



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“AGUAS RESIDUALES EN LAGUNAS COSTERAS DE YUCATÁN,
DETERMINACIÓN DE CAFEÍNA Y 1,7 DIMETILXANTINA COMO TRAZADOR
ANTROPOGÉNICO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

NORMA YAZMIN MARTÍNEZ CASALES



CD. MX.

AÑO 2022

Página 2 (Versión Preliminar y Definitiva)



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JOSEFINA ELIZALDE TORRES

VOCAL: Profesor: NURIA ESTURAU ESCOFET

SECRETARIO: Profesor: FLOR ELISA DEL ROSARIO ÁRCEGA CABRERA

1er. SUPLENTE: Profesor: PATRICIA DÍAZ ARISTA

2° SUPLENTE: Profesor: ROXANA ISELA NORIEGA NAVARRO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE CIENCIAS AMBIENTALES COSTERAS DE LA UNIDAD DE QUÍMICA SISAL, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

ASESOR DEL TEMA:



FLOR ELISA DEL ROSARIO ARCEGA CABRERA

SUSTENTANTE (S):



NORMA YAZMIN MARTÍNEZ CASALES

Contenido

Agradecimientos Profesionales	4
Agradecimientos Personales.....	4
Índice de figuras	5
Índice de figuras.....	6
Definiciones.....	6
RESUMEN	8
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 Crecimiento demográfico	9
1.2 Contaminación del agua.....	10
1.2.2 Contaminación del agua freática o subterránea	14
1.4 Productos químicos antropogénicos	14
1.5 Lagunas Costeras	15
1.5.1 Importancia lagunas costeras	16
1.6 Área de estudio	17
1.6.1 Clima	19
1.6.2 Fauna	19
1.6.3 Flora.....	20
1.7 Hidrología del área de estudio	21
1.7.1 Laguna de Celestún	21
1.7.2 Laguna de Chelem	23
1.7.3 Laguna de Dzilam	24
1.7.4 Laguna de Ría Lagartos.....	25
1.8 Trazadores de aguas residuales antropogénicas.....	25
1.8.1 Cafeína.....	26
1.8.1.1 Cafeína en descargas subterráneas	28
1.8.2 1,7 Dimetilxantina.....	29
Hipótesis	30
Objetivos	30
Capítulo 2. ANTECEDENTES.....	31
Capítulo 3 METODOLOGÍA	33
3.1 Material, Equipos y Reactivos	33

3.2 Limpieza del material	34
3.3 Estándares	35
3.4 Recolección de las muestras	35
3.4.1 Estaciones.....	36
3.4.2 Manejo de las muestras	37
3.6 Análisis Cromatográfico	38
3.6.1 Condiciones Cromatográficas	39
Capítulo 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	40
4.1 Temperatura.....	40
4.2 Salinidad	45
4.3 Oxígeno disuelto	50
4.4 Cafeína y 1,7 Dimetilxantina	55
4.5 Celestún	55
4.6 Chelem.....	56
4.7 Dzilam	57
4.8 Ría Lagartos.....	59
4.9 Concentración de Cafeína.....	60
4.10 Concentración de 1,7 Dimetilxantina.....	64
4.11 Relación Cafeína vs Densidad Demográfica.....	67
4.12 Relación 1,7 Dimetilxantina vs Densidad Demográfica.....	69
Capítulo 5.CONCLUSIONES	679
BIBLIOGRAFÍA	70

DEDICATORIA

A Horacio mi perro de quién he aprendido que cuando alguien tiene un mal día basta con sentarse en silencio y acompañarle.

Agradecimientos Profesionales

Agradezco al PAPIME-UNAM 200518, PAIP-UNAM 5000-9146 y al Dr. Jorge Herrera Silveira del Cinvestav-IPN Unidad Mérida que proporcionaron el apoyo económico para la ejecución de este proyecto.

A mi tutora la Doctora Flor Elisa del Rosario Árcega Cabrera, por dejarme formar parte de su equipo de trabajo, por la enseñanza profesional, la confianza y el apoyo incondicional que siempre me ofreció.

A la Doctora Elsa Noreña Barroso, técnica del laboratorio de Ciencias Ambientales Costeras, por el tiempo y dedicación en la enseñanza en el tratamiento y lectura de las muestras, durante el desarrollo de este proyecto.

Al Ingeniero Químico Ismael Ocegüera Vargas y a la Química Elizabeth Lamas Cosío por la asesoría, en el trabajo de laboratorio.

Al Doctor Jorge Herrera Silveira por el apoyo económico otorgado para la realización de mi tesis.

Al comité de revisión de tesis conformado por la Doctora Josefina Elizalde Torres y la Doctora Nuria Esturau Escofet, por el tiempo, dedicación y modificaciones al escrito que mejoraron significativamente su calidad.

Agradecimientos Personales

A mis padres Norma y Esteban por darme la vida educarme y amarme incondicionalmente, ser el apoyo que siempre me ha mantenido fuerte ante todo.

A mi hermana Esthefani, por ser la mejor amiga, cómplice y confidente que pudo haberme regalado la vida.

A mis amigos y amigas Andrea, Diana, Katina, Alfredo, América, Karina, Gaby, Iván, por ser parte de aventuras, buenos y malos momentos, y el apoyo incondicional.

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama conceptual de las lagunas costeras.....	16
Figura 2. Lagunas costeras del Estado de Yucatán. A) Celestún, B) Chelem, C) Dzilam de Bravo, D) Río Lagartos.....	18
Figura 3. Laguna de Celestún	22
Figura 4. Laguna de Chelem	23
Figura 5. Laguna de Dzilam.....	24
Figura 6. Laguna de Río Lagartos.....	25
Figura 7. Variación de la temperatura en la laguna de Celestún. a) Mapa, b) Grafica.....	40
Figura 8. Variación de la temperatura en la laguna de Chelem,. a) Mapa, b) Grafica.....	41
Figura 9. Variación de la temperatura en la laguna de Dzilam. a) Mapa, b) Grafica.....	42
Figura 10. Variación de la temperatura en la laguna de Río Lagartos. a) Mapa, b) Grafica	43
Figura 11. Grafico de cajas de la variación de temperatura.....	45
Figura 12. Variación de la salinidad en la laguna de Celestún. a) Mapa, b) Grafica.....	45
Figura 13. Variación de la salinidad en la laguna de Chelem. a) Mapa, b) Grafica	46
Figura 14. Variación de la salinidad en la laguna de Dzilam. a) Mapa, b) Grafica	47
Figura 15. Variación de la salinidad en la laguna de Río Lagartos. a) Mapa, b) Grafica.....	48
Figura 16. Grafico de cajas de la variación de la salinidad.....	50
Figura No 17. Variación del oxígeno disuelto en la laguna de Celestún. a) Mapa, b) Grafica.....	50
Figura No 18. Variación del oxígeno disuelto en la laguna de Chelem. a) Mapa, b) Grafica.....	51
Figura No 19. Variación del oxígeno disuelto en la laguna de Dzilam. a) Mapa, b) Grafica.....	52
Figura No 20. Variación del oxígeno disuelto en la laguna de Río Lagartos. a) Mapa, b) Grafica.....	53
Figura 21. Grafico de cajas de la variación del oxígeno disuelto.....	54
Figura No 22. Grafica comparativa de concentración de Cafeína vs 1,7 Dimetilxantina.....	55
Figura No 23. Gráfica comparativa de concentración de Cafeína vs 1,7 Dimetilxantina.....	57
Figura No 24. Gráfica comparativa de concentración de Cafeína vs 1,7 Dimetilxantina.....	58
Figura No 25. Gráfica comparativa de concentración de Cafeína vs 1,7 Dimetilxantina.....	59
Figura No 26. Concentración de Cafeína respecto a los sitios de muestreo en Celestún.....	60
Figura No 27. Concentración de Cafeína respecto a los sitios de muestreo en Chelem.....	61
Figura No 28. Concentración de Cafeína respecto a los sitios de muestreo en Dzilam.....	61
Figura No 29. Concentración de Cafeína respecto a los sitios de muestreo en Río Lagartos.....	62
Figura 30. Grafico de cajas de la concentración de cafeína.....	63
Figura No 31. Concentración de 1,7 Dimetilxantina respecto a los sitios de muestreo en Celestún	64
Figura No 32. Concentración de 1,7 Dimetilxantina respecto a los sitios de muestreo en Chelem	64
Figura No 33. Concentración de 1,7 Dimetilxantina respecto a los sitios de muestreo en Dzilam	65
Figura No 34. Concentración de 1,7 Dimetilxantina respecto a los sitios de muestreo en Río Lagartos	65
Figura 35. Grafico de cajas de la concentración de 1,7 Dimetilxantina.....	66
Figura 36. Gráficos de relación cafeína contra densidad poblacional. A) Celestún, B) Chelem, C) Dzilam, D) Río Lagartos.....	67
Figura 36. Gráficos de relación cafeína contra densidad poblacional. A) Celestún, B) Chelem, C) Dzilam, D) Río Lagartos.....	

Índice de tablas

Tabla I. Equipos utilizados en el desarrollo experimental.....	33
Tabla II. Reactivos, Solventes, y estándares utilizado en el desarrollo experimental.....	34
Tabla III. Materiales utilizados en el desarrollo experimental.....	34
Tabla IV. Estándares utilizados en el desarrollo experimental.....	35
Tabla V. Localización por estaciones y descripción de la recolección de muestras.....	36
Tabla VII Condiciones de análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas.....	39
Tabla VIII Tiempo de retención y los iones para la operación en modo SIM en la detección y cuantificación de la calibración y las muestras.....	39

Definiciones

Aguas estuarinas se define como agua de mezcla de agua dulce y agua salada que presenta un gradiente de salinidad.

Agua freática es el agua situada por debajo de la superficie del suelo en los espacios porosos del suelo y en las fracturas de las formaciones rocosas. Una unidad de roca o un depósito no consolidado se denomina acuífero cuando se puede producir una cantidad de agua utilizable.

Aguas residuales son las aguas que resultan después de haber sido utilizadas para actividades humanas dichas aguas puede contener grasas, detergentes, materia orgánica, residuos de la industria y agropecuarios, herbicidas, plaguicidas, y en ocasiones algunas sustancias tóxicas como bifenilos policlorados entre otras.

Biomasa es la cantidad de materia orgánica acumulada en un individuo, un nivel trófico, una población o un ecosistema.

Cactáceas son una familia de plantas, en su gran mayoría espinosas, conocidas en conjunto como cactus o cactus.

Caducifolia hace referencia a los árboles o arbustos que pierden su follaje durante una parte del año, en los climas cálidos y áridos el follaje se pierde durante la época seca del año.

Cinegética es la actividad o acción en la que se captura un animal (caza).

Elasmobranquios conforman una subclase dentro de los peces cartilaginosos. Comprende, entre otras, los tiburones (superorden Selachimorpha) y las rayas (superorden Batoidea).

Estiaje es el nivel de caudal mínimo que alcanza un río o laguna en algunas épocas del año, debido principalmente a la sequía.

Halofita es una planta que crece de manera natural en áreas afectadas por salinidad en las raíces o aerosoles de sal, como en los desiertos salinos, y/o litorales.

Halofila es el adjetivo que se aplica a los organismos que viven en medios con presencia de gran cantidad de sales

Humedales comprende zonas de propiedades geológicas diversas: ciénagas, esteros, marismas, pantanos, turberas, así como las zonas de costa marítima que presentan anegación periódica por el régimen de lluvias y/o mareas mareas.

Karts se conoce a una forma de relieve originada por meteorización química de determinadas rocas, como la caliza, dolomía o yeso, compuestas por minerales solubles en agua.

Manglar es un área biótica formada por árboles muy tolerantes a sales existentes en la zona intermareal cercana a la desembocadura de cursos de agua dulce en latitudes tropicales y subtropicales.

.Oligohalina es el contenido de sales minerales disueltas en un cuerpo de agua entre el porcentaje 5 % y 10 %.

Organoléptico son todas aquellas propiedades descriptivas de las características físicas que tiene la materia en general, y las pueden percibir los sentidos.

Petén es una región, se usa para designar ciertas formaciones vegetales existentes en el paisaje y la geografía de la península de Yucatán.

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo identificar la presencia de aguas residuales en las lagunas costeras de Yucatán, utilizando como trazadores de aguas residuales antropogénicas a la cafeína y a su metabolito 1,7 dimetilxantina. Se recolectaron muestras de agua de los primeros 15 cm de la columna superficial de cuatro lagunas costeras de Yucatán: Celestún, Chelem, Dzilam de Bravo, y Ría Lagartos. Las muestras se recolectaron en temporada de lluvias, y se utilizó la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a un detector de masas para la determinación de los anteriormente mencionados trazadores.

Los resultados mostraron que dichos trazadores se detectaron en concentraciones cuantificables en todas las lagunas muestreadas en la zona costera de Yucatán, indicando presencia de aguas residuales antropogénicas en los sistemas naturales. Las lagunas de Celestún y Chelem fueron las lagunas que presentaron una mayor concentración de cafeína y su metabolito 1,7 dimetilxantina. Los niveles de estos trazadores en estas lagunas van desde de 96.8 ppt hasta 2500 ppt, son indicativos de aportes relacionados con asentamientos urbanos y descargas directas en los cuerpos lagunares estudiados. En otras zonas donde la densidad demográfica es menor, es probable que los aportes difusos del agua subterránea con su carga respectiva de cafeína y 1,7 dimetilxantina sean los que estén contribuyendo a la presencia de aguas residuales en las lagunas costeras de Yucatán.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Las actividades humanas impactan la calidad del agua de los diversos sistemas acuáticos mediante el aporte de aguas residuales no tratadas. En el caso de Yucatán, los aportes de aguas residuales pueden alcanzar el acuífero, debido a la naturaleza kárstica del suelo y las malas prácticas de manejo de residuos. Una vez ahí son transportadas desde el interior del continente hacia el mar, alcanzando los vulnerables sistemas costeros, como lo son las lagunas costeras.

Determinar la presencia de aguas residuales antropogénicas, que pueden impactar negativamente en la calidad del agua en dichos sistemas, es importante para determinar los probables riesgos ambientales y daños a la salud humana. Una forma de evaluar de manera eficiente estos sistemas lagunares es a través del monitoreo con marcadores o trazadores químicos.

La concentración de cafeína presente en estos cuerpos de agua es resultado de los aportes de aguas residuales de manera directa o por infiltración del acuífero o las fosas sépticas urbanas. La cafeína es un componente de muchas bebidas comunes que incluyen café, té, refrescos de cola y bebidas energéticas. Dicho compuesto tiene una alta persistencia en el agua y alta solubilidad, y se ha encontrado en alta concentración en aguas residuales, por lo que este compuesto se ajusta al perfil que debe presentar un trazador estable.

De acuerdo con el estudio publicado por Arnaud (1993) y Seiler et al. (1999), la cafeína se incluye en diversos productos farmacéuticos como analépticos para la mejora de efectos analgésicos, siendo un ejemplo la cafiaspirina. Entre el 0,5% y el 10% de la cafeína que contiene se excreta sin metabolizar a través de la orina, mientras que el restante se elimina en sus derivados metabolizados, siendo el de mayor estabilidad ambiental la 1,7 dimetilxantina.

A continuación, presentaremos la situación respecto a la contaminación antropogénica y estado de salud de los sistemas costeros en México, así como la utilidad que a este respecto tiene el uso de trazadores tales como la cafeína y la 1,7 dimetilxantina para el monitoreo de aguas residuales en lagunas costeras.

1.1 Crecimiento demográfico

Actualmente México cuenta con 119 millones 530 mil 753 habitantes según la encuesta intercensal 2015, realizada por el INEGI. Se encuentra entre los 11 países más habitados del mundo después de China, India y Estados Unidos (Cuéntame INEGI 2015).

En nuestro país, las entidades con mayor número de habitantes son: el Estado de México, Ciudad de México y Veracruz mientras que los menos poblados son Baja California Sur, Colima y Campeche. Durante los últimos 65 años, la población en México ha crecido poco más de cuatro veces. En 1950 había 25.8 millones de personas, en 2015 hay 119.5 millones (Cuéntame INEGI 2015).

De 2010 a 2015, la población se incrementó en 7 millones de habitantes, lo que representa un crecimiento promedio anual de 1.4 por ciento. Observando que la proporción de niños ha disminuido y se ha incrementado la de adultos. En 2015 la población menor de 15 años representa 27% del total, mientras que la que se encuentra en el grupo de 15 a 64 años, constituye 65% y la población en edad avanzada representa el 7.2 % (Cuéntame INEGI 2015).

El estado de Yucatán representa el 2.02% del territorio nacional y cuenta con 106 municipios, siendo su capital Mérida. Actualmente tiene 2,097,197 habitantes, lo que representa el 1.8% del total del país. La distribución de la población está distribuida en 84% en la zona urbana, y un 16% en la zona rural. El sector de actividad que más aporta al PIB (Producto Interno Bruto) en dicho estado es el comercio (INEGI 2015).

El crecimiento demográfico está relacionado directamente con la contaminación por actividades antropogénicas, el incremento del número de habitantes aumentará dichas actividades generando contaminantes de todo tipo, incluyendo los denominados emergentes, compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud (Barceló et. al 2007).

1.2 Contaminación del agua

En nuestro planeta se estima que hay unos mil 400 millones de km³ de agua. De esta cifra el 97.5% es agua perteneciente a mares y océanos, sólo el 2.5% es agua

dulce o de consumo, la cual en su mayoría está contenida en glaciares y capas de hielo. Una proporción importante se encuentra depósitos subterráneos a la cual se le denomina agua freática y el 0.3% se localiza en lagos, lagunas y ríos para ser utilizada por seres vivos incluyendo el hombre.

El agua dulce es un recurso natural vital e indispensable, su disponibilidad es escasa y con el paso del tiempo ha visto comprometida su calidad sufriendo un deterioro, debido principalmente a que el desarrollo tecnológico, industrial, el crecimiento de la población no ha implementado buenas prácticas en el desecho de sus residuos sólidos o aguas residuales dando pauta a un incremento en la contaminación del agua.

Existen dos tipos de contaminación del agua; la puntual que espacialmente es única y por ende localizable, que puede ser controlada mediante acciones específicas; la difusa o dispersa se produce en general a lo largo de extensas superficies y su control o mitigación es mucho más complicada y a veces no viable ni técnica, ni económicamente. Al no haber un punto de concentración específico es muy difícil su identificación y control.

En general, la mayor parte de la contaminación se origina por descargas industriales, agrícolas, urbanas, etc., sin embargo, en acuíferos costeros el proceso de salinización por la intrusión marina es otro factor relevante en la contaminación del agua.

1.2.1 Principales fuentes de contaminación hídrica en México

Las principales actividades antropogénicas que fungen como fuente de contaminación hídrica en México se resumen a continuación:

- Agricultura. Los principales contaminantes generados por esta industria son los plaguicidas y el exceso de nutrientes, que siendo arrastrados por la lluvia y la erosión del suelo afectando así la calidad del aire, agua y suelo. Las aguas de retorno agrícola son una fuente de contaminación importante cuyo impacto se manifiesta en el alto porcentaje de cuerpos de agua que se encuentran en

condiciones de eutrofización, pero también en aquellos pozos contaminados con plaguicidas.

- Asentamientos urbanos. Estos generan descargas de residuos de origen doméstico y público que constituyen las aguas residuales municipales urbanas. En Yucatán, menos del 3% de las aguas residuales generadas son tratadas y constituyen una fuente de contaminantes hacia el acuífero, esto pone al Estado en el último lugar nacional en términos de tratamiento de aguas residuales.
- Descargas industriales. Generadas por las actividades de extracción y/o transformación de recursos naturales usados como bienes de consumo para la población. Las descargas industriales contienen metales pesados y otras sustancias, las cuales algunas no se degradan fácilmente en condiciones naturales. Entre las actividades más contaminantes destacan la industria azucarera, química, petrolera, metalúrgica y del papel.
- Sector pecuario. Constituido por los efluentes de las instalaciones dedicadas a la crianza de ganado. Como es el uso de hormonas, antibióticos, aditivos usados para crecimiento y engorda
- Turismo y transporte. Hay más de 850 sitios asociados a cuerpos de agua que podrían destinarse al establecimiento de lugares recreativos. Algunos ríos y estuarios son aprovechados, también, por embarcaciones de pequeño calado para el transporte de productos comerciales y para el turismo. El uso de bloqueadores, repelente u otros productos de cuidado personal, en bañistas, genera un aporte considerable de productos químicos en cuerpos de agua usados como establecimientos recreativos.

La contaminación antropogénica del agua se genera en viviendas, servicios y actividades comerciales. Estas aguas, contienen restos fecales y orina, que a su vez contienen compuestos de origen farmacéutico, metabolitos secundarios, aditivos, combinados con detergentes, lejías, productos agroquímicos, entre otros.

Las actividades antropogénicas tanto de la zona urbana, como de la rural, generan residuos, que son arrastrados por el drenaje y al no tener un tratamiento adecuado, pueden infiltrar los diversos contaminantes que contengan hacia el acuífero, o desembocar en la zona costera y provocar el deterioro de los recursos naturales y ecosistemas. A este respecto el estado de Yucatán ocupa el último lugar en tratamiento de aguas residuales del país, tratando sólo un 3% de toda el agua residual generada.

La contaminación provocada por actividades humanas puede tener consecuencias perjudiciales, por ejemplo;

- Puede provocar daños en la salud humana, así como enfermedades de tipo infecciosas provocada por microorganismos y virus, de materia en descomposición o excretas, como es el caso de hepatitis A, salmonelosis, colera por mencionar algunos (OMS 2012), o intoxicación crónica la cual se refiere a contaminación química y exposición constante, por ejemplo, metales pesados, plaguicidas, antibióticos, provocando diferentes afecciones que van desde daño hepático, efectos teratogénicos, neurotoxicidad, resistencia a antibióticos, anemia, infertilidad, cáncer (Londoño-Muñoz 2015).
- Daños en la flora y en la fauna, como es el caso de la eutrofización, la cuál es un enriquecimiento de nutrientes en un ecosistema acuático, trayendo como consecuencias el desarrollo de proliferación masiva de algas, disminuyendo la biodiversidad del ecosistema (Pauchard 2011).
- Cambios en ecosistemas terrestres y acuáticos, entre ellos perdida del hábitat como el resultado del cambio y sobre explotación del uso de suelos, o la construcción de caminos y puentes sobre cuerpos lagunares o ríos, modificando la hidrodinámica de estos cuerpos de agua (Dirzo- Miranda 1991).

Uno de los indicadores más empleados para determinar la calidad del agua son las bacterias coliformes, sin embargo éstas no son exclusivas del tracto digestivo del ser humano, sino son comunes a todos los organismos superiores, por ende su presencia indica materia fecal/orín de cualquier animal superior, incluido el hombre. Sin embargo, la cafeína, si es exclusiva del ser humano y la cantidad de consumo y excreta dependerá de los usos y costumbres del individuo, así como del estado de salud del organismo, pero su presencia será definitoria en la identificación de aguas residuales antropogénicas en los sistemas naturales.

1.2.2 Contaminación del agua freática o subterránea

Las principales fuentes de contaminación para el agua subterránea son: lixiviados de desechos sólidos, descargas de agua residual no incorporadas al drenaje municipal y disolución de minerales y formaciones de rocas.

También se presenta un problema general de contaminación difusa en los acuíferos que subyacen en las zonas agrícolas. En los casos del arsénico y el fluoruro, la mayor parte de los problemas de salud se deben a la presencia natural de los contaminantes en el suelo. Sin embargo, los problemas por deficiencias en la calidad del agua se deben principalmente a la contaminación generada por los seres humanos y a la degradación generalizada del medio ambiente.

1.4 Productos químicos antropogénicos

Los compuestos presentes en el agua abarcan un amplio espectro de productos químicos antropogénicos que son aquellos sintetizados o indirectamente producidos por las actividades humanas.

Los contaminantes antropogénicos se han dispersado ampliamente en el ambiente y emergen en las aguas superficiales y subterráneas, como resultado de:

- Emisiones industriales, cómo es el caso de efluentes de proceso no tratados, aguas residuales.

- La ineficiente disposición de residuos sólidos y los tiraderos no regulados de basura.
- Los derrames accidentales.
- La aplicación de plaguicidas en la agricultura.
- Disposición en el suelo de lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales.
- El consumo de una amplia gama de productos de uso personal que son excretados y para los cuales los tratamientos convencionales no son efectivos.

El uso continuo de fármacos y productos de uso personal, entre otros compuestos antropogénicos, con su posterior excreción y liberación a los ecosistemas, pueden causar efectos adversos a la salud y el ambiente. En algunos casos, como los pesticidas, son potencialmente tóxicos, se debe considerar que la exposición prolongada a los antibióticos puede contribuir al desarrollo de resistencia por algunas especies de bacterias (et. al Gil y Soto 2012)

1.5 Lagunas Costeras

Las lagunas costeras son depresiones en la zona costera que tienen una conexión permanente o efímera con el mar, pero del cual están protegidas por algún tipo de barrera. Su conformación estructural resulta de la interrelación de varios ecosistemas como: manglares, ríos, mares, manantiales, y la vegetación acuática. Reciben y acumulan gran cantidad de materia orgánica, nutrientes que provienen de diversas fuentes y son transportados por el mar, los ríos y las aguas subterráneas (Comín y Herrera- Silveira, 2000).



Figura 1. Diagrama conceptual de las lagunas costeras¹

La variedad ambiental y productividad de dichos cuerpos de agua sobresalen por servir como sitios de crianza de peces, moluscos, o como la de exportar excedentes de materia orgánica, fertilizando el mar con el que conectan.

En Yucatán las lagunas costeras de Celestún, Chelem, Dzilam, Ría lagartos, se han desarrollado diferentes actividades como, pesca, turismo, actividad cinegética, aprovechamiento del manglar, generando problemas de contaminación y deterioro de las mismas.

1.5.1 Importancia lagunas costeras

La República Mexicana está rodeada por 11 600 km de litoral, en la que existen 1 567 000 hectáreas cubiertas de por superficies estuáricas. El Golfo de México posee 674 500 hectáreas.

Dentro de los ecosistemas costeros, resaltan las lagunas costeras las cuales tienen por característica una comunicación con el mar que puede ser permanente o momentánea, dando como resultado el intercambio de dos masas de agua de diferentes características fisicoquímicas, generando cambios dentro de las mismas.

Son sistemas ecológicos ricos en recursos naturales, sus características hidrológicas y ecológicas hacen de ellas áreas con hábitats que manifiestan variaciones estacionales significativas. La diversidad de los organismos que las

¹ Lagunas Costeras. Jorge Herrera Silveira y Sara Morales Ojeda. Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán

habitan está en función del tipo de agua que contienen. La variación espacio temporal de la salinidad, está relacionada con la fluctuación climática de la región (lluvias y estiaje) (Comín y Herrera- Silveira, 2000).

La importancia de las lagunas costeras en nuestro país radica en su amplia diversidad, por ejemplo se estima que habitan más de 400 especies de peces, 50 y 100 de moluscos, 40 y 70 de crustáceos. Por otra parte casi todas las lagunas están estrechamente ligadas con bosque de manglar los cuales constituyen hábitats ricos para aves, reptiles y mamíferos (Castañeda y Contreras 2004).

Dentro de las diferentes clasificaciones que tienen los ecosistemas costeros como su geología, ecología y producción energética, estos tienen una alta productividad para generar biomasa primaria, y la transformación de materia orgánica. Estas características las hacen ricas en recursos naturales, pero a su vez las convierten susceptibles a impactos ambientales importantes, generados por actividades antropogénicas.

El principal factor que explica esto, es su relativo aislamiento del mar adyacente, ya que dicho impacto aumenta si disminuye la circulación y renovación de las aguas interiores, por lo que son más sensibles a las modificaciones de su entorno.

1.6 Área de estudio

El estado de Yucatán se localiza entre los 32° 43' y 14° 32' latitud Norte y entre 86° 42' y 118° 22' longitud Oeste cuenta con 360 km de litorales representando el 3.1% del total nacional, con una tasa de crecimiento de la población del 2% anual (INEGI, 2015).

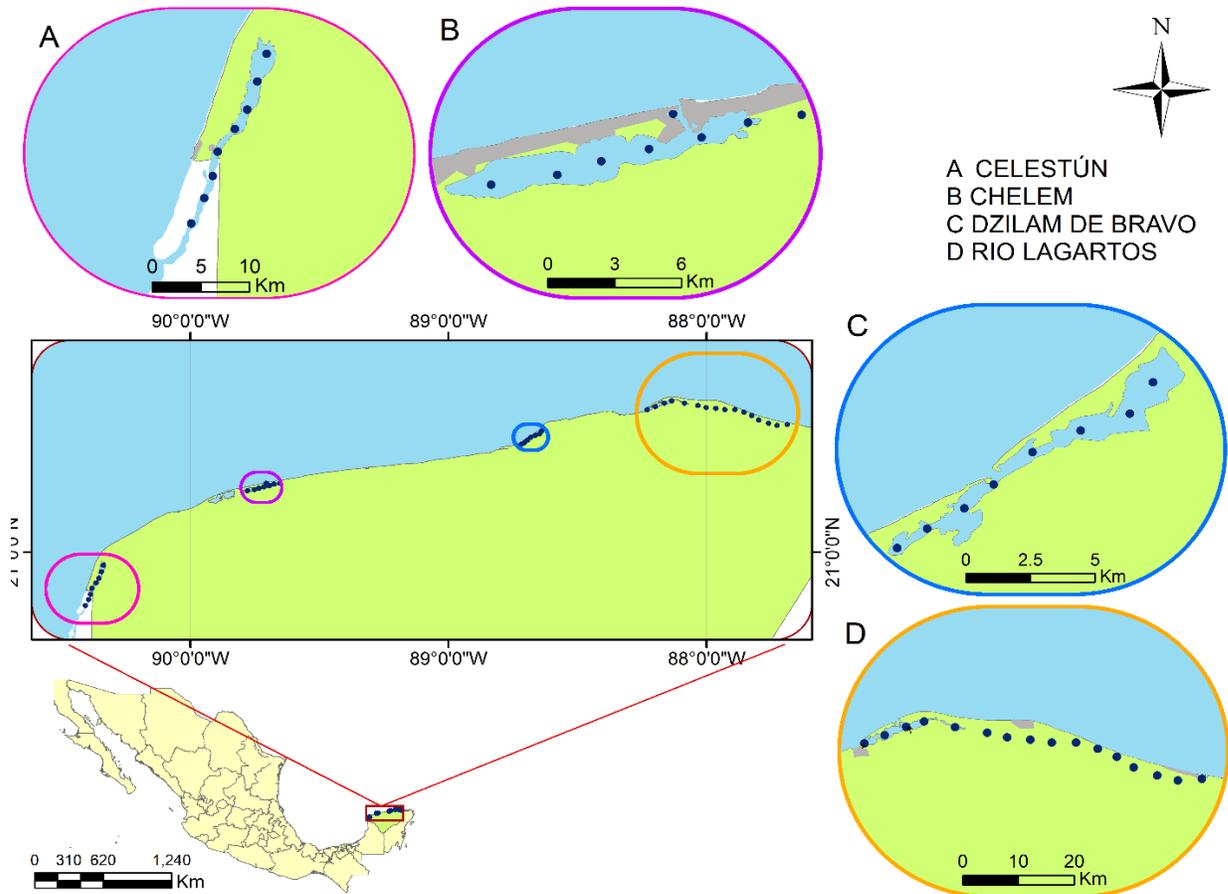


Figura 2. Lagunas costeras del Estado de Yucatán. A) Celestún, B) Chelem, C) Dzilam de Bravo, D) Rio Lagartos

La geología de la Península de Yucatán está conformada principalmente por rocas calizas del Terciario y del Cuaternario y es en términos generales una plataforma caliza emergida que actualmente presenta un elevado grado de karstificación, es decir, las rocas han sufrido una meteorización química que ha provocado la formación de poros, grietas y fracturas en el exokarst y el endokarst (Smart, 2006). El agua subterránea y en específico los acuíferos kársticos, representan importantes recursos de agua potable que suministran hasta el 25% de agua dulce a la población mundial. Para el caso de la península de Yucatán, se tiene que prácticamente toda el agua de abastecimiento humano proviene de los acuíferos kársticos.

Una cobertura delgada de suelo y una alta permeabilidad ocasiona que las recargas de los acuíferos kársticos se produzcan muy rápidamente después de

eventos de precipitación. En consecuencia, cuando se tienen asentamientos humanos en áreas kársticas, el agua subterránea es muy vulnerable y muestra fuertes variaciones en la calidad del agua (González Herrera, 2007).

1.6.1 Clima

En general las 4 lagunas costeras cuentan con un clima cálido subhúmedo con temperaturas anuales promedio mayor a los 22 °C, y en el mes más frío mayor a los 18 °C (Conabio 2007)

La precipitación en el mes más seco es menor a los 60 mm y el porcentaje de precipitación invernal se encuentra en el intervalo de 5% y 10.2%. En dicha área de estudio se presentan dos estaciones marcadas, lluvias que van del mes de Junio a Noviembre, y secas de Diciembre a Mayo.

Los vientos predominantes son aliseos con dirección noroeste a suroeste, del mes de Septiembre a Octubre, se considera época de fuertes vientos, nortes y huracanes.

1.6.2 Fauna

La Península de Yucatán cuenta con aproximadamente 8,000 km² de humedales en una superficie de casi 550 km. De estos una porción se encuentra en el estado de Yucatán, los cuales abarcan una extensión de 378 km, representando 3.8% del litoral mexicano conformado por ecosistemas de manglares, duna costera y lagunas costeras.

El Estado de Yucatán cuenta con cuatro Áreas Naturales Protegidas con importantes extensiones de humedales costeros: La Reserva de la Biosfera Ría Lagartos y la Reserva de la Biosfera Ría Celestún de administración Federal, y las Reservas Estatales de Dzilam y El Palmar (Conabio 2007).

- **Celestún;** Cuenta con 600 especies. De las cuales 13 son especies de anfibios, 64 de reptiles, 304 de aves y 79 de mamíferos, se han registrado

157 especies de peces que representan a 55 familias de peces óseos y 6 familias de elasmobranquios (Conabio 2007, Celestún).

- **Chelem;** Cuenta con 81 especies de vertebrados, 15 especies corresponden a reptiles, 38 especies de aves, 28 especies de mamíferos (Conabio 2007, Progreso).
- **Dzilam;** Cuenta 309 especies, 27 especies de insectos, 38 de peces, ocho de anfibios, 31 de reptiles, 148 de aves y 57 de mamíferos (Conabio 2007, Reserva Dzilam).
- **Río Lagartos;** Cuenta con 597 especies de vertebrados, de los cuales 58 especies son mamíferos, 373 especies de aves, 95 especies de anfibios y reptiles, 71 especies de peces. Y 142 son endémicas de Mesoamérica, de las cuales 15 son endémicas de México y una de Yucatán (Conabio 2007, Rio Lagartos).

1.6.3 Flora

La vegetación de la Península de Yucatán ha sido descrita en el norte, cerca de la línea de costa, como selva baja caducifolia con cactáceas columnares una vegetación sobre un suelo somero y con la roca aflorada, creando una variedad de micronichos que fomentan el incremento de la diversidad de plantas vasculares (INE, 1994).

Se desarrolla la vegetación halófila típica de la línea de costa, la duna costera y el matorral de duna costera que debido a sus características edáficas particulares, son el hábitat de varias especies especializadas y restringidas a estos ambientes (Carnevali et al. 2003). En esta zona también son frecuentes varios tipos de manglar y la marisma que corresponden a un conjunto heterogéneo de vegetación de todos los tipos anteriores incluyendo además al Petén y sabanas húmedas. Los petenes son lugares cerca de la costa (usualmente de las lagunas costeras o los manglares) donde aflora el drenaje subterráneo ("ojos de agua") creando un oasis de aguadulce en una matriz de suelos y vegetación halófila.

1.7 Hidrología del área de estudio

Debido al sistema kárstico de la península de Yucatán, no se cuenta con ríos y son las aguas continentales contenidas en el acuífero las que descargan a la zona costera. El volumen de descarga del acuífero a la costa es de aproximadamente $8.6 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{km}$ en 2015 (Hanshaw y Back 1980), e influye en el régimen hidrológico de la zona costera. El volumen de descarga y la concentración de nutrientes varían estacionalmente, de acuerdo con el patrón meteorológico en forma difusa y como manantiales submarinos (Comín y Herrera-Silveira 2000). En la Península de Yucatán, el régimen de lluvias marca el patrón climático en temporada de secas, lluvias, nortes y huracanes.

El oleaje es de baja energía y muy débil para generar corrientes de playa que muevan considerables volúmenes de sedimentos; sin embargo, durante la temporada de huracanes y de nortes puede ocurrir el acarreo de sedimento de este a oeste (Capurro 2002).

En la región se presentan mareas de tipo mixto semidiurno con un intervalo estrecho de 0,6 m (Vega 1997). Las mareas son determinantes en las interacciones físicas y biológicas que ocurren en la plataforma continental adyacente, aunque pueden afectar la circulación por la mezcla turbulenta que causan (Herrera- Silveira 1998).

Oceanográficamente, el proceso que domina todo el ambiente costero peninsular es la corriente de Yucatán, que fluye con fuerte intensidad a lo largo del litoral caribeño y penetra al Golfo de México a través del estrecho de Yucatán. La topografía submarina es somera, presentándose irregularidades en la línea de costa o del fondo submarino que dan origen a corrientes y contracorrientes verticales (Capurro 2002).

1.7.1 Laguna de Celestún

Se caracteriza por tener un gradiente menor de salinidad en su parte interna, aumentando hacia el mar, como resultado de la influencia de aportes de agua

subterránea que se distinguen como manantiales tanto en laguna como en sus márgenes.

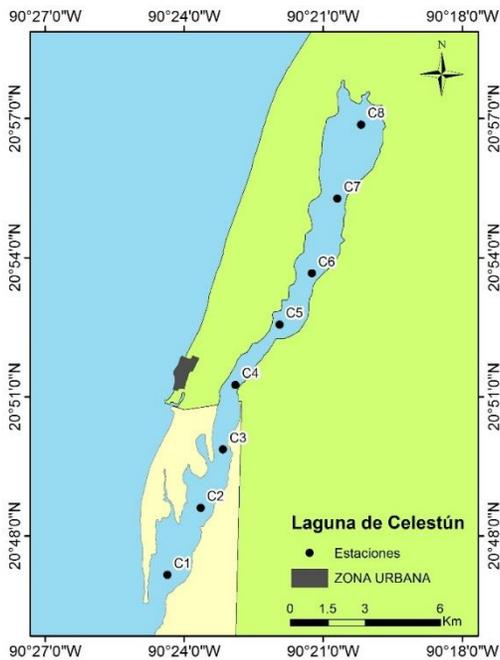


Figura 3. Laguna de Celestún. Mapa y Fotografía²

Sus principales aportes de agua al sistema es la marea del Golfo de México. La zona presenta una gran cantidad de cenotes, los petenes, generalmente están asociados a afloramientos de agua subterránea, de la misma manera, presenta varios ojos de agua en su interior. El principal aporte de agua subterránea se incorpora a la Ría de Celestún en su sector Norte (Morale y Herrera Silveira 2009).

Los municipios que contienen a dicha laguna son Celestún con una densidad demográfica de 9.02 habitantes/km², Maxcanú 17.24 habitantes/km², Halachó 29.99 habitantes/km² (INEGI 2015).

Las principales actividades antropogénicas de los municipios que la contienen son: producción artesanal de sal, turismo, ganadería, agricultura (INEGI 2015).

² 2013, Laguna Celestún. Ocegüera Ismael.

1.7.2 Laguna de Chelem

Esta laguna es de tipo marino- hiperhalina, a excepción de la zona conocida como canotaje, que llega a ser oligohalina, donde se ha observado una mala calidad del agua no apta para la vida acuática, dicha laguna está influenciada por actividades humanas ya que se descargan agua residuales (Morales y Herrera Silveira 2009).

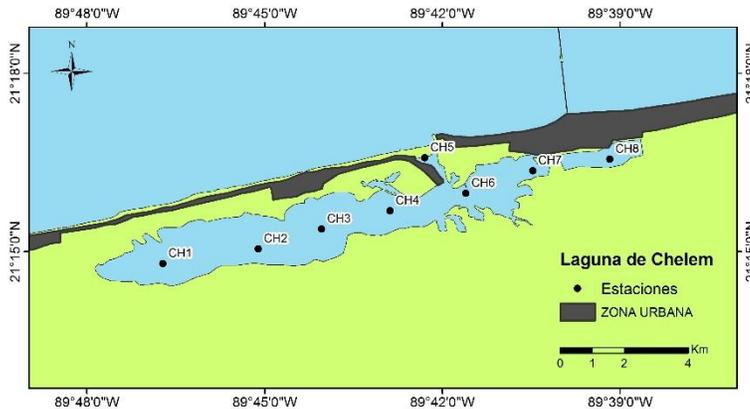


Figura 4. Laguna de Chelem. Mapa y Fotografía³

Los principales aportes de agua al sistema son por la marea del Golfo de México y aportes subterráneos de agua dulce. Los municipios que la contienen; Progreso 218.8 habitantes/Km², Ixchil 30.36 habitantes/Km², Ucú 19.08 habitantes/Km² (INEGI 2015).

Las actividades antropogénicas de dichos municipios son; pesca, turismo, actividades portuarias, actividades industriales, agricultura, explotación de recursos petroleros, explotación de recursos minerales, ganadería, cacería furtiva (Morales y Herrera Silveira 2009).

³ 2013 Laguna Chelem. Ocegüera Ismael

1.7.3 Laguna de Dzilam

Presenta variaciones espacio temporales de salinidad que se relacionan con su morfología y aportes de agua dulce vía manantiales y agua marina lo cual se asocia a su alta productividad biológica que afecta incluso a la zona marina adyacente.

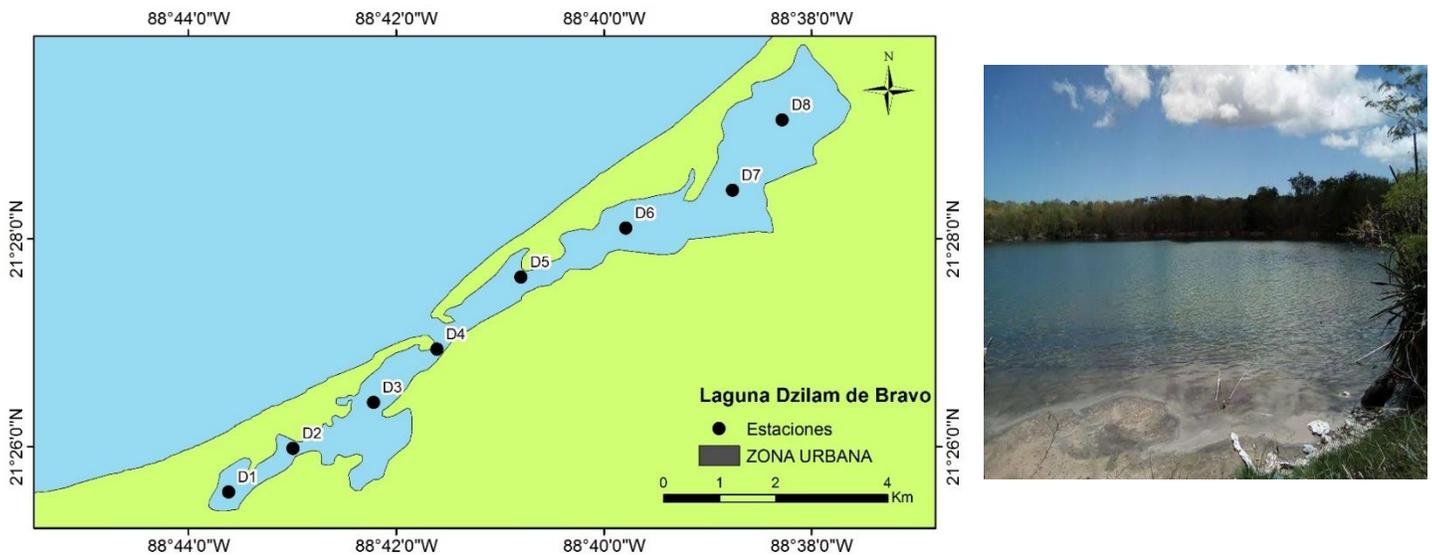


Figura 5. Laguna de Dzilam. Mapa y Fotografía⁴

El principal aporte de agua al sistema es por la marea del Golfo de México, pero existen ojos de agua en el mar y la zona costera, y hay presencia de cenotes. Los municipios que la contienen Dzilam del Bravo 11.36 habitantes/km², Dzilam Gonzales 11.22 habitantes/Km² (INEGI 2015).

Las actividades antropogénicas de dichos municipios son: Pesca, agricultura, ganadería, ecoturismo, cacería (INEGI 2015).

⁴ 2013, Laguna Dzilam de Bravo. Ocegüera Ismael

1.7.4 Laguna de Ría Lagartos

Se distingue por presentar salinidades altas en su porción centro y oriente, lo que favorece una biodiversidad, distinta a las otras lagunas, por su morfología larga y estrecha es muy vulnerable a la contaminación (Morales y Herrera Silveira 2009).

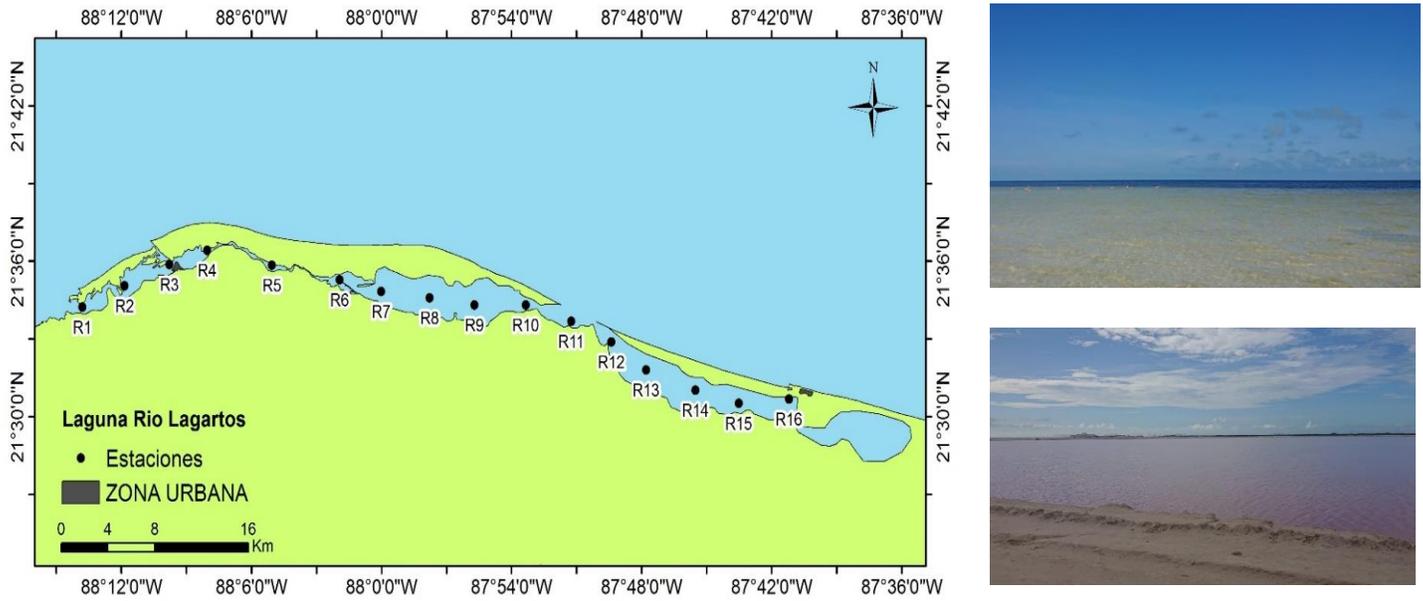


Figura 6. Laguna de Río Lagartos. Mapa y Fotografía⁵

El principal aporte de agua al sistema es marea del Golfo de México. Los municipios que la contienen son; Ría Lagartos 14.059 habitantes/Km², Tizimín 18.78 habitantes/Km², San Felipe 2.856 habitantes/Km² (INEGI 2015).

Las actividades antropogénicas de esta zona; pesca, ecoturismo, extracción de sal y desarrollo humano (INEGI 2015).

1.8 Trazadores de aguas residuales antropogénicas

La contaminación de aguas superficiales y subterráneas es el resultado del mal manejo de los residuos sólidos y líquidos de las actividades agrícolas, industriales y antropogénicas, lo que representa una amenaza para el medio ambiente acuático, ya que conduce a procesos de toxicidad crónica y aguda para los

⁵ 2013, Río Lagartos. Lamas Elizabeth

organismos acuáticos, pérdida de hábitat, de biodiversidad y un riesgo a la salud humana.

Para evaluar el estado de las aguas superficiales y subterráneas, se usan indicadores, necesarios para detectar y localizar las fuentes de contaminación. Estos trazadores químicos son generalmente subproductos del metabolismo o de la actividad humana. La eliminación de éstos varía dependiendo de la población, características de la zona de estudio, hábitos y costumbres de consumo.

Un trazador ideal debe permitir la elucidación inequívoca de la fuente general y la cuantificación de la contaminación. Los indicadores bacterianos también son utilizados como marcadores de tipo biológico asociados directamente a contaminación antropogénica, tales como coliformes fecales usados principalmente para evaluar la calidad del agua, pero su fiabilidad ha sido cuestionada ya que tienen un periodo corto de supervivencia, especialmente en ambientes salobres y salinos.

Alternativamente, una serie de trazadores químicos han sido sugeridos para un mejor rastreo de contaminación por actividades humanas. Entre los cuales se encuentran metabolitos, esteroides fecales, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, y aditivos alimentarios. El consumo regular y constante es un requisito más para un potencial marcador, lo que implica que los hábitos de consumo no cambian o el compuesto no es eliminado.

1.8.1 Cafeína

Un potencial trazador químico por actividades antropogénicas es la cafeína debido a su alta movilidad. Dicho marcador es un alcaloide, estimulante del sistema nervioso central, que se produce en más de 60 especies de plantas (por ejemplo, en las semillas del café, cacao, hojas de té).

En la industria farmacéutica la cafeína potencia el efecto de ciertos analgésicos para el dolor de cabeza. Es un constituyente de una variedad de bebidas (café, té) o bebidas energizantes, y alimentos que contengan café o chocolate. El café, té,

cacao y refresco de cola contienen alrededor de 100, 50, 10 y 40 mg de cafeína por ración, respectivamente. El consumo global promedio es de unos 80 a 400 mg por persona por día, pero varía en diferentes países (Gokulakrishnan S y Chandraraj K 2005).

Teniendo en cuenta el consumo de bebidas, alimentos y medicamentos que contienen cafeína es probablemente la droga más consumida en el mundo. Dicha sustancia se ha añadido a la lista de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos como producto químico con altos volúmenes de producción (Office of Pollution Prevention and Toxic, US EPA 2002). En los seres humanos, la cafeína es metabolizada por el citocromo P450 1A2 vía hepática. Sólo 0.5-10% no se metaboliza y esto excretada en la orina (Berthou F et. al 2002) .

Debido a su amplio consumo en los alimentos, bebidas y medicamentos, la cafeína se ha detectado en aguas superficiales, aguas subterráneas y efluentes de aguas residuales en todo el mundo. La cafeína se ha convertido en un importante marcador químico para el seguimiento de la entrada de residuos fecales humanos en las fuentes de agua¹⁷.

La cafeína tiene una alta solubilidad (13,5 g / L), bajo coeficiente de reparto (log Kow = 0,01), en agua alta persistencia y la velocidad de evaporación baja. La velocidad de evaporación está relacionada con la intensidad de la luz y por lo tanto aumenta la persistencia de la cafeína en áreas donde no está expuesta a la luz solar directa (Buerge et al., 2003; Peeler et al., 2006). Se elimina en sistemas de agua por medio de lavado o sedimentación. Se degrada principalmente por procesos fotoquímicos. El flujo de velocidad depende de la temporada y la estratificación térmica del cuerpo de agua. La eliminación de cafeína por sorción es insignificante en varias cuencas debido al bajo coeficiente de reparto octanol-agua (Standley et al., 2000). Aunque se ha encontrado que la sorción varía con respecto a la textura del sedimento y por lo tanto, puede variar de un lugar a otro (Kinney et al. 2006, 2008) .

1.8.1.1 Cafeína en descargas subterráneas

El agua subterránea, en específico los acuíferos kársticos, representan importantes recursos de agua potable que suministran hasta el 25% de agua dulce de la población mundial.

En el caso de la península de Yucatán, toda el agua para abastecimiento humano y actividades antropogénicas proviene de los acuíferos kársticos. Su pH tiende a ser ligeramente alcalino, son ricos en sulfatos y carbonatos de calcio. Las aguas subterráneas tienen mayor oportunidad de disolver materiales que las aguas superficiales debido a su prolongado contacto con las formaciones geológicas a través de las cuales se desplaza, por la presencia de dióxido de carbono (CO₂) y oxígeno (O₂) disuelto en el agua, y por el intrincado sistema de fracturas, conductos de disolución y cavernas). Por este motivo, en términos generales el agua subterránea suele presentar una concentración iónica mayor que la de escorrentía superficial del mismo origen.

Una capa delgada de suelo y una alta permeabilidad ocasiona que las recargas de los acuíferos kársticos se produce muy rápidamente después de eventos de precipitación. En consecuencia, cuando se tienen asentamientos humanos en áreas kársticas, este tipo de manantiales son muy vulnerables y muestran fuertes variaciones en la calidad del agua.

Respecto a los factores antrópicos, la actividad humana puede afectar a veces con cierta intensidad a la composición química del agua que se infiltra y la recarga, modificando la temperatura, introduciendo solutos (sales, nitratos, etc.) y diversas sustancias (productos farmacéuticos, hidrocarburos, plaguicidas, disolventes halogenados, etc.), tanto en el terreno como en el agua. Su presencia puede suponer una degradación importante de las características naturales. Además, hay que sumar procesos modificadores como son la precipitación química, el intercambio iónico (principalmente catiónico) y las reacciones de oxidación-reducción. Estos procesos pueden ser intensos cuando el agua se ve desplazada por otra de composición química diferente (los acuíferos costeros, en la zona de

mezcla entre el agua dulce continental y el agua salada marina), o cuando el terreno contiene materia orgánica.

Con respecto a la cafeína como marcador de contaminación en sistemas kársticos si existe una mayor concentración de sales, la cafeína puede formar combinaciones estables con sales alcalinas de ácidos débiles, como el benzoato y silicato de sodio, pero su reacción con ácidos da lugar a compuestos muy inestables. Se descompone fácilmente por fotooxidación, y en presencia de cloro.

La presencia de cafeína en este sistema depende de las fuentes puntuales de contaminación y de la temporada, por ejemplo en lluvias se espera una menor concentración de sales disueltas, de entrada y de precipitación, a menor concentración de sales existe una mayor concentración de cafeína en estas condiciones, en solución tiene un pH de 6.9, por lo que en este tipo de sistema se encontrará estable, en cuanto el mismo aumente, puede afectar la estabilidad de la misma o de sus derivados (Sreekumari Kurisserya et. al 2012).

Las tasas de degradación de la cafeína y la distribución del tiempo de residencia del agua en los sistemas kársticos permite inferir la presencia de aguas residuales sin tratar. Debido a lo anterior, se sugiere que la cafeína se emplee, junto con otros indicadores de contaminación humana, como su metabolito secundario, en un sistema de monitoreo de calidad del agua superficial ya que brindará una visión de la magnitud de la influencia de los desechos del ser humano sobre los ecosistemas acuáticos.

1.8.2 1,7 Dimetilxantina

La cafeína se metaboliza en el cuerpo humano, principalmente a 1,7 dimetilxantina que no se encuentra en las plantas ni los alimentos. El 80% de la cafeína ingerida se metaboliza a este metabolito (Arnaud 1993; Seiler et al 1999) y su correlación con la cafeína se puede utilizar cualitativamente. La 1,7 dimetilxantina se degrada más rápido que la cafeína, debido a esta cualidad nos da idea de aportes recientes o directos.

La contaminación estará asociada a los subproductos que sufre la molécula por el metabolismo de los seres humanos:

- 1.Desmetilación inicial para dar origen a dimetilxantinas (1,7 Dimetilxantina).
- 2.Oxidación en C, para generar el ácido 1,3,7-trimetilúrico.
3. Hidratación y ruptura del anillo, en C8 y N9, para dar dimetiluracilo.

Las dimetilxantinas sufren luego una nueva desmetilación y se metabolizan a través de reacciones similares a 2 y 3.

Hipótesis

La presencia de aguas residuales antropogénicas en lagunas costeras de un sistema kárstico, puede ser identificada utilizando para ello al trazador antropogénico cafeína y su metabolito la 1, 7 dimetilxantina. La presencia de estos trazadores estará relacionada con descargas in situ y aportación difusa a través del intrincado sistema kárstico.

Objetivos

- Objetivo General:
 - ✓ Evidenciar la presencia de aguas residuales antropogénicas en las lagunas costeras de Yucatán (Celestún, Chelem, Dzilam, Ría Lagartos) usando cafeína y 1,7 dimetilxantina como trazadores.
- Objetivos Particulares:
 - ✓ Determinar la concentración de cafeína como trazador de aguas residuales antropogénicas en lagunas costeras kársticas de Yucatán.
 - ✓ Cuantificar 1,7 dimetilxantina como metabolito confirmatorio del origen de la cafeína como aporte reciente.
 - ✓ Determinar la variación espacial de los trazadores y estudiar su relación con la densidad demográfica.

En las lagunas costeras se llevan a cabo diversas actividades antropogénicas, y los asentamientos humanos producen aguas residuales que no reciben un tratamiento adecuado y que son vertidas en fosas sépticas mal construidas. Debido a la naturaleza kárstica de la Península, las aguas residuales vertidas en estas fosas sépticas se infiltran hacia el suelo subyacente hasta alcanzar el agua subterránea.

En los últimos años se han desarrollado numerosos estudios en las lagunas costeras para determinar la hidrología, el estado y la modificación de diferentes parámetros fisicoquímicos y su relación con asentamientos o actividades humanas. Sin embargo, la presencia de la cafeína como indicador de aguas residuales antropogénicas no ha sido analizada hasta la fecha.

El sistema hidrogeológico de la península de Yucatán es vulnerable a la contaminación, por lo cual el uso de marcadores de origen humano permite identificar zonas de impacto de manera temprana, siendo estos sitios a los cuales se pueden dirigir los esfuerzos de mitigación o remediación, haciéndolos más eficientes.

Los resultados de este proyecto servirán para comprobar que el uso de la cafeína y de su metabolito en lagunas costeras kársticas permite identificar la presencia de aguas residuales antropogénicas como alerta temprana para evitar impactos negativos al medio ambiente.

Capítulo 2. ANTECEDENTES

Las lagunas costeras son un rasgo fisiográfico muy importante de las costas de la Península de Yucatán, donde se desarrollan diferentes actividades impulsadas por su productividad, atractivo escénico y biodiversidad. Sin embargo, los servicios ambientales de algunas de ellas se han reducido a consecuencia del incremento en las descargas de aguas residuales, modificaciones hidrológicas y cambios de uso de la tierra debido al crecimiento demográfico y asentamientos humanos alrededor de ellas.

La zona norte de la península de Yucatán no presenta escurrimientos superficiales como los ríos, y debido al sistema kárstico característico es permeable existiendo descargas de aguas proveniente del acuífero en la costa a través de afloramientos, lo que convierte a las lagunas costeras de esta zona en un sistema único de las costas mexicanas donde las entradas de mar confluyen con masas de agua dulce provenientes de los mantos freáticos.

En estudios anteriores Árcega-cabrera et al 2014 y Noreña-Barroso et al., 2012 demostraron la presencia de productos de uso personal y farmacéuticos en agua subterránea, específicamente en la zona del anillo de cenotes y en los pozos de abastecimiento de la zona metropolitana de Mérida.

En dicho estudio se encontraron concentraciones de partes por trillón ($\mu\text{g/L}$) de naproxeno, cafeína, DEET, ibuprofeno, triclosán, en el cual también se observó el predominio de factores puntuales sobre los procesos de mezclado en el complejo sistema hidrodinámico del acuífero, las concentraciones de dichos compuestos son relativamente bajas y asociadas a los procesos de degradación de estos compuestos (Kiel Ana L. 2012).

Capítulo 3 METODOLOGÍA

3.1 Material, Equipos y Reactivos

El material, reactivos equipo, que se usó en el desarrollo experimental del presente trabajo, se muestra a continuación.

Tabla I. Equipos utilizados en el desarrollo experimental.

Nombre	Marca	Modelo	Observaciones
Equipo de filtración	Millipore		47mm
Balanza analítica	Explorer Pro	EP214C	
Bomba de vacío	Büchi Switzerland	V-700	
Baño ultrasónico	Brasonic 2510	2510R-DTH	
Cromatógrafo de gases	Agilent Technologies	6850 Network CG	
Automuestreador	Agilent Technologies	76838	Inyector automático
Detector de masas	Agilent Technologies	5975B-VL	
Agitador Vortex	Barnstead-Thermoline	M37615	
Bloque de calentamiento	Termo Scientific	2050	
Purificador y desionizador de agua	Barnstead-Easy Pure Rodi	C13321	Grado 1
Analizador de agua	YSI	(Pendiente)	
Manifold	(Pendiente)	(Pendiente)	

Tabla II. Reactivos, Solventes, y estándares utilizado en el desarrollo experimental.

Fórmula/Abreviatura	Nombre	Marca	Grado
CH ₃ -OH	Metanol	J.T. Baker	HPLC
C ₄ H ₈ O ₂	Acetato de Etilo	J.T. Baker	HPLC
Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	Sulfato de sodio anhidro	Sigma-Aldrich	99%
EDTA	Etilendiamina-tetracetato de tetrasodio dihidrato.	Fluka	99%
C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	Cafeína	Fluka	99%
C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	1,7 dimetilxantina.	Fluka	97%
C ₆ H ₈ O ₆	L-Ácido ascórbico	Sigma	99%

Tabla III. Materiales utilizados en el desarrollo experimental.

Nombre	Marca	Modelo	Descripción
Columna para cromatografía de gases	Zebron	ZB-5MSi	30m x 0.25mm x 0.25µm
Pipetas Pasteur	Corning	7095B-5x	
Viales	Supelco		2,7,5 mL
Viales ámbar	Supelco		2 mL
Probeta	Pyrex		
Matraz Aforado	Pyrex		
Pipeta volumétrica	Pyrex		
Vaso de precipitado	Pyrex		
Matraz Kitazato	Pyrex		
Botellas de vidrio			1200 mL
Micropipetas	Eppendorf		
Papel Filtro	Whatman	Gf/B	
Filtros		Gf/A	27mm, 1.6µm Circles
Cartuchos para EFS	Strata X		500mg

3.2 Limpieza del material

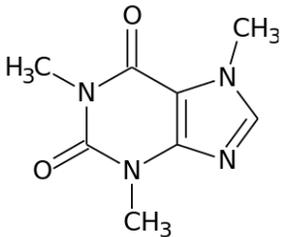
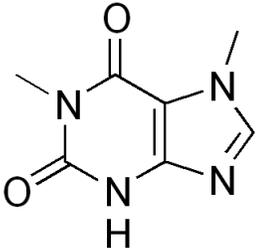
La limpieza del material, para el análisis de compuestos traza es de suma importancia ya que estos pueden encontrarse en bajas concentraciones podría generar una contaminación cruzada en el analito.

El material fue lavado con solución de detergente posteriormente se enjuagó con suficiente agua corriente, después se dio un segundo enjuague con agua grado 1, se dejó secar, para hacer un tercer enjuague con metanol y acetona, finalmente se dejaba secar y se horneaba a 480°C durante 180 minutos. Para el material volumétrico se siguió el mismo procedimiento de lavado a excepción de horneado, el material volumétrico fue secado en una estufa a 100 °C durante 24 horas.

3.3 Estándares

Se utilizaron dos estándares para el análisis cromatográfico y curvas de calibración del presente estudio.

Tabla IV. Estándares utilizados en el desarrollo experimental.

Nombre	Cafeína	1,7 Dimetilxantina
Estructura		
Fórmula condensada	C ₈ H ₁₀ N ₄ O	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂
Peso Molecular	194.9 g/mol	180.15 g/mol
pKa	6.1	----
Log Kow	≤0	----
Estado Físico	Solido cristalino	Solido color blanco
Solubilidad	21.7g/L	1 g/L

Se prepararon por separado soluciones estándar de 1000 µg/mL en metanol, para la preparación de las curvas de calibración, las cuales tenían las siguientes concentraciones 0.2, 1, 2, 20, 100, 200, 500, 1000 ng/L .

3.4 Recolección de las muestras

Se muestrearon las 4 principales lagunas costeras de Yucatán durante los meses de Julio y Agosto en 2013 y 2014. De acuerdo con el informe de precipitación anual

de la CONAGUA, fue en promedio de 1080 mm y 1081mm respectivamente, dicho muestreo se realizó durante la temporada de lluvias.

3.4.1 Estaciones

Tabla V. Localización por estaciones y descripción de la recolección de muestras.

Estación	Coordenadas		Descripción
	latitud Norte	longitud Oeste	
E1	20° 47' 09"	90° 24' 22"	Laguna Celestún
E2	20° 48' 36"	90° 23' 38"	Laguna Celestún
E3	20° 49' 52"	90° 23' 09"	Laguna Celestún
E4	20° 51' 15"	90° 22' 53"	Laguna Celestún
E5	20° 52' 33"	90° 21' 56"	Laguna Celestún
E6	20° 53' 40"	90° 21' 15"	Laguna Celestún
E7	20° 55' 17"	90° 20' 42"	Laguna Celestún
E8	20° 56' 52"	90° 20' 11"	Laguna Celestún
E9	21° 14' 48"	89° 46' 43"	Laguna Chelem
E10	21° 15' 03"	89° 45' 06"	Laguna Chelem
E11	21° 15' 23"	89° 44' 02"	Laguna Chelem
E12	21° 15' 41"	89° 42' 53"	Laguna Chelem
E13	21° 16' 35"	89° 42' 18"	Laguna Chelem
E14	21° 15' 59"	89° 41' 36"	Laguna Chelem
E15	21° 16' 22"	89° 40' 28"	Laguna Chelem
E16	21° 16' 33"	89° 39' 10"	Laguna Chelem
E17	21° 25' 34"	88° 43' 37"	Laguna Dzilam
E18	21° 25' 59"	88° 42' 59"	Laguna Dzilam
E19	21° 26' 26"	88° 42' 13"	Laguna Dzilam
E20	21° 26' 56"	88° 41' 36"	Laguna Dzilam
E21	21° 27' 38"	88° 40' 48"	Laguna Dzilam
E22	21° 28' 06"	88° 39' 47"	Laguna Dzilam
E23	21° 28' 28"	88° 38' 46"	Laguna Dzilam
E24	21° 29' 09"	88° 38' 17"	Laguna Dzilam
E25	21° 34' 15"	88° 13' 48"	Laguna Rio Lagartos
E26	21° 35' 04"	88° 11' 51"	Laguna Rio Lagartos

E27	21° 35' 54"	88° 09' 47"	Laguna Rio Lagartos
E28	21° 36' 26"	88° 08' 02"	Laguna Rio Lagartos
E29	21° 35' 52"	88° 05' 03"	Laguna Rio Lagartos
E30	21° 35' 18"	88° 01' 56"	Laguna Rio Lagartos
E31	21° 34' 51"	88° 00' 01"	Laguna Rio Lagartos
E32	21° 34' 36"	87° 57' 46"	Laguna Rio Lagartos
E33	21° 34' 20"	87° 55' 42"	Laguna Rio Lagartos
E34	21° 34' 19"	87° 53' 21"	Laguna Rio Lagartos
E35	21° 33' 41"	87° 51' 15"	Laguna Rio Lagartos
E36	21° 32' 54"	87° 49' 23"	Laguna Rio Lagartos
E37	21° 31' 49"	87° 47' 47"	Laguna Rio Lagartos
E38	21° 31' 02"	87° 45' 30"	Laguna Rio Lagartos
E39	21° 30' 31"	87° 43' 30"	Laguna Rio Lagartos
E40	21° 30' 41"	87° 41' 11"	Laguna Rio Lagartos

Tabla VI. Unidades de medición de los parámetros fisicoquímicos durante el muestreo.

Parámetro	Unidades
Temperatura	°C
Oxígeno Disuelto	mg/L
Conductividad	mS
Salinidad	psu

3.4.2 Manejo de las muestras

Las muestras se recolectaron a profundidades de 0.5 y 3.5 m en botellas de vidrio de un litro, se almacenaron en refrigeración a una temperatura de 4°C en ausencia de luz para su posterior tratamiento.

3.5 Extracción en fase sólida

Para la extracción de los analitos se seleccionaron los procedimientos de EPA 1694 y Weigel et al. (2004) que utilizan como fase de extracción de un polímero modificado con N-vinil-pirrolidona proporcionando un balance entre las

interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas, dicho método se realizó con modificaciones basadas en A.Kiel et al (2012) .

- I. Acondicionamiento del cartucho EFS. Se instaló el cartucho de 500 mg en el sistema de extracción (Manifold) se acondiciona un lavado sucesivo con 10 mL de acetato de etilo, 10 mL de metanol y 10 mL de agua desionizada (pH=7) forzando un flujo continuo con vacío, evitando que el cartucho se seque.
- II. Preparación de la muestra. La muestra de un litro se filtró, agregando 1 g de ácido ascórbico y 1 g de $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se eluyó por cartucho EFS con un flujo continuo de 5 y 10 mL/min.
- III. Lavado del cartucho. Una vez que pasó por completo la muestra por el cartucho EFS se lava con 10 mL de agua grado 1 para eliminar el exceso de sales y EDTA, se secó con flujo continuo de aire succionado con vacío.
- IV. Extracción de los analitos. Para el desplazamiento de los analitos de interés se lavó el cartucho con 10 mL de acetato de etilo recolectando los eluatos en viales de 15 mL y se agregó 1 g de Na_2SO_4 para eliminar el agua residual del cartucho.
- V. Evaporación. Se trasvasaron los eluatos a viales de 1 mL y se evaporaron con corriente de nitrógeno hasta sequedad. Los viales se guardaron en refrigeración con ausencia de solvente para su análisis posterior.
- VI. Reconstitución de los analitos. Para la inyección de los analitos en el cromatógrafo se reconstituyeron con 500 μL de metanol y agitación.

3.6 Análisis Cromatográfico

Una vez ya extraídas las muestras se reconstituyeron en metanol grado HPLC el análisis se llevó a cabo por cromatografía de gases acoplado a un detector de masas en un equipo Agilent Technologies 6850 Network CG con un

automuestreador Agilent Technologies 76838, se inyectaron 2 μL de muestra reconstituida.

3.6.1 Condiciones Cromatográficas

Las condiciones cromatográficas que se utilizaron se presentan en la tabla VII.

Tabla VII Condiciones de análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas.

Parámetro	Valor
Cromatógrafo de gases:	
Columna	ZB-5MSi, 30 mm x 0.025 mm x 0.25 μm (Zebron)
Temperatura inicial	60 °C, 1min.
Rampa	10°C/min
Temperatura Final	300 °C, 15min
Gas transportador	He, 0.8 cm/seg, flujo constante
Inyector	280 °C Modo "Split-less", 0.5 min razón de split 1:50 Inyección automática 2 μL
Línea de transferencia	280 °C
Espectrometro de masas:	
Modo	Detección en modo de barrido total del espectro (SCAN) de 50 a 550 - m/z Monitoreo selectivo de iones (SIM) con los iones indicados en la tabla IX

Tabla VIII Tiempo de retención y los iones para la operación en modo SIM en la detección y cuantificación de la calibración y las muestras.

Compuesto	Ión de integración	Ión Calificador	Tiempo de retención
Cafeína	194	109	16.966
1,7 Dimetilxantina	180	68.123	17.732

Capítulo 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presenta la variación espacial de los parámetros fisicoquímicos en las 4 lagunas costeras de estudio.

4.1 Temperatura

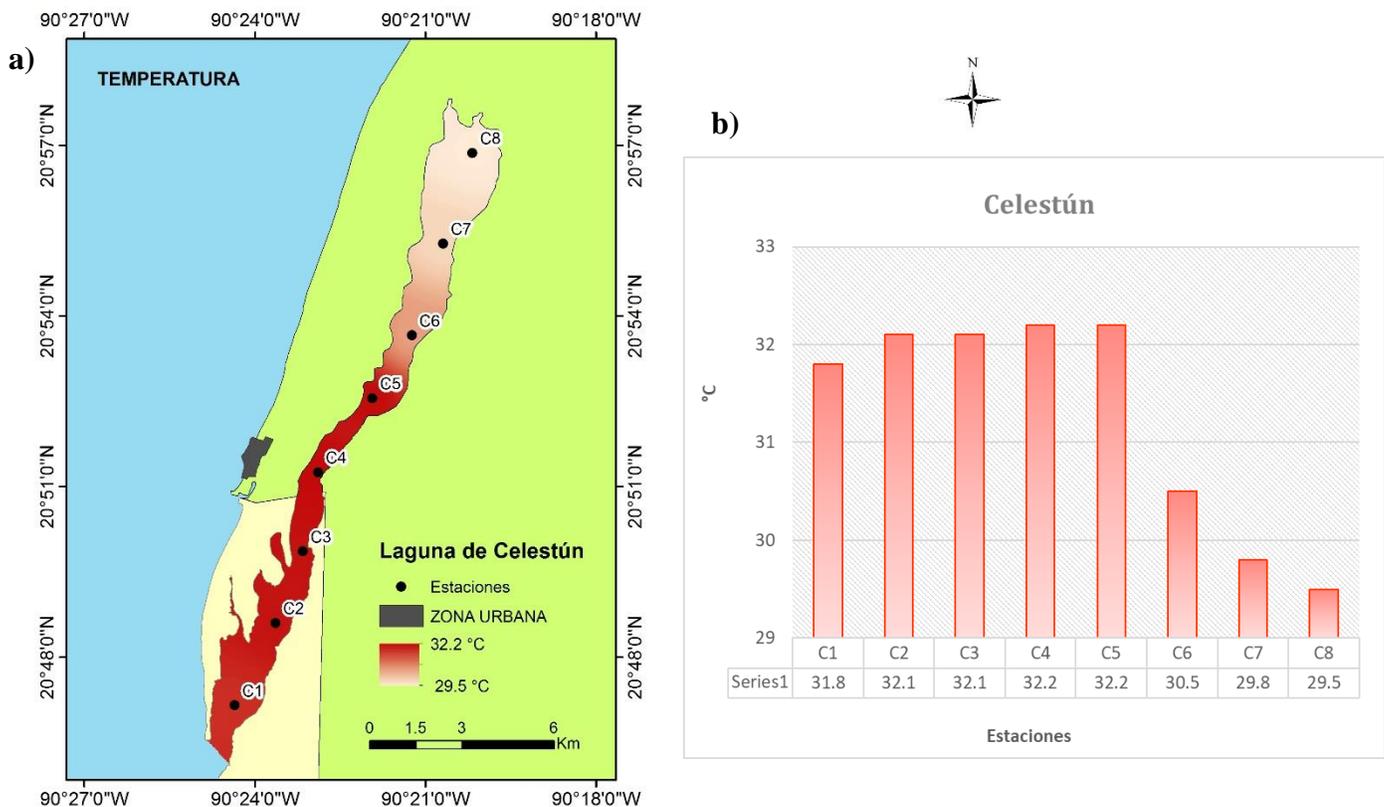


Figura 7. Variación de la temperatura en la laguna de Celestún. a) Mapa, b) Grafica

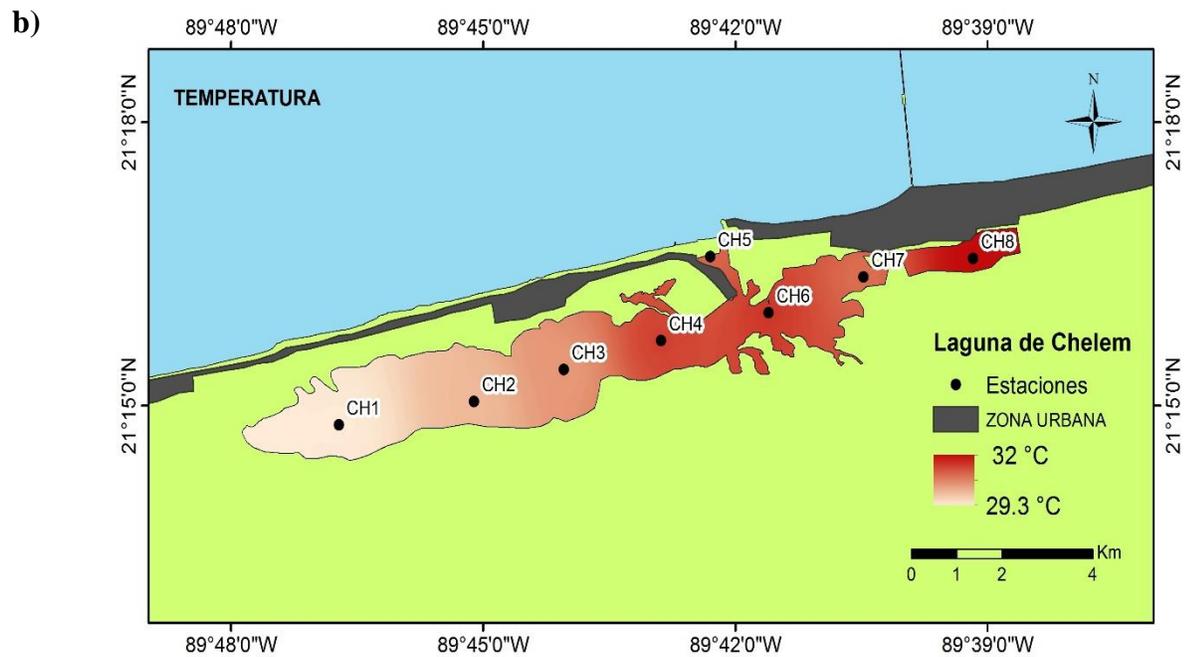
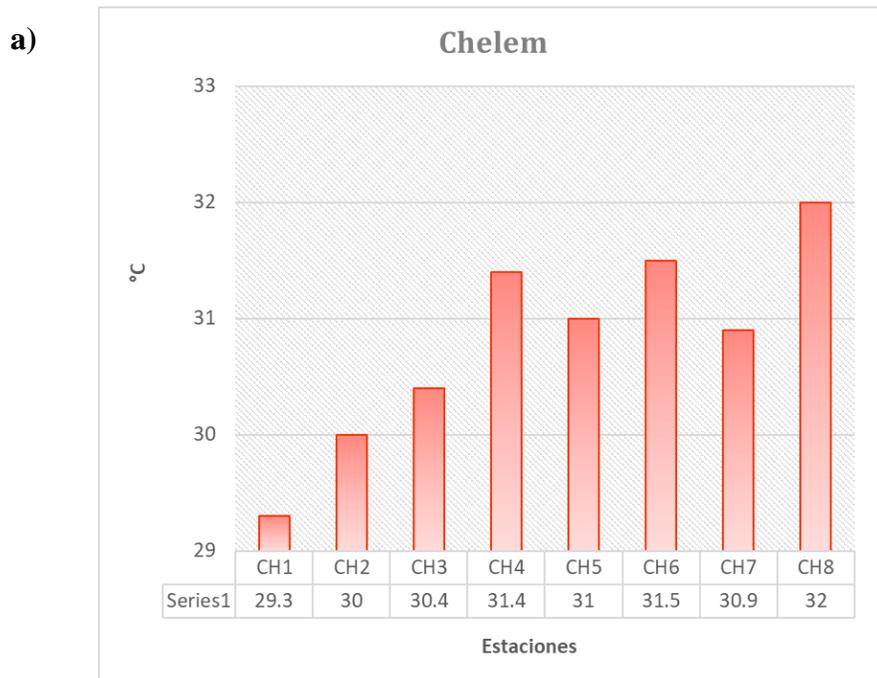


Figura 8. Variación de la temperatura en la laguna de Chelem.,. a) Mapa, b) Grafica

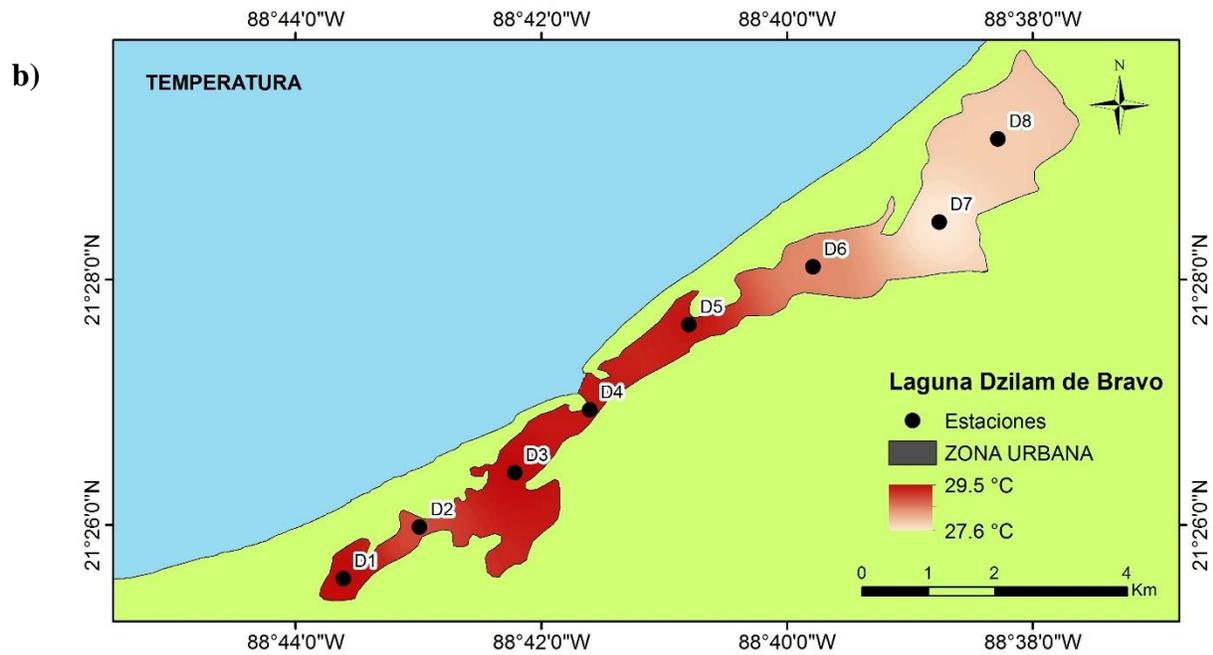
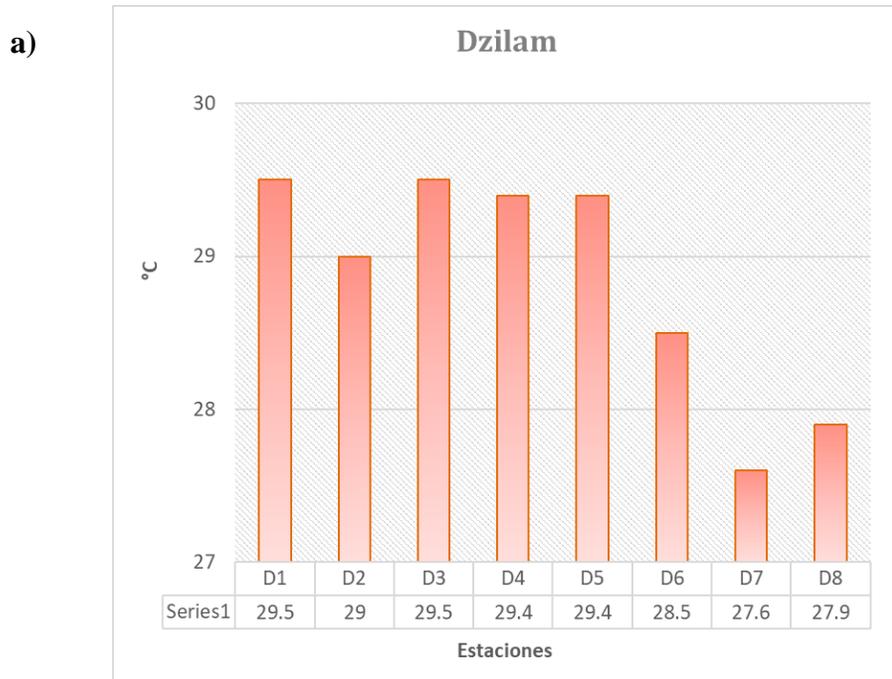
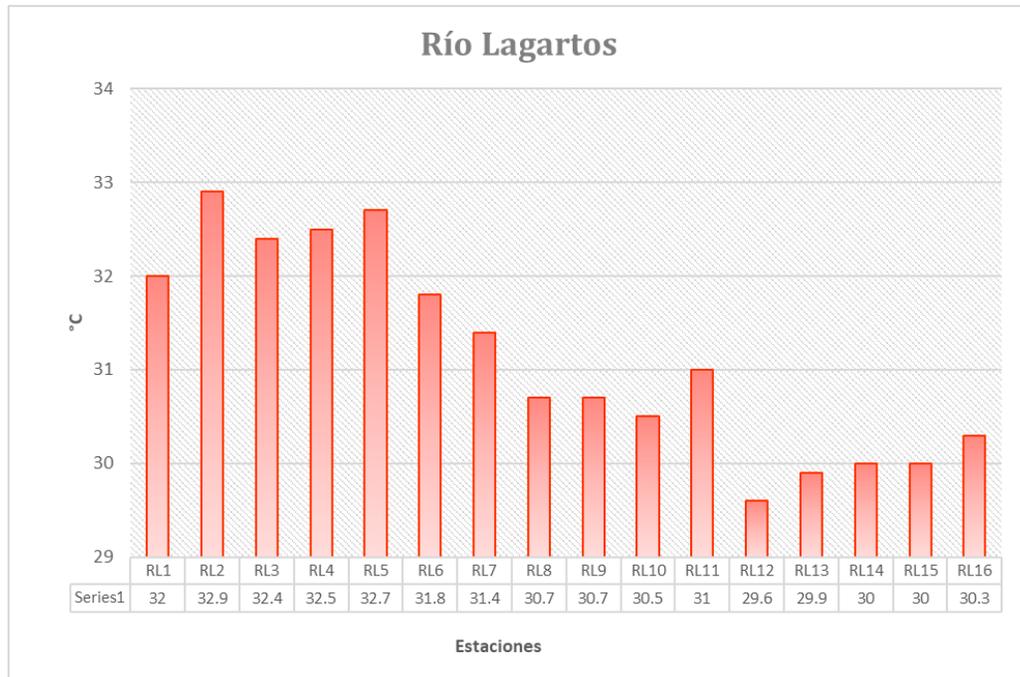


Figura 9. Variación de la temperatura en la laguna de Dzilam. a) Mapa, b) Grafica

a)



b)

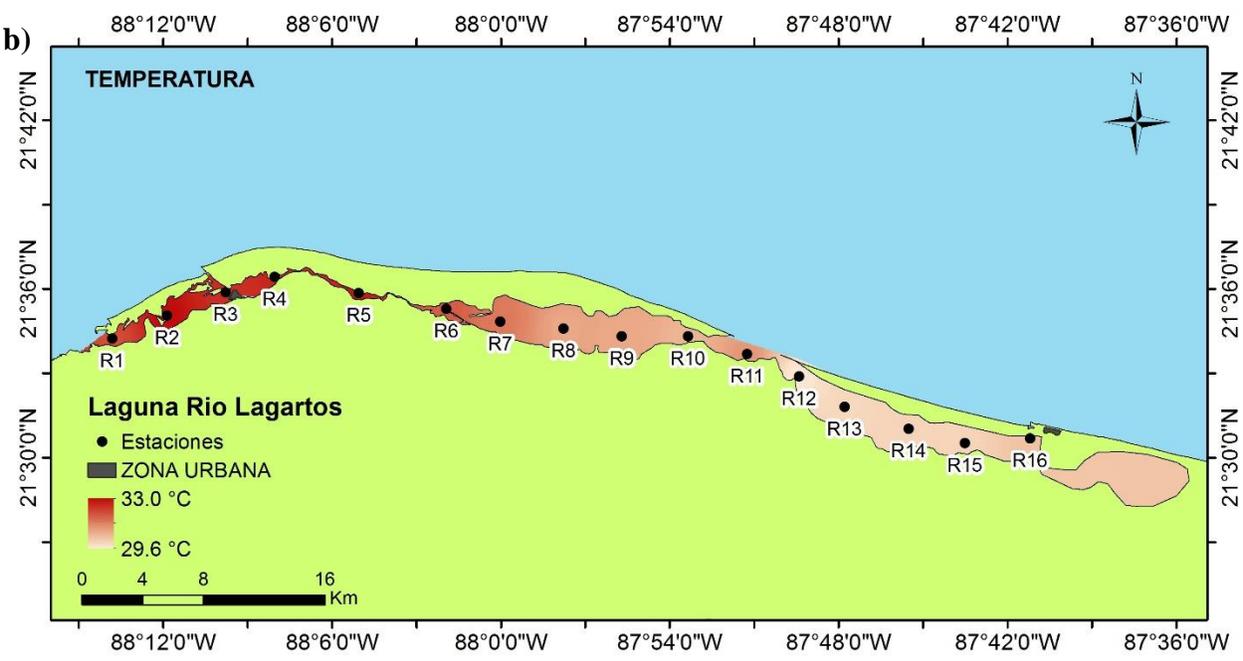


Figura 10. Variación de la temperatura en la laguna de Río Lagartos. a) Mapa, b) Grafica

Respecto a la temperatura en Celestún (Fig. 7) el valor mínimo es de 29.5°C y el máximo de 32.2°C. presentando un gradiente con la mayor temperatura en la zona de la cabeza y la menor en la boca, esto puede estar relacionado con la

profundidad, ya que al haber menor columna de agua, ésta tiene a adquirir mayor temperatura durante el día, este comportamiento ya ha sido reportado con anterioridad por Herrera-Silveira y Morales-Ojeda (2011).

En Chelem (Fig. 8) tenemos que el valor menor es de 29.3 °C y el mayor de 31.5°C. Al igual que en Celestún, los sitios que presentan una mayor temperatura están relacionados con una menor profundidad y viceversa, este comportamiento coincide con lo informado por Árcega-Cabrera et al. (2014a).

Para Dzilam (Fig. 9) se presentan temperaturas más bajas que para las otras dos lagunas teniendo un mínimo de 27.6°C y un máximo de 29.5°C. En este caso es probable que las bajas temperaturas de las estaciones 7 y 8 puedan estar relacionadas con la presencia de aportes de aguas subterráneas (ojos de agua) en la zona que ya han sido informados con anterioridad por Árcega-Cabrera et al. (2014b).

Para Ría Lagartos (Fig. 10) se obtuvo un mínimo de 31.4 °C y un máximo de 32.9°C siendo esta la laguna con una menor variación espacial de temperatura, lo cual está relacionado un que su batimetría, con excepción de las bocas y el canal, es en general somera (ca. 0.5m), por lo que el agua se encuentra a una temperatura alta en toda la laguna.

Finalmente en la Fig. 11 se muestra un diagrama de cajas, de temperatura de las cuatro lagunas se encuentra en un rango de 30 a 32 °C, a excepción de algunos puntos que están por debajo de este, lo cual probablemente esté relacionado con el aporte de agua subterránea con menor temperatura a través de los ojos de agua. A partir de este análisis se muestra la variabilidad que existe entre e inter lagunas en términos de temperatura.

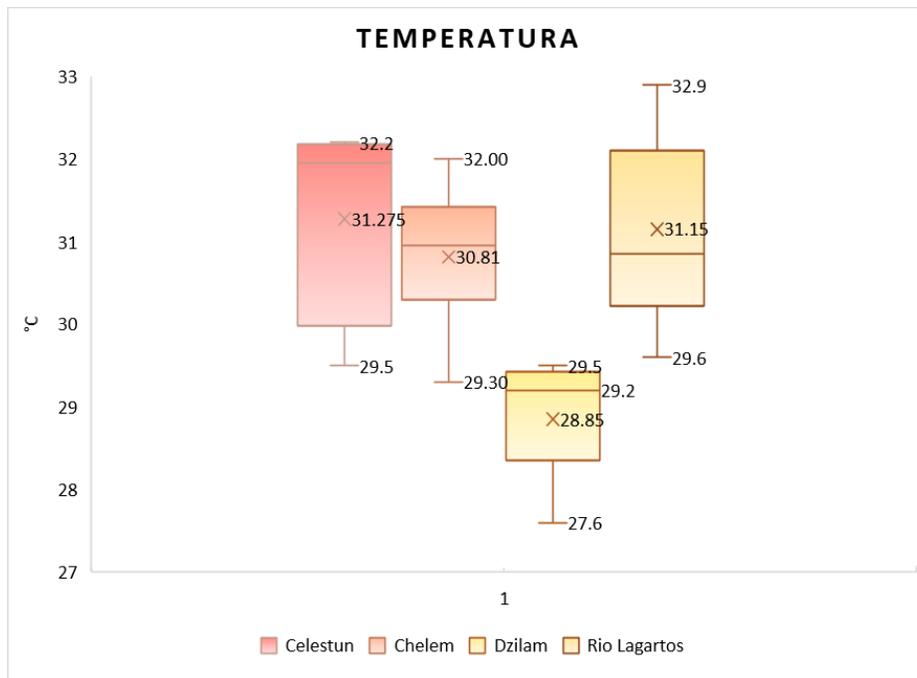


Figura 11. Grafico de cajas de la variación de temperatura

4.2 Salinidad

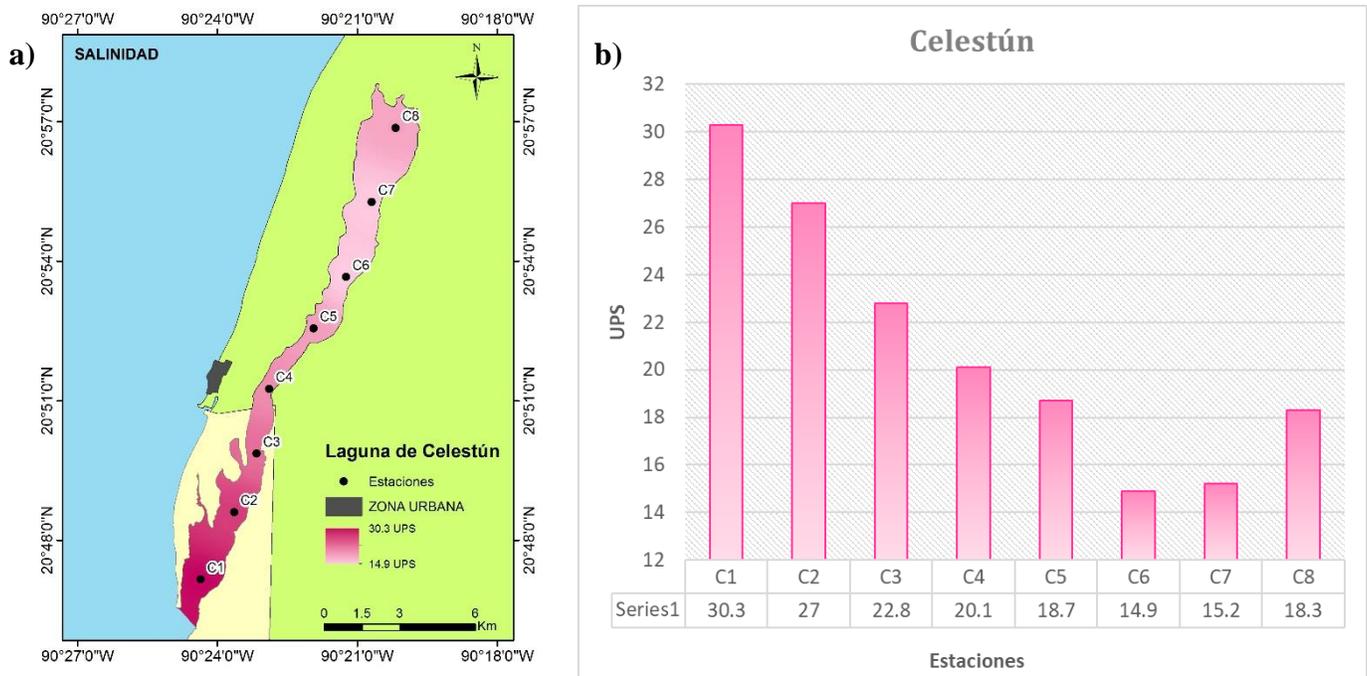


Figura 12. Variación de la salinidad en la laguna de Celestún. a) Mapa, b) Grafica

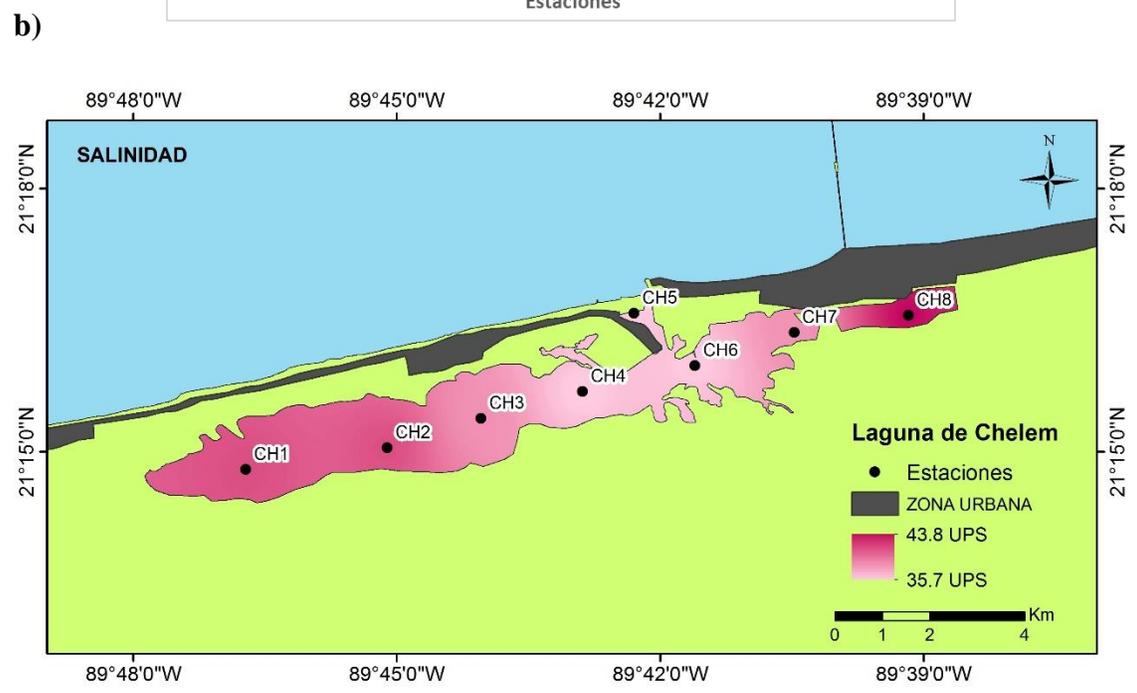
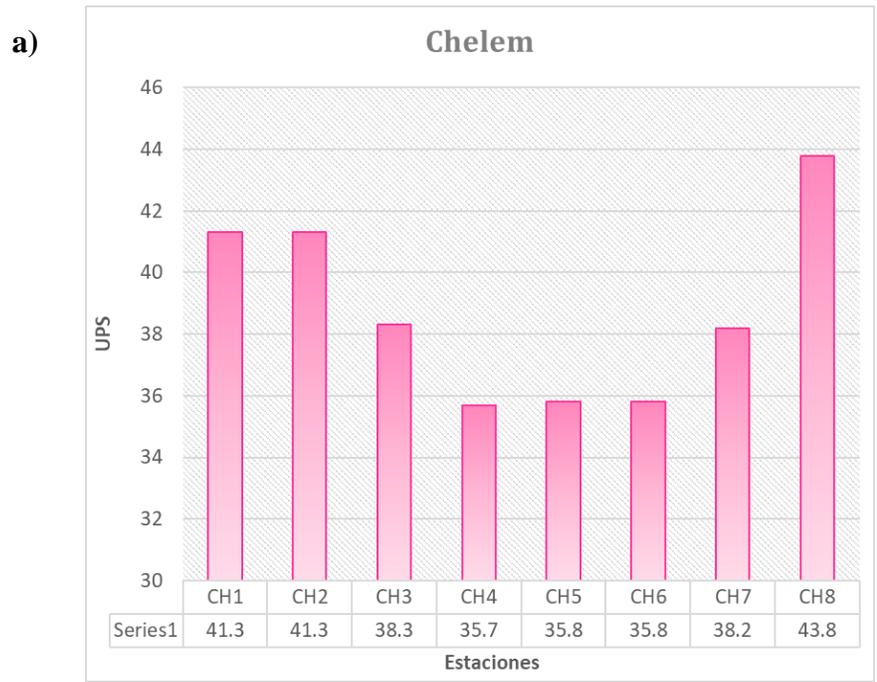
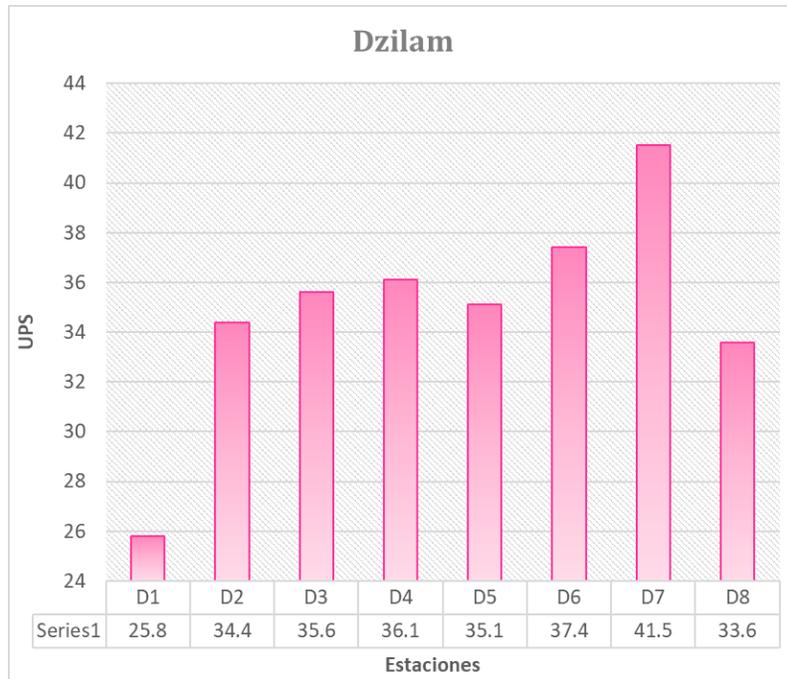


Figura 13. Variación de la salinidad en la laguna de Chelem. a) Mapa, b) Grafica

a)



b)

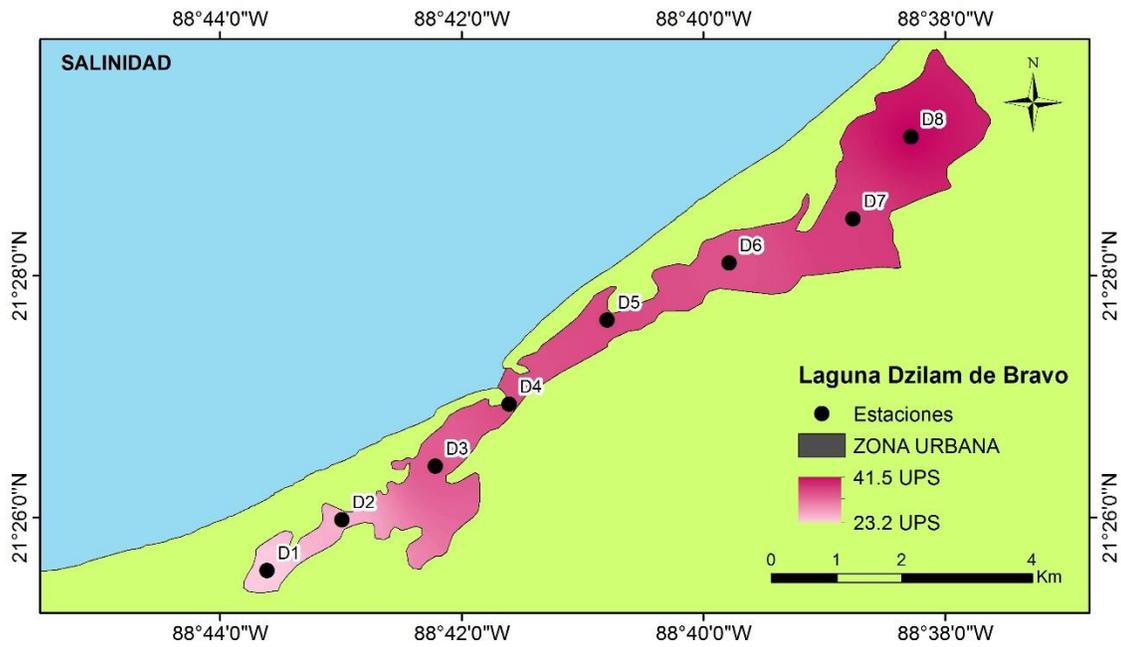


Figura 14. Variación de la salinidad en la laguna de Dzilam. a) Mapa, b) Grafica

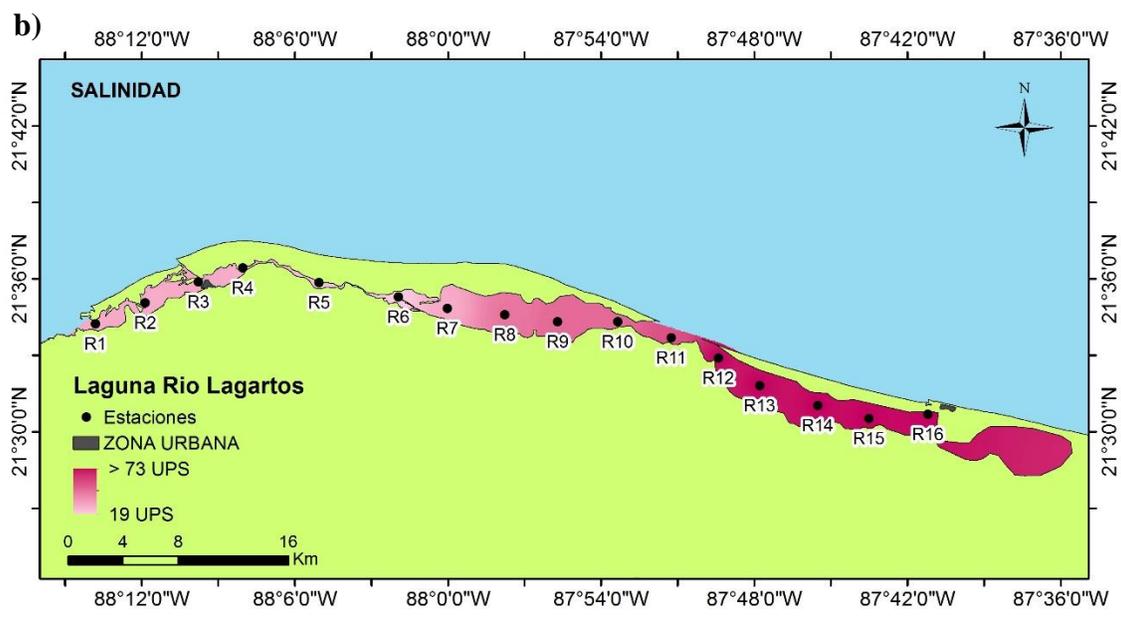
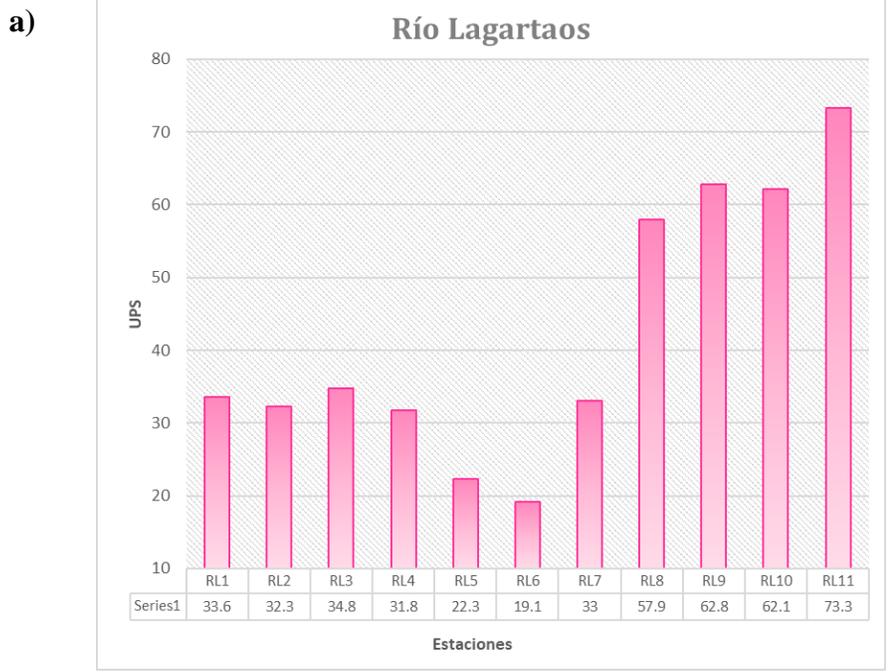


Figura 15. Variación de la salinidad en la laguna de Río Lagartos. a) Mapa, b) Grafica

Respecto a la salinidad tenemos que en Celestún (Fig. 12) se presenta un mínimo de 14.9 ups y un máximo de 30.3 ups con un gradiente de incremento de salinidad desde la zona de la cabeza (C9) hacia la boca (C1). Este tipo de comportamiento

ya se había informado anteriormente por Herrera-Silveira y Morales Ojeda (2011) y divide a la laguna en tres zonas, la zona de menor salinidad dada por la entrada difusa del agua subterránea en el área de la cabeza, posteriormente una zona de mezcla del agua subterránea con el agua salada que se localiza en la parte media de la laguna aproximadamente, pero que va a modificar su extensión con base en el régimen de lluvias del año; finalmente está la zona salada donde la influencia del mar es mucho mayor, que sería la zona de la boca de la laguna.

Para la laguna de Chelem (Fig. 13) se tiene un mínimo de 35.7 ups y un máximo de 43.8 ups, estos valores altos de salinidad muestran que la entrada de agua subterránea en la zona no tiene un impacto tan significativo como en Celestún.

En Dzilam (Fig. 14) nuevamente se obtiene un gradiente de salinidad relacionado con la entrada de agua subterránea ya que el mínimo es de 23.2 ups y el máximo de 41.5 ups, estando estos máximos relacionados con zonas de menor flujo en la laguna y por ende se promueve la evaporación en esos sitios con la consiguiente concentración de sales.

En Ría Lagartos (Fig. 15) la salinidad presenta un mínimo de 19.1 ups y un máximo de 34.8 ups, estando este mínimo relacionado con la entrada de un ojo de agua en la zona, el cual ha sido previamente informado por Árcega-Cabrera et al (2014b).

Finalmente en la Fig. 16 se muestra un diagrama de cajas, de salinidad de entre las cuatro lagunas es variada, lo cual está relacionado con la combinación de agua salada y entradas de agua dulce, así como la morfología de las mismas.

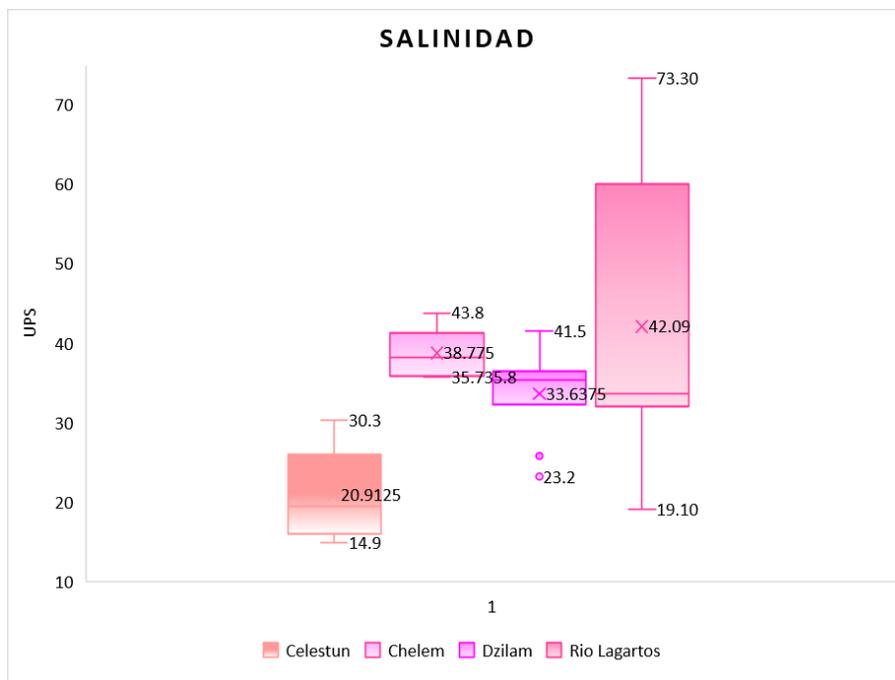


Figura 16. Grafico de cajas de la variación de la salinidad

4.3 Oxígeno disuelto

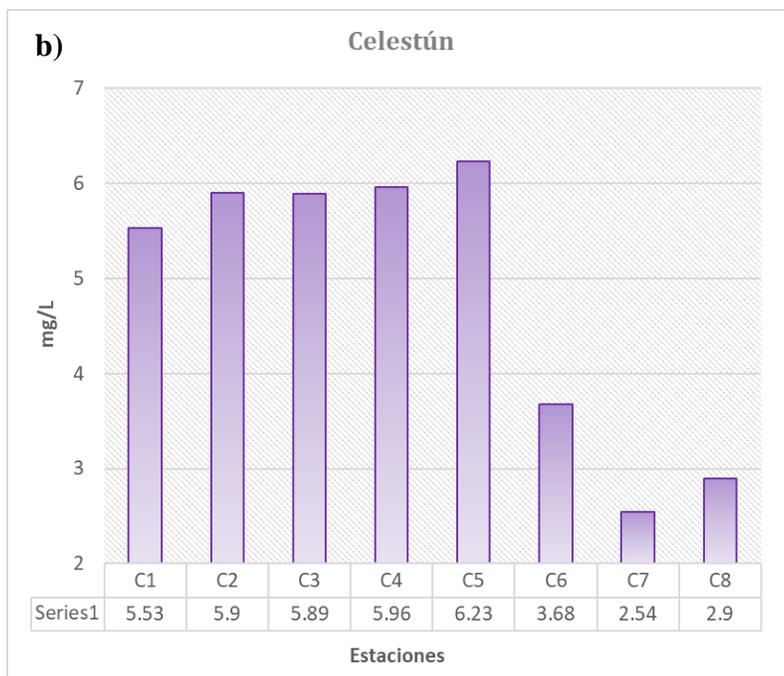
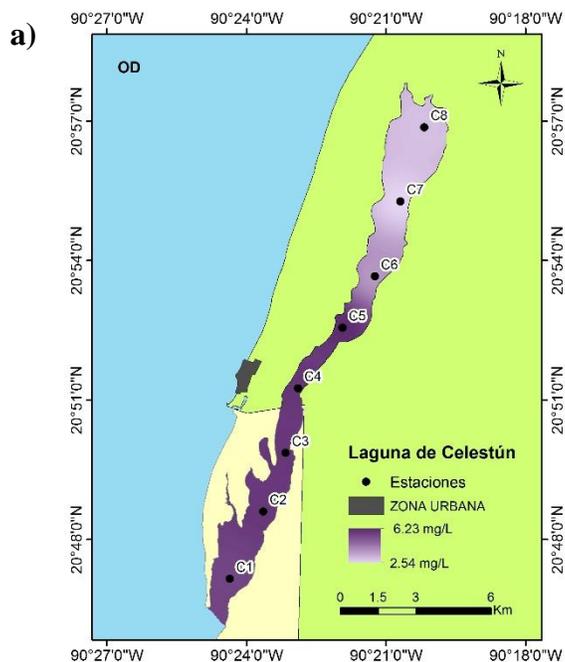


Figura No 17. Variación del oxígeno disuelto en la laguna de Celestún. a) Mapa, b) Grafica

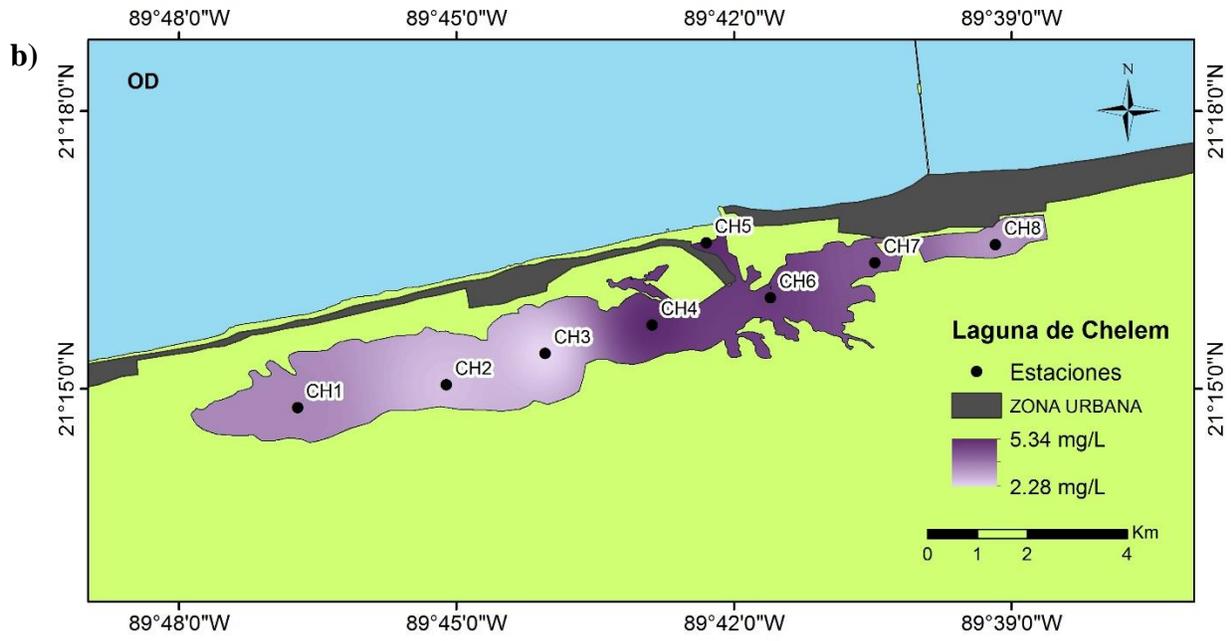
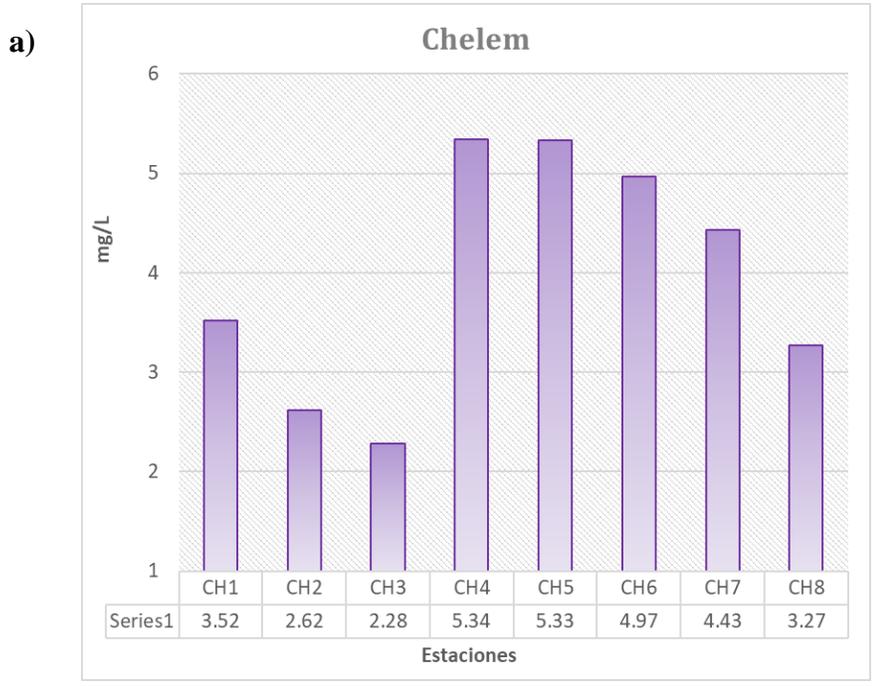


Figura No 18. Variación del oxígeno disuelto en la laguna de Chelem. a) Mapa, b) Grafica

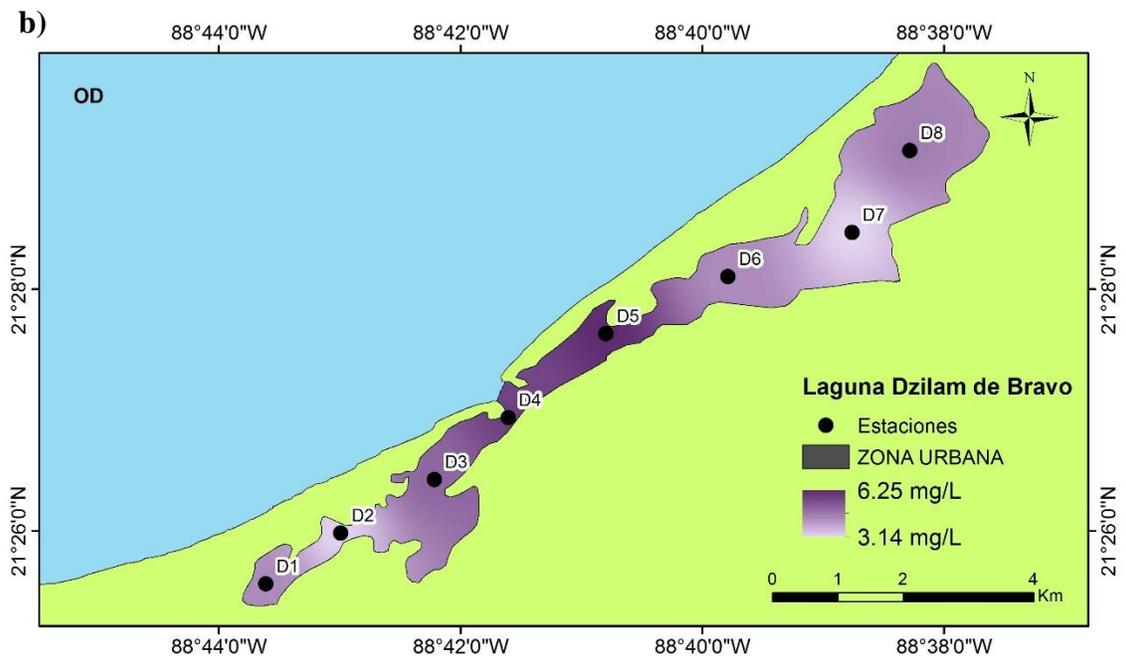
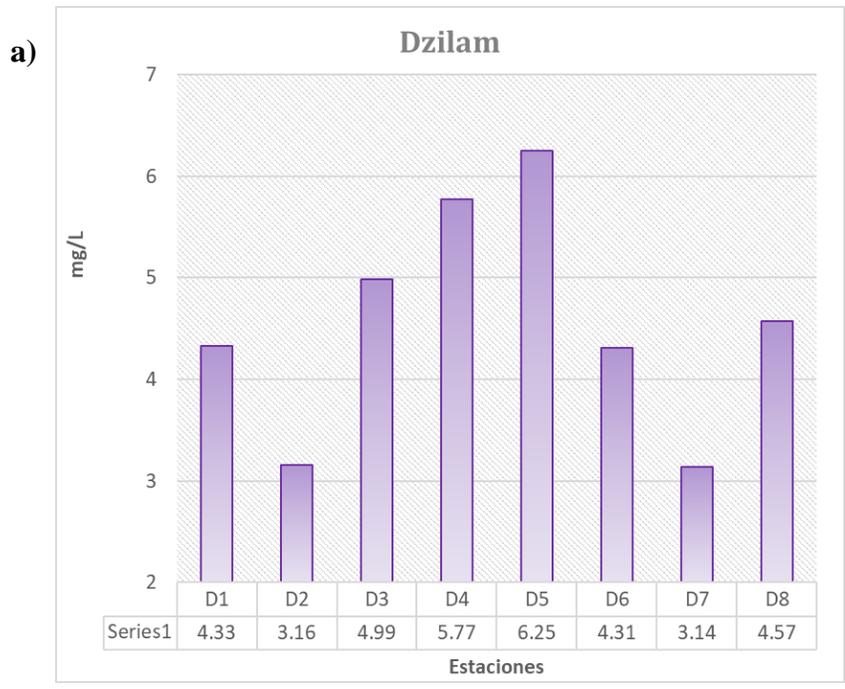
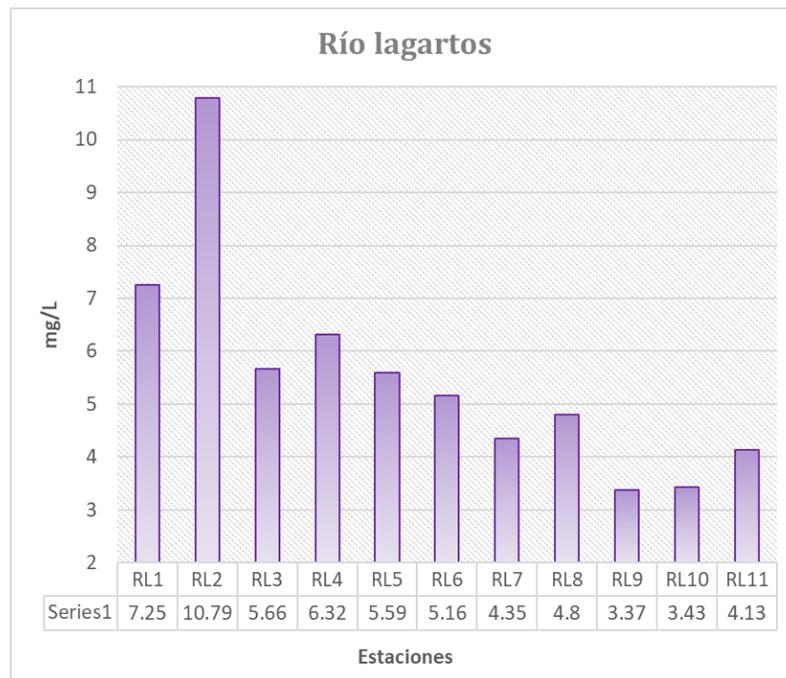


Figura No 19. Variación del oxígeno disuelto en la laguna de Dzilam. a) Mapa, b) Grafica

a)



b)

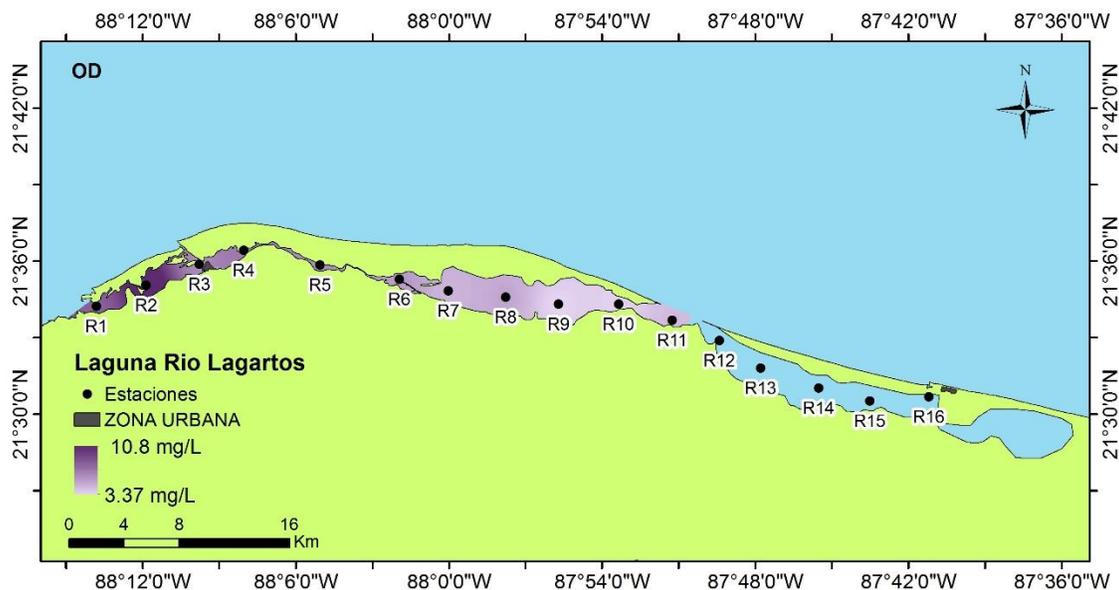


Figura No 20. Variación del oxígeno disuelto en la laguna de Río Lagartos. a) Mapa, b) Grafica

En cuanto al oxígeno en Celestún (Fig. 17) se observa un mínimo de 2.9 mg/L y un máximo de 6.2 mg/L, lo que indica que esta laguna en superficie no presenta anoxia y que se acerca a la hipoxia en la zona de la cabeza, que es donde se ubica el aporte de agua subterránea.

Para Chelem (Fig. 18) tenemos un mínimo de 2.28 mg/L y un máximo de 5.36 mg/L, es decir no hay anoxia y la hipoxia está relacionada con las zonas de asentamientos urbanos o industriales, cuyos desechos es probable que estén generando una demanda de una gran cantidad de oxígeno para su degradación.

En Dzilám de Bravo (Fig. 19) hay un mínimo de 3.14 mg/L y un máximo de 6.25 mg/L, por lo que no existe anoxia ni hipoxia en esta laguna. Esto probablemente relacionado con un aporte menor de materia orgánica antropogénica, ya que en la zona el asentamiento humano así como los desechos que se producen en la zona.

En Ría Lagartos (Fig. 20) hay un mínimo de 4.35 mg/L y un máximo de 10.8 mg/L lo que hace de esa laguna la que mayor concentración de oxígeno presenta, esto puede estar relacionado con su alta productividad y con el hecho de presentar un forzamiento por vientos constante que mantiene mezclada la somera columna de agua.

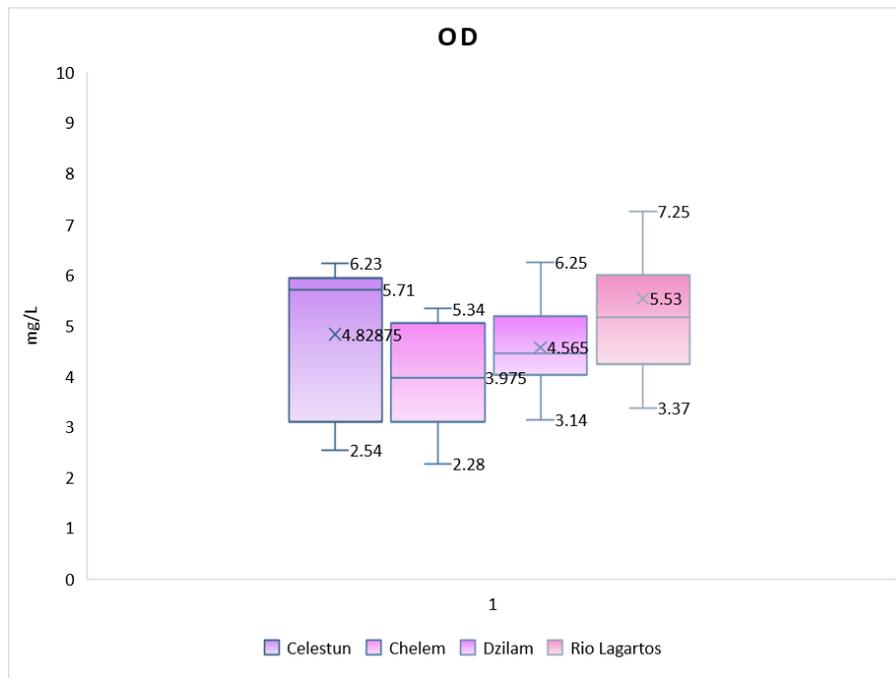


Figura 21. Grafico de cajas de la variación del oxígeno disuelto

Finalmente en la Fig. 21 se muestra un diagrama de cajas, de oxígeno disuelto entre las cuatro lagunas que va de los 3 mg/L hasta los 5 mg/L, lo cual está relacionado con la morfología de las mismas, movimiento de los vientos.

4.4 Cafeína y 1,7 Dimetilxantina

4.5 Celestún

A continuación, se presentan los resultados de la concentración de Cafeína y su metabolito 1,7 Dimetilxantina (Fig. 22) en las lagunas costeras de estudio.

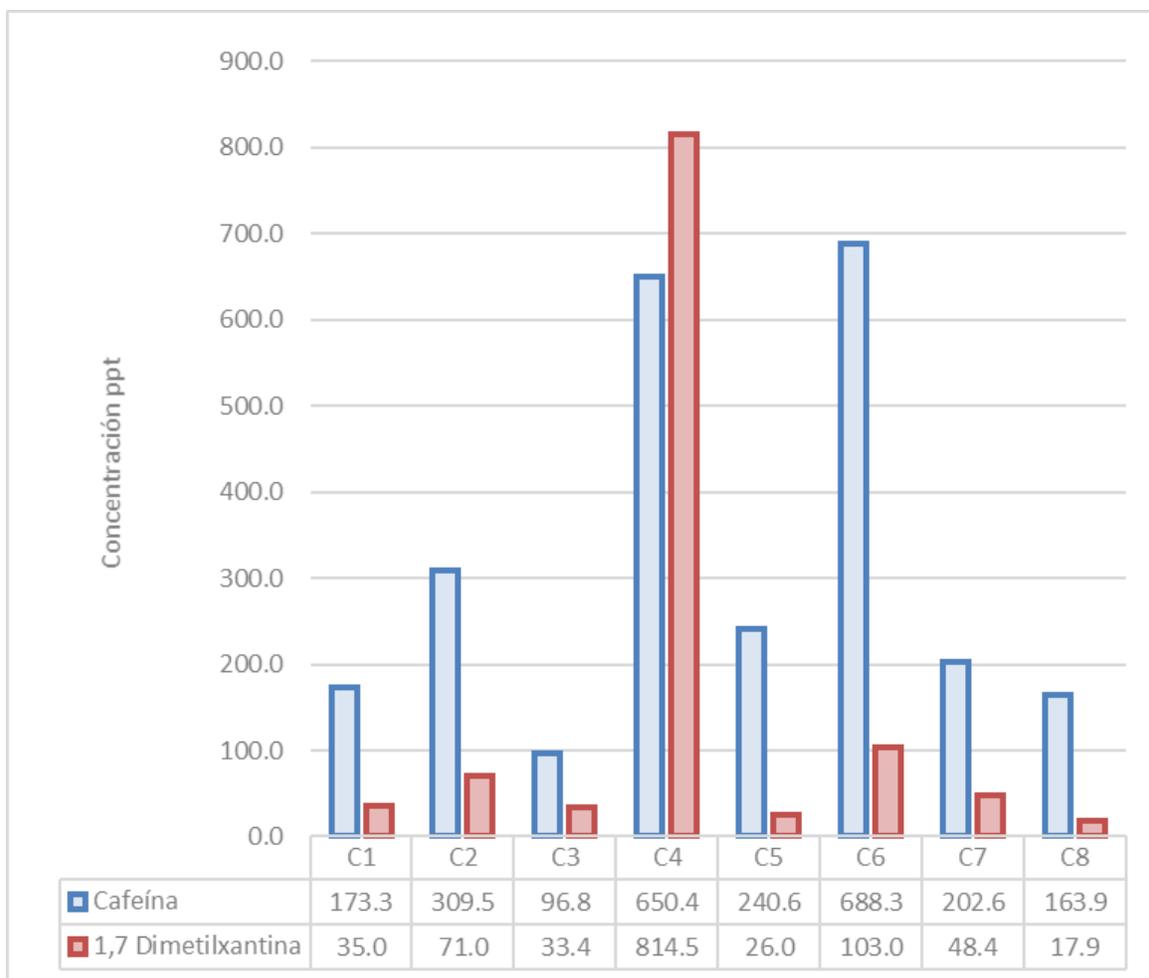


Figura No 22. Gráfica comparativa de concentración de Cafeína vs 1,7 Dimetilxantina

En la figura 22 se muestran los resultados obtenidos para Celestún y se observa que para cafeína hay un mínimo de 96.8 ppt y un máximo de 688.3 ppt con otro sitio de valor muy cercano con 650.4 ppt. Ambos sitios están ubicados en la zona de influencia de las descargas del puerto turístico de Celestún, donde también hay asentamientos urbanos. Estos asentamientos y desarrollos turísticos utilizan fosas

sépticas para sus aguas de desechos, estas fosas probablemente estén presentando fugas y están liberando las aguas residuales crudas hacia la laguna.

Respecto al 1,7 Dimetilxantina (Fig. 22) el mínimo es de 26, mientras que el máximo es de 814.5. La presencia de este metabolito nos indica un aporte reciente de aguas residuales antropogénicas. En este caso la mayor concentración del metabolito está asociada al segundo valor más alto de cafeína en la laguna (L4), el cual está ubicado al sur del puerto turístico de Celestún, por lo que es probable que las aguas residuales de este sitio estén siendo descargadas directamente a la laguna. El segundo sitio con un valor alto de cafeína (L6) presenta un valor mayor del metabolito en comparación con el resto de los sitios y exceptuando a L4, lo que indica que la cafeína presente tiene en el sistema días o meses.

4.6 Chelem

Para el caso de Chelem (Fig. 23) se tiene un valor de cafeína mínimo de 113.2 ppt y un máximo de 2385.7 ppt. Este máximo (Ch1) se presenta en la cabeza de la laguna (siendo entre uno y dos ordenes de magnitud mayor a lo registrado en el resto de las lagunas), donde Árcega-Cabrera et al. (2014 a y b) informaron que se presenta también un máximo de metales y que éste está asociado a la circulación de la laguna y a aportes por parte del acuífero en la zona. Las aguas residuales del sitio serán generadas en las áreas urbanas e industriales ubicadas en el puerto de Yucalpetén y la zona este de la laguna, el agua ingresa en la boca y se distribuye hacia el centro y el oeste de la misma, promoviendo una zona de acumulación de agua y contaminantes en la cabeza oeste. Este patrón de circulación y transporte se modifica sólo para Nortes (octubre-noviembre), donde los fuerte vientos del norte forzan la masa de agua desplazándola hacia el este.

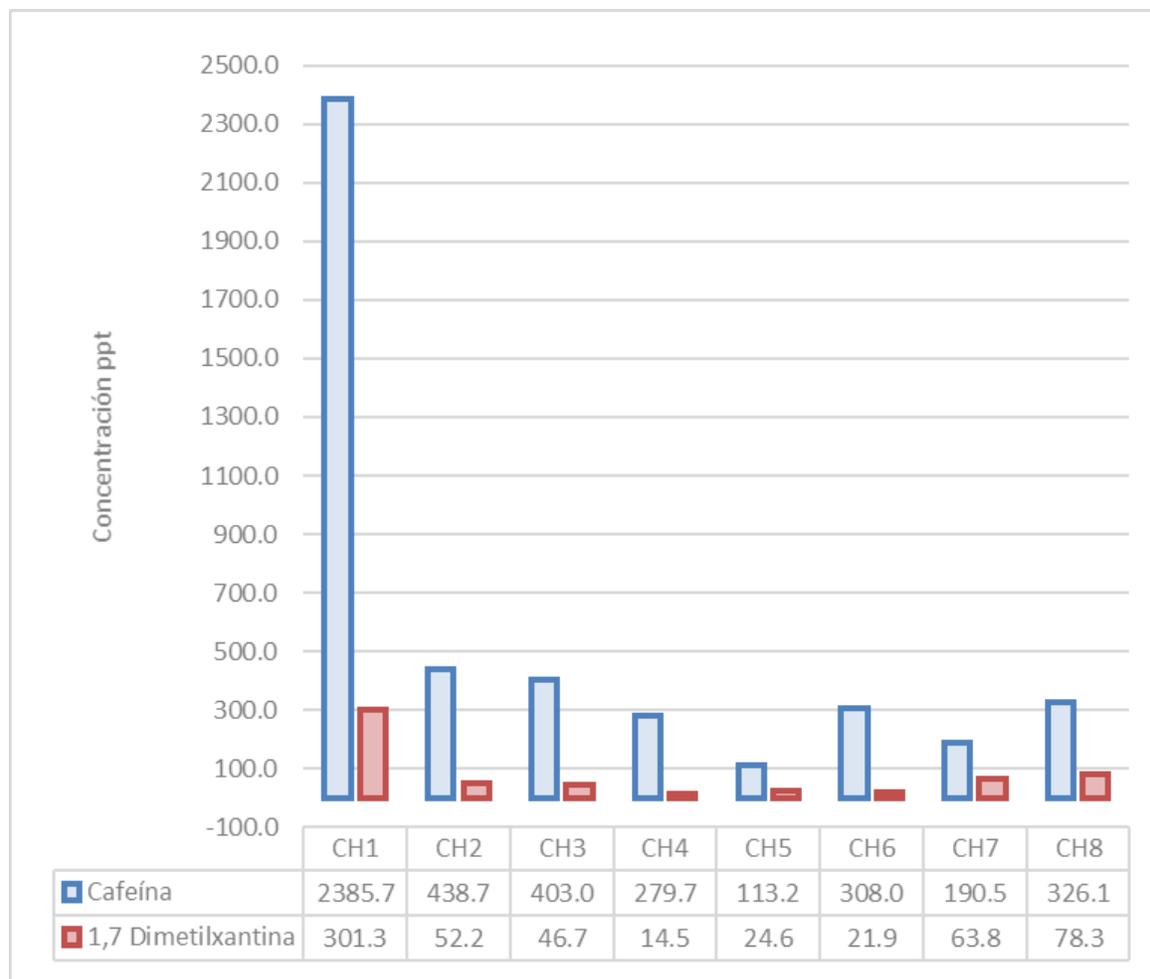


Figura No 23. Gráfica comparativa de concentración de Cafeína vs 1,7 Dimetilxantina

Respecto al metabolito 1,7 Dimetilxantina el mínimo es de 14.5 ppt (Ch4) y el máximo está asociado al máximo de cafeína con un valor de 301.3 (Ch1) lo que indica que de toda la laguna, este es el sitio con aportes más recientes de aguas residuales. Esto puede estar indicando los aportes recientes por agua subterránea en la zona.

4.7 Dzilam

La concentración de cafeína y 1,7 Dimetilxantina en Dzilám de Bravo se observa en la figura 24. El máximo de cafeína es de 98 ppt y el mínimo de 46.3 ppt. Estos valores se encuentran en por lo menos un orden de magnitud menor a las dos lagunas precedentes, lo que indica que para este sitio la magnitud de las aguas residuales que ingresan es mucho menor.

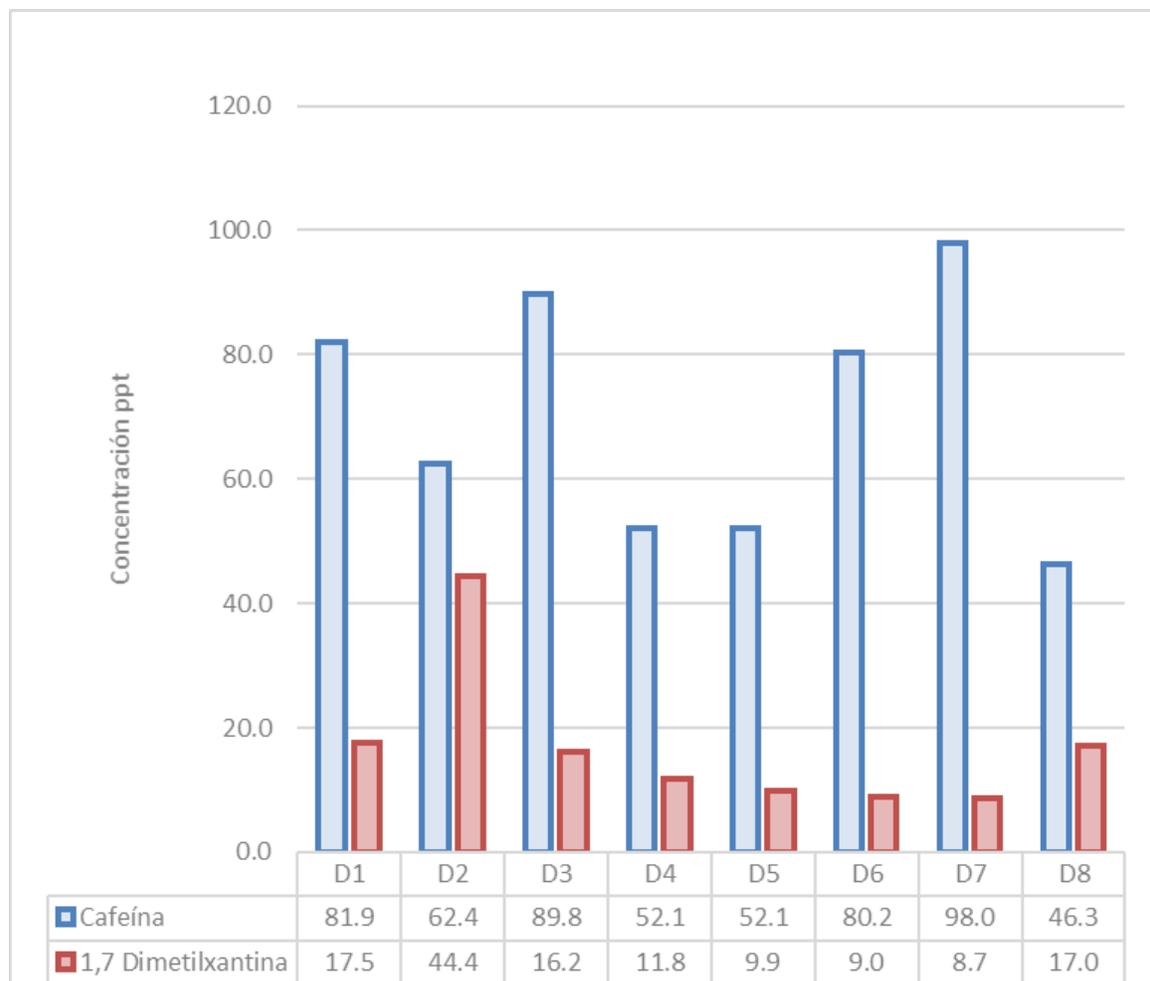


Figura No 24. Gráfica comparativa de concentración de Cafeína vs 1,7 Dimetilxantina

Respecto al metabolito hay un máximo de 44.4 ppt y un mínimo de 8.7 ppt, lo que indica que parte de una menor magnitud también existe una menor periodicidad de entrada, y que probablemente las aguas residuales presentes hayan ingresado al sistema con días o semanas de anticipación.

4.8 Ría Lagartos

En Ría Lagartos nuevamente en la figura 25 se observa una baja concentración de cafeína, con un máximo de 157.3 ppt y un mínimo de 21.8 ppt, lo que indica una menor magnitud de aguas residuales presentes en el sistema.

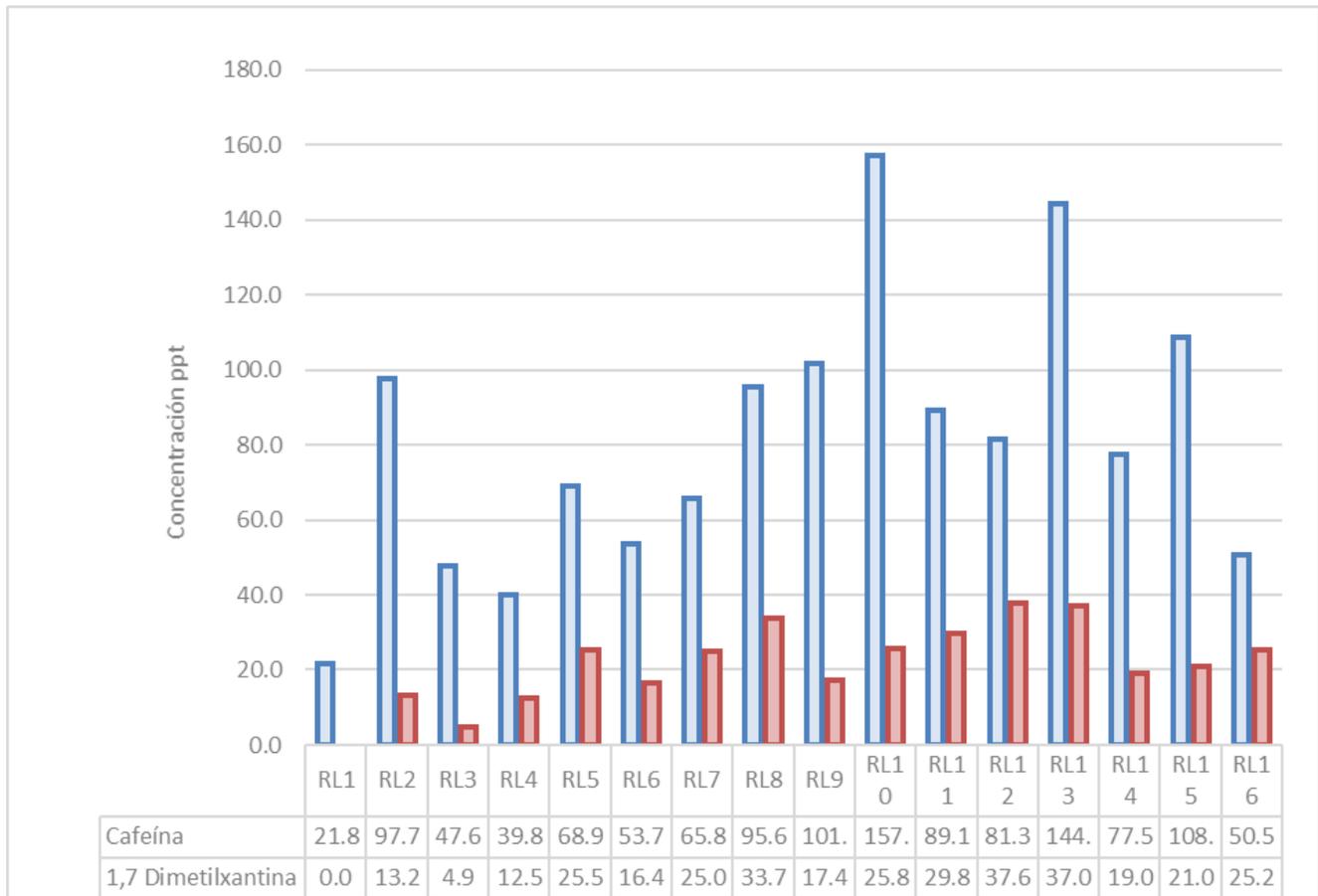


Figura No 25. Gráfica comparativa de concentración de Cafeína vs 1,7 Dimetilxantina

Respecto al metabolito hay un máximo de 37.6 ppt y un mínimo donde la concentración cae por debajo del nivel de detección de la técnica analítica, indicando con esto que no sólo la magnitud de entrada de las aguas residuales es menor, también la periodicidad y es probable que los analitos detectados hayan ingresado a la laguna días o incluso semanas antes. Esto puede estar relacionado con el efecto de lavado que ejercen las primeras lluvias sobre la zona vadosa del acuífero.

En términos generales, las lagunas donde la entrada de aguas residuales antropogénicas tiene una clara componente son Celestún y Chelem, que son sitios donde la urbanización es mayor y por ende la producción y liberación al medio de las aguas residuales también. De igual manera, la entrada de esta agua residuales en Cesltún y Chelem es constante, mientras que en Dzilám de Bravo y Ría Lagartos es intermitente con lapsos de entrada de semanas.

4.9 Concentración de Cafeína

A continuación se presentan los resultados obtenidos de cafeína (Fig.26, 27, 28, 29) y su metabolito (Fig. 31, 32, 33, 34) con base en el comparativo bibliográfico del cual se han obtenido los niveles que indican una presencia baja, media o alta de aguas residuales antropogénicas.

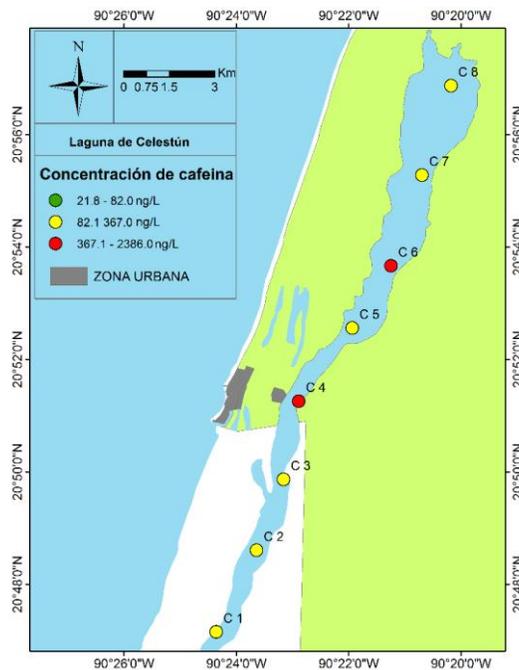


Figura No 26. Concentración de Cafeína respecto a los sitios de muestreo en Celestún

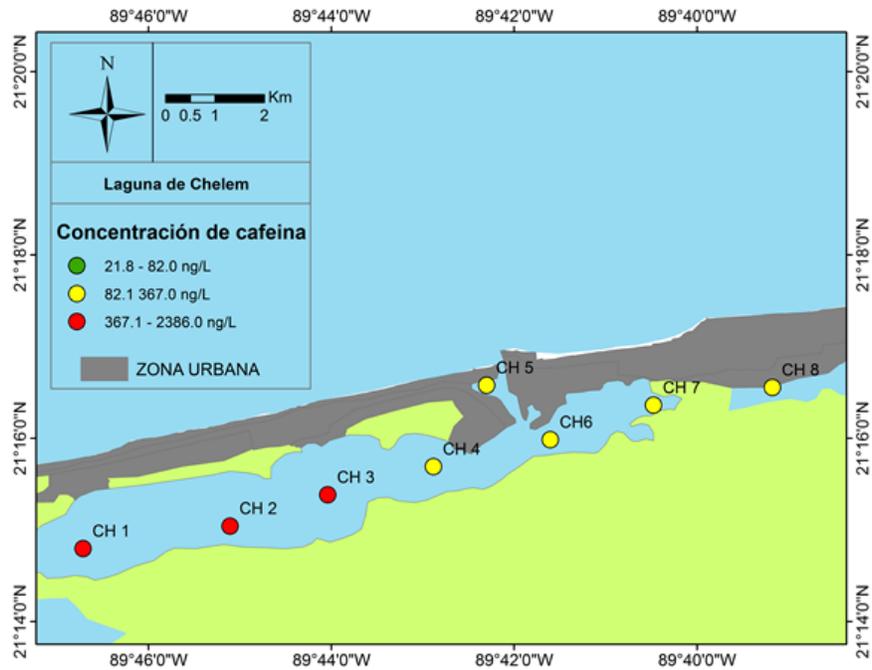


Figura No 27. Concentración de Cafeína respecto a los sitios de muestreo en Chelem

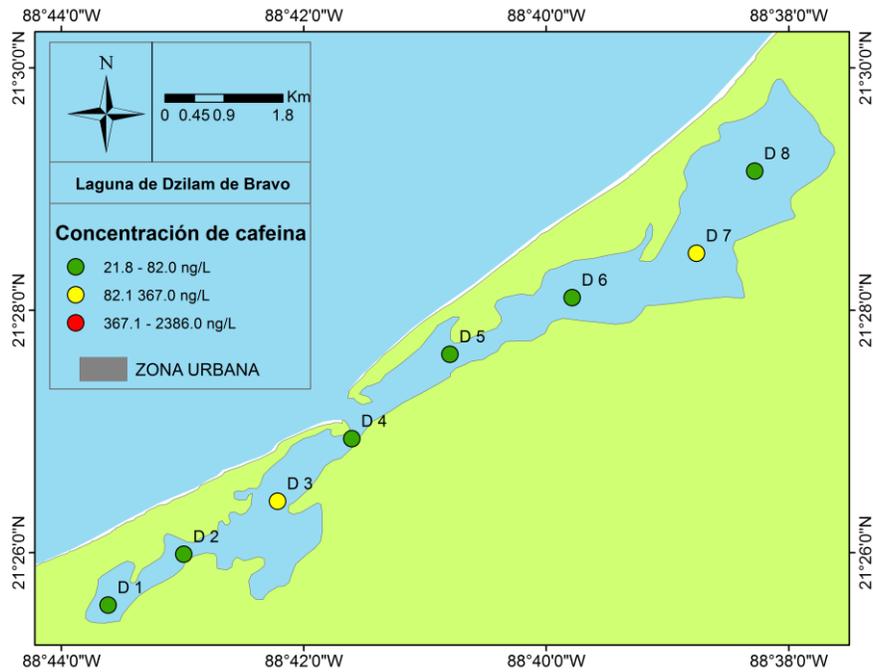


Figura No 28. Concentración de Cafeína respecto a los sitios de muestreo en Dzilam

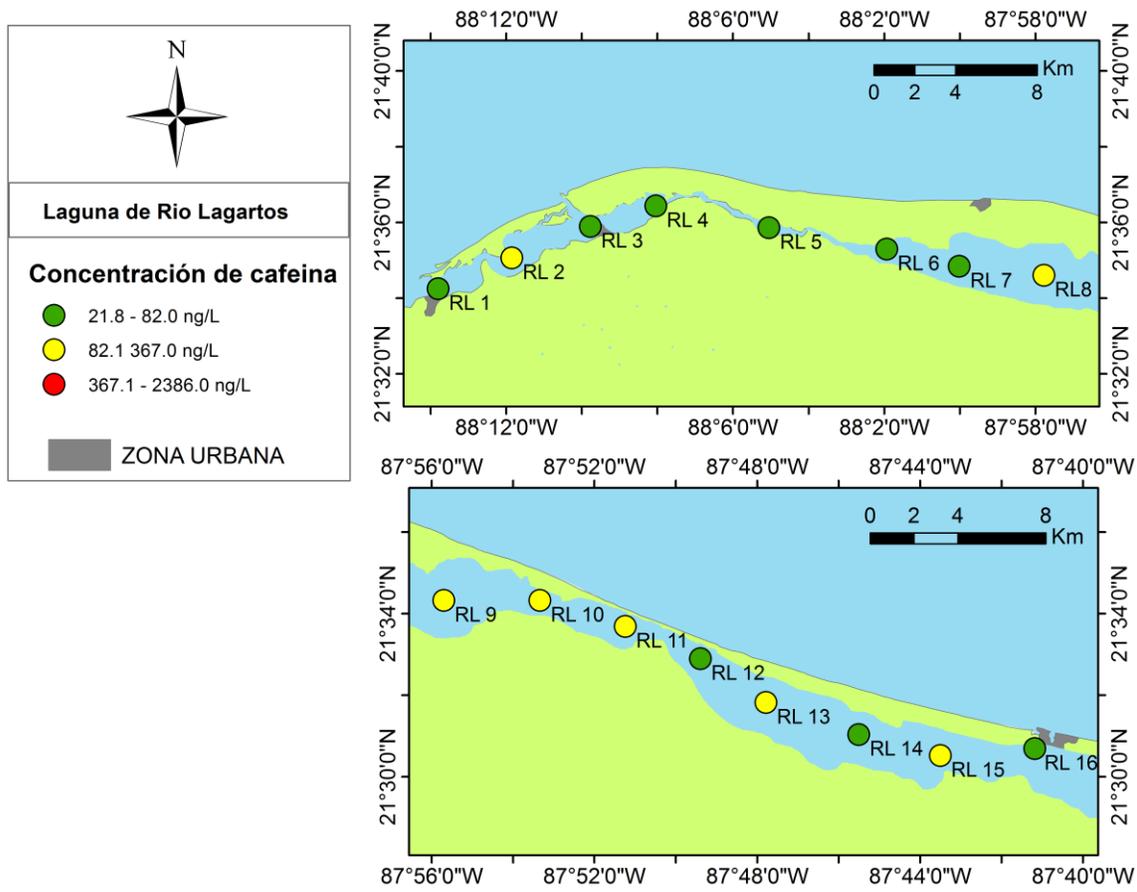


Figura No 29. Concentración de Cafeína respecto a los sitios de muestreo en Rio Lagartos

La concentración de cafeína en las lagunas de Ceslestún y de Chelem se encuentran en el rango de media a alta indicando una clara presencia de aguas residuales antropogénicas en estos sitios. La distribución de los valores altos está relacionado con las actividades antropogénicas o los asentamientos urbanos presentes. En Celestún, la mayor concentración está relacionada con el puerto turístico, el cual probablemente no tenga una fosa séptica que funcione correctamente y las aguas residuales se liberan hacia la laguna de forma directa.

En Chelem, las zonas con mayor concentración no están relacionadas con las actividades o asentamientos y esto probablemente se debe a que esta laguna tiene un flujo importante que puede estar transportando las aguas residuales a todo lo largo de la misma, concentrándolas en la zona de la cabeza.

En Dzilam de Bravo y Ría Lagartos las concentraciones son bajas, sin embargo es importante señalar que estos sitios son zonas protegidas y por ende se esperaría no encontrar cafeína en niveles detectables.

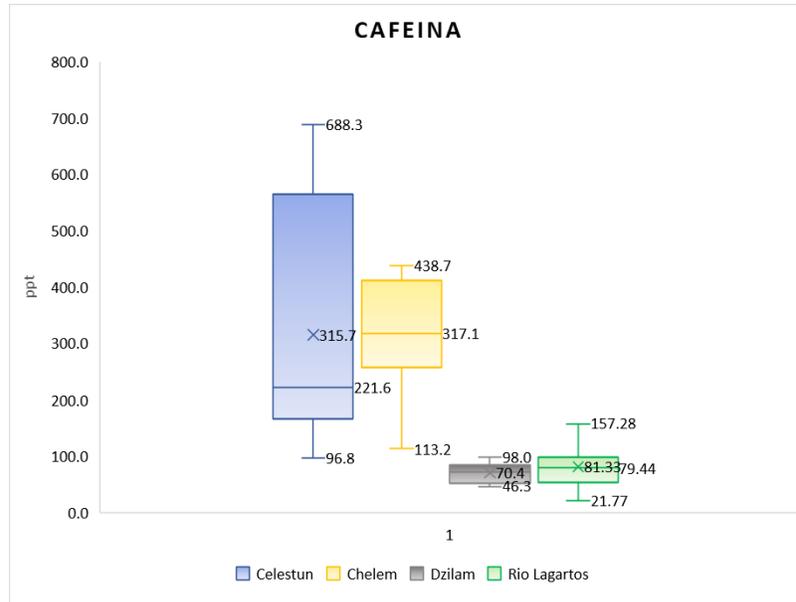


Figura 30. Grafico de cajas de la concentración de cafeína

Finalmente en la Fig. 30 se muestra un diagrama de cajas, de la concentración de cafeína entre las cuatro lagunas, en la cual se observa la variación de la concentración de cafeína entre está relacionado con la densidad demográfica y ubicación de las zonas pobladas, que contiene las cuatro lagunas.

4.10 Concentración de 1,7 Dimetilxantina

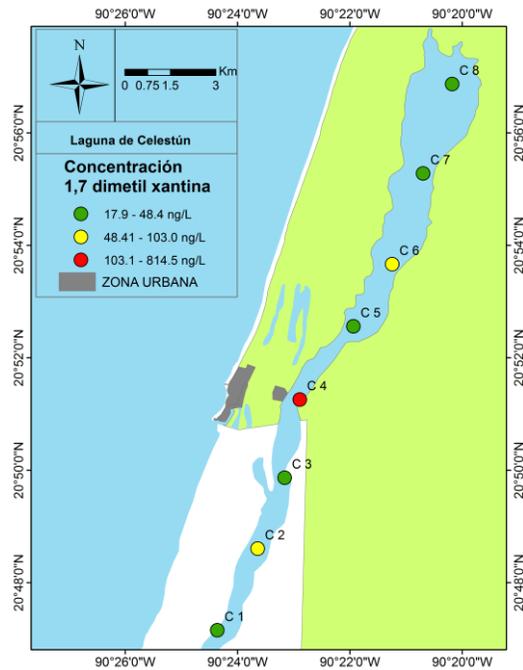


Figura No 31. Concentración de 1,7 Dimetilxantina respecto a los sitios de muestreo en Celestún

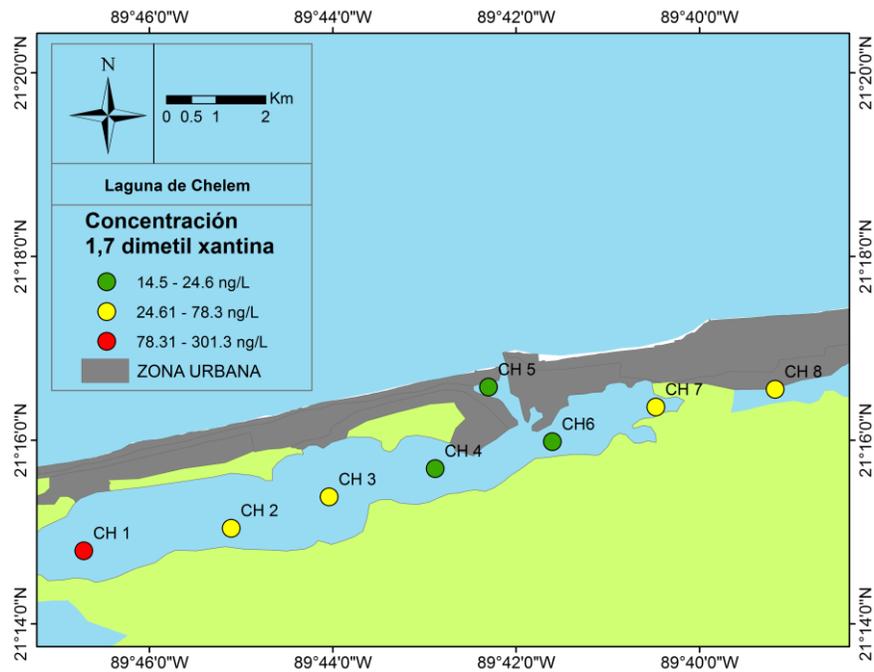


Figura No 32. Concentración de 1,7 Dimetilxantina respecto a los sitios de muestreo en Chelem

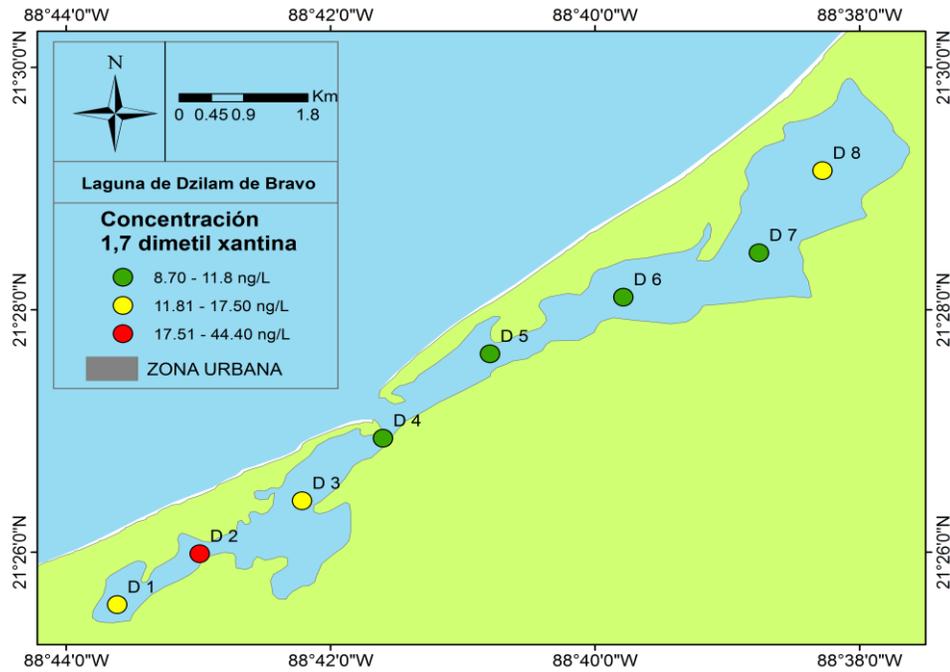


Figura No 33. Concentración de 1,7 Dimetilxantina respecto a los sitios de muestreo en Dzilam

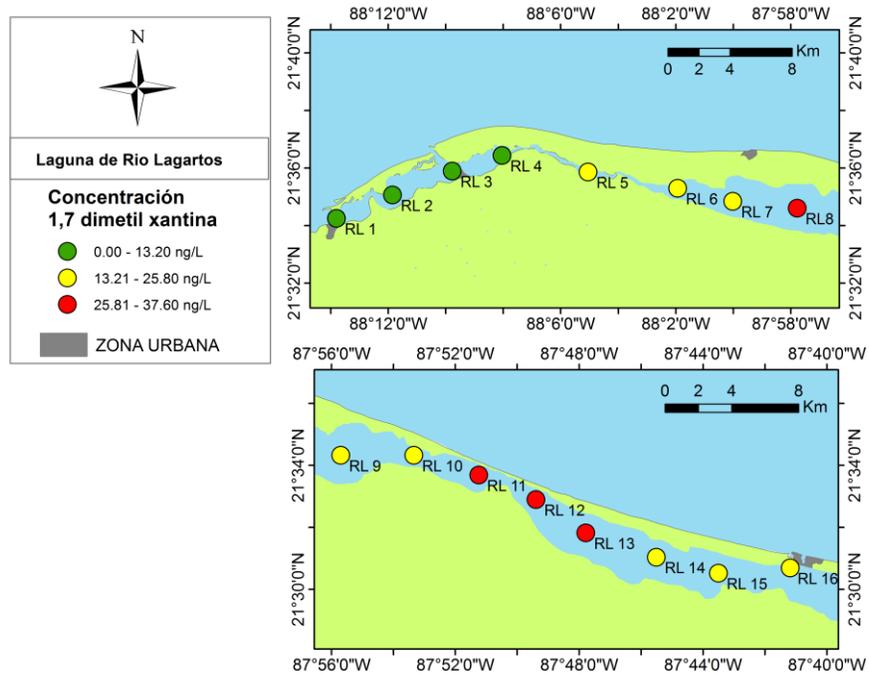


Figura No 34. Concentración de 1,7 Dimetilxantina respecto a los sitios de muestreo en Río Lagartos

En el caso del metabolito se observa que en Celestún y Chelem hay una concentración de media a alta, indicando un aporte reciente (horas o días) de aguas residuales al sistema, mientras que en Dzilam de Bravo y Ría Lagartos tenemos el caso contrario con aporte de semanas.

Otro aspecto observable es que el flujo de escurrimiento de la península va desde Chelem a Celestún ya que existe mayores concentraciones de los trazadores en Celestún por lo que existe un aporte de este a oeste.

Mientras que el flujo de escurrimiento para las otras dos lagunas va desde Dzilam a Río lagartos ya que observa mayores concentraciones de ambos trazadores en Río lagartos.

Ambas aseveraciones concuerdan con modelo general de escurrimiento y drenaje subterráneo en la cuenca de la península de Yucatán (Hipólito, 2009).

En términos generales, tenemos que las lagunas con mayor magnitud y periodicidad de entrada de aguas residuales urbanas son Celestún y Chelem. Los niveles altos en Celestún responden a las actividades turísticas de la zona mientras que en Chelem responden a la hidrodinámica del sitio y, mostrando una mayor concentración en las zonas cercanas a asentamientos humanos.

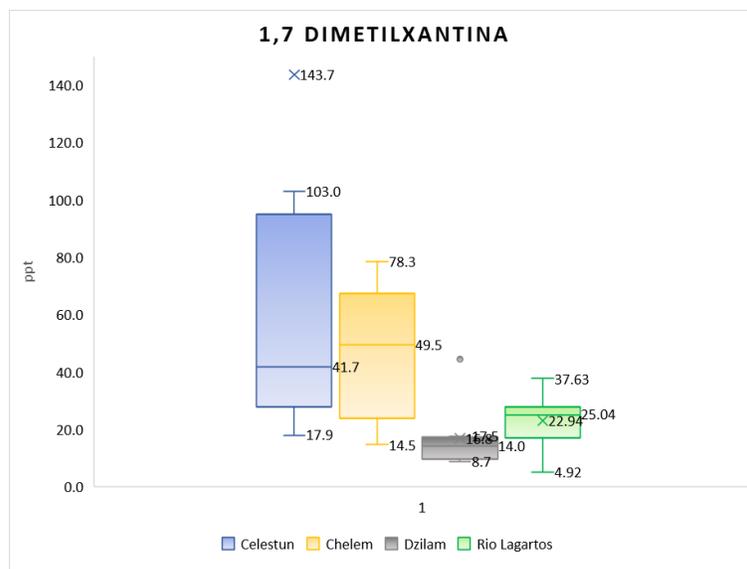


Figura 35. Gráfico de cajas de la concentración de 1,7 Dimetilxantina

Finalmente en la Fig. 31 se muestra un diagrama de cajas, de la concentración de 1,7 dimetilxantina entre las cuatro lagunas, en la cual se observa la variación de la concentración del metabolitos entre está relacionado, con aportes recientes y ubicación de las zonas pobladas, que contiene las cuatro lagunas.

4.11 Relación Cafeína vs Densidad Demográfica

A continuación se presenta la relación de la concentración de cafeína con la densidad demográfica, de los municipios en las 4 lagunas costeras de estudio.

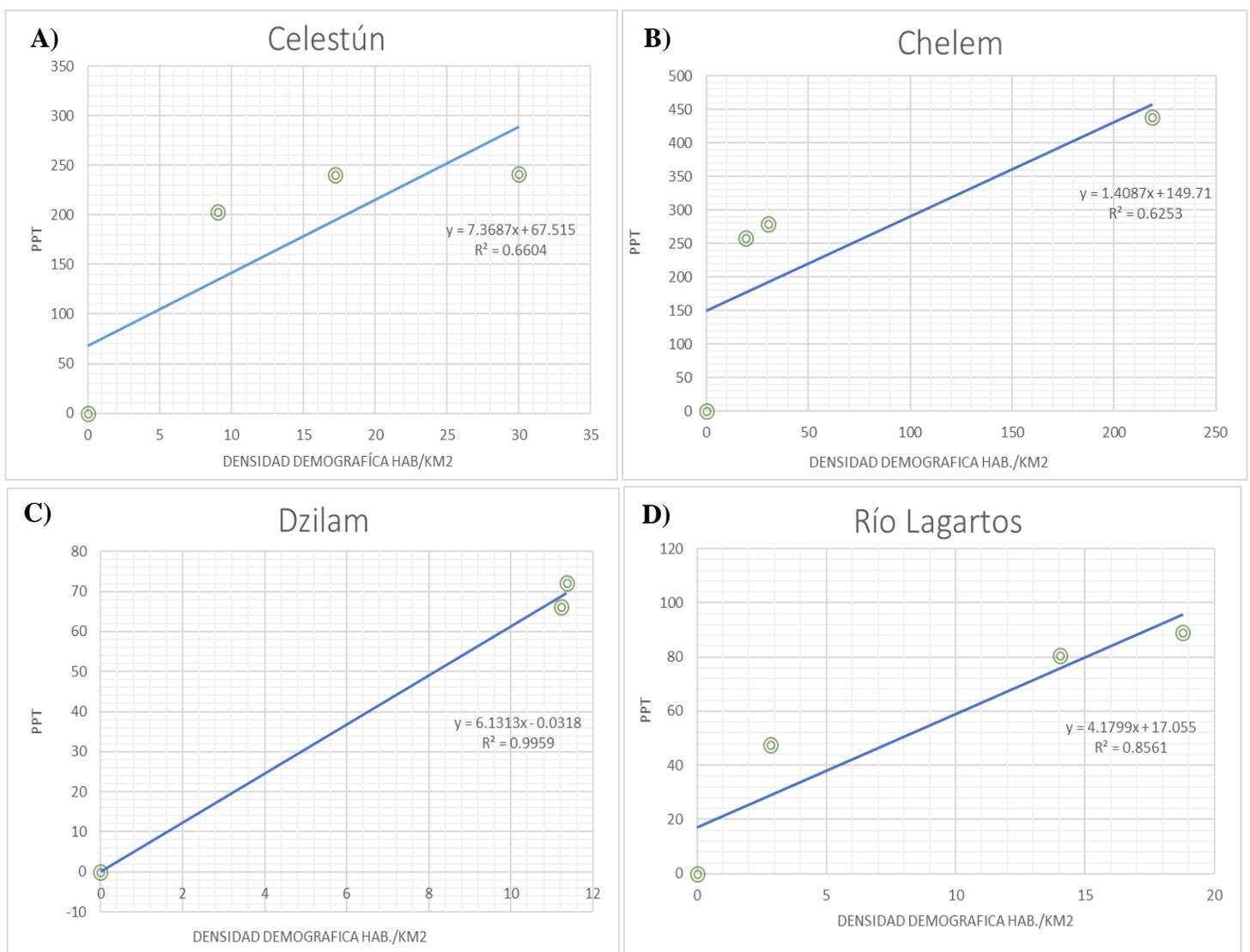


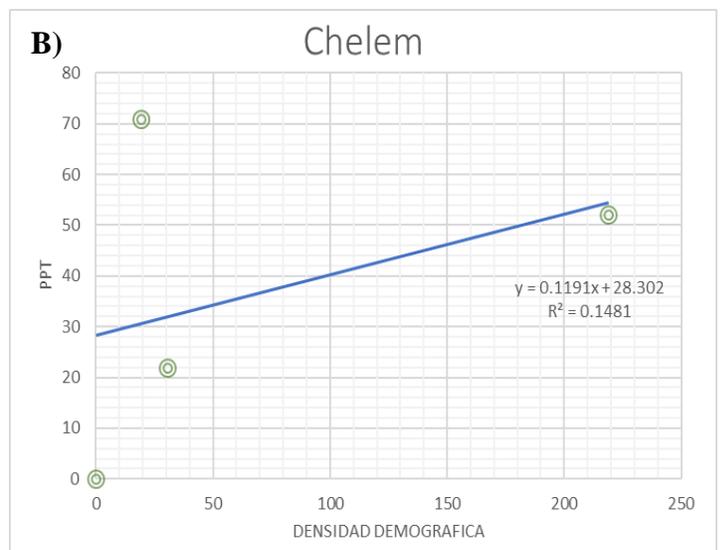
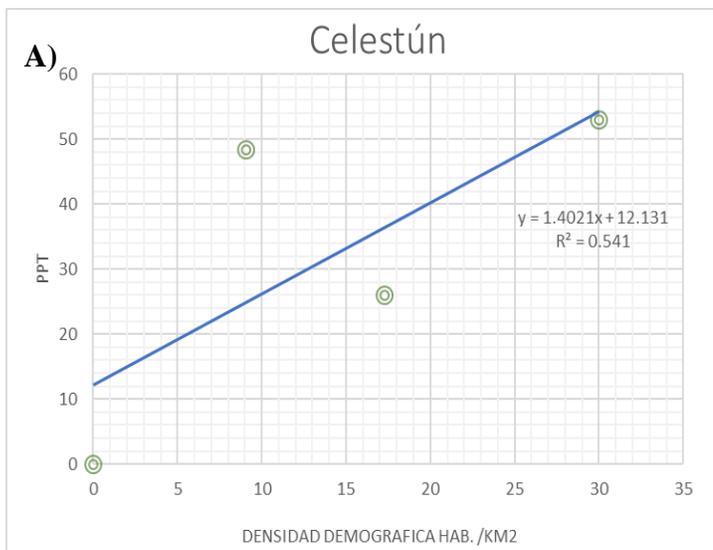
Figura 36. Gráficos de relación cafeína contra densidad poblacional. A) Celestún, B) Chelem, C) Dzilam, D) Río Lagartos.

Con los resultados obtenidos de la concentración de cafeína se realizaron gráficas XY de la concentración contra la densidad demográfica (figura 36) y se observa que en todos los casos existe una relación positiva y que explica más del 50% de la presencia de cafeína con respecto a la densidad, lo cual corrobora que existe presencia de aguas residuales en las lagunas y que éstas están relacionadas con la densidad demográfica del sitio. Las variaciones observadas pueden deberse a los aportes difusos del intrincado sistema kárstico y las variaciones en los aportes directos con el incremento de la actividades antropogénicas que se desarrollan en lagunas y alrededores (Árcega-Cabrera et al., 2014).

Cabe mencionar que el comportamiento de algunos puntos no es completamente lineal, esto puede deberse a los procesos de acumulación y degradación del analito dentro del sistema lagunar costero.

4.12 Relación 1,7 Dimetilxantina vs Densidad Demográfica

A continuación se presenta la relación de la concentración de cafeína con la densidad demográfica, de los municipios en las 4 lagunas costeras de estudio.



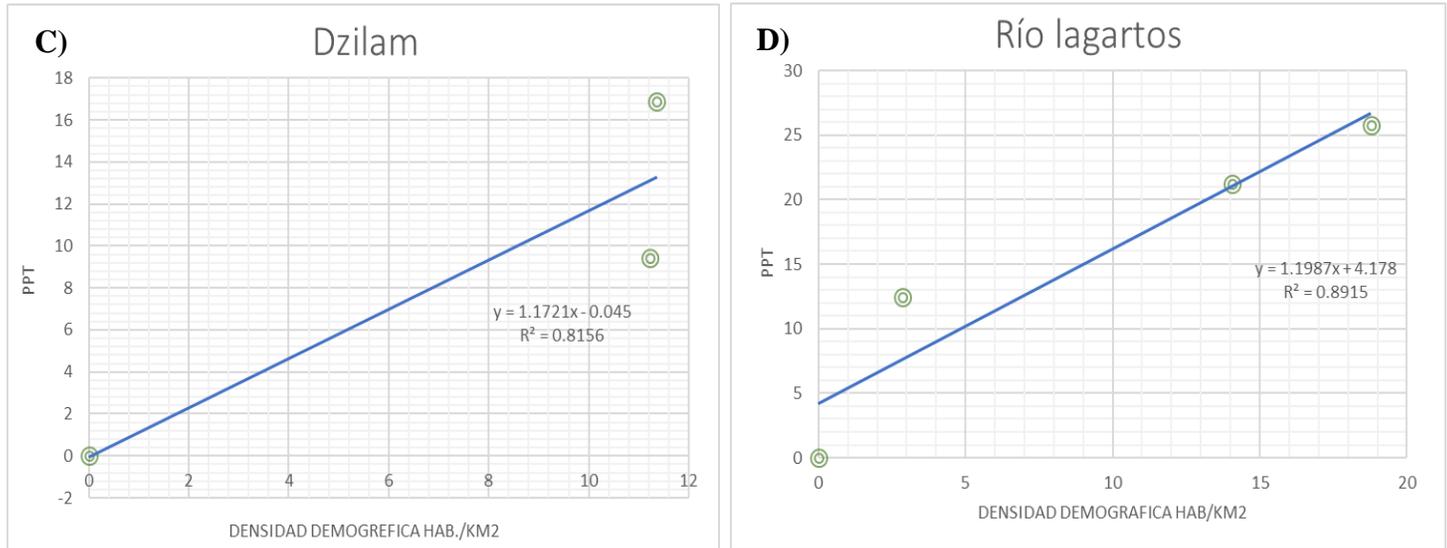


Figura 37. Gráficos de relación dimetilxantina contra densidad poblacional. A) Celestún, B) Chelem, C) Dzilam, D) Río Lagartos.

Se hicieron gráficas de relación de la concentración de 1,7 Dimetilxantina contra la densidad demográfica (figura 37) y al igual que para la cafeína el comportamiento del analito se explica en más de un 50% con base en la densidad del municipio, lo que corrobora la hipótesis inicial. De igual forma, las variaciones presentes pueden deberse a las diferencias en las entradas difusas o directas hacia los diferentes cuerpos de agua.

Capítulo 5. CONCLUSIONES

Se determinó la concentración de cafeína, así como de 1,7 dimetilxantina, como trazadores de aguas residuales antropogénicas en lagunas costeras kársticas de Yucatán y se concluye que:

- 1) Existe evidencia de la presencia de aguas residuales antropogénicas ya que se cuantificó cafeína y su metabolito en el orden de partes por trillón.
- 2) Los resultados obtenidos de 1,7 Dimetilxantina nos sugieren que el uso de dicho marcador de forma cualitativa, ya que es más susceptible de reaccionar con otros componentes o ser oxidado por fotooxidación, dando un

resultado no exacto; sin embargo, puede ser usado como confirmativo indicador de aportes recientes, relacionado con del origen de la cafeína.

- 3) La cafeína, por otro lado, mostró ser un trazador químico útil para aguas residuales antropogénicas en los sistemas costeros.
- 4) Se pudo identificar a nivel cualitativo la relación entre la mayor concentración de cafeína y la presencia de una mayor densidad demográfica, lo que sustenta la hipótesis de la presente investigación.

Finalmente, este estudio muestra la utilidad de la cafeína y su metabolito como trazador de aguas residuales antropogénicas; sin embargo, es importante señalar que para identificar el nivel de contaminación por las mismas se requiere monitorear los parámetros normados en las diferentes estaciones hidrológicas para así caracterizar y diagnosticar el estado de salud del sistema costero.

MENCIONES

Dicho proyecto y resultados fueron presentados como ponencia en el 2° Foro de Investigación Científica, Desarrollo Tecnológico, Innovación y Exposición Cultural del “*SISTEMA HIDROLÓGICO DE LA CUENCA PENÍNSULA DE YUCATÁN*” Campeche 2016.

De igual manera estos resultados fueron publicados en Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. Con título “***Caffeine and Paraxanthine as Tracers of Anthropogenic Wastewater in Coastal Lagoons in Yucatan, Mexico***”

Received: 10 March 2021 / Accepted: 9 December 2021

BIBLIOGRAFÍA

- I. Aldo Pacheco Ferreira. “Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems”. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, 21(6):1884-1892, nov-dez, 2005

- II. Barnes KK, DA Kolpin, ET Furlong, SD Zaugg, MT Meyer, LB Barber, 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States). Groundwater. Environmental Science and Technology 402:192–200
- III. Bruton T, A Alboloushi, B de la Garza, BO Kim, RU Halden, 2010. "Fate of Caffeine in the Environment and Ecotoxicological Considerations. In Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations; Halden", R.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2010
- IV. Contreras Francisco y Castañeda Ofelia "La biodiversidad de las Lagunas Costeras" 2004
- V. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, "PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL" sexta edición.
- VI. Herrera Silveira y Sara Morales Ojeda. "Lagunas Costeras". Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán
- VII. Hillebrand O, K Nödler, T Licha, M Sauter y T Geyer, 2012. Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems. Water Research 46 : 395-402.
- VIII. <http://www.cuentame.inegi.org.mx> Abril 2016
- IX. Ignaz J. Buerge, Thomas Poiger, Marcus D., Rudolf Buser "Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters" Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 691-700
- X. Kiel Ana L. 2012 "Productos farmacéuticos y de cuidado personal en el acuífero la costa de la Península de Yucatán". Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología UNAM, Sisal Yucatán.
- XI. Kolpin D, E Furlong, MT Meyer, EM Thurman, SD Zaugg, LB Barber, HT, Buxton, 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. Environmental Science and Technology 36:1202-1211
- XII. Linden R, Antunes MV, Heinzelmann LS. "Caffeine as an indicator of human fecal contamination in the Sinos River: a preliminary study" 81 Braz. J. Biol.,

2015, vol. 75, no. 2 (suppl.), p. S81-S84, <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.0513>

- XIII. Loos Robert a, Giovanni Locoro, Sara Comero, Serafino Contini, “Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water” water research 44 (2010) 4115-4126
- XIV. López-Geta Juan Antonio, Juan María Fornés Azcoiti, Gerardo Ramos González, Fermín Villarroja Gil “AGUAS SUBTERRANEAS” 2009
- XV. R. Siegener, R.F. Chen, “Caffeine in Boston Harbor seawater”, Marine Pollution Bulletin 44 (2002) 383–387
- XVI. Reserva de la biosfera. Conabio 2007. Ria Lagartos
- XVII. Robert Loos, Simona Tavazzi, Bruno Paracchini, Elisabetta Canuti, Christof Weissteiner, “Analysis of polar organic contaminants in surface water of the northern Adriatic Sea by solid-phase extraction followed by ultrahigh-pressure liquid chromatography–QTRAP® MS using a hybrid triple-quadrupole linear ion trap instrument”. Anal Bioanal Chem (2013) 405:5875–5885
- XVIII. Sandro Froehner, Daniele Botelho Souza, Karina Scurupa Machado, Edson Cordova da Rosa, “Tracking Anthropogenic Inputs in Barigui River, Brazil Using Biomarkers” Water Air Soil Pollut (2010) 210:33–41.
- XIX. Sergei S. Verenitch & Asit Mazumder “Development of a methodology utilizing gas chromatography ion-trap tandem mass spectrometry for the determination of low levels of caffeine in surface marine and freshwater samples” Anal Bioanal Chem (2008) 391:2635–2646
- XX. Sitios de manglar con relevancia biológica y con necesidades de rehabilitación ecológica. Conabio 2007. Celestún
- XXI. Sitios de manglar con relevancia biológica y con necesidades de rehabilitación ecológica. Conabio 2007. Progreso
- XXII. Sitios de manglar con relevancia biológica y con necesidades de rehabilitación ecológica. Conabio 2007. Dzilam
- XXIII. Sreekumari Kurisserya, Nandakumar Kana, Sergi Verenitchb, Asit Mazumde “Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study

from Lake Simcoe watershed. Ecological Indicators”. Ecological Indicators 23 (2012) 501–508.

XXIV. www.inegi.com.mx 2015

XXV. Zoe Rodriguez del Rey, Elise F. Granek, Steve Sylvester, “Occurrence and concentration of caffeine in Oregon coastal waters” Marine Pollution Bulletin 64 (2012) 1417–1424.