrito es menos soluble en agua y menos estable que el nitrato (Pacheco y Cabrera, 2003). Mientras tanto, la presencia del catión de amonio indica contaminación con fertilizantes y heces (Quintero, Agudelo, Quintana, Cardona y Osorio, 2010). Por otro lado, el aumento del nitrógeno atmosférico es el causante de las lluvias ácidas ( $\text{HNO}_3$ ) y del efecto invernadero ( $\text{N}_2\text{O}$ ), mientras que el aumento de las especies de nitrógeno en el medio marino causa la eutrofización de los ecosistemas y la aparición de los florecimientos algales nocivos (FAN).



### 1.3.2 Fósforo

El fósforo es un elemento esencial para todos los organismos, ya que es uno de los componentes principales del ADN, el ATP, los fosfolípidos, el ARN y muchas otras moléculas base de la vida, el mayor reservorio de fósforo inorgánico es la corteza terrestre. Las especies químicas de fósforo presentes en la naturaleza son las fosforinas, el fósforo mineral y los ortofosfatos, siendo esta última la especie que se analizó en este trabajo. El ortofosfato es la única especie de fósforo que se puede medir de forma colorimétrica y también es conocida como Fósforo Reactivo Soluble (FRS). El ciclo biogeoquímico marino del fósforo se presenta en la Figura 1.4:

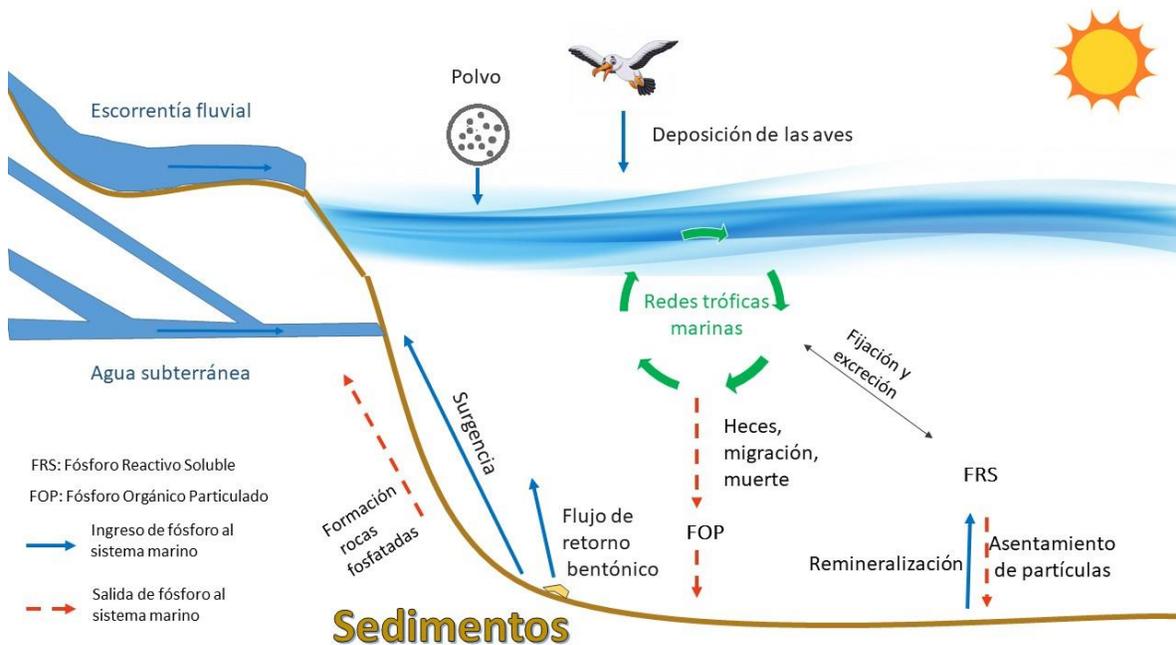


Figura 1.4. Ciclo marino del fósforo, simplificado. Tomado de Libes (2009) y modificado para este trabajo

El ingreso del fósforo a sistemas acuáticos ocurre de varias formas, entre ellas se encuentran las siguientes

1. Transportado por ríos o escorrentías en forma disuelta o particulada.
2. Transporte por el agua subterránea.
3. Deposición atmosférica (polvo).



4. Afloramiento de aguas profundas ricas en este elemento.
5. Deposición de guano de aves marinas.
6. Fuentes antropogénicas puntuales y difusas.

El fósforo no se encuentra naturalmente en forma elemental en el medio acuático, sino en forma de ortofosfato, pirofosfato, metafosfato, polifosfato y fosfato orgánicamente unido, estas formas se han detectado en aguas naturales y residuales. El ingreso de estos compuestos al medio acuático ocurre a través de fuentes antrópicas puntuales, como las aguas residuales domésticas e industriales y fuentes no puntuales, las cuales están relacionadas con la escorrentía de áreas agrícolas (Bautista *et al.*, 2011). El ortofosfato, también llamado fósforo reactivo soluble (FRS) se asume que es una medida del fósforo biológicamente disponible y por consiguiente es un parámetro crítico en la calidad del cuerpo de agua, ya que tiene gran influencia en el proceso de eutrofización (Sánchez, 2001).

En el caso específico de la Península de Yucatán, que es una región kárstica, se ha dado especial importancia a la posibilidad de que sea el nutriente limitante debido a que en presencia de carbonato de calcio, el FRS precipita para formar apatita (Coelho, Flindt, Jensen, Lillebo, Pardal, 2004; Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a).

### 1.3.3 Silicio

El silicio es el segundo elemento con más abundancia en la corteza terrestre y es otro de los nutrientes esenciales que requieren algunos organismos marinos, como por ejemplo las diatomeas y radiolarios que lo utilizan en la formación de su exoesqueleto o de algunas algas que lo utilizan para su crecimiento. En sistemas acuáticos, este compuesto se encuentra en forma particulada o en forma disuelta (ácido silícico), el silicio en suspensión puede haberse originado de la meteorización de cuarzos, feldspatos y minerales arcillosos. Para que se lleve a cabo la disolución del silicio, la temperatura es un factor importante, ya que su solubilidad aumenta con la temperatura. Es importante mencionar también que la disolución de sílice proveniente de minerales cristalinos es más lenta que de la sílice biogénica (Ramírez *et al.*, 2007).



La fuente principal de este elemento es la meteorización o el desgaste de feldspatos; sin embargo, sus concentraciones se podrían ver aumentadas por el aporte de sílice y silicatos provenientes de descargas industriales y domésticas, ya que se usan en sustancias inhibidoras de corrosión y en detergentes. Su disminución puede verse generada por sobrecrecimientos algales o de diatomeas. Cuando esta sobrepoblación colapsa, el medio alrededor sufre enriquecimiento de silicio proveniente de estos organismos (Libes, 2009). Es importante mencionar que no todo el sílice se quedará en fase acuosa, una importante cantidad sedimentará en el fondo marino (Figura 1.5).

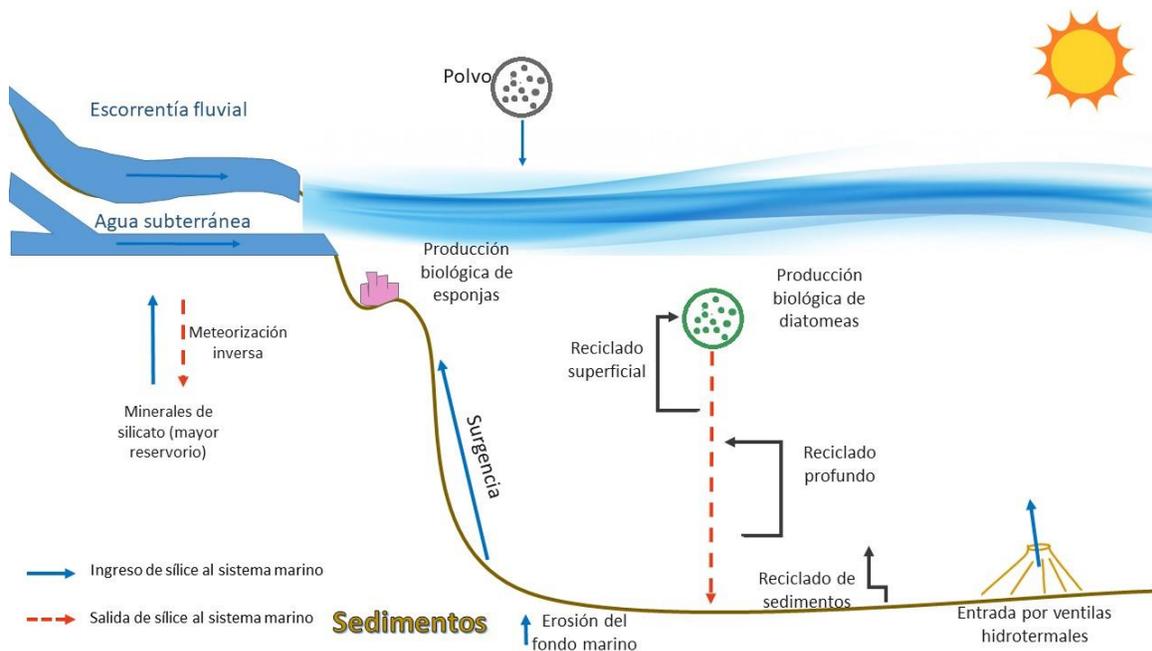


Figura 1.5. Ciclo marino del sílice simplificado. Tomada de Libes (2009) y modificado para este trabajo

El SiRS (Sílice Reactivo Soluble) presenta concentraciones variables, siendo mayores en aguas continentales con una media de 0.2 a 60 mg L<sup>-1</sup>, mientras que en aguas marinas los valores promedio son de 5 mg L<sup>-1</sup>, por lo que Herrera-Silveira (1994), Smith *et al.* (1999) y Oehler *et al.* (2019) han reportado el uso del silicio como trazador de agua subterránea en el sistema marino.



## 1.4 Clorofila-a (Cl-a)

Aunado a los nutrientes antes mencionados, también se estudiará la concentración de clorofila-a, debido a que el aumento en sus concentraciones es un síntoma primario de eutrofización. Las clorofilas son pigmentos que se encuentran en todos aquellos organismos que realizan fotosíntesis. La clorofila es un pigmento que forma parte de la maquinaria fotosintética de todos los productores primarios. La estructura de la clorofila-a se encuentra compuesta por un anillo de porfirina que contiene magnesio, el cual permite que los organismos absorban luz solar y esta luz sea transformada en energía. La clorofila-a se encuentra en todas las plantas verdes así como en el fitoplancton, es por esto que la medición de este tipo de clorofila es utilizada para estimar la biomasa de las comunidades fitoplanctónicas e indirectamente es un indicador de la actividad biológica (Libes, 2009).

Por lo antes mencionado es un parámetro utilizado en el monitoreo de los procesos de eutrofización y de contaminación de los ecosistemas acuáticos (Rivera *et al.*, 2005).

## 1.5 Eutrofización

Sin nutrientes los organismos mueren, por lo que se pensaría que un exceso de estos sería beneficioso para el ecosistema. Dicho razonamiento es erróneo. El exceso de nutrientes o “sobrefertilización” de los sistemas acuáticos los afecta negativamente, a este proceso se le conoce como eutrofización (Karydis, 2009; Merino-Ibarra, Valdespino, Monroy-Ríos y Ramírez-Zierold, 2014). Un sistema acuático eutrofizado deja de ser apto para el abastecimiento de agua potable, recreación, pesca, riego y turismo (Moreno *et al.*, 2010).

La eutrofización es la perturbación a un ecosistema acuático que se produce al existir un enriquecimiento con nutrientes, los cuales estimulan la producción primaria acuática y esto provoca una serie de alteraciones como: turbidez en el medio, decaimiento de la fotosíntesis, aumento en el reciclado de nutrientes, desarrollo de FAN y disminución o agotamiento de oxígeno en el medio. Sus efectos iniciales pueden pasar desapercibidos ya que se encontrarán por debajo de la capacidad de carga del sistema y a medida que las concentraciones aumentan los efectos serán más notorios, su efecto pueden ir desde un pequeño aumento en la biomasa hasta cambios en la estructura de la comunidad



(Vollenweider, 1998; López, 2002; Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a; Karydis, 2009; Herrera-Silveira y Morales-Ojeda 2010; Quintero *et al.*, 2010).

La presencia en exceso de nutrientes en aguas iluminadas provoca sobrecrecimiento de algas, las cuales se acumulan en la superficie e impiden el paso de luz (disminuyen la transparencia) lo que provoca que organismos fotosintéticos no se desarrollen bajo ellas. Como síntoma secundario existe el desarrollo de Florecimientos Algales Nocivos (FAN) o macroalgas oportunistas, debido al desacoplamiento entre el suministro y el uso de nutrientes. También se presentará una disminución o agotamiento de oxígeno en el medio acuático; las algas son degradadas y remineralizadas por bacterias, dicho proceso consume oxígeno por lo que este sistema acuático corre el riesgo de volverse anóxico cuando no es capaz de reponer ese oxígeno (Figura 1.6). Al existir concentraciones bajas de oxígeno, el sulfato será el compuesto oxidante y producirá sulfuro de hidrógeno (Karydis, 2009; Merino *et al.*, 2014).

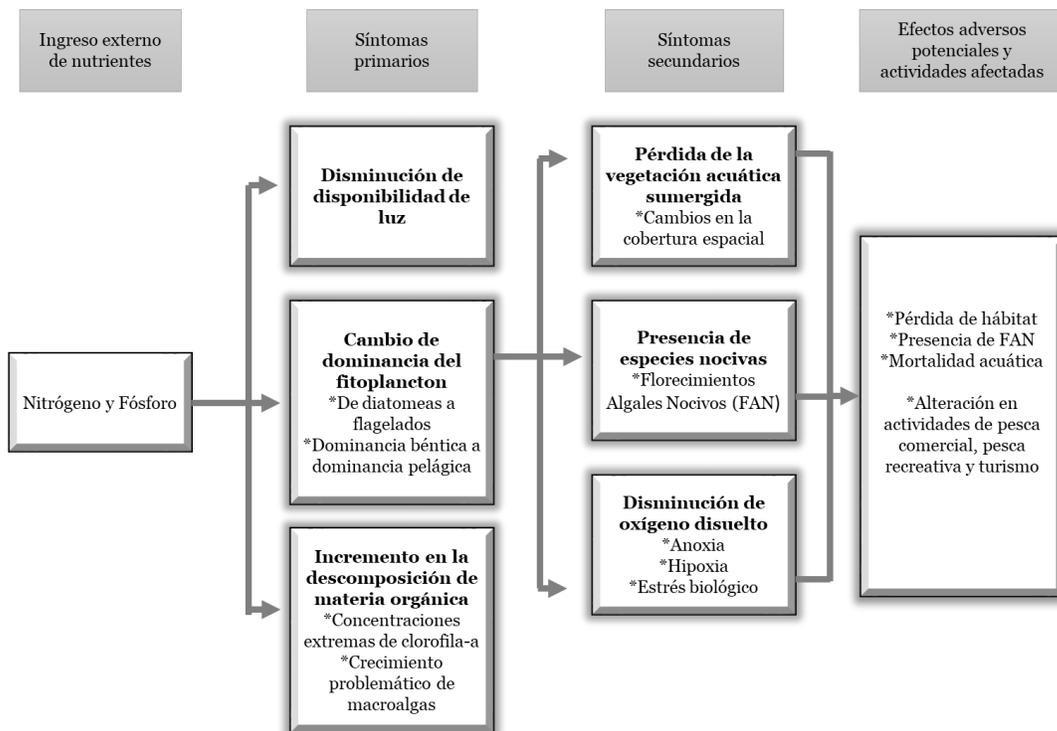


Figura 1.6 Modelo conceptual de eutrofización, modificado de Whitall *et al.* (2007)



Sin embargo, no todos los autores están de acuerdo en que la definición del término “eutrofización” se centre en la disponibilidad de nutrientes. Mee (1988), establece que se debe contemplar el equilibrio entre la tasa de incorporación de nutrientes a la biomasa y a la tasa neta de suministro de oxígeno a la columna de agua y propone la siguiente definición: “ la eutrofización ocurre cuando el flujo neto de nutrientes limitantes incorporados a la biomasa vegetal es tal que la tasa de producción de nueva materia orgánica excede la tasa neta de suministro de oxígeno (del intercambio local de aire/agua y fotosíntesis) requerida para oxidarla”.

La eutrofización puede ocurrir de manera natural o por efecto humano: descarga de aguas residuales de casas, hoteles o industrias, deforestación, uso de detergentes fosfatados, aumento de la población, etc. (López, 2002; Quintero *et al.*, 2010; Moreno *et al.*, 2010). El origen de agua con altas concentraciones de nutrientes puede encontrarse en la zona costera, o provenir de las diversas formas de escurrimiento continental. En el caso de Yucatán, este ingreso puede provenir del continente mediante el transporte en agua subterránea (Bautista *et al.*, 2011; Kantún-Manzano *et al.*, 2018b).

Algunos ejemplos de zonas con tendencia a la eutrofización son la laguna de Bojórquez en el Sistema Lagunar Nichupté en Quintana Roo y la laguna de Chacahua en Oaxaca (González, Merino y Czitrom, 1992 y Herrera-Silveira, 2006). Una forma de remediar estos cuerpos de agua eutróficos es con la instalación de plantas de tratamiento de aguas residuales, su objetivo sería la remoción o reducción de materia orgánica en el sistema (UNAM, 2016). Contrariamente, en las zonas oligotróficas (del griego *oligos*, “poco”) se presentan concentraciones bajas de nutrientes, dando esto como resultado una baja presencia de organismos, los cuales se presentarán generalmente en los primeros metros de profundidad. Un ejemplo de este tipo de ecosistema son las zonas marinas alejadas de la costa (UNAM, 2016).

Por lo que se refiere a conocer el estado de eutrofización de sistemas acuáticos, existen diversos índices y modelos, los cuales buscan evaluar el impacto ambiental debido a las altas concentraciones de nutrientes y de biomasa de fitoplancton. Los índices, en general,



se consideran de utilidad porque se puede expresar una gran cantidad de datos a través de un solo número. Algunos de ellos se mencionan a continuación (Karydis, 2009; Moreno, Quintero y López, 2010):

- a) Índice de estado trófico de Carlson, uno de los índices más utilizados en sistemas dulces. Varía entre 0 (oligotrófico) y 100 (hipereutrófico) y se obtiene a partir de la transformación de la transparencia del Disco de Secchi, aunque también puede determinarse a partir de la concentración de clorofila-a y fósforo total en la superficie (para su determinación se realiza una digestión en ácido para convertir todas las formas de fósforo en ortofosfato). El método con clorofila-a es el más aceptado (Carlson, 1977).
- b) Modelo de Vollenweider, consiste en graficar la cantidad de fósforo total que llega a un cuerpo de agua de forma anual, en función del cociente de la profundidad media y el tiempo de residencia para conocer cuál es la carga externa crítica a partir de la cual puede ocurrir eutrofización.
- c) Índice TRIX, es un método multivariado de 4 componentes denominado Índice del Estado Trófico TRIX, en el cual se evalúa la productividad (clorofila-a y oxígeno) y la condición nutricional (nitrógeno inorgánico disuelto y fósforo total inorgánico disuelto) (Vollenweider *et al.*, 1998). El resultado se clasifica desde un estado de oligotrofia hasta la eutrofia (Moreno *et al.*, 2010). Dicho índice será el utilizado en el presente trabajo.

La fórmula del Índice TRIX es (Vollenweider *et al.*, 1998):

$$\text{TRIX} = [\log_{10}(\text{FRS} * \text{NID} * \text{Cl-a} * |\% \text{OD}|) + a] / b$$

En la cual:

**Cl-a:** Concentración de clorofila-a ( $\text{mg m}^{-3}$ )

**|%OD|** :valor absoluto de la desviación del % de saturación de oxígeno disuelto  
( $[100 - \% \text{OD}]$ )

**NID:** nitrógeno inorgánico disuelto [ $\text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2 + \text{N-NH}_4$ ], en ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

**FRS:** fosforo reactivo soluble ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

a: **1.5**, coeficiente propuesto por Giovanardi y Vollenweider (2004)

b: **1.2**, coeficiente propuesto por Giovanardi y Vollenweider (2004)



Se calcula el valor absoluto de la desviación del oxígeno porque si el sistema presenta sobresaturación de O<sub>2</sub> el valor del % de OD sería negativo. Para obtener el % OD se utilizó la calculadora de la página <<https://water.usgs.gov/software/DOTABLES/>>.

El índice TRIX, propuesto por Vollenweider (1998), es un índice trófico que se basa en la saturación de oxígeno, concentración de clorofila-a, el nitrógeno inorgánico disuelto y el fósforo. Este índice se creó para su aplicación en aguas marinas costeras del Mar Adriático. Este mar se caracteriza por niveles altos de nutrientes y de biomasa de fitoplancton por lo que sus coeficientes están calculados para las características de este tipo de sistema. A pesar de esto, su uso es cosmopolita; se ha utilizado en costas italianas (Pettine, Casentini, Fazi, Giovanardi y Pagnotta, 2007; Vascetta *et al.*, 2008), el Mar Caspio (Moncheva *et al.*, 2001) y en el sureste de México (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a) ya que permite la comparación temporal y espacial de las aguas costeras marinas. El índice TRIX califica la calidad del agua desde pobre hasta alta (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Índice del estado TRIX y calidad del agua

<b>Escala TRIX</b>	<b>Estado de la calidad del agua</b>	<b>Características del agua</b>
<b>2-4</b>	Excelente	Pobremente productiva, nivel trófico bajo.
<b>4-5</b>	Buena	Moderadamente productiva, nivel trófico medio
<b>5-6</b>	Moderada	Entre moderada y alta en cuanto a productividad
<b>6-8</b>	Pobre	Altamente productiva, el nivel trófico más alto

Fuente: Vollenweider *et al.* (1998)



## Capítulo 2. ZONA DE ESTUDIO

El estado de Yucatán se ubica en el sureste de la República Mexicana, ocupa la porción centro y norte de la Península de Yucatán, presenta sus límites al este con el estado de Quintana Roo, al suroeste con el estado de Campeche y al norte con el Golfo de México, con el cual forma un litoral arenoso de aproximadamente 360 km y 11,484 hectáreas de dunas frontales (Figura 2.1) (INEGI, 2002). Yucatán se localiza entre los 19° 31' y 21° 37' latitud norte y los 87° 22' y 90° 24' longitud oeste, con una superficie territorial de 39,340 km<sup>2</sup> (INEGI, 2017). Los shapefiles para construir los mapas fueron tomados de Geocomunes (2020) y SDS (2020a).



Figura 2.1. Mapa de Yucatán, con las estaciones de muestreo identificadas por número. El nombre asignado a cada estación es:

- 1) Celestún, 2) Xixim, 3) Palmar, 4) P. Bass, 5) Sisal, 6) Chuburná, 7) Progreso, 8) Chicxulub, 9) Telchac,
- 10) Chabihau, 11) Dzilam, 12) Bocas 1, 13) Bocas 2, 14) P. Bachul, 15) Bachul, 16) S. Felipe, 17) Lagartos,
- 18) Coloradas, 18) P. Cuyo y 20) Cuyo

El estado de Yucatán es de geología kárstica con topografía predominantemente plana, es decir, sin orografía. Presenta lagunas costeras con áreas ricas en manglar, estas lagunas

exportan agua salobre al mar costero, de esta forma lo fertilizan con los excedentes de materia orgánica presentes en ellas (Herrera-Silveira, Comin, Aranda-Cirerol, Troccoli y Capurro, 2004; Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009b; Bauer-Gottwein *et al.*, 2011). (Figura 2.2). Algunas lagunas son estuarinas mientras que otras presentan características de hipersalinidad, esta peculiar característica se debe a que la evaporación excede o es igual a la precipitación en esta región (INEGI, 2002; Herrera-Silveira *et al.*, 2004; Enríquez *et al.*, 2013).



Figura 2.2. Diagrama general de la Zona costera del Estado de Yucatán (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009b)

Así mismo, es importante mencionar que más del 50% del territorio costero yucateco se encuentra dentro de la clasificación de Área Natural Protegida (SDS, 2020b): 1) Reserva de la Biosfera de Celestún, 2) Reserva de la Biosfera Ría Lagartos, 3) ANP El Palmar, 4) ANP Bocas de Dzilam y 5) Reserva estatal de Ciénegas y manglares de la costa norte de Yucatán. Las primeras cuatro zonas han sido reconocidas por la Convención de Ramsar (De Fuentes, Xool, Euán, Munguía, Cervera, 2011) y la última tiene su declaración como sitio de importancia internacional RAMSAR en revisión (SDS, 2020b).

## 2.1 Dinámica costera

La plataforma continental de Yucatán es la plataforma más grande de México, tiene como límite el norte de la Península de Yucatán hasta la isobata de 200 m, al terminarse la plataforma, continua una pendiente abrupta la cual delimita el inicio de la cuenca profunda que corresponde al Golfo de México. Al este de la plataforma se encuentra el canal de Yucatán que mide 196 km de ancho y sus profundidades máximas oscilan los 2000 m



(Enríquez, Mariño-Tapia, Herrera-Silveira, 2009; Ruíz, 2014). La marea es mixta y semidiurna con un intervalo de 0.6 m aproximadamente (Capurro, 2002).

Esta zona se encuentra influenciada por la corriente cálida de Lazo, proveniente de la corriente del Caribe, la cual provoca una zona de surgencia en el canal de Yucatán lo que favorece la alta productividad primaria de la zona (Merino, 1992). Estudios han informado la presencia de tres masas de agua principales en el mar de Yucatán, 1) agua subtropical subsuperficial del Caribe (CSUW por sus siglas en inglés), 2) agua común del Golfo de México y 3) agua del mar de Yucatán (YSW), denominada así por Enríquez *et al.* (2013) que se caracteriza por ser agua caliente hipersalina, originada por un proceso de evaporación que excede a la precipitación. También, se ha mencionado que hay tres regiones que muestran la evidencia de descargas continentales hacia la costa; una en la región central este (21.6 N, 90.3 W), cerca de Dzilam de Bravo (21.4 N, 89 W) y en menor grado en la región oeste (21.1 N, 90.3 W), siendo las últimas dos regiones la intersección este y oeste del anillo del cráter de Chicxulub con la costa (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a; Enríquez *et al.*, 2013; Kantún-Manzano *et al.*, 2018a) (Figura 2.1).

Aunado a la presencia de estas dos masas de agua y a las descargas de agua proveniente del continente al mar, se suma un tercer aporte de agua a la ZCEY: el afloramiento de aguas profundas. Diversos autores (Merino, 1992, 1997; Enríquez *et al.*, 2013; Ruiz, 2014) han reportado afloramientos de agua en la parte este de la Plataforma de Yucatán. Respecto a la surgencia de Yucatán, Merino (1992) presenta el siguiente diagrama (Figura 2.3) de la estructura del afloramiento de Yucatán y lo describe así:

“Las escalas son aproximadas y están deformadas para permitir la presentación de todos los componentes identificados del fenómeno. Isla Cozumel y el Banco Chinchorro se han eliminado por la misma razón. En la parte izquierda se muestran las masas de agua de la Corriente de Yucatán que participan en el fenómeno: el Agua Superficial del Caribe (ASC), Agua de máxima salinidad (ASTI) y el Agua de Afloramiento (AAY). En el corte A se muestra la elevación del AAY junto al talud continental, la ruptura de la capa del máximo de salinidad y el adelgazamiento de la capa superficial;

se indica también la ubicación aproximada de la contracorriente. El corte B muestra la penetración del AAY sobre la plataforma continental formando un amplio domo. El corte C muestra la trayectoria principal del AAY cruzando la plataforma, y abandonándola por el noroeste, entre Arrecife Alacranes y el promontorio submarino mayor. Las flechas anchas sombreadas muestran otros aspectos del desplazamiento del AAY junto al fondo: 1) su ingreso a la plataforma con mayor intensidad por la muesca del talud oriental, 2) el giro ciclónico frente a Cabo Catoche y 3) el desplazamiento hacia la costa para dar lugar al ascenso costero.”

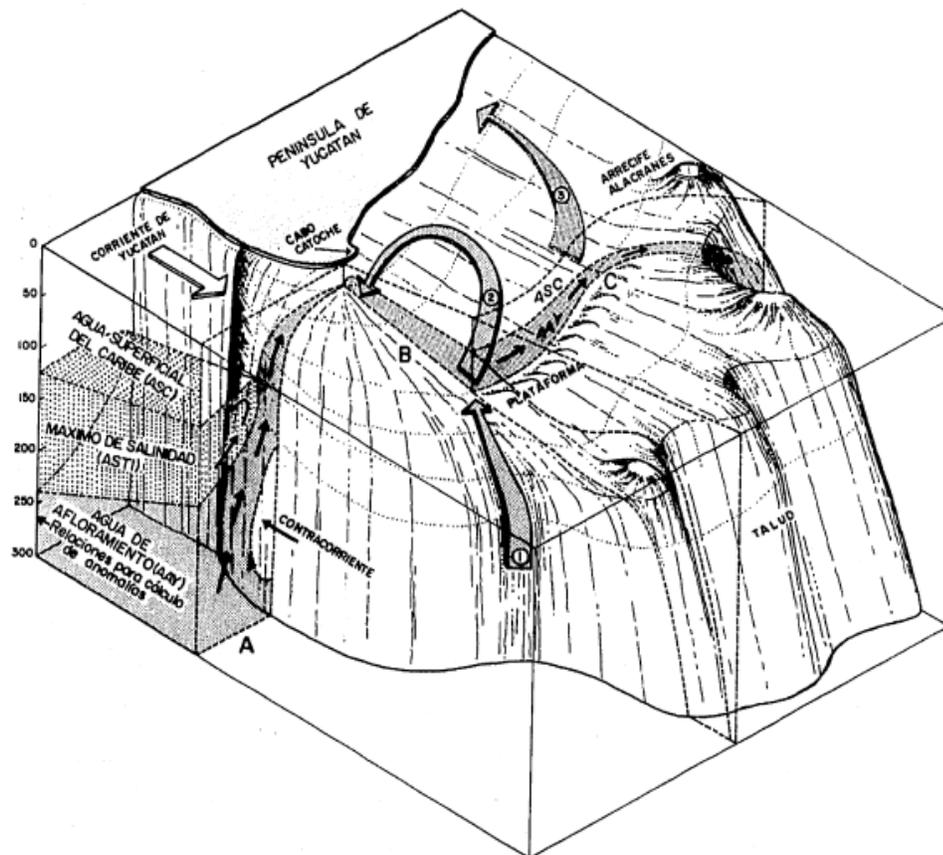


Figura 2.3. Diagrama de la estructura del afloramiento de Yucatán (Tomado de Merino, 1992)

Así mismo, Merino (1992) ha indicado que estas surgencias son fuente de compuestos nitrogenados, lo cual las convierte en altamente importantes para la productividad primaria



de la zona costera de la Península de Yucatán. Varios autores han estudiado las surgencias de esta zona y debido a su ubicación geográfica y otras particularidades de la batimetría se estima que el mecanismo de divergencia impulsado por el viento, puede no ser tan importante en esta región, como lo es en las surgencias de otras partes del mundo, sino que más bien su origen sería del tipo topográfico.

## 2.2 Agua subterránea

La Península de Yucatán se encuentra conformada en su gran mayoría por roca caliza, la cual al estar en contacto con el agua tiene un proceso de karstificación y ha formado a través del tiempo, el paisaje denominado “karst”. El agua se filtra y escurre en este tipo de terreno y da lugar a ríos subterráneos, cenotes y cavernas (INEGI, 2002; Bautista *et al.*, 2011; Herrera-Silveira *et al.*, 2004; Enríquez *et al.*, 2013).

El agua subterránea fluye en mayor medida de sur a norte o desde el centro de la Península hacia las costas del norte (Figura 2.4), y lo hace a través de poros, fisuras y fracturas presentes en el terreno (Kantún-Manzano *et al.*, 2018a). La estructura de las formaciones geológicas dificulta identificar el origen de estas descargas de agua por lo que la descarga actual de aguas continentales a la zona costera de Yucatán sigue siendo en gran parte desconocida (Perry, Marín, McClain, Velázquez, 1995; INEGI, 2002; Enríquez *et al.*, 2013). Esto se traduce en que, si existen manantiales en algún punto de la zona costera, esta zona puede estar recibiendo descargas no solo de las poblaciones cercanas a ella sino también de áreas remotas a este sitio. Por ejemplo en Dzilam de Bravo se encuentra el manantial X'Buya-Ha, el manantial sumergido más grande de la región, el cual puede estar proveyendo a su zona costera aguas antropogénicas de tierra adentro (Hernández-Terrones *et al.*, 2011; Árcega-Cabrera *et al.*, 2014; Kantún *et al.*, 2018b).

La Península de Yucatán se caracteriza por presentar un terreno kárstico, lo cual provoca que el agua de las precipitaciones se infiltre de forma rápida hasta el nivel freático, sin la existencia de escorrentías superficiales. En teoría un exceso de lluvias recargaría los

drenajes del acuífero hacia las costas, sin embargo no hay mediciones exactas de esos flujos. Hanshaw y Back (1980) obtuvieron estimaciones generales de una descarga promedio de  $8.6 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ km}^{-1} \text{ año}^{-1}$ , esta cifra se obtuvo basándose en un balance de masa de agua para toda la península. Mientras tanto, Smith *et al.* (1999) utilizaron silicato como trazador de agua subterránea y estimaron el flujo entre  $0.7$  y  $3.9 \text{ m}^3 \text{ km}^{-1} \text{ año}^{-1}$  en lagunas costeras en la costa norte, lo que significa que el agua subterránea del continente podría tardarse en llegar a la zona costera de semanas a meses (Kantún *et al.*, 2018a).

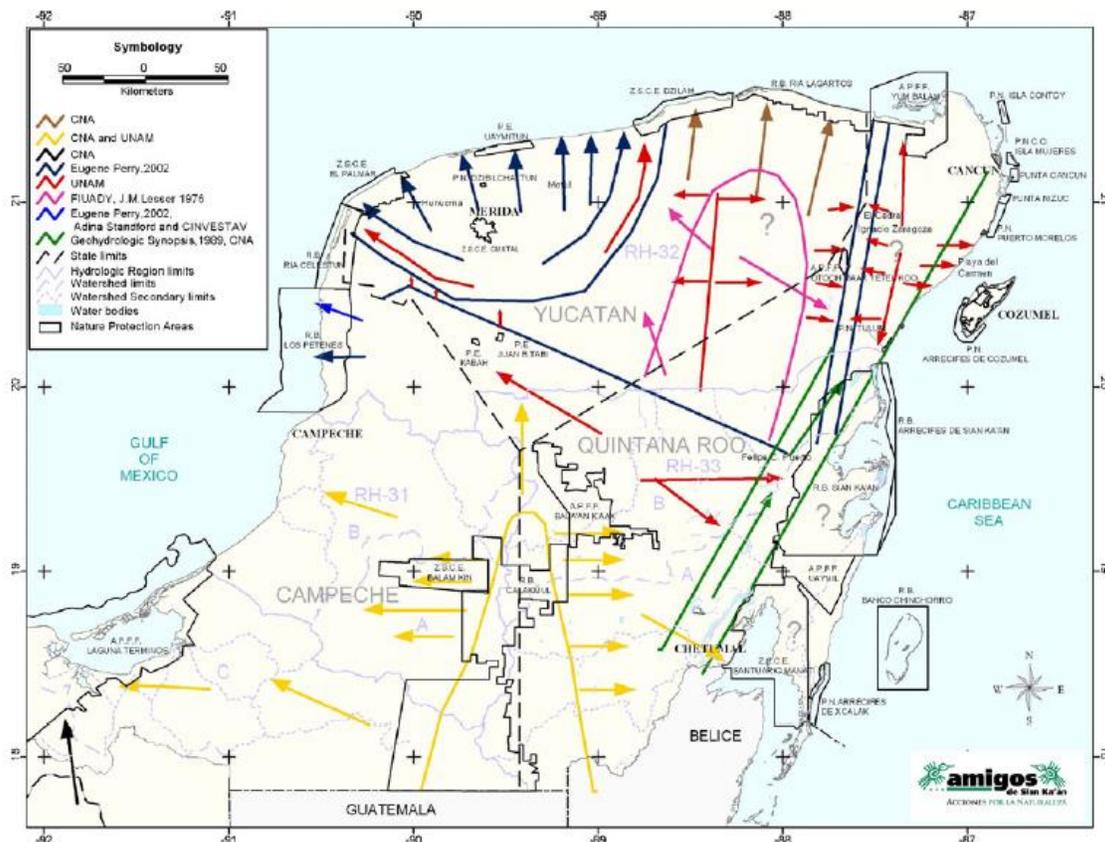


Figura 2.4 Mapa del consenso del flujo de agua subterránea

Las flechas indican las direcciones del flujo de agua. Tomado de Bauer-Gottwein *et al.* (2011).

Debido a su geología kárstica, la Península de Yucatán se caracteriza por la falta de sistemas fluviales superficiales. En cambio, presenta un amplio sistema de acuíferos subterráneos que forman un sistema comunicante al mar con profundidades de 2 hasta 130



metros (INEGI, 2017). Así mismo también se presentan acuíferos subterráneos expuestos, originados por el hundimiento total o parcial de la bóveda calcárea, que comúnmente se denominan cenotes; aunado a esto, también existen rejolladas, cuevas y lagunas costeras, las cuales descargan en el mar como manantiales submarinos (INEGI, 2002; Gallardo y Marui, 2006)

Este tipo de terreno es altamente permeable lo que permite la movilización de los contaminantes hacia el acuífero, lo que lo hace críticamente vulnerable a la contaminación (Árcega-Cabrera *et al.*, 2014; Polanco *et al.*, 2017). Los flujos de agua subterránea se dirigen hacia la zona costera donde emanan por medio de descargas submarinas (Perry *et al.*, 1995) que al poseer contaminantes y concentraciones altas de nutrientes provocan que la zona costera se eutrofice (Bautista *et al.*, 2011; Kantún-Manzano *et al.*, 2018b).

### 2.3 Climatología

El estado de Yucatán se encuentra en la zona intertropical global (INEGI, 2002), por lo que el 85% del territorio de Yucatán presenta clima subhúmedo con lluvias en verano, el 12.9% presenta clima semiseco muy cálido y cálido y el 1.6% restante presenta clima seco entre muy cálido y cálido (Bautista *et al.*, 2011; INEGI, 2017), como se puede observar en la Figura 2.5.

La precipitación media anual estatal en los últimos cinco años ha sido de 885 a 1148 mm (CONAGUA, 2017). La época en la que ocurre una mayor precipitación, es en los meses de junio a octubre, siendo conocida esta época como temporada de lluvias. La península se encuentra influenciada por los vientos alisos del este y del noreste en los meses de verano, mientras que en otoño rigen los ciclones tropicales. De ahí que en Yucatán existan tres épocas climáticas en el transcurso del año; (1) una estación seca del mes de marzo a mayo, con una precipitación media de 124 mm, (2) una temporada de lluvia de junio a octubre, durante la cual ocurre la mayor parte de la precipitación anual (656 mm), y (3) la estación de frentes fríos ("Nortes") de noviembre a febrero, se caracteriza por lluvias moderadas (321 mm) y vientos fuertes de corta duración que pueden alcanzar hasta  $90 \text{ km h}^{-1}$  (INEGI, 2002; Hernández-Terrones *et al.*, 2011; Enríquez *et al.*, 2013).

En la época de lluvias se presenta un proceso de fertilización de la zona costera debido al aporte de aguas continentales vía conductos subterráneos que desembocan en lagunas costeras y en la costa misma (Medina *et al.*, 2004). El presente estudio se realizó a inicios de la temporada de lluvias del año 2017 y 2018, para así poder ver el impacto del incremento del volumen de agua vertido por el acuífero, debido a las lluvias, hacia la zona costera.

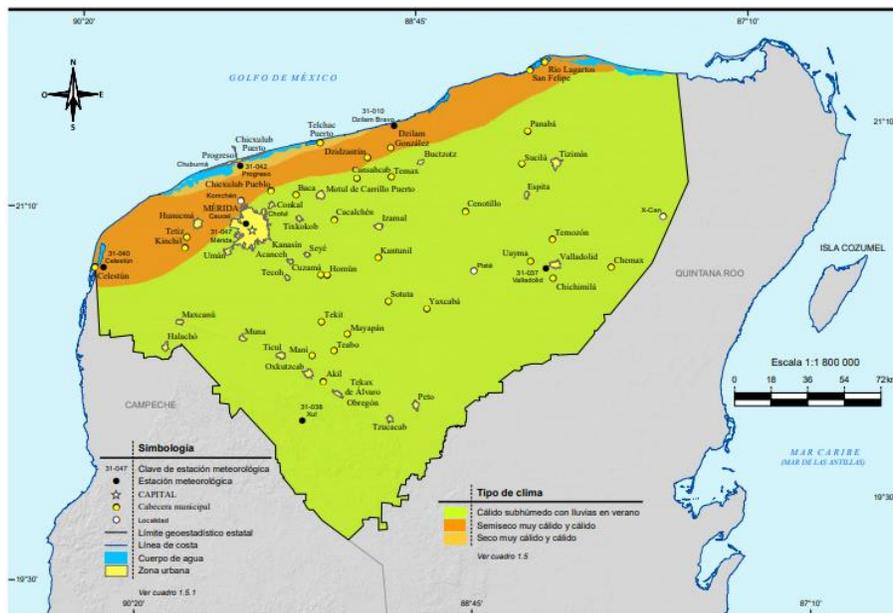


Figura 2.5. Tipos de clima en Yucatán. Tomado de INEGI (2017)

Tabla 2.1 Valores de lluvia (mm) para la Zona costera del Estado de Yucatán en la época de muestreo

		Celestún	Progreso	Río Lagartos	El Cuyo
2017	Acumulado <sup>(1)</sup>	3.8	3.0	3.6	4.5
	Promedio muestreo <sup>(2)</sup>	14.4	11.9	9.7	20.5
2018	Acumulado <sup>(3)</sup>	0.0	0.6	0.2	2.0
	Promedio muestreo <sup>(4)</sup>	1.1	4.7	3.9	1.1

(1) Acumulado de lluvia del 21 de Julio al 20 de Agosto de 2017, (2) Promedio de lluvia en los días de muestreo (21 al 24 de Agosto 2017), (3) Acumulado de lluvia del 31 de Junio al 03 de Agosto de 2018 y (4) Promedio de lluvia en los días de muestreo (31 Julio al 03 de Agosto 2018).



En la ZCEY existen cuatro zonas que tienen estaciones meteorológicas: Celestún, Progreso, Río Lagartos y en El Cuyo. Los valores de lluvia acumulada de un mes previo y el promedio de los días de muestreo se muestran en la **Error! Reference source not found.** (CONAGUA, 2020). El año 2017 presentó más mm de lluvia que lo que se presentó en el año 2018.

## 2.4 Actividades humanas

Yucatán cuenta con 106 municipios, de los cuales 12 tienen frente litoral con una extensión total de 360 km de costa. El censo poblacional de 2005 revela que la población estimada fue de 1,827,282 habitantes (INEGI, 2007), mientras que a inicios del 2017 las estadísticas refieren que la población total del estado era de 2,154,852 habitantes; lo que representa aproximadamente el 2 % de la población de todo el país (INEGI, 2017). Este crecimiento demográfico que proviene desde décadas anteriores (Figura 2.6), se encuentra relacionado directamente con una mayor urbanización de servicios, cambio de uso de suelo a lo largo de las costas, aumento en prácticas agrícolas, en las descargas industriales y en el turismo. En consecuencia, ocurrirá un incremento en la contaminación de sus ecosistemas (De Fuentes *et al.*, 2011). Los municipios costeros de Yucatán son: Celestún, Hunucmá, Progreso, Ixil, Dzemul, Telchac Puerto, Sinanché, Yobain, Dzidzantún, Dzilam de Bravo, San Felipe, Río Lagartos y Tizimín. Esta zona costera es habitada por aproximadamente el 8.6% de la población del estado, la cual se duplica en época de vacaciones por la llegada de turistas tanto nacionales como extranjeros (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a).

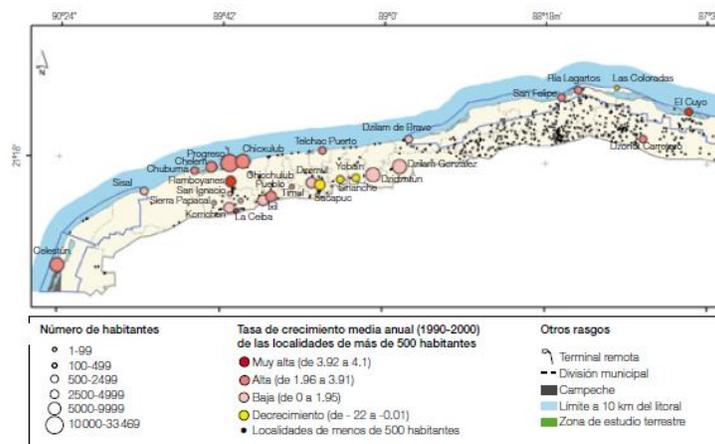


Figura 2.6. Crecimiento poblacional en la zona costera de Yucatán, 1990-2000.

Tomado de De Fuentes *et al.*, 2011



Dentro de las principales actividades económicas que se desarrollan en la ZCEY se encuentra 1) pesca: pulpo, mero, rubia, rubio, peto, esmedregal y langosta; 2) producción agrícola: maíz blanco, naranja, calabaza, henequén y limón; 3) producción pecuaria: miel, 4) ganadería: bovino, caprino, equino y ovino y 5) turismo (INEGI, 2017). Estas actividades generan un impacto en el acuífero debido a la geología kárstica que presenta el terreno (INEGI, 2002). El agua de las lluvias se filtra al subsuelo arrastrando consigo algunos materiales y sustancias de la superficie, por lo que el agua que llega a la zona costera puede contener estos materiales resultando en su contaminación (Árcega-Cabrera *et al.*, 2014; Derrien *et al.*, 2015). En la Figura 2.7 y la Tabla 2.2 se muestran datos de la densidad de cada municipio. Así mismo, en la Tabla 2.2 se muestran las actividades económicas relacionadas. En el año 2015 fue la última encuesta intercensal por lo que las estadísticas pertenecen a dicho año.

En esta misma Tabla se observa que de los municipios costeros, los más densamente poblados son Progreso y Hunucmá, los cuales se encuentran al centro-oeste de Yucatán, mientras que la zona menos densamente poblada se ubica al este del Estado, en la región de Dzilam, San Felipe, Río Lagartos y Tizimín.

Así mismo, la actividad agrícola y ganadera provoca una alta contaminación debido al gran número y cantidad de agroquímicos que requieren estas actividades; estas concentraciones han ido en aumento debido al crecimiento poblacional exponencial que existe en todo el mundo (Polanco *et al.*, 2017). Por lo que la contaminación en Yucatán se vuelve de especial cuidado debido al terreno poroso y permeable que presenta y a su gran número de cenotes, ya que por estos factores el acuífero se vuelve altamente vulnerable a la contaminación (Bautista *et al.*, 2011). En la Figura 2.8 se muestra la densidad de superficie sembrada, dato que se obtuvo al dividir las hectáreas sembradas en cada municipio entre la extensión del mismo (INEGI, 2020). En esta figura se observa que el municipio de Dzemul (ubicado al centro de la ZCEY) es el municipio que presenta mayor densidad de superficie sembrada por km<sup>2</sup>, seguido de Tizimín y Río Lagartos.



Tabla 2.2 Municipios de la Zona costera del Estado de Yucatán (INEGI, 2016)

Municipio	Extensión Línea de Costa (km)	Población 2015 (hab.)	Densidad poblacional 2015 (hab km <sup>-2</sup> )	Principales actividades económicas
Celestún	37	7,836	13.1	Agricultura, pesca y turismo
Hunucmá	38.7	32,475	<b>38.7</b>	Agricultura, ganadería y pesca
Progreso	38.5	<b>59,122</b>	<b>137.4</b>	Pesca, agricultura y turismo
Ixil	8.8	4,073	29.8	Agricultura y ganadería
Telchac Puerto	11.1	1,778	27.3	Agricultura, pesca y turismo
Yobain	9.4	227	16.9	Agricultura y ganadería
Dzilam de Bravo	59.9	2,744	6.3	Agricultura y pesca
San Felipe	33.4	1,945	4.3	Agricultura y pesca
Rio Lagartos	19.4	3,502	10.4	Agricultura, pesca y turismo
Tizimín	52	<b>77,621</b>	20	Agricultura y ganadería

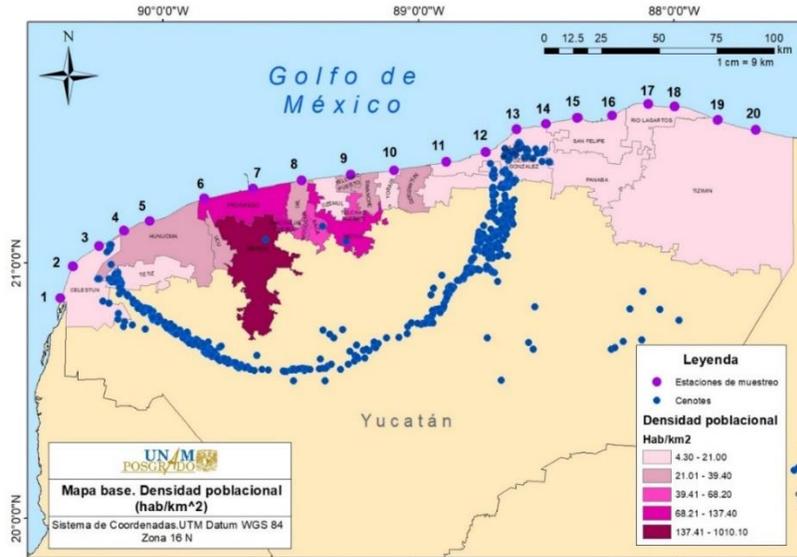


Figura 2.7. Densidad poblacional de municipios costeros o cercanos a ella. Con datos de INEGI (2015) y SEDESOL (2013)

Mientras tanto, los municipios sobre la costa que presentan mayor actividad ganadera por  $\text{km}^2$  son Dzilam de Bravo y Río Lagartos, seguidos del municipio de Tizimín, los cuales se ubican al este de la Península (Figura 2.9). Al oeste de la península se encuentran municipios que presentan baja densidad de actividad ganadera.

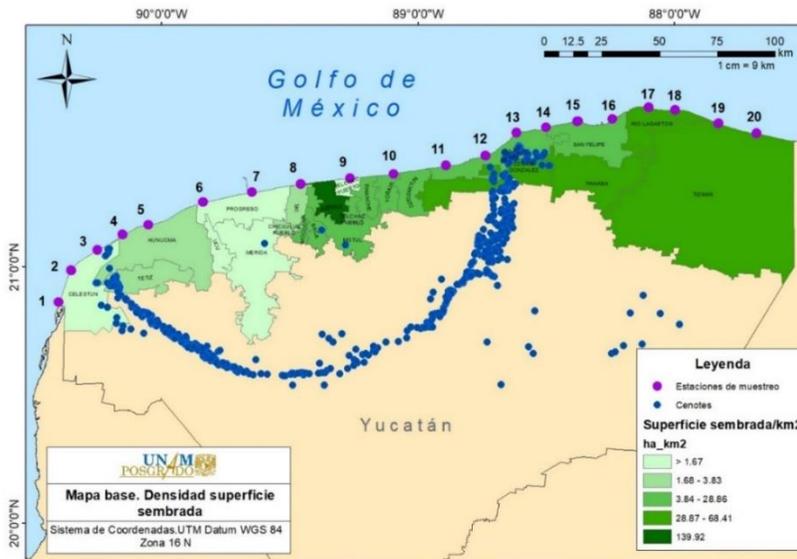


Figura 2.8. Superficie sembrada por municipio. Con datos tomados de INEGI (2020)

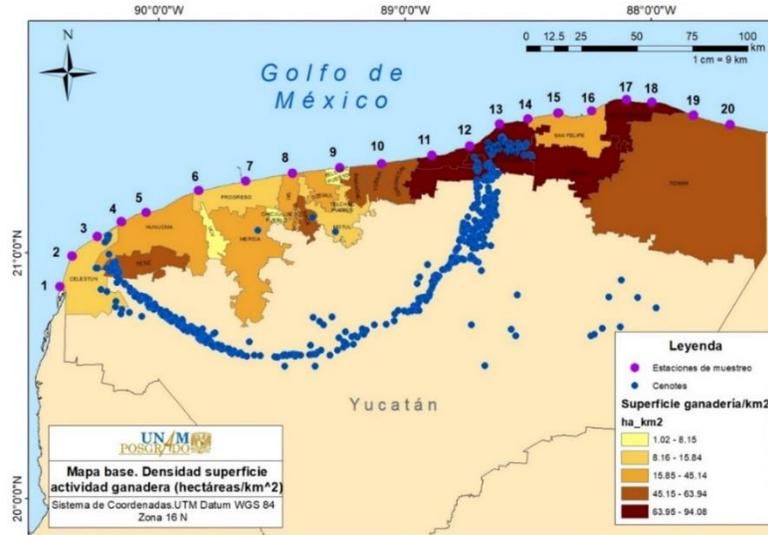


Figura 2.9. Superficie con actividad ganadera por municipio. Con datos tomados de INEGI (2016)

## 2.5 Consumo de cafeína

Como ejercicio para tener una idea de la cantidad de cafeína que se consume en Yucatán, se realizará el siguiente ejercicio bajo el siguiente supuesto: debido a que el consumo de café no es uniforme en la población; los niños muy raramente lo consumen y muchos adultos consumen hasta más de tres tazas al día, para la siguiente suposición consideraremos que cada persona que está registrada en el censo poblacional de Yucatán toma una taza de café al día. El mismo símil se hará para el caso del consumo de tablillas de chocolate y la ingesta de refrescos de cola.

De acuerdo con Euromonitor Consulting (2017) el consumo de café de los mexicanos en general en el año 2016 fue de 1.41 kg de café al año, Pardo *et al.* (2007) reportaron que cada gramo de café contiene de 8 a 24 mg de cafeína, entonces el consumo anual per cápita de los mexicanos es de 11,280 a 33,840 mg de cafeína. Si la población de Yucatán es de 2,154,852 habitantes el consumo al año en todo el estado es alrededor de 24,306 a 72,920 kg de cafeína a través del café (Tabla 2.3).



Tabla 2.3 Estimado de consumo de cafeína en Yucatán

	<b>Café</b>	<b>Chocolate</b>	<b>Refresco de cola</b>	<b>Total</b>
<b>Consumo anual per cápita</b>	1.41 kg	700 g	156.9 L	
<b>Contenido de cafeína</b>	1 g = 8 a 24 mg cafeína	28 g = 2 a 15 mg cafeína	180 mL= 15 a 35 mg cafeína	
<b>Consumo anual per cápita (mg cafeína)</b>	11,280 a 33,840 mg	50 a 375 mg	13,075 a 30,508 mg	
<b>Consumo anual de cafeína en Yucatán</b>	24,306 a 72,920 kg	107 a 688 kg	28,174 a 65,740 kg	52, 587 a 139,348 kg
<b>Cafeína excretada en la orina (anual)</b>	729 a 2,189 kg	3 a 21 kg	845 a 1,972 kg	<b>1,577 a 4,180 kg</b>

Otro producto que contiene cafeína, es el chocolate. Esta golosina es consumida por millones de personas alrededor de todo el mundo, tan solo en México el consumo per cápita al año se calcula en 700 g (PROFECO, 2018). Por tanto, si Pardo *et al.* (2007) estiman que el contenido de cafeína por tableta promedio de chocolate (de 28 g) es de 2 a 15 mg, por lo que el consumo anual per cápita es de 50 a 375 mg. Si la población de Yucatán es de 2,154,852 de personas, el consumo estimado al año de cafeína contenida en tabletas de chocolate es de 107 a 688 kg por la población total de Yucatán. Finalmente en Yucatán se ha reportado el consumo de 430 mL de refresco de cola por persona al día, lo que se traduce en 156.9 L de refresco al año por persona (Florence, Blanco-García y Juárez-Ramírez, 2019). Si 180 mL de refresco de cola contienen de 15 a 35 mg de cafeína (Pardo *et al.*, 2007), estos 156.9 L de refresco de cola consumidos al año se traducirían en 13,075 a 30,508 mg de cafeína por consumida por persona en este producto al año. Si la población de Yucatán es de 2,154,852, el consumo de cafeína al año se estima en 28,174 a 65,740 kg. Por lo tanto, el consumo anual total de cafeína considerando estas tres fuentes (sin considerar la cafeína presente en el té, en bebidas energizantes, a los medicamentos que contienen cafeína y a otras sustancias con cafeína) es de 52,587 a 139,348 kg en la población de Yucatán. Si el ser humano excreta sin alterar, alrededor del 3% de la cafeína que consume, entonces estaría desechándose por la orina alrededor de 1,577-4,180 kg de cafeína al año (Tabla



2.3).. Cantidad que podría estar llegando directo al acuífero yucateco debido a la falta de plantas de tratamiento de aguas residuales en el estado.



## Capítulo 3. ANTECEDENTES

Existen múltiples estudios que demuestran la fragilidad que presenta la zona costera así como la contaminación que sufre esta área por agroquímicos, hidrocarburos, productos de consumo humano, coliformes fecales, exceso de nutrientes, entre muchos otros (Bautista *et al.*, 2011).

### 3.1 Descriptores oceanográficos, nutrientes y clorofila-a

Los nutrientes inorgánicos disueltos y la clorofila-a se han utilizado como indicador de salud del sistema marino (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a) por lo que determinar sus concentraciones en la ZCEY ayudará a conocer el estado de calidad del agua de dicha zona. Por otra parte el SiRS ha demostrado ser útil para rastrear descargas de agua subterránea (Smith *et al.* 1999; Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a; Hernández-Terrones *et al.*, 2011; Oehler *et al.*, 2019); por lo que conocer su concentración resultará útil para determinar aportes del acuífero a la ZCEY vía subterránea. En relación con lo anterior Herrera-Silveira *et al.* (2004) realizaron un estudio bimestral de Septiembre de 1999 a Agosto de 2001, este estudio se realizó en estaciones paralelas a la costa, registrando los resultados mostrados en la Tabla 3.1.

Herrera-Silveira *et al.* (2004), mencionan, que las temperaturas más extremas fueron registradas en las estaciones de Dzilam con un intervalo de 21-33.8 °C. Mientras que el valor más bajo de la mediana de la salinidad fue observado en Dzilam (36) aunque el valor más bajo se reportó en Sisal (21) y corresponde a los efluentes de la granja camaronera que operaba en su momento en ese puerto. Respecto al OD, Dzilam, Progreso y Sisal mostraron niveles hipóxicos ( $<2 \text{ mg L}^{-1}$ ) en algunas muestras, en algunos periodos cortos de tiempo, sin embargo los valores de sus medianas muestran buenas condiciones de oxigenación de la columna de agua de los cuatro sitios.



Tabla 3.1 Resultados de Herrera-Silveira *et al.* (2004) (Tabla modificada)

		Celestún	Sisal	Progreso	Dzilam
<b>Temperatura</b> (°C)	Intervalo	21.5-31.0	21.5-31.0	21.5-31.0	21.0-32.5
	CS-CI	24.8-28.0	25.0-28.4	24.0-28.6	25.0-29.0
	<b>Mediana</b>	<b>26.5</b>	<b>26.4</b>	<b>26.3</b>	<b>27.0</b>
<b>Salinidad</b>	Intervalo	35.5-39.0	21.0-39.5	25.0-39.5	22.0-39.0
	CS-CI	36.0-38.0	36.0-38.0	37.0-39.0	34.0-37.0
	<b>Mediana</b>	<b>37.6</b>	<b>37.4</b>	<b>38.3</b>	<b>36.0</b>
<b>OD</b> (mg L <sup>-1</sup> )	Intervalo	2.5-8.0	2.0-7.0	2.0-9.0	1.5-11.0
	CS-CI	5.0-6.5	5.5-6.5	4.5-6.0	4.0-6.0
	<b>Mediana</b>	<b>5.7</b>	<b>5.7</b>	<b>5.2</b>	<b>5.3</b>
<b>Nitrato</b> (µM)	Intervalo	0.0~15	0.0~115	0.0~5	0.0~50
	CS-CI	0.5-3.2	3.2-7	0.5-2.0	3.2-9.4
	<b>Mediana</b>	<b>1.7</b>	<b>4.8</b>	<b>1.2</b>	<b>5.2</b>
<b>Nitrito</b> (µM)	Intervalo	0.0~2.0	0.0~9.5	0.0~2.5	0.0~2.0
	CS-CI	0.2-0.9	0.5-1.5	0.5-1.0	0.2-0.9
	<b>Mediana</b>	<b>0.49</b>	<b>1.01</b>	<b>0.79</b>	<b>0.51</b>
<b>Amonio</b> (µM)	Intervalo	0~35	0~95	0~40	0~15
	CS-CI	3.7-8.7	1.2-7.7	4.0-6.0	3.0-6.0
	<b>Mediana</b>	<b>5.2</b>	<b>4.5</b>	<b>5.2</b>	<b>4.2</b>
<b>Fosfato</b> (µM)	Intervalo	0~1.6	0~1.8	0~5.6	0~1.8
	CS-CI	0.3-0.7	0.3-0.8	0.2-0.7	0.3-0.9
	<b>Mediana</b>	<b>0.46</b>	<b>0.51</b>	<b>0.46</b>	<b>0.62</b>
<b>Silicato</b> (µM)	Intervalo	0~60	0~20	0~100	0~30
	CS-CI	4.0-11.0	4.0-11.0	3.0-6.0	6.0-13.0
	<b>Mediana</b>	<b>7.5</b>	<b>7.1</b>	<b>4.3</b>	<b>8.8</b>
<b>Clorofila-a</b> (mg m <sup>-3</sup> )	Intervalo	0~5	0~10	0~130	0~30
	CS-CI	1.4-5.0	1.6-6.0	1.0-3.0	0.8-2.0
	<b>Mediana</b>	<b>2.5</b>	<b>3.2</b>	<b>1.7</b>	<b>1.1</b>

CS: cuartil superior, CI: cuartil inferior

De modo similar, Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a) determinaron valores de referencia para la ZCEY a partir de 1,800 muestras recolectadas a 200 m de la costa de Febrero de 2002 a Noviembre de 2006 (Tabla 3.2); esto les dio como resultado la división de la ZCEY en cuatro subregiones. Concluyendo que la zona costera de Yucatán se encuentra en buenas condiciones, con las siguientes características: 1) la zona oeste Celestún-Palmar



presenta una condición oligo-mesotrófica; 2) Progreso-Telchac empezó a presentar valores eutróficos, los autores lo vincularon con los aportes de nutrientes de las actividades humanas; 3) Dzilam-Las Bocas presentó una condición meso-eutrófica, la cual relacionaron con la descarga de agua subterránea natural y 4) Ría Lagartos-El Cuyo que presentó una condición oligo-mesotrófica (Figura 3.1).

Tabla 3.2. Resultados de Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a) para la Zona costera del Estado de Yucatán de Febrero 2002 a Noviembre 2006

Estación		T (°C)	Salinidad	OD mg L <sup>-1</sup>	Cl-a (µg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> (µM)	NO <sub>2</sub> (µM)	NH <sub>4</sub> (µM)	FRS (µM)	SiRS (µM)	TRIX
<b>1</b> <b>Celestún</b>	Mediana	28.69	36.77	6.30	5.39	1.54	0.09	0.98	0.22	7.7	4.43
	SE	0.78	0.22	0.37	0.59	0.37	0.08	0.83	0.05	1.33	0.17
	Mín.	22.40	35.09	2.50	0.74	0.22	0.03	0.10	0.03	2.00	3.47
	Máx.	31.06	38.00	7.79	9.35	5.59	0.89	10.04	0.68	17.5	6.02
<b>2</b> <b>Xixim</b>	Mediana	28.76	36.53	6.16	4.62	0.92	0.12	0.54	0.16	10.15	4.54
	SE	0.75	0.47	0.48	1.23	0.25	0.08	1.01	0.03	1.08	0.17
	Mín.	22.20	30.20	3.90	0.40	0.05	0.03	0.10	0.03	1.50	2.87
	Máx.	31.10	37.88	10.5	17.36	3.07	0.87	15.4	0.37	13.85	5.33
<b>3</b> <b>Palmar</b>	Mediana	28.76	36.56	6.45	3.48	1.28	0.18	0.31	0.27	6.90	4.13
	SE	0.80	0.25	0.38	0.51	0.20	0.06	0.62	0.08	1.15	0.16
	Mín.	21.80	33.66	4.10	0.37	0.05	0.03	0.10	0.03	2.50	3.22
	Máx.	30.80	37.44	8.57	8.20	2.98	0.71	8.76	0.97	15.9	5.22
<b>4</b> <b>Punta Baz</b>	Mediana	28.67	36.18	6.10	5.72	1.96	0.18	0.77	0.27	10.05	4.36
	SE	0.78	0.22	0.47	0.75	0.22	0.07	0.25	0.05	1.58	0.19
	Mín.	22.00	35.17	3.05	0.32	0.67	0.08	0.10	0.03	2.00	3.28
	Máx.	31.27	37.93	8.78	9.97	3.69	0.88	2.94	0.70	22.35	5.52
<b>5</b> <b>Sisal</b>	Mediana	28.60	36.40	5.60	2.78	2.99	0.25	0.10	0.11	13.00	4.61
	SE	0.80	0.24	0.53	0.66	0.34	0.07	0.61	0.12	1.36	0.26
	Mín.	21.80	35.36	1.61	0.05	1.02	0.10	0.10	0.03	3.00	2.43
	Máx.	31.03	38.32	9.58	8.31	5.68	0.96	8.19	1.80	17.80	5.78
<b>6</b> <b>Chuburn á</b>	Mediana	28.45	36.81	6.20	4.07	1.29	0.18	0.36	0.20	70	4.39
	SE	0.81	0.18	0.57	1.10	0.19	0.07	0.72	0.05	0.87	0.13
	Mín.	21.60	35.58	2.08	1.85	0.19	0.03	0.10	0.03	1.80	3.63
	Máx.	30.96	37.95	9.40	17.75	2.89	0.87	10.04	0.55	13.95	5.20
<b>7</b> <b>Progreso</b>	Mediana	28.56	36.93	7.37	5.75	0.96	0.70	5.61	0.42	5.75	5.17
	SE	0.72	0.45	0.62	0.78	0.77	0.11	1.37	0.07	2.10	0.14
	Mín.	21.60	31.06	1.18	1.32	0.05	0.03	0.10	0.03	1.40	4.11
	Máx.	30.71	38.65	8.90	10.05	11.6 1.00	1.33	15.4	0.84	24.10	6.02

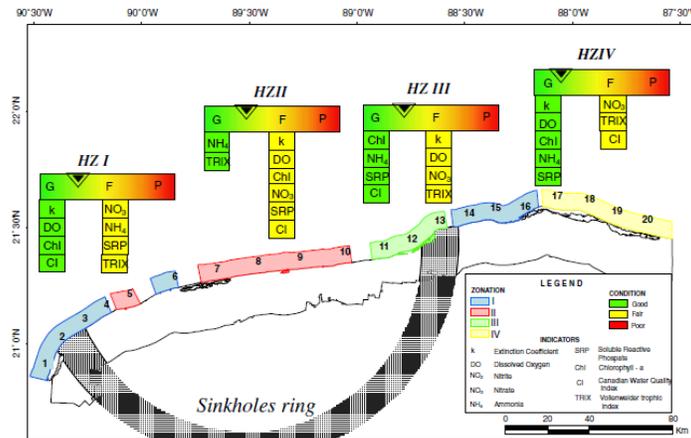


Continuación Tabla 3.2

Estación		T (°C)	Salinidad	OD mg L <sup>-1</sup>	Cl-a (µg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> (µM)	NO <sub>2</sub> (µM)	NH <sub>4</sub> (µM)	FRS (µM)	SiRS (µM)	TRIX
<b>8</b> <b>Sacna</b>	Mediana	28.13	36.41	4.00	3.65	1.04	0.25	0.10	0.11	10.00	4.58
	SE	0.82	0.28	0.69	1.36	0.25	0.11	0.30	0.06	1.21	0.17
	Mín.	21.80	34.99	1.26	1.56	0.56	0.03	0.10	0.03	2.00	3.26
	Máx.	31.16	38.24	8.27	18.19	3.60	1.17	3.69	0.65	18.80	5.56
<b>9</b> <b>Telchac</b>	Mediana	27.96	36.24	4.48	2.77	1.97	0.41	0.10	0.18	9.70	4.47
	SE	0.84	0.26	0.59	1.56	0.31	0.12	0.22	0.04	2.03	0.24
	Mín.	21.40	34.66	1.23	0.46	0.14	0.03	0.10	0.03	2.70	2.41
	Máx.	31.29	37.99	7.29	24.70	4.18	1.43	2.58	0.53	27.10	5.69
<b>10</b> <b>Chabihau</b>	Mediana	27.67	35.80	4.50	1.84	1.21	0.41	1.29	0.27	15.35	4.48
	SE	0.82	0.40	0.53	0.65	0.35	0.10	0.59	0.04	1.48	0.24
	Mín.	21.80	32.78	1.25	0.46	0.15	0.03	0.10	0.03	5.10	2.70
	Máx.	31.71	37.48	7.70	10.05	4.08	1.10	6.24	0.43	24.05	5.47
<b>11</b> <b>Dzilam</b>	Mediana	30.79	35.71	4.12	2.07	1.00	0.10	0.10	0.14	15.80	3.57
	SE	0.35	0.27	0.33	0.37	0.08	0.04	0.30	0.02	0.58	0.13
	Mín.	27.89	32.80	1.99	0.46	0.49	0.03	0.10	0.03	13.60	2.70
	Máx.	32.70	37.19	6.36	5.83	1.49	0.68	3.15	0.29	20.90	4.48
<b>12</b> <b>Las Bocas</b>	Mediana	29.51	36.30	4.78	4.65	0.96	0.14	4.16	0.22	9.40	4.86
	SE	0.94	0.68	0.57	0.62	0.38	0.11	0.96	0.04	3.07	0.15
	Mín.	21.50	30.36	2.04	1.56	0.09	0.02	0.10	0.03	2.55	3.53
	Máx.	32.12	38.12	8.30	11.23	5.25	1.12	10.82	0.5	35.90	5.30
<b>13</b> <b>Yalkubul</b>	Mediana	29.08	36.52	6.11	7.75	1.85	0.18	2.06	0.28	9.30	5.09
	SE	0.87	0.87	0.49	1.71	0.33	0.10	1.09	0.04	2.80	0.21
	Mín.	21.70	26.57	2.50	1.58	0.32	0.03	0.10	0.03	2.95	3.31
	Máx.	31.46	38.65	8.04	21.17	4.14	1.04	13.74	0.48	34.80	5.86
<b>14</b> <b>Dzilam</b>	Mediana	28.92	36.58	5.00	2.86	1.00	0.23	2.21	0.18	10.20	4.27
	SE	1.05	0.73	0.49	0.57	0.13	0.08	0.83	0.03	2.87	0.16
	Mín.	21.40	29.96	2.80	1.11	0.05	0.03	0.10	0.03	2.80	3.00
	Máx.	33.90	39.70	8.40	9.23	1.63	0.95	12.62	0.42	40.80	5.11
<b>15</b> <b>Punta Bachul</b>	Mediana	28.86	36.60	5.00	1.90	0.81	0.11	1.34	0.23	9.80	4.43
	SE	1.01	0.68	0.64	0.88	0.19	0.07	1.07	0.04	2.66	0.13
	Máx.	34.33	40.00	8.40	13.45	2.67	0.77	11.85	0.65	33.45	5.25
	Mín.	21.60	30.89	1.62	0.79	0.05	0.03	0.10	0.03	1.40	3.62
<b>16</b> <b>San Felipe</b>	Mediana	28.75	37.30	5.60	2.45	0.82	0.16	1.44	0.36	8.40	4.17
	SE	1.11	0.56	0.45	0.86	0.16	0.08	1.39	0.04	1.72	0.15
	Mín.	21.30	31.34	2.27	1.14	0.05	0.03	0.10	0.03	1.20	3.42
	Máx.	34.36	37.55	8.06	11.13	2.34	0.90	17.31	0.54	25.07	5.17
<b>17</b> <b>Ría</b>	Mediana	28.27	36.93	5.2	2.64	0.81	0.32	2.11	0.41	6.35	4.41
	SE	1.05	0.18	0.52	0.76	0.21	0.07	1.01	0.07	1.46	0.13

*Continuación Tabla 3.2*

<b>Lagartos</b>	Mín.	20.80	35.34	1.40	0.57	0.05	0.03	0.10	0.03	1.40	3.76
	Máx.	33.06	37.30	7.50	10.81	2.35	0.70	11.77	0.84	20.15	5.44
<b>18 Coloradas</b>	Mediana	28.16	37.09	4.50	1.56	0.82	0.26	1.7	0.32	9.95	4.16
	SE	0.96	0.22	0.45	0.95	0.23	0.06	1.00	0.04	2.51	0.19
	Mín.	21.00	35.02	2.60	0.59	0.05	0.04	0.10	0.03	1.30	2.91
<b>19 Angosturas</b>	Máx.	32.20	37.26	7.90	11.23	2.91	0.75	11.31	0.57	30.20	5.50
	Mediana	28.33	36.80	6.27	1.19	0.89	0.28	2.47	0.29	7.80	4.24
	SE	0.93	0.38	0.52	1.79	0.18	0.08	0.95	0.05	1.30	0.19
<b>20 El Cuyo</b>	Mín.	20.90	33.52	2.40	0.58	0.18	0.03	0.10	0.03	1.1	2.92
	Máx.	31.40	37.86	9.42	18.14	2.48	0.87	11.64	0.59	16.00	5.78
	Mediana	28.16	36.80	6.20	2.30	0.95	0.23	1.55	0.30	13.35	4.54
<b>El Cuyo</b>	SE	0.92	0.59	0.61	1.14	0.13	0.07	0.68	0.05	2.06	0.21
	Mín.	20.4	31.56	1.78	0.79	0.05	0.03	0.10	0.03	0.50	2.75
	Máx.	31.21	37.80	9.86	17.45	1.64	0.78	7.23	0.70	25.10	5.39



*Figura 3.1.* Estado general de la calidad de agua de la Zona costera del Estado de Yucatán, tomado de Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a)

Además de esto, Enríquez *et al.* (2013), reportó valores de salinidad y temperatura para la costa de Yucatán (Figura 3.2). La salinidad varió entre 33.5 y 39 (Figura 3.2 b) lo cual lo asoció a altas tasas de evaporación y precipitación de la zona, por ejemplo en la región costera de Ría Lagartos se pueden observar manchas de agua hipersalina asociados a esto. También se menciona que el área de Dzilam es una región de dilución muy importante ya que es una región de transición entre agua salobre, proveniente del continente, y agua hipersalina presente en la costa.

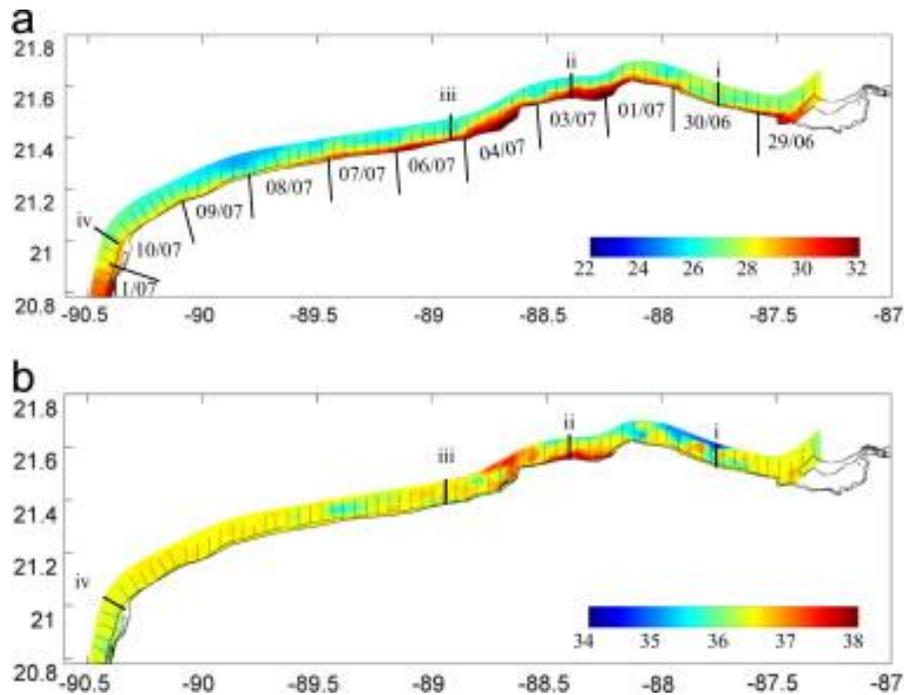


Figura 3.2 Distribución de la temperatura superficial (a) y la salinidad (b) en el verano de 2006, tomado de Enríquez *et al.* (2013).

### 3.2 Cafeína

Considerando que el uso de la cafeína se encuentra tan extendido en la población de todo el mundo, su estabilidad química (antes mencionada), su relación con otros contaminantes asociados a actividades antropogénicas y su frecuente detección en el ambiente, ya ha sido utilizada esta sustancia como un indicador de contaminación antropogénica (Buerge, Kahle, Buser, Müller y Poiger, 2008; Dafouz y Valcárcel, 2017). Por esta razón es que no es de extrañar que en muchas partes del mundo ya existan grupos de investigación interesados en conocer las concentraciones en las que se presenta en el medio acuático, ya sea dulce, salobre o salino.

#### 3.3.1. En el mundo

En la Tabla 3.3 se resumen algunas de las concentraciones obtenidas de cafeína en diferentes varias partes del mundo, así como la metodología utilizada y otros datos de interés.



Tabla 3.3 Concentraciones de cafeína en el mundo

País	Cuerpo de agua	Tipo de agua	Conc. de cafeína (ng L <sup>-1</sup> )	Metodología	Observaciones	Referencia
<b>Madrid, España</b>	Río Manzanares	Agua superficial	13,167		Son las concentraciones máximas	Dafouz y Valcárcel (2017)
<b>Huelva, España</b>	Área de Doñana	Agua superficial	1,060		Son las concentraciones máximas	Dafouz y Valcárcel (2017)
<b>Madrid, España</b>	Alcorcón	Agua potable	75		Posterior a múltiples técnicas de tratamientos de potabilización	Dafouz y Valcárcel (2017)
<b>Portugal</b>	Zona costera	Agua marina	18- 525	HPLC-EM tándem	Zona costera en época turística	Paíga y Delerue-Matos 2017
<b>Barbados</b>	Zona costera	Agua marina	100-500	CG-EM, EM-MRM	Zona costera en época turística	Edwards <i>et al.</i> , (2015)
<b>Estados Unidos</b>	Bahía de San Francisco	Agua superficial	15-40.8	Cromatografía en columna de sílice, CG-EM	Diciembre 2009 y Enero 2010	Klosterhaus, Grace, Hamilton y Yee (2013)
<b>Canadá</b>	Lago Simcoe	Agua superficial	10.9-76.8	CG-EM en tándem	Mayores concentraciones en verano	Kurissery (2012)
<b>España</b>	Agua subterránea del Noreste de Gran Canaria	Agua del suelo (lisímetro)	293	HPLC-MS en tándem	Son las concentraciones máximas encontradas	Montes de Oca-Esponda <i>et al.</i> (2015)



### 3.3.2 *Cafeína en Yucatán*

Para el estado de Yucatán no existen estudios de presencia de cafeína en la zona costera marina. Sin embargo, Martínez-Casales (2020) realizó un estudio en el año 2014 para determinar la concentración de cafeína en las lagunas de la Península de Yucatán y Kiel-Martínez analizó la presencia de cafeína en muestras provenientes de treinta cuerpos de agua continentales (cenotes, ojos de agua, pozos y norias) ubicados en el estado de Yucatán en septiembre y octubre de 2011. El límite de detección para este método de cuantificación es de  $0.1 \text{ ng L}^{-1}$  (Kiel-Martínez, 2012).

Kiel-Martínez (2012) reportó que en doce de las treinta estaciones muestreadas se detectaron concentraciones de cafeína; el promedio fue de  $139 \text{ ng L}^{-1}$ , con concentración mínima de  $21 \text{ ng L}^{-1}$  y una máxima de  $910 \text{ ng L}^{-1}$ . Mientras tanto, Martínez-Casales (2020), detectó cafeína en las cuatro lagunas muestreadas, con concentraciones de cafeína desde  $21.8 \text{ ng L}^{-1}$  hasta  $2385.7 \text{ ng L}^{-1}$ . Los resultados que obtuvo se muestran en la Tabla 3.4

Tabla 3.4. Intervalo de concentraciones de cafeína en las lagunas de Yucatán.

Laguna	Mínimo ( $\text{ng L}^{-1}$ )	Máximo ( $\text{ng L}^{-1}$ )
Celestún	96.8	688.3
Chelem	113.2	2385.7
Dzilam	46.3	98.0
Ría Lagartos	21.8	157.3

Estos datos muestran que existe evidencia de aguas residuales antropogénicas en las cuatro lagunas de Yucatán y en otros cuerpos de agua del estado, por lo que es totalmente plausible pensar que por medio del flujo subterráneo y manantiales submarinos esta agua con cafeína se esté descargando a la ZCEY y que ésta pueda utilizarse como un indicador del grado de contaminación por esta vía



## Capítulo 4. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA

La mala disposición y la falta de tratamiento de aguas residuales de origen antrópico en el estado de Yucatán ha dado como resultado la contaminación de forma directa o difusa del acuífero yucateco el cual termina descargando su agua en la zona costera. Es por ello que en el presente trabajo se investiga la variación espacial y temporal de cafeína y nutrientes en veinte estaciones ubicadas a lo largo de la zona costera del Estado de Yucatán (ZCEY).

Los nutrientes inorgánicos disueltos: nitrato, nitrito, amonio, FRS y SiRS, han sido utilizados como indicadores de eutrofización en sistemas acuáticos, mientras que la clorofila-a se ha utilizado como indicador de salud del sistema, por lo que determinar las concentraciones de nutrientes y de clorofila-a, ayudará a conocer el estado trófico en el que se encuentra la ZCEY (Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009a). Anteriormente ya se ha detectado la presencia de cafeína en las lagunas de Yucatán y en cenotes y ojos de agua, por lo que ya podría detectarse cafeína en la ZCEY.

Los resultados de la variación espacial y temporal de la calidad del agua y la evidencia de la presencia de aguas residuales antropogénicas en la zona costera, serán de utilidad para mostrar que las actividades y asentamientos humanos pueden generar una presión ambiental en los sistemas costeros, y que éstas pueden derivar en afectaciones a actividades económicas relevantes como la pesca y el turismo. Por ende, los resultados de la presente tesis pueden coadyuvar a justificar la creciente necesidad de un desarrollo costero sustentable para Yucatán.



## Capítulo 5. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

### 5.1 Objetivos

#### *Objetivo General*

Identificar la calidad del agua de la zona costera del Estado de Yucatán a partir de las concentraciones de nutrientes inorgánicos disueltos y de la clorofila-a, así como de la cafeína.

#### *Objetivos particulares.*

\*Determinar la variabilidad espacial y temporal de la temperatura, salinidad, concentración de oxígeno disuelto, la concentración de nutrientes (Nit: nitrato+nitrito, amonio, fósforo reactivo soluble, sílice reactivo soluble) y clorofila-a, al inicio de la temporada de lluvias de dos años consecutivos.

\*Identificar la presencia de descargas de aguas que han tenido contacto con el hombre a través de determinar cafeína como trazador de actividad antropogénica.

\*Identificar la calidad del agua de la costa de Yucatán de acuerdo con el índice TRIX y establecer la relación que guarda con la densidad demográfica y/o actividades humanas de las diferentes zonas muestreadas.

### 5.2 Hipótesis

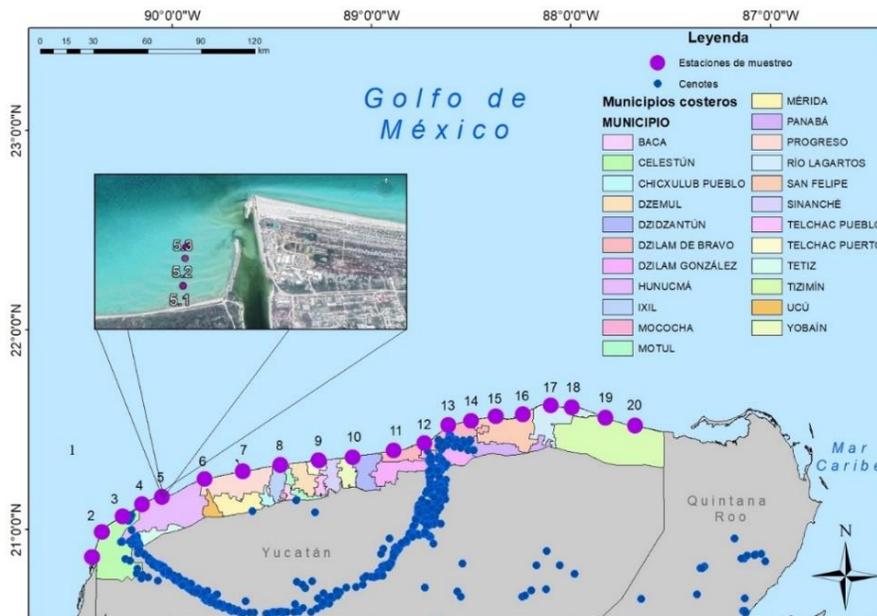
Dado el rápido y desordenado crecimiento poblacional costero en Yucatán, la ausencia de drenaje y tratamiento de las aguas residuales y el contexto geológico kárstico, es probable que haya aportes de nutrientes y cafeína provenientes de actividades y asentamientos humanos hacia la costa, que pueden estar modificando la calidad del agua en ésta zona de ecosistemas vulnerables.

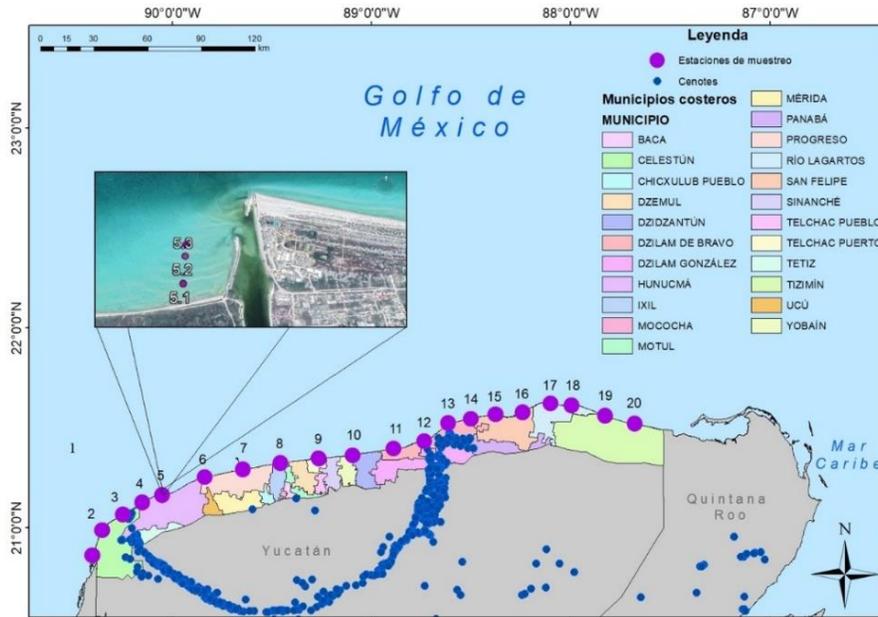


## Capítulo 6. MATERIALES Y MÉTODOS

### 6.1 Diseño de muestreo

Durante el inicio de la época de lluvias (21 al 24 de Agosto de 2017 y 31 de Julio al 03 de Agosto de 2018) se obtuvieron muestras de agua superficial (ca. 0.5 m), en cada año, en un total de 60 estaciones repartidas en tres transectos paralelos a la ZCEY. Estos transectos se ubicaron a 50, 150 y 200 metros de la costa, es decir, 20 estaciones por transecto (





La toma de muestras se inició en 2017 de Cuyo hacia Celestún y en 2018 de Celestún a Cuyo, en cada caso el recorrido se completó en cuatro días. La lluvia presentada durante los días de muestreo se presenta en la Tabla 2.1. Los muestreos se realizaron durante el día en un lapso aproximadamente de 8 horas (Tabla 6.1), por lo que podría presentarse una variación térmica (de hasta  $\sim 3^{\circ}\text{C}$ ) dependiente de la hora de muestreo, como lo reportó Enríquez *et al.* (2013). El muestreo de la zona costera cubrió de la longitud  $87^{\circ}40'41.64''$  a la longitud  $90^{\circ}24'4.81''$ . El área presenta una gran hidrodinámica por lo que Enríquez (2010) ha reportado que los parámetros físicos y químicos no presentan estratificación alguna. En cada una de las 60 estaciones de muestreo se tomaron datos en agua superficial (ca. 0.5 m) *in situ* mediante el uso de una sonda multiparamétrica (YSI Professional Plus) previamente calibrada de acuerdo con el manual del usuario. Al mismo tiempo, a la misma profundidad, se colectaron muestras de agua superficial para el análisis de nutrientes y cafeína. Para determinar la concentración de cafeína en la ZCEY se tomaron muestras en cada una de las estaciones ubicadas en el transecto de 50 metros para el año 2017 y en los transectos de 50 y 200 metros para el año 2018.

En la Tabla 6.1 se exponen los datos generales del muestreo; coordenadas, fechas y horas (este último dato sólo en el caso del muestreo del 2018). Mientras tanto en la Figura 6.2 se



muestran imágenes satelitales de las áreas que rodean las estaciones de muestreo, obtenidas del programa Google Earth.

*Tabla 6.1* Coordenadas de las estaciones de muestreo

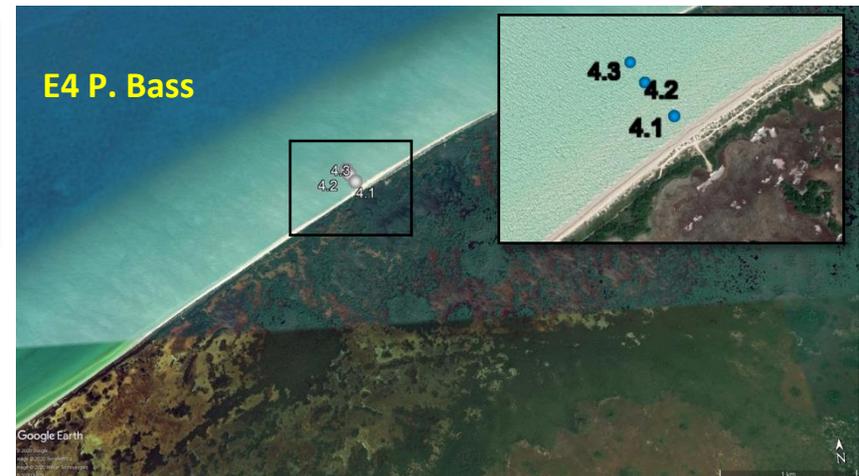
Estación	Nombre de estación	Latitud	Longitud	Muestreo 2017	Muestreo 2018	
1.1	Celestún	20°51'42.5	-90°24'4.81"	24-08-17	31-07-18	8:16:00
1.2				24-08-17	31-07-18	8:40:00
1.3				24-08-17	31-07-18	9:10:00
2.1	Xixim	20°59'8.99"	-90°21'7.52"	24-08-17	31-07-18	10:00:00
2.2				24-08-17	31-07-18	10:20:00
2.3				24-08-17	31-07-18	10:40:00
3.1	Palmar	21°3'52.49"	-90°14'57.24"	24-08-17	31-07-18	11:10:00
3.2				24-08-17	31-07-18	11:30:00
3.3				24-08-17	31-07-18	12:10:00
4.1	P. Bass	21°7'30.44"	-90°9'5.69"	24-08-17	31-07-18	14:00:00
4.2				24-08-17	31-07-18	14:20:00
4.3				24-08-17	31-07-18	14:57:00
5.1	Sisal	21°9'44.79"	-90°3'2.98"	23-08-17	01-08-18	10:18:00
5.2				23-08-17	01-08-18	9:50:00
5.3				23-08-17	01-08-18	8:53:00
6.1	Chuburná	21°15'5.35"	-89°50'17.21"	23-08-17	01-08-18	12:46:00
6.2				23-08-17	01-08-18	12:24:00
6.3				23-08-17	01-08-18	11:25:00
7.1	Progreso	21°17'24.33"	-89°38'48.28"	23-08-17	01-08-18	14:20:00
7.2				23-08-17	01-08-18	14:20:00
7.3				23-08-17	01-08-18	14:02:00
8.1	Chicxulub	21°19'20.06"	-89°27'25.37"	23-08-17	01-08-18	15:40:00
8.2				23-08-17	01-08-18	15:27:00
8.3				23-08-17	01-08-18	15:18:00
9.1	Telchac	21°20'40.20"	-89°15'52.59"	23-08-17	01-08-18	17:07:00
9.2				23-08-17	01-08-18	16:49:00
9.3				23-08-17	01-08-18	16:18:00
10.1	Chabihau	21°21'39.85"	-89°5'42.90"	23-08-17	02-08-18	9:44:00
10.2				23-08-17	02-08-18	9:30:00
10.3				23-08-17	02-08-18	9:00:00
11.1	Dzilam	21°23'41.15"	-88°53'22.29"	22-08-17	02-08-18	11:45:00
11.2				22-08-17	02-08-18	11:33:00
11.3				22-08-17	02-08-18	11:01:00
12.1	Bocas 1	21°25'57.15"	-88°44'7.20"	22-08-17	02-08-18	13:24:00
12.2				22-08-17	02-08-18	13:09:00
12.3				22-08-17	02-08-18	12:44:00
13.1	Bocas 2	21°31'20.76"	-88°36'57.53"	22-08-17	02-08-18	14:55:00

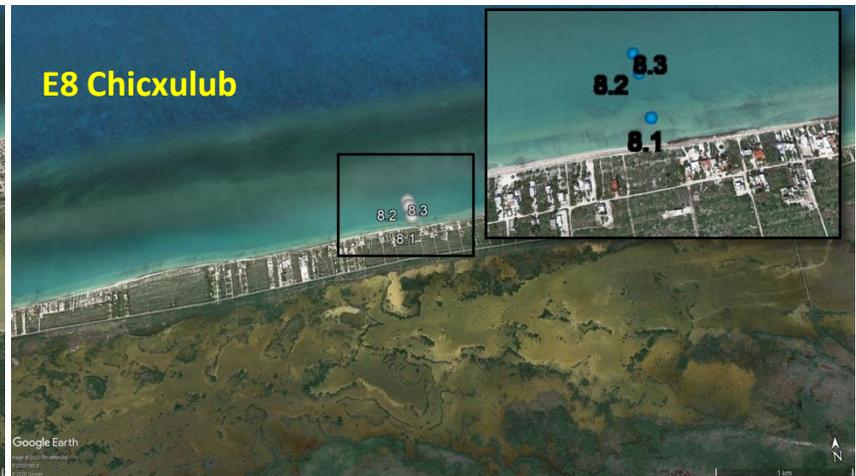


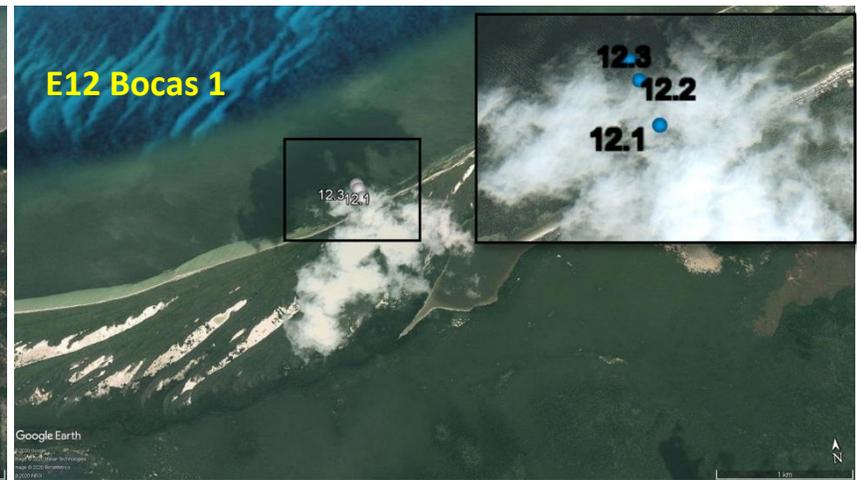
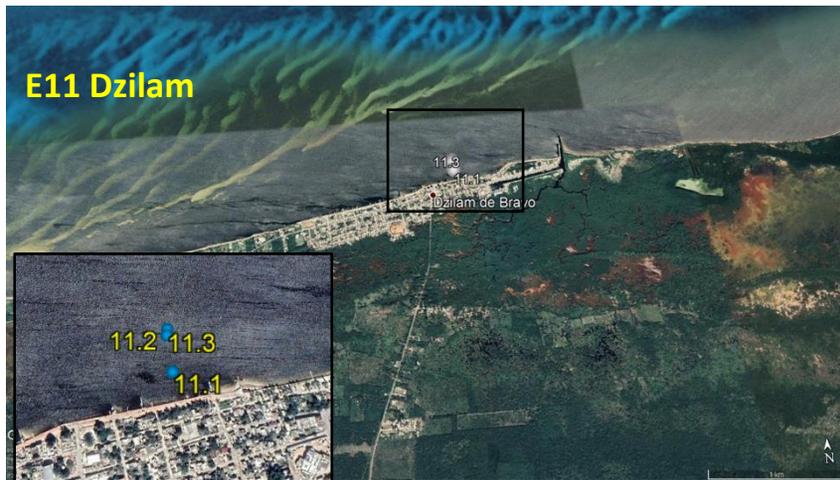
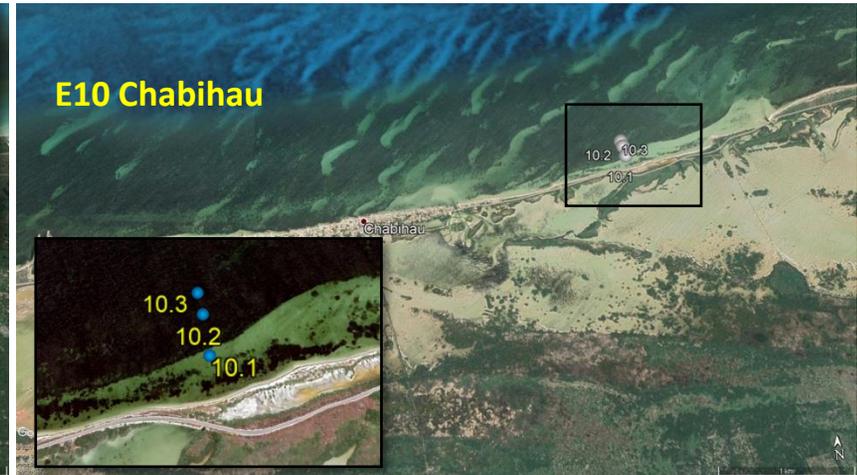
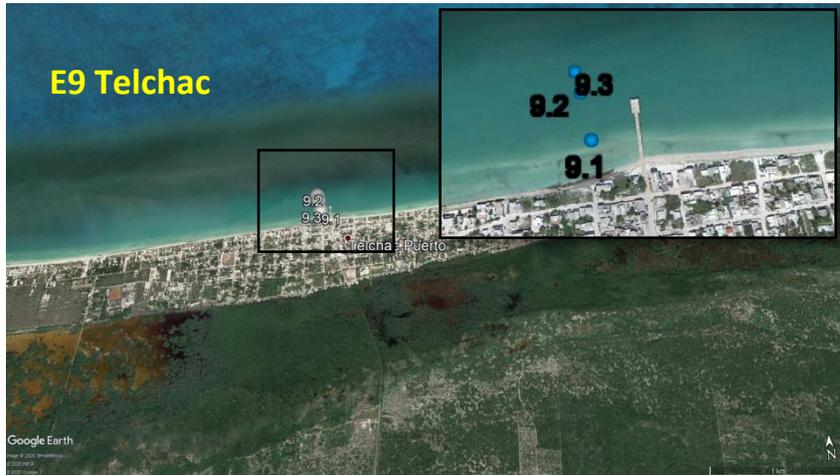
<b>13.2</b>				22-08-17	02-08-18	14:42:00
<b>13.3</b>				22-08-17	02-08-18	14:29:00
<b>14.1</b>	P. Bachul	21°32'35.90"	-88°29'56.95"	22-08-17	02-08-18	16:10:00
<b>14.2</b>				22-08-17	02-08-18	15:58:00
<b>14.3</b>				22-08-17	02-08-18	15:50:00
<b>15.1</b>	Bachul	21°33'58.59"	-88°22'39.24"	22-08-17	02-08-18	17:30:00
<b>15.2</b>				22-08-17	02-08-18	17:13:00
<b>15.3</b>				22-08-17	02-08-18	17:01:00
<b>16.1</b>	S. Felipe	21°34'32.13"	-88°14'24.07"	21-08-17	03-08-18	9:05:00
<b>16.2</b>				21-08-17	03-08-18	8:54:00
<b>16.3</b>				21-08-17	03-08-18	8:44:00
<b>17.1</b>	Lagartos	21°37'13.08"	-88°5'58.86"	21-08-17	03-08-18	10:19:00
<b>17.2</b>				21-08-17	03-08-18	10:09:00
<b>17.3</b>				21-08-17	03-08-18	9:59:00
<b>18.1</b>	Coloradas	21°36'37.55"	-87°59'43.93"	21-08-17	03-08-18	11:35:00
<b>18.2</b>				21-08-17	03-08-18	11:23:00
<b>18.3</b>				21-08-17	03-08-18	11:13:00
<b>19.1</b>	P. Cuyo	21°33'29.07"	-87°49'38.05"	21-08-17	03-08-18	12:50:00
<b>19.2</b>				21-08-17	03-08-18	12:40:00
<b>19.3</b>				21-08-17	03-08-18	12:25:00
<b>20.1</b>	Cuyo	21°31'9.58"	-87°40'41.64"	21-08-17	03-08-18	13:44:00
<b>20.2</b>				21-08-17	03-08-18	13:35:00
<b>20.3</b>				21-08-17	03-08-18	13:25:00

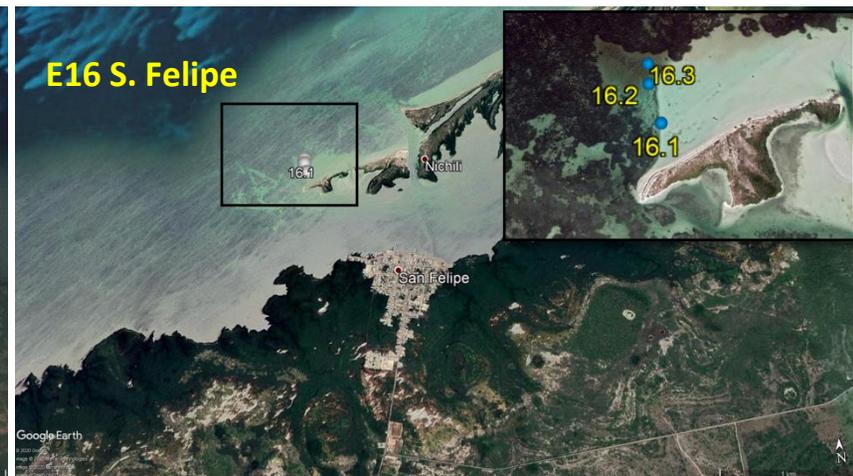
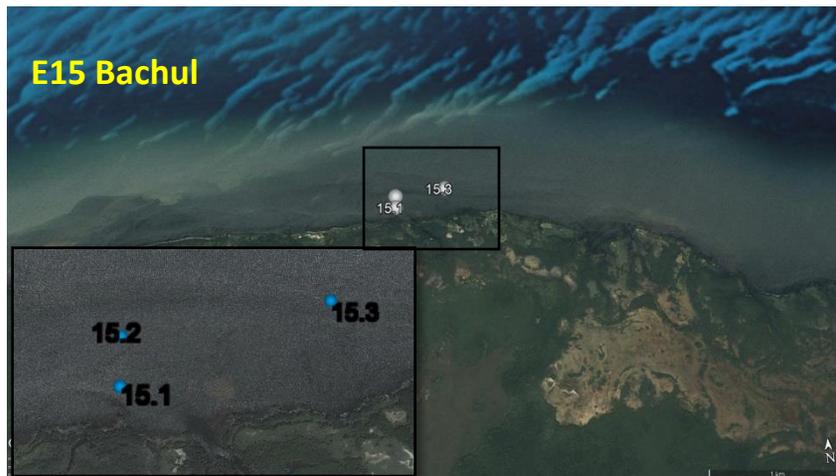
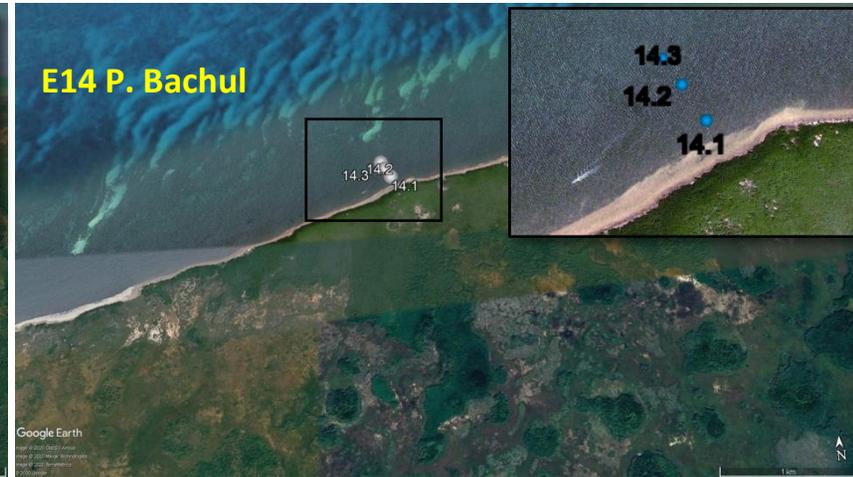
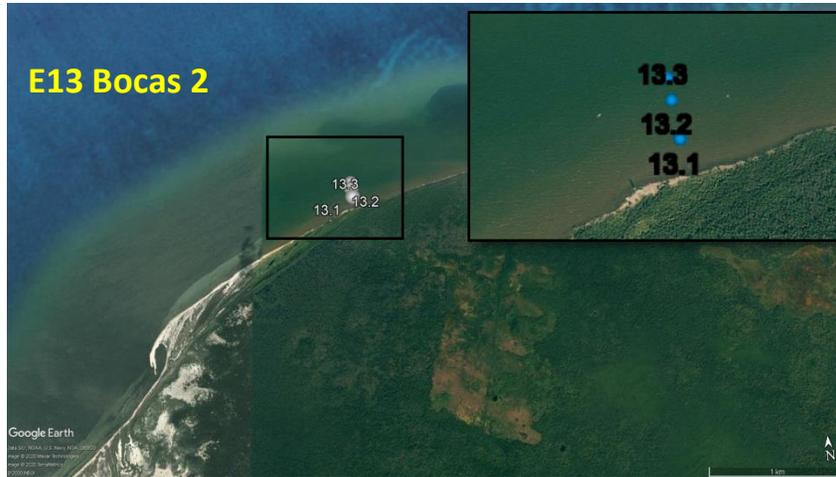
---

X.1 se refiere al transecto de 50 m, X.2 al transecto de 150 m y X.3 al transecto de 200 m.









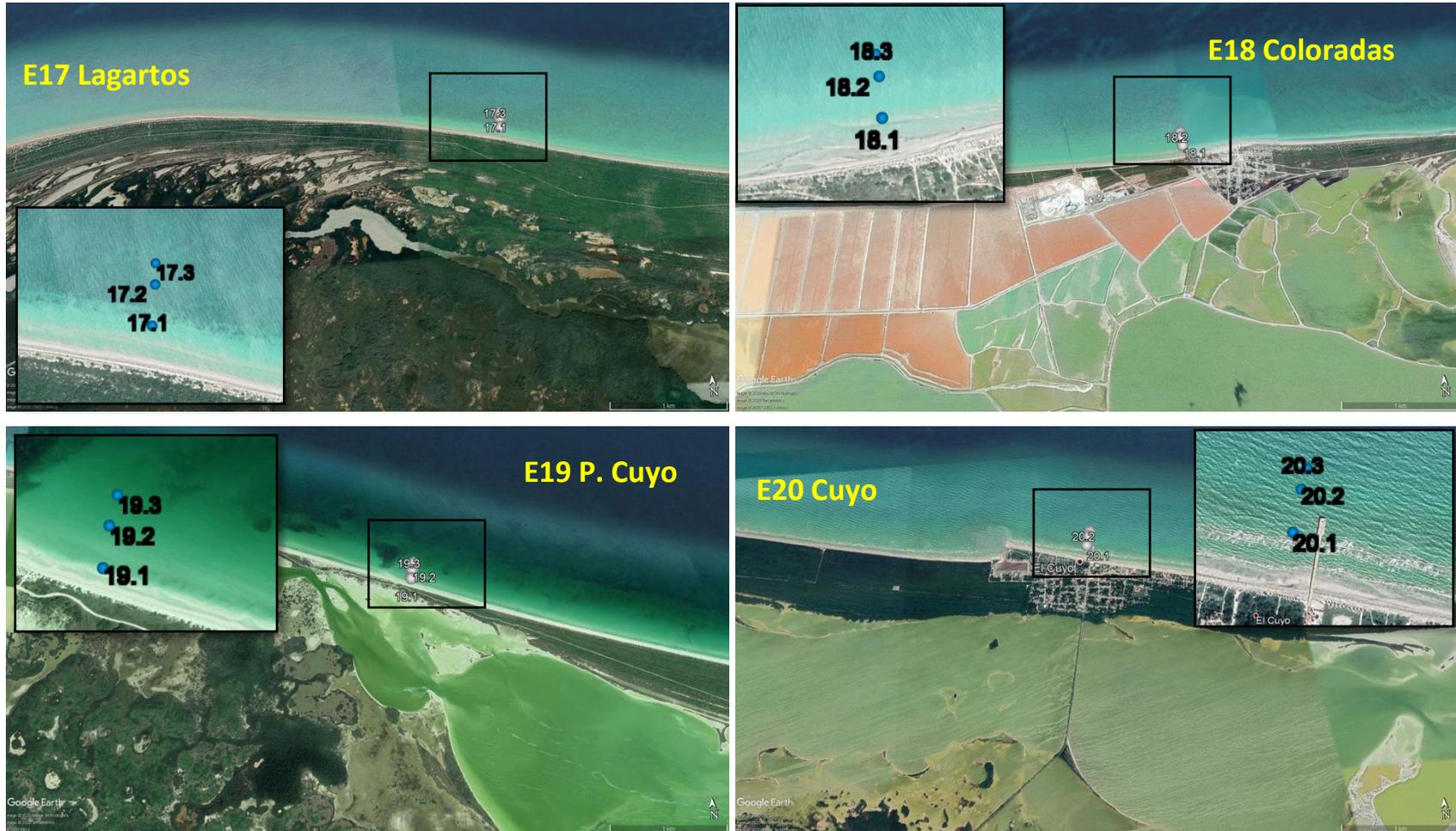


Figura 6.2. Imágenes de Google Earth de las zonas donde se encuentran las diferentes estaciones de muestreo (E1 a E20)



Los datos meteorológicos de los días de muestreo de temperatura ambiental, nubosidad y velocidad del viento se buscaron, sin embargo las bases históricas consultadas sólo presentan la información de municipios interiores, tales como Mérida y Valladolid. Dichos datos no se pueden extrapolar a los municipios costeros ya que como Orellana-Lanza, Espadas-Manrique y Nava-Marín (2010) mencionan, la costa Yucateca presenta cambios en la temperatura, amortiguados con respecto a los municipios interiores, es decir no presentan temperaturas tan extremas como ocurre en el caso de municipios ubicados en el interior del estado.

## **6.2 Descriptores oceanográficos (salinidad, oxígeno disuelto y temperatura)**

Las mediciones de los descriptores oceanográficos se realizaron *in situ*, la sonda multiparamétrica utilizada cuenta con sensores para temperatura, oxígeno disuelto, salinidad, entre otros. Una vez introducida en el agua se esperó el tiempo necesario (aproximadamente 30 a 45 s) para que las lecturas de los parámetros se estabilizaran.

## **6.3 Nutrientes y clorofila-a**

La determinación de la concentración de nutrientes y clorofila-a fue realizada por el equipo del laboratorio de Producción Primaria del CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida.

Las muestras de agua para realizar este análisis se colocaron en botellas opacas de plástico inerte Nalgene® de 1 L, previamente lavadas con ácido débil y enjuagadas con agua desionizada. Una vez recolectadas las muestras se filtraron a través de filtros Millipore de 0.45 µm. El agua filtrada se almacenó en las botellas opacas de plástico inerte Nalgene®. Durante su transporte y almacenamiento se conservaron en frío y oscuridad. La técnica utilizada para analizar nutrientes fue la descrita por Strickland y Parsons (1972):

- a) NITRATO: El nitrato del agua de mar se reduce casi cuantitativamente a nitrito cuando la muestra se coloca en una columna con cadmio-cobre, el nitrito producido se determina mediante la técnica para nitrito. Su límite de detección es de  $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{at} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- b) NITRITO: La técnica utilizada se basa en la reacción con sulfanilamida y N-1- naftil-etilendiamina para formar un color azo, cuya extinción será medida por técnica espectrofotométrica a 543 nm. Su límite de detección es de  $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{at} \cdot \text{L}^{-1}$ .



c) AMONIO: Se determinó usando la técnica de fenol-hipoclorito, el agua de mar se trata en un medio de citrato alcalino con hipoclorito de sodio y fenol el cual se encuentra en presencia de nitroferrocianuro de sodio (actúa como catalizador), el indofenol formado presenta un color azul del cual se mide su absorbancia por técnica espectrofotométrica a 640 nm. Su límite de detección es de  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{at L}^{-1}$ .

d) FÓSFORO REACTIVO SOLUBLE: El método se basa en la formación de un complejo de fosfomolibdato y su posterior reducción a compuestos azules altamente coloreados. La muestra de agua de mar se dejará reaccionar con un reactivo que contiene ácido molíbdico, ácido ascórbico y antimonio trivalente, el complejo formado se reduce para dar una coloración azul, de la cual se realiza la lectura en el espectrofotómetro a 885 nm. Su límite de detección es de  $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{at L}^{-1}$ .

e) SÍLICE REACTIVO SOLUBLE: La técnica utilizada se basa en la reducción de silicio con metol y ácido oxálico y su posterior lectura se realiza por técnica espectrofotométrica a 810 nm. Su límite de detección es de  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{at L}^{-1}$ .

f) CLOROFILA-A. Se utilizó el método de extracción con acetona al 90% para su posterior medición por medio de espectrofotómetro y utilizando la ecuación de Jeffrey y Humphrey (1975).

### ÍNDICE TRIX.

Se usó este índice para evaluar la calidad del agua de la ZCEY ya que los lugares de muestreo pueden estar enriquecidos con nutrientes de origen natural o antrópicos.

La fórmula de índice TRIX es (Vollenweider *et al.*, 1998):

$$\text{TRIX} = \log_{10}[\text{FRS} \cdot \text{NID} \cdot \text{Cl-a} \cdot (100 - \% \text{OD}) + a] / b$$

Donde:

**Cl-a:** Concentración de clorofila-a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

**|%OD|** :valor absoluto de la desviación del % de saturación de oxígeno disuelto  
( $[100 - \% \text{OD}]$ )

**NID:** nitrógeno inorgánico disuelto [ $\text{NNO}_3 + \text{N-NO}_2 + \text{N-NH}_4$ ], en ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

**FRS:** fosforo reactivo soluble ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

a: **1.5**, coeficiente propuesto por Giovanardi y Vollenweider (2004)

b: **1.2**, coeficiente propuesto por Giovanardi y Vollenweider (2004)



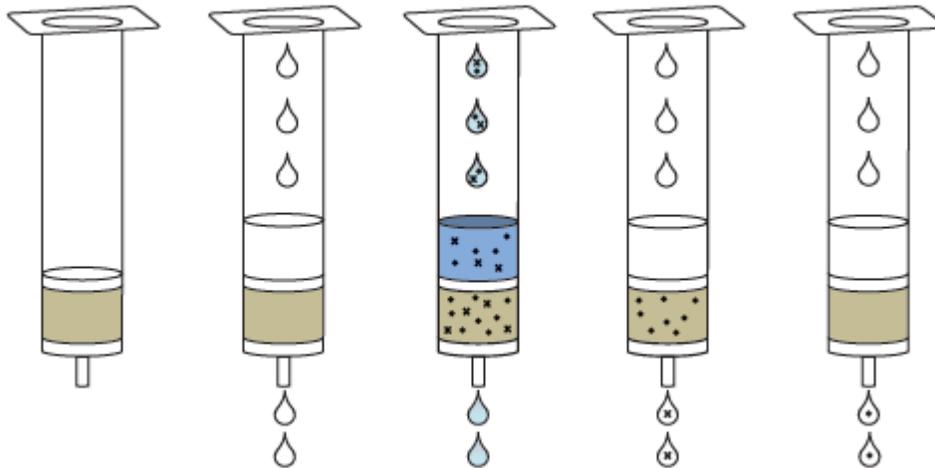
Este índice toma en cuenta dos variables para medir la producción primaria (clorofila-a y OD) y dos para conocer la condición nutricional del sistema (nitrógeno inorgánico disuelto y fósforo inorgánico) (Giovanardi y Vollenweider, 2004). Con el valor de TRIX se obtuvo el grado de eutrofización de cada estación de muestreo.

#### **6.4 Cafeína CAS No. 58-08-2**

La colecta de las muestras de agua para realizar este análisis se realizó en botellas ámbar de vidrio de 1 L. Desde su recolección, estas muestras se mantuvieron protegidas de la luz y en frío para su adecuada conservación. El material de vidrio utilizado para la determinación de cafeína debe estar libre de cualquier partícula que pueda causar interferencia cruzada por lo que se realizaron tres enjuagues; el primero con agua corriente, el segundo con agua destilada y el tercero con acetona, posteriormente se dejó secar en la estufa a 100°C por 24h.

Debido a que las concentraciones esperadas de cafeína son muy bajas se empleó una técnica de pre concentración llamada Extracción en Fase Sólida (EFS). Esta técnica se observa de forma general en las Figura 6.3 y Figura 6.4 y se describe a continuación:

- i. El día previo a la extracción, la muestra se dejó atemperar y se le agregaron 0.5 g de EDTA, compuesto que sirve para eliminar interferencias.
- ii. Extracción en fase sólida (Figura 6.3):
  - a) Acondicionamiento: Se instaló el equipo y los cartuchos de extracción en el sistema Manifold. Los cartuchos se acondicionaron con disolventes de polaridad creciente, agregando secuencialmente 10 mL de acetato de etilo, 10 mL de metanol y finalmente 10 mL de agua destilada, mediante goteo al vacío.
  - b) Muestra: Una vez acondicionados los cartuchos de extracción, se pasó 1 L de muestra a través de cada uno con un flujo de 5 mL min<sup>-1</sup>, empleando vacío y mangueras de teflón para conectar las botellas con las muestras de agua y los cartuchos. Una vez pasadas las muestras a través de los cartuchos, éstos se dejaron secar con ayuda del vacío durante 2 horas; posteriormente se envolvieron y se refrigeraron a 4°C hasta realizar la elución de la cafeína.



Cuerpo de una jeringa, dentro del cual el adsorbente se encuentra entre dos filtros.

Acondicionamiento: Se prepara el disolvente para retener la cafeína, dejándolo en condiciones adecuadas para promover las interacciones responsables de la retención de los analitos. Se utilizó acetato de etilo, metanol y agua destilada.

Extracción: Consiste en percolar la muestra por la fase sólida bajo vacío. Los analitos de interés (·) e impurezas (x) quedan retenidos.

Lavado: se realiza lavado del material con agua destilada para retirar las impurezas (x) y mantener los analitos (·).

Elución: es la etapa en la cual se recuperan los analitos retenidos en la fase sólida. Se agrega acetato de etilo, resultando en una muestra pre-concentrada

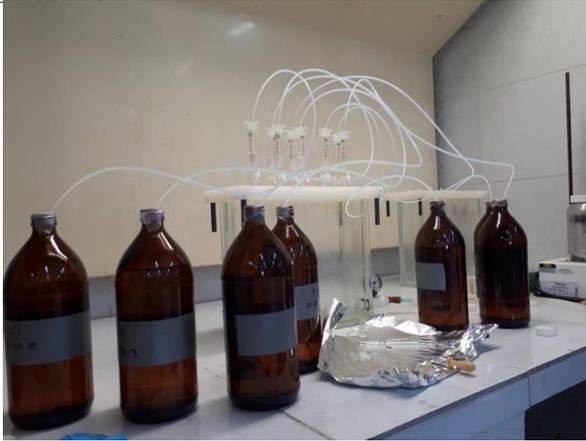
*Figura 6.3. Principales etapas de la EFS. (Modificada de Canela, 2014)*

Para la extracción se utilizaron Cartuchos Strata-X (33  $\mu\text{m}$  Polymeric Reverse Phase) de 500 mg/6 mL de la marca Phenomenex (Num. Cat. 8B-S100-HCH). Este cartucho cuenta con un relleno a base de polímeros, su fase sólida es una superficie modificada de estireno divinilbenceno y se utiliza para analitos con carga neutra y aromáticos. El sorbente de este cartucho de fase inversa otorga una fuerte retención de compuestos neutros, básicos y ácidos



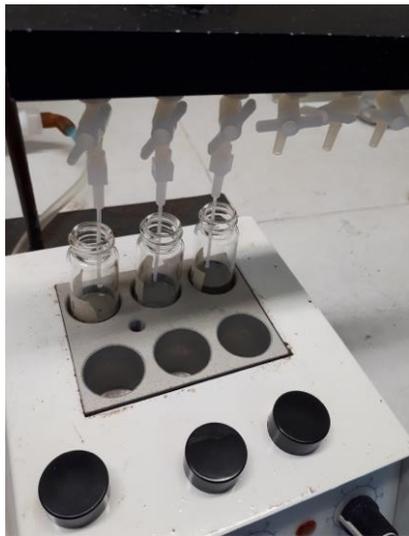
los cuales se encuentren en condiciones agresivas de lavado orgánico. Sus mecanismos de retención son tres: enlace pi-pi, enlace de hidrógeno (interacciones dipolo-dipolo) e interacciones hidrofóbicas (Phenomenex, 2019).

- iii) Elución: Se emplearon viales de 22 mL, a los cuales se les agregó 1.5 g de sulfato de sodio anhidro a cada uno. Los viales se colocaron dentro del colector y los cartuchos se eluyeron con 15 mL de acetato de etilo, el líquido eluido se recibió en los viales de 22 mL. Se etiquetaron y se guardaron a 4°C y en oscuridad.
- iv) Evaporación: Se evaporó la muestra mediante un flujo ligero de nitrógeno asociado al calentamiento realizado con el equipo Thermoscientific a nivel bajo de temperatura. Se evaporó para reconstituir en viales de 7 mL y posteriormente en viales de 2 mL. El lavado de puntas, entre muestras, se realizó mediante el burbujeo en una mezcla de disolventes orgánicos (cloruro de metileno con metanol). Se etiquetaron los viales de 2 mL y se guardaron en refrigeración a 4°C y protegidos de la luz.
- v) CG-EM: La cuantificación de la cafeína en cada muestra se realizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Las muestras contenidas en los viales de 2 mL se reconstituyeron con 50 µL de acetato de etilo, posteriormente se colocaron en un vórtex para su agitación y se colocaron en el autoinyector para su análisis. El equipo utilizado fue un Cromatógrafo de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas marca Agilent Technologies (7890B y 5977B respectivamente) con un automuestreador Agilent Technologies 7693. El equipo tomó 2 µL de la muestra para su análisis. Se obtuvieron los cromatogramas y espectros de masas de cada muestra.



C

D



*Figura 6.4.* Esquema de la técnica para extracción y determinación de cafeína. A. EFS realizada en el laboratorio, B. Elución de la muestra, C. Evaporación de la muestra y D. Análisis por CG-EM

Las condiciones de análisis en el CG-EM fueron:

HORNO:



Temperatura inicial: 60 °C 1 minuto

Rampa: 10 °C por minuto

Temperatura final: 300 °C 15 minutos

Inyector: 280 °C, inyección en modo Split-less (0.5 min) Split-less

Línea transferencia: 280 °C

Gas transportador: Helio UAP, con flujo constante 0.8 cm segundo<sup>-1</sup>

Modo: SCAN (detección en modo barrido total del espectro 50-550 m/z) y SIM (monitoreo selectivo de iones)

Para la detección y cuantificación de la cafeína el tiempo de retención se estableció en 16.96 minutos, el ión de integración fue el ión 194 y el ión calificador el 109.

Se utilizó un estándar de cafeína anhidra (marca Fluka con número de catálogo 27602) para preparar la solución madre, las soluciones de trabajo y las soluciones para la curva de calibración. Se realizó un control de calidad analítico, para asociar la respuesta del equipo con la concentración de cafeína en las muestras, se construyó una curva de calibración (Figura 6.5), la cual abarcó de 0 ng L<sup>-1</sup> (blanco) hasta 1,000 ng L<sup>-1</sup>. Despejando “x” de la ecuación de la recta se obtuvieron las concentraciones de cafeína presentes en cada muestra. El límite de detección del método o límite de cuantificación (LC), es la concentración a partir de la cual el método es preciso, valores menores a esta concentración tendrán una gran incertidumbre. El límite de detección del método se obtuvo dividiendo el error estándar entre la pendiente y multiplicándolo por 3, el resultado fue de 8.3 ng L<sup>-1</sup>. El límite de detección (LD) del equipo es de 1 ng L<sup>-1</sup> ya que es la menor concentración que supera tres veces el ruido originado por el equipo.

Es importante mencionar que en estaciones donde el valor sea mayor al límite de detección pero menor al de cuantificación, esto significa que si hubo presencia de cafeína pero no se tiene la certeza de que concentración, por lo que se deberá usar sólo como dato informativo.

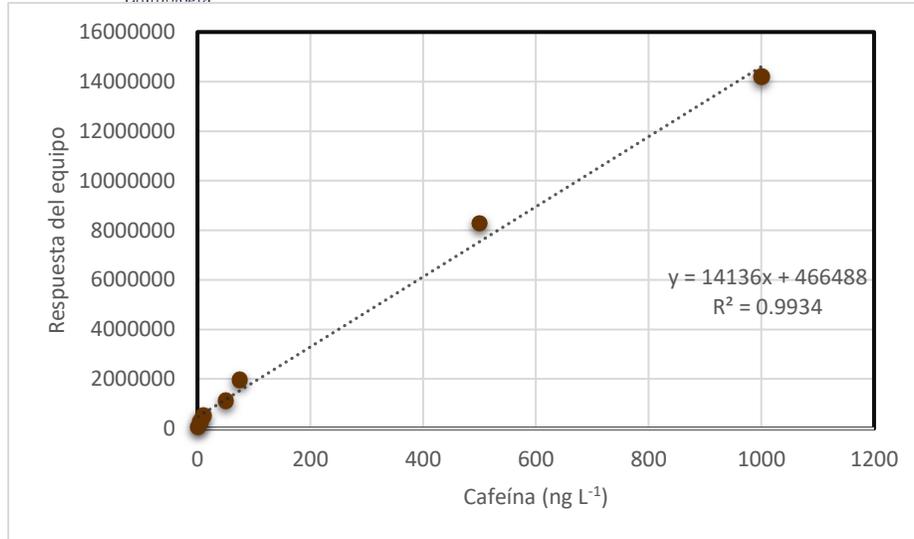


Figura 6.5. Curva de calibración de cafeína

## 6.5 Análisis de datos

Para determinar si los descriptores oceanográficos presentaban una distribución normal se realizó la Prueba de Shapiro-Wilks (Anexo 2). Se agruparon los datos por estaciones y se estableció la hipótesis nula, la cual es que la variable presenta una distribución normal, el nivel de significancia se estableció en 0.05, por lo que si el p-valor es  $< 0.05$  se rechaza la hipótesis nula, lo que indica que la distribución no tiende a la normalidad.

Posteriormente se realizó el test de Kruskal-Wallis para cada parámetro (Anexo 2). Este test es un método no paramétrico que prueba si un grupo de datos proviene de una misma población. La hipótesis nula asume que los datos provienen de una misma distribución por lo que si el p-valor  $< 0.05$  significa que algunas medianas son significativamente diferentes entre sí.

Se construyeron gráficas de caja y bigotes de los datos obtenidos en ambos años. En este tipo de gráfico es posible observar la mediana, los percentiles 25 y 75 (extremo inferior y superior de cada caja) y los percentiles 5 y 95 (ubicados en los extremos de cada “bigote”).

La prueba de Shapiro-Wilks, test de Kruskal-Wallis y diagrama de caja y bigotes se realizaron utilizando el programa R Studio.



Se realizó un análisis multivariado no paramétrico llamado MDS (Escalado Multidimensional, por sus siglas en inglés), introducido por Shepard (1962) y Kruskal (1964), el cual tiene como propósito visualizar la similitud/disimilitud o distancias entre muestras al trazar puntos en diagramas bidimensionales o de más dimensiones. Los datos que se usaron de entrada fueron las correlaciones de Pearson ubicadas en una matriz. Se utilizó el nMDS (Escalado Multidimensional no métrico). En este análisis lo importante es el valor en relación con las distancias entre otros pares de objetos, a diferencia del mMDS (Escalamiento Multidimensional métrico) en el cual se conservan las distancias métricas originales (STHDA, 2020). El nMDS se realizó con las medianas de cada estación, transformadas ( $\log x+1$ ) para los datos de cada año, la matriz se construyó con las medidas de correlación de Pearson y se utilizó el programa *PRIMER 7*. La bondad de los resultados en el nMDS se mide a través del valor del “stress”, el cual mide que el ajuste entre las posiciones originales y en las posiciones en las dimensiones sea el más preciso posible. Un valor de “stress”  $< 0.05$  se considera que la representación es excelente,  $< 0.10$  se considera buena,  $< 0.2$  significa que es una buena representación pero que se puede utilizar ya sea aumentando dimensionalidad o disminuyendo puntos y  $> 0.3$  se considera una mala configuración y no se deberá utilizar (Clarke y Gorley, 2006).

También se realizó el análisis ANOSIM y SIMPER entre años y para cada año. La prueba de ANOSIM proporciona la significancia estadística entre los grupos formados, ya que es un análisis de permutaciones no paramétrico, que utiliza una matriz de similitudes para observar las diferencias entre los grupos de muestras que fueron definidos a priori. Se calcula el estadístico R que indica el índice de similaridad entre cada estación de muestreo. Su intervalo se encuentra entre 0 y 1.0. El  $R > 0$  indica que los grupos difieren en su composición,  $R = 0$  indica que no hay separación en la estructura entre los grupos (Clarke y Gorley, 2006). También se realizó el análisis SIMPER (*Similarity breakdown*) o análisis de porcentaje de disimilitud, el cual identifica las variables y su contribución a las disimilaridades dentro o entre las unidades de muestreo. Se utilizaron distancias euclidianas.



Para los tres análisis anteriores se utilizaron datos transformados  $\log(x+1)$  para evitar el sesgo por cada tipo de variable. La prueba de ANOSIM y SIMPER se realizó entre años y para los datos de cada año, el nMDS se realizó uno diferente para cada año.

Posteriormente se obtuvo el índice TRIX el cual, como se mencionó anteriormente, proporciona información sobre el estado trófico del agua costera. Las concentraciones de cafeína se agruparon en tres grupos. Esta clasificación se tomó del trabajo de Martínez-Casales (2020), en el cual obtuvo un comparativo bibliográfico para catalogar en baja, media y alta, la presencia de aguas residuales antropogénicas usando la concentración de cafeína como indicador. Los grupos son: verde representa concentraciones  $<82 \text{ ng L}^{-1}$ , amarillo representa concentraciones entre  $82.1$  y  $367 \text{ ng L}^{-1}$  y el rojo concentraciones  $> 367 \text{ ng L}^{-1}$



## Capítulo 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el análisis exploratorio realizado a los valores de los descriptores oceanográficos y los nutrientes, en la mayoría de las estaciones se presentaron desviaciones estándar menores a 0.5 entre las estaciones de los transectos (Anexo 1); por lo que en los análisis posteriores se trató a las estaciones de cada transecto como réplicas. Esta situación de similitud entre transectos de la costa de Yucatán ya ha sido reportada por Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a) permitiendo robustez en los análisis estadísticos al contar con verdaderas replicas por sitio. Es importante mencionar que para las concentraciones de cafeína del año 2017 se contó únicamente con muestras para las estaciones ubicadas a 50m y para el año 2018 se tuvieron muestras de las estaciones a los 50 y 200 m.

En total se obtuvieron veinte unidades de muestreo, a las cuales se les realizó la prueba de Shapiro-Wilks (Anexo 2). Esta prueba arrojó que dichos parámetros no se ajustan a una distribución normal, por lo que en posteriores análisis, como medida de tendencia central de los datos se utilizará el valor de la mediana en vez de la media (Anexo 1). Además se calculó, para cada año el primer y el tercer cuartil (para establecer la dispersión, es decir el rango intercuartílico) así como sus valores mínimos y máximos (Tabla 7.1). En la prueba de Kruskal-Wallis (Anexo 2) todos los parámetro, excepto FRS para 2018, obtuvieron un p-valor  $< 0.05$  por lo que se rechazó la hipótesis nula, esto significa que por lo menos un par de muestras provienen de una población diferente, estos análisis se realizaron en el programa de *Statistica*.

En el programa *Primer 7*, con las medianas transformadas de los datos de 2017 y 2018, se realizó la prueba ANOSIM para saber si existía una diferencia significativa entre ambos años. El análisis arrojó una R de 0.077 (con un p-valor de 0.038) lo que significa que sí existe una diferencia, aunque sutil, entre ambos años. El análisis SIMPER identificó que las variables que contribuyeron a la disimilaridad entre ambos años fueron: SiRS (39.6%), Nit (27.1%), clorofila-a (16.2%), amonio (12.3 %), OD (2.6%), FRS (1.7%), temperatura (0.3%) y salinidad (0.1%).



Tabla 7.1. Estadística descriptiva de los parámetros medidos en la Zona costera del Estado de Yucatán en 2017 y 2018

Parámetro		2017	2018	Parámetro	2017	2018	
<b>Salinidad</b>	Min.	33.30	32.26	<b>FRS (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	Min.	0.02	0.00
	1erQu.	36.10	34.7		1erQu.	0.20	0.02
	Mediana	36.50	34.98		Mediana	0.26	0.03
	3erQu.	36.70	35.13		3erQu.	0.35	0.06
	Max.	37.70	36.79		Max.	1.93	2.05
<b>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	Min.	27.90	23.7	<b>SiRS (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	Min.	0.16	0.07
	1erQu.	28.90	27.07		1erQu.	2.37	2.72
	Mediana	29.80	29.00		Mediana	6.427	5.26
	3erQu.	30.23	29.8		3erQu.	10.16	8.05
	Max.	32.00	30.50		Max.	31.54	36.06
<b>OD (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	Min.	3.28	2.78	<b>Clorofila-a <math>\text{mg m}^{-3}</math></b>	Min.	0.52	0.27
	1erQu.	3.74	4.68		1erQu.	1.07	0.82
	Mediana	3.91	5.07		Mediana	1.55	1.20
	3erQu.	4.21	5.40		3erQu.	2.12	3.58
	Max.	5.61	7.98		Max.	5.85	8.86
<b>Nitrato +Nitrito (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	Min.	0.66	0.16	<b>Cafeína <math>\text{ng L}^{-1}</math></b>	Min.	0.10	0.10
	1erQu.	1.45	0.59		1erQu.	21.86	0.10
	Mediana	2.15	0.68		Mediana	34.25	5.45
	3erQu.	3.15	1.65		3erQu.	101.40	16.12
	Max.	6.48	43.01		Max.	300.02	214.32
<b>Amonio (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	Min.	0.13	0.03				
	1erQu.	0.78	0.16				
	Mediana	1.02	0.50				
	3erQu.	1.52	1.04				
	Max.	5.68	2.21				

Min: mínimo, Max: máximo, 1erQu: primer cuartil, 3erQu: tercer cuartil

Como se mencionó anteriormente, la Escala Práctica de Salinidad se basa en la medición de la razón de conductividades en las muestras de agua de mar por lo que la salinidad es adimensional, es decir, se reporta sin unidades (Millero, 1993; 2010).

Por otro lado, cada parámetro se representó mediante gráficos de cajas y bigotes para observar las diferencias espaciales y temporales entre los sitios. La mediana se encuentra representada con una línea dentro de la caja, mientras que los percentiles 25 y 75 se encuentran en el extremo inferior y superior de cada caja. Las puntas de los “bigotes” representan el percentil 5 y 95.



## TEMPERATURA

En la Figura 7.1 se observa que en el año 2018 en la estación Cuyo existió un descenso de 7°C respecto a la temperatura del año 2017, mientras que Chuburná presentó una temperatura de 5 °C menos que la registrada en 2017. Al examinar la Tabla 7.1 y la Figura 7.1 se observa que el año 2018 presentó valores menores de temperatura con respecto al 2017, ya que los valores se presentaron de 23.7 a 30.5°C con una mediana de 29 °C para el 2018, mientras que el 2017 presentó valores de 27.9 a 32°C con una mediana de 29.8 °C. Este valor máximo de 32 °C se presentó en la estación S. Felipe, la cual se encuentra en uno de los extremos de la laguna de Ría Lagartos; dicha laguna presenta características de hipersalinidad así como temperaturas elevadas (Comunicación personal, Mariño-Tapia, Julio 2019; Herrera-Silveira y Morales-Ojeda, 2009b).

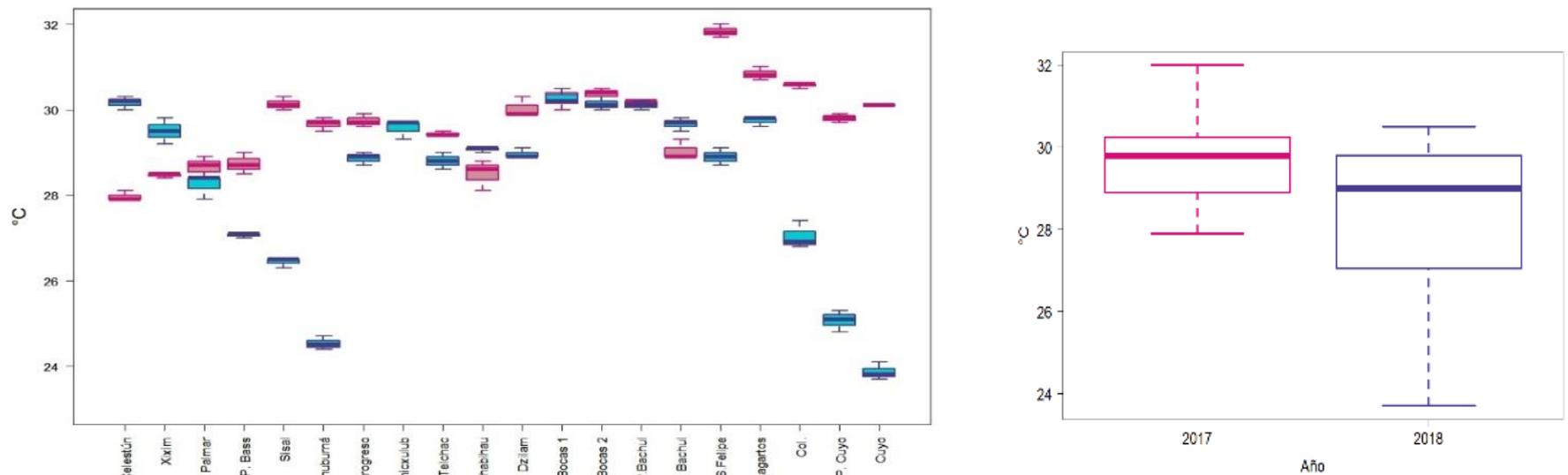


Figura 7.1. Diagrama de cajas de la temperatura registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul)



Especialmente el agua de mayor temperatura en el año 2017 se encontró en la zona oriente de la ZCEY lo cual concuerda con estudios previos (Enríquez *et al.*, 2013) que relacionan los parches de mayor temperatura con las lagunas costeras (Celestún, Dzilam y Ría Lagartos), de las cuales dos de ellas se encuentran al este del estado.

Respecto a la variación térmica asociada a los diferentes horarios en que se tomaron las muestras, en 2018 se observó lo contrario a lo esperado. El 31 de Julio se realizó el muestreo desde la estación Celestún hasta P. Bass, empezando a las 8 h y terminando a las 14 h, respectivamente. Mientras que el 03 de Agosto se realizó el muestreo desde San Felipe hasta la estación Cuyo (9 h y 13 h, respectivamente) (Tabla 6.1). En ambos casos las estaciones que se muestrearon por la mañana presentaron temperaturas mayores a las estaciones en las que se tomó muestra por la tarde (Figura 7.1). Esto podría indicar que la variación de temperatura observada es responsabilidad de la surgencia que se presentó (San Felipe a Cuyo) y de aportes de agua subterránea (Celestún a P. Bass) más que a la variación térmica diurna.

### SALINIDAD

La salinidad presentó valores menores en el año 2018, con un intervalo de 32.2 a 36.8, con mediana de 35, mientras que para el año 2017 se registró una salinidad de 33.3 a 37.7, con una mediana de 36.5 (Figura 7.2 y Tabla 7.1). Valores parecidos para esta zona han sido reportados por Herrera Silveira y Morales Ojeda (2009a) (Tabla 3.2. Tabla 3.2).

En 2017 a la salida de la Laguna de Ría Lagartos (estación San Felipe) se observaron salinidades cercanas o superiores a 37 (36.7, 37.1 y 37.6 en estación Lagartos, S. Felipe y Bachul, respectivamente), la presencia de parches hipersalinos en esta zona ya han sido reportados por Enríquez *et al.* (2013) quienes lo atribuyen a descargas de la Laguna de Ría Lagartos, la cual es una laguna hipersalina.

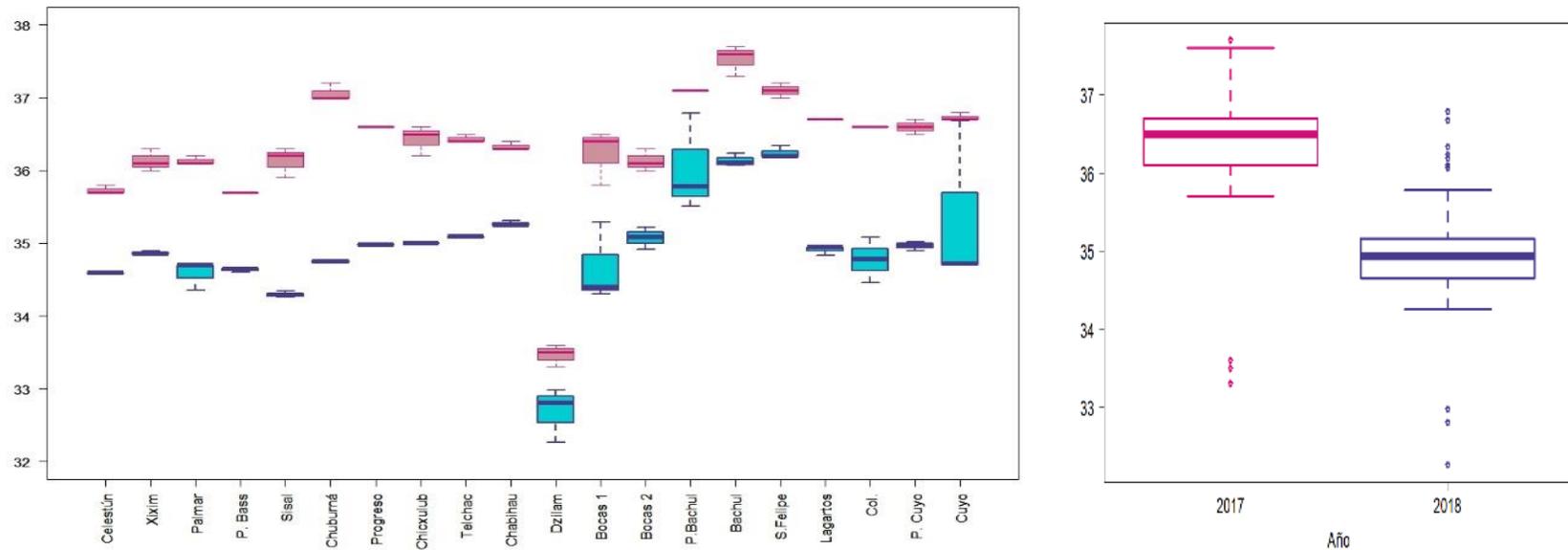


Figura 7.2. Diagrama de cajas de la salinidad registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul)

Las salinidades más bajas para ambos años se ubicaron en la estación de Dzilam de Bravo, lo cual concuerda con lo informado por Enríquez *et al.* (2013) y Kantún-Manzano *et al.* (2018a) que señalan que esta región es una región de transición en la cual el agua salobre se descarga en agua marina hipersalina. Esta región se encuentra en la intersección oriental entre el cráter de Chicxulub y el mar (Figura 2.1), en donde se presentan descargas de agua subterránea (Herrera-Silveira *et al.*, 2004), por lo que la salinidad se ve afectada por la



presencia de agua subterránea. El lado occidental de la intersección del cráter de Chicxulub con el mar se encuentra por la zona de El Palmar, pero ya se ha reportado que la variación de la salinidad en esta zona no es tan drástica como la observada cerca de Dzilam (Enríquez *et al.*, 2013).

### OXÍGENO DISUELTO

La concentración de OD presentó valores menores en el año 2017 ((Figura 7.3 y Tabla 7.1) con una mediana de 3.91 mg L<sup>-1</sup>, un mínimo de 3.28 mg L<sup>-1</sup> y un máximo de 5.61 mg L<sup>-1</sup>. El 2018 tuvo mayor variabilidad ya que los valores mínimo y máximo que presentó fueron de 2.78 y 7.98 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, y una mediana de 5.07 mg L<sup>-1</sup>.

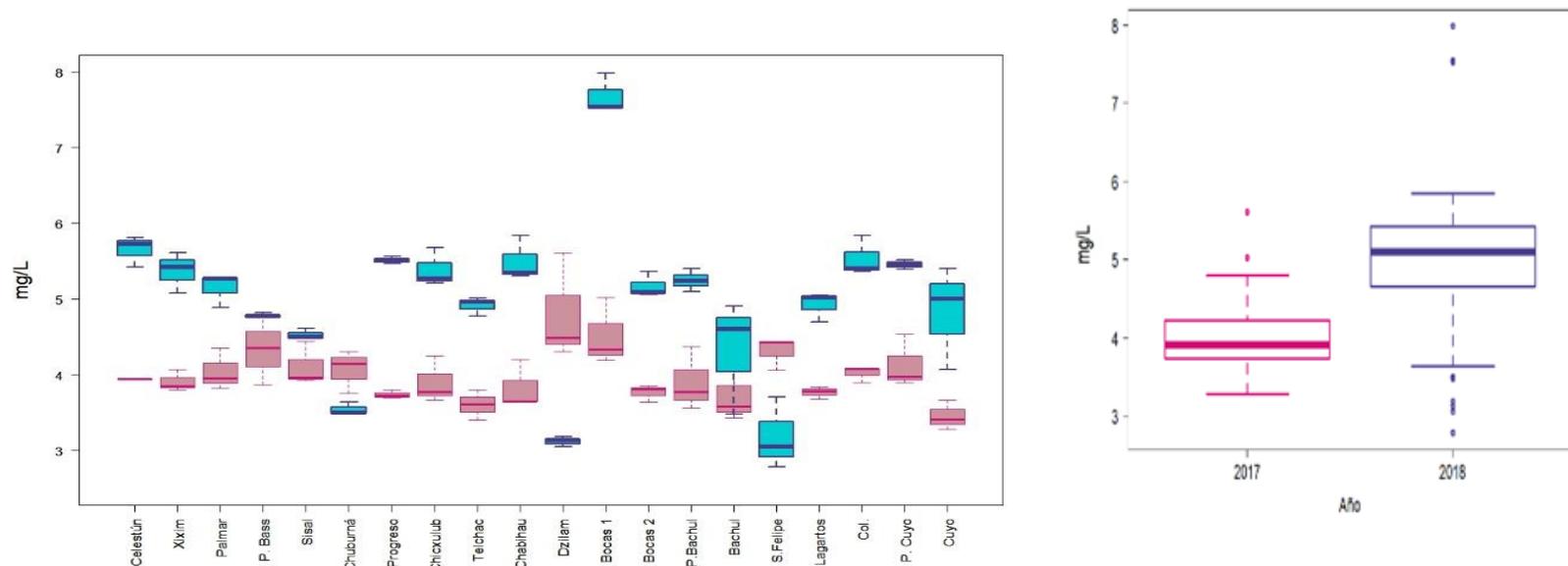


Figura 7.3. Diagrama de cajas del oxígeno disuelto registrado en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul)



El OD exhibió concentraciones menores el año en que se presentó mayor número de mm de lluvia (2017) probablemente debido a que existió un mayor aporte al acuífero de materia orgánica, la cual sufrió degradación aeróbica y con esto disminuyó la concentración de OD en el agua proveniente del continente. (Árcega-Cabrera *et al.*, en prensa).

Se calculó el % de saturación que presentó cada estación (Tabla 7.2). En esta tabla se observa que en 2017 la mayoría de las estaciones presentaron un % saturación <75%, lo que indica que la calidad de esa agua es dudosa (Tabla 1.1). Mientras que para el 2018 la calidad del agua respecto al % de saturación mejoró para la mayoría de las estaciones (buena calidad), con excepción de P. Bass, Sisal, Chuburná, Dzilam, Bachul, S Felipe y Cuyo, las cuales siguieron presentando % saturación <75. Mientras tanto, Bocas 1, en 2018 presentó un porcentaje que indica sobresaturación de oxígeno (123%).

Tabla 7.2 % saturación de oxígeno

Estación	2017 (%)	2018 (%)	Estación	2017(%)	2018 (%)
<b>Celestún</b>	61	91	<b>Dzilam</b>	76	49
<b>Xixim</b>	62	85	<b>Bocas 1</b>	73	<b>123</b>
<b>Palmar</b>	64	80	<b>Bocas 2</b>	61	83
<b>P. Bass</b>	68	73	<b>P. Bachul</b>	63	85
<b>Sisal</b>	66	68	<b>Bachul</b>	60	70
<b>Chuburná</b>	66	52	<b>San Felipe</b>	72	50
<b>Progreso</b>	60	87	<b>Lagartos</b>	62	78
<b>Chicxulub</b>	63	86	<b>Coloradas</b>	66	84
<b>Telchac</b>	58	77	<b>P. Cuyo</b>	67	81
<b>Chabihau</b>	60	87	<b>Cuyo</b>	56	70



### NITRATO+NITRITO

En la Tabla 7.1 y Figura 7.4 se observa que la concentración de Nit. (Nitrato + Nitrito) alcanzó mínimos de 0.66 y 0.16  $\mu\text{M}$  y máximos de 6.47 y 43.0  $\mu\text{M}$ , para 2017 y 2018 respectivamente. Si se excluyera este dato extremo (2018) la concentración más alta se encontró en Sisal (7.72  $\mu\text{M}$ ). La concentración de Nit. se mantuvo  $<4\mu\text{M}$ , en la mayoría de las estaciones en ambos años, a excepción de dos estaciones: 1) en Sisal en ambos años se detectaron concentraciones  $> 5 \mu\text{M}$  lo cual puede deberse a la granja camaronera ubicada al este de la población (Granja La Marca) y 2) en P. Bachul en el año 2018 se presentó una descarga puntual de agua subterránea con altas concentraciones de Nit. El transporte de contaminantes desde el interior de la Península hacia las áreas costeras ya ha sido reportado por *Árcega-Cabrera et al. (2014)* y *Derrien et al. (2015)*. En el análisis SIMPER el Nit. contribuyó al 27.1% de la disimilaridad entre años.

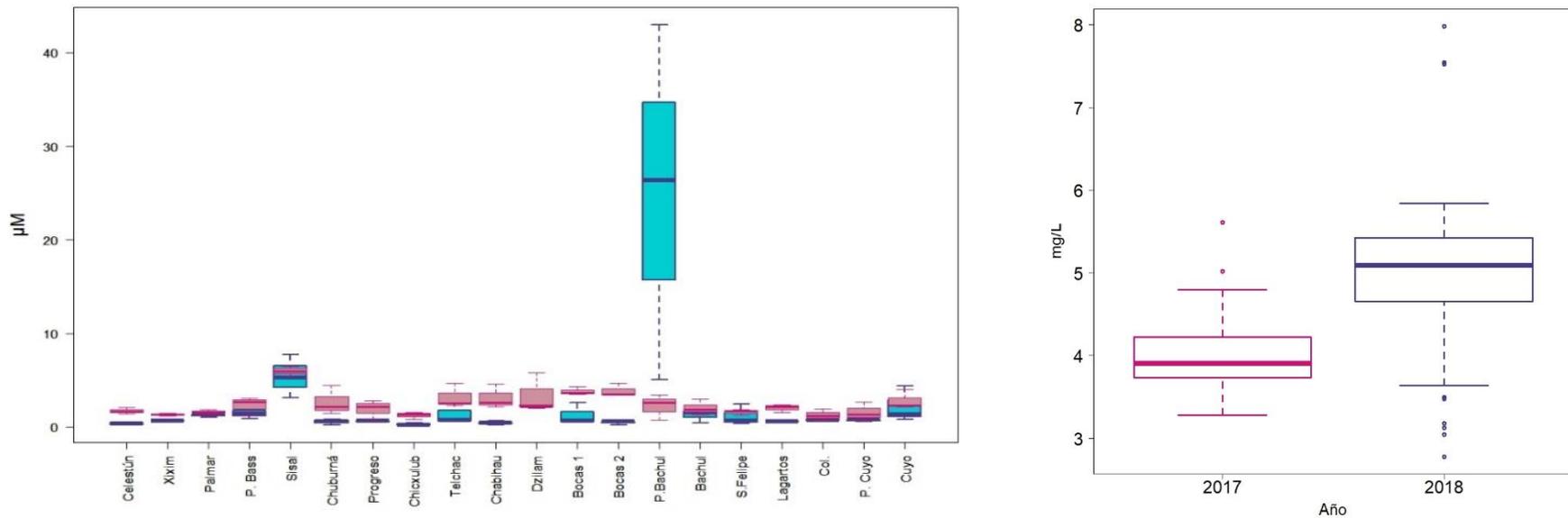


Figura 7.4. Diagrama de cajas con la concentración de Nitrato + Nitrito registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul)



Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a) reportaron valores de nitrato menores a  $12 \mu\text{M}$  para la costa de Yucatán (Tabla 3.2), al igual que Herrera-Silveira *et al.* (2004) quienes informaron que encontraron valores menores a  $9 \mu\text{M}$  para todas las estaciones de su estudio; así mismo Hernández-Terrones *et al.* (2011) reportaron valores menores a  $8.3 \mu\text{M}$  de nitrato en la zona de mar abierto en una región del Noreste de la Península de Yucatán. Lo anterior concuerda con las concentraciones obtenidas en la mayoría de las estaciones para ambos muestreos, exceptuando la estación ubicada en P. Bachul.

### AMONIO

El amonio presentó para el 2017 valores entre  $0.1$  y  $5.6 \mu\text{M}$  con una mediana de  $1.0 \mu\text{M}$ , mientras que para el 2018 se obtuvieron valores entre  $0$  y  $2.2 \mu\text{M}$  con una mediana de  $0.5 \mu\text{M}$  (Figura 7.5). En el año 2017 hubo dos estaciones con valores  $> 2 \mu\text{M}$ , las cuales corresponden a la estación en Chicxulub y en Bachul, lo cual puede deberse a entradas puntuales al sistema de agua antropogénica, sin embargo los valores de nitrato no se vieron aumentados en dichas estaciones. La contribución del amonio a la disimilaridad entre años fue de 12.3%.

Hernández-Terrones *et al.* (2011) informaron valores menores a  $9.7 \mu\text{M}$  de amonio en la zona costera y de mar abierto en una región del Noreste de la Península de Yucatán. Mientras tanto Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a) reportaron (Tabla 3.2) valores menores a  $5 \mu\text{M}$  con un máximo de  $12 \mu\text{M}$ , lo que concuerda los valores aquí obtenidos en ambos muestreos.

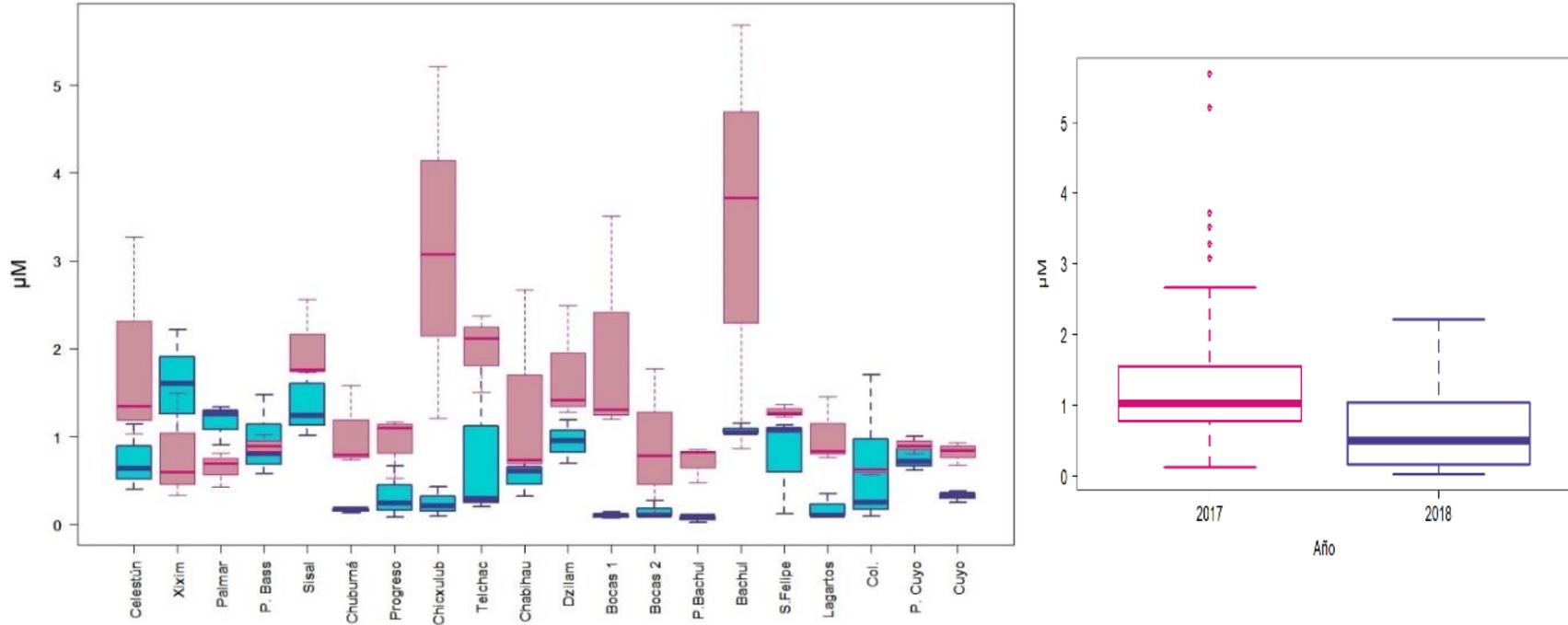


Figura 7.5. Diagrama de cajas con la concentración de Amonio registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul)



## FRS

Los valores mínimos obtenidos de FRS fueron de 0.02 y 0.00  $\mu\text{M}$ , mientras que las concentraciones máximas fueron de 1.93 y 2.05  $\mu\text{M}$  para 2017 y 2018, respectivamente. La mediana fue de 0.26 y 0.03  $\mu\text{M}$  para 2017 y 2018. En el año 2018 de la estación Chuburná hacia el oriente la mayoría de las estaciones presentaron valores muy cercanos a cero de FRS (Figura 7.6). Dichas concentraciones  $<0.1 \mu\text{M}$  podrían presentarse por la surgencia que ocurrió desde Cabo Catoche en dicho año, ya que al cruzar la Península los nutrientes disminuyen debido al consumo biológico.

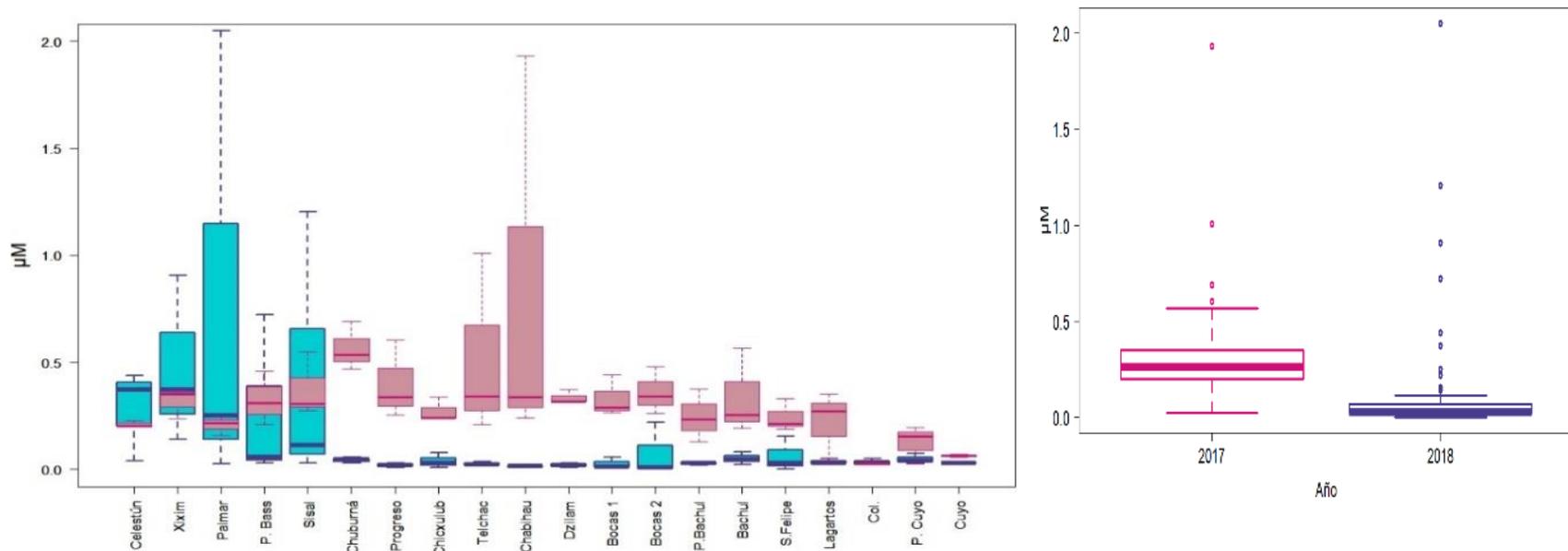


Figura 7.6. Diagrama de cajas con la concentración de FRS registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul)



En estudios anteriores, Hernández-Terrones *et al.* (2011) encontraron un patrón decreciente de FRS desde los manglares, con concentraciones de 3.54  $\mu\text{M}$  aproximadamente, hasta el ambiente marino, con concentraciones 0.32  $\mu\text{M}$  en manantiales submarinos y de 0.08  $\mu\text{M}$  en el mar abierto. Mientras tanto, Herrera-Silveira *et al.* (2004) encontraron concentraciones de hasta 0.9  $\mu\text{M}$  de este nutriente en las estaciones ubicadas en la zona costera

La mayoría de las estaciones de 2017 se ajustan a estas concentraciones previamente reportadas, con la excepción de la estación de Chabihau, la cual presentó concentraciones con gran variación (presentaron una desviación estándar  $>0.5$ ). Las concentraciones fueron 1.94, 0.242 y 0.34  $\mu\text{M}$  (a 50, 150 y 200 m respectivamente), sumado a esto las concentraciones de S<sub>i</sub>RS en esta localidad fueron de 31.54, 10.06 y 10.59  $\mu\text{M}$  (en las estaciones ubicadas a 50, 150 y 200 m respectivamente), lo que podría sugerir un origen por un manantial submarino por presentar las mayores concentraciones en la estación de 50 m y una desviación  $> 0.5$ .

En este mismo año, se observa un incremento en la concentración de FRS de Sisal a Celestún (Figura 7.6), superando en dos estaciones la concentración de 1  $\mu\text{M}$ . Estos pulsos de FRS pueden deberse a descargas de aguas residuales de origen antrópico, como por ejemplo filtraciones de fosas sépticas o residuos municipales, provenientes de los municipios cercanos. El nitrato pudo no verse aumentado en estas estaciones porque hay ocasiones en que la reducción de nitrato por microorganismos en las aguas subterráneas, promueven niveles bajos de este nutriente (Árcega-Cabrera *et al.*, en prensa)



## SiRS

Respecto a SiRS, en la Tabla 7.1 y en la Figura 7.7 se observa que las medianas para ambos años fueron parecidas;  $6.42 \mu\text{M}$  en 2017 y  $5.26 \mu\text{M}$  en 2018. Mientras tanto la concentración mínima de SiRS fue de  $0.16$  y  $0.07 \mu\text{M}$ , mientras que el valor máximo fue de  $31.53$  y  $36.06 \mu\text{M}$ , para 2017 y 2018 respectivamente. En el análisis SIMPER este nutriente contribuyó al 39.6% de la disimilaridad entre ambos años.

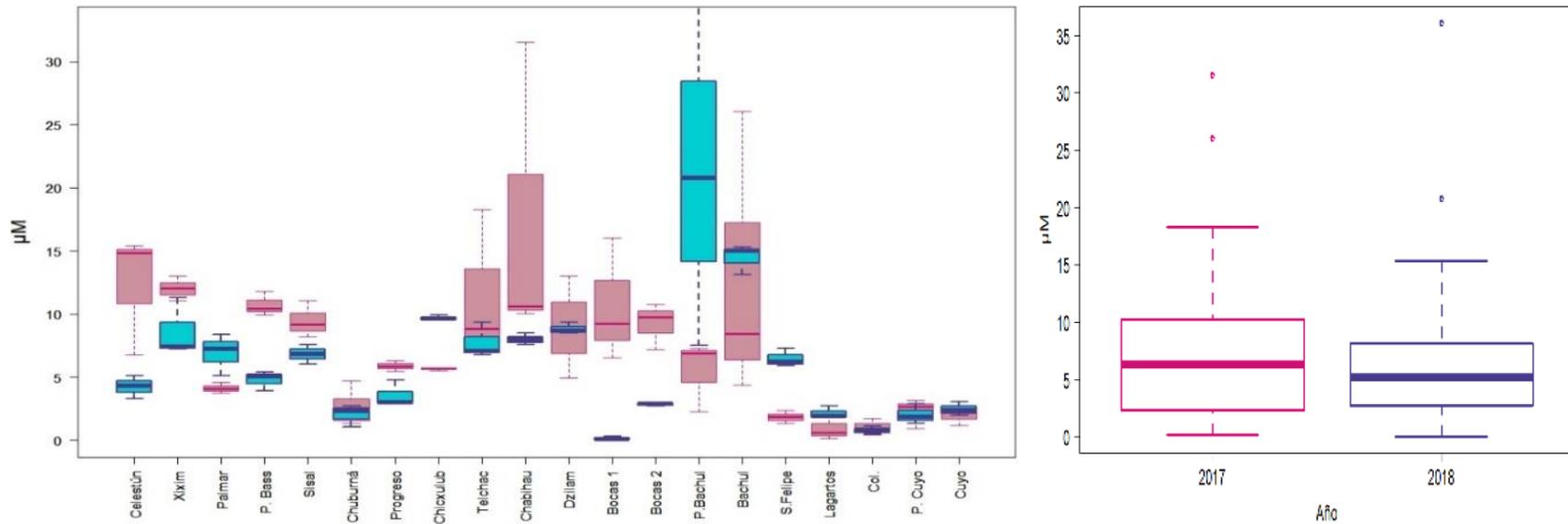


Figura 7.7. Diagrama de cajas con la concentración de SiRS registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul)



Diversos autores han reportado que los sistemas marinos tropicales se caracterizan por concentraciones menores de 5  $\mu\text{M}$  de SiRS cerca de la superficie. Hernández-Terrones et al. (2011) encontraron un patrón decreciente de SiRS desde los manglares, con concentraciones de 128.4  $\mu\text{M}$  aproximadamente, hasta el ambiente marino con concentraciones de 25.79  $\mu\text{M}$  en manantiales submarinos y de 2.7  $\mu\text{M}$  en el mar abierto. Así mismo, Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a); Hernández-Terrones et al. (2011) y Oehler et al. (2019) han relacionado valores altos de SiRS en sistemas marinos con presencia de aguas subterráneas.

Como ya se ha comentado anteriormente, hay dos sitios en los cuales se observa el aporte de nutrientes por medio de agua subterránea (agua con valores altos de SiRS), estos sitios son:

- a) En 2017 en Chabihau las concentraciones encontradas de SiRS fueron de 31.54, 10.06 y 10.59  $\mu\text{M}$  (en la estación ubicada a 50, 150 y 200 m respectivamente), esta estación también presentó una desviación  $> 0.5$  entre sus tres mediciones de FRS.
- b) En 2018, en la estación de P. Bachul las mayores concentraciones de Nit. y SiRS se detectaron en la estación ubicada a 200 m (42.9  $\mu\text{M}$  y 36.1  $\mu\text{M}$  de Nit. y SiRS, respectivamente). Lo anterior, podría sugerir la presencia de un manantial submarino alejado de la costa por el que se está descargando agua del continente. Algunos manantiales submarinos presentan cambio en su flujo tanto de intensidad como de dirección u otras veces permanecen constantemente abiertos, lo que explicaría que este comportamiento se haya presentado sólo en 2018 y no en 2017 (Kantún-Manzano *et al*, 2018a).

### CLOROFILA-A

En la **Error! Reference source not found.** y la Figura 7.8 se observa que para el año 2017 la concentración de clorofila-a varió entre 0.52 y 5.85  $\text{mg m}^{-3}$ , mientras que para el 2018 lo hizo entre 0.27 y 8.86  $\text{mg m}^{-3}$ . Las concentraciones de clorofila-a contribuyeron al 16.2% de la disimilaridad entre ambos años.

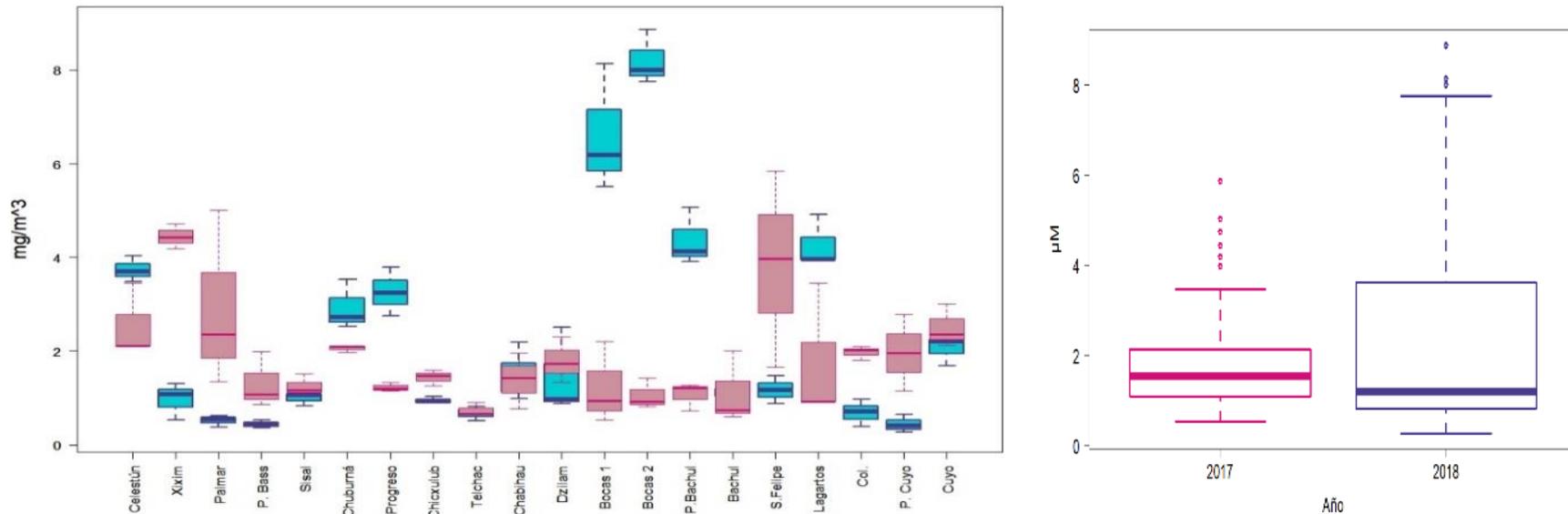


Figura 7.8. Diagrama de cajas con la concentración de clorofila-a registrada en la Zona costera del Estado de Yucatán para el año 2017 (rosa) y 2018 (azul)

Los valores de clorofila-a reportados por Merino (1992) para la plataforma de Yucatán son de un máximo de  $2 \text{ mg m}^{-3}$ , mientras que Herrera-Silveira y Morales Ojeda (2009) reportan medianas de  $3 \text{ mg m}^{-3}$  para sus cuatro estaciones. Las concentraciones aquí reportadas se encuentran en un intervalo similar a este, aunque la mayoría de las concentraciones detectadas en el año 2017 se encontraron por debajo de estas concentraciones



Mientras tanto, en el año 2018 se detectaron algunas estaciones con concentraciones mayores de clorofila-a a las reportadas en 2017. En la estación de P. Bachul se detectaron concentraciones alrededor de  $4 \text{ mg m}^{-3}$  de clorofila-a, estación en la que, como se mencionó anteriormente, se encontraron también concentraciones altas de SiRS y de Nit., lo cual puede ser indicativo del aporte de aguas provenientes del continente al sistema marino, particularmente porque estas estaciones están en el extremo del anillo de cenotes de la península (Enríquez, 2013; Árcega-Cabrera *et al.*, en prensa). Este aporte podría estar provocando un proceso de fertilización en esta zona ya que la estación de Bocas 1 y Bocas 2 (ubicadas al oeste de P. Bachul) presentaron también concentraciones altas de clorofila-a,  $6 \text{ mg m}^{-3}$  y  $8 \text{ mg m}^{-3}$ , respectivamente. Al mismo tiempo, Bocas 1 también presenta altas concentraciones de OD ( $7.98 \text{ mg L}^{-1}$ ) lo que podría significar un incremento de la producción primaria el cual se ve reflejado en el aumento de la clorofila-a. Podría ser que la concentración alta de Nit. en P. Bachul observada en este año produjera dicha fertilización, alcanzando un máximo de producción de fitoplancton en la estación de Bocas 2 (tomando en cuenta que la corriente va de este a oeste) y disminuyendo al llegar a la altura de la estación de Bocas 1.

## 7.1 Surgencia en Yucatán

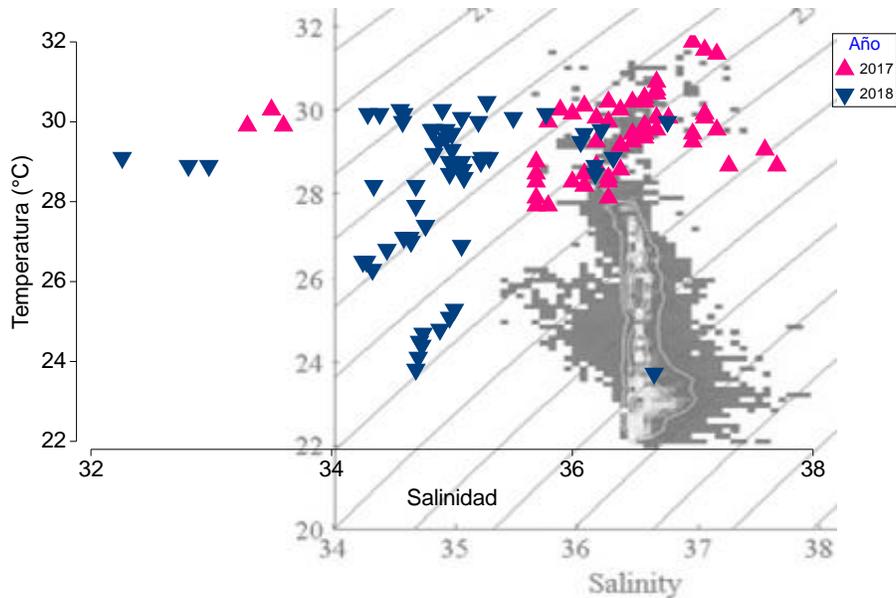
Se realizó un análisis exploratorio por medio del programa *Primer 7*, para los datos de temperatura y salinidad, esto con el objetivo de determinar la presencia de algún tipo de tendencia o comportamiento. En la Figura 7.9 se graficaron estos dos parámetros y se observó:

- los seis valores que presentan una salinidad menor a 34 corresponden a las tres estaciones ubicadas en Dzilam en ambos años;
- el intervalo de temperatura que se presentó en 2018 ( $23.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $30.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), fue mayor que el de 2017 ( $27.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), aún cuando el año en que llovió más fue 2017 y
- en 2018 las estaciones con salinidad entre 34 y 36 presentaron un intervalo mayor de temperatura, de  $23$  a  $31^{\circ}\text{C}$ , a diferencia del año 2017 donde la salinidad se presentó en un intervalo de 36 a 38 y con una variación de temperatura de  $27.9$  a  $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es



decir la variabilidad en temperatura fue mayor en 2018 que en 2017 aún cuando el intervalo de variación de salinidad fue para ambos casos de c.a. 2 °C, lo cual puede deberse a la presencia de la surgencia en el año 2018.

En la Figura 7.9 se incluyó el histograma presentado por Enríquez *et al.* (2013) en el que se identifican dos masas de agua presentes cerca de la costa (CSUW y YSW) en el verano de 2006. En la figura se observa que los datos de 2017 coinciden por lo presentado por estos autores, sin embargo en 2018 la salinidad fue menor a lo reportada en dicho trabajo, lo cual podría deberse a la surgencia de dicho año; la salinidad de esta agua es baja respecto al agua hipersalina de la superficie, aun cuando la lluvia registrada en las cuatro estaciones meteorológicas de la costa fue mayor para el 2017 que para el 2018 (CONAGUA, 2017).



*Figura 7.9.* Diagrama de temperatura vs. salinidad de ambos años en la Zona costera del Estado de Yucatán con histograma de las dos masas de agua encontradas en el verano de 2006 por Enríquez *et al.* (2013)

En la Figura 7.10 se graficaron las medianas de los parámetros (Anexo 1) en forma continua y no puntual, modo en que fue el muestreo, para facilitar su observación:



- la salinidad en 2018 se mantiene menor en todas las estaciones con respecto al año 2017 y
- disminución de temperatura en el año 2018 en la estación de Palmar a Chuburná y de Lagartos a El Cuyo.

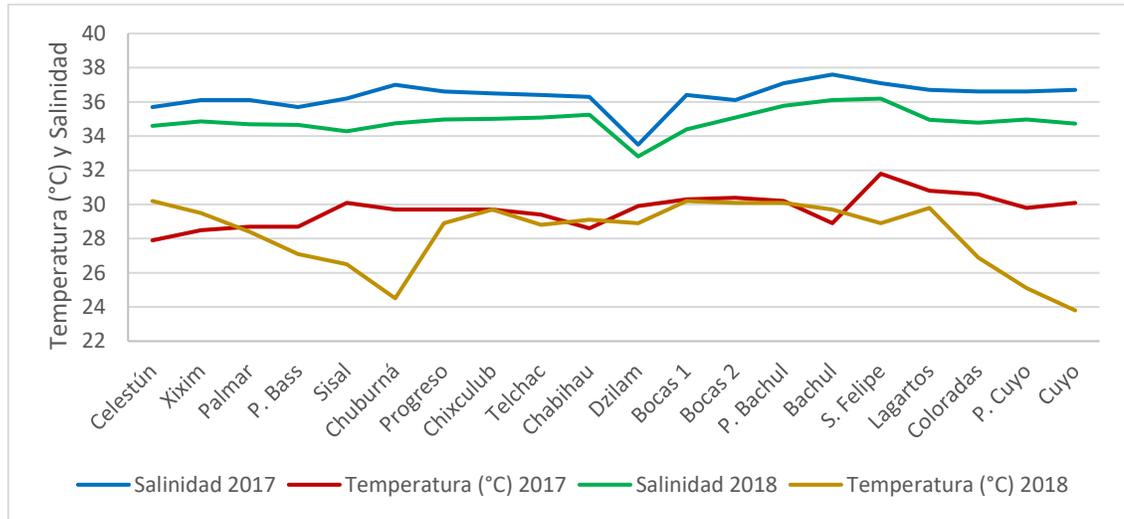


Figura 7.10. Temperatura y salinidad de 2017 y 2018 en la Zona costera del Estado de Yucatán, los datos corresponden a la mediana para cada estación

El gradiente de temperatura presentado de la estación Lagartos a El Cuyo puede deberse a la surgencia que se presentó ese año (Comunicación personal, Mariño-Tapia, Julio 2019), comportamiento que ya se ha reportado anteriormente para surgencias por Enríquez *et al.* (2013). Aunado a este gradiente también se presentaron concentraciones bajas de FRS y SiRS en este conjunto de estaciones. Es cierto que las surgencias se caracterizan por ser ricas en nutrientes, sin embargo, como lo mencionó Merino (1992), la surgencia de Yucatán entra a la Plataforma de Yucatán por el lado oriente, cerca de Cabo Catoche, por lo que la concentración de nutrientes se ve considerablemente disminuida por el tiempo en el que tarda en cruzar la plataforma de oriente a poniente, tiempo en el que van siendo consumidos dichos nutrientes.

Respecto a la surgencia, Merino (1997) reportó que el movimiento de agua ocurre de sur a norte, desde Cabo Catoche hasta Arrecife Alacranes, la cual forma una capa de agua fría, creándose de esta forma un gradiente de temperatura de este a oeste, parecido al que



observamos en la Figura 7.10. Usualmente las surgencias en esta zona suelen ocurrir durante primavera (Merino, 1992) pero también se han observado durante verano (Ruíz, 1979, Enríquez *et al.*, 2013). Así también Merino (1992) menciona que el intervalo de temperatura de esta agua es de 16 a 23°C con una salinidad de 36.1-36.6, esta baja temperatura podría explicar el diferencial observado en nuestra área de estudio.

Para corroborar lo anterior se utilizaron imágenes satelitales de la temperatura en el área de estudio (Figura 7.11) (<https://earthdata.nasa.gov/about/daacs/podaac>). En estas imágenes, del 31 de Julio al 03 de Agosto de 2018, se observó que en el agua de la zona costera de toda la Península de Yucatán predominan temperaturas bajas (24 a 25°C), lo que se explicaría por la presencia de surgencia, que viene desde Cabo Catoche hasta esta zona costera (Merino, 1992; Enríquez *et al.*, 2013) y como ya se mencionó anteriormente, el surgimiento de esta agua se debe a la batimetría de la zona.

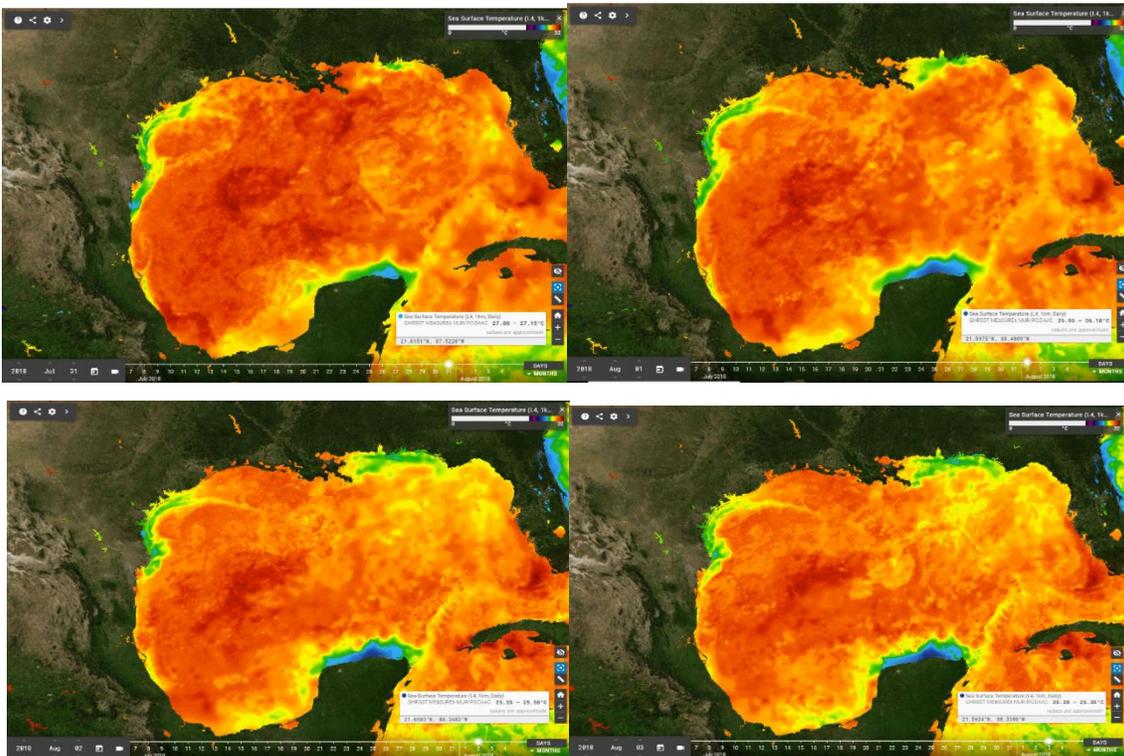


Figura 7.11. Imágenes satelitales del Golfo de México, la escala de temperatura va de 22 a 32°C. A. 31 Julio 2018, B. 01 Agosto 2018, C. 02 Agosto 2018 y D. 03 de Agosto de 2018.

Tomado de la página (<https://earthdata.nasa.gov/about/daacs/podaac>)



Respecto al conjunto de estaciones de Celestún a Chuburná, la disminución de temperatura que se presentó podría relacionarse con la descarga puntual de aguas subterráneas del área de Progreso ya que las concentraciones de SiRS detectadas fueron  $>5\mu\text{M}$  y también en estas estaciones se presentaron las concentraciones más altas de FRS de ese año, este comportamiento no se observó en 2017 lo cual puede deberse a que la descarga de los manantiales submarinos no siempre son constantes, incluso en algunas ocasiones pueden cerrarse o abrirse nuevos manantiales. Progreso es un área industrial y urbana donde hay vertimientos directos a la laguna de Chelem, el puerto de abrigo de Yucalpetén y la playa (Árcega-Cabrera *et al.*, 2014). La estación de Progreso no presentó temperatura y concentraciones similares a las antes descritas lo que puede deberse a que la estación de muestreo se ubicó del lado este del muelle de altura. Como mencionan González-Herrera *et al.* (2019), el agua subterránea y residual que aflora o se vierte a la zona costera puede ser detectada utilizando cámaras térmicas debido al importante diferencial de temperatura entre ambas masas de agua. Sin embargo se requiere mayor investigación en esta área en particular para poder determinar la influencia que las descargas del municipio pueden estar teniendo en la zona costera próxima.

## 7.2 Análisis multivariado

Para cada año se realizó el análisis nMDS para observar la similitud entre las muestras, ANOSIM para conocer la significancia de los grupos obtenidos y el análisis SIMPER para conocer qué variables fueron las que contribuyeron a su disimilitud.

### 2017

En el programa *PRIMER* 7, utilizando las medianas transformadas de las muestras del 2017, se obtuvo una matriz de correlación para posteriormente realizar un nMDS de dos dimensiones con 999 reinicios y un stress mínimo de 0.01 (Figura 7.12).

El stress obtenido en la prueba nMDS fue de 0.09 lo que indica que es una buena representación gráfica de los datos. Las estaciones de muestreo se separaron en tres zonas, las cuales no fueron espacialmente continuas: Z1) P. Bass, Sisal, Progreso, Chicxulub,



Telchac, Chabihau, Dzilam, Bocas 1, Bocas 2, P. Bachul y Bachul; Z2) Palmar, Chuburná, San Felipe, Lagartos, Coloradas, P. Cuyo y Cuyo y Z3) Celestún y Xixim (Figura 7.13).

2017

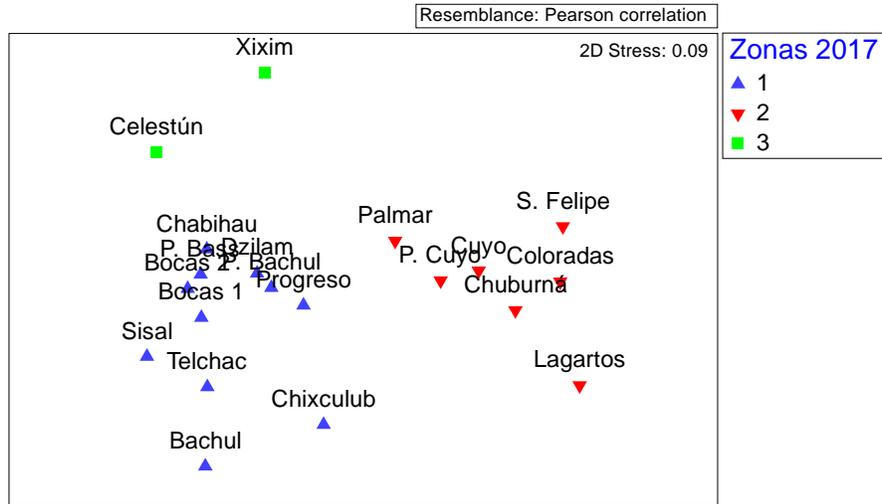


Figura 7.12. Representación gráfica del resultado del nMDS para el año 2017.

Las zonas se representan mediante figuras: ZI (▲), ZII (▼) y ZIII (■).

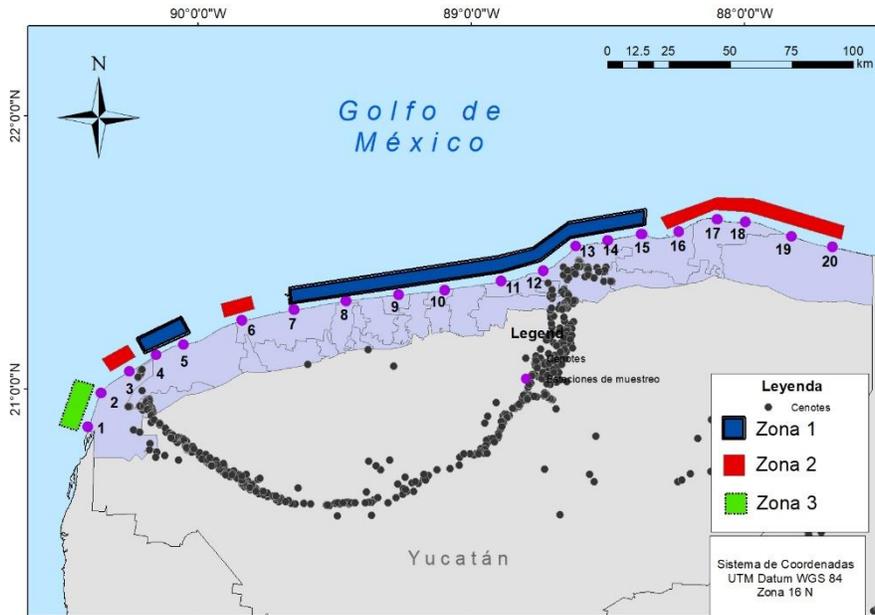


Figura 7.13 Zonas obtenidas por el nMDS, 2017



El análisis de similitud (ANOSIM) se realizó a partir de la matriz de correlaciones, con la división de zonas como factor y el máximo de permutaciones en 999. Este análisis mostró la existencia de diferencias significativas entre las zonas ( $R= 0.89$  y  $p= 0.001$ ) (Tabla 7.3).

Tabla 7.3 Resultado de ANOSIM, 2017

Valor global de R: 0.898 y nivel de significancia 0.001

Grupos	R	Nivel de significancia
Z1, Z2	0.994	0.028
Z1, Z3	0.778	0.013
Z2, Z3	0.909	0.001

La contribución de cada variable a las disimilitudes promedio dentro y entre los grupos se obtuvo mediante el análisis SIMPER (Tabla 7.4).

Tabla 7.4. Resultados del análisis SIMPER, 2017

El punto de corte de la contribución acumulada se estableció en el 99%.

Parámetro	Valor medio	% Contribución	% Contribución acumulado
<b>Zona 1</b>			
Amonio	1.47	44.5	44.5
Nit.	2.69	30.5	75.0
SiRS	8.38	13.8	88.8
Clorofila-a	1.12	8.6	97.4
OD	3.90	1.6	99.0
<b>Zona 2</b>			
SiRS	1.84	51.9	51.9
Clorofila-a	2.14	27.5	79.4
Nit.	1.74	8.6	88
FRS	0.20	6.2	94.2
Amonio	0.85	3.9	98.1
OD	3.95	1.5	99.6
<b>Zona 3</b>			
Amonio	1.26	67.9	67.9
Clorofila-a	3.42	23.5	91.4
SiRS	13.4	5.95	97.35
FRS	0.27	1.94	99.29

En la Z1, las concentraciones de amonio y de Nit. contribuyeron al 75% de disimilaridad dentro de éste grupo. En esta zona hubo dos estaciones que presentaron valores  $< 2 \mu\text{M}$  (Chicxulub y Bachul), esto puede deberse a entradas puntuales al sistema de agua



antropogénica, sin embargo los valores de nitrato no se vieron aumentados en dichas estaciones. En la Z2 la concentración de SiRS y de clorofila-a contribuyen al 79.2% de disimilaridad y en la Z3 la concentración de amonio y de clorofila-a contribuyeron a >90% de la disimilaridad dentro de éste grupo.

Entre la Z1 y Z2 la disparidad promedio fue de 42%, lo que indica que los parámetros difieren en un 42% entre estas dos zonas, entre la Z1 y Z3 la disparidad fue de 25% y entre la Z2 y Z3 fue de 61%. En la Tabla 7.5 los parámetros con un mayor porcentaje son los que determinan la disimilitud grupal; las concentraciones de SiRS en la Z1 y Z2 contribuyeron al 85.5% de disimilaridad entre ambas zonas, entre la Z1 y Z3 la disimilaridad se debió a las concentraciones de clorofila-a, Nit. y amonio (44.8, 19.7 y 17.5 %, respectivamente) y la entre la Z2 y la Z3 la disimilaridad se debió a la concentración de SiRS y clorofila-a (70.8 y 10.8%, respectivamente).

*Tabla 7.5. Resultados del análisis SIMPER entre grupos, 2017*

El punto de corte de la contribución acumulada se estableció en el 95%.

<b>Zona 1 y Zona 2</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Valor medio</b>	<b>Valor medio</b>	<b>%Contribución</b>	<b>%Contribución acumulada</b>
	<b>Z1</b>	<b>Z2</b>		
SiRS	13.45	1.84	85.5	85.5
Clorofila-a	3.42	2.14	6.92	92.4
Amonio	1.26	0.85	5.3	97.7
<b>Zona 1 y Zona 3</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Valor medio</b>	<b>Valor medio</b>	<b>%Contribución</b>	<b>%Contribución acumulada</b>
	<b>Z1</b>	<b>Z3</b>		
Clorofila-a	3.42	1.12	44.8	44.8
Nit.	1.38	2.69	19.7	65.6
Amonio	1.26	1.47	17.5	82.0
SiRS	13.45	8.38	17.0	99.1
<b>Zona 2 y Zona 3</b>				
<b>Parámetro</b>	<b>Valor medio</b>	<b>Valor medio</b>	<b>%Contribución</b>	<b>%Contribución acumulada</b>
	<b>Z2</b>	<b>Z3</b>		
SiRS	1.84	8.38	70.8	70.8
Clorofila-a	2.14	1.12	10.8	81.6
Amonio	0.85	1.47	8.9	90.5
Nit.	1.74	2.69	8.0	98.6



Para resumir, la Z1 se caracterizó porque sus medianas presentaron concentraciones de SiRS entre 5 y 11  $\mu\text{M}$ , además presentó las concentraciones más altas de Nit. y las más bajas de Cl-a de los tres grupos formados. La Z2 presentó concentraciones de SiRS que no superaron los 4  $\mu\text{M}$  y la Z3 se caracterizó por concentraciones de SiRS  $> 12\mu\text{M}$ , concentraciones de Nit. cercanas a cero y las concentraciones de Cl-a más altas de los tres grupos (

Figura 7.14).

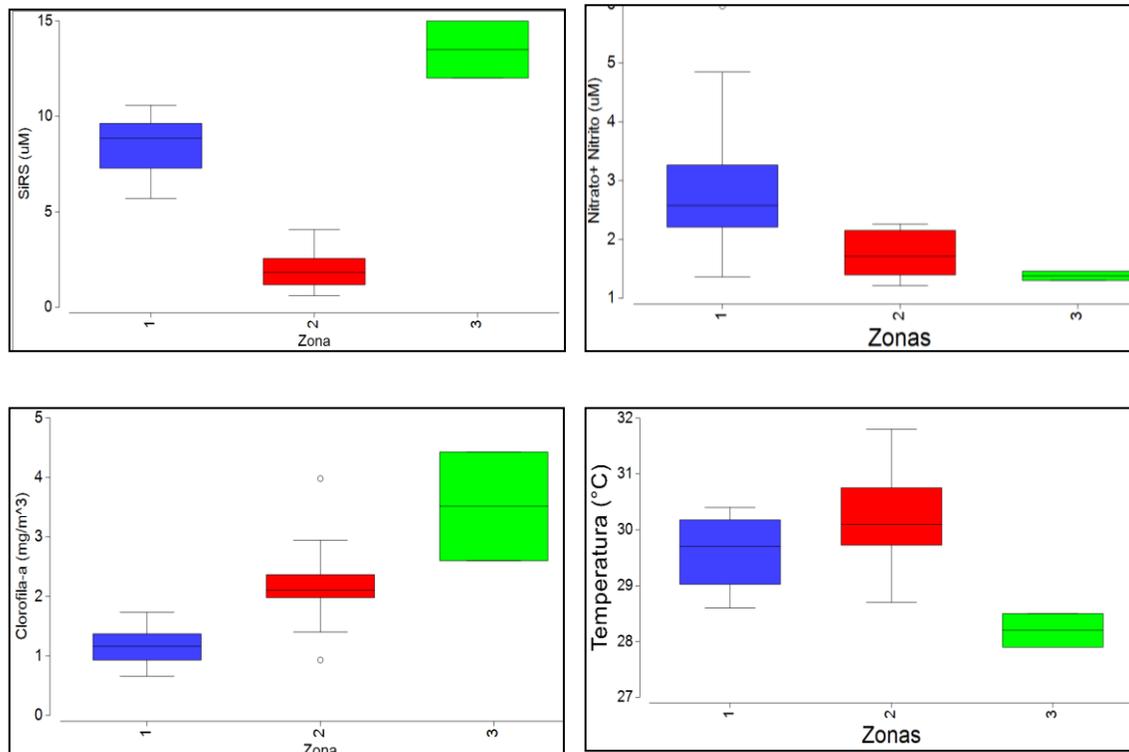


Figura 7.14 Comparación de SiRS, Nit., Cl-a y temperatura entre las zonas de la Zona costera del Estado de Yucatán del año de 2017.

## 2018

Para el 2018 también se realizó el análisis nMDS, ANOSIM y SIMPER en el Programa *PRIMER 7*. Con las medianas transformadas ( $\log x+1$ ) se obtuvo la matriz de correlación correspondiente y se realizó el nMDS de dos dimensiones con 999 reinicios y un stress mínimo de 0.01. Se tuvo que retirar de este y de los siguientes análisis la estación P. Bachul (E14) debido a que por sus altas concentraciones en Nit. ( $43.0 \mu\text{M}$ ), amonio y SiRS ( $36.06 \mu\text{M}$ ) no se agrupó con alguna otra estación. De acuerdo con lo que menciona Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2009a) esta agua puede pertenecer a una descarga puntual de aguas



subterráneas que llegan al sistema costero-marino por medio de manantiales submarinos, lo cual explicaría su alta concentración de SiRS.

En el nMDS se obtuvo un stress de 0.06 lo que indica que es una buena representación gráfica de los datos. Las estaciones de muestreo se separaron en dos zonas: Z1) Xixim, Palmar, P. Bass, Sisal, Chicxulub, Telchac, Chabihau, Dzilam, Bachul y S. Felipe y Z2) Celestún, Chuburná, Progreso, Bocas 1, Bocas 2, Lagartos, Coloradas, P. Cuyo y Cuyo. La estación de P. Bachul no tuvo agrupación con otra estación (Figura 7.15 y Figura 7.16).

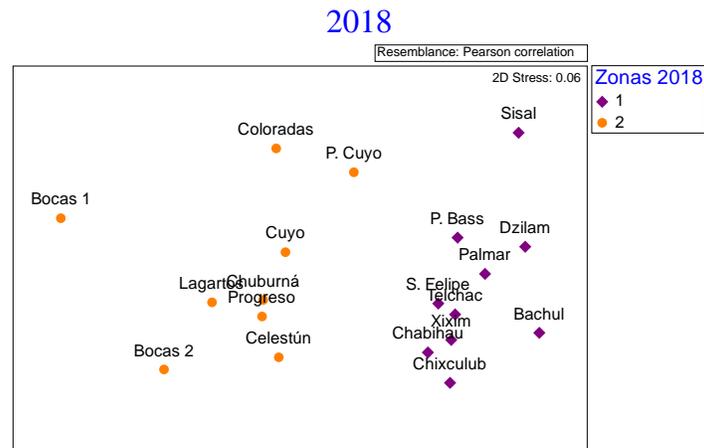


Figura 7.15. Representación gráfica del resultado del nMDS para el año 2018.

Las zonas se representan mediante figuras: Z1(♦) y ZII(●).

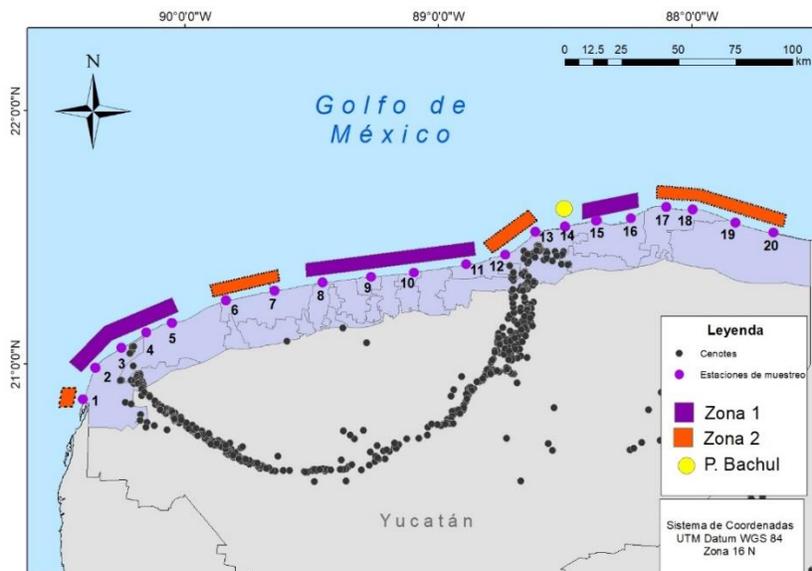


Figura 7.16. Zonas obtenidas por el nMDS, 2018



Se partió de la matriz de correlaciones para realizar el análisis de similitud (ANOSIM), el factor utilizado fueron los dos grupos formados y el máximo de permutaciones se estableció en 999. Se obtuvo una  $R= 0.786$  y  $p= 0.001$  por lo tanto si existen diferencias significativas entre estas dos zonas.

Se realizó el análisis SIMPER para conocer la contribución de cada variable en las disimilitudes dentro y entre los grupos (Tabla 7.6). En la Z1 la concentración de Nit., SiRS y amonio contribuyeron al 84% de la disimilaridad dentro de este grupo. En la Z2 la concentración de clorofila-a y SIRS contribuyeron al 86% de disimilaridad.

Tabla 7.6. Resultados del análisis SIMPER, 2018

El punto de corte de la contribución acumulada se estableció en el 95%.

Parámetro	Valor medio	% Contribución	% Contribución acumulado
<b>Zona 1</b>			
<b>Nit</b>	34.48	53.37	53.37
<b>SiRS</b>	7.8	16.12	69.49
<b>Amonio</b>	0.85	14.52	84.01
<b>OD</b>	4.56	6.96	90.97
<b>Clorofila-a</b>	0.91	6.03	97.0
<b>Zona 2</b>			
Clorofila-a	2.85	53.13	53.13
SiRS	1.89	32.93	86.06
Amonio	0.28	4.07	90.13
OD	5.28	3.93	94.06
Nit	0.69	3.26	97.32

Mientras tanto el SiRS contribuyó a la disimilaridad entre las dos zonas (51%), la clorofila-a con el 28.4% y el Nit. con el 9.8% (Tabla 7.7).

La Z1 presentó concentraciones  $> 5 \mu\text{M}$  de SiRS y la Z2 presentó concentraciones  $< 5 \mu\text{M}$  de este nutriente, así como las concentraciones más altas de Clorofila-a (Figura 7.17)



Tabla 7.7. Resultados del análisis SIMPER entre grupos, 2018

El punto de corte de la contribución acumulada se estableció en el 95%.

Parámetro	Zona 1 y Zona 2		%Contribución	%Contribución acumulada
	Valor medio Z1	Valor medio Z2		
SiRS	7.81	1.89	51.04	51.04
Clorofila	0.91	2.85	28.45	79.49
Nit.	1.18	0.69	9.84	89.33
Amonio	0.85	0.28	7.44	96.77

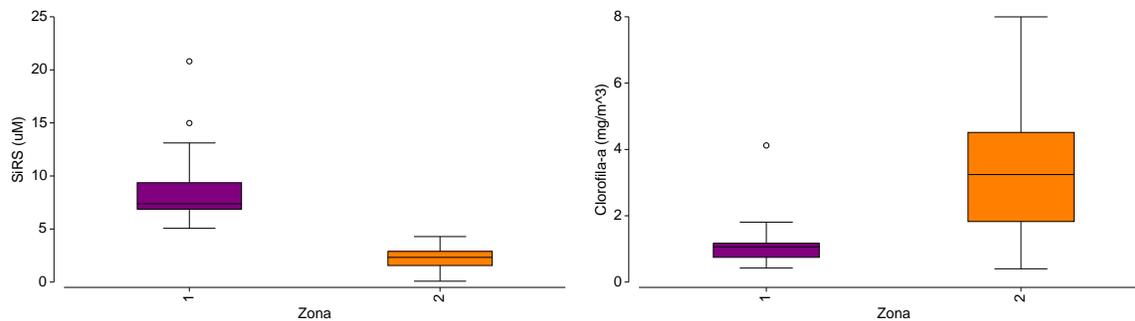


Figura 7.17 Comparación de SiRS y Cl-a entre las zonas de la Zona costera del Estado de Yucatán del año de 2018

### 7.3 Índice TRIX

El índice TRIX califica la calidad del agua desde alta hasta pobre de acuerdo con su estado trófico, siendo la categoría alta la que se refiere a un sistema oligotrófico y la categoría pobre a un sistema hipertrófico (Vollenweider *et al.*, 1998). Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en el Anexo III y en el mapa de la Figura 7.18. Los círculos representan los valores de TRIX de 2017 y los rombos los valores de TRIX de 2018.

Es importante mencionar que la ubicación de las estaciones (rombos y círculos) está dada para facilitar su visualización. Ya que espacialmente representan el mismo punto pero en diferentes tiempos.

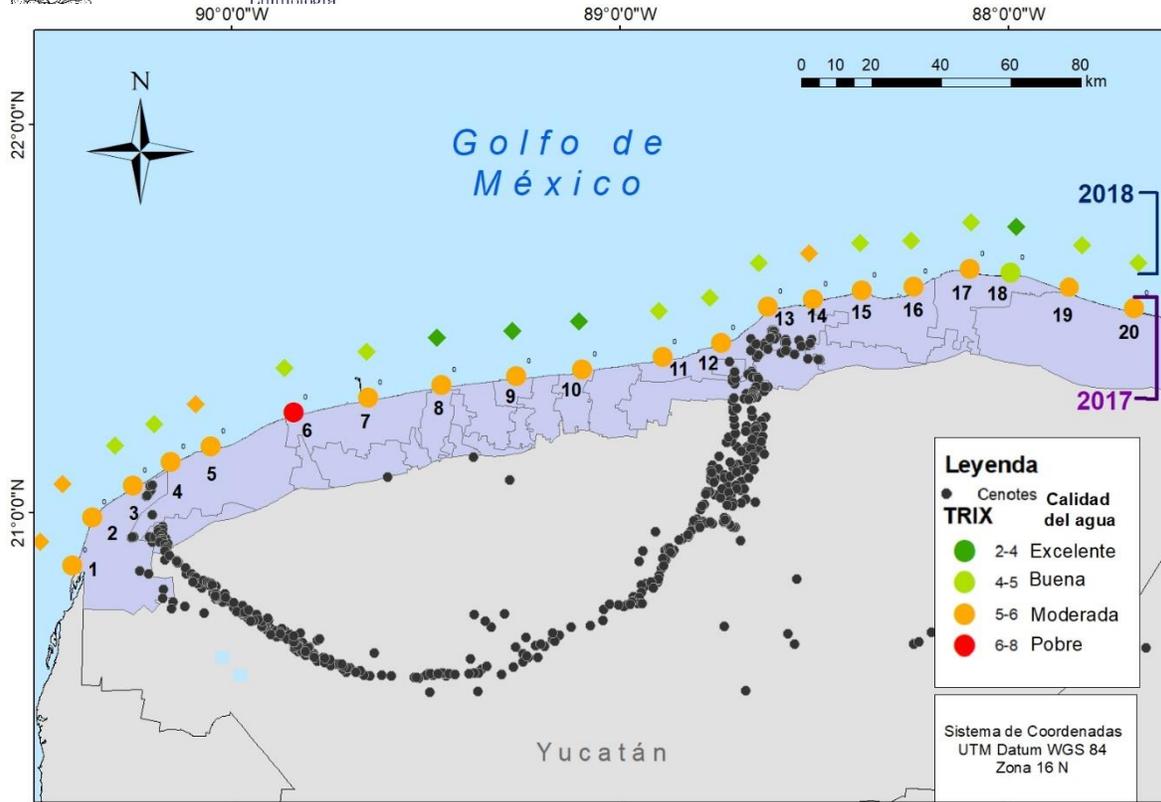


Figura 7.18 Mapa representando los valores de TRIX por estación y con la clasificación de oligotrófico hasta hipertrófico. Simbología: ●: TRIX 2017 y ◆: TRIX 2018.

Se observa que para el año 2017 (Figura 7.18), todas las estaciones presentaron una calidad de agua moderada, con excepción de la E6 Chuburuná y E18 que presentaron una pobre y buena calidad, respectivamente. Estas dos estaciones pertenecen a la Z2, la cual se caracterizó por presentar concentraciones  $<4 \mu\text{M}$  de SiRS.

Mientras tanto, en 2018 la zona costera presentó una calidad del agua de buena a excelente, con excepción de la E1 Celestún, E2 Xixim, E5 Sisal y E14 P. Bachul que mostraron una calidad moderada de sus aguas. Tres de estas cuatro estaciones pertenecen a la Z1 que se caracterizó por presentar concentraciones bajas de SiRS y las concentraciones más altas de Cl-a.

La diferencia entre ambos años podría deberse a que en 2017 llovió más por lo que la zona costera recibió un mayor aporte del acuífero o por la surgencia presentada en 2018.



## 7.4 Cafeína

Como se mencionó anteriormente, el muestreo de cafeína se realizó a 50 metros de la costa para ambos años y también a 200 metros en el año 2018, esto se realizó para observar si había una variación relacionada con la distancia de muestreo respecto de la costa.

Las concentraciones de cafeína encontradas en cada muestra se presentan en la Figura 7.19 y en el Anexo IV. Se presenta un mapa para cada año con las concentraciones de cafeína clasificadas en las tres categorías de Martínez-Casales (2020) (Figura 7.20 y Figura 7.21). Los grupos formado son 1) cafeína  $< 82 \text{ ng L}^{-1}$ , verde; 2) cafeína entre  $82.1$  y  $367 \text{ ng L}^{-1}$ , amarillo y 3) cafeína  $> 367 \text{ ng L}^{-1}$ , rojo, en este estudio no se detectaron concentraciones de esta magnitud.

En estas tres figuras se observa que en el año 2017 en toda la ZCEY se detectó cafeína (con excepción de tres estaciones), lo que indica la presencia de aguas de origen antrópico en toda la costa de Yucatán. Mientras tanto, en 2018 en la zona oriente no se detectó la presencia de cafeína, en ninguna de las dos distancias. A partir de las estaciones cercanas al extremo oriente del anillo de cenotes, se empezó a detectar cafeína en ambas distancias, siendo la estación de Chuburná y Progreso las que presentaron concentraciones  $> 82 \text{ ng L}^{-1}$  (Figura 7.21).

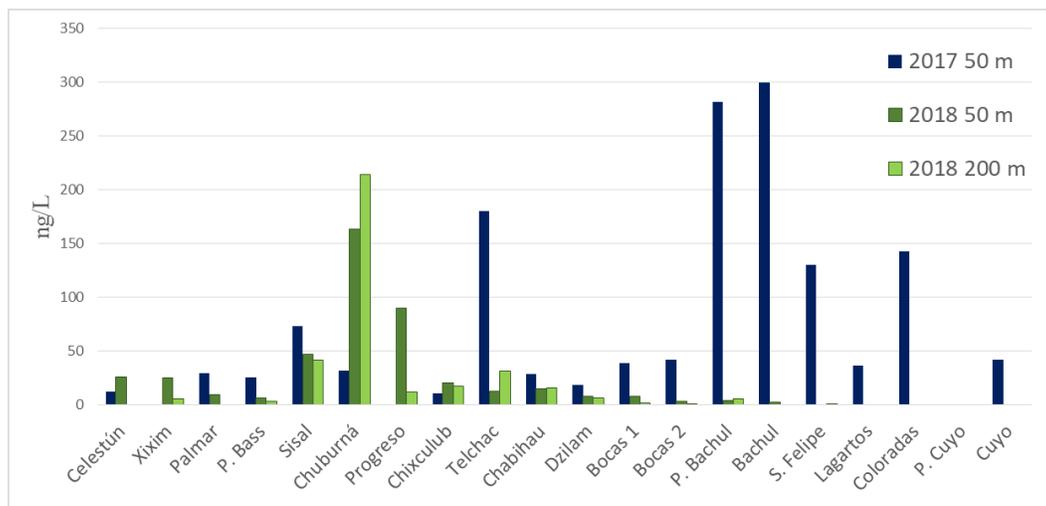


Figura 7.19. Concentración de cafeína presente en la Zona costera del Estado de Yucatán

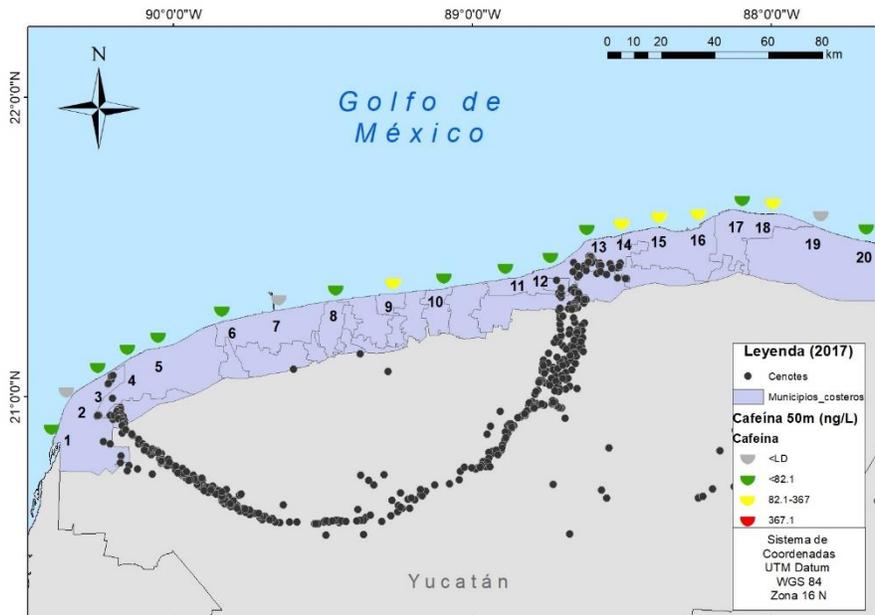


Figura 7.20. Mapa de cafeína en la Zona costera de Estado de Yucatán en el año 2017.

Icono gris <LD, verde <82, amarillo 82.1 a 347 y rojo > 307.1 ng L<sup>-1</sup>

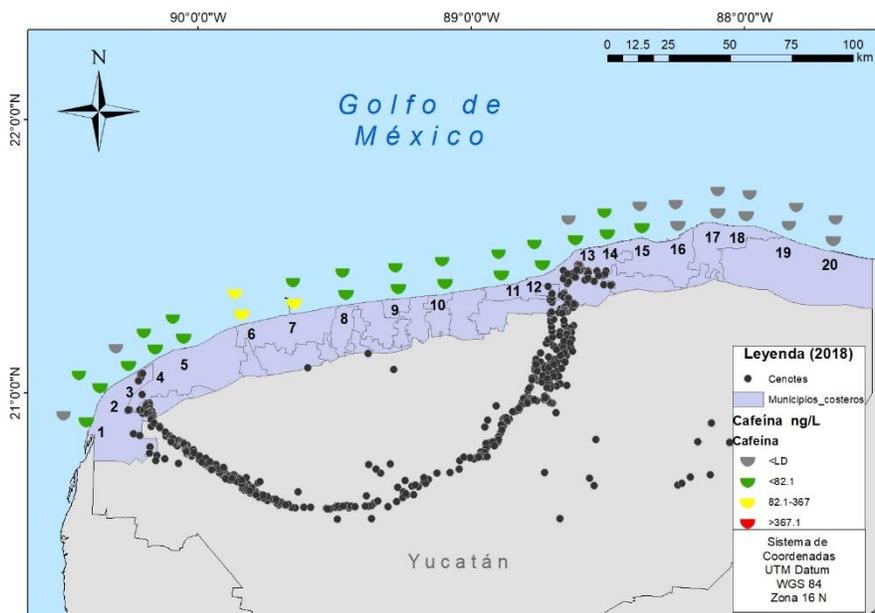


Figura 7.21. Mapa de cafeína en la Zona costera del Estado de Yucatán en el año 2018. Las estaciones no se encuentran a escala para facilitar su observación



Ahora bien, en su estudio para determinar las concentraciones de cafeína en las lagunas costeras de Yucatán, Martínez-Casales (2020) hipotetizó que la presencia de contaminantes en las lagunas, en este caso cafeína, podría ser detectada debido a la ubicación de las lagunas y al transporte de contaminantes en el agua subterránea.

Las mayores concentraciones de cafeína detectadas (281.7-300.0 ng L<sup>-1</sup>) se encontraron en 2017 en la estación de P. Bachul y Bachul, E14 y E15, respectivamente. Estas concentraciones junto con las altas concentraciones de nitrato, amonio y SiRS indican que los aportes en esta zona provienen de fuentes antrópicas. Cercana a estas estaciones se encuentra la entrada de la Laguna de Ría Lagartos. Martínez-Casales (2020) encontró en esta laguna valores relativamente elevados, de 21.8 a 157.3 ng L<sup>-1</sup>, por lo que existe la posibilidad de que la laguna aporte cafeína al sistema marino y este compuesto se podría estar transportando hacia el oeste por medio de la corriente de Yucatán. Aunque esta zona es un Área Natural Protegida, por lo que en principio no existirían fuentes locales importantes de contaminación antropogénica en este cuerpo de agua, sin embargo Árcega-Cabrera *et al.* (2014), informaron de la presencia de esteroides y esteroles fecales en la también zona protegida de Dzilam de Bravo y mencionan que su presencia es producto de los aportes de agua subterránea en el medio marino de zonas externas a éstas áreas.

En 2018 la mayor concentración de cafeína (>150 ng L<sup>-1</sup>) se encontró en la estación de Chuburná (E6), la cual se ubica muy cerca de la Laguna de Chelem (Figura 6.2). Martínez-Casales (2020) encontró que esta laguna es la que presentaba las mayores concentraciones de cafeína, de las cuatro lagunas estudiadas. Su concentración varió de 113.2 a 2,385 ng L<sup>-1</sup>, por lo que es probable que el sistema lagunar esté aportando cafeína a la zona marina contigua. Las lagunas costeras y el agua subterránea son dos sistemas que pueden estar aportando cafeína al sistema marino, el agua de las lagunas se pueden estar concentrando en los puertos de abrigo y de ahí llegar al mar.



En cuanto a las tres figuras pasadas se observan varios aspectos:

- 1) la cafeína al ser de origen antrópico, y teniendo en cuenta que la zona costera carece de drenaje y el muestreo se llevó a cabo al inicio de lluvias, se esperaba encontrar concentraciones mayores en las estaciones del transecto a 50 m. Sin embargo, en la estación de Chuburná y Telchac, en el año 2018 (Figura 7.19), se observaron mayores concentraciones de cafeína en las estaciones ubicadas a 200 m. Esta situación puede deberse a posibles descargas submarinas de agua subterránea ubicadas cerca de las estaciones más alejadas de la costa., ya que de acuerdo con Van Genstun *et al.* (2011) la costa yucateca presenta un nivel de karstificación avanzado ya que en tiempos geológicos estuvo emergida (área de exposición c.a. 250 Km mar adentro desde la línea de costa actual) y por ende bajo la acción de la lluvia, por ello es probable la presencia de descargas submarinas en dicha plataforma.
- 2) en el año 2018 no se detectaron concentraciones de cafeína de la estación de El Cuyo hasta Bachul en ninguno de los dos transectos muestreados, lo cual podría deberse a la surgencia que se ha mencionado anteriormente. El agua fría y menos salina de la surgencia alcanza profundidades superficiales cerca de El Cuyo, por lo que al mezclarse con el agua costera de Yucatán diluye y/o dispersa los contaminantes presentes, razón por la cual no se habría detectado cafeína en esta zona.

En resumen, en el año 2017 en la mayoría de las estaciones, y particularmente en las ubicadas al este de Yucatán, se detectó cafeína en la ZCEY y ya que es un indicador de agua residual antropogénica, existe la evidencia de presencia de este tipo de agua en dicha zona. En contraste, en 2018 a partir de la estación de San Felipe hacia el oriente no se detectaron concentraciones de cafeína, lo que podría deberse a que la dinámica costera está dispersando/diluyendo las aguas residuales antropogénicas en la zona.

Al analizar los datos de 2017 y obtener el coeficiente de correlación de Spearman ( $p < 0.05$ ) se obtuvo que la cafeína no presenta correlación significativa con el índice TRIX, algún nutriente, densidad poblacional, densidad ganadera o densidad de terreno cultivado.



Sin embargo, con los datos de 2018 se obtuvo que la cafeína presentó una correlación positiva con la densidad poblacional y una correlación negativa con la densidad ganadera y la densidad de superficie sembrada. (Tabla 7.8).

*Tabla 7.8* Correlación Spearman  $p < 0.05$

	$\rho$ - Spearman
Densidad poblacional	0.58
Densidad ganadera	-0.48
Densidad superficie sembrada	-0.61

Los municipios costeros más densamente poblados (Figura 2.6 ) son precisamente Progreso, con  $137 \text{ hab km}^{-2}$  y Hunucmá con  $38.7 \text{ hab km}^{-2}$ . En las estaciones pertenecientes a estos municipio es donde se detectaron las mayores concentraciones de cafeína (estaciones de Sisal, Chuburná y Progreso), mientras que los municipios con menos población y más densidad ganadera y superficie sembrada son los que se ubican al oriente del Estado y las estaciones que ahí se encuentran no presentaron presencia de cafeína o ésta se encontró por debajo del límite de detección. Este comportamiento era el que se esperaba encontrar, sin embargo no es posible definir si fue por el comportamiento natural de la cafeína en la zona costera o por la surgencia que diluyó su presencia.



## Capítulo 8. CONCLUSIONES

La presente investigación mostró que hay una variación de la calidad del agua de la zona costera de Yucatán relacionada con las actividades y asentamientos humanos in situ y hacia dentro del Estado, promovida por el transporte de contaminantes a través del acuífero kárstico.

El índice TRIX mostró que la calidad del agua de la zona costera de Yucatán se encuentra entre calidad buena a moderada, presentando un estado mesotrófico-eutrófico. De forma general el 2017 presentó un valor de 5.7 (condición eutrófica) y el 2018, 4.7 (mesotrófica). Así mismo, se observaron diversos sitios con concentraciones altas de nitrato, SiRS y amonio: Sisal, P. Bachul y Bachul. En dos de estos sitios se presentaron concentraciones de cafeína  $> 100 \text{ ng L}^{-1}$ , lo que indica el origen antrópico de esta contaminación.

Respecto a la cafeína, en toda la ZCEY esta sustancia fue cuantificada, siendo que en algunos sitios se detectaron concentraciones de hasta  $300 \text{ ngL}^{-1}$ . En dos estaciones (Chuburná y Telchac) la concentración fue mayor en la muestra de 200 m que lo detectado en las muestras de 50 m, lo que respalda la presencia de aguas residuales antropogénicas en el área, incluso a 200 m de la línea de costa. La correlación de cafeína con la densidad poblacional de los municipios, la densidad ganadera y la superficie sembrada varió en cada año, lo cual puede deberse a la compleja hidrodinámica del área particularmente a la significativa influencia que la surgencia/corriente de Yucatán tiene sobre el transporte/dispersión de las aguas residuales antropogénicas y los contaminantes que contienen.

Similarmente, no se identificó efecto de la lluvia y del escurrimiento sobre los valores de contaminantes en el sistema costero-marino, probablemente también debido a que la surgencia que se presentó en 2018 dominó la hidrodinámica de la zona. Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran la presencia de cafeína en la zona costera del Estado de Yucatán, lo que evidencia la influencia antropogénica. Además estos dos muestreos



manifiestan la gran variabilidad que presenta dicha zona, la cual se ve afectada por la dinámica marina de la plataforma.

La zona costera está siendo alterada por la influencia humana, por lo que es urgente el planeamiento de estrategias de saneamiento para el tratamiento de aguas residuales, así como un ordenamiento territorial adecuado que coadyuve a un desarrollo socioeconómico sustentable.



## Referencias bibliográficas

- ✓ Árcega-Cabrera, F., Velázquez-Tavera, N., Farghher L., Derrien M., Noreña-Barroso, E. (2014). Fecal sterols, seasonal variability, and probable sources along the ring of cenotes, Yucatan, Mexico. *Journal of Contaminant Hydrology* 168 p. 41-49.
- ✓ Bauer-Gottwein, P., Gondwe, B. R., Charvet, G., Marín, L., Rebolledo-Vieyra, M. y Merediz-Alonso, G. (2011). Review: The Yucatán Peninsula karst aquifer, Mexico. *Hydrogeology Journal* (19) p. 507-524.
- ✓ Bautista, F., Aguilar, D.Y. and Batllori, S.E. (2011). Amenazas, vulnerabilidad y riesgos de contaminación de las aguas subterráneas de la Península de Yucatán. *Teoría y Praxis*, 9, 9–13.
- ✓ Berthou, F.,Guillois, B., Riche C., Dreano Y., Jacqz-Aigrain E. y Beaune P. H. (1992). Interspecies variations in caffeine metabolism related to cytochrome P4501A enzymes, *Xenobiotica*, 22(6), 671-680. doi: 10.3109/00498259209053129.
- ✓ Breitburg, D., Levin, L.A., Oschlies, A., Grégoire, M., Chavez, F.P., Conley, D.J, *et al.* (2018). Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science* 359.
- ✓ Buerge, I. J., Kahle, M., Buser, H. R., Müller, M. D., y PoigerT. (2008). Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: application as chemical markers for domestic wastewater. *Environmental science and technology*. 42(17), 6354-6360.
- ✓ Cámara de Diputados. (2001). *El mercado del café en México*. Recuperado de: <https://www.cefp.gob.mx/intr/edocumentos/pdf/cefp/cefp0542001.pdf>.
- ✓ Calle S. (2011). *Determinación analítica de la cafeína en diferentes productos comerciales*. (Tesis de pregrado). Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- ✓ Canela M., Jardim W., Sodré F., Grassi M. (2014). Cafeína em águas de abastecimento público no Brasi *Instituto Nacional de Ci ncias e Tecnologias Analíticas Avan adas – INCTAA*, São Carlos : Editora Cubo, 96 p.



- ✓ Carlson, R. E. (1977). A trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography* 22: 361-369.
- ✓ Clarke KR y Gorley RN. (2006). PRIMER v6: User manual/Tutorial. PRIMER-E Ltd, Plymouth.
- ✓ Coelho, J.P., Flindt, M.R., Jensen, H.S., Lillebo, A.I. y Pardal, M.A. (2004). Phosphorus especiation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61, 583–590.
- ✓ CONAGUA. (2017). *Climatología. Temperaturas y lluvias*. Recuperado de: <https://smn.cna.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>.
- ✓ CONAGUA. (2020). *Climatología, Temperatura y lluvias*. Recuperado de: <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-de-temperaturas-y-lluvias>
- ✓ Dafouz-Ramírez R. y Valcárcel-Rivera, Y. (2017). Cafeína como contaminante ambiental. *Rev. Toxicol* 34: 136- 142.
- ✓ De Fuentes, A., Xool, M., Euán, J., Munguía, G. y Cervera, M. D. (2011). La costa de Yucatán en la perspectiva del desarrollo turístico. *Colección Corredor Biológico Mesoamericano México* (9).
- ✓ Derrien, M., Árcega-Cabrera, F., Velazquez-Tavera, N., Kantún-Manzano, C., Capella, S. (2015). Sources and distribution of organic matter along the ring of Cenotes Yucatan, Mexico: Sterol markers and statistical approaches. *Science of the Total Environment* 223-229.
- ✓ Earth Data (2019, Mayo). Physical Oceanography DAAC (PO.DAAC). Recuperado de: <https://earthdata.nasa.gov/eosdis/daacs/podaac>.
- ✓ ECOTOX DataBase. Consultado en la web: <https://cfpub.epa.gov/ecotox/>
- ✓ Edwards, Q. A., Kulikov, S. M., Gamer-O’Neale, L. D. (2015). Caffeine in Surface and wastewaters in Barbados, West Indies. *Springer Plus* 4:57. doi 0.1186/s40064-015-0809-x.



- ✓ Enríquez C., Mariño I., Herrera-Silveira J. (2009). Dispersion in the Yucatan coastal zone: Implications for red tide events. *Continental Shelf Research*. (30) pp 127-137.
- ✓ Enríquez, C., Mariño, I., Jerónimo, J., Capurro-Filograsso, L. (2013). Thermoaline processes in a tropical coastal zone. *Continental Shelf Research*. 101-109.
- ✓ Euromonitor Consulting. (2017). Análisis del mercado de consumo de café en México 2016. Recuperado de [https://amecafe.org.mx/wp-content/uploads/2017/08/Euromonitor\\_Informe\\_An%C3%A1lisis-de-consumo-2016-AMECAFE-Final.pdf](https://amecafe.org.mx/wp-content/uploads/2017/08/Euromonitor_Informe_An%C3%A1lisis-de-consumo-2016-AMECAFE-Final.pdf)
- ✓ FAO. (2015) *Coffee*. Coffee Pocketbook. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. 201; ISBN 978-92-5-108894-4
- ✓ Florence, T. L., Blanco–García, I., Juárez–Ramírez C. (2019) ¿Por qué tomamos tanto refresco en México? Una aproximación desde la interdisciplina. *Interdisciplina* 7, (19) 19-45. doi: <http://dx.doi.org/10.22201/ceiach.24485705e.2019.19.70286>
- ✓ Food Drug Administration. (2018). *Al grano: ¿cuánta cafeína es demasiada?* Estados Unidos. Recuperado de <https://www.fda.gov/consumers/articulos-en-espanol/al-grano-cuanta-cafeina-es-demasiada>
- ✓ Fundación TEKNIKER. (2010). *Contaminantes Emergentes en el agua. Caracterización, degradación y monitorización*. Memoria Técnica Justificativa.
- ✓ Gallardo, A.H., Marui, A. (2006). Submarine groundwater discharge: an outlook of recent advances and current knowledge. *Geo-Marine Letters* 26 (2), 102–113.
- ✓ Geocomunes (2020). Consultado en la página: <http://132.248.14.102/search/?q=2.1.1>
- ✓ Gil M.J., Soto A.M., Usma J.I. y Gutiérrez O.D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ Limpia*, 7(2), 52-73.
- ✓ Giovanardi, F., y Vollenweider, R. A. (2004). Trophic conditions of marine coastal waters: Experience in applying the trophic index TRIX to two areas of the Adriatic and Tyrrhenian seas. *Journal of Limnology*, 63(2), 199–218.
- ✓ Gonçalves, E., Rodrigues, S., Vieira E. (2017). The use of caffeine as a chemical marker of domestic wastewater contamination in surface waters: seasonal and spatial variations in



Teresópolis, Brazil. *Ambiente y Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*.  
Volumen 12 (2), 193-202.

- ✓ González, A., Merino, M, Czitrom. S. (1992). Laguna Bojórquez, Cancún: un sistema de características marinas controlado por la atmósfera. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología*.
- ✓ Gross, M., G. (1987). *Oceanography, a view of the earth*. New Jersey USA. 4ta ed. Edit. Prentice Hall.
- ✓ Hanshaw, B. B., y Back, W. (1980). Chemical mass-wasting of the northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution. *Geology*, 8, 222–224.
- ✓ Hengstum, P.J., Scott, D.B., Gröcke, D.R. y Charette, M. A. (2011). Sea level controls sedimentation and environments in coastal caves and skinholes. *Marine Geology (286)* 35-50.
- ✓ Hernández-Terrones, L., Rebolledo-Vieyra, M., Merino-Ibarra, M., Soto, M., Le-Cossec, A. y Monroy-Ríos, E. (2011). Groundwater pollution in a karstic region (NE Yucatan): Baseline nutrient content and flux to coastal ecosystems. *Water Air Soil Pollution 218*: 517-528. doi: 10.1007/s11270-010-0664-x.
- ✓ Herrera-Silveira J.A. (1994). Nutrients from Underground Water Discharges in Coastal Lagoon. *Verhandlungen International Vereinigung fur Theoretische and Angewandte Limnologie*, (25), 1398-1401.
- ✓ Herrera-Silveira, J.A., Medina-Gómez, I., Aranda-Cirerol, N., Zaldivar, A., Ramírez, J. y Trejo, J. (2002). Trophic status in coastal waters of the Yucatán Peninsula (SE, México) using water quality indicators. In: Brebia C.A. (Ed.). *Environment Problems in Coastal Regions IV*. Wit-Press, Southampton, Boston. Fourth International Conference on Environmental Problems in Coastal Regions, Rhodes Island, Greece. 351-359.
- ✓ Herrera-Silveira, J.A., Comin, F.A., Aranda-Cirerol, N., Troccoli, L, Capurro, L, (2004) Coastal water quality assessment in the Yucatan Peninsula: management implications. *Ocean And coastal Management*. 47, 625-639.
- ✓ Herrera Silveira, J. A. (2006). Lagunas costeras de Yucatán (SE, México): Investigación, diagnóstico y manejo. *Ecotropicos 19 (2)*. Pp. 94-108.



- ✓ Herrera-Silveira, J. y Morales-Ojeda, S. (2009a). Evaluation of the health status of a coastal ecosystem in southeast Mexico: Assessment of water quality, phytoplankton and submerged aquatic vegetation. *Marino Pollution Bulletin*. (59) 72.86.
- ✓ Herrera-Silveira, J., Morales-Ojeda, S. (2009b). *Lagunas costeras*. Biodiversidad y desarrollo humano en Yucatán. Consultado en la página: <https://www.cicy.mx/documentos/CICY/sitios/Biodiversidad/pdfs/Cap1/08%20Lagunas%20ocosteras.pdf>
- ✓ Herrera-Silveira y Morales Ojeda. (2010). Subtropical karstic coastal lagoon assessment, SE Mexico The Yucatan Peninsula case. En Kennish, M. y Paerl, H., *Coastal Lagoons: Critical Habitats of environmental change*. Taylor y Francis Group. pp 309-335.
- ✓ Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2002). *Estudio hidrológico del Estado de Yucatán*. Publicación única. Primera edición.
- ✓ Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2016). *Panorama sociodemográfico de Yucatán 2015*. Encuesta Intercensal. México
- ✓ Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2016). *Actualización del marco censal agropecuario 2016*. Consultado en la página <https://www.inegi.org.mx/programas/amca/2016/default.html#Tabulados>.
- ✓ Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2017). *Anuario estadístico y geográfico de Yucatán 2017* México. Consultado en la página: [https://www.datatur.sectur.gob.mx/ITxEF\\_Docs/YUC\\_ANUARIO\\_PDF.pdf](https://www.datatur.sectur.gob.mx/ITxEF_Docs/YUC_ANUARIO_PDF.pdf)
- ✓ Jeffrey, S.W. y Humphrey, G. F. (1975). New spectrophometric equation for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochemistry Physiology*. *Platzen* (167) 191-194.
- ✓ Kantún-Manzano C, Árcega-Cabrera F., Derrien M., Noreña-Barroso E., Herrera-Silveira J. (2018a). Submerged groundwater discharges as source of fecal material in protected karstic coastal areas. *Geofluides Volumen 2018*. Doi. 10.1155/2018/9736260
- ✓ Kantún-Manzano C. A., Herrera-Silveira, J. A., Árcega-Cabrera, F. (2018b). Influence of coastal submarine groundwater discharges on seagrass communities in a subtropical karstic environment. *Bulletin of Environmental contamination and Toxicology*. 100, pp 176–183.



- ✓ Karydis, M. (2009). Eutrophication assessment of coastal waters based on indicators: a literature review. *Global NEST Journal* (11) 4 373-300.
- ✓ Kiel-Martínez, A. L. (2012). *Productos farmacéuticos y de cuidado personal en el acuífero y la costa de la Península de Yucatán*. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- ✓ Kitsiou, D., Karydis, M. (2011). Coastal marine eutrophication assessment: A review on data analysis. *Environment International* 37, 778-801. Doi: [10.1016/j.envint.2011.02.004](https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.02.004)
- ✓ Klosterhaus, S., Grace, R., Hamilton, M. y Yee, D. (2013). Method validation and reconnaissance of pharmaceuticals, personal care products, and alkylphenols in Surface waters, sediments, and mussels in a urban estuary. *Environment International* (54) p. 92-99
- ✓ Kruskal, J.B.. (1964). Nonmetric multidimensional scaling: a numerical method. *Psychometrika*, 29, 115-129.
- ✓ Kurissery S, Kanavillil N, Verenitch S, Mazumder A (2012) Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. *Ecol Indic* 23:501–508
- ✓ Lempart, A., Kudlek E. y Dudziak, M. (2018). Determination of micropollutants in water samples from swimming pool systems. *Water* (10) p. 1-10 doi: 10.3390/w10081083
- ✓ Libes S. (2009). *Introduction to marine biogeochemistry*. California, Estados Unidos de América: ELSEVIER
- ✓ Lynch, J. M., y N. J. Poole [Eds.] (1979). *Microbial ecology: A conceptual approach*. John Wiley & Sons, New York, 266 p.
- ✓ López Ruíz J., (2002) *El mar: contaminación, características químicas y eutrofización*. Madrid, España, Miraguano.
- ✓ Manahan S. ( 2007) *Introducción a la química ambiental*. Reverté Ediciones España.
- ✓ Marín R. (2017). Contaminación emergente: sustancias prioritarias y preferentes, productos farmacéuticos, drogas de abuso, disruptores endocrinos, microplásticos y patógenos emergentes. *Tecnoaqua* n° 24. pp. 66-77.



- ✓ Martínez-Casales, N.Y. (2020). *Aguas residuales en las lagunas costeras de Yucatán, determinación de cafeína y 1,7 dimetilxantina como trazador antropogénico*. (Tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- ✓ Mee, L. D. (1988) A definition of “critical eutrophication” in the marine environment. *Rev. Biol. Trop.*, 36 (1): 159-161.
- ✓ Merino, M. (1992). *Afloramiento en la plataforma de Yucatán. Estructura y fertilización*. ICMYL, UNAM, México, D.F. p.255. (Tesis doctoral).
- ✓ Merino, M. (1997). Upwelling on the Yucatan Shelf: Hydrographic evidence. *J. Mar. Systems*. 13, 101-121.
- ✓ Merino-Ibarra, M., Valdespino, P. M., Monroy-Ríos, E. y Ramírez-Zierold, J. (2014). Eutrofización. *Geografía ambiental de México.*, 280-289.
- ✓ Millero, F.J. (1993). What is PSU? *Oceanography* 6(3):67. Edición. CRC Press Consultado en: [http://tos.org/oceanography/issues/issue\\_archive/issue\\_pdfs/6\\_3/6.3\\_letter.pdf](http://tos.org/oceanography/issues/issue_archive/issue_pdfs/6_3/6.3_letter.pdf)
- ✓ Millero, F. J. (2010). History of the equation of state of seawater. *Oceanography* (23) 3. P 18-33
- ✓ Millero, F. J. (2013). *Chemical Oceanography*. Florida, EUA. 4ta Edición. CRC Press.
- ✓ Moreno, D. P., Quintero, J. y López, A. (2010) Métodos para identificar, diagnosticar y evaluar el grado de eutrofia. *ContactoS* (78), 25-33.
- ✓ Moncheva, S., Gotsis-Skretas, O., Pagou, K., y Krastev, A. (2001). Phytoplankton blooms in Black Sea and Mediterranean coastal ecosystems subjected to anthropogenic eutrophication: Similarities and differences. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 53(3), 281–295.
- ✓ Montes de Oca-Esponda, S., Estévez, E., Cabrera, MC., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez, J.J. (2015). *Determinación de contaminantes emergentes en aguas subterráneas del noreste de Gran Canaria*. II Workshop “Estudio, aprovechamiento y gestión del agua en terrenos e islas volcánicas. Las Palmas de Gran Canaria.
- ✓ Oehler T, Tamborski J, Rahman S, Moosdorf N, Ahrens J, Mori C, Neuholz R, Schnetger B and Beck M (2019). DSI as a Tracer for Submarine Groundwater Discharge. *Front. Mar. Sci.* 6:563. doi: 10.3389/fmars.2019.00563



- ✓ Orellana-Lanza, R., Espadas-Manrique, C. y Nava-Marín, F. (2010). Contexto Físico en Durán R. y Méndez M. (Eds). Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán. CICY, PPD-FMAM, CONABIO, SEDUMA. (pp10-11). México
- ✓ Organización Mundial de la Salud (1994). *Glosario de términos de alcohol y drogas*. [https://www.who.int/substance\\_abuse/terminology/lexicon\\_alcohol\\_drugs\\_spanish.pdf](https://www.who.int/substance_abuse/terminology/lexicon_alcohol_drugs_spanish.pdf)
- ✓ Organización Mundial de la Salud. (2004). *Neurociencia del consumo y dependencia de sustancias psicoactivas*. Recuperado de: [https://www.who.int/substance\\_abuse/publications/neuroscience\\_spanish.pdf](https://www.who.int/substance_abuse/publications/neuroscience_spanish.pdf)
- ✓ Pacheco, J., Cabrera, A. (2003). Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas. *Ingeniería 7-2*, 47-54.
- ✓ Página de internet <https://www.phenomenex.com/Products/Part/8B-S100-TBJ> visitada por última vez el 29 de noviembre de 2019
- ✓ Paíga, P., Delerue-Matos, C. (2017) Anthropogenic contamination of Portuguese coastal waters during the bathing season: Assessment using caffeine as a chemical marker. *Marine Pollution Bulletin (120)* p. 355-363
- ✓ Pardo R., Álvarez Y., Barral D., Farré M., (2007) Cafeína: un nutriente, un fármaco, o una droga de abuso. Adicciones [en línea], 19 (Sin mes): Fecha de consulta: 25 de septiembre de 2018. Recuperado de: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=289122084002>>
- ✓ Perry, E., Marín, L., McClain, J. y Velázquez, G. (1995). The ring of Cenotes (Sinkholes) Northwest Yucatan, Mexico: Its Hydrogeologic Characteristics and Association with the Chicxulub impact Crater. *Geology*, 23, 17.20
- ✓ Pettine, M., Casentini, B., Fazi, S., Giovanardi, F., y Pagnotta, R. (2007). A revisitación of TRIAX for trophic status assessment in the light of the European water framework directive: Application to Italian coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, (54), 1413–1426.
- ✓ Phenomenex. (2019). *StrataX. Simplified solid phase extraction solutions*. Consultado de: <https://www.phenomenex.com/Products/Part/8B-S100-TBJ>
- ✓ Pires, A., Almeida, A., Correia, J., Calisto, V., Schneider, R. J., Esteves, V. I., Soares, A., Figueira, E. y Freitas, R. (2016). Long-term exposure to caffeine and carbamazepine: Impacts



on the regenerative capacity of the polychaete *Diopatra neapolitana*. *Chemosphere* (146). 565-573.

- ✓ Polanco-Rodríguez, Al., Árcega-Cabrera, F., Araujo-León, J. y Ocegüera Vargas, I. (2017). Perspectivas de la contaminación del acuífero en Yucatán, México: plaguicidas y metales pesados. Pollack, K., Balazs, K., y Ogunseitan, O. Proteomic assessment of caffeine effects on coral symbionts. *Environmental Science and Technology*. 43(6), 2085–2091.
- ✓ Pollack, K., Balazs, K., y Ogunseitan, O. (2009). Proteomic assessment of caffeine effects on coral symbionts. *Environmental Science and Technology*. 43(6), 2085–2091.
- ✓ PROFECO (2018). El chocolate alimento de dioses. Recuperado de: <https://www.gob.mx/profeco/documentos/el-chocolate-alimento-de-los-dioses?state=published>
- ✓ Quintero L. A., Agudelo, E. A., Quintana, Y. A., Cardona, S. A. y Osorio A. F. (2010). Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos. *Gestión y Ambiente* (13)3 51-64.
- ✓ Ramírez, H. U., Zárate de V., P. F., García, M. E., De la Torre, O., Israde, I., Meulenert, A. R. (2007). Disolución de sílice biogénica en sedimentos de lagos utilizados como bioindicadores de calidad del agua. *E-Gnosis* (5).
- ✓ Rivera, C., Zapata, A., Pinilla, G., Donato, J., Chaparro, B. y Jiménez, P. (2005). Comparación de la estimación de a clorofila-a mediante los métodos espectrofotométrico y fluorométrico. *Acta Biológica Colombiana* (10)2 95-103.
- ✓ Ruiz, C. E. (2014). *Circulación en la plataforma continental de Yucatán* (Tesis de maestría). Centro de Investigación científica y de educación superior de Ensenada, Baja California, Ensenada, Baja California, México.
- ✓ Ruiz, F.G., 1979. Upwelling North of the Yucatan Peninsula. MS Dissert. Texas A&M Univ., Dep. Oceanogr., College Station, 1-85.
- ✓ Salas-Salazar M., L., San Martín-Del Ángel P., Cuervo-González R., Jiménez-Torres C. y Hernández-Herrera R., I. (2017). Efecto de la temperatura sobre la bioacumulación de hidrocarburos en el Ostión americano *Cassostrea virginica*. *Ecosist. Recur. Agropec.* 4(11):299-308.



- ✓ Sánchez, J. (2001). *El fósforo, parámetro crítico de calidad de agua. Técnicas analíticas y de muestreo*. XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y ambiental. Venezuela.
- ✓ Secretaría de Desarrollo Sustentable. (2020a). *Bitácora ambiental del programa de ordenamiento ecológico territorial del Estado de Yucatán*. Consultado en la página: <http://bitacoraordenamiento.yucatan.gob.mx/galeria/index.php?Offset=150#>
- ✓ Secretaría de Desarrollo Sustentable. (2020b). Sistema de Áreas Naturales Protegidas del Estado de Yucatán. Consultado en la página: <https://sds.yucatan.gob.mx/areas-naturales/sanpy.php>
- ✓ Secretaría de Economía (2016). NMX-AA-120-SCFI-2016 “ que establece los requisitos y especificaciones de sustentabilidad de calidad de playas”.
- ✓ SEDESOL (2013). Unidad de Microrregiones . Cédulas de Información Municipal. Recuperado de: <http://www.microrregiones.gob.mx/zap/datGenerales.aspx?entra=pdzpyent=31ymun=038>
- ✓ SEMARNAT. (1996). NOM-001-SEMARNAT-1996 “que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas residuales en aguas y bienes nacionales
- ✓ SEMARNAT. (1996). NOM-002-SEMARNAT-1996 “que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal”
- ✓ SEMARNAT. (2011). Política Nacional de Mares y Costas de México. Versión Octubre 2011. Recuperado de: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/Libros2011/CD001776.pdf>
- ✓ Shepard, R.N. (1962). The analysis of proximities: Multidimensional scaling with an unknown distance function, I. *Psychometrika*, 27 (2), 125-140.
- ✓ STHDA, 82020). Statistical tolos for high-throughput data analysis. . Recuperado de: [http://www.sthda.com/english/articles/31-principal-component-methods-in-r-practical-guide/122-multidimensional-scaling-essentials-algorithms-and-r-code/?fbclid=IwAR1uiaU647zFeroo0YWI\\_gVXXiJrDqnnqgMb7fwh46NH9rVeuyrQO1Vaglc](http://www.sthda.com/english/articles/31-principal-component-methods-in-r-practical-guide/122-multidimensional-scaling-essentials-algorithms-and-r-code/?fbclid=IwAR1uiaU647zFeroo0YWI_gVXXiJrDqnnqgMb7fwh46NH9rVeuyrQO1Vaglc)



- ✓ Smith, S.V., Camacho Ibar, V., Herrera Silveira, J., Valdés, D., David, L., *et al.* (1999). Estimating groundwater flow using multiple conservative tracers. In: S. V. Smith, S. Ibarra-Obando, V.F. Camacho-Ibar (Eds.), *Comparison of Carbon, Nitrogen and Phosphorous Fluxes in Coastal Lagoons of Central America*, LOICZ Reports y Studies No. 15., Texel, The Netherlands LOICZ.
- ✓ Strickland, J. and Parsons, T. (1972). A practical handbook of seawater analysis. *Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada*,
- ✓ Thomas, P. M., Foster G. D. (2005). Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process. *Environmental Toxicology and Chemistry* (24) p. 25-30.
- ✓ UNAM. (2016). *Antología del medio ambiente: ¿cómo ves?* Selección de textos Gloria Piñon. Primera edición. México p-34-37
- ✓ US Army Corps of Engineers. (2000). Coastal Engineering Manual. Recuperado de :<https://www.publications.usace.army.mil/USACE-Publications/Engineer-Manuals/u43544q/636F617374616C20656E67696E656572696E67206D616E75616C/>
- ✓ U.S. Geological Survey. DOTABLES. USGS Science for a changing world. Consultado en la página: <https://water.usgs.gov/software/DOTABLES/>
- ✓ Vollenweider, R. A., Giovanardi, F., Montanari, g., y Rinaldi, A. (1998). Characterization of the thropic conditions of marine coastal waters with special reference to the NW Adriatic
- ✓ Weihaupt J. (1979) *Exploration of the oceans. An introduction to Oceanography*. Macmillan Publishing CO
- ✓ Wang, J., y Gardinali, P. R. (2012) Analysis of selected pharmaceuticals in fish and the fresh water bodies directly affected by reclaimed water using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 404(9), 2711– 2720.
- ✓ Whitall, D., Bricker, S., Ferreira, J., Nobre, Ana., Simas, T. y Silva, M. (2007) Assessment of eutrophication in estuaries: pressure-state-response and nitrogen source apportionment. *Environ Manage* (40) 678-690.



## ANEXOS

### ANEXO 1. Estadística descriptiva por estación

La Tabla I muestra los valores mínimo y máximo, la mediana y las desviación estándar (DE) de los datos obtenidos de los descriptores oceanográficos, nutrientes y clorofila-a en cada estación en ambos años.

Tabla I. Valores de los parámetros obtenidos por estación de la Zona costera del Estado de Yucatán para ambos años

Estación	Año		Temp. (°C)	OD (mg L <sup>-1</sup> )	Salinidad	Nit. (µM)	Amonio (µM)	FRS (µM)	SiRS (µM)	Cl-a mg m <sup>-3</sup>
1 Celestún	2017	Mín.	27.9	3.93	35.7	1.36	1.35	0.20	14.86	2.12
		Med.	27.9	3.94	35.7	1.42	2.31	0.20	15.14	2.79
		Máx.	28.1	3.94	35.8	2.10	3.28	0.20	15.42	3.45
		DE	0.12	0.01	0.06	0.41	<b>1.36</b>	0.0	0.40	<b>0.95</b>
	2018	Mín.	30.0	5.42	34.57	0.28	0.40	0.04	3.27	3.49
		Med.	30.2	5.73	34.59	0.35	0.64	0.37	4.29	3.70
		Máx.	30.3	5.81	34.6	0.44	1.14	0.44	5.13	4.03
		DE	0.15	0.21	0.02	0.08	0.38	0.21	<b>0.93</b>	0.27
2 Xixim	2017	Mín.	28.4	3.80	36.0	1.184	0.33	0.24	11.08	4.19
		Med.	28.5	3.85	36.1	1.302	0.59	0.35	12.01	4.43
		Máx.	28.5	4.07	36.3	1.466	1.49	0.37	12.98	4.73
		DE	0.06	0.14	0.15	0.14	<b>0.61</b>	0.07	<b>0.95</b>	0.27
	2018	Mín.	29.2	5.08	34.85	0.63	0.92	0.14	7.23	0.53
		Med.	29.5	5.42	34.85	0.67	1.60	0.37	7.38	1.07
		Máx.	29.8	5.61	34.89	0.70	2.21	0.91	11.28	1.30
		DE	0.30	0.27	0.02	0.03	<b>0.65</b>	0.39	<b>2.29</b>	0.39
3 Palmar	2017	Mín.	28.4	3.82	36.1	1.298	0.43	0.16	3.74	1.35
		Med.	28.7	3.95	36.1	1.588	0.70	0.22	4.06	2.36
		Máx.	28.9	4.35	36.2	1.866	0.81	0.24	4.61	5.01
		DE	0.25	0.28	0.06	0.28	0.19	0.04	0.44	<b>1.89</b>
	2018	Mín.	27.9	4.89	34.35	1.02	0.90	0.03	5.13	0.37
		Med.	28.4	5.27	34.7	1.30	1.26	0.25	7.26	0.55
		Máx.	28.4	5.28	34.7	1.39	1.34	2.05	8.35	0.63
		DE	0.29	0.22	0.20	0.19	0.23	1.11	<b>1.63</b>	0.13
4 P. Bass	2017	Mín.	28.5	3.87	35.7	1.171	0.89	0.21	9.95	0.87
		Med.	28.7	4.35	35.7	2.673	0.78	0.31	10.45	1.07
		Máx.	29	4.80	35.7	3.058	1.02	0.46	11.79	2.00
		DE	0.25	0.47	0.00	<b>1.00</b>	0.12	0.13	<b>0.95</b>	<b>0.60</b>
	2018	Mín.	27.0	4.766	34.60	0.87	0.57	0.03	3.92	0.35



		Med.	27.1	4.77	34.65	1.42	0.81	0.06	5.07	0.42
		Máx.	27.1	4.82	34.60	2.19	1.48	0.72	5.38	0.53
		DE	0.06	0.03	0.03	<b>0.66</b>	0.47	0.39	<b>0.77</b>	0.09
5 Sisal	2017	Mín.	30.0	3.92	35.9	5.531	1.73	0.28	8.20	1.07
		Med.	30.1	3.96	36.2	5.969	1.76	0.31	9.16	1.16
		Máx.	30.3	4.44	36.3	6.477	2.57	0.55	11.04	1.52
		DE	0.15	0.29	0.21	0.47	0.47	0.15	<b>1.44</b>	0.24
	2018	Mín.	26.3	4.48	34.26	3.09	1.01	0.03	6.01	0.83
		Med.	26.5	4.50	34.29	5.31	1.24	0.11	6.81	1.06
6 Chuburná	2017	Mín.	29.5	3.75	37.0	1.463	0.74	0.47	1.36	1.98
		Med.	29.7	4.14	37.0	2.153	0.80	0.53	1.82	2.10
		Máx.	29.8	4.31	37.2	4.444	1.59	0.69	4.71	2.10
		DE	0.15	0.29	0.12	<b>1.56</b>	0.47	0.11	<b>1.81</b>	0.07
	2018	Mín.	24.4	3.50	34.73	0.24	0.14	0.03	1.04	2.52
		Med.	24.5	3.50	34.75	0.61	0.17	0.05	2.33	2.73
7 Progreso	2017	Mín.	29.6	3.70	36.6	0.817	0.53	0.25	5.46	1.15
		Med.	29.7	3.72	36.6	2.173	1.10	0.34	5.89	1.20
		Máx.	29.9	3.80	36.6	2.828	1.17	0.60	6.32	1.34
		DE	0.15	0.05	0.00	<b>1.03</b>	0.35	0.18	0.43	0.10
	2018	Mín.	28.7	5.47	34.98	0.61	0.09	0.01	2.86	2.75
		Med.	28.9	5.51	35.0	0.62	0.24	0.02	2.98	3.24
8 Chicxulub	2017	Mín.	29.5	3.67	36.2	0.798	1.21	0.24	5.52	1.27
		Med.	29.7	3.77	36.5	1.362	3.07	0.24	5.69	1.47
		Máx.	29.7	4.25	36.6	1.526	5.20	0.34	5.77	1.59
		DE	0.12	0.31	0.21	0.38	<b>2.00</b>	0.06	0.13	0.16
	2018	Mín.	29.3	5.21	35	0.16	0.10	0.01	9.56	0.89
		Med.	29.7	5.27	35	0.24	0.21	0.03	9.61	0.92
9 Telchac	2017	Mín.	29.4	3.40	36.4	2.284	1.50	0.21	7.51	0.65
		Med.	29.4	3.61	36.4	2.543	2.12	0.34	8.83	0.66
		Máx.	29.5	3.80	36.5	4.694	2.37	1.01	18.29	0.91
		DE	0.06	0.20	0.06	<b>1.32</b>	0.45	0.43	<b>5.88</b>	0.15
	2018	Mín.	28.6	4.77	35.08	0.58	0.21	0.02	6.79	0.52
		Med.	28.8	4.96	35.09	0.73	0.29	0.02	7.07	0.69
10 Chabihau	2017	Mín.	28.1	3.65	36.3	2.118	0.66	0.24	10.06	0.78
		Med.	28.6	3.65	36.3	2.591	2.67	0.34	10.59	1.42
		Máx.	28.8	4.20	36.4	4.615	0.73	1.93	31.54	1.96
		DE	0.36	0.32	0.06	<b>1.33</b>	<b>1.14</b>	<b>0.95</b>	<b>12.25</b>	<b>0.59</b>
	2018	Mín.	29.0	5.31	35.24	0.20	0.32	0.01	7.56	0.99
		Med.	29.1	5.34	35.25	0.46	0.60	0.02	7.95	1.30
		Máx.	29.1	5.84	35.31	0.63	0.71	0.02	8.49	2.20



		DE	0.06	0.30	0.04	0.22	0.20	0.00	0.47	<b>0.63</b>
<b>11</b> <b>Dzilam</b>	2017	Mín.	29.9	4.31	33.3	1.976	1.28	0.32	4.95	1.33
		Med.	29.9	4.49	33.5	2.319	1.41	0.32	8.86	1.73
		Máx.	30.3	5.61	33.6	5.788	2.49	0.37	13.01	2.31
		DE	0.23	<b>0.70</b>	0.15	<b>2.11</b>	<b>0.66</b>	0.03	<b>4.03</b>	0.49
	2018	Mín.	28.9	3.05	32.26	2.14	0.70	0.01	8.48	0.88
		Med.	28.9	3.13	32.81	2.25	0.95	0.02	8.67	0.97
		Máx.	29.1	3.18	32.98	2.43	1.19	0.03	9.34	2.50
		DE	0.12	0.07	0.38	0.15	0.25	0.01	0.45	<b>0.91</b>
<b>12</b> <b>Bocas 1</b>	2017	Mín.	30.0	4.19	35.8	3.456	1.20	0.26	6.53	0.52
		Med.	30.3	4.33	36.4	3.634	1.31	0.29	9.25	0.94
		Máx.	30.5	5.02	36.5	4.274	3.51	0.44	16.05	2.21
		DE	0.25	0.44	0.38	0.43	<b>1.30</b>	0.10	<b>4.90</b>	<b>0.88</b>
	2018	Mín.	30.2	7.52	34.3	0.61	0.08	0.01	0.07	5.51
		Med.	30.2	7.54	34.4	0.63	0.10	0.01	0.08	6.19
		Máx.	30.5	7.98	35.29	2.59	0.15	0.06	0.34	8.13
		DE	0.17	0.26	<b>0.55</b>	<b>1.14</b>	0.04	0.02	0.15	<b>1.36</b>
<b>13</b> <b>Bocas 2</b>	2017	Mín.	30.2	3.64	36	3.419	0.13	0.26	7.19	0.81
		Med.	30.4	3.81	36.1	3.461	0.79	0.34	9.76	0.92
		Máx.	30.5	3.85	36.3	4.674	1.77	0.48	10.79	1.43
		DE	0.15	0.11	0.15	<b>0.71</b>	<b>0.83</b>	0.11	<b>1.86</b>	0.33
	2018	Mín.	30.0	5.06	34.92	0.22	0.10	0.01	2.70	7.75
		Med.	30.1	5.09	35.08	0.59	0.11	0.01	2.86	8.00
		Máx.	30.3	5.36	35.22	0.63	0.27	0.22	3.00	8.86
		DE	0.15	0.17	0.15	0.23	0.09	0.12	0.15	<b>0.58</b>
<b>14</b> <b>P. Bachul</b>	2017	Mín.	30.1	3.56	37.1	0.714	0.48	0.13	2.28	0.72
		Med.	30.2	3.77	37.1	2.575	0.82	0.23	6.91	1.21
		Máx.	30.2	4.37	37.1	3.412	0.85	0.38	7.30	1.27
		DE	0.06	0.42	0.00	<b>1.38</b>	0.21	0.12	<b>2.79</b>	0.30
	2018	Mín.	30.0	5.10	35.51	5.02	0.02	0.02	7.50	3.91
		Med.	30.1	5.24	35.78	26.34	0.09	0.03	20.81	4.12
		Máx.	30.2	5.40	36.79	43.01	0.10	0.04	36.06	5.07
		DE	0.10	0.15	<b>0.67</b>	<b>19.04</b>	0.04	0.01	<b>14.29</b>	0.62
<b>15</b> <b>Bachul</b>	2017	Mín.	28.9	3.43	37.3	1.342	0.87	0.19	4.35	0.60
		Med.	28.9	3.58	37.6	2.966	3.72	0.25	8.43	0.75
		Máx.	29.3	4.14	37.7	1.852	5.68	0.57	26.07	2.00
		DE	0.23	0.37	0.21	<b>0.83</b>	<b>2.42</b>	0.20	<b>11.54</b>	<b>0.77</b>
	2018	Mín.	29.5	3.48	36.07	0.46	1.03	0.02	13.14	0.92
		Med.	29.7	4.60	36.1	1.57	1.04	0.05	14.98	1.17
		Máx.	29.8	4.91	36.24	1.89	1.15	0.08	15.31	1.23
		DE	0.15	<b>0.75</b>	0.09	<b>0.75</b>	0.06	0.03	<b>1.17</b>	0.17
<b>16</b> <b>S. Felipe</b>	2017	Mín.	31.7	4.06	37.0	1.266	1.23	0.19	1.37	1.66
		Med.	31.8	4.43	37.1	1.713	1.27	0.21	1.83	3.98
		Máx.	32.0	4.43	37.2	1.873	1.37	0.33	2.39	5.85
		DE	0.15	0.21	0.10	0.31	0.07	0.08	<b>0.51</b>	<b>2.10</b>
	2018	Mín.	28.7	2.78	36.19	0.35	1.07	0.00	5.91	0.87
		Med.	28.9	3.05	36.19	0.65	0.13	0.03	6.19	1.17
		Máx.	29.1	3.71	36.34	2.42	1.13	0.15	7.31	1.48
		DE	0.12	0.48	0.09	<b>1.12</b>	<b>0.56</b>	0.08	<b>0.74</b>	0.30
<b>17</b>	2017	Mín.	30.7	3.68	36.70	1.560	0.77	0.04	0.16	0.92



<b>Lagartos</b>	2018	Med.	30.8	3.78	36.70	2.144	0.84	0.27	0.61	0.93
		Máx.	31	3.84	36.70	2.397	1.45	0.35	2.05	3.46
		DE	0.15	0.08	0.00	0.43	0.38	0.16	<b>0.99</b>	<b>1.46</b>
		Mín.	29.6	4.7	34.83	0.57	0.10	0.03	1.81	3.95
	Med.	29.8	5.02	34.95	0.59	0.11	0.03	1.91	3.95	
<b>18 Coloradas</b>	2017	Máx.	29.8	5.05	34.95	0.64	0.35	0.05	2.73	4.91
		DE	0.32	0.19	0.07	0.04	0.14	0.01	0.51	<b>0.56</b>
		Mín.	30.5	3.9	36.6	0.680	0.57	0.02	0.43	1.81
		Med.	30.6	4.08	36.6	1.210	0.63	0.02	0.96	2.02
	Máx.	30.6	4.08	36.6	1.927	0.64	0.03	1.72	2.10	
<b>19 P. Cuyo</b>	2018	DE	0.06	0.10	0.00	<b>0.63</b>	0.04	0.01	<b>0.65</b>	0.15
		Mín.	26.8	5.36	34.46	0.64	0.09	0.02	0.46	0.39
		Med.	26.9	5.40	34.78	0.77	0.25	0.03	0.73	0.71
		Máx.	27.4	5.84	35.08	0.85	1.70	0.05	1.10	0.97
	DE	0.32	0.27	0.31	0.10	<b>0.89</b>	0.01	0.32	0.29	
<b>20 Cuyo</b>	2017	Mín.	29.7	3.90	36.6	0.658	0.80	0.03	0.97	1.15
		Med.	29.8	3.97	36.6	1.331	0.90	0.16	2.67	1.97
		Máx.	29.9	4.53	36.7	2.682	1.01	0.20	3.16	2.79
		DE	0.10	0.35	0.10	<b>1.03</b>	0.10	0.09	<b>1.15</b>	<b>0.82</b>
	<b>20 Cuyo</b>	2018	Mín.	24.8	5.39	34.90	0.56	0.61	0.03	1.35
Med.			25.1	5.45	34.98	0.81	0.72	0.04	1.84	0.40
Máx.			25.3	5.52	35.02	0.88	1.00	0.08	2.91	0.65
DE			0.25	0.07	0.06	0.16	0.20	0.02	<b>0.80</b>	0.19
<b>20 Cuyo</b>		2017	Mín.	30.1	3.28	36.7	2.147	0.68	0.06	1.19
	Med.		30.1	3.41	36.7	2.260	0.85	0.07	2.18	2.36
	Máx.		30.1	3.67	36.8	4.028	0.94	0.07	2.22	3.02
	DE		0.0	0.20	0.06	<b>1.05</b>	0.13	0.01	<b>0.58</b>	0.46
	<b>20 Cuyo</b>	2018	Mín.	23.7	4.07	34.70	0.83	0.26	0.03	1.96
Med.			23.8	5.0	34.72	1.36	0.34	0.03	2.38	2.20
Máx.			24.1	5.40	36.68	4.39	0.38	0.03	3.05	2.30
DE			0.21	<b>0.68</b>	<b>1.14</b>	<b>1.92</b>	0.07	0.00	<b>0.55</b>	0.33

Mín: mínimo; Med: mediana; Máx: máximo, DE: desviación estándar, Nit: Nitrato+ Nitrito y Cl-a: clorofila-a

Las desviación estándar >0.5 están marcadas en negritas



## ANEXO 2. Shapiro-Wilks y Kruskal-Wallis

### SHAPIRO-WILKS

Se realizó la prueba de normalidad de Shapiro Wilks para determinar si los datos presentaban una distribución normal, siendo esta prueba la más robusta de todas. La prueba se realizó en el Programa *Statistica*. La hipótesis nula es que los datos se ajustan a una distribución normal, mientras que el valor de significancia establecido es de 0.05, por lo que si el “p valor” es menor a 0.05 se rechazará la hipótesis nula lo que indicaría que los datos analizados no se ajustan a una distribución normal.

### 2017

	N. obs	W	p
Salinidad	60	0.796	0
Temperatura	60	0.971	0.157
OD	60	0.915	0.0004
Nit.	60	0.899	0.0001
Amonio	60	0.766	0
FRS	60	0.663	0
SiRS	60	0.866	0.000009
Cl-a	60	0.845	0.000002

Si  $p > 0.05$  es normal

### 2018

	N. obs	W	p
Salinidad	60	0.885	0.000
Temperatura	60	0.849	0.000
OD	60	0.899	0.000
Nit.	60	0.315	0.000
Amonio	60	0.887	0.000
FRS	60	0.421	0.000
SiRS	60	0.760	0.000
Cl-a	60	0.808	0.000

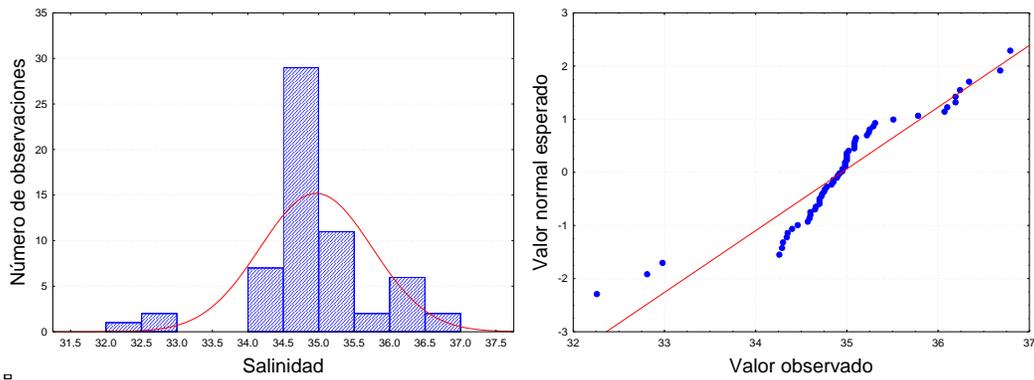
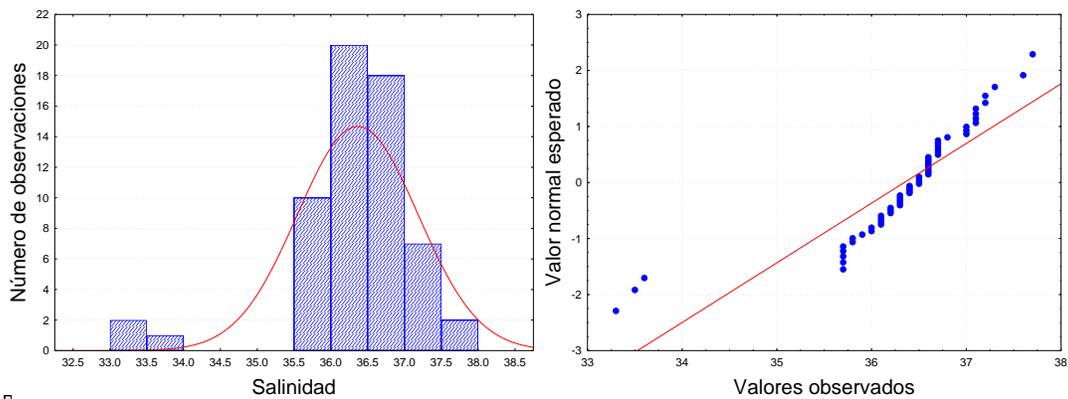
Si  $p > 0.05$  es normal



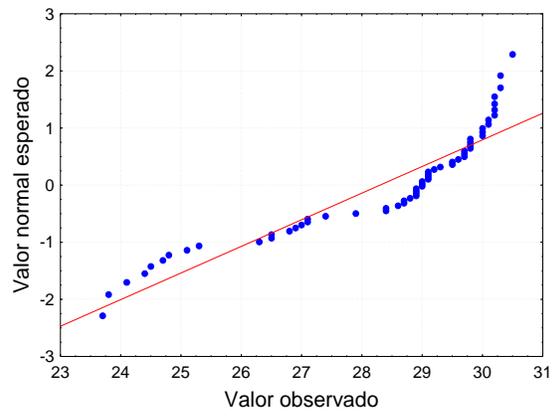
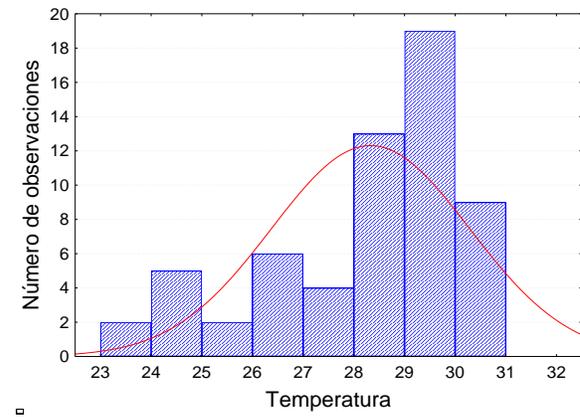
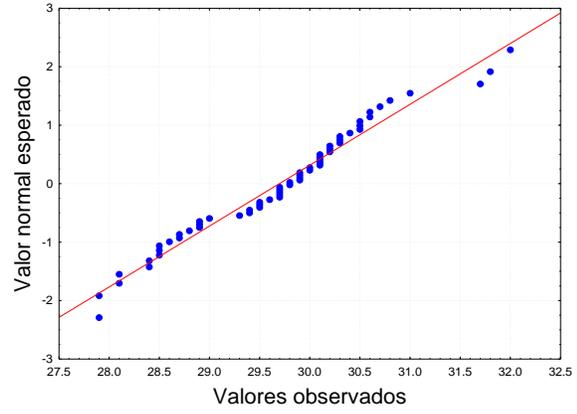
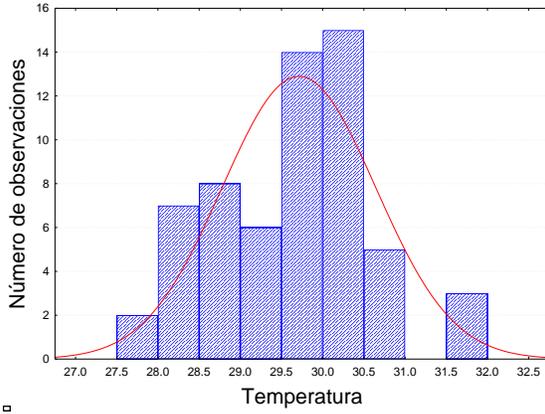
Los resultados de la prueba de normalidad  $w$  de Shapiro-Wilks mostró que sólo la temperatura, para ambos años, tiende a la normalidad.

A continuación se muestran la distribución de los datos de cada parámetro de forma gráfica.

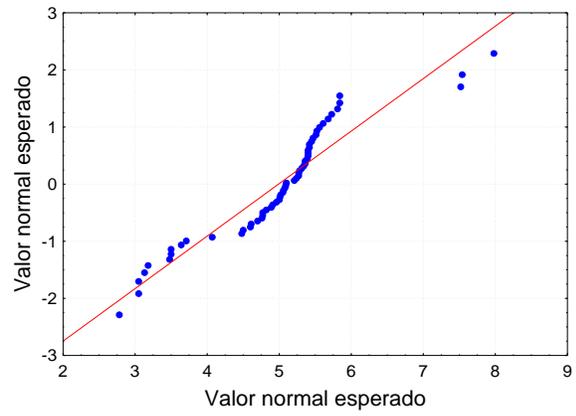
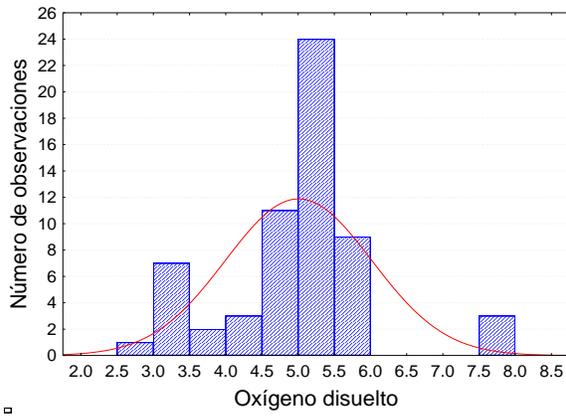
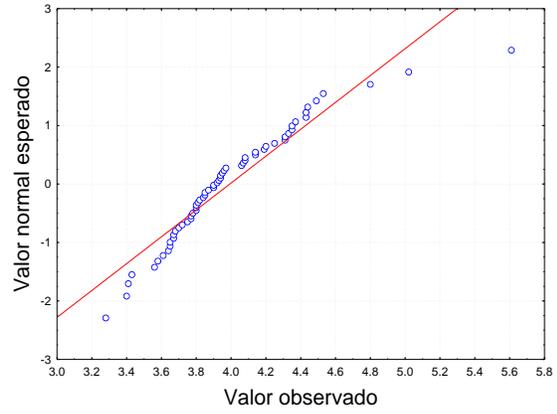
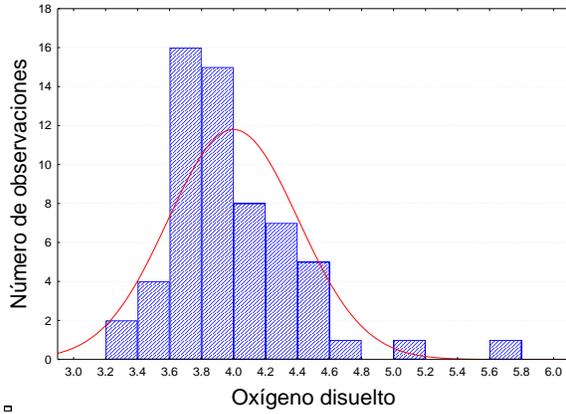
a. Salinidad



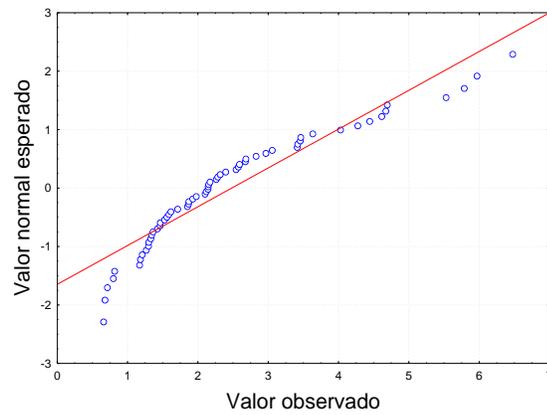
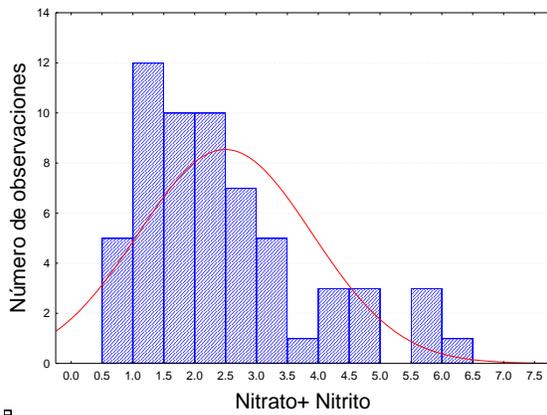
b. Temperatura

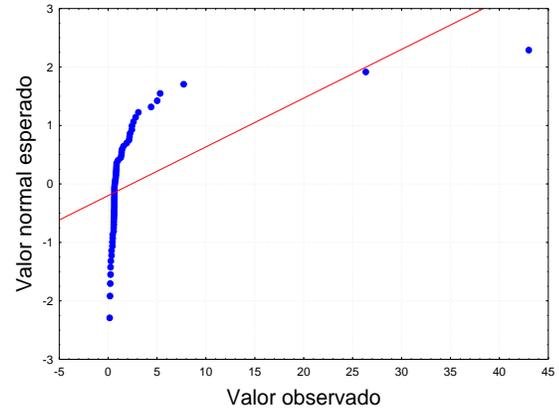
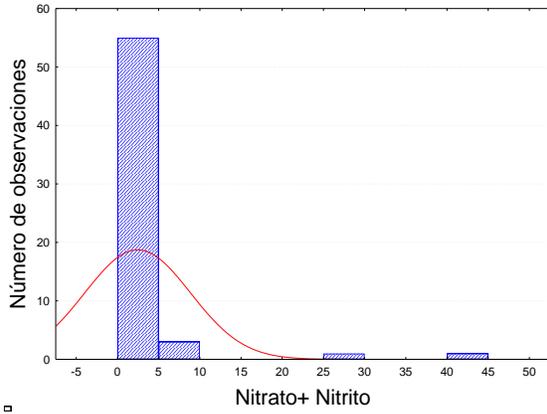


c. Oxígeno disuelto

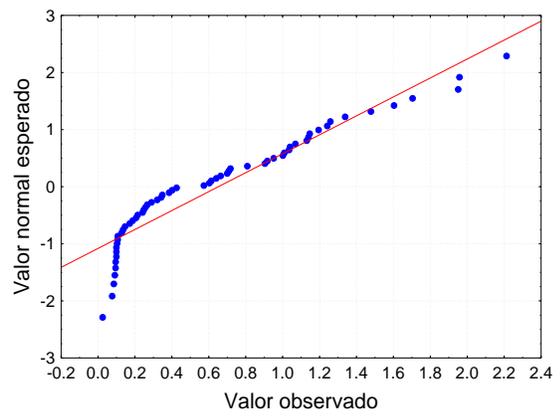
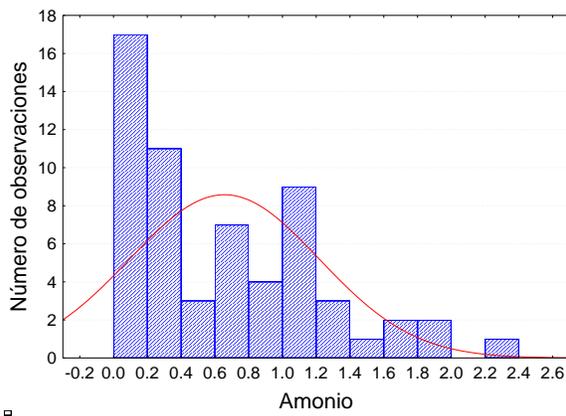
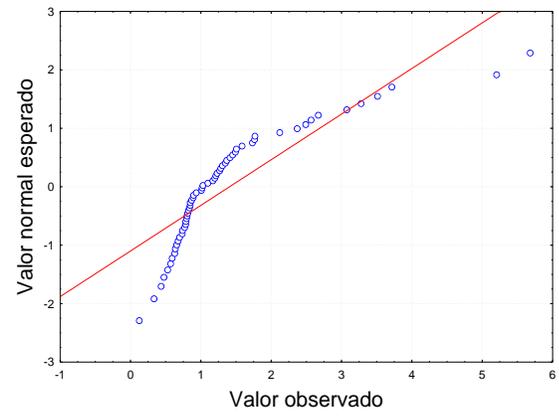
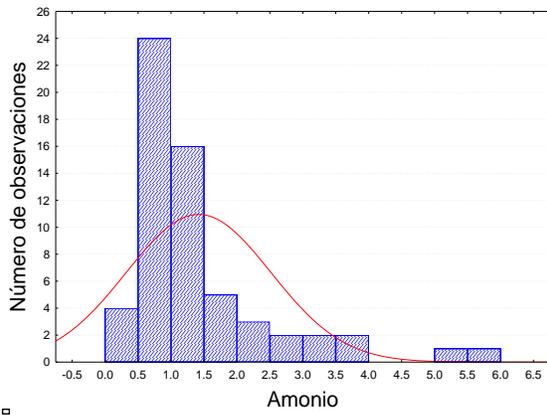


d. Nitrate + Nitrite



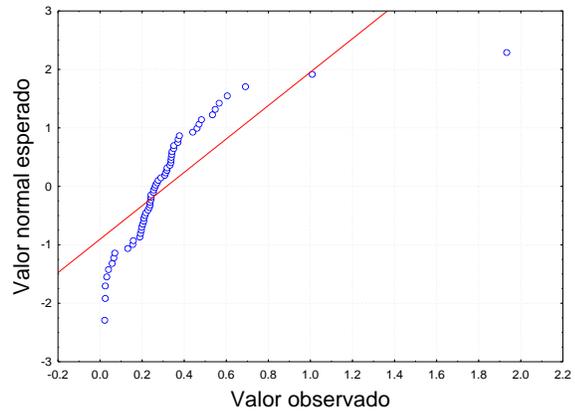
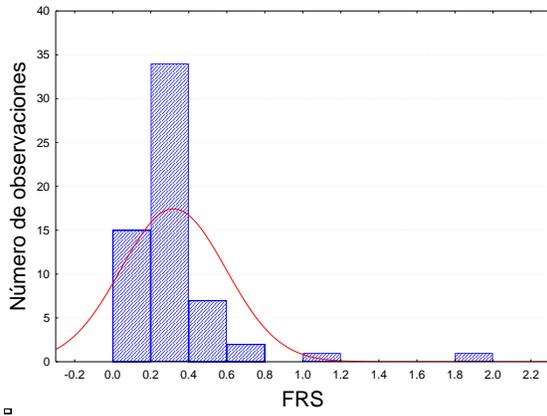


e. Amonio

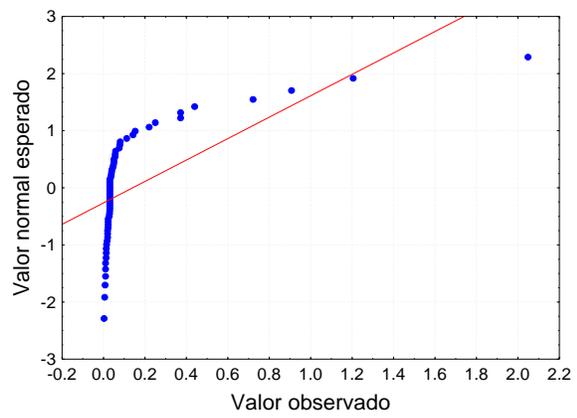
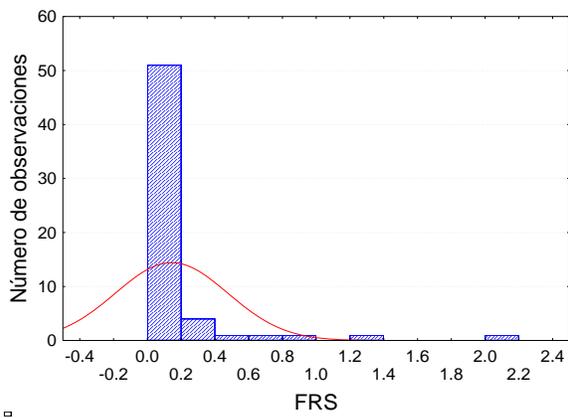




f. FRS

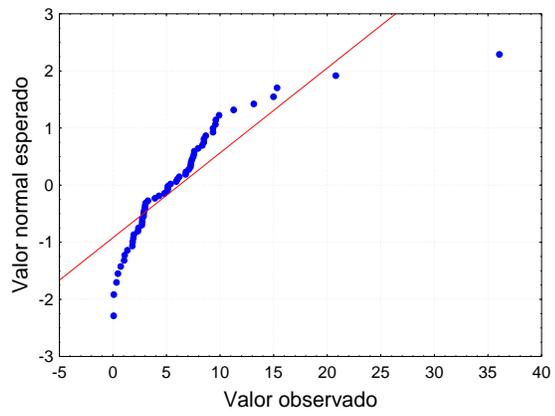
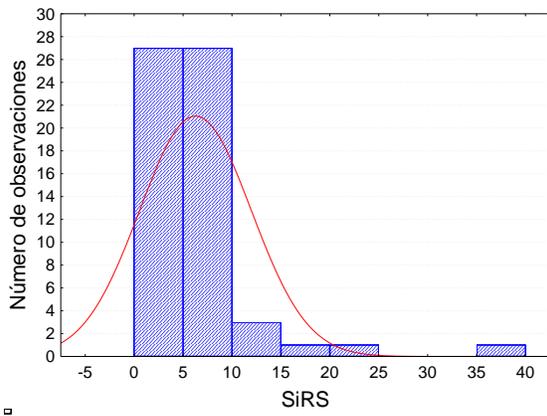
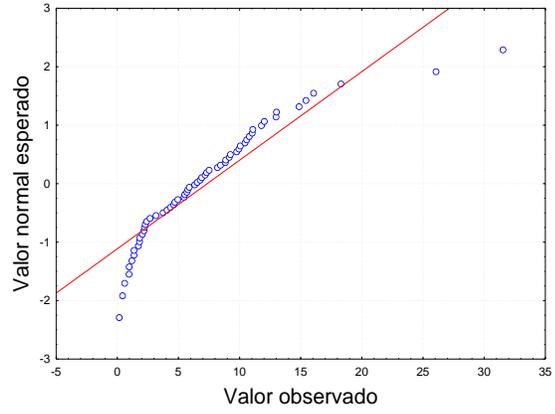
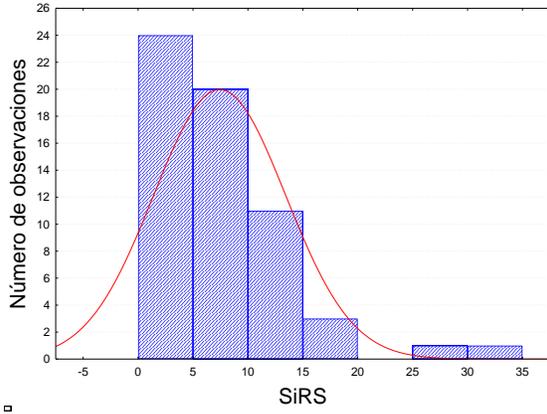


□

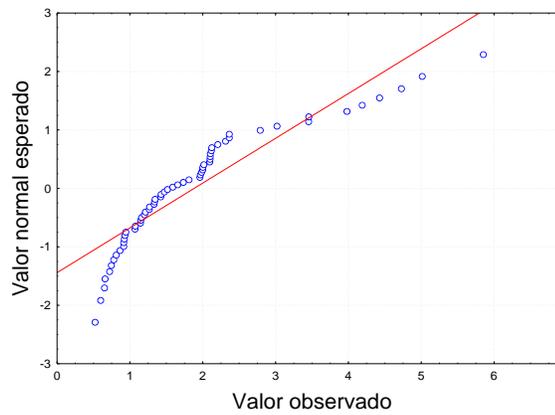
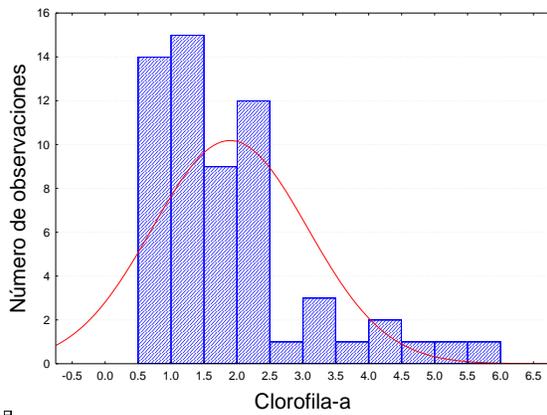


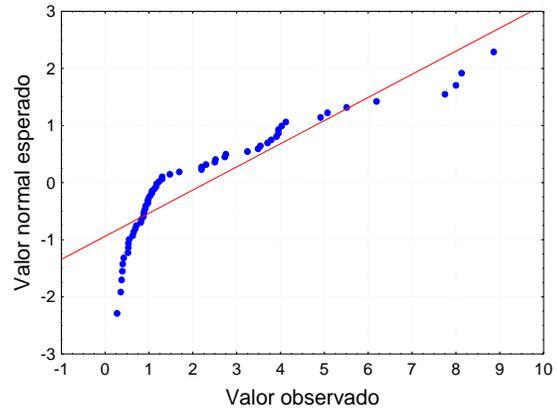
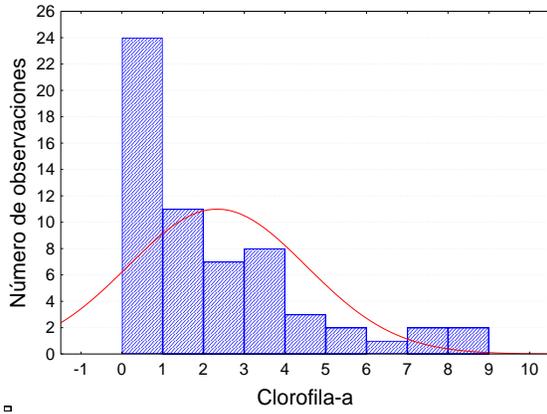
□

g. SiRS

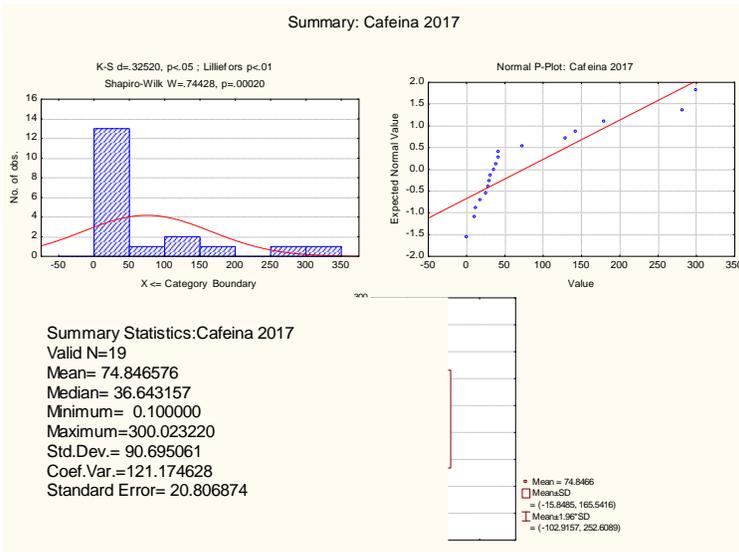


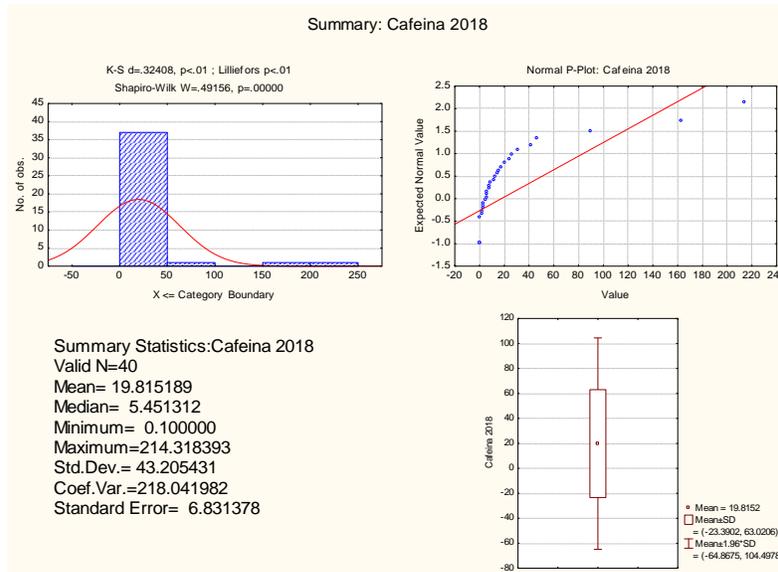
### h. Clorofila-a





i. Cafeína





## PRUEBA DE KRUSKAL-WALLIS

Se realizó la prueba de Kruskal-Wallis en los datos de cada estación para cada parámetro para determinar si los datos provienen de una misma distribución. Si se cumple la hipótesis nula significa que los datos provienen de una misma distribución ( $p\text{-valor} > 0.05$ ), mientras que si el  $p\text{-valor} < 0.05$ , significa que por lo menos una de las medianas de los grupos son diferentes significativamente.

Tabla II. Valores de p-valor resultantes de la prueba de Kruskal-Wallis ( $p < 0.05$ )

Parámetro	2017 p-valor	2018 p-valor
<b>Salinidad</b>	1.48e-05	0.0002
<b>Temperatura</b>	1.14e-05	9.055e-06
<b>Oxígeno disuelto</b>	0.0099	6.711e-05
<b>Nitrato+Nitrito</b>	0.01225	0.0012
<b>Amonio</b>	0.0174	0.0026
<b>FRS</b>	0.01127	0.1016
<b>SiRS</b>	0.0002	2.054e-05
<b>Cl-a</b>	0.0078	2.766e-05



### ANEXO 3. Datos de TRIX

	2017	2018
	Mediana	Mediana
	TRIX	TRIX
Celestún	5.8	5.1
Xixim	6.0	5.1
Palmar	5.7	4.7
P. Bass	5.6	4.6
Sisal	5.9	5.5
Chuburná	6.1	4.8
Progreso	5.7	4.2
Chicxulub	5.7	3.8
Telchac	5.7	3.8
Chabihau	5.8	3.6
Dzilam	5.7	4.9
Bocas 1	5.6	4.9
Bocas 2	5.8	4.2
P. Bachul	5.4	6.0
Bachul	5.4	4.7
S. Felipe	5.8	4.5
Lagartos	5.6	4.7
Coloradas	4.6	4.0
P. Cuyo	5.1	4.1
Cuyo	5.4	4.8
Mediana	5.7	4.7



## ANEXO 4. Cafeína

Entre ambos años se recolectaron muestras para determinar la concentración de cafeína presente, en un total de 60 estaciones; 20 estaciones en 2017 y 40 estaciones en 2018.

El límite de detección del equipo es de **1 ng L<sup>-1</sup>** y **el límite de detección del método utilizado fue de 8.3 ng L<sup>-1</sup>**, por lo que las concentraciones que se encuentren entre estos dos valores solo deberán considerarse como informativos.

Tabla IV. Concentración de cafeína (ng L<sup>-1</sup>)

Estación	2017	2018	
	50 metros	50 metros	200 metros
Celestún	12.33	26.07	<LD
Xixim	<LD	24.71	*
Palmar	29.46	9.06	<LD
P. Bass	25.21	*	*
Sisal	72.86	46.89	41.16
Chuburná	31.85	162.92	214.32
Progreso	<LD	89.58	11.74
Chicxulub	10.68	20.39	17.16
Telchac	179.85	12.48	31.00
Chabihau	28.24	15.16	15.78
Dzilam	18.51	*	*
Bocas 1	38.32	*	*
Bocas 2	42.10	*	<LD
P. Bachul	281.72	*	*
Bachul	300.02	*	<LD
S. Felipe	129.94	<LD	<LD
Lagartos	36.64	<LD	<LD
Col.	142.66	<LD	<LD
P. Cuyo	<LD	<LD	<LD
Cuyo	41.49	<LD	<LD

<LD: concentración <1.0 ng L<sup>-1</sup>

\*: Concentración de cafeína >1.0 ng L<sup>-1</sup> pero < 8.3 ng L<sup>-1</sup>

