

Páez-Osuna, F., 2005. Fuentes de metales en la zona costera marina, p. 329-342. In: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Fuentes de Metales en la Zona Costera Marina

Federico Páez Osuna

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

19

RESUMEN

La mayoría de los metales son ampliamente utilizados en las diversas ramas de la industria en la región costera del Golfo de México, incluidas las del refinado del petróleo y la producción de fertilizantes. Las operaciones de perforación petrolera se caracterizan por la liberación descontrolada de petróleo y algunas veces son catastróficas por lo que se toman algunas precauciones para prevenirlas. Sin embargo, ocasionalmente ocurren accidentes y grandes cantidades de petróleo y metales pueden ser introducidos al mar. Las actividades mineras constituyen también otra de las fuentes principales de suministro de metales en la zona del Golfo de México, debido a que en ella se localizan más de cincuenta centros mineros. Adicionalmente, los efluentes domésticos son otra fuente importante al aportar hacia los ríos descargas enriquecidas de Ni, Cr, Cu, Pb, Zn, Cd y Ag.

ABSTRACT

The most of the metals are extensively used in several ranges of industries in the coastal region of the Gulf of Mexico, including the oil refineries and the production of fertilizers. The drilling oil operations are characterized by the uncontrolled release of oil and sometimes are catastrophic and precautions are taken to prevent them. However, accidents occur occasionally and great quantities of oil and metals may be released to the sea. The mining activities constitute also other considerable source of metals; in the the Gulf of Mexico area are located more of fifty mining centers. Additionally, the domestic effluents are other important sources due these effluents are discharged on the rivers enriched of Ni, Cr, Cu, Pb, Zn, Cd and Ag.

CLASIFICACIÓN DE LAS FUENTES

Entre los contaminantes más intensamente estudiados en el ambiente costero están los metales potencialmente tóxicos, un grupo de elementos con pesos atómicos que varía entre 63.546 y 200.590, caracterizado por poseer una distribución electrónica externa similar. Los metales potencialmente tóxicos pueden ser subdivididos en dos categorías: (1) metales de transición, tales como el cobalto, cobre, manganeso y zinc, los cuales son esenciales para el metabolismo en bajas concentraciones, pero pueden ser tóxicos en concentraciones elevadas; y (2) los metales y metaloides, tales como el plomo, cadmio, mercurio, arsénico, selenio y estaño, los cuales generalmente no son requeridos para el metabolismo y son tóxicos en bajas concentraciones.

Los metales entran al océano costero a través de diversas rutas, mayormente, a través del aporte fluvial, atmosférico, depositación y numerosas actividades antropogénicas. La transferencia de los metales hacia la zona costera y marina involucra la transferencia física de cada metal disuelto o particulado por medio del transporte de advección del agua. La retención de los metales de la zona costera se presenta a través de una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos (Fig. 1).

Por otro lado, existe una variedad de criterios para clasificar a las fuentes que suministran o movilizan a los metales en el ambiente marino y costero. Se tienen criterios muy simples como es el de considerar las actividades que

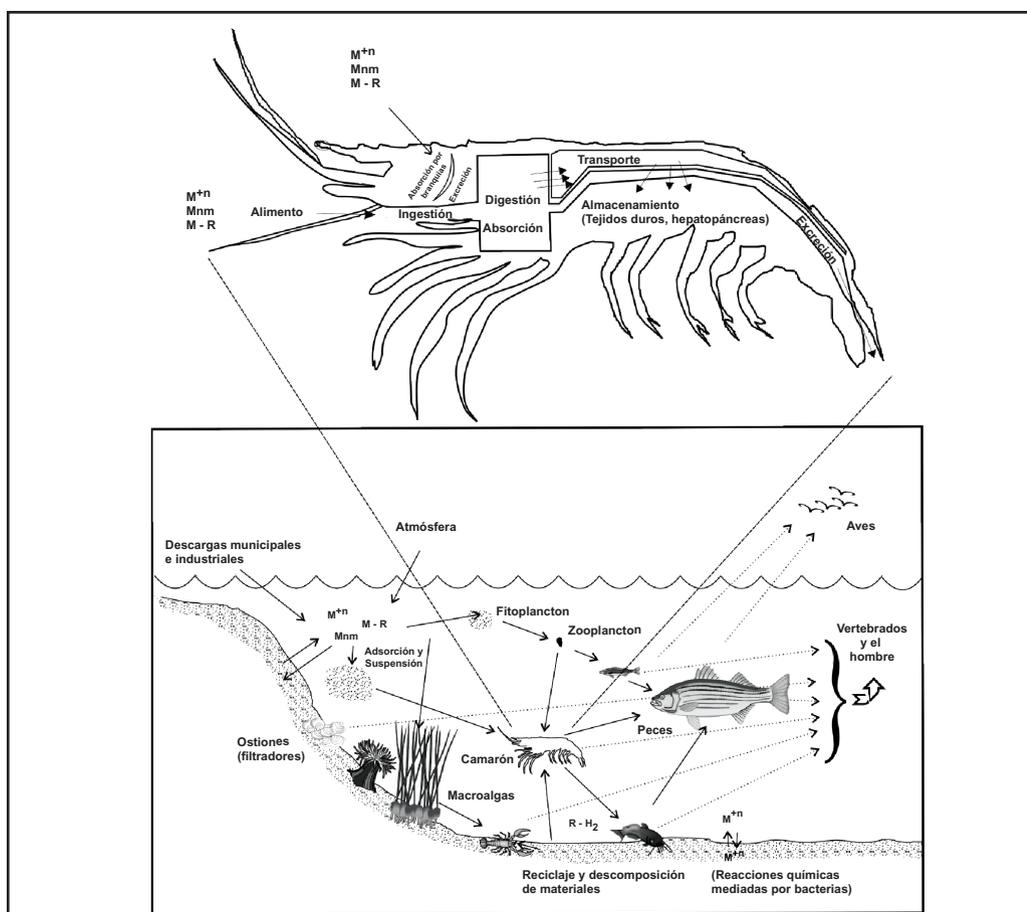


Figura 1. Rutas y bioacumulación de los metales pesados en el ambiente costero y lagunar M^{+n} ión metálico libre, M^{+n} m pares iónicos, $M-R$ complejos metálicos. (Tomado de Páez-Osuna y Frías-espericueta, 2001).

involucran o no al hombre (fuentes antropogénicas y naturales), o bien las fuentes que están o no identificadas y localizadas (puntuales y no-puntuales). Igualmente existen estudios que consideran en particular el tipo de proceso que origina la movilización o emisión de los metales hacia el ambiente. Como quiera que sea, se ha logrado establecer que los metales llegan al mar, vía los procesos naturales y mediante las actividades humanas a través de las aguas de escurrimiento, ríos, deposición directa, vía atmosférica y desde el mismo fondo marino. Los principales procesos que aportan metales al ambiente acuático son el intemperismo o meteorización de las rocas, la degasificación, el volcanismo terrestre y submarino, y los procesos relacionados con los sedimentos marinos. Para la mayoría de los metales, se tiene que la fuente dominante hacia el medio marino son las aguas de escurrimiento (incluidos los ríos), siendo la excepción el caso de algunos elementos como el mercurio y el plomo, cuya ruta atmosférica es importante y significativa, particularmente, cuando se consideran los ingresos que llegan hasta el océano abierto (Fig. 1) (Simpson, 1994).

Wittmann y Forstner (1975) dividen en cinco diferentes tipos de fuentes a partir de las cua-

les se genera la contaminación por metales en el ambiente:

- (1) El intemperismo geológico
- (2) Los procesos industriales minero-metalúrgicos
- (3) La producción de cemento y consumo de combustibles fósiles
- (4) La utilización de metales y componentes metálicos
- (5) La lixiviación de los metales desde los depósitos de desperdicios sólidos y basura en general.

Esta clasificación, no obstante ser ilustrativa en cuanto al origen de los metales que más tarde genera problemas potenciales de contaminación, es sin embargo, limitada en lo referente a la información cuantitativa que existe en relación a las dos últimas fuentes enlistadas. A continuación se discuten las principales fuentes de suministro de metales para la zona costera del Golfo de México.

INTEMPERISMO GEOLÓGICO

El conocimiento actual que se tiene sobre el intemperismo es esencialmente cualitativo, y ello se debe, por una parte a la complejidad con que se producen los procesos físicos y químicos que intervienen en este y por el otro, a la dificultad de relacionar el tiempo con las observaciones de dichos procesos.

Considerando el destino que puede tener el material intemperizado, Siegel (1974) presenta tres tipos de productos básicos de la desintegración y descomposición de materiales de la corteza terrestre:

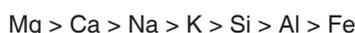
- (1) **Material detrítal** (o detrítico) que puede ser erosionado y transportado a zonas de depositación temporales o finales.
- (2) **Material soluble o particulado** que se incorpora al sistema hidrológico y se mantiene en forma soluble o en suspen-

sión coloidal hasta que reacciona químicamente para formar sólidos o interactuar físicamente para constituir masas coloidales más grandes.

- (3) **Material detrítal, soluble y en suspensión** el cual permanece en el sitio de intemperización o en las cercanías de éste y se desarrolla como parte del suelo residual.

La movilidad relativa de un elemento puede ser definida como la velocidad comparativa a la cual se moviliza el elemento desde su fuente en la roca original hasta el ambiente estable de una cuenca sedimentaria (Anderson y Hawkes, 1958). La movilización está en función de la naturaleza de la roca original, el tipo de proceso químico que actúa y las condiciones físicas y químicas que se tienen en el ambiente.

Comparando la roca intemperizada y la no intemperizada con relación a la composición del contenido mineral de las aguas que transportan los productos del intemperismo, Anderson y Hawkes (1958) encontraron el siguiente orden de movilidad para los siguientes elementos:



Harris y Adams (1965) encontraron que la composición mineralógica es el factor principal y dominante que controla la movilidad relativa de metales como el calcio, sodio, potasio, rubidio y torio durante el intemperismo; el calcio y sodio se hallan concentrados en los minerales máficos y la plagioclasa, de manera tal que éstos elementos son liberados y movilizados durante los estadios tempranos del intemperismo. El potasio y rubidio se hallan concentrados en la ortoclasa y el torio en los minerales resistentes, por lo que estos tres metales son movilizados solamente en los estadios intermedio y final del intemperismo. Por su parte, metales como el litio, cobre, manganeso y zinc, son ge-

neralmente enriquecidos como resultado de la interacción con los minerales arcillosos.

A pesar de que el intemperismo natural de las rocas y suelos de la corteza terrestre conduce al establecimiento de los niveles básicos o de referencia, en determinadas regiones existen zonas específicas donde hay depósitos metalíferos en los que se tienen niveles de concentración elevados de ciertos metales, tanto en el agua como en los sedimentos asociados. En algunos casos, se tienen mapas geoquímicos sobre la distribución y concentración de metales de interés comercial. Estos mapas regionales han sido compilados para algunas áreas y están basados en datos analíticos de los elementos de interés, reflejando así la composición natural de los suelos y rocas. Por ejemplo, en el Golfo de California, el mapa geoquímico de la plata ha permitido establecer un nivel básico en los sedimentos superficiales de <1.5 ppm, aunque se presentan algunas zonas con concentraciones superiores que llegan a exceder las 4 ppm (Páez-Osuna, 1988).

EFLUENTES MINERO-INDUSTRIALES Y DOMÉSTICOS

Efluentes de la Minería

Los efectos severos que producen los efluentes de la explotación de las minas sobre la calidad del agua en ríos y lagos, así como en la biota que en ellos habitan, han sido bien documentados y conocidos desde principios de éste siglo (Forstner y Wittmann, 1979). Entre los principales metales involucrados en incidentes graves a inicios de ésta centuria sobresalen los provocados por el plomo, zinc, arsénico y cobre. En la actualidad y con el advenimiento de nuevas y modernas técnicas de extracción y procesamiento de los minerales, así como a consecuencia de la demanda mundial de ciertos metales, el hombre moviliza cada vez un mayor número y volumen de éstos.

En la tabla 1 se presenta una lista que permite tener una idea cuantitativa de la magnitud de cada metal que es movilizado anualmente a nivel global en el planeta. En dicha tabla se puede demostrar la influencia de las actividades realizadas por el hombre sobre la movilización de los metales en la corteza terrestre. Es evidente que la actividad minera está incremen-

tando la movilización de la mayoría de los elementos de una manera significativa, sobre la producida por el intemperismo geológico natural. El cobre por ejemplo, el cual es un elemento que es tóxico –bajo ciertas formas químicas y concentraciones elevadas– en el ambiente acuático, está siendo movilizado diez veces más de lo estimado por los mecanismos del intemperismo natural. Otros metales, altamente tóxicos como el mercurio y la plata parecen ser movilizados en flujos menores, pero que de cualquier forma rebasan a los procesos naturales. Es indispensable señalar que no todos los metales movilizados por las actividades inducidas por el hombre, representan necesariamente un riesgo inmediato para el ambiente acuático, aunque el potencial para transformarse en contaminantes de las aguas es extremadamente elevado en algunos casos. La tabla 1 incluye también una estimación de la masa total de cada metal presente en los océanos. El riesgo que provoca la movilización de los metales puede ser estimada comparando la tasa de extracción del metal con el contenido correspondiente del metal en los océanos (Phillips, 1980). Con base a este criterio, se tiene que el plomo,

Tabla 1. Tasas de movilización de algunos metales involucrados en el intemperismo, la minería e inventario en los océanos. Tomada parcialmente de Phillips (1980).

Elemento	Tasa Geológica (Toneladas /año 10 ³)	Minería (Toneladas /año 10 ³)	Total en los Océanos (10 ⁶ Toneladas)
Hierro	25000	395000	4110
Manganeso	440	8150	2740
Cobre	375	6000	4110
Zinc	370	5320	6850
Níquel	300	481	2740
Plomo	180	3200	41
Molibdeno	13	74	13700
Plata	5	9	137
Mercurio	3	10.5	68
Estaño	1.5	227	14
Antimonio	1.3	65	274
Cadmio	-	17	68

hierro y estaño, muestran al parecer un elevado potencial de contaminación, mientras que el zinc y cobre exhiben una menor amenaza; mercurio y cadmio, todavía menos, y níquel y molibdeno más baja que los demás. Sin embargo, cuando además de la movilización, se considera la toxicidad relativa de los metales, hay un consenso en la literatura, sobre los metales que representan un mayor riesgo, el cual recae en el mercurio, plomo, cadmio, zinc y cobre.

Sobre un contexto global de la región del Golfo de México y áreas adyacentes, la deposición de desechos en la industria minero-metalúrgica puede ser un serio problema (UNEP, 1982). Las actividades mineras en la región incluyen a la Bauxita (37.4% de la producción mundial, 1967-1976, en Jamaica, Surinam y Guyana), oro y mercurio, particularmente, en la República Dominicana, plata en México y Honduras, níquel, 74% de la producción mundial es generada por Cuba y República Dominicana y en cantidades menores el plomo, zinc, manganeso, molibdeno y tungsteno. En la región se hallaban en operación a principios de los ochentas, 56 centros mineros (UNEP, 1982), sin embargo, se carece de información disponible sobre el impacto de las operaciones en el ambiente marino de la zona o de la descarga de los efluentes al mar.

Efluentes Industriales

Existe una numerosa cantidad de efluentes industriales que contribuyen al enriquecimiento de los metales en el ambiente acuático. La tabla 2 permite ilustrar a los principales metales utilizados según el tipo de industria. En la mayoría de los metales enlistados se tiene que éstos son empleados ampliamente en diversas ramas industriales como es la del refinado del petróleo, la producción de acero y la relacionada con la producción de fertilizantes. En cambio, otras industrias como la textil y las tenerías funcionan sobre la base de un metal específico (en éste caso es el cromo), o bien el multicitado ejemplo del mercurio cuya descarga provenía en la bahía de Minamata (Japón) de una planta manufacturera de plásticos.

Con objeto de evaluar los aportes relativos de los distintos efluentes según el tipo de industria se han realizado estudios, donde mediante el análisis y la determinación de las concentraciones de metales en diferentes tipos de efluentes industriales, por ejemplo Klein *et al.* (1974), en la ciudad de New York, demuestran que la industria de las pieles y teñido descarga en general agua de desecho concentrada en cobre, cromo, níquel, zinc y cadmio. La industria del procesamiento del pescado, tiene al parecer la

Tabla 2. Metales empleados según el tipo de industria.

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	V	Zn
Celulosa y papel		X	X		X		X	X			X
Petroquímica	X	X		X	X		X		X	X	X
Química	X	X		X	X		X		X		X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Refinerías del petróleo	X	X	X	X			X	X			X
Acero	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
Fundidora no-ferrosa	X	X	X		X		X				X
Motriz	X	X	X		X				X		
Cemento		X								X	X
Textil		X									
Tenerías		X									
Termoeléctrica		X	X								X

Modificada de Förstner y Wittmann, (1979)

peculiaridad de desechar aguas enriquecidas en zinc. Este último tipo de actividad en el Golfo de México puede ser notoria e importante de considerar si se toma en cuenta el número de plantas de este tipo que existen en la zona costera de la región.

Efluentes Domésticos

De manera general se considera que las aguas de desecho doméstico constituyen, la fuente más grande de metales en los ríos y lagos (Forstner y Wittmann, 1979). Estos efluentes consisten de (1) aguas no-tratadas o tratados sólo mecánicamente; (2) sustancias las cuales han pasado a través de los filtros y plantas de tratamientos biológico, ya sea solubilizadas o bien como partículas finamente divididas; y (3) sustancias que son servidas mediante un emisor y que descargan en la zona costera, ya sea en la orilla o aguas adentro.

Las partículas sólidas de las aguas residuales provocan apreciable enriquecimiento de varios metales en la carga de los sólidos suspendidos en las aguas naturales. Forstner y Wittmann (1979) en su revisión, presentan la siguiente concentración promedio para los sólidos particulados residuales: níquel, 60 ppm;

cromo, 240 ppm; cobre, 700 ppm; plomo 450 ppm; zinc, 2600 ppm; cadmio, 10 ppm; plata, 20 ppm; siendo en los últimos cinco metales las concentraciones de quince a doscientas veces más elevadas que las correspondientes a las rocas de la corteza terrestre. Este enriquecimiento se debe a la corrosión que ocurre dentro de la red urbana de suministro de agua, y en el caso particular de la plata, al uso fotoquímico del metal, por lo que pudiera considerarse éste último más bien una fuente industrial y no doméstica.

El empleo de los detergentes también se ha señalado que provoca riesgos de contaminación por metales. Angino *et al.* (1970) encontraron que la mayoría de los detergentes con enzimas contienen cantidades importantes de metales (Fe, Mn, Cr, Co, Zn, Sr, y B) y en el caso de varios de los detergentes se ha detectado la presencia de arsénico en niveles que oscilan entre 31 y 73 ppm. Debido a que las aguas de desecho que contienen detergentes se incorporan al sistema de drenaje urbano y a que la mayoría de las plantas de tratamiento no separan al arsénico, este elemento puede constituirse en un serio riesgo para la salud en aquellos sistemas donde se recicla el agua.

Territorialmente, México es en su mayoría un país rural, al igual que el resto de

Latinoamérica. Los bosques, áreas agrícolas, pastizales, zonas de agostaderos, desiertos y selvas, constituyen los más grandes contribuyentes potenciales de fuentes no-puntuales de metales, que pueden conducir a la contaminación ambiental de los sistemas acuáticos. En los Estados Unidos de Norteamérica, llama la atención el que los cultivos de los suelos se consideran responsables de la erosión del suelo en un 95-99% (Mc Elroy *et al.*, 1975), y se ha declarado que el contaminante que más afecta la calidad del agua es la erosión del suelo. En México se ha reconocido, hasta muy recientemente este problema, ante la elevada degradación que presentan los suelos agrícolas, cerca del 60% de 200 millones de hectáreas que tiene el territorio nacional presentan diversos grados de erosión. La Secretaría de Agricultura ha planeado por tal motivo revisar la legislación correspondiente, para ejecutar acciones tendientes a la conservación del suelo. Con relación a

los metales, es de esperar que muchos de los suelos erosionados puedan estar enriquecidos con elementos de alto riesgo por la aplicación principalmente de fertilizantes. Los fertilizantes fosforados se caracterizan frecuentemente porque contienen niveles altos, especialmente, de cadmio, manganeso, hierro y zinc.

Con relación al Golfo de México, existe una escasa información concerniente al aporte de metales a través de la aplicación de fertilizantes. En tal sentido, se ha señalado (Forstner y Wittmann, 1979), por ejemplo, que el uranio, un elemento relacionado también con la presencia de fertilizantes fosforados, presentó en las aguas del río Mississippi concentraciones que exceden por más de veinte veces a las del río Amazonas. Spalding y Sackett (1972) estimaron una aplicación anual de 2.6×10^5 kg de U_3O_8 en las tierras de cultivo de la porción estadounidense del Golfo de México.

EMISIONES ATMOSFÉRICAS

Los procesos naturales y los relacionados con las actividades humanas, producen particulados atmosféricos con contenidos metálicos importantes. Dependiendo de las condiciones prevaletes, estos particulados pueden ser transportados por los vientos a grandes distancias; sin embargo, estos materiales están sujetos a eventos que finalmente los depositan en la litosfera por precipitación directa, pluvial o incluso nevadas.

De los numerosos estudios que existen sobre el papel que juega el transporte atmosférico como fuente de metales pesados, sobresale el aporte del plomo, el cual se ha logrado demostrar su presencia en los hielos del Polo Norte y Groenlandia, donde se han detectado concentraciones de $0.200 \mu\text{g Pb/kg}$ de hielo (Murozumi *et al.*, 1969). También se ha encontrado un enriquecimiento característico del plomo en las capas superficiales del océano mundial. Lo anterior pone de manifiesto el hecho de que la contribución atmosférica lejos de suponerse insignificante en ciertas regiones del hemisferio norte, llega a ser incluso la principal fuente de suministro de algunos metales.

Los metales son liberados hacia la atmósfera en forma particulada y como parte de vapo-

res, durante la quema de los combustibles fósiles (carbón mineral, petróleo, gas natural) y de la industria cementera y minero metalúrgica. Bertine y Goldberg (1971) y Goldberg (1976) realizaron las primeras estimaciones sobre los flujos antropogénicos hacia la atmósfera, posteriormente Lantzy y Mackenzie (1979) extendieron y depuraron tales cálculos. En la tabla 3 se muestra la magnitud de los flujos para 20 elementos metálicos.

La importancia del flujo antropogénico para cualquier metal está dada por el factor de interferencia, el cual es calculado a partir del total de las emisiones antropogénicas entre el total de las emisiones naturales por cien. En la tabla 3 se tiene que los siguientes elementos: Sn, Cu, Cd, As, Se, Sb, Mo, Ag, Hg y Pb, poseen un valor del factor de interferencia considerablemente mayor al 100%. Estos elementos se denominan atmófilos y se definen como aquellos en los que su masa, que se transporta a través de la atmósfera es mayor que la correspondiente a la movilizada a través de los ríos y aguas de escurrimiento. La mayoría de los elementos atmófilos son volátiles y presentan óxidos metálicos con puntos de ebullición relativamente bajo (Stumm y Morgan, 1981). Otro aspecto que se conoce de elementos tales como el

Tabla 3. Fuentes naturales y antropogénicas de las emisiones atmosféricas a nivel mundial.

Elemento	Flujo del Polvo Continental	Flujo del Polvo Volcánico	Flujo de los Gases Volcánicos	Emisiones del Particulado Industrial	Flujo de los Combustibles Fósiles	Emisiones Totales, Industriales+ Combustibles Fósiles	Factor de Interferencia Atmosférica
Al	356,500	132.50	8.4	40,000	32,000	72,000	15
Ti	23,000	12.00	-	3,600	1,600	5,200	15
Sm	32	9	-	7	5	12	29
Fe	190,000	87.750	3.7	75,000	32,000	107,000	39
Mn	4,250	1,800	2.1	3,000	160	3,160	52
Co	40	30	0.04	24	20	44	63
Cr	500	84	0.005	650	290	940	161
V	500	150	0.050	1,000	1,100	2,100	323
Ni	200	83	0.0009	600	380	980	346
Sn	50	2.4	0.005	400	30	430	821
Cu	100	93	0.012	2,200	430	2,630	1,363
Cd	2.5	0.4	0.01	40	15	55	1,897
Zn	250	108	0.14	7,000	1,400	8,400	2,346
As	25	3	0.1	620	160	780	2,786
Se	3	1	0.13	50	90	140	3,390
Sb	9.5	0.3	0.013	200	180	380	3,878
Mo	10	1.4	0.02	100	410	510	4,474
Ag	0.5	0.1	0.0006	40	10	50	8,333
Hg	0.3	0.1	0.001	50	60	110	27,500
Pb	50	8.7	0.012	16,000	4,300	20,300	34,583

Modificada de Lantzy y Mackenzie (1979), véase el trabajo original para las suposiciones y la discusión de las fuentes de información. Todos los flujos son en unidades de 10^8 g. año⁻¹.

mercurio, arsénico, selenio, estaño y plomo, es que pueden ser metilados y liberados hacia la atmósfera en forma de vapores y que el mercurio, arsénico, y selenio específicamente, son movilizados como vapores inorgánicos durante la combustión del carbón mineral. En contraste, elementos como el aluminio, titanio, manganeso, cobalto, cromo, vanadio y níquel, son denominados litófilos debido a que su masa que se transporta hacia los océanos por las aguas de escurrimiento excede a la transportada atmosféricamente.

Lantzy y Mackenzie (1979), señalan que es necesaria una mayor información e investigación para interpretar los datos de la tabla 3 y poder establecer balances globales para los elementos atmófilos. Sin embargo, hay argumentos que permiten inferir que el mercurio, arsénico y selenio (y quizá otros metales atmófilos) poseen flujos significativos desde la atmósfera a la superficie del mar.

El caso de las plantas termoeléctricas, sólo parece tener repercusión a nivel regional, en cuanto a constituirse como fuente de metales hacia el ambiente. De igual manera, las fuentes geotérmicas y las erupciones volcánicas, provocan también una notable contaminación atmosférica en regiones donde éstas se presentan. Durante el proceso de fundición que se lleva a cabo en la industria metalúrgica ocurre

también la contaminación atmosférica por metales, en tal proceso se emiten particulados, los cuales frecuentemente se hallan constituidos por materiales tóxicos que terminan precipitándose más tarde en el ambiente. En la tabla 3, es evidente observar el papel y significado que tienen las erupciones volcánicas en el contexto global; sobresalen por éstas fuentes los flujos del aluminio, titanio, hierro y manganeso.

FUENTES ESPECIALES

Existe una variedad de fuentes aportadoras de metales pesados las cuales no pueden ser explícitamente subdivididas como fuentes puntuales o no-puntuales. Tal es el caso de la corrosión del hierro, que ocurre cuando la oxidación atmosférica provoca una disolución del hierro en presencia de la humedad, la cual actúa como un electrolito. Así, la corrosión es acelerada en la zona costera donde el viento que transporta las sales aumenta la conductividad del electrolito, y facilita el flujo de la corriente en lo que puede ser referido como una celda voltaica, con disolución anódica (la corrosión) y la depositación catódica (el "moho"). La liberación de gases ácidos (tales como el SO_2 , NO_2 , HCl , etc), en la atmósfera genera precipitaciones ácidas que actúan como electrolitos en la corrosión electroquímica.

Se tiene por otra parte, las operaciones de perforación petrolera que se caracterizan por que requieren de sustancias químicas, que contienen elementos que pueden generar un problema de contaminación potencial entre las cuales estaría la de contribuir con metales en los fondos marinos, constituyen una fuente especial también. Sobre este asunto no se cuenta con información disponible que permita evaluar y discutir la magnitud de estas actividades, que son de consideración si se toma en cuenta

la frecuencia y la magnitud de las operaciones de perforación petrolera en el Golfo de México. Evidentemente esto permite señalar y resaltar lo indispensable que es investigar este tipo de actividad en la región.

El tributil estaño, cuya utilización es muy amplia como componente activo de las pinturas marinas anti-incrustantes, es gradualmente liberado desde las superficies de las embarcaciones, donde es aplicado. A pesar de su vida media ambiental breve, éste puede alcanzar concentraciones relativamente altas en el agua de mar, particularmente en las bahías y puertos donde permanecen los navíos por periodos que pueden ser suficientes, si se considera además que las aguas de estos puertos semicerrados son más reactivas. El tributil estaño es extremadamente tóxico para algunos organismos marinos y ha causado daños severos a las pesquerías del ostión en Inglaterra y Francia. Debido a la falta de información es difícil de evaluar que el tributil de estaño sea o no un contaminante problema en el Golfo de México, pero habiéndose encontrado niveles muy elevados de este compuesto en el tejido de ostiones de Galveston Bay, Texas (Wade *et al.*, 1988), ello supone la necesidad de una evaluación urgente del tributil estaño en la región (Mee, 1989).

USOS DEL CADMIO, MERCURIO Y PLOMO

Independientemente de que muchos de los aspectos sobre las fuentes para los metales se pueden generalizar, es evidente que existen diferencias significativas sobre los mecanismos por los cuales se transfieren al ambiente marino algunos de estos elementos en parti-

cular. De acuerdo a la toxicidad y movilización relativa de los metales, existen antecedentes diversos en la literatura, que revelan que el cadmio, mercurio y plomo, son los que revisten una mayor atención y preocupación entre los científicos y la población en general. En esta

sección se presenta una breve revisión de los usos principales de estos tres metales y la producción mundial de los mismos.

En la tabla 4 se presenta un resumen de los usos más importante que se han compilado en los Estados Unidos para el cadmio, plomo y mercurio (Laws, 1981). A pesar de tratarse de un país con mayor desarrollo que Latinoamérica, y con datos de hace más de veinte años, la información es válida en cuanto a los usos enumerados, pues permite tener una mayor claridad sobre la magnitud de los mismos, y bien se puede aplicar a México.

Con una producción mundial que actualmente rebasa las 17,000 toneladas al año, el cadmio es empleado principalmente en el galvanizado de diferentes objetos metálicos hechos de acero, hierro, cobre y otras aleaciones con objeto de prevenir la corrosión. Le siguen en uso, la producción de pigmentos a base de ciertos

compuestos de cadmio (sulfuro de cadmio y seleniuro de cadmio), que se emplean en una amplia variedad de productos como el plástico, vidrio, hule, cerámica y textiles. Enseguida sobresale el uso del cadmio, como estabilizador térmico en plásticos para retardar la degradación a consecuencia de temperaturas elevadas. Después, y en menor proporción el cadmio se emplea combinado con el bismuto, plomo, estaño, níquel, cobre y plata en la producción de aleaciones para una variedad de aplicaciones; en menor escala, también se consume en la producción de baterías recargables de níquel y cadmio. Las fuentes de exposición son el viento, agua, los alimentos y el tabaco. Los cigarrillos son la mayor fuente de exposición de cadmio y el alimento representa la ruta principal de ingreso para los humanos.

Finalmente, hay una gama muy amplia de aplicaciones menores que incluyen la fabricación de fungicidas empleados ampliamente en la agricultura, parte de aparatos y equipos, tubos de televisores y pantallas de rayos X.

Tabla 4. Principales usos del cadmio, mercurio y plomo.

Cadmio	
Galvanizado (45%)	Aleaciones (7.5%)
Pigmentos (21%)	Baterías (3%)
Estabilizadores plásticos (15.1%)	Otros (8.4%)
Mercurio	
Aparatos eléctricos (42.2%)	Preparaciones dentales (3.1%)
Producción de cloro y sosa (24.7%)	Catalizadores (2%)
Pinturas (12.1%)	Otros (7.9%)
Dispositivos de medición (7.8%)	
Plomo	
Productos metálicos (12.3%)	Pigmentos (7.1%)
Soldadura (4.2%)	Gas antidetonante (16.1%)
Baterías (56.3%)	Otros (4%)
() Porcentaje relativo a su uso en Estados Unidos hace 25 años (Laws, 1981).	

Los principales países productores de mercurio son España, Italia, Unión Soviética, China, México y los Estados Unidos. Su principal uso recae en formar partes de piezas de aparatos eléctricos diversos, en las luces de neón, baterías, rectificadores, transistores, entre otros. Una proporción muy importante del mercurio se consume en la producción de cloro y sosa cáustica, en la que se utilizan como cátodo en el proceso electrolítico en el cual se obtiene cloro (Cl_2) e hidróxido de sodio (NaOH) a partir de una solución de cloruro de sodio. Otro uso que probablemente en la actualidad se ha reducido, es el de formar parte de las pinturas anti-incrustantes y a prueba de enmohecimiento. Contrariamente al uso anterior, en la actualidad se ha incrementado el empleo del mercurio en las preparaciones dentales y dispositivos de medición en manómetros y termómetros. Sin embargo, el uso que seguramente en estas últimas tres décadas se ha acelerado es el relacionado con la producción de cloruro de polivinilo (PVC) y otras fibras sintéticas donde el mercurio actúa como catalizador en los procesos de formación. Finalmente, se pueden citar otros usos que incluyen a la industria farmacéutica, a la del papel y celulosa, de amalgamas y purificación de metales.

El plomo es obtenido primordialmente de los yacimientos de galena (PbS). Existen evidencias históricas que indican que este metal fue empleado por los egipcios en el año 1500 a.c., los romanos lo utilizaron extensivamente en sus acueductos y en la producción de recipientes para cocina. En la actualidad la producción mundial de plomo debe superar los 3.2 millones de toneladas al año.

México y Perú son los países productores más importantes de Latinoamérica (CRM, 1988). En 1978, la producción de plomo refinado alcanzó un máximo de 225,472 toneladas y en años recientes, la producción se ha mantenido en un nivel superior a las 180,000 toneladas por año (Albert y Badillo, 1991). De 1983 a 1987, México ocupó el sexto lugar mundial como productor del metal. Albert y Badillo, (1991) han estimado que entre un 50-60% de la producción de plomo en México, es utilizada como óxido y empleada en diversos procesos industriales, de los cuales sobresale en particular la manufactura de baterías y producción de tetraetilo de plomo; lo cual en proporción (%) es similar al tipo de uso que se hacía del elemento hace veinticinco años en los Estados Unidos.

Con un consumo del orden de los 1.5 millones de toneladas al año (US Dept. of the Interior, 1978), Estados Unidos empleaba el metal principalmente en la producción de baterías (56.3%) y como antidetonante (16.1%). Sin embargo, en los últimos diez años se ha dado una tendencia a aumentar el uso del metal en la fabricación de baterías y disminuir su aplicación como antidetonante de las gasolinas, esto último ha sido consecuencia de que en varios países se ha cambiado el status legal (EPA, 1977) relacionado con el uso de aditivos de plomo para las gasolinas.

Sobre una base nacional en México el consumo de gasolina con plomo se comenzó a incrementar marcadamente en los años cuarentas con un máximo en los setentas empezando su reducción a finales de los años ochentas (INEGI, 1999), esto gracias a una política de las autoridades para disminuir la exposición y los niveles de este contaminante en la atmósfera. La introducción de gasolina sin plomo comenzó en 1990, aunque todavía en 1997 estuvo disponible en el país gasolina con bajo contenido de plomo (Rosas-Jaramillo y Rodríguez-Martínez, 2001).

Otra proporción importante del plomo se consume en la fabricación de productos metálicos que incluyen a las municiones, bronce, latón, recubrimiento de cables, metales para cojinetes, vaciado de metales y tuberías.

La fabricación de pigmentos, aunque con una tendencia a reducirse, constituye otra vía de consumo del plomo. En el período de 1954-1967, un total de 2,038 niños fueron tratados solamente por exponerse y consumir pinturas a base de plomo en la ciudad de New York, de estos niños, 128 murieron (Craig y Berlin, 1971). Con base en lo anterior, la Food and Drug Administration (FDA), limitó el uso de las pinturas sobre una concentración de 5,000 ppm de plomo en las superficies residenciales accesibles a los niños (Waldron y Stöfen, 1974). Con el advenimiento y el desarrollo de pigmentos no-tóxicos se ha dado la tendencia de sustituir cada vez más a los compuestos de plomo.

Finalmente una menor proporción del plomo es utilizada en una gran variedad de productos que incluyen el esmaltado, galvanizado, blindaje y reactivos químicos.

EVALUACIÓN DE LAS FUENTES DE CONTAMINACIÓN METÁLICA

Los metales se presentan en diferentes formas en el ambiente acuático. Los principales reservorios abióticos de los metales son: la columna de agua, los sedimentos suspendidos, y depositados y el agua intersticial. Cuando se alteran las condiciones redox se puede provocar un incremento en las concentraciones de metales y así por procesos de difusión, compactación y bioturbación afectar la concentración de los mismos en las aguas sobreyacentes.

La columna de agua y los sedimentos suspendidos (si el metal va disuelto) de alguna manera son los receptores primarios de los desechos metálicos. La mayoría de la información generada sobre los niveles de metales pesados transportados por las aguas naturales se ha generado analizando el material retenido al hacer pasar un determinado volumen de agua por membranas de 0.95µm de diámetro de poro. En la tabla 5 se presentan los porcenta-

Tabla 5. Porcentaje de metales pesados transportados y asociados con el material suspendido en algunos ríos de los Estados Unidos y México.

Ríos	Fe	Mn	Cu	Cd	Co	Pb
Palizada (a)	99.6	95.8	64.4	19.7	13.6	74.2
Candelaria (a)	87.9	89.7	25.0	22.3	10.0	18.2
Cruces (a)	90.8	40.0	38.7	53.8	89.0	81.0
Piñas (a)	96.8	78.3	8.7	36.0	53.3	37.8
Mississippi (b)	99.0	98.0	90.0	83.0	97.6	-
Ríos contaminados de USA (c)	98.0	-	63.0	-	-	84.0
Promedio Ríos del Mundo (d)	99.8	98.0	81.0	-	97.5	98.0

(a) Calculados de Páez-Osuna *et al.* (1987a), (1987b); (b) Calculados de la información dada por Trefry y Presley (1976); (c) Tomada de Kopp y Corner (1968); (d) Sobre una escala global (Martín y Meybeck, 1979).

jes de metales transportados asociados al material suspendido en algunos ríos que se consideran contaminados en Estados Unidos (Kopp y Corner, 1968), y otros más que descargan en el Golfo de México. Los datos de esta tabla indican que los metales se transportan asociados predominantemente al material suspendido. La excepción la constituyen los ríos pequeños, tales como Las Cruces y El Piñas, o bien, el río Candelaria cuya característica es que se halla asociado a un ambiente carbonatado. Los valores del río Mississippi son los más cercanos al promedio de los ríos del mundo. Los porcentajes de metales asociados al material suspendido son una expresión de la vulnerabilidad de las rocas hacia un elemento determinado, más que una estimación de la solubilidad (Martín y Meybeck, 1979), y depende de la geoquímica regional del área y el clima. En metales como el cobalto, cadmio y cobre, se nota una tendencia a transportarse mayormente en la fracción disuelta en ríos cuya cuenca de drenaje se caracteriza por la presencia de carbonatos (río Candelaria), o zonas pantanosas (río Cruces y Piñas).

Con objeto de identificar y localizar la fuente que suministra los metales a los cuerpos de agua receptores (ríos, lagos, lagunas, estuarios y mares marginales) frecuentemente se hace una diferenciación entre fuentes puntuales y no-puntuales. Las zonas rurales generalmente se consideran como fuentes no-puntuales debido a que los aportes de los metales se generan desde grandes extensiones de área. En las zo-

nas urbanas por su parte se tiene la posibilidad de tener a los dos tipos de fuentes, aunque en las áreas industrializadas es común localizar y caracterizar las descargas de los efluentes que provocan la contaminación metálica.

Diversas investigaciones han permitido establecer que el análisis de los sedimentos puede ser particularmente útil en la detección de las fuentes de contaminación y en la selección de sitios críticos para el muestreo rutinario de contaminantes que están siendo descargados en las aguas y que no permanecen disueltos debido a que ellos son rápidamente adsorbidos por el material particulado, pudiendo así escapar a la detección en el análisis de agua. Durante los períodos de flujo reducido o cuando se mezclan las aguas dulces con las del mar, los materiales suspendidos son depositados en el lecho de los estuarios o el mar, incorporándose finalmente en los sedimentos del fondo. Cuando se logra establecer la distribución lateral y espacial, las fuentes locales de contaminación pueden ser determinadas y evaluadas. Esta información ayuda a identificar descargas clandestinas o disimuladas de fábricas o de otro tipo de actividades. Bajo condiciones favorables también es factible detectar las fuentes de contaminación aún después de un cierto tiempo de haberse dado. Adicionalmente, es posible deducir el desarrollo y la evaluación de la intensidad de la contaminación metálica a partir del análisis de la columna sedimentaria. En determinados lugares, algunos núcleos "fechados" preservan la secuencia histórica de la con-

taminación y permiten estimar el nivel básico de referencia, así como las variaciones de los aportes de un contaminante sobre un período

extendido en decenas o cientos de años (Páez-Osuna y Osuna-López, 1987; Ruiz-Fernández *et al.*, 2003; 2004).

LITERATURA CITADA

- Albert, L.A. y F. Badillo, 1991.** Environmental lead in México. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 17: 1-49.
- Anderson, D.H. y H.E. Hawkes, 1958.** Relative mobility of the common elements in weathering of some squists and granite areas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 14: 204-210.
- Angino, E. E., L.M. Magnuson, T. C. Waugh, O.K. Galle y J. Bredfeldt, 1970.** Arsenic in detergents possible danger and pollution hazard. *Science*, 168: 389-390.
- Bertine, K.K. y E.D. Goldberg, 1971.** Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science*, 178: 233-235.
- Craig, P.P. y E. Berlin, 1971.** The air of poverty. *Environment*, 3: 2-9.
- Consejo de Recursos Minerales (C.R.M.), 1988.** Sumario Estadístico de la Minería Mexicana 1983-1987. México D. F.
- EPA, 1977.** Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, Part 80. Regulations of fuels and fuels additives, Washington, D. C.
- Forstner, U. y G.T.W. Wittmann, 1979.** Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer Verlag, New York. 485 p.
- Goldberg, E.D., 1976.** The Health of the Oceans. UNESCO Press., Paris, 172 p.
- Harris, R. C. y J.A.S. Adams, 1965.** Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks. *American Journal of Science*, 264: 146-173.
- INEGI, 1999.** Anuario Estadístico de los Estados Unidos Mexicanos 1988-1989. Instituto Nacional de Estadística, Geografía
- Klein, L.A., M. Lang, N. Nash y S.L. Kirschner, 1974.** Source of metals in New York City waste-water. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 46: 2653-2662.
- Kopp, J.F. y R.C. Corner, 1968.** US Federal Water and Control Administration, 67 p.
- Lantzy, R.J. y F.T.Mackenzie, 1979.** Atmospheric trace metals: global cycles and assesment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 511-525
- Laws E.A., 1981.** Aquatic Pollution. J. Wiley Sons. New York. 454 p.
- Martin, J.M. y M. Meybeck, 1979.** Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7: 173-206.
- Mc Elroy, A. D. S.Y. Chiu, J.W. Nebgen, A. Aleti y E. Vondegrift, 1975.** Water pollution from non-point source. *Water Research*, 11: 675-681.
- Mee, L.D., 1989.** Trace metal contamination in the Wider Caribbean Region. Marine Environmental Studies Laboratory, IAEA. 13 p.
- Murozumi, J., T.J. Chow y C. Pattereson, 1969.** Chemical concentrations of pollution aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctica snow strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 1247-1294.
- Páez-Osuna, F., 1988.** Geoquímica de los metales pesados en los sedimentos del Mar de Cortés. Tesis doctoral, UACPyP del CCH, Univ. Nal. Auton. México, 391 p.
- Páez-Osuna, F. y M.G. Frías-Espericueta, 2001.** Bioacumulación, distribución y efectos de los metales pesados en los peneidos, p. 245-269. *In:* F. Páez-Osuna (Ed.) Camaronicultura y Medio Ambiente. UNAM, El Colegio de Sinaloa, México, D.F.
- Páez-Osuna F., y J.I. Osuna-López, 1987.** Acumulación de metales pesados en Mitla: una laguna costera tropical. *Ciencias Marinas*, 13: 97-112.
- Páez-Osuna, F., D.S. Valdez-Lozano, H.M. Alexander y H. Fernández, 1987a.** Trace metals in the fluvial system of Terminos Lagoon México. *Marine Pollution Bulletin*, 18(6): 294-297.
- Páez-Osuna, F., S. Valdez-Lozano, H.M. Alexander, H. Fernández-Pérez y J.I. Osuna-López, 1987b.** Níquel y plomo en las fracciones disueltas y particuladas del sistema fluvio-lagunar de la Laguna de Términos, México. *An. Instit. De Ciencias del Mar y Limnología*, 14: 79-86.
- Phillips, D.J., 1980.** Quantitative Aquatic Biological Indicators. Applied Science Publishers London, 488 p.

- Rosas-Jaramillo, J.A. y N. Rodríguez-Martínez, 2001.** Gasolinas IV. Evolución de requerimientos de la calidad de los productos petroleros. <http://www.franquiciapemex.com/octanaje/13gas.htm>.
- Ruiz-Fernández, A.C., F. Páez-Osuna, M.F., Soto-Jiménez, C., Hillaire-Marcel, y B. Ghaleb, 2003.** Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of Culiacán river estuary, Northwestern Mexico. *Applied Geochemistry*, 18: 577-588.
- Ruiz-Fernández, A.C., F. Páez-Osuna, J. Urrutia-Fucugauchi, M., Preda, I. Rahault, 2004.** Historical trace metal fluxes in the México City metropolitan zone as evidenced by a sedimentary record from the Espejo de los Lirios lake. *Journal of Environmental Monitoring*, 6: 473-480.
- Simpson, J.H., 1994.** Introduction to the North Sea Project, p. 1-4. *In*: H. Charnock, K.R. Dyer, J.M. Hurthnace, P.C. Liss, J.S. Simpson and P.B. Tett (Eds.). Understanding the North Sea System. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. 343.
- Siegel, F. R., 1974.** Applied Geochemistry. John Wiley & Sons. New York. 365 p.
- Spalding, R.F., y W.M. Sackett, 1972.** Uranium in runoff from the Gulf of Mexico distributive province: anomalous concentration. *Science*, 175: 629-631.
- Stumm, W. y J.J. Morgan, 1981.** Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, New York. 780 p.
- Trefry, J.H. y B.J. Presley, 1976.** Heavy metal transport from the Mississippi river to the Gulf of México, p.39-76. *In*: H.L. Windom H.L. and R.A. Duce (Eds), Marine Pollutant Transfer, Lexington Books, United States.
- UNEP, 1982.** Development and Environment in the Wider Caribbean Region. A synthesis. UNEP, Nairobi, 41 p.
- US Department of Interior, 1978.** Minerals yearbook. Vol. 1. U.S Goberment printing offic, Washington, D. C. 1484 p.
- Wade, T.L., B. García- Romero y J. Brooks, 1988.** Tributyltin contamination in bivalves from United States coastal estuaries. *Environmental Science and Technology*, 22(12): 1488-1493.
- Waldron, H. A. y D. Stofen, 1974.** Sub-clinical Lead Poisoning. Academic Press. New York, 224 p.
- Wittmann, G.T.W. y U. Forstner, 1975.** Metal enrichment of sediments in inland waters-the Hartbeesport Dam. *Water SA*, 1: 76-82.

Páez-Osuna, F., 2005. Efectos de los metales, p. 343-360. *In*: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Efectos de los Metales

Federico Páez-Osuna

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

20

RESUMEN

La toxicidad de los metales está influenciada por factores de tipo fisicoquímico (salinidad, pH, Eh, dureza) y biológico (edad, talla, hábitos alimenticios, madurez). Los efectos de éstos elementos en los organismos se asocian con perturbaciones de los sistemas enzimáticos en los compartimentos intracelulares. El cadmio se acumula en los tejidos y lesiona principalmente los mecanismos de regulación de iones. El cobre al igual que el mercurio y el zinc se ha observado que provoca un efecto inhibitorio importante en el metabolismo respiratorio de crustáceos, en los bivalvos se han notado diversos efectos subletales, que van desde la disminución del ritmo cardíaco, deformaciones de la concha, hasta una disminución de la movilidad de los gametos. El manganeso tiene poca significancia como contaminante en el medio acuático, en cambio recientemente el tributil-estaño ha llamado seriamente la atención, debido a los efectos nocivos que produce; deformidades en el crecimiento, muerte de huevecillos, reducción significativa en los procesos de desove y en el crecimiento después de la fijación de las larvas de ostión. El mercurio es el metal típicamente bioacumulado en los componentes de la cadena alimentaria, niveles bajos en el agua ($\mu\text{g/L}$) reducen la biomasa y la diversidad de las comunidades algales; en crustáceos, los efectos del mercurio son más pronunciados que los provocados por otros metales. Los efectos crónicos y agudos del plomo incluyen daños histopatológicos, deformidades, neuro-toxicidad, anemia hemolítica e inhibición de la síntesis de la hemoglobina y ocurren en peces aún en concentraciones del orden de $8 \mu\text{g/L}$ en el agua.

ABSTRACT

The metal toxicity is influenced by water physicochemical characteristics as salinity, pH, Eh and hardness and biological factors as age, size, feeding habits and maturity. The effects of these elements on the organisms are associated with perturbations on the enzymatic system into the cell compartments. Cadmium is accumulated into the tissues and injures mainly the ion regulation mechanisms. Copper, as well as mercury and zinc, has been observed that causes an important inhibitory effect of the respiratory metabolism of the crustaceans and it has been noted several sublethal effects on bivalves, from the decrease of cardiac rhythm to a reduction of the gametes mobility. Manganese has small significance as contaminant of the aquatic environment; on the other hand, recently tributyl-tin has been noted seriously due to harmful effects that are produced on oysters, as deformity during growing, egg mortality, significant reduction of spawning processes and growing, after the larval fixation. Mercury is the metal typically bioaccumulated into the food chain components and low levels in

water ($\mu\text{g/L}$) are enough to reduce the algae community biomass and diversity; in crustaceans, the mercury effects are more pronounced than those promoted by other metals. The chronic and acute effects of lead include histopathological lesions, deformities, neurotoxicity, haemolytic anaemia and inhibition of the haemoglobin synthesis in fishes, even in water levels as low as $8 \mu\text{g/L}$.

INTRODUCCIÓN

A diferencia de otras sustancias como los plaguicidas y los radioisótopos artificiales, los metales se hallan presentes formando parte de los seres vivos y de la corteza terrestre. Los efectos adversos de los metales dependen de su interacción con los organismos o las comunidades en su totalidad. Existe un balance muy delicado entre los organismos y el ambiente, el cual está determinado por la utilización de los metales en los procesos catalíticos que ocurren en la célula y la bioacumulación de estos niveles tóxicos. Este balance está influenciado no solamente por la abundancia y disponibilidad de los metales en la corteza terrestre, sino también por las transformaciones que sufren estos elementos a consecuencia de las alteraciones fisicoquímicas y biológicas que provocan y/o aceleran las actividades humanas.

Existe una numerosa cantidad de factores que tienen influencia sobre la toxicidad de los metales en los organismos acuáticos. En primera instancia éstos pueden dividirse en factores de tipo fisicoquímico y de tipo biológico. Los primeros involucran a todos aquellos parámetros que afectan a la especiación química de los metales, con la presencia de otros metales y de otros contaminantes (plaguicidas, hidrocar-

buros del petróleo). Los factores biológicos que influyen o que tienen relación con los efectos de los metales están estrechamente vinculados con las condiciones propias de los organismos como son la edad, talla, peso, sexo, estadio, madurez gonádica, capacidad de adaptación, hábitos alimenticios, entre otros. En la tabla 1 se muestran algunas de las variables que influyen sobre la forma química de los metales, que a su vez influyen en la toxicidad de los mismos, por ello los factores que afectan a la especiación química, también influyen indirectamente en los efectos fisiológicos y toxicológicos que producen los metales sobre los organismos.

Los efectos de los metales en los organismos en general se caracterizan por las perturbaciones que sufren una amplia variedad de sistemas enzimáticos en los compartimentos intracelulares. Estas manifestaciones tóxicas han sido observadas en todos los animales estudiados, incluyendo a los organismos acuáticos y al hombre mismo.

Organismos marinos como los peces, por ejemplo, varían en su respuesta hacia los metales, la única generalización que se hace en tal sentido, es la referente a que los salmónidos

Tabla 1. Factores que afectan la especiación química y que influyen en la toxicidad de los metales en el ambiente acuático (Modificado de Stumm y Morgan, 1984).

Variables	Comentarios
pH, alcalinidad, ligandos orgánicos e inorgánicos	Cambios en la distribución de las especies que influyen en la formación de complejos; cambios en la capacidad de adsorción.
Densidad de organismos	Reduce la disponibilidad de metales y cambia la distribución de las especies a causa de la adsorción sobre las superficies celulares y/o acomplejamiento de los exudados de la biota
Concentración de partículas y coloides	Los metales son secuestrados por partículas de los óxidos de hierro, manganeso y aluminio y de las arcillas.
Potencial Redox	Afecta el estado de oxidación de los metales; la disponibilidad y la movilización de ciertos metales como el manganeso, lo cual frecuentemente ocurre más fácilmente en potenciales redox reducibles.

tienden a ser más sensibles que los ciprinidos (Alabaster, 1971). Una de las primeras hipótesis que se manejan para explicar la toxicidad de los metales en peces, es que, ésta es originada por la asfixia que sobreviene de la coagulación de las mucosidades sobre las branquias

(Jones, 1964), la cual parece ser justificada en altas concentraciones, pero no para concentraciones menores, donde esta hipótesis es ciertamente una sobre-simplificación (Alabaster y Lloyd, 1980).

EFFECTO DE LOS METALES EN ORGANISMOS ACUÁTICOS

Aluminio

La información generada experimentalmente en la literatura es contradictoria, ello se debe probablemente a causa de las amplias variaciones en el pH, originadas por la presencia del aluminio. Un rasgo importante de las propiedades químicas del aluminio es la tendencia a formar sales solubles (Al^{+3}) en medio ácido y compuestos aluminatos solubles ($Al(OH)_4$) en medio alcalino. Entre un intervalo de pH de 6.5 – 7.5 se forma el hidróxido insoluble $Al(OH)_3$. Debido a que el aluminio soluble es el principal factor en la toxicidad aguda, la toxicidad real de los compuestos del aluminio dependerá del pH, entre otros factores (Freeman y Everhart, 1971).

En principio, es difícil tener efectos tóxicos a pH neutros, mientras que en aguas alcalinas o ácidas debe de suceder lo contrario. Pormann (1981) sugiere que la mortalidad de peces en aguas sujetas a precipitación ácida, puede ser atribuida al incremento de la toxicidad de compuestos del aluminio que ocurren naturalmente.

A mediados de los ochenta, se dio a conocer la presencia de la calmodulina, una proteína que regula el calcio, en las branquias y moco de los peces (Flik *et al.*, 1984); la calmodulina se enlaza selectivamente al aluminio inorgánico mononumérico provocando cambios en la proteína, estos cambios dan lugar a una reducción en la capacidad de la calmodulina para mediar la actividad de la ATPasa y fosfodiesterasa dependiente del calcio (Siegel y Haug, 1983). Dado el involucramiento de la calmodulina en numerosas rutas bioquímicas, su interacción con el aluminio puede ser una lesión clave en el síndrome ampliamente definido de la toxicidad del aluminio (Siegel y Haug, 1983).

Arsénico

El arsénico y sus compuestos son ampliamente distribuidos en la naturaleza, y existen principalmente en dos estados de oxidación: arsenito (+III) y arsenato (+V). Los compuestos orgánico e inorgánico son usados en la fabricación de los plaguicidas, como fungicida, insecticida y herbicida. Sus compuestos son emitidos a la atmósfera a través de fuentes naturales e industriales.

El intervalo de concentraciones registrado en las aguas naturales es de $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ a más de $5000 \mu\text{g L}^{-1}$. Para aguas dulces es menor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Cantidades muy pequeñas pueden encontrarse en los alimentos, con altas concentraciones en los alimentos marinos, principalmente en los crustáceos, con niveles por arriba de $30 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco.

Casi todo el arsénico presente en los alimentos marinos es arsénico orgánico, el cual es considerado mucho menos tóxico que el arsénico inorgánico. Se ha estimado que la media del arsénico total ingerido por los alimentos (excluyendo los crustáceos) es de aproximadamente $30 \mu\text{g/persona/día}$.

El arsénico inorgánico puede provocar efectos agudos, subcutáneos y crónicos. La base sobre la tolerancia máxima provisional semanal en un adulto de entrada recomendada por la WHO/FAO es de $15 \mu\text{g/kg/sem}$ para una exposición crónica.

La información relacionada sobre el efecto del arsénico en los animales marinos esta muy dispersa. En experimentos con larvas de peces, Applegate *et al.* (1957) encontró un CL_{50} (24 horas) de 5 mg/l , mientras que estudios desarrollados en Estados Unidos por la

Environmental Protection Agency (EPA, 1980), señalan un CL_{50} (96 horas) de 14.9 y 16.0 mg/L para *Apelis quadricus* y el juvenil *Menidia menidia*. Recientemente Taylor *et al.* (1985), encontraron un valor de CL_{50} (96 horas) muy similar de 28.5 y 27.3 mg L⁻¹ en los peces *Limanda limanda* y *Chelon labrosus*, respectivamente, las pruebas se hicieron empleando arsénico trivalente y previo al efecto letal ambas especies experimentaron problemas menores en la respiración, y en el caso de *Chelon labrosus* ésta mostró cierta decoloración de la epidermis. Por su parte, los invertebrados marinos, parecen tener una sensibilidad similar debido a que la mayoría presenta una respuesta tóxica aguda en 5 mg L⁻¹ (Taylor, 1981a).

Estudios llevados a cabo por la FDA y la National Marine Fisheries Services en crustáceos reportan niveles de arsénico total entre 1.1 ppm a 30 ppm (en base a peso húmedo).

La Organización Mundial de la Salud (WHO/FAO, 1989) sugiere una ingestión semanal máxima tolerable para un adulto (PTWI) de arsénico inorgánico de 0.015 mg As/kg peso del cuerpo para alimentos y no más de 20 µg/L en el agua potable (WHO, 1983).

Cadmio

El cadmio es ampliamente distribuido en niveles muy bajos en el medio ambiente. Hasta donde se sabe se considera un metal no esencial para los humanos, plantas y animales. El cadmio se acumula principalmente en el hígado y riñón de los organismos y se tiene conocimiento que lesiona principalmente los mecanismos de regulación de los iones más que afectar las funciones respiratorias nerviosas (Hellowell, 1989). Evidencias recientes en estudios de hipocalcemia inducida por cadmio, sugieren que la reducción de las concentraciones de calcio en el plasma debe ser la responsable directa de la mortalidad (Roch y Maly, 1979). No obstante que el cadmio puede ser eliminado de los tejidos después de dosis intermitentes o una simple exposición, grandes cantidades absorbidas pueden ser rápidamente adquiridas, pero lentamente eliminadas, así los organismos pueden sobrevivir a exposiciones de períodos cortos y grandes dosis para morir subsecuentemente.

El cadmio es absorbido por el cuerpo humano lentamente, con un tiempo de vida medio estimado de 10-30 años.

En una investigación sobre la toxicidad aguda del cadmio en el pez estuarino *Ambassis commersoni* se observó malformación de los ojos, la cual condujo a la muerte de los organismos (Pragatheeswaran *et al.*, 1989), adicionalmente se notó un agotamiento casi total del contenido de glucógeno en los músculos y el hígado, además de cambios en la conducta antes de perecer los peces. Estos últimos aspectos han sido previamente observados en otras especies como *Heteropneustes fossilis* (Sastry y Subhadra, 1982; Larson y Haux., 1982) y *Salmo gairdneri* (Larson *et al.*, 1984).

Ooi y Law (1989) encontraron que la extensión de los cambios histológicos en el riñón del pez marino *Mylio macrocephalus* después de administrarles cadmio, esta relacionada con el tiempo de exposición y el número de dosificaciones. Una dosis de 7.5 µg/kg en el organismo administrado intra-peritonealmente fue lo suficientemente fuerte para producir lesiones renales severas en el pez, las observaciones al microscopio revelan una deformación temprana de los bordes del riñón, atrofia en el citoplasma basal y picnosis nuclear en los tubulos, así como cambios necróticos en los corpúsculos renales.

En comparación con otros organismos se han realizado pocos estudios sobre los diversos aspectos de la toxicidad del cadmio en crustáceos, solamente en estos últimos años se han efectuado estudios al respecto. Burton y Fisher (1990) investigaron los efectos del cadmio en el camarón *Palaemonetes pugio*, y observaron que este metal es ligeramente más tóxico en los juveniles que en los adultos. La CL_{50} (48 horas) para los camarones juveniles fue de 1.3 mg/L un nivel cuatro veces menor al obtenido por Eisler (1971) para adultos de *Panulirus bulgaris*. Eisler (1985) en su revisión sinóptica del cadmio en peces e invertebrados, señala que los crustáceos decápodos son el grupo marino más sensible en pruebas a corto plazo. El cadmio se ha observado que también provoca efectos adversos en los cangrejos, por ejemplo en las especies *Uca annulipes* y *Uca triangularis* se ha notado una respuesta inhibitoria en la tasa de respiración de estos crustáceos, siendo

después del mercurio, el cadmio, el metal que provoca los efectos más pronunciados (Uma-Devi y Prabhakara-Rao, 1989).

Ramírez *et al.* (1989) estudiaron los efectos del cadmio en la respiración y sobrevivencia del cangrejo *Callinectes similis*, una especie que se halla presente en las costas del Golfo de México; la CL_{50} (96 horas) encontrada fue de 6.35 mg/L y 73.69 mg/L para el cadmio, el cual es menor al presentado (11.6 mg/L) por Frank y Robertson (1979) en *Callinectes sapidus* la diferencia puede ser explicada, por el hecho de que los primeros autores realizaron sus pruebas con el agua del medio (lagunar en ese caso) y los segundos con agua artificial, o bien se trata de diferencias propias de cada especie.

Ramírez *et al.* (1989) señalan que en todas las concentraciones probadas, el cadmio produjo un incremento en el consumo de oxígeno, lo cual ha sido interpretado como resultado de un aumento en la actividad locomotora y en el sistema de ventilación. Estos resultados hacen sugerir a los autores, que ocurre una alteración en los mecanismos que controlan la transferencia de oxígeno, la cual puede ser el resultado de una reducción en la eficiencia de la transferencia de oxígeno sobre las branquias, o bien, de una constricción vascular en las capilaridades branquiales, lo cual a su vez provoca una cierta irregularidad en el intercambio de gases. Dhavale *et al.* (1988) estudiaron las características de la actividad de la Na^+/K^+ -ATPasa en el hepatopáncreas y branquias del cangrejo *Scylla serrata* expuesto a concentraciones agudas y subletales de cloruro de cadmio por periodos definidos. En resumen, los autores indican que la inhibición de la actividad de la Na^+/K^+ -ATPasa puede ocurrir en los tejidos de los cangrejos después de ser expuestos a concentraciones agudas y subletales de cloruro de cadmio por periodos definidos. La inhibición de esta enzima transportadora de iones que esta íntimamente relacionada con la osmoregulación, permite explicar parcialmente la toxicidad del cadmio en cangrejos.

Un incremento en la actividad de la enzima acetilcolinesterasa fue observado en los ganglios torácicos del cangrejo *Barytelphusa guerini* a los 4 días que fue expuesto a concentraciones subletales de Cd, pero después

de 15 días esta enzima fue inhibida (Reddy y Venugopal, 1993). Posteriormente, Devi y Fingerman (1995) encontraron que la actividad de la misma enzima decreció en el decápodo *Procambarus clarkii* a partir de 24 horas de exposición, sugiriendo que la inhibición de la unión de la acetilcolina a sus receptores es el mecanismo primario de la neurotoxicidad del Cd.

En crustáceos como en otros organismos, el metabolismo de los carbohidratos es de gran importancia para la obtención de la energía necesaria para cualquier actividad metabólica (crecimiento, reproducción, osmoregulación, etc.). Fingerman *et al.* (1996) señalan que la exposición crónica de las poblaciones al Cd puede alterar significativamente la hormona CHH, que es la reguladora del metabolismo de los carbohidratos en crustáceos, e inducir cambios degenerativos en el hepatopáncreas que dan como consecuencia una reducción de la síntesis de las enzimas digestivas.

En estudios experimentales sobre el efecto del cadmio en el cultivo de algas (diatomeas) *Asteriomella formosa*, se encontró que 2 mg/L del metal redujeron el crecimiento de estas, mientras que poblaciones expuestas a más de 10 mg/L inhiben su crecimiento en un día (Conway, 1978). En estudios de campo de comunidades de plancton, se encontró que la fotosíntesis del fitoplancton y la producción primaria es reducida por concentraciones tan bajas del cadmio como de 0.2 mg/L y la comunidad del zooplancton es afectada en su estructura en concentraciones de 5 mg/L o menos (Marshall y Mellinger, 1980).

Cobre

El Cu junto con otros metales pesados, es un elemento esencial para la vida de los organismos, ya que forma parte de la estructura de más de 30 enzimas y otras moléculas biológicamente importantes (Harris, 1991).

Este es uno de los metales más estudiados y por ende en el que se ha generado una mayor cantidad de información. Su toxicidad es atribuida principalmente al ión Cu (II), el cobre forma complejos fácilmente con una gran variedad de

sustancias que se hallan tanto en aguas limpias y contaminadas, también es absorbido con cierta facilidad por el material suspendido (oxidihidroxido de hierro y manganeso, minerales arcillosos, materia orgánica, entre otros). Estas propiedades y las dificultades relacionadas con la separación de las especies químicas influyen y tienen que ver con la variabilidad de los resultados que se encuentran en la literatura.

Welch *et al.* (1989) investigaron los cambios de conducta de Tilapia mozambique (*Oreochromis mossambicus*) en relación a la temperatura y su exposición al cobre. Los autores concluyen que los ensayos de temperatura preferenciales son indicadores sensitivos de la toxicidad crónica del cobre, y pueden ser utilizados para detectar cambios en los patrones de conducta que resultan de la exposición a los contaminantes acuáticos.

Uma-Devi y Prabhakara-Rao (1989), observaron que al igual que el mercurio, cadmio y zinc, el cobre provoca un efecto inhibitorio importante en el metabolismo respiratorio de cangrejos (*Uca annulipes* y *Uca triangularis*), es interesante lo señalado por los autores en el sentido de que el efecto fue más pronunciado en organismos que procedían de una zona no contaminada, que en los provenientes de un ambiente contaminado, ello permite suponer una cierta capacidad de adaptación de los organismos en general y sobre esta base es importante conocer la historia u origen de una población para poder establecer cuantitativamente la respuesta hacia un metal o cualquier otro contaminante.

Hebel *et al.* (1997) observaron daños ultraestructurales provocados por el Cu, en las células de las branquias de *Carcinus maenas* manifestado por una hiperplasia y necrosis, teniendo tales daños consecuencias sobre la regulación iónica y osmótica, así como en los procesos fisiológicos de la respiración y circulación.

En el caso de los vertebrados marinos, los datos sobre la CL_{50} (96 horas) cubren un amplio rango de valores desde 0.1 ppm para *Pseudopleuronectes americanus* (EPA, 1980b) a 20 ppm para *Fundulus heteroclitus* (La Roche, 1974). Los efectos del cobre sobre los inverte-

brados marinos son usualmente en concentraciones de 0.01 y 1.0 ppm (Taylor, 1979).

El efecto de la contaminación del cobre sobre la producción de lipofucsina ha sido estudiada en el elasmobranquio *Torpedo marmorata* (Aloj-Totaro *et al.*, 1985). La correlación del nivel de contaminación del cobre con el porcentaje de citoplasma ocupado por gránulos de lipofucsina, ha permitido demostrar que el cobre induce un deterioro celular. Adicionalmente Aloj-Totaro *et al.* (1986) han descrito el efecto del cobre sobre las mitocondrias del sistema nervioso central del mismo elasmobranquio, encontrándose una degeneración que consistió en modificaciones estructurales y funcionales en las mitocondrias de la neuronas de varias áreas del sistema nervioso central.

Respecto a los efectos subletales existen algunos estudios referentes sobre todo del bivalvo molusco *Mytilus edulis*, una de las especies mas investigadas en los últimos veinticinco años, desde que se propuso como bioindicador de la contaminación costera (Goldberg, 1975). En las investigaciones recientes se muestran distintos tipos de efectos subletales en el mejillón, que van desde una disminución del ritmo cardiaco y de la tasa de filtración (Grace y Gainey, 1985), deformaciones de la concha (Sunila y Lindstrom, 1985) hasta disminución de la movilidad e inhibición respiratoria de los gametos (Earnshaw *et al.*, 1986).

En otras especies marinas como las diatomeas se ha observado por ejemplo en *Nitzschia clasterium* y *Asterionella glacialis*, una disminución de la división celular y de la fotosíntesis; incluso se logró demostrar que la adición al medio algal de iones trivalentes (como aluminio, hierro y cromo) o divalentes (como manganeso y cobalto) proporcionan una considerable protección contra la toxicidad del cobre (Stauber y Florence, 1987).

En el caso de los nauplios (estadio II) de *Balanus improvisus*, Lang *et al.* (1981) observaron irregularidades en el desarrollo y en la conducta natatoria de éstos, así como alteración de la fotoquinesis, y el fototactismo, cuando las larvas se expusieron a 10 y 100 ppm de cobre.

Cromo

El cromo se encuentra distribuido en el aire, agua, suelo y en la corteza terrestre. La forma trivalente y sus sales son usualmente la forma más estable. Las sales de la forma hexavalente son las menos estables y más reactivas biológicamente (Hellawell, 1989). Las altas concentraciones de cromo en el ambiente se deben a las emisiones industriales, las descargas de efluentes industriales, los lodos de perforación, la combustión de combustibles fósiles, y la incineración de los sólidos municipales. En el medio marino, son las formas hexavalentes Cr^{+6} las que forman las especies dominantes (Bruland, 1983). Virtualmente todos los alimentos contienen cromo en niveles de 0.5 ppm peso húmedo. La estimación diaria de ingreso de cromo en humanos es de 0.03 a 0.1 mg/persona/día. El cromo trivalente es esencial para los seres humanos y se requiere de tal elemento para tener un balance normal en el metabolismo del colesterol, la insulina y la homeostasis de la glucosa. La deficiencia de cromo esta asociada con el decremento a la tolerancia a la glucosa, en algunas formas de diabetes y en decesos cardiovasculares.

La National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) de Estados Unidos reporta en el Proyecto Mussel Watch para mejillones y ostiones de 169 sitios, una concentración promedio de cromo de 0.25 ppm con base a peso húmedo (NOAA, 1989).

La toxicidad asociada con el cromo se debe principalmente a una exposición industrial a los compuestos de cromo hexavalente. Esta forma irrita la piel y la sensibiliza. Cuando los trabajadores en la producción de cromatos y de pigmentos con cromo se exponen a concentraciones de 0.1 mg/m³ en el aire, pueden desarrollar cierta incidencia de cáncer en la piel.

Altas concentraciones de cromo en el medio ambiente son debidas a las emisiones industriales, a los efluentes de las descargas domésticas, a los desechos urbanos, a la incineración de sólidos municipales y a los desechos peligrosos.

En peces marinos, el cromo hexavalente provoca problemas respiratorios y decoloración en sus tejidos. Taylor *et al.* (1985) encontraron una

CL₅₀ (96 hr) de 47 ppm en las especies de peces *Limanda limanda* y *Chelon labrosus*. El intervalo de 5-100 ppm es representativo de la mayoría de los niveles de respuesta aguda presentados en la literatura, para las dos especies químicas del cromo (Cr^{+3} y Cr^{+6}) en todos los tipos de organismos marinos. La mayor parte de los datos sobre vertebrados marinos se relacionan generalmente a una sola especie, que es *Fundulus heteroclitus*, sin embargo, el rango de las concentraciones sobre los efectos agudos para todas las especies es casi tan amplio como el intervalo de todas las demás especies y varían desde 1.0 ppm para la CL₅₀ (10 días) (Negilski, 1976) a más de 100 ppm para la CL₅₀ (96 hr) (Eisler y Hennekey, 1977).

En cuanto al estudio de efectos subletales existen pocos trabajos al respecto. Kranz y Gercken (1987) encontraron en el pez *Pleuronectes platessa* evidencia sobre alteraciones histológicas que consistieron en un aumento en el número y una reducción en el tamaño de los centros melanomacrofagos en las células del tejido esplénico, así como un aumento en el contenido de melanina, cuando fueron expuestos los especímenes por 27 días en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 0.5 y 2.0 ppm.

Manganeso

El manganeso no parece ser muy significativo como contaminante en el medio acuático, rara vez se le encuentra en concentraciones que exceden 1 mg/L y debido a que su tolerancia para la vida acuática varía de 15 a 1,000 mg/L no se considera un problema en aguas dulces (Hellawell, 1989). Sin embargo, donde se efectúan operaciones de dragado o limpieza de canales que promueven condiciones redox reducidas, es bien conocida la movilidad que tiene este elemento y por lo tanto puede enriquecer las aguas, al menos localmente en niveles preocupantes.

El permanganato de potasio (KMnO_4) es un agente oxidante el cual es comúnmente empleado en los sistemas acuáticos para mejorar la disponibilidad de oxígeno, tratar infecciones, parásitos y controlar la población algal (Phelps *et al.*, 1977; Tucker y Boyd, 1977; Jee y Plum, 1981). La concentración media letal en el pez

Chanos chanos del permanganato (en un tiempo de exposición de 96 horas) es de 1.47 mg/L en salinidades de 30 partes por mil, una temperatura de 27°C, pH de 8 y una concentración de oxígeno mayor a los 6 mg/L (Cruz y Tamse, 1989). La conducta de los peces después de la adición de KMnO_4 , es evitativa, exhibiendo movimientos rápidos de tipo opercular e incrementando la actividad natatoria. En concentraciones subletales de KMnO_4 los peces mostraron un ligero incremento en sus movimientos y en concentraciones letales reaccionaron moviéndose más rápido seguido por un ennegrecimiento de la porción dorsal del cuerpo (Cruz y Tamse, 1989). Los valores de la CL_{50} en ensayos de agua dulce han sido mayores (Hinton y Eversale, 1978; Tucker, 1987) que los realizados en agua salobre (Cruz y Tamse, 1989), aunque ello está en función principalmente del contenido de material oxidable presente en el agua, más que a la salinidad.

Estaño

Referirse a este elemento, es remitirse a los efectos que producen los compuestos orgánicos del estaño; en estos sobresalen de manera especial los relacionados con el tributil estaño. Este es un algicida de amplio espectro, fungicida e insecticida. Utilizado generalmente en la agricultura y de manera especial en la fruticultura (Ellis, 1991). No fue sino, hasta en la década de los sesenta que se introdujo en el ambiente marino, como componente activo de las pinturas anti-incrustantes empleadas en las embarcaciones marinas. Cuando es utilizado en las pinturas marinas, el tributil estaño es liberado en el agua, provocando toxicidad aguda y subletal en los organismos a los que no se dirige tal acción.

Durante la década de los setenta, se reconoció como una importante causa de pérdidas en las granjas ostrícolas, debido a que el tributil estaño, provoca deformidades en el crecimiento y muerte de los huevecillos de los organismos (Ellis, 1991). Una reducción significativa en el proceso de desove en el reclutamiento larval, y el crecimiento posterior a la fijación, ha sido observada en el ostión *Crassostrea gigas* en presencia del tributil estaño (Waldock y Thain, 1983). Estas generalizaciones y otros

estudios, permiten sugerir que los moluscos son el grupo taxonómico más sensible a la exposición crónica de niveles bajos de tributil estaño (Laughlin *et al.*, 1998).

Mercurio

Uno de los metales que sin duda ha recibido considerable atención como tóxico, es el mercurio, lo cual en parte se debe al caso de los decesos de Minamata (Japón) y al descubrimiento de la conversión microbiana del mercurio inorgánico a metil-mercurio, compuesto altamente tóxico (Jensen y Jernelov, 1969). El problema se debe a la capacidad que tienen las algas y otras plantas acuáticas de acumular y consecuentemente concentrar niveles ambientales bajos del metal, el cual es posteriormente bioacumulado por los componentes subsecuentes de las cadenas alimenticias (Helawell, 1989).

El Hg existe en el ambiente marino tanto en las formas orgánicas e inorgánicas (Storelli *et al.*, 1998), de estas el metil-Hg es por mucho el compuesto más tóxico y el más común de los compuestos organo-mercuriales; además las emisiones antropogénicas del metil-Hg son raras, pero éste es formado en los sedimentos acuáticos por metilación bacteriana del Hg inorgánico, y la mayoría de este Metil-Hg, así formado atraviesa rápidamente la membrana celular, debido a su alta afinidad por lípidos y una vez dentro ejerce su efecto tóxico (Christie y Costa, 1984). Con respecto al Hg inorgánico, hay evidencia de que interactúa con los fosfolípidos de la membrana celular para formar complejos estables; estos complejos pueden dañar o cambiar las propiedades físicas de la membrana celular y provocar disfunciones en la célula (Fingerman *et al.*, 1996).

El mercurio inorgánico tienen una toxicidad aguda para peces en niveles de 1 mg/L, y exposiciones por más de diez días de 10 a 20 $\mu\text{g/L}$, se sabe que son fatales. Sin embargo, los datos publicados varían ampliamente y a veces son contradictorios. En estudios de la toxicidad del cloruro mercúrico en juveniles de *Pimephales promelas*, la CL_{50} para cuatro y siete días fue de 168 y 74 $\mu\text{g/L}$ de mercurio respectivamente (Snarski y Olson, 1982); el crecimiento fue

retardado y algunos peces fueron severamente atrofiados y sufrieron de escoliosis en exposiciones de menos de 4 µg/L en 41 semanas, asimismo se observó que el desove es inhibido en niveles de exposición de 1 µg/L y el mismo es reducido en concentraciones incluso de 0.3 µg/L de mercurio.

En estudios artificiales con varias comunidades presentes Sigmon *et al.* (1977) observaron que niveles de 0.1 y 1.0 µg/L de mercurio provocan una reducción de los miembros algales, de la biomasa y de la diversidad de las comunidades, pero no pudieron detectar efectos en los invertebrados presentes.

Con relación a crustáceos, es escasa la información que se tiene sobre los efectos en particular del mercurio; recientemente, Uma-Devi y Prabhakara-Rao (1989) observaron que este metal es el que provoca los efectos más pronunciados (en comparación al cobre, cadmio y zinc) en la inhibición de las tasas de respiración en dos especies de cangrejos *Uca annulipes* y *Uca triangularis*.

Níquel

El pez marino *Chelon labrosus* cuando fue expuesto a níquel, previo a la respuesta letal, mostró la presencia de manchas oscuras y dificultades respiratorias menores (Taylor *et al.*, 1985). La CL₅₀ (96 hr) obtenida en este estudio fue de 118 mg/L de níquel, la cual es comparable a la encontrada en otros organismos. Para *Fundulus heteroclitus*, la CL₅₀ (96 hr) fue de 100 mg/L (Eisler y Hennekey, 1977; Dorfmann, 1977) y para *Pseudopleuronectes americanus* la CL₅₀ (96 hr) fue de 36 mg/L (Taylor *et al.*, 1985). Los efectos del níquel sobre especies de invertebrados cubren un intervalo muy amplio que va desde 0.3 mg/L de CL₅₀ (48 hr) para *Mercenaria mercenaria* (Calabrese y Nelson, 1974) a más de 100 mg/L para *Carcinus maenas* (Portmann y Wilson, 1971).

Plomo

Gran parte del interés de los especialistas en metales se dirige hacia el plomo, como se explica en la sección anterior, se trata de un metal no-esencial y uno de los más movilizados por el

hombre. La mayoría de las sales del metal son poco solubles, de allí que la toxicidad aguda sea imposible de observarse bajo condiciones naturales, al igual que otros metales su toxicidad está influida por la dureza de las aguas, pH, y la presencia de materiales orgánicos entre otros.

Los datos publicados sobre el efecto del plomo en invertebrados marinos (Taylor, 1981b) indican que la concentración de exposición debe ser mayor a 1 ppm, para que pueda ser observada cualquier respuesta tóxica aguda. En el caso de los vertebrados *Fundulus heteroclitus* ha sido uno de los organismos más estudiados, y se muestran valores de CL₅₀ (96 hr) mayores a 100 mg/L (Jackim *et al.*, 1970; Dorfmann, 1977), mientras que un número alto de respuestas subletales han sido detectados en concentraciones entre 1 y 10 mg/L (Taylor *et al.*, 1985). Esta última investigación presenta un valor de 4.5 mg/L de plomo disuelto para la CL₅₀ (96hr) de los peces *Limanda limanda* y *Chelon labrosus*, los autores lo explican en función de que en las investigaciones previas no se llevaba un control analítico de la composición de las soluciones de prueba, lo cual es crítico cuando se trata de este metal, debido a que es extremadamente poco soluble en aguas salinas.

Las actividades toxicológicas directas del plomo orgánico e inorgánico en peces han sido estudiadas, entre otros, por Grandjean (1984) y Hodson *et al.* (1984). Los efectos crónicos y agudos del plomo incluyen efectos histopatológicos, deformidades neurotoxicidad, anemia hemolítica e inhibición en la síntesis de hemoglobina, estos efectos ocurren en peces, aun en concentraciones tan bajas del elemento en el agua como de 8 µg/L (Davies *et al.*, 1976).

Debido a que el Pb es un metal electropositivo, tiene una alta afinidad por los grupos sulfhidrilo y enzimas que dependen de esos grupos son inhibidas en presencia del Pb. Además, como metal divalente, es similar en algunos aspectos al Ca y puede competir en los procesos celulares tales como la respiración al nivel de las mitocondrias y algunas funciones neurológicas (Landis y Yu, 1999). Por otro lado, también se sabe que el Pb actúa con los ácidos nucleicos, provocando un incremento o decremento en la síntesis proteica.

Zinc

El zinc forma parte integral de ciertas enzimas como la anhidrasa carbónica, carboxipeptidasa y varias hidrogenasas. Entre los metales, al Zn se le considera de relativa baja toxicidad para los invertebrados acuáticos (Bianchini y Carvalho de Castillo, 1999).

Existe una extensa información sobre la toxicidad del zinc, especialmente en peces han sido preparadas revisiones por Alabaster y Lloyd (1980); Apear (1981) y Taylor (1981c).

En crustáceos, se ha observado la disminución de la actividad de la Na^+K^+ -ATPasa en las branquias posteriores de *Chasmagnathus granulata* en concentraciones de 0.05 mg/L. Sin embargo, este efecto no ha sido observado en otras especies como *Homarus americanus*, *Carcinus maenas* y *Eriocheir sinensis* cuando fueron expuestos a Zn (Haya *et al.*, 1983).

A concentraciones letales el Zn induce daños citológicos en las branquias y la causa fisiológica de la muerte puede estar relacionada con el rompimiento de los procesos respiratorios y

osmoreguladores, puesto que el Zn inhibe el transporte de Cl^- a través del epitelio de las branquias (Páez-Osuna y Frías-Espericueta, 2001).

En peces marinos, la CL_{50} (96 hr) oscila entre 4.0-100 mg/L y los efectos del zinc en general en los invertebrados marinos ocurren sobre un rango de concentraciones menor de 1-10 mg/L (Taylor, 1981c). Entre los efectos previos a la respuesta letal en peces se tiene la presencia de manchas oscuras y problemas respiratorios menores.

En el caso de crustáceos como el cangrejo *Uca annulipes* y *Uca triangularis*, Uma-Devi y Prabhakara-Rao (1989) observaron que al igual que otros metales, el zinc también provoca un efecto inhibitorio en las tasas de respiración de los organismos.

Hearnshaw *et al.* (1986) observaron que al igual que el cobre, el zinc provoca también cierta inhibición respiratoria y un decremento en la movilidad de los gametos del mejillón *M. edulis*.

EFFECTO DE LOS METALES A NIVEL CELULAR

La presente sección se refiere a los efectos de los metales en términos de las alteraciones de la bioquímica de los diferentes compartimentos intracelulares en un intento por extrapolar los resultados bioquímicos para la interpretación de los mecanismos celulares de toxicidad metálica. La revisión está basada principalmente en la compilación de Viarengo (1985), Simkiss y Mason (1983) y George (1990).

Los sistemas de detoxificación son numerosos, sin embargo, entre los mejor entendidos George (1990) señala cuatro que involucran a los metales: (1) proteínas que se enlazan a los metales; (2) secuestro de metales en los lisosomas; (3) captura de metales en gránulos de calcio; y (4) captura de metales en células especializadas de invertebrados.

El mecanismo de captura metálica por las células todavía no ha sido completamente elucidado; la evidencia indica que los metales cruzan las membranas celulares esencialmente

por un proceso de transporte pasivo, aunque también puede presentarse la endocitosis. Estudios recientes han demostrado que las proporciones correctas entre el zinc en el medio externo, el zinc enlazado a las membranas y el zinc en el ambiente interno son esenciales en el mantenimiento de la estructura y función de las membranas celulares.

En el caso del cadmio y el plomo, estos reaccionan con grupos fosfato de la bicapa de lípidos, antes de ser acomplejados por ligandos intracelulares, además, en peces el mercurio y el cadmio son capaces de romper el balance iónico y alterar las características de permeabilidad de las membranas celulares. Estos metales afectan los movimientos pasivos de los iones, así como el transporte activo, ya sea por la inhibición directa de la actividad de la ATPasa, o como un efecto secundario, por ejemplo, por reducción de la disponibilidad del ATP (Bouquegneau y Pilles, 1979).

Cuando los metales pasan por la membrana celular estos reaccionan con el componente citosólico, y usualmente son acomplejados en diferentes formas (por quelación, formación de sales, enlaces sulhidrílicos) a compuestos citosólicos tales como ligandos altamente específicos (metalotioneinas), sustratos, productos de la actividad enzimática, o enzimas mismas (Viarengo, 1985).

Los metales pueden unirse a grupos funcionales de proteínas, tales como los grupos imidazol, sulfhidril, carboxil, amino y péptidos. Dos posibles mecanismos moleculares, han sido identificados para la toxicidad metálica relacionada con enzimas (Viarengo, 1985): (a) El metal tóxico desplaza un metal benéfico desde el sitio activo de la enzima; (b) El metal tóxico se enlaza a un sitio desactivándolo sobre la molécula, alterando la función catalítica de la enzima.

Aunque parecen no ser suficientemente claros los resultados, se ha encontrado que algunas enzimas son inhibidas por iones metálicos (por ejemplo la levulinato deshidrogenasa en animales expuesto al plomo) y así son consideradas indicadores potenciales de la toxicidad metálica subletal (Jackim, 1975), sin embargo, en la mayoría de los casos de animales expuestos *in vivo*, éstos muestran variaciones contradictorias y hasta cierto punto limitadas, también con referencia a la actividad de enzimas que pertenecen a la misma ruta bioquímica; estos resultados han sido difíciles y complicados de interpretar, por lo que se requiere mayores avances y esfuerzos en este sentido.

La información relativa a las variaciones de la actividad enzimática que catalizan reacciones, es algo limitada. En su revisión Viarengo (1985) ejemplifica el caso descrito por Webb (1979) donde este ha demostrado que el cadmio altera el metabolismo de la glucosa en ratas tratadas con el metal, afectando la actividad de enzimas limitantes, tales como la glucosa-6-fosfatasa, fructosa-1, 6-difosfatasa, piruvato-carboxilasa, etc. Pero este efecto es consecuencia principalmente de la alteración del status hormonal de los animales. Esto enfatiza que se debe de tener cuidado en la interpretación de efectos *in vivo* de los metales. Adicionalmente, Viarengo (1985) señala que los organismos pertenecientes a diferente Phylum frecuentemente mues-

tran diferencias en aspectos importantes de su bioquímica y su fisiología, y por esta razón, es quizás imposible describir los efectos de un metal en términos de las alteraciones del metabolismo intermedio del grupo heterogéneo de organismos acuáticos.

Los metales pueden interactuar con las proteínas del núcleo celular, alterando la estructura compleja de la cromatina o la actividad catalítica de las enzimas involucradas en el metabolismo del DNA y del RNA. Se ha observado que los iones metálicos *in vitro* pueden unirse directamente a los ácidos nucleicos, ya sea a los grupos fosfato, a la hidroxilribosa o a las bases heterocíclicas (Heichhorn, 1973).

Experimentos diversos han demostrado que los cationes unidos a los grupos fosfato del DNA estabilizan la doble hélice de la macromolécula, pero por lo contrario, inducen la despolimerización y favorecen la hidrólisis del RNA. El enlace de los metales con las bases altera la capacidad de unión complementaria de hidrógenos, lo cual implica que los cationes metálicos podrían afectar la correcta replicación o transcripción del DNA, así como la fidelidad de la traslación de mRNAs durante el proceso de la síntesis de proteínas a nivel de ribosomas. Aunque es válida la extrapolación, es fundamental señalar que éstos resultados *in vitro* han sido confirmados *in vivo*.

Entre las proteínas mejor estudiadas y conocidas están las metalotioneinas, que son una clase de proteínas solubles, de bajo peso molecular (6-7 KDa), caracterizadas por su elevada afinidad hacia los cationes metálicos, carecen de aminoácidos aromáticos e histidina y poseen un inusual contenido alto (22-35% mol) de cisteína. Estas metaloproteínas están ampliamente distribuidas en plantas y animales. Su papel fisiológico podría ser el relacionado con el control del metabolismo del zinc y cobre, ya sea a través del enlace de las cantidades en exceso de cationes divalentes que penetran dentro de la célula, o bien para permitir una redistribución de estos metales entre las apoenzimas apropiadas (Viarengo, 1985). Cuando el cadmio, el mercurio, o el exceso de cobre ingresan en las células, las metalotioninas son capaces de desplazar al zinc desde tioneinas presentes normalmente en el citosol.

Si las concentraciones de metales incorporados dentro de la célula es alto y los metales saturan el "pool" fisiológico de tioneinas (Zn-Cu), entonces el exceso de cationes puede estimular la síntesis de nuevas tioneinas actuando a nivel nuclear o por estimulación de la transcripción de tioneína m-RNA en el nivel de los ribosomas (Viarengo, 1985). No obstante, que la concentración del metal en la célula puede ser anormalmente alto, la mayor parte está presente en una forma no-tóxica enlazada a tioneinas neosintetizadas. La toxicidad ocurrirá cuando la velocidad de síntesis de metalotioneinas sea excedida con respecto al ingreso de metales, o bien cuando se halla rebasado y producido el máximo nivel de tioneinas en la célula.

A las metalotioneinas se les atribuyen funciones que incluyen a la detoxificación, almacenamiento y regulación de los metales pesados, por tanto su inducción puede significar exposición a concentraciones excesivas de iones metálicos en las células y por ello diversos autores han propuesto utilizar a las metalotioneinas como un indicador bioquímico específico para la detección temprana de los efectos perjudiciales provocados por la exposición metálica (Engel y Roesijadi, 1976; Pavicic *et al.*, 1987; Bibiano y Langston, 1991); sin embargo la inducción de las metalotioneinas como una herramienta de monitoreo ha sido raramente demostrada, debido principalmente a las dificultades analíticas al determinar las concentraciones de la proteína, no es sino recientemente que surgen las primeras investigaciones; Langston *et al.* (1989), demostraron que la inducción de las metalotioneinas en el mejillón *Mytilus edulis* es una respuesta biológica cuantificable a los niveles subletales de cadmio. Adicionalmente se ha encontrado que existe una marcada variabilidad interespecífica en la producción neta de metalotioneinas, incluso entre los miembros del mismo Phylum, después de ser expuestos a concentraciones elevadas de cadmio (Langston *et al.*, 1989).

Cuando las metalotioneinas enlazadas al Cu por ejemplo, se presentan en cantidades significativas, estas se polimerizan y acumulan en los lisosomas. La relación entre las metalotioneinas y los lisosomas ha sido investigada en el mejillón *Mytilus edulis* y se ha propuesto una hipótesis para explicar las diferencias en la distribución subcelular del Cd, Cu y Zn, basada en

la susceptibilidad de su degradación de las metalotioneinas a la fracción lisosomal y el tiempo de renovación lisosomal en diferentes tejidos.

Los estudios *in vivo* de los efectos del cobre y cadmio sobre la glándula digestiva del mejillón han permitido demostrar que una de las primeras alteraciones para ser detectada a nivel lisosomal, es la pérdida de estabilidad de la membrana. El hecho de que algunos metales se acumulen en los lisosomas, puede también estimular el proceso de peroxidación de lípidos y consecuentemente influir en la formación de gránulos de lipofucsina. Para la homeostasis de los metales se ha propuesto que las lipofuscinas son capaces de acomplejar metales, debido al incremento de la acidez del componente lipídico y a la contribución de la fracción proteínica asociada. En el riñón de mejillones expuestos al cadmio, los metales pueden unirse a formaciones de lipofuscinas, durante un periodo inicial, de una manera débil en la cual los cationes metálicos permanecen en equilibrio con los metales presentes en el citosol de la célula. Debido a la naturaleza de la lipofucsina, este producto de peroxidación es transformado en un polímero insoluble que incluye parte del metal enlazado, el cual entonces se vuelve indisponible para la célula. Por consecuencia, los metales incrementan la peroxidación lipídica lisosomal, alterando así la fisiología normal de estos órganos y al mismo tiempo acrecentando la cantidad de gránulos de lipofucsina que pueden atrapar metales tóxicos en forma relativamente estable.

Los lisosomas también juegan un importante papel en el catabolismo y la eliminación de metalotioneinas; la detoxificación metálica en la glándula digestiva de mejillones expuestos a cobre y cadmio, han ayudado a demostrar que como otras proteínas citosólicas, las tioneinas (Cu-Zn) (Cd -Zn) son tomadas por los lisosomas. Durante el período de detoxificación, las tioneinas presentes en las células de la glándula digestiva de mejillones expuestos al cobre, son acumuladas como un polímero insoluble en los lisosomas y subsecuentemente eliminadas por exocitosis de los cuerpos residuales.

Por otra parte, se ha demostrado que en las células de organismos expuestos a metales tales como el cadmio, mercurio y cobre, estos son capaces de reducir la velocidad de síntesis

sis de RNA, y también por influir en la unión de polirribosomas en el retículo endoplásmico y probablemente daños a los ribosomas mismos. Los metales también reducen la actividad microsonal del citocromo P-450 y la oxidasa terminal del sistema multienzimático de las oxidases de funciones mixtas (MFO). Estos sistemas enzimáticos juegan un papel importante en las transformaciones de muchos compuestos orgánicos xenobióticos.

Las mitocondrias son capaces de acumular concentraciones elevadas de calcio por un proceso de transporte activo, y también tienden a acumular otros cationes metálicos, tales como zinc, hierro, manganeso, cadmio y mercurio. Los resultados *in vitro* e *in vivo* han permitido demostrar que concentraciones extremadamente bajas de metales pueden inhibir la fosforilación oxidativa. La información al respecto indica que las mitocondrias pueden ser consideradas como uno de los más importantes objetivos de los metales tóxicos en las células. Sin embargo, no es suficientemente claro el mecanismo de interacción con los metales tóxicos, incluso se ha propuesto a las mitocondrias también como un posible sitio de peroxidación lipídica y el involucramiento de los metales se ha relacionado con la estimulación de este proceso, pudiéndose considerar como un efecto general de los metales en la alteración de la fisiología de los organelos.

En muchos tejidos de los moluscos se acumulan grandes cantidades de metales, y no hay evidencia de que se liberen, por lo cual se puede considerar que estos depósitos son parte de un sistema de desintoxicación en el que participan proteínas y células específicas (Simkiss y Mason, 1983).

Las concreciones o gránulos intracelulares de 0.5 a 2 μm de diámetro están constituidos por fosfatos de calcio y magnesio, y son particularmente comunes en crustáceos y moluscos, aunque también han sido encontrados en organismos desde la amiba hasta el hombre mismo. Los gránulos son encontrados dentro de vesículas en el sistema del retículo endoplásmico/

Sistema de Golgi, usualmente, en los tejidos del canal alimentario y el riñón; son insolubles, y ello se debe a la presencia de pirofosfatos, uratos y oxalatos. Acumulan también Al, Ba, Co, Mn, Pb y Zn, por lo tanto, los gránulos son importantes en la acumulación y destoxificación de diversos metales, especialmente Zn en balanos y almejas.

Los tiempos de excreción de metales desde los gránulos es muy variable; de 3 a 7 días en el hepatopáncreas de moluscos, mientras que en otros animales se excretan en episodios, por ejemplo, en cangrejos, se realiza a través del exoesqueleto, por ende la muda juega un papel relevante en la excreción de metales.

Además de las metalotioneinas que se ha sugerido que actúan como moléculas reguladoras del cobre y zinc y como desintoxicadoras del cadmio y del mercurio, se ha identificado a las células desintoxicadoras, las cuales se localizan principalmente en dos tejidos, el riñón y/o las glándulas digestivas. Lo anterior ha sido demostrado por medio del análisis de tejidos frescos de muchos moluscos, en los que se observó que en esos tejidos se acumulan muchos metales (Bryan, 1973; Williamson, 1979) y que sus concentraciones están por encima de los requerimientos normales del organismo, por lo que debieron tenerse efectos tóxicos, los cuales no ocurren debido a que los metales son aislados en gránulos resistentes, de tal modo que no afectan las actividades normales de las células (Simkiss, 1981). Entre las células especializadas se han señalado a los hemocitos de los invertebrados, los cuales se ha observado que son similares a los macrófagos de mamíferos. Son amiboides y se mueven dentro y fuera de los tejidos donde ellos fagocitan materiales extraños, células muertas y proteínas desnaturalizadas. Se cree que los amibocitos transportan metales desde los sitios de captura a los tejidos de almacenamiento o al riñón para su eventual excreción. Las células del tejido conectivo también se han relacionado con la captura de metales como el plomo; en estas células se han descubierto depósitos granulares de CaCO_3 de 0.5 a 2 μm de diámetro.

LITERATURA CITADA

- Alabaster, J. S., 1971.** The comparative sensitivity of coarse fish and trout to pollution. Proc. 4th. Br. Coarser Fish Conference. Liverpool, 1969, 224 p.
- Alabaster, J. S. y R. Lloyd, 1980.** Water Quality Criteria for Freshwater Fish. London, F.A.O., 346 p.
- Aloj-Totaro, E.F. A. Pisonti y P. Gless, 1985.** The role of copper level in the formation of neuronal lipofuscin in the spinal ganglio of Torpedo m. *Marine Environmental Research*, 15: 153-163.
- Aloj-Totaro, E.F., A. Pisonti, P. Gless y A. Continillo, 1986.** The effect of copper pollution in mitochondrial degeneration. *Marine Environmental Research*, 18: 245-253.
- Applegate V.C., J.H. Howell, A.E. Hall y M.A. Smith, 1957.** Toxicity of 4346 chemicals to larval lampreys and fishes. Fish Wild Service, Report 207, 157 p.
- Bebiano, M.J., y W.J. Langston, 1991.** Metallothionein induction in *Mytilus edulis* exposed to cadmium. *Marine Biology*, 108: 289-309.
- Bellavere, C., y J. Gorbi, 1981.** A comparative analysis of acute toxicity of chromium copper and cadmium to *Daphnia magna*, *Biomphalaria glabrata* and *Brachyudania rerio*. *Environmental Technology Letters*, 2: 119-128.
- Bianchini, A., y P. Carvalho del Casthilo, 1999.** Effects of zinc exposure on oxygen consumption and gill Na, K ATPase of the estuarine crac *Chasmagnathus granulata* Dana, 1851 (Decapada-Gropsidae). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62: 63-69.
- Bouquegneau, J.M., y R. Pilles, 1979.** Osmoregulation and pollution of aquatic medium, p. 563-580. In: R. Gilles (Ed.), Metabolism of Osmoregulation in Animals. Elsevier, New York.
- Bruland G.W., 1983.** Trace elements in seawater, p. 159-221. In: J.P. Riley y R. Chester (Eds.), Chemical Oceanography, Academic Press, New York.
- Bryan, G.W., 1973.** The occurrence and seasonal variation of trace metals in the scallops *Pecten maximus* (L) and *Chlamis opercularis* (L). *Journal of Marine Biological Association of UK*, 53: 145-166.
- Burton, D.T. y D.J. Fisher, 1990.** Acute toxicity of cadmium copper, zinc, ammonia, 3,3-dichlorobenzidine, 2,6-dichloro 4-nitroaniline, methylene chloride and 2,4,6-trichlorophenol to juvenile grass shrimp and killfish. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 44: 776-783.
- Calabrese A., y D.A. Nelson, 1974.** Inhibition of embrionic development of the hard clam (*Mercenaria mercenaria*) by heavy metals. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 11: 92-99.
- Conway, H.L., 1978.** Sorption of arsenic and cadmium and their effects on growth micronutrient utilization and photosynthetic pigment composition of *Asterionella formosa*. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 35: 286-294.
- Christie, N.T. y M. Costa, 1984.** *In vitro* assessment of the toxicity of metal compounds. IV. Disposition of metals in cells: Interactions with membranes, glutathione, metallothionein, and DNA. *Biological Trace Element Research*, 6: 139-158.
- Cruz, E.R., y C.T. Tamse, 1989.** Acute toxicity of potassium permanganate to milkfish fingerlings, *Chanos chanos*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 785-788.
- Davies, P.H., J.P. Goettl, J. Sinley y N.F. Smith, 1976.** Acute and chronic toxicity of lead to rainbow trout, *Salmo gairdneri* in hard and soft water. *Water Research*, 10: 199-206.
- Devi, M., y M. Fingerman, 1995.** Inhibition of acetylcholinesterase activity in the central nervous system of the red swamp crayfish *Procambarus clarkia*, by mercury, cadmium and lead. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 55: 746-750.
- Dhvale D.M. V.B Masurekar, y B.A. Girindhar, 1988.** Cadmium induced inhibition of Na⁺/K⁺ ATPase activity in tissues of Crab *Scylla serrata* (Forsk.). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 40: 759-763.
- Dorfman, D., 1977.** Tolerance of *Fundulus heteroclitus* to different metals in salt water. *Bulletin NJ Academic of Sciences*, 22: 21-23.
- Earnshaw M.J., S. Wilson, H.B. Akberali, R.D. Butler y K.R.M. Marriott, 1986.** The action of heavy metals on the gametes of the marine mussel, *Mytilus edulis* (L)-III the effect of applied copper and zinc on sperm motility in relation to ultrastructural damage and intracellular localization. *Marine Environmental Research*, 20: 261-278.
- Eichhorn G. L., 1973.** Complexes of polynucleotides on nucleic acids p. 1210-1245. In: G.L. Eichhorn (Ed). Inorganic Chemistry Vol. 2. Elsevier Scientific Amsterdam.

- Eisler R., 1971.** Cadmium poisoning in *Fundulus heteroclitus* (Pisces: Cyprinodontidae) and other marine organisms. *Journal Fish Research Board Canadian*, 28: 1225-1234.
- Eisler R., 1985.** Cadmium hazards to fish, wildlife, and invertebrate: a synoptic review. Biol. Rep. 85 (1.2) U.S. Fish and Wildlife Service Laurel, Maryland.
- Eisler, R., y R.J. Hennekey, 1977.** Acute toxicities of cadmium, chromium, mercury, nickel and zinc to estuarine macrofauna. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 6:315-323.
- Ellis D.V., 1991.** New dangerous chemicals in the environment: Lesson from TBT. *Marine Pollution Bulletin*, 22: 8-10.
- EPA. 1980a.** Ambient water quality criteria for arsenic. Report PB82-117327.
- EPA. 1980b.** Ambient water quality criteria for copper. Report 440/5-80-036.
- Fingerman, M., M. Devi, P.S. Reddy, y R. Katyayani, 1996.** Impact of heavy metal exposure on the nervous system and endocrine-mediated processes in crustaceans. *Zoological Studies*, 35: 1-8.
- Flik G., J.H. Van Rigs, y S.E Wendelaar-Borga, 1984.** Evidence for to presence of calmodulin in fish mucus. *European Journal of Biochemistry*, 138:651-654.
- Frank, P.M., y P.B. Robertson, 1979.** The influence of salinity on toxicity of cadmium and chromium to the blue crab. *Callinectes sapidus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 21: 74-76.
- Freeman, R.A., y W.H. Everhart, 1971.** Toxicity of aluminium hydroxide complexes in neutral and basic media to rainbow trout. *Transactions of the American Fisheries Society*, 100: 644-658.
- George, S.G., 1990.** Biochemical and cytological assessments of metal toxicity in marine animals, p. 123-142. *In: Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- Goldberg. E.D., 1975.** The mussel watch a first step in global, marine pollution monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 6: 111-119.
- Grace, A., y L.C. Gainey, 1987.** The effect of copper on the heart rate and filtration rate of *Mytilus edulis*. *Marine Pollution Bulletin* 18: 87-91.
- Grandjean, P., 1984.** Biological effects of organo lead compounds, CRC Press, Boca Raton, FL 297 p.
- Harris, E.D., 1991.** Copper transport: an overview. *Proc. of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 192: 130-140.
- Haya, K., B.A. Waiwood, y D.W. Johnston, 1983.** Adenylate energy charge and ATPase activity of lobster (*Homarus americanus*) during sub-lethal exposure to zinc. *Aquatic Toxicology*, 3: 115-126.
- Hebel, D.K., M.B. Jones, y M.H. Depledge, 1997.** Responses of crustaceans to contaminant exposure: a holistic approach. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 44: 177-184.
- Hellawell, J.M., 1989.** Biological Indicators of Freshwater Pollution and Environmental Management. Elsevier Applied Science, London, 546 p.
- Hinton, M.J. y A.G. Eversole, 1978.** Toxicity of ten commonly used chemicals to American eel. Proc. Annual Conf. Southeast. Assoc. Fish. Wild Agencies 32: 599-604.
- Hodson, P.V., B.R. Blunt, y D.M. Whittle, 1984.** Monitoring lead exposure to fish. *In: V.W. Cairns, P.V. Hodson and J.O. Nriagu (Eds). Contamination Effects of Fisheries*. John Wiley and Sons Ltd, New York.
- Jackim, E., J. M. Hamlin, y S. Sanis, 1970.** Effects of metal poisoning of five liver enzymes in the kill fish (*Fundulus heteroditus*). *Journal Fish Research Board Canadian*, 27:383-390.
- Jee, L. K. y J.A. Plumb, 1981.** Effects of organic load on potassium permanganate as a treatment for flexibacter columnaris. *Transactions of the American Fisheries Society*, 110: 86-89.
- Jensen, S. y A. Jernelov, 1969.** Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, 33: 753.
- Jones, J.R.E., 1964.** Fish and River Pollution. London, Butter Warth, 185 p.
- Kranz, H., y J. Gercken, 1987.** Effects sublethal concentrations of potassium dichromate on the occurrence of splenic metano macrophage centers in juvenile plaice. *Pleuronectes platessa*. *Journal of Fish Biology*, 31: 75-81.
- La Roche, G., 1974.** Toxic responses in aquatic organisms. *Industrial Pollution*, 101-107.
- Landis, W.G., y M.H. Yu, 1999.** Introduction to Environmental Toxicology. Lewis Publishers, New York. 390 p.

- Langston, W.J., M.J. Bebianno, y M. Zhou, 1989.** A comparison of metal-binding proteins and cadmium metabolism in the marine molluscs *Littorina littorea* (Gastropoda), *Mytilus edulis* and *Macoma balthica* (Bivalvia). *Marine Environmental Research*, 28: 195-200
- Larson, A., y C. Haux, 1982.** Altered carbohydrate metabolism in fish exposed to sublethal levels of cadmium. *H. Environmental Biological*, 3: 71-81.
- Larson, A., C. Haux, M.L.J. Sjobeck, y G. Lithner, 1984.** Physiological effects of an additional stressor on fish exposed to a simulated heavy metal containing effluent from a sulfide ore smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 8: 118-128.
- Laughlin R.B., R.G. Gustafson y P. Pendoley, 1989.** Acute toxicity of tributyltin (TBT) to early life history stages of the hard shell clam, *Mercenaria mercenaria*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 42: 352-358.
- Marshall, J.S. y D.L. Mellinger, 1980.** Dynamics of cadmium- stressed plankton communities. *Canadian Journal of Fish Aquatic Sciences*, 37: 403-414.
- Negiliski, D. S., 1976.** Acute toxicity of zinc, cadmium and chromium to the marine fishes yellow-eyed mullet (*Aldrichetta forsteri*) and the small-mouthed hardhead. *Australian Journal of Marine Freshwater Research*, 27: 137-149.
- Ooi, V.E.C., y F.K. Law, 1989.** Changes induced by cadmium in the kidney of black sea bream, *Mylio macrocephalus* (Teleostei). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 769-775.
- Pavicic J.M., I. Skreblin, B. Raspor, M. Branica M. Tusek-Znidric, I. Kregar, y P. Stegnar, 1987.** Metal pollution assessment of the marine environment by determination of metal-binding proteins in *Mytilus sp*. *Marine Chemistry*, 22: 235-248.
- Phelps, R. P. J.A. Plumb, y C.W. Harris, 1977.** Control of external bacterial infections of blue-gills with potassium permanganate. *Progress in Fish Culture*, 39: 142-143.
- Pormann, G., 1981.** The acidification of Norway. *Ambio*, 10: 150-151.
- Portmann, J.E., y K.W. Wilson, 1971.** Toxicity of 140 substances to the brown shrimp and other marine animals. MAFF Shellfish Information Leaflet 22, 76 p.
- Pragatheeswaran V., B.Loganathan, R. Natarajan, y V.K. Venugopalan, 1989.** Cadmium induced malformation in eyes of *Ambassis commeroni*. *Curier*.
- Ramírez, P.G. Barrera y C. Rosas, 1989.** Effects of chromium and cadmium upon respiration and survival of *Callinectes similes*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 850-857.
- Reddy, S.L.N., y N.K. Venugopal, 1993.** Effect of cadmium on acetylcholinesterase activity and oxygen consumption in a freshwater field crab, *Barytelphusa guerini*. *Journal of Environmental Biology*, 14: 203-210.
- Redpath, K.J., 1985.** Growth inhibition and recovery in mussels (*Mytilus edulis*) exposed to low copper concentrations. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 65: 421-433
- Roch, M., y E.J. Maly, 1979.** Relationship of calcium-induced hypocalcemia with mortality in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) and the influence of temperature on toxicity. *Journal Fish Research Board Canadian*, 36: 1297-1303.
- Sastry, K.V., y K.M. Subhadra, 1982.** Effects of cadmium on some aspects of carbohydrate metabolism in a freshwater catfish, *Heteropneustes fossilis*. *Toxicology Letters*, 14: 45-55.
- Siegel N., y A. Haug, 1983.** Aluminium interaction with calmodulin: evidence for altered structure and function from optical and enzymatic studies. *Biochimica and Biophysical Acta*, 744: 36-45.
- Sigmon C.F., H.J. Kania, y R.J. Beyers. 1977.** Reductions in biomass and diversity resulting from exposure to mercury in artificial streams. *Journal of Fisheries Research Board Canadian*, 34: 493-500.
- Simkiss, K., 1981.** Cellular discrimination processes in metal accumulating cells. *Journal of Exploration Biology*, 194: 317-327.
- Simkiss K., y A.Z. Mason, 1983.** Metal ions: metabolic and toxic effects, p. 102-103. *In: Hochachka P.W. (Eds). The Mollusca Environmental Biochemistry and Physiology*. Academic Press, New York.
- Snarski, V.M. y G.F. Olson, 1982.** Chronic toxicity and bioaccumulation of mercury chloride in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Aquatic Toxicology*, 2: 143- 156.
- Spear, P.A., 1981.** Zinc in the aquatic environment: chemistry, distribution and toxicology. National Research Council of Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality. Ottawa. Report NRCC No. 17509
- Stauber, L.J., y T.M. Florence, 1987.** Mechanism of toxicity of ionic copper and copper complexes to algae. *Marine Biology*, 94: 511-519.

- Storelli, M.M., E. Ceci, y G.O. Marcotrigiano, 1998.** Comparison of total mercury, methylmercury and selenium in muscle tissues and in the liver of *Stenella coeruleoalba* (Meyen) and *Caretta caretta* (Linnaeus). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 61: 541-547.
- Stumm, W., y J.J. Morgan.** 1984. Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 720 p.
- Sunila, I., y R. Lindstrom, 1985.** Survival growth and shell deformities of copper and cadmium exposed mussels (*Mytilus edulis* L) in brackish water. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 21: 555-565.
- Taylor, D., 1979.** A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life. Part. V. Copper, Brixham Lab. Rep BL/A/1900. ICIPLC.
- Taylor D., 1981a.** A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life. Part. 9, Arsenic. Brixham Lab. Rep BL/A/2098. ICIPLC.
- Taylor D., 1981b.** A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life. Part. 10, Lead. Brixham Lab. Rep BL/A/2126. ICIPLC.
- Taylor D., 1981c.** A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life. Part. 13, Zinc. Brixham Lab. Rep BL/A/2143. ICIPLC.
- Taylor D., B.G. Maddock y G. Marce, 1985.** The acute toxicity of nine grey list metals (arsenic, boron, chromium, copper, lead, nickel, tin, vanadium, and zinc) to two marine fish species: Dab (*Limanda limanda*) and grey mullet (*Chelon labrosus*). *Aquatic Toxicity*, 7: 135-144.
- Tucker, C. S., 1987.** Acute toxicity of potassium permanganate to channel catfish fingerlings. *Aquaculture*, 60: 93-98.
- Tucker S.C., y C.E. Boyd, 1977.** Relationship between potassium permanganate treatment and water quality. *Transactions of the American Fisheries Society*, 106: 481-488.
- Uma-Devi, V. y Y Prabhakara-Rao, 1989.** Heavy metal toxicity to fiddler crabs. *Uca annulipes* Latreille and *Uca triangularis* (Milne Edwards): respiration on exposure to copper, mercury, cadmium and zinc. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 165-172.
- Viarengo, A.M., 1985.** Biochemical effects of trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, 16: 153-158.
- Waldock, M.J. y J.E. Thain, 1983.** Shell thickening in *Crassostrea gigas*: Organotin antifouling or sediment induced?. *Marine Pollution Bulletin*, 14(11): 411-415.
- Webb, M., 1979.** The Chemistry, Biochemistry, and Biology of Cadmium. Elsevier, Amsterdam, 328 p.
- Welch, T.J., J.R. Stauffer y R.P. Morgan, 1989.** Temperature preference as an indicator of the chronic toxicity of cupric ions to Mozambique tilapia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 43: 761-768.
- Williamson, P., 1979.** Opposite effects of age and weight on cadmium concentrations of a gastropod mollusc. *Ambio*, 8: 30-31.

Guzmán Amaya, P., S. Villanueva F., y A.V. Botello, 2005. Metales en tres lagunas costeras del estado de Veracruz, p. 361-372. In: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Metales en Tres Lagunas Costeras del Estado de Veracruz

**Patricia Guzmán Amaya¹, Susana Villanueva F.²
y Alfonso V. Botello²**

¹ Instituto Nacional de la Pesca

²Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

21

RESUMEN

Se determinó la concentración de cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc en sedimento (total y biodisponible) y en ostión *Crassostrea virginica* de las lagunas de Alvarado, Mandinga y Tamiahua, Veracruz. Se cuantificó el porcentaje de carbono orgánico en sedimento y se midió el pH superficial del agua. El cadmio total en sedimento de la laguna de Tamiahua y el níquel en las tres lagunas se encontraron por encima de los valores que en sedimento producen efectos biológicos adversos o V.S.E.B. de 1.2 y 20.9 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (Long *et al.*, 1995). Las concentraciones promedio de cadmio en ostión de Tamiahua y Alvarado rebasaron el límite que establece la FDA para moluscos bivalvos (3.7 $\mu\text{g g}^{-1}$); las de cobre y plomo en ostión de las tres lagunas estuvieron por encima del límite máximo permisible promedio de 32.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ de la FAO y de 1.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ de la FDA, respectivamente. El cadmio y plomo en el ostión de las tres lagunas excede los límites de 0.5 y 1.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente, que marca la NOM-031-SSA1-1993 (D.O.F., 1995). Los promedios de cromo en Tamiahua y Mandinga sobrepasaron el límite de 13 $\mu\text{g g}^{-1}$ que marca la FDA para moluscos bivalvos. Un análisis de regresión por pasos permite ver que en Mandinga la concentración de cadmio, cromo, plomo y zinc en ostión está relacionada con la concentración de estos metales en sedimento (total y biodisponible), el pH y el %CO₂, en Alvarado esta influencia se observa sólo para plomo en ostión.

ABSTRACT

Cadmium, copper, chromium, nickel, lead and zinc concentrations were determined in sediments (total and bioavailable fractions) and the oyster *Crassostrea virginica* from three different lagoons (Alvarado, Mandinga and Tamiahua) in Veracruz. Organic carbon percentages in sediments and surface water pH were also determined. Total cadmium concentration in sediments from Tamiahua lagoon and nickel from all three lagoons were found above the value established as a reference for adverse biological effects or V.S.E.B (Long *et al.*, 1995), defined as 1.2 and 20.9 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. Mean cadmium concentration in oysters from Tamiahua and Alvarado were found above the maximum established for bivalve mollusks (3.7 $\mu\text{g g}^{-1}$, FDA-USA). Copper and lead in oysters from all the three lagoons were higher than the maximum allowed limit of 32.5 $\mu\text{g g}^{-1}$, proposed by FAO, and 1.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ proposed by FDA, respectively. Respect of national legislation, cadmium and lead in oysters exceed the limit defined of 0.5 and 1.0 $\mu\text{g g}^{-1}$, according to NOM-031-SSA1-1993 (D.O.F., 1995). Chromium mean concentration in Tamiahua and Mandinga were greater than 13 $\mu\text{g g}^{-1}$, maximum limit defined by FDA for bivalve mollusks. Regression analyses highlighted that Cd, Cr, Pb and Zn in oysters from Mandinga,

are related to total and bioavailable metal concentrations and CO percentage in sediments, and pH in water. Oysters from Alvarado lagoon showed this relationship only for lead.

ANTECEDENTES

Una de las actividades que más impacta el medio acuático en México es la agricultura y las aguas de desecho doméstico, además de la actividad industrial cuyo problema de contaminación más frecuente son los metales (Jiménez, 1995), que en forma crónica no causan daños tan obvios o críticos como otros contaminantes, y tal vez tengan a largo plazo un mayor impacto ambiental, lo que resulta en una atención inadecuada del problema (Mandelli, 1979).

Veracruz es uno de los estados costeros con mayor porcentaje de escorrentía, lo que permite el acarreo de desechos desde puntos distantes hacia el mar, con importantes implicaciones de contaminación en sus aguas, ya que los desechos que se vierten a las cuencas llegan a la costa, en su mayor parte sin tratamiento al-

guno (OCDE, 1998). Los organismos bentónicos como el ostión son los más susceptibles de ser afectados debido a su estrecha interacción con los sedimentos, organismo que constituye una importante pesquería en los estados de Veracruz y Tamaulipas.

La contaminación por metales en las lagunas costeras afecta diversas pesquerías, por lo que el estudio de los recursos debe abordarse de forma integral; tomando en consideración que la pesca en México es preferentemente costera (el 95% del total de las embarcaciones en el Golfo de México están dedicadas a la pesca ribereña); que de acuerdo con la CONABIO (1998) las lagunas en estudio se consideran como áreas prioritarias marinas, de alta biodiversidad y amenazadas y por la importancia de la pesquería en el estado de Veracruz.

ÁREA DE ESTUDIO

Los sistemas lagunares de Alvarado, Mandinga y Tamiahua se localizan en el estado de Veracruz. Las áreas en que se ubican de acuerdo con la clasificación de CONABIO (1998) son: sistema lagunar de Alvarado, laguna Verde-Antón Lizardo y Pueblo Viejo-Tamiahua. Los problemas que presentan en común son contaminación (agroquímicos, fertilizantes, desechos industriales, aguas negras, etc.) y tala de manglar. Las actividades económicas alrededor de la laguna de Alvarado se basan en la pesca de camarón, robalo y jaiba; su problemática se debe al incremento de la erosión y acarreo de sedimentos, daño ambiental por embarcaciones pesqueras; contaminación por desechos sólidos y de ingenios azucareros (Contreras y Castañeda, 1995; CONABIO, 1998; DOF, 2000).

En Mandinga se realizan actividades turísticas, hoteleras, industriales, petrolera y pesquera (ostión, jaiba y lisa). Su problemática se debe a dragados, alteración de cuencas con cambios hidrológicos, influencia de la planta nucleoelectrónica y contaminación por petróleo. La economía en Tamiahua se basa en la pesca de ostión, lisa y camarón, además de la explotación petrolera. Presenta fuertes problemas de contaminación, alteraciones que datan de más de 50 años, como eutroficación de la laguna; contaminación por descargas de agua dulce y petróleo; arrastres, basura y otros desechos sólidos, descargas termales (salobres e industriales) y dragados (CONABIO, 1998).

MÉTODO

Se determinaron las concentraciones de cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc en sedimentos (totales y biodisponibles) y ostiones de las lagunas de Alvarado, Mandinga y Tamiahua.

Se realizaron muestreos estacionales: nortes (finales de septiembre a principios de marzo), secas (mediados de marzo a mayo) y lluvias (de junio a agosto) en un período que va de

marzo de 1998 a noviembre de 1999. En Alvarado y Mandinga se consideraron 6 estaciones de muestreo y en Tamiahua 9 (Figs. 1, 2 y 3).

La extracción de metales en tejido de organismos se hizo mediante el método de la IAEA (1984), metales totales en sedimento por el de Agemian y Chau (1976) modificado por Páez-Osuna (1988). Para la obtención de la fracción biodisponible se trataron las muestras de sedimento con ácido acético al 25% según el método de Luoma y Jenne (1976), Malo (1977), Agemian y Chau (1976) y Loring (1979). Para la determinación de Carbono Orgánico Total (COT) se empleó la técnica descrita por Gaudette *et al.* (1974).

Las concentraciones de metales en ostión para cadmio, cromo, níquel y plomo se compararon con los Niveles Críticos para Consumo de Moluscos de la FDA (1993), ya que los Estados Unidos son el principal país importador de productos pesqueros mexicanos (SAGARPA, 2000); el cobre ($32.5 \mu\text{g g}^{-1}$) y zinc ($718 \mu\text{g g}^{-1}$) se compararon con un promedio de los valores máximos permitidos que la FAO registra para diversos países (Nauen, 1983). Los resultados entre lagunas se analizaron estadísticamente mediante la prueba de distribución de Lilliefors (Kolmogorov-Smirnov) y la Prueba de Kruskal Wallis.

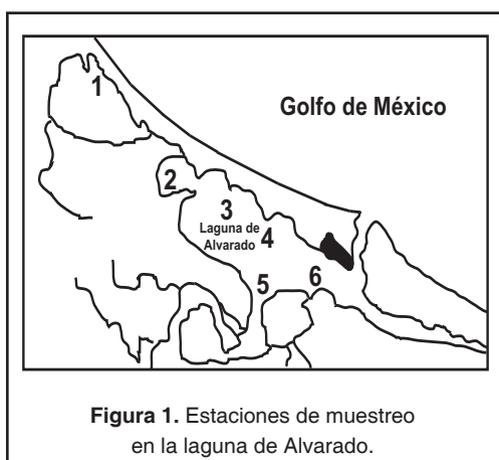


Figura 1. Estaciones de muestreo en la laguna de Alvarado.



Figura 2. Estaciones de muestreo en la laguna de Mandinga.

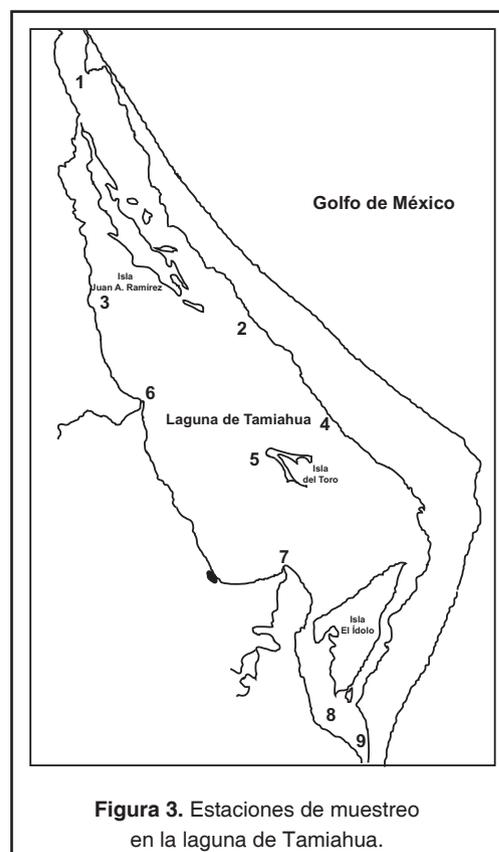


Figura 3. Estaciones de muestreo en la laguna de Tamiahua.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se presentan las concentraciones promedio de metales totales encontradas en el sedimento de cada sistema lagunar.

Mandinga presenta las concentraciones más altas de níquel, plomo y zinc totales en sedimento y Alvarado la de cobre, aunque cabe señalar que las concentraciones de estos metales en ambas lagunas son similares. En Tamiahua la concentración promedio más alta corresponde al cadmio y cromo. Mandinga registra los valores más altos de concentración del 50% de los metales estudiados, esto se puede deber a que el sistema funciona como depósito de una zona industrial importante (refinerías, cementeras, fabricación de estructuras metálicas) ubicada en los municipios de Veracruz, Medellín, Jamapa, Boca del Río, Tlaxiaco y Alvarado; y por otro lado por el acarreo ocasionado por las lluvias y vientos del norte que influyen en el transporte de contaminantes, especialmente al inicio de la temporada de nortes (Hernández, 1994).

La concentración promedio de cadmio total encontrada en el sedimento de Tamiahua está por encima del $1.2 \mu\text{g g}^{-1}$ que señala Long *et al.* (1995) como un valor que en sedimento produce efectos biológicos (V.S.E.B.); es importante señalar que la presencia de este metal en ambientes marinos disminuye la capacidad de sobrevivencia de larvas y estadios juveniles de peces, moluscos y crustáceos (Villanueva y Botello, 1992).

Los resultados de los ANOVA entre lagunas muestran diferencias significativas entre los promedios de concentración de todos los metales en sedimento (cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc totales con una $p < 0.05$), que es un reflejo de la problemática particular de cada sistema lagunar.

En la tabla 2 se presentan las concentraciones de metales biodisponibles en sedimento en los tres sistemas lagunares.

Las concentraciones promedio más altas de cadmio, cobre y cromo biodisponible se presentaron en la laguna de Tamiahua, el problema de cadmio sigue siendo importante en esta laguna, comparado con Alvarado y Mandinga cuyas concentraciones están por debajo del nivel de detección del equipo ($0.24 \mu\text{g g}^{-1}$). En Alvarado los promedios de concentración más altos corresponden al níquel y zinc biodisponible. Los resultados de los ANOVA entre lagunas muestran diferencias significativas para los promedios de concentración de cromo biodisponible en sedimento ($p < 0.05$).

En la tabla 3 se presentan las concentraciones promedio que se encontraron en ostión procedente de los tres sistemas lagunares.

Tamiahua registra la concentración más alta de cadmio, cromo, níquel y plomo en ostión; los límites que marca la FDA para cadmio en moluscos bivalvos es de $3.7 \mu\text{g g}^{-1}$, y el ostión

Tabla 1. Concentración promedio de metales totales en sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Metal	Alvarado	Mandinga	Tamiahua	V.S.E.B.*
Cd	< L.D.	0.89 ± 0.46	6.21 ± 1.86	1.2
Cu	17.49 ± 4.09	15.77 ± 6.88	10.52 ± 11.48	34
Cr	13.75 ± 9.04	14.75 ± 9.76	26.40 ± 49.04	81
Ni	71.80 ± 7.19	72.26 ± 4.09	59.18 ± 20.37	20.9
Pb	27.49 ± 13.65	29.56 ± 5.40	17.35 ± 15.85	46.7
Zn	55.81 ± 20.70	56.14 ± 19.54	39.98 ± 24.66	150

*Valor que en sedimento produce efectos biológicos (Long *et al.*, 1995)

LD. Límite de detección

Tabla 2. Concentración promedio de metales biodisponibles en sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Metal	Alvarado	Mandinga	Tamiahua
Cd	<L.D.	<L.D.	2.18±0.61
Cu	0.98±0.64	0.40±0.25	2.46±4.99
Cr	0.85±0.68	2.31±1.19	4.08±2.84
Ni	2.48±0.74	1.68±0.26	2.25±2.29
Pb	5.00±1.76	5.54±0.76	5.54±3.84
Zn	10.11±3.89	9.33±7.14	8.17±4.55

L.D. Límite de detección.

de Alvarado y Tamiahua sobrepasa dicho límite. Esta situación podría constituir un problema ambiental, por el efecto que tiene el cadmio sobre la capacidad de sobrevivencia de larvas y estadios juveniles de peces, moluscos y crustáceos (Villanueva y Botello, 1992). Es importante señalar que el contenido de cadmio total en sedimento y ostión de la laguna de Tamiahua es el más alto comparado con los otros sistemas lagunares estudiados.

Alvarado presenta el valor máximo de cobre en ostión, y como se puede apreciar las concentraciones en ostión procedente de las tres lagunas están muy por encima del límite máximo promedio de la FAO (Nauen, 1983). El contenido de cromo en ostión de Tamiahua y Mandinga sobrepasa el límite de $13 \mu\text{g g}^{-1}$ que señala la FDA para moluscos bivalvos. Las concentraciones de níquel y zinc son los únicos metales que no sobrepasan los límites de la FDA y FAO respectivamente, mientras el contenido de plomo en ostión de las tres lagunas está por encima del $1.7 \mu\text{g g}^{-1}$ que señala la

FDA. Es importante señalar que las concentraciones promedio de cadmio y plomo en ostión de las tres lagunas están por encima de lo que marca la NOM-031-SSA1-1993 de 0.5 y $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente (DOF, 1995).

Como se puede ver las lagunas que presentan mayor problema de contaminación por metales son Alvarado y Tamiahua, especialmente esta última en relación con cadmio tanto en sedimento como en ostión; lo anterior se puede deber a un problema que se presentó por la década de los sesenta relacionado con una mala disposición de lodos de perforación que provocó una mortandad masiva de las poblaciones de ostión hacia 1965-1966 (García, 1969; SRH, 1972) y que en la actualidad continúa manifestándose como un problema, especialmente en la parte central de la laguna, donde se encuentran las plataformas petroleras Catán I y II. Los resultados de los ANOVA entre lagunas muestran diferencias significativas para los promedios de concentración de cadmio, cromo, níquel y plomo en ostión (con una $p < 0.05$), lo que refleja nuevamente las particularidades de contaminación de cada sistema.

En las tablas 4, 5 y 6 se muestran los promedios de concentración de metales en sedimento (total y biodisponible) y en ostión en relación con la época de muestreo.

Las concentraciones más altas por laguna se presentan con más frecuencia en las épocas de nortes y secas, con excepción del níquel y plomo en Mandinga que se presentan en la de lluvias, lo anterior puede deberse al efecto de los vientos del norte sobre los sistemas estudiados y en la época de secas al efecto de

Tabla 3. Concentración promedio de metales en ostión ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Metal	Alvarado	Mandinga	Tamiahua	Límites
Cd	4.61±4.71	2.94±0.97	7.32±2.85	3.7 ²
Cu	278.00±264.3	165.75±133.7	202.43±61.6	32.5 ¹
Cr	10.60±3.93	21.06±2.69	33.64±8.80	13 ²
Ni	4.22±3.91	3.64±0.93	7.62±2.43	80 ²
Pb	9.05±6.84	13.17±1.92	21.42±6.05	1.7 ²
Zn	145.82±62.9	159.81±33.2	156.85±70.15	718 ¹

¹ Límite máximo promedio $\mu\text{g g}^{-1}$ para moluscos bivalvos (Nauen, 1983);

² Niveles críticos $\mu\text{g g}^{-1}$ para consumo de moluscos bivalvos (FDA, 1993).

Tabla 4. Concentración promedio de metales totales en sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$) por época de muestreo.

Metal	Alvarado			Mandinga			Tamiahua		
	N	LI	S	N	LI	S	N	LI	S
Cd	<LD	<LD	<LD	0.89±0.5	<LD	<LD	7.49±1.5	6.61±0.9	4.05±1.3
Cu	17.70±3.4	16.99±5.0	17.79±4.5	19.40±10.6	13.97±3.3	13.95±3.8	7.52±3.8	7.28±2.3	18.56±19.9
Cr	18.73±12.5	11.97±7.1	10.54±4.9	14.46±11.6	13.86±8.1	15.95±11.1	101.21±52.9	0.69±0.4	6.53±11.7
Ni	75.47±5.4	70.76±6.6	69.18±8.8	71.68±3.1	74.43±3.4	70.69±5.2	48.77±28.2	59.87±7.8	71.78±10.4
Pb	19.63±13.2	20.71±4.5	38.20±14.2	26.90±3.3	30.89±6.8	30.88±5.4	21.42±23.0	10.07±2.2	21.48±13.0
Zn	49.49±10.5	45.51±22.5	72.42±18.3	69.69±15.1	45.25±12.9	53.54±23.1	49.09±29.0	30.99±20.0	37.26±22.0

Tabla 5. Concentración promedio de metales biodisponibles en sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$) por época de muestreo.

Metal	Alvarado			Mandinga			Tamiahua		
	N	LI	S	N	LI	S	N	LI	S
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.40±0.5	<LD	1.50
Cu	0.78±0.3	1.11±1.0	1.04±0.5	0.44±0.3	0.37±0.1	0.38±0.4	0.70±0.9	0.04	4.44±7.1
Cr	1.36±1.0	0.64±0.4	0.59±0.3	2.33±0.6	2.94±1.7	1.65±0.8	5.04±2.2	<LD	0.26
Ni	2.64±0.7	2.14±0.8	2.67±0.7	1.56±0.3	1.76±0.2	1.71±0.3	2.58±2.1	0.99±0.5	3.08±3.2
Pb	4.31±1.3	3.91±0.9	6.43±1.9	5.07±0.3	5.86±1.0	5.69±0.8	6.43±2.5	2.94±2.8	7.27±4.8
Zn	11.76±4.0	9.86±3.3	8.7±4.3	13.50±8.7	7.30±4.7	7.19±6.7	7.52±2.1	8.05±1.3	9.09±7.3

Tabla 6. Concentración promedio de metales en ostión ($\mu\text{g g}^{-1}$) por época de muestreo.

Metal	Alvarado			Mandinga			Tamiahua	
	N	LI	S	N	LI	S	N	S
Cd	5.08±5.3	1.50±1.0	5.69±5.4	3.00±0.9	2.14±0.1	3.98±1.1	8.59±1.4	6.04±3.5
Cu	311.59±200.8	108.76±148.2	329.03±371.3	241.17±118.0	42.52±58.0	162.02±156.3	194.31±34.9	210.55±84.6
Cr	8.68±3.7	7.74±3.0	13.94±2.1	23.25±1.2	19.89±0.9	17.33±1.5	29.91±1.0	37.36±11.8
Ni	2.52±0.6	1.69±1.2	7.18±5.0	4.15±0.9	3.17±0.4	3.07±1.2	9.17±2.0	6.06±1.8
Pb	6.28±1.9	6.12±3.1	13.28±9.7	13.75±2.4	13.44±0.9	11.29±0.6	19.27±2.0	23.56±8.2
Zn	183.75±68.8	109.50±44.4	126.07±56.1	174.54±43.6	142.46±5.9	148.99±4.6	114.42±62.0	199.27±52.2

la concentración de contaminantes por evaporación (Tabla 4). Alvarado registra los valores máximos de concentración de níquel, plomo y zinc (el primero en las épocas de nortes y los otros dos en la de secas); Mandinga el de cobre y Tamiahua los de cadmio y cromo, en la de nortes. Los resultados de los ANOVA muestran diferencias significativas entre lagunas los promedios de concentración de cadmio, cro-

mo y plomo totales por época de muestreo ($p < 0.05$).

En la tabla 5 se puede apreciar que los valores máximos de concentración se presentan en la laguna de Tamiahua durante la época de secas, con excepción del zinc que se registra en Mandinga en la época de nortes. Hay una tendencia a encontrar los valores más altos de

concentración de metales en la época de nortes y secas, con excepción del cobre en Alvarado, y el cromo, níquel y plomo en Mandinga que se presentan en la época de lluvias. Los resultados de los ANOVA entre lagunas muestran diferencias significativas por época de muestreo los promedios de concentración de plomo biodisponible ($p < 0.05$).

Las concentraciones promedio máximas de metales en ostión se presentan en Tamiahua (cadmio y níquel en la época de nortes y cromo, plomo y zinc en la de secas), excepto cobre cuyo valor máximo se registra en el ostión de Alvarado durante la época de secas. Si se analiza cada laguna, se observa que en Alvarado y Tamiahua los valores más altos se presentan con mayor frecuencia en la época de secas, mientras que en Mandinga en la de época de nortes, en la que los vientos influyen en el transporte de contaminantes, especialmente al inicio de la temporada (Hernández, 1994). Los resultados de los ANOVA por época de muestreo muestran diferencias significativas las concentraciones promedio de cobre, cromo y zinc en ostión de las tres lagunas ($p < 0.05$).

Se realizó un análisis de regresión por pasos con el fin de analizar la influencia que tienen el pH, %CO y la concentración del metal en sedimento (total y biodisponible), sobre la concentración de metales en ostión. En la tabla 7 se analizan los resultados obtenidos para las tres lagunas.

Los resultados del análisis de regresión por pasos muestran en Mandinga una clara rela-

ción entre la concentración de cadmio, cromo, plomo y zinc en ostión con las variables independientes, la concentración de cadmio en ostión está relacionada con la concentración de cadmio total y el % de carbono orgánico; el cromo en ostión con el cromo en sedimento (total y biodisponible) y el pH; el plomo en ostión con la concentración de plomo en sedimento (total y biodisponible), el pH y el % de carbono orgánico, mientras que la concentración de zinc en ostión está más influenciada por la concentración del zinc biodisponible en el medio y el pH. La concentración de plomo en el ostión de Alvarado está influenciada por la concentración de plomo en sedimento (total y biodisponible) y el % de carbono orgánico. En Tamiahua no se encontró ninguna relación significativa entre la concentración de metales en ostión y las variables independientes.

En las tablas 8, 9 y 10 se presentan las concentraciones obtenidas en estudios realizados en ostión y sedimento (total y biodisponible) para cuerpos de agua ubicados en el Golfo de México, con el fin de compararlas con las que se encontraron en este estudio (en negritas).

Se calculó el promedio y desviación estándar de las concentraciones reportadas por los diferentes autores, sin incluir los resultados del presente estudio con el fin de comparar entre ambos.

Tomando como referencia el valor promedio de las concentraciones de metales en sedimento (totales y biodisponibles) y ostión de los diferentes estudios, las concentraciones pro-

Tabla 7. Resultados de la regresión múltiple entre la concentración de metal en ostión y la encontrada en sedimento (total y biodisponible), pH y %CO.

Metal	Alvarado			Mandinga			Tamiahua		
	R ²	p	v.i.	R ²	p	v.i.	R ²	p	v.i.
Cd	3.9e-032	x		*0.72	0.0414	T, CO	1.1e-032	x	
Cu	2.3e-031	x		*0.92	0.01	B, T, pH	8.3e-031	x	
Cr	0.53	0.07	B, T	0.56	0.13	T, CO	0.58	0.19	T, pH, CO
Ni	0.43	0.04	CO	1.1e-030	x		6e-031	x	
Pb	*0.85	0.007	B, T, CO	*0.99	0.002	B, T, pH, CO	0.38	0.08	B
Zn	0.57	0.05	B, pH	*0.85	0.009	B, pH	0.36	0.09	pH

v.i. variables independientes (metal total -T, metal biodisponible -B, pH, %CO -CO)

Tabla 8. Concentración promedio ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de metales en ostión de áreas costeras del Golfo de México.

Localidad	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Referencias
L. de San Andrés ¹	2.55±0.33	48.28±26.99		3.40±1.13	5.85±1.51	3184.48±361.67	Vázquez <i>et al.</i> , 1990
L. de Tamiahua²	7.32±2.85	202.43±61.60	33.64±8.80	7.62±2.43	21.42±6.05	156.85±70.15	Este estudio
L. Tampamachoco ²	2.06±1.20		0.89±0.59		1.86±0.95		Rosas <i>et al.</i> , 1983
L. de Alvarado²	4.61±4.71	278.0±264.30	10.60±3.93	4.22±3.91	9.05±6.84	145.82±62.86	Este estudio
L. de Mandinga ²	1.54±0.98		2.24±2.28		3.03±3.47		Rosas <i>et al.</i> , 1983
L. de Mandinga ²	3.13±1.25	131.62±50.08	3.32±3.58	5.77±2.46	11.55±0.33	502.00±270.14	Hernández <i>et al.</i> , 1995
L. de Mandinga²	2.94±0.97	165.75±133.69	21.06±2.69	3.64±0.93	13.17±1.92	159.81±33.18	Este estudio
L. La Mancha ²	1.34±0.28	282.77±174.59	5.13±2.60	2.88±1.56	3.24±0.55	743.38±89.90	Rodríguez <i>et al.</i> , 1996
L. El Llano ²	1.11±0.06	852.62±1196.5	4.58±1.65	4.13±0.91	2.23±0.43	569.83±233.52	Rodríguez <i>et al.</i> , 1996
L. del Ostión ²	ND	38.00	ND	84.00	ND	1440.00	Villanueva <i>et al.</i> , 1988
L. Machona ³					0.23±0.14		Pérez-Zapata, 1981
L. de Mecocan ³					0.24±0.08		Pérez-Zapata, 1981
L. el Carmen ³	7.09±1.03		4.60±2.17		3.04±3.01		Rosas <i>et al.</i> , 1983
L. de Atasta ⁴	1.08±2.18		3.77±2.18		1.52±0.98		Rosas <i>et al.</i> , 1983
L. de Términos ⁴	5.33±1.24	153.62±14.53	4.02±1.13	22.94±4.12	2.19±0.99	1101.24±95.09	Hicks, 1976
L. de Términos ⁴	3.70±1.32	157.70	6.70±4.57	11.15±3.51	5.80±3.11	679.40±275.50	Ponce, 1988
L. de Términos ⁴	4.17±1.74	157.70±66.44			8.84±4.68	620.44±268.31	Vázquez y Sharma, 1996
P.p. SMI-229-R	5.4±0.7			1.0±0.3	0.40±0.2		Trefry <i>et al.</i> , 1995
P.p. SMI-236-D	6.0±1.0			1.03±0.1	0.60±0.02		Trefry <i>et al.</i> , 1995
Golfo de México	4.1±2.4			1.8±1.6	0.60±0.9		Presley <i>et al.</i> , 1990
Promedio±d.s.	3.47±1.96	227.79±263.56	3.92±1.68	13.81±25.5	3.20±3.28	1105.1±897.07	

1. Tamaulipas; 2. Veracruz; 3. Tabasco; 4. Campeche. ; P.p.-Plataformas petroleras frente a Texas y Louisiana.; Villanueva *et al.*, 1998 y Trefry *et al.*, 1995.

medio obtenidas en el presente estudio que están por encima de este valor de referencia son: níquel total para las tres lagunas, el cadmio total en el sedimento de Mandinga y Tamiahua y la fracción biodisponible en esta última, así como el cromo biodisponible.

Para ostión, resultan superiores al valor promedio, cadmio en Alvarado y Tamiahua, cobre en Alvarado, y cromo y plomo en ostión de los tres sistemas lagunares.

CONCLUSIONES

Por su contenido en cadmio y plomo, el ostión de Alvarado, Mandinga y Tamiahua no cumple con la normatividad mexicana (NOM-031-SSA1-1993), que cabe señalar es más estricta que la consignada por la FDA. De acuerdo con

ésta, la concentración de plomo en las tres lagunas; cadmio en Alvarado y Tamiahua y Cr en Mandinga y Tamiahua sobrepasa el nivel máximo señalado para moluscos bivalvos; Tamiahua presentó coincidentemente una

Tabla 9. Concentraciones promedio ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) para metales en sedimento de áreas costeras del Golfo de México.

Localidad	Cd		Cr		Pb		Referencias
	Total	Biodisp.	Total	Biodisp.	Total	Biodisp.	
L. de Tamiahua ¹	6.21±1.86	2.18±0.61	26.40±49.04	4.08±2.84	17.35±15.85	5.54±3.84	Este estudio
L. Tampamachoco ¹	0.098±0.091		9.55±4.20		3.94±3.01		Rosas <i>et al.</i> , 1983
L. de Alvarado ¹			159.73±168.07		29.94±7.43		Rosales <i>et al.</i> , 1986a
L. de Alvarado ¹	ND(<LD)	ND(<LD)	13.75±9.04	0.85±0.68	27.49±13.65	*5.00±1.8	Este estudio
Río Papaloapan ¹			66.18±15.64		43.93±34.58		Rosales <i>et al.</i> , 1986b
L. de Mandinga ¹	0.015±0.029		7.43±8.32		3.34±3.25		Rosas <i>et al.</i> , 1983
L. de Mandinga ¹	1.09±0.58	0.80±0.65	21.92±10.14	0.96±0.62	55.15±24.43	11.60±1.89	Hernández <i>et al.</i> , 1995
L. de Mandinga ¹	0.89±0.5	ND(<LD)	14.75±9.76	2.31±1.21	29.56±5.40	5.54±0.76	Este estudio
L. La Mancha ¹	1.47±0.51	0.41±0.31	49.75±16.65	4.43±0.48	81.20±11.14	21.40±12.12	Rodríguez <i>et al.</i> , 1996
L. El Llano ¹	1.35±0.50	0.35±0.25	36.24±13.81	5.22±2.21	78.76±24.00	13.15±9.37	Rodríguez <i>et al.</i> , 1996
L. Salada ¹	2.20±0.91	0.43±0.16	29.69±7.80	4.19±0.64	77.19±21.85	18.96±8.57	Rodríguez <i>et al.</i> , 1996
Río Blanco ¹	1.64±0.24	0.22±0.07	71.80±27.90	ND	32.50±8.11	2.40±1.27	Álvarez <i>et al.</i> , 1986
L. de Sontecomapan ¹	1.41±0.53	1.37±0.15	74.92±33.60	2.96±1.83	14.84±12.77	0.40±0.12	González <i>et al.</i> , 1994
Río Coatzacoalcos ¹	1.64±0.56	0.33±0.16	71.82±28.82	3.82±3.47	43.41±17.26	4.79±2.54	Páez-Osuna <i>et al.</i> , 1986
L. del Ostión ¹	ND	0.40±0.04	140.70±80.21	4.08±0.95	ND	ND	Páez-Osuna <i>et al.</i> , 1986
L. de las Ilusiones ²	ND				158.7±93.03		Valencia, 1989
L. el Carmen ²	0.28±0.21		30.50±28.60		6.49±5.18		Rosas <i>et al.</i> , 1983
L. de Atasta ³	0.015±0.009		1.02±1.25		0.29±0.25		Rosas <i>et al.</i> , 1983
L. de Términos ³	1.39±0.35		47.20±29.90		33.96±18.28		Ponce, 1988
P.p. SMI-236*	0.24				36.1		Trefry <i>et al.</i> , 1995
P.p. SMI-236**	0.16				24.5		Trefry <i>et al.</i> , 1995
P.p. HI-595*	0.80				77.9		Trefry <i>et al.</i> , 1995
P.p. HI-595**	0.12				23.5		Trefry <i>et al.</i> , 1995
Río Mississippi***	0.70				36.0		Trefry <i>et al.</i> , 1995
Promedio±d.s.	0.86±0.71	0.54±0.38	54.56±45.84	3.67±1.37	43.08±37.62	10.39±8.15	

1. Veracruz; 2. Tabasco; 3. Campeche.
 * a 20 m de distancia; ** a 2,000 m de distancia de la plataforma; *** Sedimento suspendido.
 Villanueva *et al.*, 1998 y Trefry *et al.*, 1995.

Tabla 10. Concentraciones promedio ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) para metales en sedimento de áreas costeras del Golfo de México.

Localidad	Cu		Ni		Zn		Referencias
	Total	Biodisp.	Total	Biodisp.	Total	Biodisp.	
L. Madre ¹	1.6±0.2		3.0±0.3		4.0±0.3		Pulich, 1980
L. de Tamiahua ²	10.52±11.5	2.46±4.99	58.18±20.37	2.25±2.29	39.98±24.66	8.17±4.55	Este estudio
L. de Alvarado ²	15.55±11.16		47.77±23.83			80.72±25.72	Rosales <i>et al.</i> , 1986a
L. de Alvarado ²	17.49±4.09	0.98±0.64	71.80±7.19	2.48±0.74	55.81±20.70	10.11±3.89	Este estudio
Río Papaloapan ²	21.94±9.26		48.93±5.71		64.35±11.25		Rosales <i>et al.</i> , 1986b
L. de Mandinga ²	29.84±23.28	4.01±2.12	26.29±7.97	3.68±1.40	47.88±17.92	4.82±4.73	Hernández <i>et al.</i> , 1995
L. de Mandinga ²	15.76±6.69	0.40±0.25	72.26±4.09	1.68±0.26	56.14±19.54	9.33±7.14	Este estudio
L. La Mancha ²	60.84±20.73	7.31±0.98	61.42±15.34	4.19±1.53	92.11±15.05	11.69±4.65	Rodríguez <i>et al.</i> , 1996
L. El Llano ²	70.99±17.62	9.57±4.62	49.74±23.58	4.61±1.01	86.97±17.19	9.89±3.88	Rodríguez <i>et al.</i> , 1996
L. Salada ²	52.29±24.54	7.35±2.09	37.74±20.58	4.55±1.27	107.95±25.21	16.09±3.87	Rodríguez <i>et al.</i> , 1996
Río Blanco ²	28.59±19.70		32.38±11.20	1.95±0.45	93.10±28.06	8.78±8.10	Álvarez <i>et al.</i> , 1986
L. de Sontecomapan ²	39.98±29.29	2.74±5.95	73.36±56.90	3.49±2.35	44.94±26.11	4.63±3.39	González <i>et al.</i> , 1994
Río Coatzacoalcos ²	25.66±12.53	0.44±0.35	34.76±13.16	2.59±1.14	85.65±37.50	18.32±11.99	Páez-Osuna <i>et al.</i> , 1986
L. del Ostión ²	39.90±26.70	0.37±0.08	50.70±18.63	3.44±2.04	62.10±21.70	8.11±3.77	Páez-Osuna <i>et al.</i> , 1986
Río Tonalá ³	22.30±15.30		98.40±77.47		66.50±48.90		Villanueva, 1987
L. de las Ilusiones ³	46.60±26.50		58.90±12.60		227.1±141.6		Valencia, 1989
L. de Términos ⁴	7.43±3.49		50.93±40.33		20.43±16.02		Ponce, 1988
P.p. SMI-236*			26.9				Trefry <i>et al.</i> , 1995
P.p. SMI-236**			27.1				Trefry <i>et al.</i> , 1995
P.p. HI-595*			9.4				Trefry <i>et al.</i> , 1995
P.p. HI-595**			20.6				Trefry <i>et al.</i> , 1995
Río Mississippi***			41.0				Trefry <i>et al.</i> , 1995
Promedio±d.s.	33.11±19.88	4.54±3.62	42.07±22.39	3.56±0.93	77.16±54.04	18.12±23.92	

1. Tamaulipas; 2. Veracruz; 3. Tabasco; 4. Campeche.
 * a 20 m de distancia; ** a 2,000 m de distancia de la plataforma; *** Sedimento suspendido.
 Villanueva *et al.*, 1998 y Trefry *et al.*, 1995.

concentración de cadmio total en sedimento por encima del V.S.E.B. En cuanto a la fracción biodisponible, en ésta laguna se registraron las concentraciones promedio máximas de Cd, Cu y Cr y en Alvarado las de Ni, Pb y Zn.

En los tres sistemas lagunares, la concentración de Cu en ostión se encontró por encima del promedio de los niveles máximos que señalan diversos países reportados por la FAO.

En términos generales se observa una tendencia a encontrar las concentraciones más altas de metales en sedimento y ostión de la laguna de Tamiahua.

En relación con el níquel, contrastan los resultados obtenidos en el sedimento y ostión de las tres lagunas; las concentraciones en sedimento se encontraron por encima del V.S.E.B., mientras en ostión estaban por debajo del nivel per-

mitido por la FDA. La misma situación se observa con las concentraciones reportadas por los diferentes autores (Tablas 8 y 9), lo que sugiere que las concentraciones en sedimento podrían ser de origen basal.

La concentración de metales en el ostión de Mandinga está determinada en mayor grado por la encontrada en sedimento (total y biodisponible), el pH y %CO, lo que se debe seguramente a que es un sistema menos dinámico

y con menos problemas de contaminación que los otros dos cuerpos lagunares.

En Alvarado y Tamiahua se observó una tendencia a encontrar las concentraciones más altas de metales en sedimento y ostión en la época de secas, a diferencia de Mandinga que se presentaron durante la de lluvias para sedimento y en la de nortes para ostión, como resultado del acarreo de materiales hacia el cuerpo lagunar.

RECOMENDACIONES

Los estudios de pesquerías deben integrar los problemas de contaminación de las lagunas, especialmente en México en donde las capturas son preferentemente costeras, lo que implica que se realizan en áreas estuarino-lagunares o en una franja no muy alejada de la costa. A lo anterior se suma el hecho de que las lagunas, motivo del presente estudio, están incluidas dentro de la clasificación hecha por CONABIO/USAID/WWF como áreas prioritarias marinas, de alta biodiversidad y amenazadas y a la importancia del recurso a escala nacional y regional.

En este estudio se presentaron concentraciones altas de cadmio, cuya presencia en el ambiente marino afecta la capacidad de sobrevivencia de larvas y juveniles de diversos organismos, por lo que se recomienda realizar estudios ecotoxicológicos, especialmente en Tamiahua donde se registraron las concentraciones más altas de cadmio en ostión y sedimento; sobre todo si se considera que en este sistema lagunar se han llevado a cabo medidas para favorecer la fijación de larvas mediante el sembrado de concha verde, medidas que pueden resultar ineficaces por la presencia de cadmio; este hecho refleja la desarticulación o la falta de enfoque integral en las investigaciones pesqueras.

LITERATURA CITADA

Agemian, H., y A.S. Chau, 1976. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals aquatic sediments. *The Analyst*, 101 (1207): 761-767.

CNA/SEMARNAP, 1998. Los Consejos de Cuenca en México. Definiciones y Alcances. Unidad de Programas Rurales y Participación Social. Coordinación de Consejos de Cuenca, 42 p.

CONABIO, 1998. Regiones Prioritarias Marinas de México. CONABIO. 198 p.

Contreras, E.F., y O. Castañeda L., 1995. Los Ecosistemas Costeros del Estado de Veracruz. Gob. del Edo. de Veracruz/SEDAP. Plus Ultra Editores. 144 p.

Diario Oficial de la Federación (DOF), 1995. Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA-1993, Bienes y servicios. Productos de la pesca. Moluscos bivalvos frescos-refrigerados. Especificaciones sanitarias. Lunes 6 de marzo, 4-25.

Diario Oficial de la Federación (DOF), 2000. Carta Nacional Pesquera. Tomo DLXIII, No. 20: 28 Agosto.

FDA, 1993. Guidance documents for trace elements in seafood. Guidance documents for arsenic, cadmium, chromium, nickel (January), lead (august). www.cfsan.fda.gov/~frf/guid-sf.html

García, S.S., 1969. Mortalidad ostrícola en la Laguna de Tamiahua, Ver. y sus relaciones con las perforaciones petroleras. 1965-1966. Tesis profesional. Instituto Politécnico Nacional. Esc. Nal. de Ciencias Biológicas, 65 p.

Gaudette, H.E., W.R. Flight, L. Toner, y D.W. Folger, 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sediments Petrol.*, 44(1): 249-253.

- Hernández, A.E., 1994.** Determinación de metales en agua, sedimento y biota de la laguna de Mandinga, Ver. México. Servicio Social. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Ciencias Biológicas y de la Salud, 34 p.
- IAEA/UNEP/FAO/IOC, 1984.** Determination of total cadmium, zinc, lead and copper in selected marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry. Reference Methods for Marine Pollution Studies, N°11: Rev. 1.
- INE, 2000.** Instituto Nacional de Ecología: METAS, 2000. SEMARNAP, 62 p.
- Jiménez, C.B.E., 1995.** Bases para el manejo integral de la cantidad y calidad del agua en México. XX Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería. Veracruz, Ver., México. p. 14-19.
- Long, E.R., D.D. MacDonald, S.L. Smith, y F.D. Calder, 1995.** Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Management*, 19(1): 81-97.
- Loring, D.H., 1979.** Geochemistry of cobalt, nickel, chromium and vanadium in the sediments of the estuary and open Gulf of St. Lawrence. *Can. J. Earth Sci.*, 16: 1196-1209.
- Luoma, S.N., y E.A. Jenne, 1976.** Estimating bioavailability of sediment-bound trace metals with chemical extractants, p. 343-351. In: D.D. Memphill (Ed.) Trace Substances in Environmental Health. Univ. of Missouri, Columbia. MO.
- Malo, B., 1977.** Partial extraction of metals from aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 11: 277-282.
- Mandelli, E.F., 1979.** Contaminación por metales pesados. *Rev. Com. Perm. Pacífico Sur*, 10:209-228.
- Nauen, C.E., 1983.** Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. FIRI/C764, Rome, FAO Fisheries Circular No. 764: 10-100.
- OCDE, 1998.** Análisis del Desempeño Ambiental. México. Perspectivas OCDE.
- Páez-Osuna, F., 1988.** Geoquímica de los metales pesados en los sedimentos del Mar de Cortés. Tesis Doctoral. UACPYP-CCH. ICMYL-UNAM
- SAGARPA, 2000.** Anuario Estadístico de Pesca. Dirección General de Política y Fomento Pesquero y Dirección de Comunicación Social, 271 p. En imprenta.
- S.R.H., 1972.** Hidrografía de la Laguna de Tamiahua, Veracruz. Estudio de los aspectos biológicos. Dirección General de Grande Irrigación y Control de Ríos. Dirección de Acuicultura. Consultores y Contratistas en Oceanografía, S.A., 154 p.
- Trefry, J.H., K.L. Naito, R.P. Tocine, y S. Metz, 1995.** Distribution and bioaccumulation of heavy metals from produced water discharges to the Gulf of Mexico. *Wat. Sci. Tech. Great Britain*, 32(2): 31-36.
- Villanueva, F.S., y A.V. Botello, 1992.** Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe Mexicano: Una revisión. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 8(1), 47-61.
- Villanueva, F.S., y A.V. Botello, 1998.** Metal Pollution in Coastal Areas of Mexico. *Rev. Environ Contam. Toxicol.*, 157: 53-94.

Morlán-Cahue, Y., y H. Opengo-Piña, 2005. Determinación de metales (Fe, Mn, Pb, y Zn) en macroalgas clorofitas del Sistema Arrecifal Veracruzano, México, p. 373-388. In: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Determinación de Metales (Fe, Mn, Pb, y Zn) en Macroalgas Clorofitas del Sistema Arrecifal Veracruzano, México

22

Yazmin Morlán-Cahue y Heriberto Opengo-Piña

Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM

RESUMEN

Los arrecifes cercanos al puerto de Veracruz son una zona que ha estado expuesta al continuo impacto del hombre en incremento con el tiempo. Con el propósito de aportar datos que nos ayuden en un futuro a evaluar la calidad ambiental de este ecosistema, en este estudio se determinó la concentración de algunos metales pesados que podrían estar influenciando al sistema. Se obtuvieron las concentraciones de Hierro (Fe), Manganeseo (Mn), Zinc (Zn) y Plomo (Pb) en *Caulerpa cupressoides*, *C. sertularioides*, *C. racemosa*, *Halimeda discoidea* y *H. opuntia* en los arrecifes, "Blanquilla", "Gallega", "Galleguilla", "Hornos", "Pájaros", "Anegada", "Sacrificios" y "Verde", en el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), empleando espectrofotometría de absorción atómica a la flama, tratando de encontrar alguna relación entre las concentraciones de metales y la distribución de los mismos, con respecto a la ubicación de los arrecifes frente al puerto de Veracruz, Veracruz. Se encontró que cada metal tiene un rango de concentración diferente, dependiendo de la especie en la que es analizado y del área de muestreo. Para el plomo no se encontraron diferencias significativas entre las concentraciones de los diferentes arrecifes. Para los demás metales, "Gallega" fue el arrecife que en la mayoría de los casos presenta las concentraciones más altas de metales y "Verde" y "Blanquilla" las más bajas. Dado que las concentraciones de metales, en las especies recolectadas en el SAV, son por lo general igual o mayores a las concentraciones en especies reportadas para áreas contaminadas, podríamos suponer que las actividades de la ciudad están afectando directamente las condiciones ambientales de los arrecifes del SAV.

ABSTRACT

The coral reefs near to the port of Veracruz City there are an area that has been exposed to the man's impact long time ago. The purpose of this work is contributing data that will help us in a future to evaluate the environmental quality of this ecosystem. In this study the concentration of some metals was determined that could be influencing to the Veracruz reef system (VRS). The Iron (Fe) concentrations were obtained. Such as Manganese (Mn), Zinc (Zn) and Lead (Pb) in the algae *Caulerpa cupressoides*, *C. sertularioides*, *C. racemosa*, *Halimeda discoidea* and *H. opuntia* in the reefs Flat. "Blanquilla", "Gallega", "Galleguilla", "Hornos", "Pajaros", "Anegada", "Sacrificios" and "Verde", localities belong to the Veracruz Reef system (VRS). In this study try to find some relationship between concentrations of heavy metals and the distribution of the same ones respect to the localities by means of atomic absorption spectrophotometer to the flame, with regard to the location of the flat reef front the Veracruz harbor. It was found that each metal has a range of different concentration,

depending on the species analyzed and the sampling area. For the lead (Pb) not found significant differences among the concentrations of the different reefs. For the other metals "Gallega" has the highest concentrations in heavy metals with more frequency, and "Verde" and "Blanquilla" has the lowest concentration. Since the heavy metals concentrations of this species gathered in the SAV, are in general same or biggest concentrations reported for similar species in polluted areas, we suppose that the anthropogenic activities of the Veracruz city are affecting the environmental conditions of VRS directly.

INTRODUCCIÓN

El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV)

Un arrecife es una estructura construida por organismos vivientes; son ecosistemas que se desarrollan en los trópicos, formados por la asociación de una gran cantidad de organismos, los cuales ocupan distintos nichos ecológicos. Los principales organismos formadores de arrecifes son los corales escleractinios y las algas calcáreas, quienes constituyen la base y el sustrato para el desarrollo de otras especies (Goreau, 1979, Jordan, 1988). Dichos ecosistemas se encuentran entre los más diversos y productivos de la tierra cumpliendo con una función igualmente crítica como áreas de refugio, cría y alimentación de las numerosas especies que las habitan (Botello, 1996; Vargas-Hernandez *et al.*, 1993).

La distribución de los arrecifes esta limitada geográficamente a condiciones ambientales estrictas por ello las especies que lo componen no poseen mucha resistencia a fluctuaciones en el ambiente físico (Vargas-Hernández *et al.*, 1993; Johannes, 1972).

Las costas veracruzanas son privilegiadas por tener complejos de alta relevancia ecológica; debido a la turbiedad de sus aguas y la escasez de lechos rocosos, las formaciones coralinas aparecen dispersas en pequeñas áreas. Dichos arrecifes sirven como corredor biológico para la diseminación de especies entre las áreas arrecifales caribeñas y las de florida. Son importantes en la subsistencia de economías locales, pero su complejidad los hace vulnerables (Vargas-Hernández *et al.* 1993; Jordan, 1988; Loya, 1972; Stoddart, 1969; Yonge, 1963).

El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) ostenta la denominación de Parque Marino Nacional, es el sistema arrecifal más desarrollado en el

Golfo de México ubicado frente a las costas y puerto de Veracruz, a pesar de ser declarado parque marino nacional en 1992, se sigue utilizando como área de pesca y de extracción de corales y otras especies, no hay un control estricto para estas actividades, por parte de las autoridades, y se han mermado considerablemente estos recursos (Horta, 1997). El puerto de Veracruz es un área de intenso tráfico marino, de actividades energéticas, petroleras, pesqueras, con trabajos de dragado y perforación del piso oceánico, alto crecimiento poblacional y desarrollo turístico. Por años, ha sufrido las consecuencias del vertimiento masivo de toda clase de desechos de la industria química, manufactura de textil, papel, madera, siderúrgica, procesadora de alimentos, cervecera, de calzado, además de pesticidas y fertilizantes empleados en la industria agropecuaria de las principales ciudades veracruzanas como: Cd. Mendoza, Río Blanco, Nogales, Orizaba, Córdoba, Jalapa, Veracruz, Alvarado, entre otras. (Rosales *et al.*, 1986).

Uno de los principales agentes de contaminación de la zona costera son los denominados metales pesados cuya movilización por el hombre han superado los flujos naturales derivados de procesos geológicos, deducidos de las descargas fluviales (Mandelli, 1979). Diferentes tejidos de organismos marinos acumulan grandes cantidades de metales y no hay evidencia de que se movilicen, por lo que se considera que estos depósitos son parte de un sistema de bioacumulación (Cross, 1973; Paez, 1999). Aunque la toxicidad de los metales pesados depende en gran medida de la especie química bajo la que se encuentran, los efectos de los metales, en general, se relacionan con las perturbaciones de los sistemas enzimáticos ubicados en los compartimentos intracelulares (Mandelli, 1979; Paez, 1999). La estimación de las concentraciones naturales y de los aportes antropogénicos de los metales pe-

sados, permiten evaluar el nivel en que se encuentra afectada una zona. Para tal propósito, es indispensable analizar la columna de agua, los sedimentos y los organismos, especialmente aquellos de hábitos bentónicos y filtradores extensamente empleados como indicadores de contaminación (Páez *et al.*, 1986 y 1987; Villanueva *et al.*, 1988 y 1992).

Las algas pueden actuar como indicadores de la salud o determinar el grado de daño ecológico a su hábitat, ya que contienen trazas de todos los elementos presentes en su medio, y pueden usarse como indicadores de contaminación en las áreas costeras (Shubert, 1984; Salwa *et al.*, 1997; Buo-Olayan y Subrahmanyam, 1996; Aulio, 1983; Melhuus y Seip, 1978; Santelices, 1977). Las algas son componentes vitales del ecosistema arrecifal coralino, no solo proveen todo el material orgánico para los otros organismos arrecifales, también la actividad calcárea es esencial para la formación del arrecife (Borowitzka y Larkum, 1981). Las algas pueden ser las mejores trampas de nutrientes, liberandolos después a los otros organismos del arrecife por pastoreo o remineralización; actuando como captadores y recicladores (Zizumbo, 1995; Borowitzka y Larkum, 1991). Las algas macroscópicas que se encuentran en el ambiente marino pertenecen a las clorofitas, feofitas y rodofitas; Siendo las clorofitas las más abundantes en los trópicos (Santelices, 1977; Bold y Wyne, 1978; Dawes, 1986).

Algunos de los primeros estudios usando algas bentónicas como indicadores de contaminación son los de Melhuus y Seip (1978) y Wong *et al.* (1979) con algas clorofitas marinas quien obtuvo concentraciones de Fe, Mn, Pb y Zn en zonas contaminadas más altas que en sitios libres de contaminación. Además de estos estudios de metales pesados en algas, se encuentran entre los más importantes los de Bryan (1971), Fuge y James (1974),

Bohn (1979), Phillips (1979), Khummongkol *et al.* (1982), Dissanayake (1985), Austin *et al.* (1985), Burdin y Bird (1994), Karez *et al.* (1994), Karez y Pereira (1995), incluyéndose en los siguientes trabajos especies de algas clorofitas: Melhuus y Seip (1978), Shiber y Shatila (1979), Wong *et al.* (1979), Shiber (1980), Wilkinson *et al.* (1980), Foster (1982), Aulio (1983), Vimazal (1984), Simoes y Lopes (1989), Phillips (1991), Zolotukhina *et al.* (1992), Güven *et al.* (1992 y 1993), Buo-Olayan y Subrahmanyam (1996), Haritonidis y Malea (1999), Muse *et al.* (1999), Jordanova *et al.* (1999), Phaneuf *et al.* (1999). En todos los estudios anteriores los altos valores, en el caso de cada metal, indican un cierto grado de contaminación. Los trabajos en México, sobre metales pesados en algas son escasos entre ellos se encuentran los de La Lanza (1989) en Baja California Sur y González *et al.* (1994), en la laguna de Sontecomapan, Veracruz. En el Sistema Arrecifal Veracruzano existen los estudios de Tovar (2000), Noriega (2001) y Acosta (2002).

En este estudio se selecciono a las algas *Halimeda opuntia*, *Halimeda discoidea*, *Caulerpa racemosa*, *Caulerpa cupressoides* y *Caulerpa sertularioides*, para evaluar las condiciones del SAV, estos organismos son característicos de los ambientes bentónicos costeros y arrecifales del Golfo de México y de gran parte del Atlántico tropical, que cumplen con ciertas características consideradas para el análisis químico (Ravera y Riccardi, 1997). En cuanto a los metales analizados, el Zinc (Zn) y el Plomo (Pb) son de interés por ser mencionados como buenos indicadores de actividades antropogénicas, y el Fe y Mn como elementos móviles que indican generalmente patrones de eutroficación y forman precipitados con otros metales pesados (Aulio, 1983). Estos metales son utilizados en diversas industrias ubicadas dentro y en las cercanías de la ciudad y puerto de Veracruz (Villanueva y Botello, 1982).

ÁREA DE ESTUDIO

El Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV) (Fig. 1) está formado por un conjunto de 23 arrecifes costeros y de plataforma, ubicados en el estado de Veracruz, frente a las costas de los municipios de Veracruz, Boca del Río y Alvarado,

sección Antón Lizardo. Incluye 2 áreas geográficamente separadas, por la desembocadura del río Jamapa-Atoyac, divididos en dos grupos Norte y Sur. El Grupo Norte, que constituye el área de estudio, se localiza frente al Puerto de

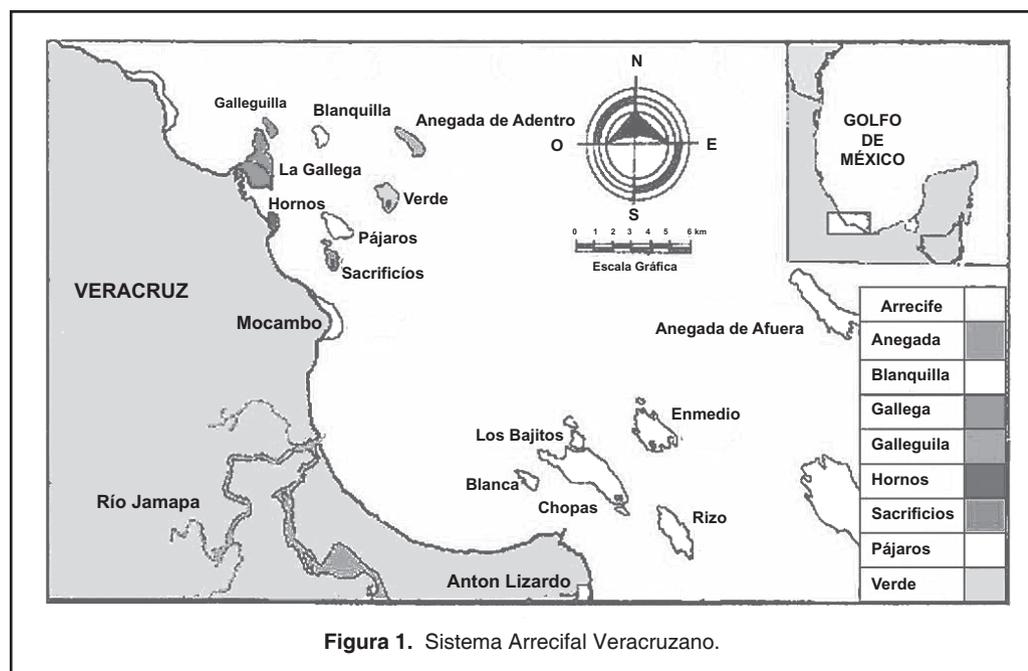


Figura 1. Sistema Arrecifal Veracruzano.

Veracruz y comprende los arrecifes de: “Blanquilla”, “Gallega”, “Galleguilla”, “Hornos”, “Pájaros”, “Anegada”, “Sacrificios” y “Verde”.

Los arrecifes están contruidos en un banco de restos bioclásticos calcáreos de materiales coralinos del Pleistoceno. La principal característica física de estos arrecifes es su alargamiento en sentido NW a SE, debido a la dirección del oleaje. La planicie arrecifal tiene un promedio de 1.10 m de profundidad. Según el Centro de Previsión del Golfo (CPG).

Veracruz, Veracruz, presenta un clima caliente-húmedo, con lluvias en verano, correspondiente a un clima A(W2”)(W)(i”). El esquema climático se sintetiza en 2 épocas de año; la época de nortes de septiembre a abril, con escasa precipitación, temperatura baja y frecuentes inversiones de masas de aire frío del Norte, que pueden ser según su fuerza desde vientos frescos hasta vientos huracanados de hasta 120 km/h (Emery, 1963). La precipitación promedio anual es de 1,676.6 mm (Nowlin 1971 y SECMAR 1974). Hay dos principales corrientes en la zona: la corriente principal, determinada por la dirección del viento, normalmente

tiene dirección NO con velocidad de 0.7 km, y cuando se presentan los vientos del norte su dirección cambia al SE. La otra corriente es la llamada corriente de la “Bocana del Puerto”, que no presenta una relación tan marcada con los vientos y varía en proporción a la influencia de éstos, presentando un comportamiento de “abanico”, es decir, en marzo el 63% de la corriente proveniente de la bocana se dirige al SE y S y el 37% tiene dirección N-NO; en agosto el 54% se dirige al N-NO y NE, el 26% al E y 18% al SO (Hernández 1982, Vázquez 1983).

El aporte de sedimentos proviene de materiales erosionados del continente transportado por el flujo de los ríos cercanos. El tipo de sedimentos de los arrecifes, que se encuentran frente al puerto, contienen mayor cantidad de materia orgánica y son más finos que los sedimentos de los arrecifes de la parte sur (Hernández y Tinoco, 1986). Existen muchos drenajes naturales que fluyen dentro del Golfo. Tres importantes ríos Antigua, Jamapa y Papaloapan fluyen en la vecindad del SAV. El agua de estos ríos tiene una alta carga de sedimentos, derivadas de tierras erosionadas de las cuencas adyacentes.

MATERIAL Y MÉTODOS

Para la realización del presente estudio, mediante un muestreo prospectivo, se consideró trabajar en los ocho arrecifes de plataforma del Grupo Norte del SAV: Hornos, Galleguilla, Gallega, Blanquilla, Anegada de adentro, Verde, Pájaros y Sacrificios. Con las especies de algas *Halimeda opuntia*, *Halimeda discoidea*, *Caulerpa racemosa*, *Caulerpa sertularioides* y *Caulerpa cupressoides*.

Trabajo de Campo

La colecta se realizó del 5 al 9 de septiembre del 2000, con un muestreo dirigido localizando las especies de algas. En cada uno de dichos arrecifes se llevó a cabo la colecta en forma manual, por medio de buceo libre en la zona de la planicie arrecifal, recolectando una cantidad de material suficiente de cada especie, para obtener por lo menos 5g en peso seco de cada una de las especies.

Trabajo de Laboratorio

En el laboratorio, la digestión de muestras para liberar los elementos metálicos, se realizó en un horno de microondas CEM. Las muestras de algas se digirieron basándose en las técnicas descritas en el manual para el horno de microondas CEM (1997) con algunas modificaciones para mejorar la calidad de la digestión de cada especie (Tabla 1). Realizándose la determinación de los metales Fe, Mn, Pb, y Zn de cada especie de alga por arrecife mediante espectrofotometría (de absorción atómica a la flama Varian SpectraAA 800) con lámparas de cátodo hueco, específicas para la determinación de cada metal. Las muestras se analizaron por triplicado y de cada una se realizaron 2 mediciones, las cuales se promediaron y los resultados de cada muestra se compararon entre

Tabla 1. Programa de digestión del horno de microondas utilizado para el presente estudio.

Paso	1	2	3
% poder *	90	90	90
PSI libras/cm ²	40	85	150
Rampas (minutos)	10:00	6:00	10:00
Tiempo (minutos)	3:00	3:00	5:00

*poder requerido para 12 vasos de digestión.
(Programa de digestión estandarizado después de varias pruebas tratando de obtener la mejor digestión posible).

si, para determinar la existencia de diferencias significativas entre los diferentes arrecifes.

Trabajo de Gabinete

Los resultados se calcularon en μg del metal por gramo de peso seco. Se obtuvieron las medias y las desviaciones estándar de cada metal en cada uno de los arrecifes para cada especie. No se consideró un promedio general para cada metal por arrecife, ya que no todas las especies estuvieron presentes en todos los arrecifes.

La comparación entre arrecifes se realizó por especie y para cada metal, mediante el estadístico no paramétrico de Kruskal-Wallis, dado que la mayoría de los datos no se comportaban de manera normal, comprobándose por medio de la prueba U- de Chapiro. En los datos en los que se encontraron diferencias significativas, se llevó a cabo un análisis de agrupamiento de distancias euclidianas, graficando y analizando los grupos formados. Las distancias en las graficas presentadas se ajustaron con la fórmula $(Dlinks/Dmax)^*100$.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Todas las concentraciones determinadas en este trabajo se enlistan en la (Tabla 2). Las concentraciones de metales en las algas varían en gran proporción de una especie a otra (Guven *et al.*, 1993), en este estudio después

de verificar que todas las especies son significativamente diferentes entre si en cuanto a concentraciones se refiere, se decidió comparar las concentraciones de metales solo entre las mismas especies algales.

Tabla 2. Concentración de metales pesados en algas de la planicie arrecifal de ocho arrecifes del SAV.

Algas	Metal	Arrecifes							
	µg/g	Sacrificios	Isla Verde	Pájaros	Anegada	Galleguilla	Hornos	Blanquilla	Gallega
<i>Halimeda opuntia</i>									
*	Fe Dest. Est. ±	218.32 3.94	160.71 8.76	242.79 12.13	163.31 19.36	275.19 34.35	342.12 20.59	151.91 18.30	401.21 12.89
*	Zn Dest. Est. ±	42.12 1.19	42.15 1.36	32.55 9.26	18.19 8.14	7.94 0.25	9.21 0.25	5.64 1.22	10.94 2.32
*	Mn Dest. Est. ±	30.11 5.54	16.90 2.62	35.56 2.26	26.01 1.72	23.54 1.23	37.70 7.79	31.23 0.60	42.30 2.04
	Pb Dest. Est. ±	57.95 10.39	55.71 1.94	52.27 5.34	58.41 10.10	58.08 3.04	68.02 2.51	55.40 5.93	61.05 2.53
<i>Caulerpa cupressoides</i>									
*	Fe Dest. Est. ±	1236.14 254.98	520.00 47.91	620.68 35.23	X	X	X	X	863.46 149.72
-	Zn Dest. Est. ±	9.45 0.44	6.22 0.38	8.12 0.90	X	X	X	X	14.96 1.83
-	Mn Dest. Est. ±	32.37 2.76	88.20 8.47	71.07 1.33	X	X	X	X	89.55 6.44
<i>Caulerpa sertularioides</i>									
*	Fe Dest. Est. ±	834.59 78.64	899.57 233.66	738.92 43.43	X	1364.13 150.84	X	X	1191.903 358.54
*	Zn Dest. Est. ±	8.84 0.49	12.15 2.72	8.72 1.24	X	13.85 0.54	X	X	14.72 4.34
*	Mn Dest. Est. ±	62.81 8.84	59.27 10.90	52.87 1.90	X	70.31 5.66	X	X	80.77 22.72
<i>Halimeda discoidea</i>									
*	Fe Dest. Est. ±	X	400.98 30.15	389.01 12.51	329.10 7.77	X	X	438.83 29.99	X
	Zn Dest. Est. ±	X	8.10 0.85	9.79 0.68	8.91 1.01	X	X	9.13 0.35	X
*	Mn Dest. Est. ±	X	24.24 0.85	37.34 3.56	38.58 1.57	X	X	40.39 2.86	X
*	Pb Dest. Est. ±	X	65.24 3.43	76.20 1.88	72.95 2.08	X	X	77.51 3.40	X
<i>Caulerpa racemosa</i>									
*	Fe Dest. Est. ±	X	1232.37 164.23	X	708.04 59.03	1393.62 282.12	X	598.09 79.34	X
	Zn Dest. Est. ±	X	10.76 1.42	X	12.23 2.19	13.66 2.21	X	9.10 0.39	X
*	Mn Dest. Est. ±	X	58.08 6.93	X	58.56 10.90	89.60 20.35	X	82.00 9.85	X
X= especie no presente en el arrecife; *=grupos en los que existen diferencias significativas.									

Todas las concentraciones de Fe, Mn y Zn encontradas en el presente estudio en *C. racemosa*, y *sertularioides* (Figs. 2 y 3) fueron mayores que las obtenidas por estas especies en estudios anteriores (Tabla 3); también son más elevadas a las de zonas no contaminadas en Yucatán (Robledo y Freile, 1997) y Brasil (Davée *et al.* 1982) y similares o mayores a las

de áreas con tránsito naval y perturbaciones en Venezuela (Xiomara *et al.* 1990) y la India (Agadi *et al.*, 1978 y Sivalingam, 1978).

En *C. sertularioides* no se encontraron diferencias entre los sitios de muestreo y las concentraciones de metales. Aulio (1983) menciona que al no observarse en las concentraciones

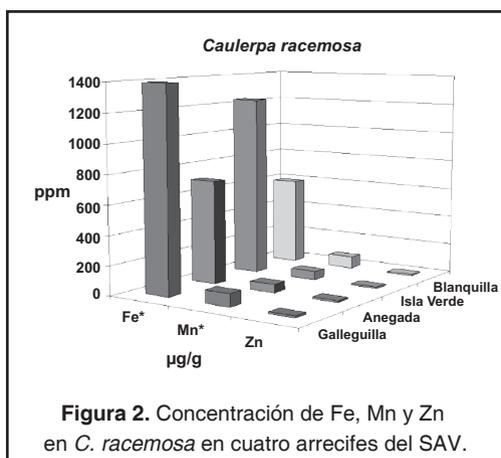


Figura 2. Concentración de Fe, Mn y Zn en *C. racemosa* en cuatro arrecifes del SAV.

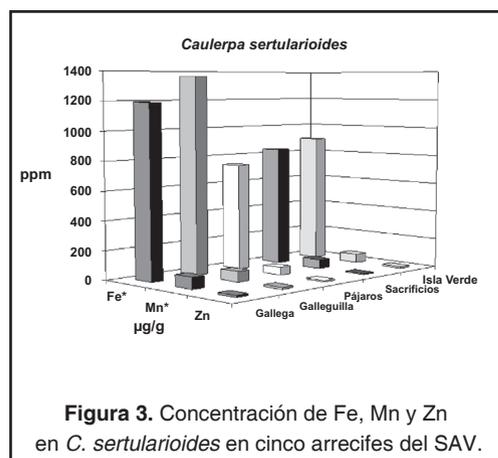


Figura 3. Concentración de Fe, Mn y Zn en *C. sertularioides* en cinco arrecifes del SAV.

Tabla 3. Estudios realizados con <i>C. racemosa</i> y <i>C. sertularioides</i> .						
Especie	Fe	Zn	Mn	Pb	Sitio	Referencias
<i>C. racemosa</i>	598.1-1393.6	9.1-13.7	58.1-89.6		Veracruz	Este estudio.
	404.94	2.96		30.65	No contaminadas en Yucatán	Robledo y Freile, 1997.
	80.3-446.42	84.32-146.29	15.93-97.97		Venezuela [] bajas áreas sin perturbación [] altas áreas con tránsito naval	Xiomara <i>et al.</i> , 1990.
		3.1		<0.67	Gran Barrera, Australia	Denton y Burdon-Jones, 1986.
		21.3±7.2	50.12±12.7	21.9	Área no contaminada en Bahía de Ribera, Brasil	Davée <i>et al.</i> , 1982.
		9			Atolón Suvorov, S.O. Pacífico	Khristoforova y Bogdanova, 1980 (cit. Denton y Burdon-Jones, 1986).
		16.8-18.5		0.6-0.7	Aguas de Townsville, Australia	Burdon-Jones y Klumpp, 1979. (cit. Denton y Burdon-Jones, 1986).
		73		41.1	Penang, Malasia	Sivaligam, 1978.
<i>C. sertularioides</i>	738.9-1364.1	8.7-14.7	52.9-80.8		Veracruz	Este estudio.
	594.05-1146	82.82-258.81	3.86-39.81		Venezuela [] bajas áreas sin perturbación [] altas áreas con tránsito naval	Xiomara <i>et al.</i> , 1990.
			3.86-39.81		Venezuela	Gambia, 1979 (cit. Xiomara <i>et al.</i> , 1990).
		11.1	74.58	14.9	Goa, India	Agadi <i>et al.</i> , 1978.
	5106.23	71.97	137.08		Malasia	Sivaligam, 1978.
		6.4-18.5			Gia, India	Zingde <i>et al.</i> , 1979 (cit. Denton y Burdon-Jones, 1986).

de metales del alga una relación con su hábitat, supone que el organismo es capaz de regular la acumulación de metales, lo cual podría estar ocurriendo para esta especie en el SAV.

Las concentraciones reportadas para *H. tuna* en una zona contaminada de Beirut (Fe: 215.6-8878.1, Pb: 38.9-90.8) (Shiber y Shatila, 1979) son el único parámetro de comparación de la concentración de Pb para las especies *H. opuntia* y *discoidea* de nuestro estudio, y similares en cuanto a concentración se refiere.

Limites Máximos Permisibles

La Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) establece los límites máximos permisibles de metales pesados para aguas costeras de 10.0 µg/l de Zn y de 6.0 µg/l de Pb. Las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que establecen las especificaciones sanitarias para productos de pesca contemplan en la sección contaminación por metales pesados un límite máximo permisible de 1 mg/kg de peso seco para Pb. Tal vez estos parámetros no son comparables con las concentraciones en las macroalgas aquí estudiadas, ya que no son de consumo humano, sin embargo se ha supuesto una bioacumulación del metal relacionada con el aumento de niveles en la cadena trófica (Acosta, 2002; Tovar, 2000). En cuanto a la toxicidad del Fe para el hombre se han reportado incidentes de envenenamiento por Fe en África, con un consumo estimado de 100 mg/día por un periodo de muchos años. En este estudio el interés particular, en este metal, radica principalmente en el hecho de su aporte terrígeno y como indicadores de contaminación. Las concentraciones encontradas en el SAV de este metal son mayores a las reportadas anteriormente para zonas contaminadas.

Diferencias entre los Arrecifes

Se analizan los agrupamientos entre arrecifes con respecto a cada metal por separado, aunque de manera general tienen un patrón semejante, existen algunas discrepancias que se enlistan a continuación.

Hierro (Fe)

Se observó un gradiente de concentración del Fe en la especie *Halimeda opuntia*, que va en aumento conforme se acerca a la costa (Fig. 4), dividiendo a los arrecifes en tres grupos: el primero, conformado por los arrecifes “Gallega” y “Hornos” (Fig. 5), con las concentraciones más altas. Debido probablemente a que dichos arrecifes reciben las descargas directamente de los drenajes de la ciudad, los de playa norte en “Gallega” y los de playa Mocambo en “Hornos” (Rosas *et al.*, 1983, Hernández y Tinoco 1986, Rosales *et al.*, 1986, Vargas-Hernández *et al.*, 1993, Horta-Puga y Ramírez-Palacios, 1996). El segundo grupo está formado por los arrecifes “Galleguilla”, “Pájaros” y “Sacrificios”. “Galleguilla” al igual que “Gallega” también recibe las descargas de playa norte, aunque se encuentra un poco más alejada de la costa. “Sacrificios” y “Pájaros” se encuentran frente a los desagües de playa Mocambo, ambos arrecifes se encuentran cercanos al canal de entrada de los barcos al puerto, donde se realizan actividades de dragado, y las descargas del río Jamapa acarream consigo gran cantidad de desechos desde la región central del estado de Veracruz (Rosas, *et al.*, 1983; Hernández y Tinoco, 1986; Horta-Puga y Ramírez-Palacios, 1996). El tercer grupo lo forman los arrecifes “El Verde”, “Anegada” y “Blanquilla”; en ellos se presentan concentraciones bajas del metal, comparado con los demás arrecifes. En el arrecife “la Blanquilla”, se presentan los valores más bajos de Fe, debido quizá a su lejanía con la costa y al mayor influjo de agua oceánica,

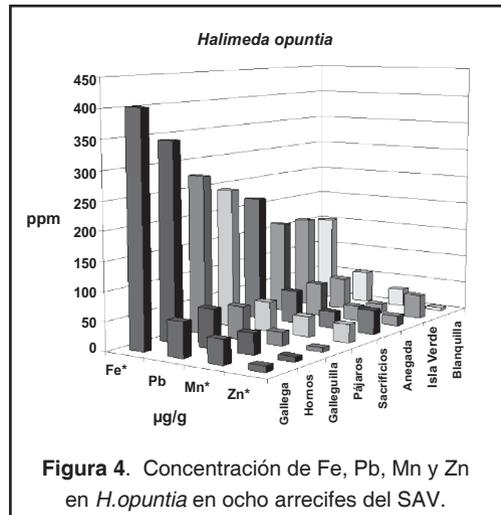
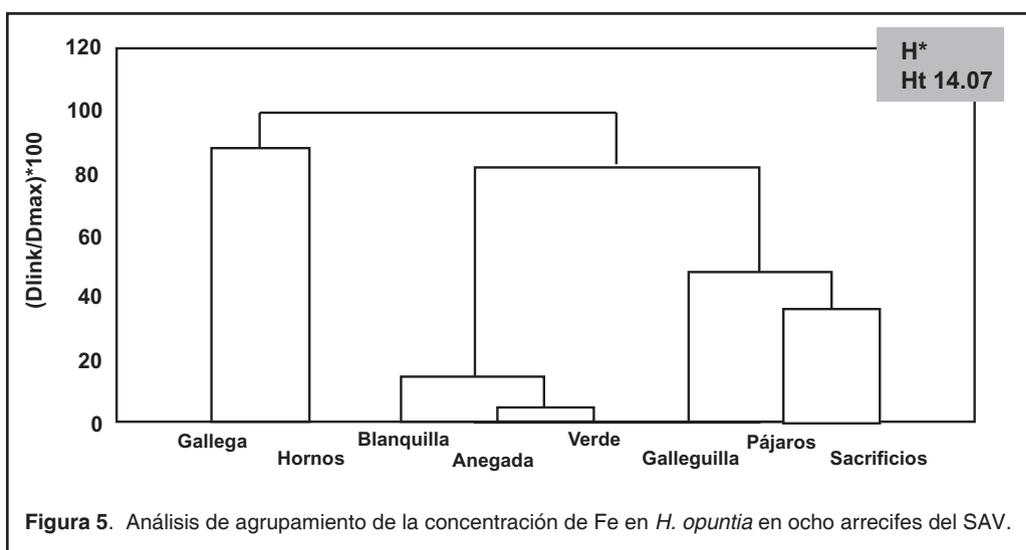


Figura 4. Concentración de Fe, Pb, Mn y Zn en *H. opuntia* en ocho arrecifes del SAV.



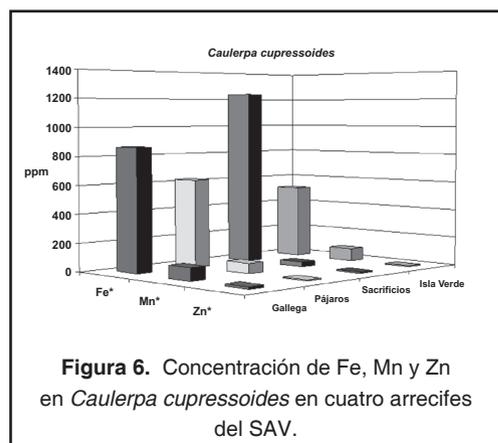
en comparación con el influjo de agua costera (Sanchez y Hernandez, 1992. En las demás especies se observa, por lo general el mismo patrón de concentraciones del metal que en *H. opuntia*, aunque no es clara la formación de los grupos, ya que no se cuenta con datos para todos los arrecifes, a pesar de ello se sigue conservando un gradiente respecto a la costa.

Zinc (Zn)

Para este metal sólo se encontraron diferencias significativas entre los arrecifes para las especies de algas *H. opuntia* y *C. cupressoides* (Figs. 4 y 6).

En ambas especies se encuentran dos grupos diferenciados, el primero formado por "Gallega", "Galleguilla" y "Hornos", y el segundo por "Sacrificios", "Verde" y "Pájaros". Para el Fe, "la Blanquilla" es el arrecife que presenta los valores más bajos (Fig. 7).

Las descargas provenientes del río Jamapa son un vehículo importante de aporte de metales al SAV (Rosas *et al.*,1983; Hernández y Tinoco 1986; Rosales *et al.*, 1986; Vargas-Hernández *et al.*, 1993; Horta-Puga y Ramírez-Palacios 1996). Con los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pensaría que el afluente del Jamapa es el principal aporte de este metal al medio, por las concentraciones mayores de Zn en los arrecifes cercanos a sus descargas, sin descartar los desagües



de la ciudad que se encuentran más cercanos que el influjo del propio río y otros factores como la resuspensión de sedimentos (Rosas *et al.*,1983; Hernández y Tinoco, 1986; Rosales *et al.*, 1986; Vargas-Hernández *et al.*, 1993; Horta-Puga y Ramírez-Palacios, 1996).

Manganeso (Mn)

En el arrecife "Gallega" se presentaron las más altas concentraciones de Mn, atribuibles posiblemente a los desagües de la ciudad. En "Verde" y "Anegada" se presentan las concentraciones más bajas (Figs. 2, 3, 4, 6, 8 y 9), relacionadas con la mayor distancia a la costa.

Los arrecifes "Hornos", "Pájaros", "Sacrificios" y "Blanquilla" presentaron también altas concentraciones, aunque menores que "Gallega".

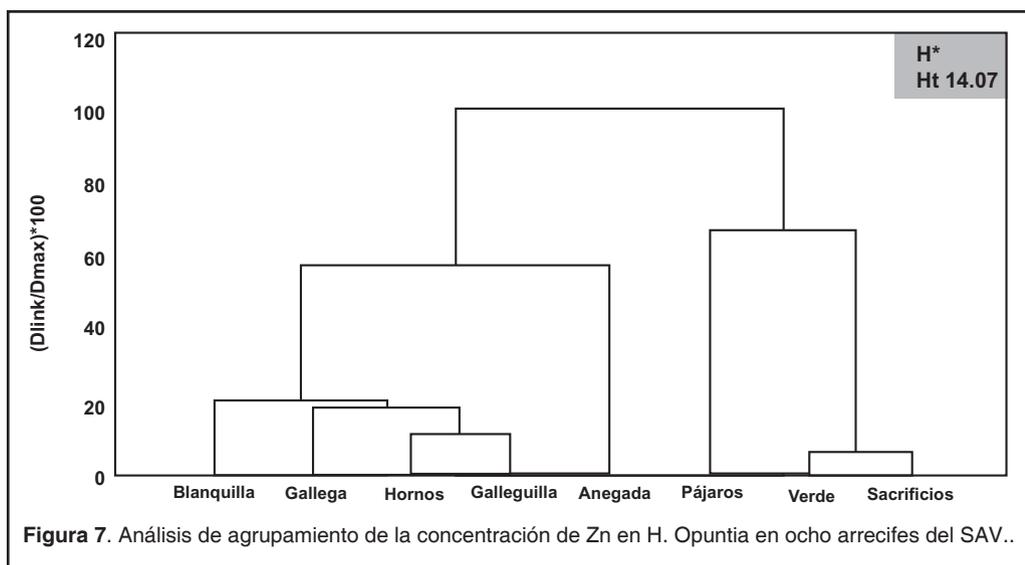


Figura 7. Análisis de agrupamiento de la concentración de Zn en *H. Opuntia* en ocho arrecifes del SAV..

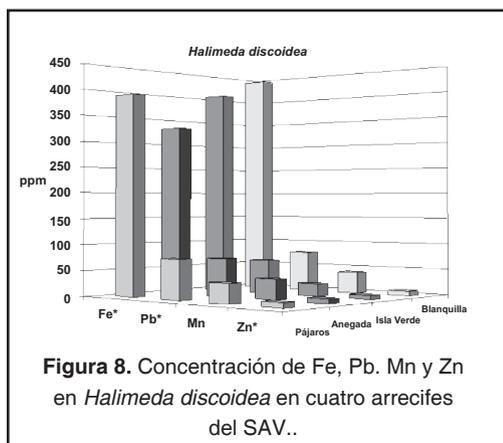


Figura 8. Concentración de Fe, Pb, Mn y Zn en *Halimeda discoidea* en cuatro arrecifes del SAV..

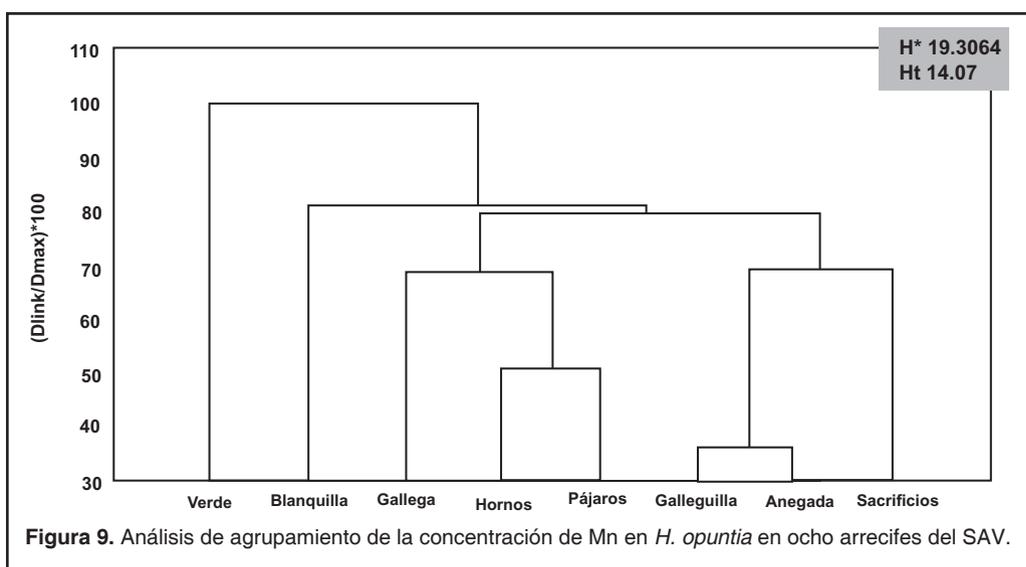
Además de considerar la cercanía con la costa como el principal factor de aumento de la concentración del metal en “Pájaros” y “Blanquilla”, se tienen que tomar en cuenta otros factores como la resuspensión de sedimentos que se favorecería por las zonas de mezcla entre las corrientes oceánica y costera presentes. En los arrecifes “Pájaros” y “Sacrificios”, la influencia del desagüe de la ciudad en playa Mocambo y las descargas del río Jamapa podrían considerarse aportes importantes.

Plomo (Pb)

Al no encontrarse diferencias significativas en las especies *H. opuntia* y *H. discoidea*, (Figs. 4 y 8) para todos los arrecifes, suponemos que la distribución de dicho metal se presentó de manera homogénea en el área, dada la

circulación de las principales corrientes de la zona, debido a que el patrón de dispersión que pueden tener los metales en el medio acuático depende primordialmente de las corrientes locales (Mandelli, 1979). O tal vez, las algas de este género, de alguna manera pueden regular la concentración del metal (Aulio *et al.*, 1983). Las algas con fuerte impregnación de CaCO_3 aumentan su superficie de adsorción por lo tanto presentan mayor concentración de metales (Davée *et al.*, 1982), este es el caso de las algas del género *Halimeda*, lo cual tal vez nos permitió detectar el metal en dichas especies con la técnica utilizada. En estudios anteriores en el SAV con macroalgas, al igual que en nuestro estudio las concentraciones de Pb no presentaron diferencias significativas entre arrecifes (Acosta, 2002; Tovar, 2000).

Podría considerarse otro origen del metal, como los influjos atmosféricos originado por las industrias locales, se ha encontrado al Pb fuertemente unido a los sedimentos o materiales particulados lo que limita su biodisponibilidad. (Karez *et al.*, 1994). Baez *et al.* (1980) y Albert y Badillo (1991), han encontrado niveles de hasta $179.7 \mu\text{g/l}$ de Pb en agua de lluvia en el puerto de Veracruz, un nivel alto, solo por debajo de los que se presentan en la ciudad de México por lo cual se considera al agua de lluvia un vehículo muy importante de transporte de metales al medio arrecifal (Luna-Bauza, 1993). Dicha precipitación no solo acarrea consigo al plomo sino todos los residuos producto del lavado de la ciudad y del campo el cual



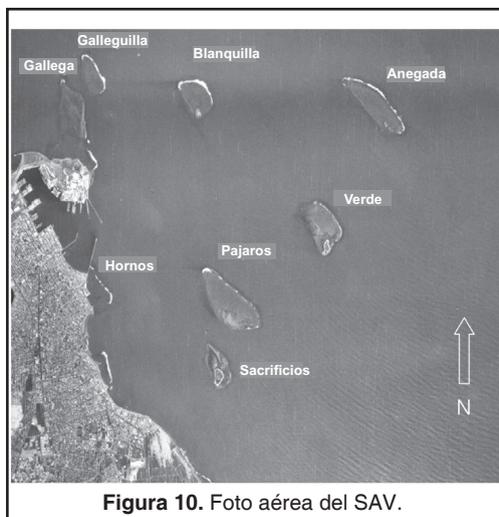
aporta una gran concentración de Fe, Zn y Mn producto de los fertilizantes, plaguicidas y desechos domésticos.

Resumiendo lo anterior, se observa un gradiente de concentración de los metales analizados como sigue:

Gallega, Hornos > Galleguilla, Sacrificios, Pájaros > Blanquilla, Anegada, Verde.

Factor Distancia Hacia la Costa

En estudios anteriores en el SAV, los arrecifes “Gallega” y “Hornos” han sido considerados al igual que en el presente estudio, los que presentaron las concentraciones mas altas de



metales en la zona y coinciden con la menor concentración de metales en el arrecife “Verde” (Tovar, 2000; Noriega, 2001 y Acosta, 2002). Se ha mencionado que los metales pueden ser introducidos al medio marino por medio de las corrientes propias de la bocana del puerto (Hernández, 1982) y dispersados a los arrecifes ubicados frente a este, afectando de cierta manera más al arrecife “la Gallega”, ya que se transporta una masa de agua considerable al norte a través de la corriente principal (Vazquez, 1983).

Sobre “Gallega” se descargan las aguas de la planta de tratamiento en playa norte, que al igual que las otras 57 plantas de tratamiento de aguas municipales y residuales que operan en el estado de Veracruz, solo tratan el 20% de la capacidad total instalada, y solo el 8% de las aguas tratadas cumplen con las Condiciones Particulares de Descarga (CPD) el resto, es vertido tal cual al drenaje (Lombardo, 2003), en el caso particular del puerto de Veracruz va a dar directamente al mar sobre los arrecifes (Horta-Puga y Ramírez-Palacios 1996; González-Fierro *et al.*, 1994; Vargas-Hernández *et al.*, 1993; Hernández y Tinoco, 1986, Rosales *et al.*, 1986; Rosas *et al.*, 1983).

Cerca de los arrecifes Gallega y Hornos se han registrado los porcentajes mas bajos de oxígeno, con un porcentaje de saturación de 87% y 99% respectivamente, por la gran cantidad de materia orgánica procedente de la planta de tratamiento (Sánchez y Hernández,

1992), lo que aumentaría la disponibilidad de los metales para los organismos, dada la facilidad de los metales de formar complejos con la materia orgánica y fijarse en el tejido (González-Fierro *et al.*, 1994), en lo cual la acción bacteriana tienen un importante papel en la movilización de metales tóxicos en el medio acuático.

La relación entre descargas de desechos domésticos y descargas residuales con las altas concentraciones de metales, entre ellos Fe, Zn, Pb y Mn ha sido reportada anteriormente en diversas partes del mundo por Buo-Olayan y Subrahmanyam (1996), Haritonidis y Malea (1979) y, Shiber y Shatila (1979).

El arrecife la Blanquilla se caracteriza por presentar masas de agua de origen oceánico y costero produciendo dos zonas de mezcla. En el arrecife "Verde", las masas de agua en la primera mitad del año son oceánicas de suroeste a noreste, de junio a septiembre aguas costeras y a fin de año aguas oceánicas. La mayor influencia de agua oceánica puede favorecer la dilución de las aguas provenientes de la ciudad presentándose concentraciones de metales menores en comparación con los demás; sin embargo, para el Zn se presentan las más altas concentraciones en el arrecife "Verde" junto con Sacrificios, debido tal vez a su cercanía con el río Jamapa y al desague en playa Mocambo.

Factor Río Jamapa

El régimen de corrientes imperantes en el Golfo de México pueden acarrear diversos contaminantes al SAV provenientes de regiones tan alejadas como el Banco de Campeche. Los efluentes cercanos (Antigua, Jamapa y Papaloapan), traen consigo desechos industriales y agropecuarios de la región central del estado de Veracruz (en la región golfo centro, el uso agrícola representa el 46%, uso urbano 16%, uso industrial 37% y otros usos el 1% (INEGI, 2003) arrastrando grandes cantidades de sedimento y posiblemente de metales que son transportados por las corrientes hacia los arrecifes. Los residuos del campo (fertilizantes y plaguicidas) y el empleo de detergentes aportan gran cantidad de Fe, Mn y Zn al medio (Botello *et al.*, 1996).

Entre las industrias que vierten sus desechos a las costas veracruzanas y en las cuales se incluyen los metales analizados en este estudio destacan: productos alimenticios, ingenios azucareros, bebidas, tabaco, textiles, prendas de vestir e industria del cuero, maderera, papelería, imprentas, sustancias químicas, productos derivados del petróleo y del carbón, hule y plástico, productos minerales no metálicos, metálicas básicas, productos metálicos, maquinaria y equipo (Botello *et al.*, 1996, Horta-Puga y Ramírez-Palacios, 1996; González-Fierro *et al.*, 1994; Vargas-Hernández *et al.*, 1993; Hernández y Tinoco, 1986, Rosales *et al.*, 1986; Rosas *et al.*, 1983), por lo que se podrían relacionar con las altas concentraciones de ciertos metales en las algas analizadas.

Estudios anteriores en regiones del mundo con similares actividades industriales, agropecuarias y pesqueras, han obtenido altas concentraciones de los metales analizados en el presente estudio (Haritonidis y Malea, 1999; Phillips, 1991; Shiber y Shatila, 1978).

En la temporada en la que se realizó la colecta, el sistema estaba afectado ampliamente por las aguas de los ríos con fuerte influencia de agua dulce de los ríos Jamapa y la Antigua (Sánchez y Hernández, 1992). Tal vez debido a ello las altas concentraciones de Zn en los arrecifes Pájaros, Sacrificios y el Verde cercanos a las descargas del Jamapa. Se considera dicho afluente como un factor importante, mas no el principal, dado la distancia con las plataformas arrecifales no podemos descartar las aguas de los drenajes de la ciudad que por las corrientes imperantes en el área se dispersan por todo el sistema (Vázquez, 1983; Hernández, 1982).

Factor Resuspensión

El cambio de dirección NO-SE de la corriente principal, los "nortes" y las actividades de dragado del canal de entrada del puerto resuspenden importantes cantidades de dichos sedimentos, removiendo metales, haciéndolos disponibles para la biota. Se han atribuido altas concentraciones de metales en algas, particularmente de Zn en zonas donde se realiza dragado (Bohn, 1979), actividad importante en la zona portuaria de Veracruz.

Se podrían separar entonces tres grupos de arrecifes considerando no tanto la concentración de metales, como la influencia de las descargas de aguas que reciben. El grupo de los arrecifes cercanos a la costa; Gallega y Hornos, el grupo de los arrecifes que reciben directamente las descargas del río Jamapa:

Sacrificios y Pájaros y otro grupo cuya influencia es mayormente marina Galleguilla, Blanquilla, Anegada y El Verde lo que diluye las altas concentraciones que podrían provenir de las descargas de los ríos, de la ciudad o de la resuspensión de sedimentos.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de metales, en las especies colectadas en el Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV), son por lo general igual o mayores a las concentraciones en especies reportadas para áreas contaminadas, aunque cada metal tiene un intervalo de concentración diferente dependiendo de la especie algal, los altos niveles encontrados revelan la alta biodisponibilidad de metales en el medio.

En las algas del arrecife la "Gallega" se presentan las concentraciones más altas de Hierro y Manganeseo. El arrecife "Verde", seguido por "Blanquilla", es donde se presentan las concentraciones menores.

"Sacrificios", "Pájaros" y "Verde" son los arrecifes que presentan las más altas concentraciones

de Zn. El aporte de este metal podría atribuirse principalmente al influjo de los ríos.

Dado que el Zn, Mn y Fe pueden ser atribuidos principalmente a influjos domésticos, industriales y aportes terrígenos, podríamos suponer que las actividades de la ciudad son las que principalmente afectan a los arrecifes del SAV.

Las concentraciones de metales en algas reportadas en este trabajo pueden servir como base a futuras investigaciones sobre estas especies y del Sistema Arrecifal Veracruzano (SAV).

AGRADECIMIENTOS

Nuestro más sincero agradecimiento al M en C. Guillermo Horta Puga por la orientación y apoyo brindados para la realización de este estudio

y a la UBIPRO (Unidad de Biotecnología y Prototipos) de la FES-Iztacala, UNAM por las facilidades otorgadas

LITERATURA CITADA

Acosta, G. G., 2002. Metales pesados en un sistema bentónico de dos arrecifes de coral de Veracruz, Ver. Tesis de licenciatura en Biología. FES-Iztacala. UNAM. 56 p.

Agadi, V. V., N. B. Bhosle, y A. Untawale, 1978. Metal concentration in some seaweeds of Goa (India). *Bot. Mar.*, 21: 327-330.

Albert, L., y F. Badillo, 1991. Environmental lead in México. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 117: 1-48.

Aulio, K., 1983. Heavy metals in the green algae *Cladophora glomerata* as related to shore types in the archipelago Sea, SW Finland. *Marine Pollution Bull.*, 14 (9):347-348.

Austin, A., J. Deniseger, y M. Clark, 1985. Lake algal populations and physico-chemical changes after 14 years input of metallic mining wastes. *Water Research.*, 19 (3).

Baez, A., F. Gonzales Solorio y R. Belmont, 1980. Determinación de plomo, cadmio y cromo en la precipitación pluvial de algunos lugares de la Republica Mexicana. TIT, Medio Ambiente.

Bhon, A., 1979. Trace metals in fucoid algae and Purple Sea Urchins near a high Arctic lead/Zinc ore deposit. *Marine Pollution Bull.*, 10:325-327.

- Bold, H. C., y M. J. Wynne, 1978.** Introduction to the Algae. Ed. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, Nueva Jersey. 706 p.
- Borowitzka, M.A., y W. D. Larkum, 1981.** Reef algae. *Endeavour*, 5 (3) 99-106.
- Botello, A.V., G. Rojas, J. Benitez, y D. Zárate. 1996.** Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. México, EPOMEX Serie Científica 5. 666 p.
- Bryan, G. W., 1971.** The effects of heavy metals on marine y estuarine organisms. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B.*, 177: 389.
- Buo-Olayan, A. H., y M.N. Subrahmanyam, 1996.** Heavy metals in marine algae of the Kuwait Coast. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 57:816-823.
- Burdin, K. S., y K. T. Bird, 1994.** Heavy metal acumulation by carreegeenan and agar producing algae. *Botánica Marina*, 37:467-470.
- CEM, 1997.** Microwave Digestion Applications Manual. CEM. Corporation.
- Cross, F. A., 1973.** Relation between total body weight and concentrations of manganese, iron, copper, zinc and mercury in with muscle of blue fish and a bathyl demersal fish *Antinora rostrata*, *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 30: 1287.
- Davée, G. J., L. Drude, y T. V. Laneuville, 1982.** Concentracao de metais pesados em algas bentonicas de Baía da Ribeira, Angra Dos Reis, com sugestao de espécies moitoras. *Rev. Brasil. Biol.*, 42(3):553-557.
- Dawes, C. J., 1986.** Botánica Marina. Ed. Limusa. México. 673 p.
- Denton, G.R.W., y C. Burdon-James, 1986.** Trace metals in algae from the Great Barrier Reef. *Marine Pollution Bulletin*, 17(3): 98-107
- Diario Oficial de la Federación, 1993.** Norma Oficial Mexicana-027-SSA1-1993. Productos de la Pesca. Pescados frescos, refrigerados y congelados. Especificación Sanitaria. Secretaria del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca. México.
- Diario Oficial de la Federación, 1997.** Secretaria del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca. Ley que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales. (6-I-97).
- Dissanayake, C. B., 1985.** Metals in algal mats a geochemical study from Sri Lanka. *Chemical Geology*, 47: 303-320.
- Emery, K. O., 1963.** Arrecifes coralinos en Veracruz, México. *Geofísica Internacional*, 3(1): 11-17.
- Foster, L. P., 1982.** Species associaations and metal content of algae from rivers polluted by heavy metals. *Freshwater Biology*, 12, 17-39.
- Fuge, R., y K. H. James, 1974.** Trace metal concentrations in Fucus from the Bristol Channel. *Mar. Pollut. Bull.*, 5(1): 9-12.
- González-Fierro, A., A. V. Botello, S. Villanueva-Fragoso, y G. Ponce-Vélez, 1994.** Presencia de metales en sedimentos recientes y organismos de la laguna de Sontecomapan, Ver. Mex. *Hidrobiología*, 4(1-2):35-43.
- Goreau, T. F., y T. J. Goreau, 1979.** Corales y arrecifes coralinos. *Investigación y Ciencia*, 37:48-60.
- Güven, K. C., N. Saygi, y B. Öztürk, 1993.** Survey of metal contents of Bosphorus algae, *Zostera marina* and sediments. *Botánica Marina*, 36: 175-178.
- Güven, K.C., Topocuoğlu, S., Kut, D., Esen, N. Eren-türk, N., Saygri, N., Cevher, y E. Güvener, 1992.** Metal uptake by Black Sea algae. *Botánica Marina*, 35: 337-340.
- Haritonidis, S., y P. Malea, 1999.** Bioaccumulation of metals by green alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece. *Enviromental Pollution*, 104:365-372.
- Hernandez y Tinoco, 1986.** Sedimentos del Sistema Arrecifal Veracruzano. SecMar.
- Hernández, R., 1982.** Algunos resultados del estudio de corrientes en la bocana del puerto de Veracruz, Ver. Dirección General de Oceanografía. SecMar. México
- Horta-Puga, G., G. Barba, y M. Tello, 1997.** The Veracruz Reef System in the Gulf of México: An Enviromental Review. Simposio Ecosistemas Acuáticos de México. Cd. México 21 p.
- Horta-Puga, G., y R. Ramírez-Palacios, 1996.** Muestras de Plomo en esqueleto de coral arrecifal *Montastrea annularis*. In: Botello, A., J.L. Rojas, J. Benitez, D. y Zárate (Eds.) Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. México, EPOMEX Serie Científica 5. 666 p.
- Johannes, R. E., 1972.** Coral Reefs and Pollution. Marine Pollution and Sea Life. Fishing News Books. London. 364-375.
- Jordán, D., 1988.** Los corales. *Naturaleza*, 5/78 (69) octubre.

- Jordanova, A., A. Strezov, M. Ayranov, N. Petkov, y T. Stoliova, 1999.** Heavy metals assessment in algae, sediments and water from the Bulgarian coast. *Water, Science and technology*, 39 (8): 207-212.
- Karez, C., V. F. Magalhaes, W. C. Pfeiffer, 1994.** Trace metal accumulation by algae in sepetiba bay, Brazil. *Environmental Pollution*, 83:351-356.
- Karez, C.S., y R. C. Pereira, 1995.** Metal contents in Polyphenolic fractions extracted from the brown algae *Padina gymnospora*. *Botánica Marina*, 38: 151-155.
- Khristorova, N. y N. Bogdanova, 1980.** Mineral composition of seaweeds from coral islands of the Pacific Ocean as a function of environmental conditions. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 3: 25-29.
- Khummongkol, D., G.S. Canterford, y C. Fryer, 1982.** Accumulation of heavy metals in unicellular algae. *Biotechnology and Bioengineering*, XXIV: 2643-2660.
- Lanza, G., M. Ortega, J. Laparra, M. Carrillo, y J. Godinez, 1989.** Análisis químico de metales pesados (Hg, Pb, Cd, As, Cr y Sr) en algas marinas de Baja California. *Anales Inst. Biol. UNAM, Ser. Bot.*, 59 (1):89-102.
- Lombardo P. S., 2003.** Panorama Hidráulico de México. Colegio de Veracruz. Xalapa, Ver. 32 p.
- Loya, Y., 1972.** Community Structure and species diversity of hermatypic corals at Eilat, Red Sea. *Marine Biology*. 13: 100-123.
- Luna-Bauza, C., 1993.** 70 años de datos climáticos en Veracruz, Ver. México: 1917-1986. Centro de Previsiones del Golfo, Veracruz, México. 41 p.
- Mandelli, E. F. 1979.** Contaminación por metales pesados. *Rev Com Perm Pacífico Sur*, 10: 209-228.
- Melhuus, A., y K. L. Seip, 1978.** A preliminary study of the use of benthic algae as biological indicators of heavy metal pollution in Sorfjorden, Norway. *Environmental Pollution* (15).
- Muse, J. O., J. D. Stripeikis, F. M. Fernandez, L. D. Huicque, M. B. Tudino, C. N. Carducci, y O. E. Troccoli, 1999.** Seaweeds in the assessment of heavy metal pollution in the Gulf San Jorge, Argentina. *Environmental Pollution*, 104:315-322.
- Noriega, E. E., 2001.** Metales pesados en *Thalassia testudinum* (pasto marino), en el Sistema Arrecifal Veracruzano. Tesis de licenciatura en Biología. ENEP-Iztacala. UNAM. 48 p.
- Nowlin, W. D. Jr., 1971.** Water masses and general circulation of the Gulf of Mexico. *Oceanology*, 6:28-33.
- Páez-Osuna F., A. V. Botello, y S. F. Villanueva, 1986.** Heavy metals in Coatzacoalcos estuary and Ostion lagoon, México. *Mar. Pollut. Bull.*, 11:516-519.
- Páez-Osuna F., L. D. Valdez, H. M. Alexander, y P. H. Fernández, 1987.** Trace metals in the fluvial system of Terminos lagoon, México. *Mar. Pollut. Bull.*, 18: 294-297.
- Paez, O. F., 1999.** Contaminación por metales en las costas de México. *Ciencia y Desarrollo*, XXV (149).
- PEMEX, 1987.** Evaluación de los corales escleractinios del Sistema Arrecifal del Puerto de Veracruz. PEMEX y SECIMAR. México. GPTA-E-01/87.116 p.
- Phaneuf, D., J. Cote, P. Dumas, L. A. Ferron, y A. Leblanc, 1999.** Evaluation of the contamination of marine algae (Seaweed) from the St. Lawrence River and likely to be consumed by humans. *Environmental Research. Section A.*, 80:175-182.
- Phillips, D. J., 1979.** Trace metals in the common mussel, *Mytilus edulis* and in the alga *Fucus vesiculosus* from the region of the sound (Öresund). *Environmental Pollution*, 18: 31-43.
- Phillips, D., 1991.** Heavy metals in algae around the coast of Qatar. *Mar Poll Bull.*, 22. (8): 414-416.
- Ravera, O., y N. Riccardi, 1997.** Biological monitoring with organisms accumulator of pollutants. *Marine Chemistry*, 58: 313-318.
- Robledo, D., y P. Freile, 1997.** Chemical and Mineral Composition of six potentially edible seaweed species of Yucatán. *Botánica Marina*, 40: 301-306.
- Rosales, H. L., A. Carranza, y R. U. Álvarez, 1986.** Sedimentological and chemical studies in sediments from Alvarado lagoon system, Veracruz, México. *An. Inst. Cienc. Mar. Limnol.*, 13:19-28.
- Rosas, P., A. Baez y Belmont, 1983.** Oyster (*Crassostrea virginica*) as indicator of heavy metals pollution in some lagoons of the Gulf of México. *Water, Air and Soil Pollut.*, 70: 127-135.
- Salwa A., Shehata, R., Mohamed, Lasheen, A. Imam, Kobbia, H. Gamilia, G. H. Ali, 1997.** Toxic effect of certain metals mixture on some physiological and morphological characteristics of freshwater algae. *Water, Air and Soil Pollution*, 110: 119-135.
- Sanchez, J., y T. Hernández, 1992.** Masas de agua en la costa de la ciudad de Veracruz, Ver. durante el periodo mayo 1991-abril 1992. In: IX Cong. Nal. Oceanogr. Nov. 1992. Veracruz, Ver. Resumen p.27. Departamento de física y meteorología marina. Instituto de Investigación Oceanográfica del Golfo y Mar Caribe. D. G. O. N. Secretaría de Marina.

- Santelices, B., 1977.** Ecología de Algas Marinas Bentónicas. Efectos de Factores Ambientales. Univ. Catl. Chile. Chile. 383 pp.
- Secretaría de Marina, 1974.** Dirección General de Oceanografía y Señalamiento Marino. OSM. No. 1000 Atlas Oceanográfico del Golfo de México y Mar Caribe. Sección I: Mareas y Corrientes. México.
- Shiber, J., 1980.** Trace metals with seasonal considerations in coastal algae and molluscs from Beirut, Lebanon. *Hydrobiologia*, 69 (1-2):147-162.
- Shiber, J. G., y T. Shatila, 1979.** Certain metals in three coastal algae from Beirut waters. *Hidrobiología*, 63 (2): 105-112.
- Shubert, L. E., 1984.** Algae as Ecological Indicators. University of North Dakota Grand Forks. Academic Press. USA. 427 p.
- Simoës, G. M., y A. C. Lopes da Conceicao, 1989.** Metal ion binding of copper (II), zinc(II), and lead(II) by the alga *Selenastrum capricornutum* printz. *The Science of the Total Environmental*, 78: 155-166.
- Sivaligam, P. M., 1978.** Biodeposited trace metals and mineral content studies of some tropical marine algae. *Bot. Mar.*, 21: 327-330.
- Stodart, D. R., 1969.** Ecology and Morfology of recent coral reefs. *Biol. Rev.*, 44: 433-498.
- Tovar, J. E., 2000.** Evaluación de metales pesados en dos sistemas bentónicos arrecifales de Veracruz, Ver. Tesis de licenciatura en Biología. ENEP-Iztacala. UNAM.
- Vargas-Hernández, J., M. A. Hernández Gutiérrez, y L. F. Carrera Parra, 1993.** Sistema Arrecifal Veracruzano. In: Salazar Vallejo, S. I., N. E. Gonzáles (ed) Biodiversidad Marina y Costera de México. Com. Nal. Biodiversidad y CIQRO, México.
- Vázquez, C., 1983.** Corrientes marinas en el puerto de Veracruz en febrero de 1980. Dirección General de Oceanografía. SecMar. México.
- Villanueva, F. S., A. V. Botello, y O. F. Paez, 1988.** Evaluación de algunos metales pesados en organismos del río Coatzacoalcos y de la laguna del Ostión, Veracruz. *Contaminación Ambiental*, 4, 19-38. 1988.
- Villanueva, F. S., y A. V. Botello, 1992.** Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe Mexicano: una revisión. *Rev Int Cont Amb.*, 8 (1): 47-61.
- Vymazal, J., 1984.** Short-term uptake of heavy metals by periphyton algae. *Hidrobiología*, 119: 171-179.
- Wilkinson, M., L. MacLeod, y Fuller, 1980.** A first account of estuarine algae under combined condition of very low pH and metal Enrichment. *Botánica Marina*, XXIII: 475-477.
- Wong, M. H., K. Y. Chan, y M. C. F. Kwan, 1979.** Metal contents of the two marine algae found on iron ore Tailings. *Marine Pollution Bulletin*, (10): 56-59.
- Xiomara, J. Gutiérrez, J. Bonilla y B. Gamboa, 1990.** Composición química de macroalgas representativas de la región Nor-oriental de Venezuela. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente*, 29 (1-2): 103-131.
- Yonge, C. M., 1963.** The biology of coral reefs. *Adv. Mar. Biol.*, 1: 209-263.
- Zingde, M., S. Singbal, y C. Reddy, 1997.** Some observations on pollutants of Velsao Bay (60A). *Mahasagar Bulletin of the National Institute of Oceanography*, 12(2): 69-74
- Zizumbo, A. L., 1995.** Estudio ficoflorístico de las macroalgas bénticas del arrecife coralino Isla Verde, Veracruz, México. Tesis de Licenciatura en Biología. ENEP- Iztacala. UNAM.
- Zolotukhina, Y. Y., y Y. Y. Gravilenko, 1991.** Distribution of copper and cadmium in aquatic macrophytes. *Gidrobiologiches Kiyzhurnal*, 27(4): 61-69.

Rosales Hoz, L., y A. Carranza Edwards, 2005. Estudio geoquímico de metales en el estuario del río Coatzacoalcos, p. 389-406. *In*: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Estudio Geoquímico de Metales en el Estuario del Río Coatzacoalcos

L. Rosales Hoz y A. Carranza Edwards

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

23

RESUMEN

El estuario del río Coatzacoalcos se localiza en el Sureste de México, en un área de amplio desarrollo industrial, donde se ha reportado una alta contaminación. El estudio de metales en muestras de agua superficial y de fondo, en sedimentos superficiales, en núcleos de sedimentos y en muestras de aire, a lo largo de un año, permitió evaluar los cambios espaciales y temporales en la concentración de metales en el área. El estuario presenta tres épocas con características físico-químicas bien diferenciadas: época de nortes (enero), secas (abril) y lluvias (agosto, septiembre). La concentración de metales tanto disueltos como en sedimentos superficiales, muestra los valores más altos en la época de secas, cuando debido al bajo caudal presente en el sistema la dilución es mínima. Las características químicas y granulométricas de los sedimentos superficiales variaron en las diferentes épocas estudiadas, lo que se asocia con la alta dinámica presente en el sistema. Los sedimentos localizados en los últimos 10 km antes de la desembocadura, muestran enriquecimiento de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn comparados con las concentraciones de estos metales en las estaciones localizadas en la parte alta del estuario. El porcentaje de metales biodisponibles fue más alto en la época de secas, siendo la estación de Teapa la que mostró los valores más altos. La dársena de Pajaritos y el punto de entrada del arroyo Teapa al río fueron las áreas con la mayor concentración de metales tanto en agua como en sedimentos. El estudio de metales en núcleos de sedimento mostró valores de concentración de Zn, Ni y Cu más altos en Teapa, aparentemente asociado con las industrias localizadas en las inmediaciones de esta área.

ABSTRACT

Large scale industrial development has taken place in the Coatzacoalcos river estuary, located in southeast Mexico. The area is regarded as one of the most polluted coastal areas of Mexico. An study of metal concentration in water, surface sediments, core sediments and air over a year, allowed to evaluate the spatial and seasonal changes in metal concentration in the area. The physico-chemical characteristics of the area exhibit differences over the year; three different conditions prevail: north season (January), dry season (April), and rainy season (August-September). Metal concentration in water and sediments showed the highest concentrations in the dry season, when the lower amount of water in the system allows less dilution. Chemical and granulometric properties of the surface sediments change during the different seasons; this is apparently associated with the high dynamic of the system. Surface sediments from the last 10 km before the river joins the sea, show higher values of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn, related to sediments studied from the estuary in higher

elevations. Bioavailable metals were higher during the dry season, Teapa sampling point has the highest values in the area. Pajaritos Lagoon and Teapa were the points where the highest metals values in water

and sediments were observed. The sediment core located in Teapa showed high values of Zn, Ni and Cu, apparently associated with the industry located in the area.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial en zonas costeras, especialmente aquellas asociadas con la refinación de hidrocarburos y con la manufactura de productos petroquímicos, puede tener un impacto significativo en el ambiente. Entre los efectos que se han podido detectar en estas zonas, se tiene la pérdida de hábitat (Ceareta *et al.*, 2000), cambios en las características y dinámica de los sedimentos, debido a dragados, y un aumento en las descargas de hidrocarburos y metales pesados hacia las zonas costeras y estuarinas debido a las descargas de efluentes (Croudace y Cundy, 1995).

Los ambientes estuarinos son altamente dinámicos y son muy sensibles de ser afectados por las descargas antrópicas, ya que tienden a actuar como trampas de sedimentos finos aso-

ciados con los contaminantes (Rosales Hoz *et al.*, 2003a). En las últimas décadas, el desarrollo industrial en México ha aumentado considerablemente, gran parte de este desarrollo se ha llevado a cabo en las zonas costeras asociado con el crecimiento de la industria de extracción de hidrocarburos en el sureste del Golfo de México. Tal es el caso del estuario del río Coatzacoalcos en México. La cercanía de Coatzacoalcos a los recursos petroleros presentes en la Bahía de Campeche, produjo desde 1960 un acelerado desarrollo industrial de la zona. En el área existen plantas petroquímicas y de refinación, así como industria secundaria de fabricación de fertilizantes, cloro, cemento e industria química entre otras, que utiliza las materias primas de estas plantas y la infraestructura del puerto de Coatzacoalcos.

AREA DE ESTUDIO

El río Coatzacoalcos nace en la sierra Atravesada a más de 2000 m de altitud sobre el nivel del mar, drena un área de alrededor de 21,120 km². En la planicie costera, a la altura de la estación hidrométrica Jesús Carranza, por su margen izquierda, recibe al río Jaltepec, el cual drena un área de 3,331 km². Sobre el cauce principal del río Coatzacoalcos, a 140 km de distancia de la costa se encuentra la estación hidrométrica de Las Perlas, (la más cercana a la costa). Aguas abajo recibe algunos afluentes importantes: el Solosuchil, el Coachapa y el Uxpanapa, este último entra al cauce principal 5 km corriente abajo de Minatitlán, se trata de un río que nace en Oaxaca, su longitud aproximada es de 185 km y drena una cuenca de 4,803 km². A 17 km corriente abajo de Minatitlán por su margen izquierda recibe el arroyo San Francisco, el cual forma parte del pantano de Santa Alejandrina, receptor de las aguas residuales procedentes de la refinera Lázaro Cárdenas del Río, localizada en la ciudad de Minatitlán. A 5 km de la desembocadura, el río Coatzacoalcos recibe aguas contaminadas del

Arroyo Teapa, que es receptor de las aguas residuales del corredor industrial de Coatzacoalcos. Cerca de su desembocadura por su margen izquierda recibe al río Calzadas el cual viene desde la serranía de San Andrés Tuxtla, se trata de un afluente que drena una subcuenca de aproximadamente 180 km². Prácticamente en la desembocadura del río Coatzacoalcos, en su margen derecha se encuentra la laguna de Pajaritos (Fig. 1) que tiene un área de 1.5 km², y esta afectada por descargas industriales y por la descarga de buques de gran tonelaje (Bahena Manjarrez, 1999).

En la zona alta de la cuenca se registran las medias anuales más altas de precipitación pluvial, alcanzando hasta 2,733 mm; este valor disminuye a medida que se desciende a lo largo de la cuenca. La estación más lluviosa es el verano y los meses de máxima precipitación son de Junio a Septiembre. El gasto del río es muy variable, fluctúa desde 410 m³/seg en temporada de secas hasta 2000 ó 3000 m³/seg en la temporada de lluvias. El gasto me-

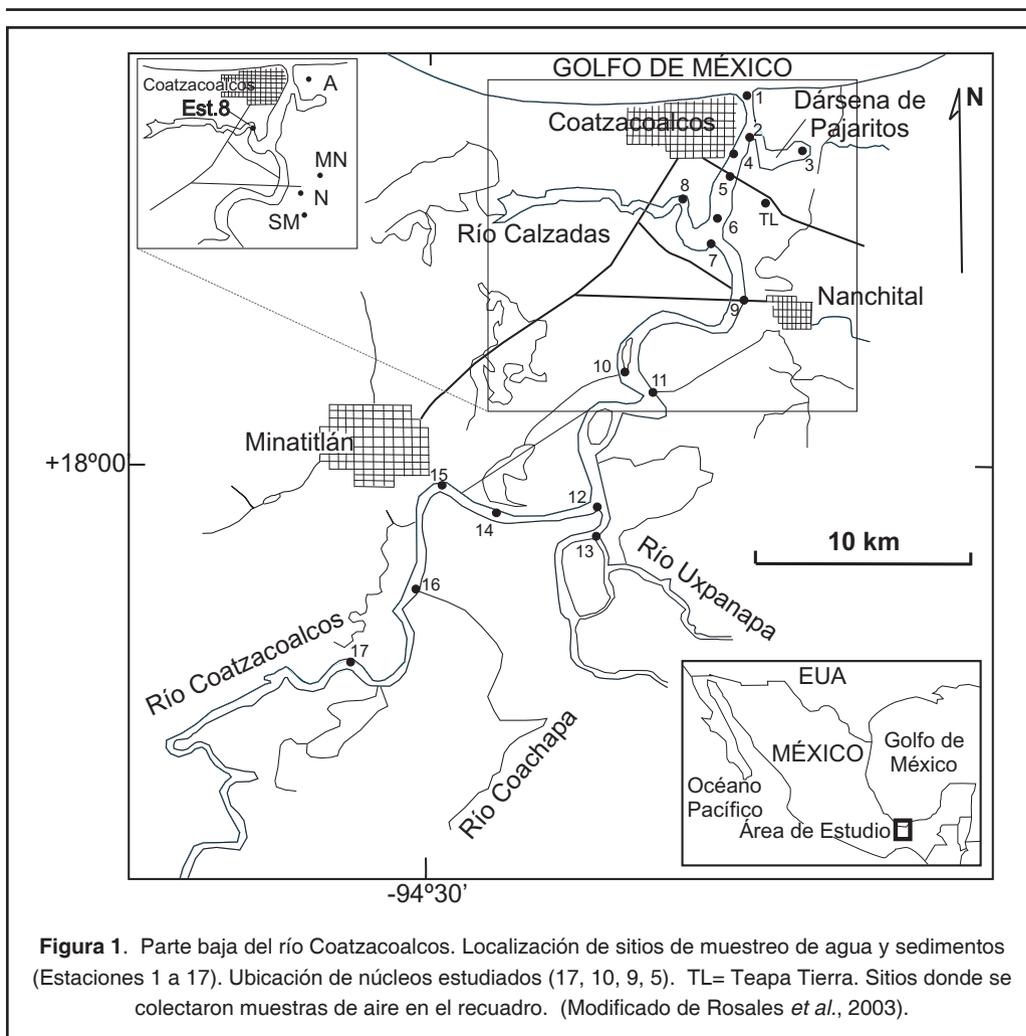


Figura 1. Parte baja del río Coatzacoalcos. Localización de sitios de muestreo de agua y sedimentos (Estaciones 1 a 17). Ubicación de núcleos estudiados (17, 10, 9, 5). TL= Teapa Tierra. Sitios donde se colectaron muestras de aire en el recuadro. (Modificado de Rosales *et al.*, 2003).

dio anual reportado en la estación hidrométrica de las Perlas es de 556.29 m³/seg (Bahena Manjarrez, 1999). Mendez Jaime (1998) reporta un gasto de 771 m³/seg en septiembre (1996), 308 m³/seg en Enero de 1997, 97 m³/seg en abril de 1997 y 1,157 m³/seg en Agosto de 1997.

En la parte baja del río la temperatura del agua fluctuó durante 1977 entre 21.7°C

(Enero) a 33.3°C (Agosto). Los valores más altos de temperatura se localizaron en la dársena de Pajaritos (29.9°C) y en Teapa Tierra (33.3°C), estación localizada aproximadamente a 1 km del cauce principal del río, sobre el Arroyo Teapa, probablemente estas temperaturas estén asociadas con las descargas industriales (Mendez Jaime, 1998).

MARCO GEOLÓGICO

De acuerdo con la UNAM e INEGI (1994), la cuenca del río Coatzacoalcos está formada por diferentes tipos de rocas: 1) en los terrenos bajos de la porción Norte, predominan, rocas sedimentarias del Terciario (areniscas y esquistos), y aluviones del Cuaternario; 2) en

el extremo Norte de la cuenca, se presenta un pequeño afloramiento de rocas volcánicas básicas; 3) en la parte Suroeste de la cuenca, se observan afloramientos de rocas volcánicas ácidas del Terciario; 4) en la parte suroeste de la cuenca, particularmente en la parte alta del

río Uxpanapa afloran calizas; 5) en la parte alta de la porción sur se observan afloramientos de rocas intrusivas del Paleozoico y del Mesozoico y rocas metamórficas del Paleozoico; y 6) en

una región de la porción suroeste de la cuenca se presentan abundantes afloramientos de areniscas y limos del Triásico-Jurásico.

CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL BAJO RÍO COATZACOALCOS

El estudio de los últimos 50 km del río Coatzacoalcos antes de su desembocadura al mar, permite comparar las características del río antes de que se inicie la zona de descargas industriales que abarca desde la ciudad de Minatitlán hasta el puerto de Coatzacoalcos, durante diferentes épocas del año.

Tres épocas con características diferentes se pueden encontrar en el sistema: 1) época de nortes (diciembre, enero febrero), los fuertes vientos del norte que caracterizan esta época, producen una intrusión de la pluma salina hasta 22 km río arriba en el agua de fondo y hasta 7 km en aguas de superficie. La salinidad varió en esta época desde 0.1 a 3.8 en la superficie, y de 0.1 a 33.9 en el fondo, 2) época de secas (marzo, abril, mayo), la poca cantidad de agua dulce que escurre por el río en esta época, permite que la intrusión salina penetre 42.5 km aguas arriba de la boca en el fondo y 36 km en la superficie. En la superficie, se observaron salinidades desde 0.1 a 16.6, y de 0.1 a 33.2 en el fondo, 3) época de lluvias (julio, agosto, septiembre), el caudal del río aumenta tanto, que sólo se observa agua ligeramente salada a 3 km de la boca en el agua de fondo. Salinidades desde 0.1 a 2.0 se observaron en la superficie y de 0.1 a 5.2 en el fondo (Fig. 2).

Se han reportado (Méndez Jaime, 1998), valores de pH en un intervalo de 6.80 a 9.25 para estuarios libres de descargas antrópicas el valor de 9.25 se presenta en estuarios altamente estratificados. Los valores de pH en el mar varían en un intervalo de 7.50 a 8.40. En la parte baja del río Coatzacoalcos los valores obtenidos de pH fluctuaron entre 6.10 y 10.80 (Fig. 2). Los valores más bajos en superficie y fondo corresponden al mes de agosto (promedio 6.68), y los más altos a enero (promedio de 8.13). Los valores más bajos de pH obtenidos en la época de lluvias, sugieren un aporte de lluvia ácida en la zona. Valores extremos de pH se localizaron en las estaciones directamente impactadas por las actividades industriales, como la de

Teapa Tierra con valores de pH de 10.78 y la dársena Pajaritos con un pH de 9.27 (Méndez Jaime, 1998).

La solubilidad del oxígeno en el agua está en función de la salinidad, la temperatura, y la actividad biológica, los cambios por este último parámetro se pueden observar en períodos de 24 horas. En el presente estudio se encontraron valores de oxígeno en un intervalo de 0 a 16.69 mg/l. Los valores promedio más bajos de oxígeno se encontraron en agosto cuando se presentan las temperaturas más elevadas. En enero se observaron los valores más altos, en esta época se presentan las temperaturas más bajas que aumentan la solubilidad de oxígeno; adicionalmente los fuertes vientos presentes en esta época propician el mezclado de la columna de agua. Se encontraron valores bajos en algunos sitios específicos: **i)** en el arroyo Teapa se encontraron valores entre 0 y 6.4 mg/l, presentándose condiciones anóxicas en Abril, **ii)** en la dársena de Pajaritos varió de 2.70 a 8.65 mg/l, **iii)** en San Antonio, presentó en enero en fondo 2.07 mg/l y **iv)** en las estaciones Capitania y Coachapa se presentaron en agua de fondo, en abril, valores de 0.11 y 0.20 mg/l respectivamente.

La turbidez fluctuó entre 2 y 342 NTU. Los máximos promedios corresponden con la época de lluvias, las cuales reflejan el aumento del material en suspensión acarreado hacia el río por la erosión de los suelos aledaños. Los valores más bajos de turbidez correspondieron al mes de abril (secas) con los valores más bajos cercanos a la desembocadura. La cantidad de material suspendido varió de 9.4 a 251 mg/l en superficie y de 11.6 a 443.1 mg/l en el fondo, los valores más altos corresponden con el mes de lluvias y los más bajos corresponden con las estaciones localizadas en la parte alta del río en enero.

La materia orgánica disuelta (MOD) varió de 1.9 a 104.6 mg/l. En superficie el valor prome-

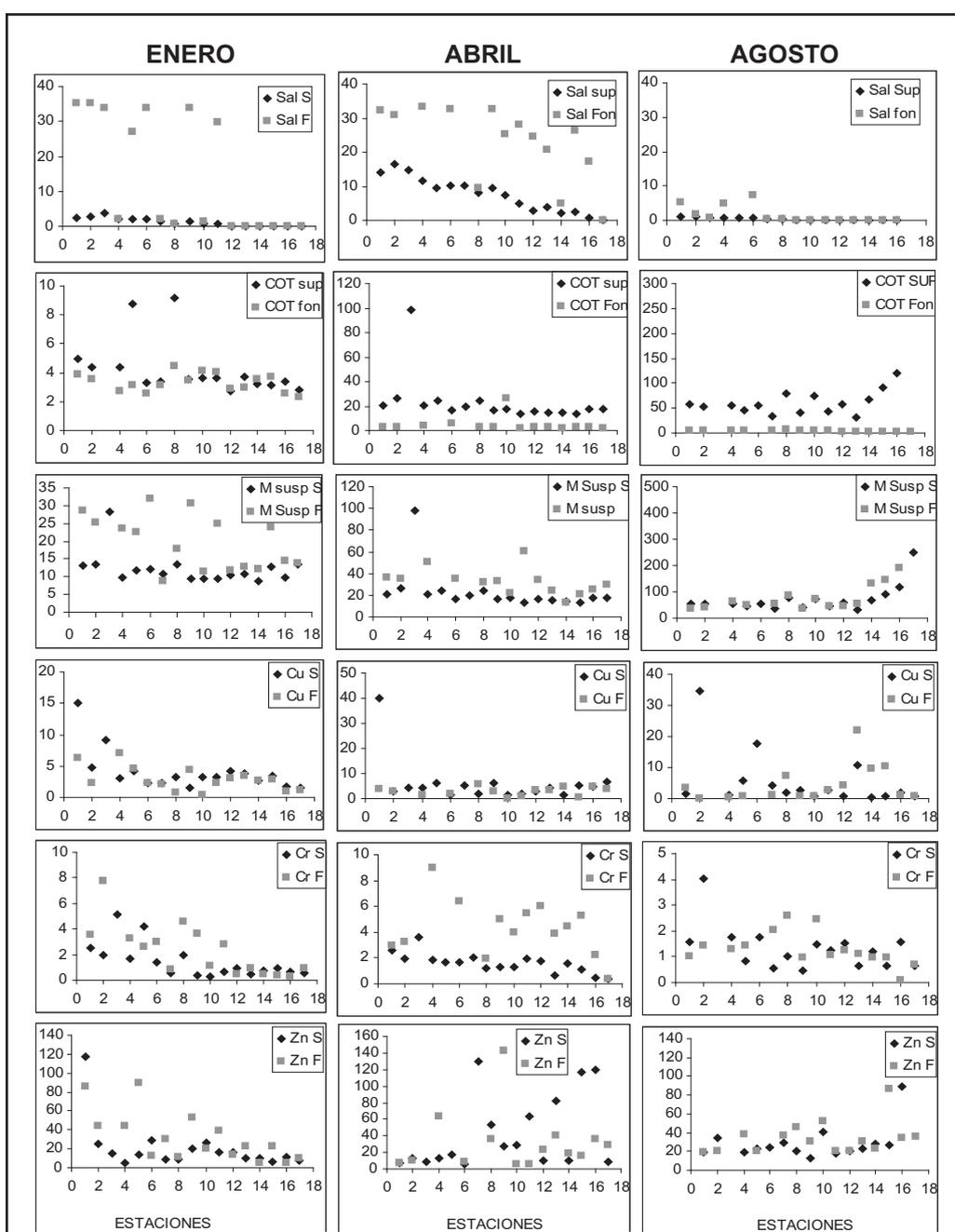


Figura 2. Concentración de diversos parámetros en muestras de agua de superficie y fondo. i) Salinidad, reportada en partes por mil. ii) Carbono Orgánico Total, mg/l. iii) Material suspendido, mg/l. iv) Cobre $\mu\text{g/l}$. v) Cromo $\mu\text{g/l}$. vi) Zinc $\mu\text{g/l}$.

dio más bajo (4 mg/l) correspondió con enero y el más alto con septiembre (11 mg/l). Las muestras de fondo tienen un valor promedio mínimo en enero (3 mg/l) y mayor en septiembre (12 mg/l). De acuerdo con Head (1976) el contenido de MOD en estuarios varía entre 1 y

10 mg/l, con un máximo de 25 mg/l para estuarios con cierto grado de contaminación. En el estuario del río Coatzacoalcos las concentraciones más elevadas de MOD se localizan en la dársena de Pajaritos (104.6 mg/l en enero) y Teapa Tierra (68.5 mg/l enero y abril).

METALES DISUELTOS

Rosales *et al.*, (2003), llevaron a cabo un estudio de las concentraciones de Cu, Cr y Zn disueltos en agua superficial y de fondo durante tres épocas: nortes, secas y lluvias. Estos metales se encuentran en las rocas presentes en el área y están relacionados con el intemperismo de rocas ácidas del Mesozoico, rocas volcánicas ácidas del Terciario así como areniscas y esquistos que afloran en la cuenca. Las descargas municipales, industriales y agrícolas de Cu contribuyen también de manera importante con los aportes de Cu a los sistemas acuáticos (Sadiq, 1992). En el caso del Cr la principal fuente antrópica la constituye la descarga de procesos metalúrgicos, tenerías, coloración de textiles (Sadiq, 1992). El Zn es ampliamente usado principalmente en la industria del hule, papel y pintura, (Merian, 1991), por lo que las descargas industriales contribuyen significativamente a su concentración en los sistemas acuáticos

Las concentraciones de Cu variaron entre 0.1 y 56 µg/l. Los valores más altos corresponden al mes de abril, época de secas, valores más altos de concentración se observaron siempre en las aguas superficiales. Dada la alta desviación estándar de concentración de Cu disuelto, se calculó la mediana de los valores en cada muestreo, este valor reportado como nM de Cu se reporta en la tabla 1, donde se compara con datos de Cu disuelto en otros estuarios del

Golfo de México. El valor de la mediana obtenida de 44.7 nM de Cu es comparable con datos de otras zonas del Golfo de México. Las diferencias en el promedio de concentración obtenido en los diferentes muestreos no fue significativa, sin embargo, 30 % de los valores de Cu encontrados se encuentran por arriba del valor de 4 µg/l, máximo recomendado para una vida acuática saludable (Chapman, 1996). En el mes de agosto se encontró una mayor dispersión en la concentración de Cu en agua de superficie (desv. est. 9 %), y de fondo (desv. est. 5.9%) lo cual puede estar asociado con los valores altos de materia orgánica disuelta presentes en esta época del año.

Las concentraciones de Cr se encontraron en un intervalo de 0.07 a 8.98 µg/l. Los valores más altos tanto en superficie como fondo corresponden al mes de abril. Los valores más bajos en superficie correspondieron al mes de enero, y en fondo al mes de agosto. Los valores promedio de Cr encontrados en el presente estudio no rebasan el máximo de 0.02 mg/l recomendado para una vida acuática saludable (Chapman y Kimastach, 1992). Sin embargo existen sitios, como la dársena de Pajaritos donde a lo largo del presente estudio se encontraron valores más altos al resto de localidades estudiadas. Con el objeto de comparar los valores de Cr disuelto con valores obtenidos en otros estuarios (Tabla 1), se seleccionó

Tabla 1. Concentración (nM) de metales en agua de diferentes estuarios.

Estuario	Región	Cu	Cr	Zn
Mississippi ¹	Golfo de México	1.19-26.8	0.95-2.61	-
Sabine ¹	Golfo de México	6.0-33.0	-	6.0-32.0
Triniti ¹	Golfo de México	5.0-30.0	-	4.6-68.8
San Antonio ¹	Golfo de México	7.0-50.0	-	7.0-275.0
Río Mahanadi ²	India	2.5-17.9	5.7-30.5	4.5-28.7
Río Brahmani ²	India	2.6-18.6	4.9-58.8	5.6-73.5
Río Baitarani ²	India	3.4-27.2	7.7-56.6	6.0-35.5
Coatzacoalcos ³	Golfo de México	3.46-626.0	1.3-172.7	76.5-2184
Mediana		44.77	35.4	354.8

¹ Bianchi *et al.*, 1999; ² Konhauser *et al.*, 1997; ³ Rosales *et al.*, 2003

la mediana como el valor más representativo de concentración, el cual se muestra en la tabla 1, expresado en nM. Se observan valores mucho más altos que los reportados para el estuario del río Mississippi; los valores son similares a los del río Baitarani en la India (Konhauser *et al.*, 1997).

Las concentraciones de Zn disuelto en el presente estudio estuvieron en un intervalo de 5 a 893 µg/l. Los valores más altos, en promedio, se encontraron en superficie durante el mes de abril; los valores obtenidos fueron muy irregulares y en la estación Teapa Tierra, en abril, se

detectó un valor (81 µg/l) de dos a cuatro veces más alto que en las muestras estudiadas a lo largo del río. El máximo permitido de Zn en aguas de Canadá (Chapman y Kimastch. 1992) es de 30 µg/l. Es importante resaltar que las estaciones localizadas en la parte alta del río, aguas arriba de Minatitlán, mostraron a lo largo del estudio valores altos de Zn lo que sugiere un aporte constante a lo largo del año en esta área lo cual podría tener un origen natural. La mediana de los valores de Zn en el presente estudio de 354.8 nM rebasa ampliamente los valores de Zn disuelto reportado para otros ríos (Tabla 1).

METALES EN AIRE

Rosales *et al.*, (2003) colectaron muestras para estudiar metales en aire en cuatro sitios distribuidos estratégicamente en las margenes de la parte baja del río Coatzacoalcos durante septiembre de 1996, enero de 1997, y agosto de 1997. La ubicación de los sitios de muestreo se muestra en la figura 1, estos fueron: Allende (A), Mundo Nuevo (MN), Nanchital (N), y San Miguel (SM). La composición de iones encontradas en cada estación en las diferentes épocas estudiadas se presenta en la tabla 2. Las concentraciones más altas de iones se encontraron en "A", lo que podría estar asociado con su cercanía al mar. Las concentraciones de cloro fueron elevadas en "MN" y "N" durante el mes de Abril correspondiente a la época de secas, la falta de lluvias que limpien el aire permitió la acumulación de elevadas concentraciones de cloro. Altas concentraciones de sulfatos se observaron en el área (Tabla 2), estas no se pueden deber a las sales cíclicas, ya que estas están constituidas principalmente por Cl (18%), Na (11%), SO₄ (2%), Mg (2%), K 1%). Las altas concentraciones de sulfatos pueden estar asociadas con aportes antrópicos en el área,

dado que en el mes de abril no hay lluvias que limpien el aire, es cuando mas altos valores de sulfatos se encontraron en "A"; también a la litología del área, ya que el río Calzadas corta un afloramiento de domo salino, lo que produce que las aguas de este río tengan una alta concentración de sulfatos disueltos. La composición de iones en las partículas suspendidas en el aire del área del estuario del río Coatzacoalcos es más alta que las concentraciones usualmente presentes en particulados de aerosoles (Wark y Warner, 1992), cabe mencionar que no existen datos similares para otras áreas costeras del Golfo de México, por lo que no es posible compararlas.

El promedio de la concentración de metales en partículas en el aire menores que 2.5 µm se muestra en la figura 3, donde es de esperarse la presencia de metales asociados con las sales marinas, tales como, Cl, Na, Mg, K; sin embargo, la presencia de metales tales como V, Ti, Fe, Cu, Zn y las altas concentraciones de S, sugieren aportes antrópicos en el área.

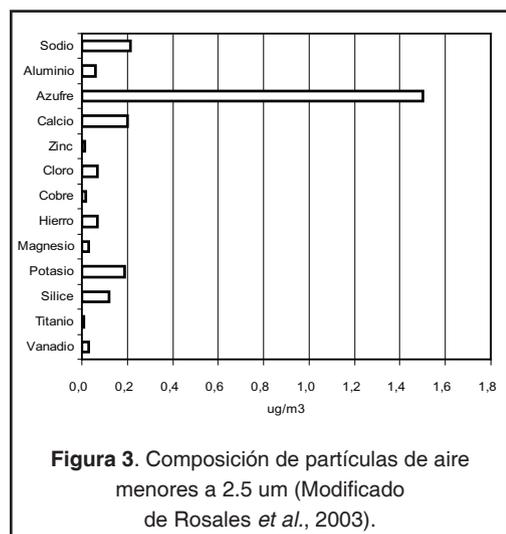
TEXTURA DE LOS SEDIMENTOS

Las características texturales de los sedimentos en un río cambian en función de la dinámica fluvial, topografía del cauce, amplitud del cauce, caudales, etc. La parte baja del río Coatzacoalcos, muestra en los últimos 50 km de su parte baja cambios importantes en sus secciones transversales, las cuales tienen

5,620 m² y profundidades de 9.5 m en la boca, 6,272 m² y profundidades de 22.5 m, en la estación 12 (donde el río Uxpanapa se une al río Coatzacoalcos), 1656 m² con profundidades de 16.5 m, en la estación 15 frente a la ciudad de Minatitlán y 2,384 m² con profundidades de 9.8 m, en la estación 17, localizada en El Jícara.

Tabla 2. Composición de iones (mg/l) en aire en partículas retenidas en filtros de fibra de vidrio.

	ION	A	MN	N	SM
Sept., 1996	F ⁻	8,5	7,9	-	1,1
	Cl ⁻	7,4	7,8	6,4	6,4
	NO ₂ ²⁻	-	-	-	-
	NO ₃ ⁻	28,4	6,4	1,3	2,5
	PO ₄ ²⁻	-	-	-	-
	SO ₄ ²⁻	5,7	31,9	25,8	48,7
Enero, 1997	F ⁻	2,6	0,5	1,7	1,5
	Cl ⁻	5,1	8,5	6,7	8,3
	NO ₂ ²⁻	0,6	-	-	-
	NO ₃ ⁻	6,6	5,8	3,2	8,1
	PO ₄ ²⁻	-	-	-	-
	SO ₄ ²⁻	25,7	72,4	5,5	64,9
Abril, 1997	F ⁻	1,0	1,0	1,0	1,0
	Cl ⁻	1,0	14,5	44,3	5,0
	NO ₂ ²⁻	2,5	-	-	1,0
	NO ₃ ⁻	-	2,5	-	1,0
	PO ₄ ²⁻	-	-	-	1,0
	SO ₄ ²⁻	177,0	69,9	4,3	16,0



Estos cambios en las secciones transversales y en las profundidades, producen cambios en el transporte de los sedimentos. Adicionalmente en una misma sección el tipo de sedimentos puede variar en unos cuantos metros, las partículas arenosas, de mayor tamaño de grano,

hace que el mecanismo de transporte de estos sedimentos sea principalmente por saltación (Rosales y Carranza, 1998).

Las características texturales de los sedimentos son altamente variables y dependen también de la localidad y de la época del año (Tabla 3). Concentraciones elevadas de arcillas se observan en agosto y abril, valores más bajos de arcillas se observan en enero, aparentemente relacionados a la época de nortes, donde se presentan fuertes vientos y lluvias, esto es más evidente en las estaciones localizadas cerca de la boca que presentan tamaños de partículas mayores y un alto contenido de arenas. Cambios estacionales y anuales en el tamaño de grano de los sedimentos superficiales, ha sido reportado para otras áreas como el estuario Severn (French, 1993) y la bahía de San Francisco (Luoma y Phillips, 1988).

El mecanismo principal de transporte de sedimentos en el estuario, está asociado con sus características granulométricas, predominando

la saltación en enero, aparentemente asociada con un mayor contenido de arenas, no obstante la forma más común de transporte es por sus-

pensión lo que se relaciona con la gran abundancia de limos y arcillas (Tabla 3).

Tabla 3. Características Texturales (%) de sedimentos del río Coatzacoalcos.

	Tamaño*	Grava	Arena	Limo	Arcilla	Tracción	Saltación	Suspensión
Septiembre 1996								
Promedio	5,60	0,10	15,90	73,00	11,00	3,13	43,23	53,64
Mínimo	1,88	0,00	2,60	4,80	0,20	0,01	1,00	7,00
Máximo	6,44	0,80	94,10	86,90	29,00	34,00	92,86	76,00
Enero 1997								
Promedio	4,81	1,20	44,40	40,20	14,20	0,41	64,97	34,63
Mínimo	1,56	0,00	6,20	1,50	0,70	0,00	25,94	2,00
Máximo	6,50	16,40	97,60	67,60	35,00	5,00	98,00	74,00
Abril 1997								
Promedio	6,16	0,50	33,10	39,40	27,00	2,67	45,97	51,36
Mínimo	2,52	0,00	2,70	4,80	3,90	0,00	15,67	10,00
Máximo	8,79	4,90	91,30	59,50	51,00	12,70	89,94	77,00
Agosto 1997								
Promedio	6,11	1,70	35,70	34,90	27,30	2,14	42,50	55,36
Mínimo	1,18	0,00	8,70	1,90	1,90	0,00	9,30	4,00
Máximo	8,42	14,90	95,40	55,70	47,50	13,80	94,00	90,50
*=Phi								

ELEMENTOS MAYORES EN SEDIMENTOS

A lo largo del año se observan variaciones en la concentración de elementos mayores (Tabla 4). El intervalo de concentración de Al_2O_3 varió entre 3.5 y 19.45%, las muestras correspondientes a la dársena de Pajaritos, mostraron valores anómalamente bajos de Al_2O_3 con un promedio en los cuatro muestreos realizados de 3.9%; la estación correspondiente a Santa Alejandrina, en la parte alta del área de estudio mostró los valores promedio más altos (16.6%). Las mayores variaciones de Al_2O_3 se presentan en la época de lluvias (Tabla 4). Los promedios de concentración de SiO_2 variaron entre 64.95 y 75.55%; la dársena de Pajaritos mostró los valores más bajos (60.4% en promedio), y la estación de Coachapa mostró los valores más altos de SiO_2 , con un promedio de 79.89%. En enero, en la época de nortes, se observaron

valores altos de SiO_2 y los valores más bajos en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , y TiO_2 , esto podría estar asociado con la alta energía presente en el sistema, los valores altos de SiO_2 podrían estar asociados con el alto contenido de arena observado en la época de nortes, transportada por la influencia de los fuertes vientos del norte, en un río con un flujo turbulento. Las épocas de lluvias difieren entre sí, aparentemente en función de la cantidad de lluvias presente en cada una, antes de la colecta de muestras. Durante el primer muestreo en época de lluvias (septiembre, 1996) se observa una mayor abundancia de arcillas, valores más bajos de Na_2O y CaO se observaron durante este muestreo, lo que se asocia con los valores más bajos de arcillas en esta época.

Tabla 4. Concentración (%) de elementos mayores en sedimentos del río Coatzacoalcos.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Septiembre 1996										
Promedio	70,26	13,47	5,97	na	0,42	0,22	0,52	1,95	0,98	0,07
Desv Est	7,99	4,59	1,81	na	0,19	0,12	0,20	0,22	0,49	0,04
Min	62,21	4,42	1,59	na	0,004	0,15	0,25	1,40	0,54	0,002
Max	88,13	18,19	9,38	na	0,78	0,60	0,99	2,18	2,62	0,16
Enero 1997										
Promedio	75,55	15,50	4,36	0,04	0,90	0,61	1,14	2,46	0,93	0,12
Desv Est	5,97	3,64	1,26	0,01	0,41	0,29	0,32	0,37	0,32	0,08
Min	65,44	5,92	2,12	0,02	0,29	0,20	0,49	1,77	0,28	0,04
Max	86,53	19,45	6,18	0,06	1,75	1,50	1,82	2,96	1,53	0,37
Abril 1997										
Promedio	64,95	13,32	4,50	0,04	1,00	3,76	0,97	2,29	0,88	0,24
Desv Est	11,92	3,20	1,11	0,01	0,29	11,15	0,25	0,50	0,19	0,51
Min	25,23	5,78	1,82	0,01	0,36	0,36	0,31	0,55	0,29	0,04
Max	78,82	18,81	6,10	0,05	1,41	45,15	1,20	2,73	1,04	2,06
Agosto 1997										
Promedio	67,46	12,74	5,22	0,06	1,08	0,69	0,88	2,16	0,98	0,12
Desv Est	10,05	4,43	1,27	0,01	0,34	0,22	0,26	0,48	0,32	0,04
Min	57,25	2,10	1,04	0,04	0,15	0,46	0,17	0,92	0,18	0,03
Max	95,74	17,12	7,03	0,10	1,43	1,39	1,42	2,47	1,92	0,02
na=no analizado										

El contenido de materia orgánica en los sedimentos superficiales varió en promedio en los cuatro muestreos entre 1.22 y 1.44%. Si bien los promedios no se ven significativamente diferentes, el intervalo de concentración entre los sitios estudiados muestra diferencias que van desde concentraciones de 0.16% en la boca, hasta 4.52% en la estación localizada frente al

astillero de Coatzacoalcos, ambos valores se observaron durante el mes de abril. El contenido de la materia orgánica en los sedimentos es fundamental en los procesos geoquímicos, dada la afinidad de los metales a adsorberse en ella, así como los procesos diagénéticos que se llevan a cabo por la degradación de materia orgánica.

METALES TRAZA EN SEDIMENTOS

Bahena *et al.* (2003) estudiaron la concentración de metales traza en sedimentos superficiales colectados a lo largo de los últimos 50 km del río Coatzacoalcos, antes de su desembocadura en el Golfo de México. Durante las tres épocas climáticas representativas del área: nortes (enero), secas (abril) y lluvias

(agosto). En la tabla 5 se muestra el promedio de concentración obtenido para los metales estudiados en cada época. Durante los meses de enero y abril se observa la mayor variación en la concentración de metales, en enero el Cu, Ni y Zn muestran una gran dispersión en concen-

Tabla 5. Concentración (mg/kg) de metales traza en sedimentos del río Coatzacoalcos y otros estuarios.

Localización	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd	Co
Coatzacoalcos Sept. 96	1.1-6.6	-	27.4-136.5	7.45-32.5	15.0-42.2	5.0-27.3	0.3-1.4	7.5-25.0
Coatzacoalcos Ene. 97	1.5-4.3	0.02-0.05	25.3-155.6	4.7-128.6	37.0-78.7	14.8-162.4	0.7-4.7	12.4-35.1
Coatzacoalcos Abr. 97	1.3-4.3	0.01-0.07	30.45-314.5	7.2-113.1	39.0-66.2	15.6- 182	0.7-5.1	6.6- 37.7
Coatzacoalcos Ago. 97	0.7-4.9	0.03-0.08	59.9-139.8	10.0-84.3	0.02-50.0	6.6-34.9	1.8-3.5	5.6-25.0
Río Pasig, Filipinas ¹	1.1-3.6	0.02-0.03	236- 1560	110-189	66-137	14-27	2.0-15.2	8.2-11.1
Puerto Pasajes, España ²	0.4-3.6	0.006-0.04	477-1390	25- 372	45- 346	17-99	1.2-6.4	-
Estuario Humber, Inglaterra ³	9,2	0,11	430,0	160,0	22,0	63,0	-	30,0
Southampton, Inglaterra ⁴	5,8	0,03	161,0	286,0	67,0	34,0	-	-

¹ Prudente *et al.*, 1994; ² Legorburu y Coanton 1991; ³Kennish, 1996; ⁴Croudace y Cundy, 1995.

tración a lo largo del río, mientras que en abril, el Ni y Zn tienen una alta desviación estándar.

Cd

El Cd se encontró en un intervalo comprendido entre 0.30 y 7.93 mg/kg, su promedio total fue de 2.22 mg/kg, con una desviación estándar de 1.17. Los valores más altos se observaron durante el mes de abril en la Darsena de Pajaritos (7.93 mg/kg). Durante el mes de enero se encontró un valor de 4.68 mg/kg en el río Uxpanapa y de 4.67 mg/kg frente al astillero de Coatzacoalcos, valores que corresponden al doble del promedio observado a lo largo del río.

Co

El Co se encontró en un intervalo de concentración de 5.60 a 37.46 mg/kg. El promedio global fue de 21.23 con una desviación estándar de 7.17. Los valores más altos se observaron en abril, época de secas. El valor más alto de 37.46 corresponde al río Calzadas en el mes de abril.

Cu

Las concentraciones evaluadas de Cu fluctuaron en un intervalo de 4.7 a 129 mg/kg, el promedio global fue de 29.5 mg/kg con una desviación estándar de 27.1, los valores más altos así como la mayor dispersión corresponden al mes de enero. La concentración más elevada corresponde al río Uxpanapa durante el mes de enero, no obstante valores de 113 mg/kg se observaron en abril en la dársena de Pajaritos.

Cr

Las concentraciones de Cr variaron entre 7.5 y 109 mg/kg, con un promedio global de 3.9 mg/kg, los valores más altos corresponden a los meses de agosto y abril, el valor máximo se localizó en abril frente al astillero de Coatzacoalcos.

Ni

El Ni se encontró en un intervalo de concentración de 5 a 182 mg/kg. El promedio global fue

de 3.4 mg/kg. Los valores más altos se observaron en el mes de abril frente al astillero de Coatzacoalcos, y los más bajos en el mes de agosto en la dársena de Pajaritos.

Pb

Las concentraciones de Pb variaron entre 0.02 y 78.7 mg/kg, con un promedio global de 39 mg/kg. Los valores más altos se observaron en enero en la boca, y los más bajos se obtuvieron para el mes de agosto.

V

El V se encontró en un intervalo comprendido entre 12.4 y 222.2 mg/kg, el promedio general fue de 61.6mg/kg, los valores más altos de V corresponden al mes de agosto, con el máximo localizado en la dársena de Pajaritos.

Zn

El intervalo de concentración en que se encontró el Zn fue de 25.3 a 314.5 mg/kg, el promedio global de concentración fue de 102 mg/kg; los valores más altos se encontraron en abril en la dársena de Pajaritos.

En la época de secas, en abril, se obtuvieron los valores má altos de metales (Cd:7.93, Co: 37.5, Cu:113,Cr:109, Ni:182, Pb:66, V:81, Zn: 314), en algunas areas, aparentemente asociado con las descargas antrópicas y a la capacidad de dilución disminuida del río. La entrada a la dársena de Pajaritos y en el interior de la dársena se mostraron los valores más altos de Cd, Cu, Pb, Zn y V.

La principal entrada de metales al río Coatzacoalcos, es a través de los rios Uxpanapa y Calzadas en la época de nortes, los valores de Cr, Ni, Pb, V y Zn obtenidos en estas estaciones durante el mes de enero rebasan el promedio global obtenido a lo largo del estudio. Estos aportes se consideran naturales ya que estos rios no están afectados por actividades industriales.

El contenido de metales traza en los sedimentos depende en gran parte de las característi-

cas químicas y mineralógicas de los mismos. Por lo anterior es recomendable realizar técnicas de normalización que permitan eliminar los efectos producidos por las diferencias en tamaño de grano. Manjarrez *et al.*, (2003) realizaron una normalización usando la concentración de Al_2O_3 , uno de los elementos constituyentes de las arcillas y que usualmente no tiene origen antrópico. La relación Metal/ Al_2O_3 en el estuario del río Coatzacoalcos presenta grandes fluctuaciones en las estaciones localizadas en los últimos 10 km del río, donde se realizan importantes descargas urbanas e industriales al sistema; éste comportamiento sugiere un origen antrópico de metales en esta zona.

Con el objeto de evaluar las variaciones espaciales y temporales de los metales en los sedimentos superficiales del área se llevó a cabo un análisis estadístico de cluster usando los datos químicos y sedimentológicos, los resultados obtenidos muestran la existencia de cinco grupos: Grupo 1 (G1) incluye las muestras de septiembre (A1, A7, A9, A10, A11, A14, A12, A13, A8, A15, A16, A4, A17); Grupo 4 (G4) incluye principalmente las muestras colectadas en agosto: el grupo 1(G1) (C7, C16, D7, D2, D1, D11, D9, D12, D6, D10, D8, D14, D15, D5); el grupo 2 (G2) (B9, B12, B16, C6, B1, B6, B3, B11, D3, B10, B15, B17) y el grupo 3 (G3) (B4, C10, C15, C12, C11, C1, C8, C13, B5) incluyen muestras colectadas en enero y abril principalmente. La separación en grupos de muestras correspondientes a las diferentes épocas, indica que los sedimentos superficiales del área cambian. En la época de lluvias, cuando la cantidad de material suspendido es mayor, los sedimentos son transportados a través del sistema principalmente en forma suspendida, de acuerdo con las características físicas de los mismos (Tabla 3). En enero la cantidad de materia suspendida en el agua de fondo es la más baja y la cantidad de sedimentos transportados en suspensión es baja (34.63 %); la saltación es alta en esta época cuando fuertes vientos afectan el área. En abril la cantidad de material suspendido es más alta que en enero, pero ésta es mucho menor que en la época de lluvias. Las diferentes propiedades de los sedimentos de acuerdo con la época del año permiten diferenciarlos y sugieren que los sedimentos superficiales del río Coatzacoalcos son dinámicos y se auto depuran durante la época de lluvias.

Con el objeto de evaluar si las concentraciones de metales presentes en los sedimentos están por arriba de los valores que se considerarían normales en el área, se llevó a cabo una prueba "t" comparando los valores de metales obtenidos en la zona industrial con los valores obtenidos en la parte alta del río donde no hay descargas antrópicas apreciables. Se emplearon pruebas estadísticas comparando las medias de dos grupos de muestras independientes usando valores de probabilidad a niveles de $\alpha = 0.05$, que permiten evaluar si los valores obtenidos son significativamente diferentes de los valores de referencia. Los valores usados como de referencia fueron los valores correspondientes a la concentración química de sedimentos colectados en El Corte, Jaltepec y Peña Blanca (Rosales y Carranza, 1998), el Jicaro y Uxpanapa, ubicadas en la parte alta de la zona de estudio. Los resultados obtenidos de la prueba "t" aplicando la hipótesis de que la concentración de metales es la misma, $H_0: \mu_1 = \mu_2$, para los puntos de muestreo analizados fué rechazada en aquellos casos donde la concentración de metales fue significativamente más alta ($\alpha < 0.05$) que los valores de referencia (Bahena Manjarrez *et al.*, 2002). Las concentraciones de Cd, Cu, Cr, Pb y Zn fueron significativamente más altas en las estaciones 1, 3, 4, 5, 8, 9, 11 y 13.

La ubicación de los sitios con altas concentraciones de metales sugieren el origen antrópico de los mismos. La dársena de Pajaritos (estación 3) recibe descargas industriales de varios complejos industriales, además de las descargas de los buques de carga que vierten desechos ahí. En la dársena de Pajaritos se observó un enriquecimiento de Cd, Cu y Zn, con concentraciones de Al y Fe por debajo de lo normal de acuerdo con las muestras de referencia. Esta dársena está aislada del resto del río y el intercambio de agua entre el río y la dársena es mínimo. El arroyo de Teapa (estación 5) recibe las aguas residuales de varias industrias y muestra enriquecimiento en Cu, Pb y Zn. Nanchital (estación 9) se encuentra ubicada cerca del centro de operación de PEMEX, muestra enriquecimiento de Cu. La estación ubicada frente al astillero de Coatzacoalcos (estación 4) donde se reparan embarcaciones y se les da servicio de mantenimiento a las mismas, mostró enriquecimientos en Cr y Zn.

En la tabla 5 es posible apreciar el orden de magnitud de los metales en sedimentos superficiales del río Coatzacoalcos, en comparación con estuarios de otras áreas geográficas. Los valores de Ni y Co evaluados en Coatzacoalcos están por encima de los reportados para otras áreas. Sin embargo, los valores de Zn y Pb presentan valores bajos comparativamente con otras áreas.

METALES BIODISPONIBLES

En los estudios de metales en sistemas naturales, la especie química en que se encuentran los metales es fundamental para evaluar sus efectos tóxicos hacia los sistemas vivos. Para llevar a cabo estudios de especiación se requiere una extracción secuencial de los metales, para la cual es necesario un elaborado proceso químico; la extracción de metales en condiciones químicas suaves, tal como agitar con ácido clorhídrico diluido a temperatura ambiente, permite extraer los metales que fácilmente se pueden reincorporar de la fase sólida a la líquida y afectar a los sistemas vivos. Sin que necesariamente se sepa la forma química en que se encuentra el metal, ésta fracción se conoce como fracción biodisponible. Los metales en la fracción biodisponible están usualmente asociados con metales originados de aportes

antrópicos, que se depositan en los sedimentos por procesos de adsorción y complejación química. La biodisponibilidad de una pequeña fracción originada de altas concentraciones de metales traza en los sedimentos, puede tener impacto considerable en algunos organismos bentónicos (Bryan y Langston, 1992).

En el estuario del río Coatzacoalcos las concentraciones de metales biodisponibles estuvieron en un intervalo de 0.2 a 3.2 mg/l para Cd, de 3.1 a 9 mg/l para Co, de 3.3 a 46.4 mg/l para Cu, de 1.7 a 7 mg/l para Cr, de 1.3 a 8.9 mg/l para Ni, de 2.5 a 13.3 mg/l para Pb, de 5.9 a 15.9 mg/l para V, y de 8 a 199 mg/l para Zn. El área con la concentración de metales biodisponibles más alta fue la dársena de Pajaritos donde 67 % del Cd, 77 % del Co, 71

% del Cu 20 % del Cr 80 % del Ni, 26 % del Pb, 52 % del V y 90 % del Zn se encuentran en forma biodisponible (Bahena Manjarrez *et al.*, 1999). La concentración de metales bio-

disponibles en orden decreciente considerando el total de muestras estudiadas en sedimentos superficiales del río Coatzacoalcos fué: Zn>V>Cu>Pb>Co>Cr>Ni>Cd.

METALES EN NÚCLEOS DE SEDIMENTO

El estudio de la concentración de metales a lo largo de un núcleo de sedimentos, permite conocer como ha variado la concentración de metales con el tiempo, lo que permite evaluar si ha habido un incremento o disminución en su aporte, estudiar los procesos de diagénesis temprana que se llevan a cabo, así como la movilización de los metales por procesos físicos.

En estudios realizados en el estuario del río Coatzacoalcos, Rosales *et al.* (2003) seleccionaron cuatro sitios para estudiar los cambios en la concentración de metales a través del tiempo. En la estación marcada con el número 17 se ubicó el primer núcleo estudiado, este sitio se localiza a 49.4 km de la desembocadura del río con el mar, en una zona estrecha del río, en este punto el agua salina no alcanza a llegar

en ninguna época del año, en la época de lluvias los mayores valores de turbidez y material suspendido se encontraron en este punto. El promedio de concentración de metales traza, se muestran en la tabla 6. Los sedimentos del núcleo correspondiente al sitio 17, muestran en promedio los valores más bajos de aluminio (10.9 %), la materia orgánica y algunos de los elementos traza (Co, Cu, Cr, Ni, Zn) fueron significativamente más bajos también, a excepción del V que su concentración promedio fue más alta que en Nanchital (9) y Teapa (5). A lo largo del núcleo se observaron dos incrementos en el contenido de elementos mayores y metales traza a una profundidad de 11.5 cm y a 24.5 cm. El aumento de concentración de Al sugiere un aumento en el contenido de arcillas. La correlación estadísticamente significativa entre

Tabla 6. Concentración promedio (mg/kg) y desviación estándar de metales en cada núcleo.

Metal	Estación 17	Estación 10	Estación 9	Estación 5	Lagunas Costeras ^a	Ríos ^a
Co	10	17	28	25	12-36	22-26
Co ^b	5	2	4	2	4.7-16.8	3.34-19.6
Cu	12	24	25	125	2-47	22-29
Cu ^b	6	3	3	110	0.2-26.7	12.2-19.7
Cr	37	60	62	73	1-141	66-76
Cr ^b	13	9	6	12	1.25-124.6	0.4-77.5
Ni	12	20	44	68	3-59	32-98
Ni ^b	8	5	4	25	0.3-40.3	5.5-77.5
Pb	21	24	25	40	0.3-159	17-90
Pb ^b	3	5	5	18	0.25-93	8.1-50.5
V	56	80	23	31	nr	nr
V _b	18	9	14	18	nr	nr
Zn	69	120	115	235	4-227	64-193
Zn ^b	16	17	7	405	0.3-141.6	11.3-62.9

^a Golfo de México (Villanueva Fragoso y Páez Osuna, 1996); ^b Desviación Estandar; nr=no reportado

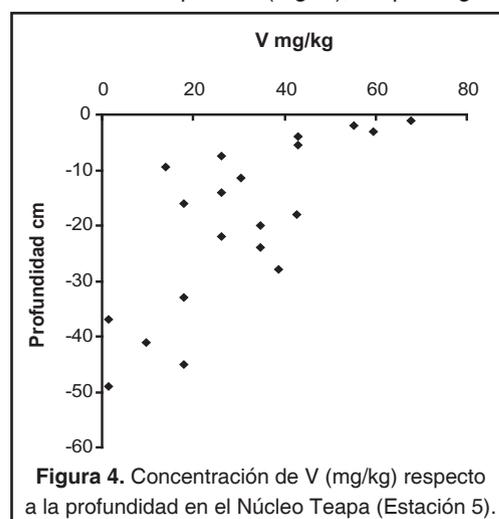
el Al_2O_3 y el contenido de arcillas a lo largo del estudio indica que el Al_2O_3 está principalmente en la fracción arcillosa, por lo que el uso de Al_2O_3 como un aproximación del contenido de arcillas es válido. Con el objeto de conocer las asociaciones entre los diferentes componentes químicos presentes, se llevó a cabo un análisis de correlación en cada núcleo estudiado. En el núcleo 17 se encontraron correlaciones significativas entre Al_2O_3 con Mg (1.00), Fe_2O_3 (0.99), P_2O_5 (0.99), materia orgánica (0.97), V (0.95), Cu (0.95), Cr (0.94), Ni (0.93), Zn (0.93), Co (0.91) y MnO (0.90), lo cual indica que los metales pesados están asociados con los minerales arcillosos probablemente unidos dentro de la estructura del mineral.

En la estación 10, a 19.3 km del mar, se ubicó el segundo núcleo estudiado. En este punto la corriente de San Francisco que drena los pantanos de Santa Alejandrina se une al río Coatzacoalcos. Estos pantanos reciben las descargas de la Refinería Lázaro Cárdenas ubicada en la ciudad de Minatitlán. En este punto el río es más ancho y menos profundo, el área se caracteriza por corrientes de menor velocidad y por el depósito de sedimentos finos, ricos en arcillas. La concentración promedio de Al_2O_3 en este núcleo fue de 16.82 % (Tabla 6), mayor que los valores encontrados en los puntos 17 y 5, lo que sugiere mayor contenido de arcillas aquí. La concentración de metales traza es más alta que en la estación 17, pero más baja que en los sitios de muestreo 9 y 5, con excepción del V, el cual muestra los valores más altos de los 4 núcleos estudiados, y puede estar asociado con las descargas de la Refinería Lázaro Cárdenas. La concentración de metales con la profundidad no muestra grandes cambios. El análisis de correlación de los constituyentes de éste núcleo, muestra una correlación alta de Al_2O_3 con Fe_2O_3 (0.98), MgO (0.98), K_2O (0.98), TiO_2 (0.97), P_2O_5 (0.92), Ni (0.86), V (0.81), lo que sugiere que estos elementos están principalmente asociados con minerales de aluminosilicatos.

El núcleo ubicado en la estación 9, se localizó a 10.4 km del mar, muy cerca del sitio de las descargas del pueblo del Nanchital. En este punto el río es ancho con profundidades de hasta 10.5 m. Los valores promedio de Al_2O_3 (17.6 %) en este núcleo indican un alto contenido de arcillas. La concentración de V muestra

un incremento gradual desde la base del núcleo hasta 10 cm debajo de la superficie, donde disminuyen drásticamente. El resto de metales estudiados muestran una distribución homogénea a lo largo del núcleo, con concentraciones de metales ligeramente más altas que en el sitio 17. Existe una correlación significativa entre el Al_2O_3 con Fe_2O_3 (0.95), K_2O (0.95), MgO (0.90), P_2O_5 (0.86), TiO_2 (0.82), los elementos traza no muestran asociación con estos elementos lo que indica una fuente de aporte diferente, posiblemente urbana o industrial.

En la estación 5, a 4.7 km de la desembocadura del río al mar, se colectó un cuarto núcleo, en este punto, el arroyo Teapa proveniente de un importante corredor industrial, se une a la corriente del río Coatzacoalcos; el arroyo Teapa está altamente impactado, a lo largo del día la cantidad de oxígeno disuelto y el pH varían en un intervalo amplio (Rosales y Carranza 1998). En este núcleo los valores promedio de Al_2O_3 encontrados (13.3%) fueron más bajos que los núcleos colectados en Nanchital (Est. 9), y en San Francisco (Est. 10), la cantidad de materia orgánica fue cuatro veces más alta que en el núcleo del Júcaro (Est. 17) y la concentración de metales fue significativamente más alta que en los otros núcleos estudiados. Los elementos que presentan mayor enriquecimiento comparando con los otros puntos estudiados fueron Zn, Ni y Cu. Estos elementos muestran un aumento de concentración considerable a 25 cm de profundidad, que coincide con un aumento en el contenido de materia orgánica. El V muestra un aumento gradual de concentración hasta la superficie (Fig. 4), lo que sugiere



un incremento en las descargas de este metal. Al_2O_3 mostró una correlación significativa con Fe (0.99), Ti (0.99), Mg (0.96) y K (0.96). En tanto que la materia orgánica mostró correlaciones significativas con Cu (0.75), Cr (0.60) y Ni (0.61).

Rosales *et al.* (2003) llevaron a cabo mediciones de ^{210}Pb y ^{37}Cs en el núcleo colectado en Teapa, con el objeto de medir la velocidad de depositación de los sedimentos en el área. Observaron un comportamiento errático en el perfil de concentración de ^{210}Pb y no se obser-

vo un decaimiento de actividad consistente con la profundidad. El uso de ^{37}Cs no fue posible debido a las bajas actividades encontradas a lo largo del núcleo. Un comportamiento similar de ^{210}Pb se ha encontrado en áreas donde existe un mezclado vigoroso de los sedimentos, con velocidades de depositación muy altas, Rosales *et al.* (2003) concluyeron que se puede estimar una velocidad de acumulación de 1 cm/año basándose en el hecho de que el núcleo es más joven a 1954 (año en que hubo una apreciable introducción de ^{37}Cs al medio ambiente).

DISTRIBUCIÓN DE METALES A LO LARGO DE LOS NÚCLEOS

Los metales pesados en todos los sitios estudiados muestran una distribución homogénea a lo largo del núcleo, o muestran valores más altos de metales asociados con la composición de los sedimentos. No se observa un cambio de concentración consistente que se pueda asociar con el inicio de la industrialización en el área en 1970. Lo que se observa es que los sedimentos han sido depositados en períodos relativamente cortos y han sido sujetos a un mezclado vigoroso, por lo que los perfiles de concentración de los metales pesados con la profundidad reflejan los aportes más recientes o muestran un perfil homogéneo con cambios en la concentración de metales asociados con la composición de los sedimentos. Un mezclado vigoroso de sedimentos y velocidades de saltación altas son comunes en ambientes

estuarinos, dados los cambios estacionales en el flujo del río y la alta movilidad de los sedimentos superficiales, la cual se puede inferir por los cambios en tamaño de grano, contenido de limos y arcillas transportados en suspensión y porcentaje de sedimentos transportados en saltación a lo largo del año.

Los niveles de concentración de los metales encontrados en los diferentes núcleos estudiados, se compararon con el núcleo colectado en la estación 17, donde no existe actividad industrial; las diferencias más notable se observaron con el núcleo colectado en la estación 5, donde se observaron concentraciones más elevadas de Zn, Ni, Cu y materia orgánica, aparentemente de origen antrópico (Rosales *et al.*, 2003).

CONSIDERACIONES FINALES

La comparación de la concentración de metales traza de la parte baja del río Coatzacoalcos con la concentración de metales en agua y sedimentos de lagunas costeras y ríos del Golfo de México reportada por Villanueva Fragoso y Páez Osuna (1996), muestra que los rangos de concentración son altamente variables y dependen de la litología y de las características ambientales de cada área.

Los valores más altos de metales se encontraron en las lagunas costeras más que en los ríos. Los valores de Co, Cr, Ni y Pb en núcleos de sedimentos del río Coatzacoalcos son del mismo orden de magnitud que los valores reportados para otras áreas del Golfo de México.

Sin embargo las concentraciones de Cu y Zn encontradas en el núcleo colectado en Teapa (estación 5), son considerablemente más altas.

Los sedimentos superficiales de la dársena de Pajaritos (estación 3) y Teapa (estación 5) tienen valores de concentración más elevados y por encima de los reportados para otras áreas costeras del Golfo de México (Villanueva Fragoso y Páez Osuna, 1996). Las concentraciones de Cd, Cu, Cr, Pb y Zn son significativamente más elevadas en los 10 km finales del río Coatzacoalcos, antes de su desembocadura en el mar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a las autoridades del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, el apoyo financiero brindado por el IMP a través del Proyecto FIES 95-122-VI, a la Secretaría de Marina Armada de México,

su valiosa ayuda para la colecta de muestras. Asimismo agradecen a S. Santiago Perez y E. Morales de la Garza su apoyo en el análisis de muestras y en toda la logística involucrada en la realización de este proyecto.

LITERATURA CITADA

- Bahena Manjarrez J.L., 1999.** Evaluación espacial y temporal de metales pesados en la parte baja del Río Coatzacoalcos. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. División de estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería. Campus Morelos. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Bianchi T.S., J.R.Pennock, y R.R. Twilley, 1999.** Biogeochemistry of Gulf of Mexico Estuaries. Wiley and Sons. 428 p.
- Bryan G.W., y W.J. Langston, 1992.** Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76: 89-131.
- Cearetta, A., M.J. Irabien, E. Leorri, I. Yusta, I.W. Croudace, y A.B. Cundy, 2000.** Recent anthropogenic impacts on the Bilbao estuary, northern Spain: geochemical and microfauna evidence. *Estuarine, Coastal and Shelf Sciences*, 50: 571-592.
- Chapman D., y V. Kimastach, 1992.** The selection of water quality variables, p. 51-119. In: D. Chapman (Ed.). *Water Quality Assessments*. Chapman and Hall. Great Britain.
- Croudace I.W., y A.B. Cundy, 1995.** Heavy metals and hydrocarbon pollution in recent sediments from Southampton water, southern England: a geochemical and isotopic study. *Environmental Science and Technology*, 29: 1288-1296.
- French, P.W., 1993.** Seasonal and inter-annual variation of selected pollutants in modern intertidal sediments, Aust Cliff, Severn Estuary. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 37(2): 213-219
- Head P.C., 1976.** Organic processes in estuaries, p. 54-91. In: J.D. Burton (Ed.). *Estuarine Chemistry*. Academic Press.
- Kennish M., 1996.** Pollution in estuaries and coastal marine waters. *Journal of Coastal Research, Special Issue 12*: 27-49.
- Konhauser O.K., A.M. Powell, S.W. Fyfe, J.F. Longstaffe, y S. Tripathy, 1997.** Trace elements chemistry in major rivers in Orissa State, India. *Environmental Geology*, 29 (1-2), 132-141.
- Legoburu I., y L. Coanton, 1991.** Heavy metal concentration in sediments from Pasajes Harbour, Spain. *Mar Pollut. Bull.*, 22: 207-209.
- Luoma, S.N., y D.F.H. Phillips, 1988.** Distribution, variability and impact of trace elements in San Francisco Bay. *Mar. Pollut. Bull.*, 19:413-425
- Mendez Jaime C., 1998.** Dinámica Química del Estuario del río Coatzacoalcos. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería. Campus Morelos. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Merian E., 1991.** Metals and their compounds in the environment. VCH.
- Prudente M.S., Ichihashi H., y R. Tatsukawama, 1994.** Heavy metal concentrations in sediments from Manila Bay, Philippines and inflowing rivers. *Environmental Pollution*, 86: 83-88.
- Rosales Hoz L., y A. Carranza Edwards, 1998.** Heavy metals in sediments from Coatzacoalcos river, Mexico. *Bull. Env. Contam. And Toxicology*, 60: 553-561.
- Rosales Hoz L., A. Carranza Edwards, P. Carvajal Romero, C. Mendez Jaime, y M.E. Ruiz Santoyo, 2003.** Physico-chemical seasonal variability of a tropical estuary: major and minor elements in water and air. *Environmental Geology*, 44: 790-798.
- Rosales Hoz, L., A.B. Cundy, y J.L. Bahena Manjarrez, 2003a.** Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos Estuary, Mexico. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 56: 1-10.

UNAM-INEGI, 1994. Carta Tectónica de los Estados Unidos Mexicanos. R.J. Padilla Sánchez, R.D. Martínez Serrano, V. Tamez Rodríguez (eds.) UNAM-INEGI, México

Sadiq M., 1992. Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Marcel Dekker Inc. USA.

Villanueva Fragoso S., y F. Páez Osuna, 1996. Niveles de metales en el Golfo de México: agua, sedimentos y organismos, p. 309-347, *In:* A.V. Botello, J.L. Rojas Galaviz, J.A. Benitez y D. Zarate Lomeli (Eds), Golfo de México, Contaminación e impacto Ambiental: Diagnostico y Tendencias, EPOMEX Serie Científica Vol. 5 Universida Autónoma de Campeche. 666 p.

Wark K., y C.F. Warner, 1992. Contaminación del Aire. Origen y Control. Ed. Limusa, México D.F., México.

Villanueva, F.S., y A.V. Botello, 2005. Vigilancia y presencia de metales tóxicos en la laguna el Yucateco, Tabasco, México, p. 407-430. *In*: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Vigilancia y Presencia de Metales Tóxicos en la Laguna El Yucateco, Tabasco, México

Susana Villanueva F. y Alfonso V. Botello

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

24

RESUMEN

En este trabajo se muestran los resultados de las investigaciones que se han llevado a cabo a lo largo de siete años en la laguna El Yucateco, Tabasco, con relación a los niveles de metales (cadmio, cromo, plomo, níquel y vanadio) en sedimentos en su forma total y biodisponible, en dos núcleos sedimentarios, así como en los tejidos musculares de peces y crustáceos, con el propósito de estimar el comportamiento de dichos metales en este ecosistema a través de un programa de vigilancia temporal y espacial. Los resultados de los metales en sedimentos y en los tejidos musculares de siete especies de peces y crustáceos de dicha laguna, demuestran elevadas concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni. Estos niveles pueden producir efectos toxicológicos negativos en los organismos y por lo tanto, causar un efecto deletéreo en las pesquerías importantes de la región. En la laguna El Yucateco la disponibilidad de los metales depende básicamente de la naturaleza de los sedimentos y las condiciones físico-químicas de las aguas locales y por supuesto del control que se tenga de las descargas industriales y domésticas en dicho sistema.

ABSTRACT

This study show results of the last seven years of research in El Yucateco Lagoon, Tabasco, related to total metal concentrations (cadmium, chromium, lead, nickel and vanadium) in sediments and muscle from fish and crustaceans, as well as bioavailable concentration in sediments, particularly from two sedimentary nucleus. The aim of this research was to analyze the metal behavior in this ecosystem through a time-space approach. Metal concentrations in sediments and muscle from seven species of fish and crustacean showed high values for Cd, Cr, Pb and Ni. These concentrations might be of toxicological importance, with a deleterious effect in local fisheries. Metal availability in El Yucateco lagoon, depends basically, on sediment nature and physico-chemical conditions of local waters, together with domestic and industrial discharge controls established in the region.

INTRODUCCIÓN

El estado de Tabasco posee valiosos ecosistemas costeros, especialmente las lagunas costeras y una importante red hidrológica que funcionan como un reservorio natural para una gran biodiversidad de animales y vegetales. Estas áreas actualmente se encuentran bajo la presión del desarrollo en donde sobresalen dos clases de actividades, las del petróleo (extracción y producción) y las agrícolas-ganaderas, que en conjunto representan casi el 90% de los rublos productivos del estado de Tabasco.

La mayoría de los metales empleados en las diversas actividades industriales, agrícolas y urbanas manifiestan su presencia en los ecosistemas costeros del estado de Tabasco, sobre todo en las cercanías de los sitios de explotación, extracción y refinación del petróleo, de producción de fertilizantes, de minería y metalurgia y desde luego en las cercanías de ciudades costeras con un número importante de habitantes. Las actividades de dragado para la perforación de pozos petroleros también generan grandes cantidades de lodos que contienen cromatos. De igual manera, las descargas domésticas sin tratar, aportan grandes volúmenes de lodos enriquecidos con metales como Pb, Ni, Cd y Cr entre otros; cuyo destino final son los ríos y lagunas o directamente son descargados en el mar.

En este tipo de casos, los metales están disponibles a la biota en concentraciones significativas, dependiendo básicamente de la naturaleza y tipo de los sedimentos y las características físico-químicas de las aguas. Sin embargo, para conocer la conducta y el balance geoquímico de los metales, es necesario realizar estudios sobre su naturaleza química, su tiempo de residencia, su disolución, su remoción, su disponibilidad hacia la biota, su transferencia hacia los sedimentos, sus interacciones entre

la fase acuosa y los sedimentos, su biomagnificación en diferentes niveles tróficos; los cuales permitan definir los efectos y alteraciones que pueden producir en la biota circundante, y por ende los daños a la salud humana.

Un aspecto importante que se debe de considerar en la evaluación de la contaminación sobre un ecosistema son los metales biodisponibles o la fracción "no-detritica", ya que dichas concentraciones indican la porción de estos que son fácilmente removibles y los cuales van a estar disponibles a la biota (Villanueva y Botello, 1998).

Una de las principales características de los metales en los ecosistemas costeros, es que los organismos pueden almacenar grandes concentraciones de metal (bioacumulación) y consecuentemente inducen a un incremento de las concentraciones del metal en niveles tróficos superiores (biomagnificación).

Por todo lo anterior, se vuelve indispensable conocer y evaluar el grado de contaminación por Cd, Cr, Pb, Ni y V en sedimentos y organismos acuáticos. Así, como determinar las fluctuaciones en los niveles de dichos metales en su forma total y biodisponible a través del tiempo (1996-2003) y diagnosticar las tendencias evolutivas mediante el empleo de núcleos sedimentarios.

Este estudio forma parte de los proyectos "Diagnóstico de los Efectos Ambientales de la Industria Petrolera Asociados a la Región Sur de PEP", y "Monitoreo Ambiental Integral de los Impactos de la Actividad Petrolera en la Laguna El Yucateco, Tabasco; México", financiados por Petróleos Mexicanos y realizado en el laboratorio de Contaminación Marina del ICMYL de la UNAM.

ÁREA DE ESTUDIO

Se realizaron siete muestreos a lo largo de ocho años de estudios que fueron:

- Junio-Septiembre, 1996 (Sedimentos)
- Junio, 1997 (Núcleos y Organismos)

- Abril-Agosto, 2001 (Sedimentos)
- Mayo-Septiembre, 2003 (Sedimentos, Organismos)

Los puntos de muestreo que cubrieron la laguna fueron siete para la colecta de los sedimentos (Fig. 1) y 11 para la obtención de los organismos acuáticos (Fig. 2).

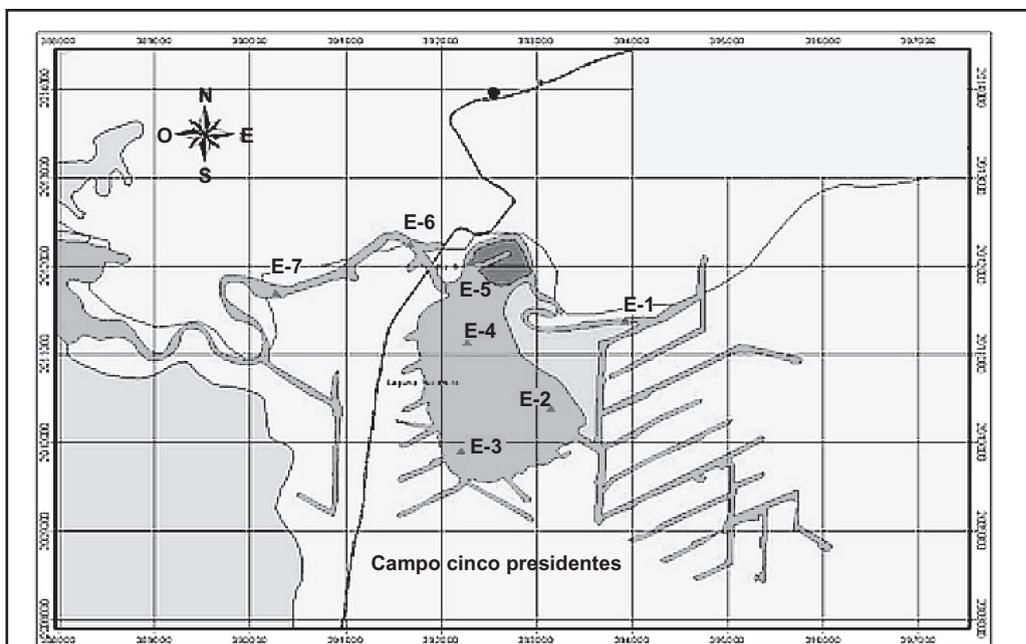


Figura 1. Ubicación de las estaciones de muestreo de sedimentos de la laguna El Yucateco, Tabasco. (Junio 1996– Septiembre, 2003).

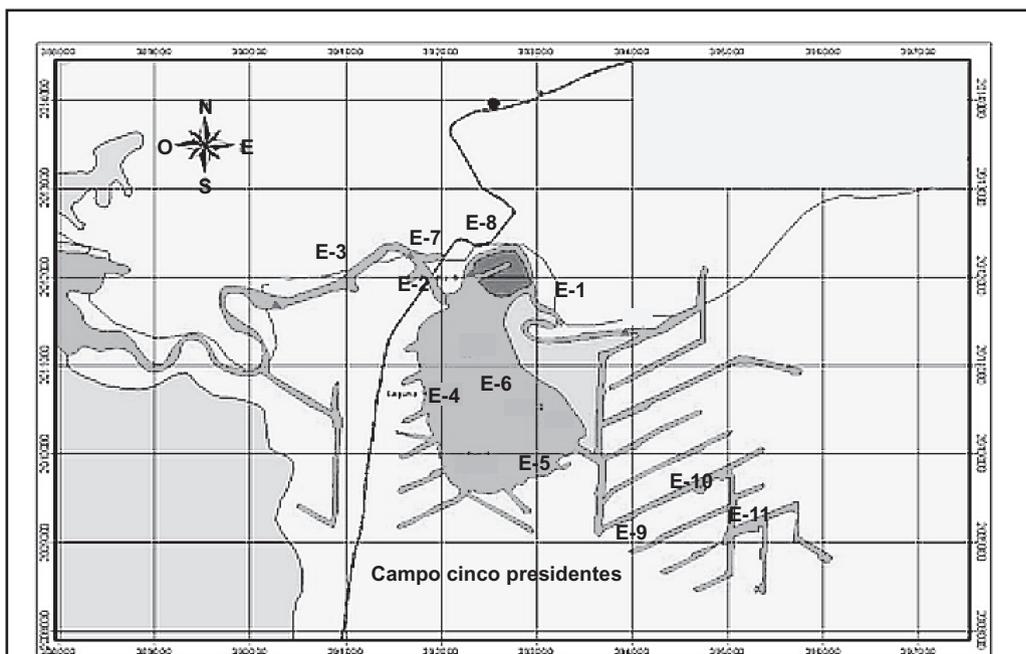


Figura 2. Ubicación de los sitios de captura de organismos acuáticos de la laguna El Yucateco, Tabasco.

METODOLOGÍAS

Las metodologías empleadas fueron las propuestas por Loring, 1979; IAEA, 1989; Luoma y Jenne, 1976; Páez-Osuna, 1988. Por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica (Shimatzu Mod.6800), con corrector automático de deuterio; efectuando digestiones con ácidos fuertes como HNO_3 ultrapuro para la digestión total del sedimento, así como para los tejidos

de los organismos, para la determinación de las concentraciones biodisponibles o "no de-tríticas" fue con un ácido débil (CH_3COOH). Utilizando estándares certificados y material de referencia GBW 08571 para mejillones, GBW 08301 para sedimentos de río y GBW 07314 para sedimento marino.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados de los metales por concentraciones promedio por estación y por época de muestreo, tanto para sedimentos totales y biodisponibles, como para los núcleos sedimentarios y los organismos acuáticos.

Sedimentos

Cadmio

Se examinan las concentraciones obtenidas de cadmio total entre 1996, 2001, 2003 y los núcleos analizados en 1997. La E-1 mantiene un patrón estable durante 1996 y 2001; sin embargo, para abril y mayo del 2003 los niveles aumentaron aproximadamente en 150% con respecto a los años anteriores. Para mayo del 2003 las concentraciones disminuyeron sobre todo en la E-1, aumentando para septiembre hasta en un 400% (Tabla 1).

Las concentraciones para la E-3 mantuvieron uniformidad en 1996, luego aumentó entre el 2001 y 2003. En Mayo del 2003 la E-5 disminuyó hasta en un orden de magnitud. En E-4, E-6 y E-7 los niveles se redujeron en aproximadamente un 30%, como se observa en la tabla 1. La E-4 se encuentra ubicada en la parte intermedia del río Chicozapote, entre el río Tonalá y la laguna El Yucateco (Fig. 1). En esta zona, la corriente, la profundidad y el acarreo de materiales es mayor, propiciando que el depósito de metales en los sedimentos ocurra a tasas menores.

Todas las concentraciones de cadmio total en los sedimentos superficiales de los muestreos

de junio y septiembre de 1996, abril y agosto del 2001, mayo y septiembre del 2003 en las E-1, E-2, E-3, E-4, E-5 y E-7 se encuentran por arriba del valor reportado por Long *et al.* (1995) para sedimentos de áreas costeras, el cual es de $1.2 \mu\text{g g}^{-1}$. Esta concentración puede producir efectos biológicos nocivos a los organismos que habitan en la cercanía de dichos sedimentos.

Para el cadmio biodisponible de los siete muestreos realizados se registraron por debajo del valor propuesto por Long *et al.* (1995) para que haya efectos biológicos sobre los organismos, ya que el intervalo de valores va desde los no detectados hasta $1.15 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 2)

Con respecto al estudio de los núcleos sedimentarios, en el núcleo de la estación 3 se analizaron 10 perfiles correspondientes a una profundidad de 10 a 87 cm, es decir, aproximadamente de 20 a 175 años de procesos sedimentarios.

Se nota que todos los metales presentaron una concentración ascendente desde los niveles más profundos 77-87 cms. \pm 144 -175 años de antigüedad hasta los niveles más recientes de 10-20 cms de profundidad \pm 20 - 40 años de antigüedad.

El cadmio total mantuvo concentraciones uniformes con un intervalo de valores de $4.70 \mu\text{g g}^{-1}$ a $5.69 \mu\text{g g}^{-1}$ durante aproximadamente 200 años. Esto indica que su balance geoquímico se ha mantenido constante.

El núcleo 4 se ubicó en el centro de la laguna, dentro del canal de dragado. Allí se han in-

Tabla 1. Concentraciones de cadmio total ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tabasco. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	Jun 97	Abr 01	Ago 01	May 03	Sep 03
Efectos biológicos	1, 2		Núcleo				
1	2,62	2,81		3,00	2,96	1,36	5,46
2	1,80	-		2,95	2,89	2,68	5,52
3	1,82	1,93	5,39	2,77	2,74	2,78	2,68
4	1,86	-	4,95	3,07	2,65	0,76	1,42
5	2,12	-		2,86	2,59	0,72	2,67
6	1,84	2,48		2,61	2,51	1,80	1,03
7	1,85	-		2,81	2,67	2,15	1,19

Tabla 2. Concentraciones de cadmio biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	Jun 97	Abr 01	Ago 01	May 03	Sep 03
Efectos biológicos	1, 2		Núcleo				
1	0,80	0,55		0,93	0,69	0,54	0,29
2	0,74	-		0,60	0,79	0,57	0,13
3	0,81	0,50	0,97	0,65	0,83	0,82	0,17
4	0,89	-	0,93	0,67	0,70	0,74	<0,02
5	1,15	-		0,67	1,05	0,64	<0,02
6	1,07	0,59		0,57	0,87	0,98	<0,02
7	0,59	-		0,74	1,05	0,91	<0,02

roducido equipos de perforación y maquinaria diversa. En consecuencia, esta es un área sumamente afectada por las actividades petroleras realizadas dentro de la laguna. En este núcleo, la secuencia sedimentaria no es uniforme y se fragmenta en dos horizontes, presentando características muy diferentes al núcleo 3.

Aquí se analizaron 9 perfiles sedimentarios que van de una profundidad de 10 cms. a una de 61 cms., con antigüedad de 20 a 120 años aproximadamente.

Presenta valores uniformes, predominando en los perfiles de las concentraciones de $5.8 \mu\text{g g}^{-1}$. La excepción corresponde al perfil ubicado en la profundidad de 28-34 cms. (56-68 años de edad). Este tuvo la menor concentración con $2.82 \mu\text{g g}^{-1}$.

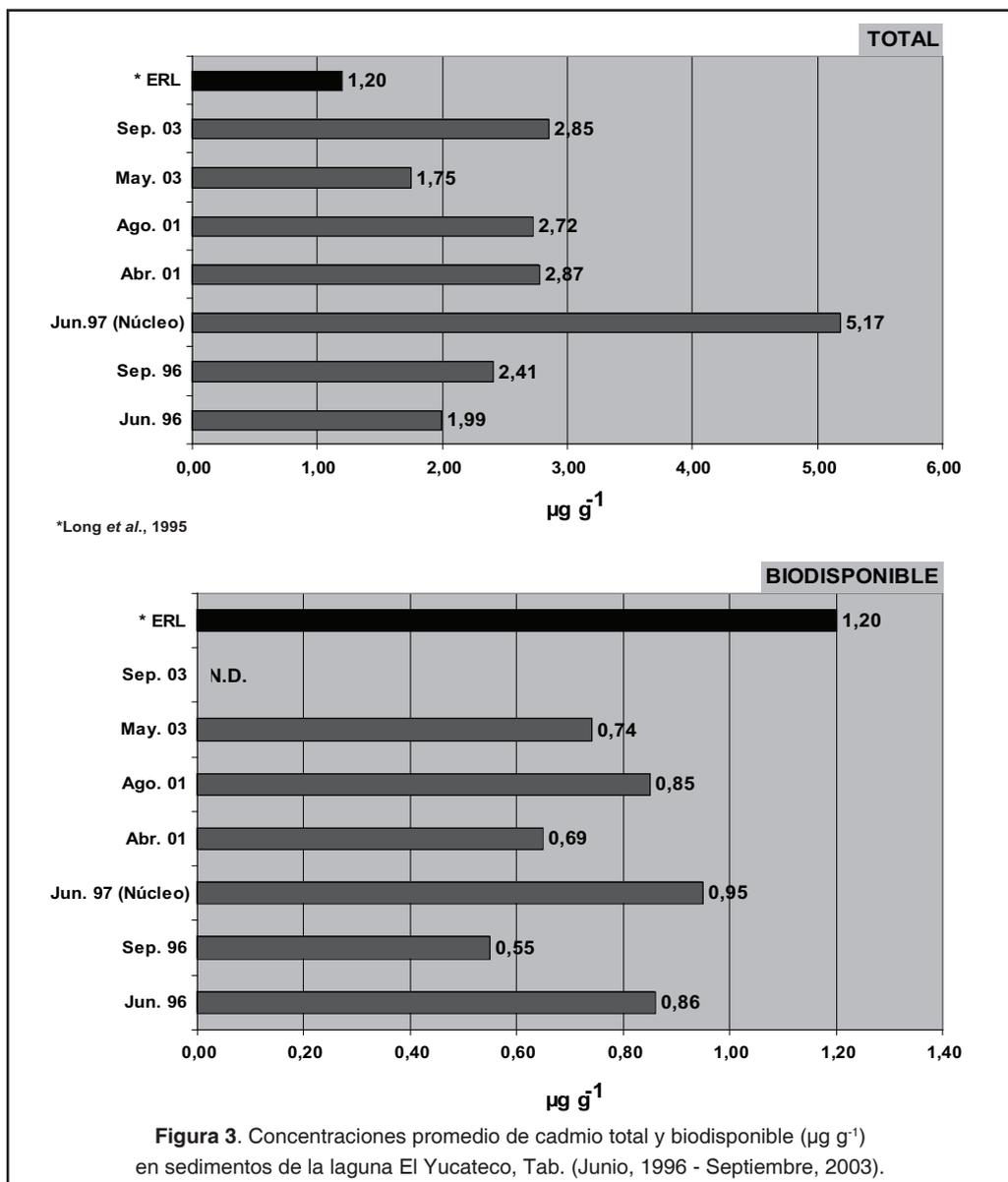
Al considerar la "concentración basal" de $4.70 \pm 5.00 \mu\text{g g}^{-1}$ para cadmio, se puede observar en los resultados de los muestreos realizados durante estos siete años, que las concentraciones han disminuido hasta en un 100% para los sedimentos superficiales, excepto para la E-1 y E-2 del muestreo de septiembre, en donde se obtuvo un valor aproximado de $5.50 \mu\text{g g}^{-1}$, es decir, dentro del intervalo detectado hace 5 años.

De los promedios generales de los siete muestreos, se observa que el nivel ha tenido variaciones de hasta un 100% en el transcurso del tiempo; los valores más altos se registraron en septiembre del 2003 ($2.85 \mu\text{g g}^{-1}$), siguiéndole abril y agosto del 2001 ($2.87 \mu\text{g g}^{-1}$ y $2.72 \mu\text{g g}^{-1}$) y luego septiembre de 1996 ($2.41 \mu\text{g g}^{-1}$). Las concentraciones bajas correspon-

dieron a mayo del 2003 ($1.75 \mu\text{g g}^{-1}$) y junio de 1996 ($1.99 \mu\text{g g}^{-1}$), disminuyendo en aproximadamente 150%. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que el valor promedio de los núcleos 3 y 4 fue de $5.17 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fig. 3).

Como se aprecia en la figura 3, en las siete etapas del análisis las concentraciones promedio se ubicaron por arriba del límite máximo permisible que establecen Long *et al.* (1995) para que los organismos acuáticos presenten algún efecto biológico negativo y que es de $1.2 \mu\text{g g}^{-1}$.

Hay que mencionar que el cadmio se presenta en la naturaleza en forma de CdS o CdCO_3 y que su origen en los sistemas acuáticos es de tipo litológico natural, aportado por el lixiviado de los suelos aledaños a la laguna, además de otras fuentes como: las emisiones volcánicas; o bien por fuentes antropogénicas: 1) el uso de fertilizantes que contengan este metal; 2) las baterías (se usa cerca del 70% del cadmio total); 3) el uso de pigmentos en plásticos, cerámicas y vidrios; 4) estabilizadores para PVC; 5) en ingeniería en el baño de acero, fundición de metales no ferrosos y en varios tipos de



aleaciones especializadas, 6) el fuego forestal, 7) las operaciones mineras y de fundición, 8) la combustión de madera, carbón y petróleo (Elinder, 1985; Elinder, 1992; IARC, 1993).

Cromo

Al hacer el balance de las concentraciones a lo largo de siete años de estudio, se observa que el comportamiento de este metal ha sido muy variable con el transcurso del tiempo.

En junio de 1996, las concentraciones totales fueron altas, variando de 141.46 $\mu\text{g g}^{-1}$ (E-5) a 30.05 $\mu\text{g g}^{-1}$ (E-7). Para septiembre del mismo año, los valores se mantuvieron constantes, excepto para la E-6, que disminuyó a 34.23 $\mu\text{g g}^{-1}$, mientras que en abril del 2001, se siguió registrando un descenso en todas las estaciones. Para agosto del mismo año, los niveles aumentaron con respecto al anterior muestreo, aproximadamente en un 200%, ya que las concentraciones van de 52.75 $\mu\text{g g}^{-1}$ (E-7) a 108.21 $\mu\text{g g}^{-1}$ (E3) y 101.09 $\mu\text{g g}^{-1}$ (E-1).

En el muestreo de mayo del 2003 las concentraciones disminuyeron entre un 50 y 60% en las siete estaciones; sin embargo, para septiembre del mismo año las concentraciones volvieron a subir el mismo porcentaje, a excepción de la E-1 donde se cuantificó un valor significativamente bajo (12.09 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Tabla 3).

Como se observa claramente en la tabla 3, los meses de abril del 2001 y mayo del 2003 fueron los años donde se registraron los niveles

más bajos de cromo total, respecto a los muestreos anteriores.

Hay que hacer notar que las E-1 y E-7 han registrado las concentraciones más bajas de todo el sistema, variando de 12.09 $\mu\text{g g}^{-1}$ (septiembre, 2003) y 28.74 $\mu\text{g g}^{-1}$ (mayo 2003) a 52.75 $\mu\text{g g}^{-1}$ (agosto 2001); en cambio, no hubo una constante para la concentración más alta, ya que esta ha venido fluctuando según la temporada y el año estudiado. Sin embargo, se observa cierta homogeneidad durante los meses de agosto del 2001 y septiembre del 2003 (Tabla 3). Contrario a lo que se observó en abril del 2001 y mayo del 2003, junio y septiembre de 1996, así como septiembre del 2003, estos son los meses donde se han registrado las concentraciones más altas con respecto a los otros muestreos realizados.

En lo que respecta a las concentraciones de cromo biodisponible, en junio del 1996 no se detectó en ninguna estación; para septiembre del mismo año, las tres estaciones estudiadas aumentaron hasta en un orden de magnitud, y las más altas fueron la E-1 (3.79 $\mu\text{g g}^{-1}$) y la E-6, la más baja correspondiendo a la E-3 (Tabla 4).

En abril del 2001 se registró el metal en las siete estaciones, excepto la E-3; las E-1 (1.86 $\mu\text{g g}^{-1}$) y E-6 (0.29 $\mu\text{g g}^{-1}$) disminuyeron con respecto al muestreo de septiembre de 1996. Para agosto del mismo año, las concentraciones aumentaron en las siete estaciones hasta en un 200%; la estación con la más alta concentración fue la 6 (5.34 $\mu\text{g g}^{-1}$) y la menor la E-7

Tabla 3. Concentraciones de cromo total ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	Jun 97	Abr 01	Ago 01	May 03	Sep 03
Efectos biológicos	81		Núcleo				
1	127,52	138,20		47,02	101,09	32,05	12,09
2	127,81	-		43,06	91,01	30,85	78,35
3	124,52	124,24	30,77	37,92	108,21	46,22	109,73
4	138,73	-	63,96	46,83	95,09	40,27	109,02
5	141,46	-		48,14	97,73	33,97	94,59
6	127,84	34,23		44,35	96,90	43,85	117,70
7	30,05	-		36,43	52,75	28,74	119,36

Tabla 4. Concentraciones de cromo biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	Jun 97	Abr 01	Ago 01	May 03	Sep 03
Efectos biológicos	81		Núcleo				
1	<0.05	3,79		1,86	4,33	2,11	<0.05
2	<0.05	-		0,63	4,02	1,62	<0.05
3	<0.05	1,44	2,75	<0.05	2,65	1,22	<0.05
4	<0.05	-	7,96	0,51	2,88	0,99	<0.05
5	<0.05	-		1,45	3,74	1,61	<0.05
6	<0.05	1,83		0,29	5,34	0,86	<0.05
7	<0.05	-		1,41	3,49	0,91	<0.05

($3.49 \mu\text{g g}^{-1}$). En el muestreo de mayo del 2003, las concentraciones biodisponibles disminuyeron de un 100% a un 300% dependiendo la estación; por ejemplo en la E-6 y E-7 los valores fueron de $0.86 \mu\text{g g}^{-1}$ y $0.91 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. Para septiembre de este mismo año, las concentraciones volvieron a disminuir, no detectándose en ninguna estación algún valor por encima del límite de detección (Tabla 4).

Con relación a los núcleos analizados, el nivel más bajo de cromo total en el núcleo 3 fue el perfil correspondiente a 144-175 años con $6.76 \mu\text{g g}^{-1}$ y con un incremento de hasta 10 veces ($67.99 \mu\text{g g}^{-1}$) en el correspondiente a 80 años de antigüedad (30-37 cms. de profundidad). De ahí disminuyó a $57.58 \mu\text{g g}^{-1}$ hace 40 años y a $47.51 \mu\text{g g}^{-1}$ hace 20 años aproximadamente. Esto corresponde a un enriquecimiento de hasta 7 veces respecto al nivel más bajo.

El cromo presenta niveles de concentración y comportamiento geoquímico fluctuante a través del tiempo y su tendencia de concentración va en aumento, sobre todo en los últimos 80 años, debido a su uso intensivo en procesos industriales.

El cromo total del núcleo 4, también mostró una clara tendencia al enriquecimiento. La concentración mínima que se detectó fue de $12.86 \mu\text{g g}^{-1}$ en el perfil más profundo (56-61 cms.) con 112 - 122 años de edad. En los perfiles más recientes se nota un incremento en la concentración, sobre todo en los estratos de 16 a 22 cms. $\pm 32 - 44$ años ($128.83 \mu\text{g g}^{-1}$) y en el de 10-16 cm donde se detectó la concentra-

ción más alta de todos los niveles analizados ($166.51 \mu\text{g g}^{-1}$).

El cromo presenta una distribución de la fracción biodisponible similar a la total, alcanzando sus valores máximos en el perfil de 30-37 cm (60 - 75 años), y disminuyó en los perfiles más recientes.

Las concentraciones más altas de cromo total y biodisponible en los perfiles por debajo de la superficie sugieren que el área lagunar estuvo más contaminada por este metal entre 20-60 años atrás y que la carga contaminante del mismo disminuyó durante la última década, mejorándose la calidad de los sedimentos. Lo anterior, debido a que sedimentos recientes más limpios se depositaron sobre los antiguos más contaminados (Crecelius *et al.*, 1985).

Este aporte de cromo tan considerable en los últimos 50 años, refleja las intensas actividades de exploración y explotación de petróleo efectuadas en las cercanías y dentro de la laguna. La concentración del metal aumentó hasta en 15 veces respecto al registro más antiguo (112 años).

La "concentración basal" para cromo en el área de estudio se encuentra entre 6.76 y $12.28 \mu\text{g g}^{-1}$.

Al promediar las concentraciones de los siete muestreos, se observa que el nivel ha ido disminuyendo en el transcurso del tiempo; el valor más alto se registro en junio de 1996 ($116.85 \mu\text{g g}^{-1}$), siguiéndole septiembre del mismo año

(98.89 $\mu\text{g g}^{-1}$); en abril del 2001 disminuyó aproximadamente en un 90% (43.3 $\mu\text{g g}^{-1}$), en cambio en agosto del 2001 aumentó a 91.8 $\mu\text{g g}^{-1}$; sin embargo, para mayo del 2003 la concentración disminuyó hasta en un 150%, volviendo a aumentar para septiembre del 2003 el 150% que había disminuido en mayo del 2003 (Fig. 4).

Como se observa en la figura 4, en mayo del 2003 y abril del 2001 las concentraciones promedio de las siete estaciones se encontraron por debajo del límite que establecen Long *et al.* (1995); mientras que junio y septiembre de 1996, así como agosto del 2001 y septiembre del 2003, se presentaron por arriba del límite para que los organismos acuáticos lleguen a presentar algún efecto (81 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Tomando en cuenta este mismo tratamiento para el cromo biodisponible, se observa en la figura 4, que en los siete muestreos realizados, se registraron por debajo del valor que proponen Long *et al.* (1995).

Diversos trabajos señalan, que el cromo en los sedimentos de las áreas costeras presenta concentraciones de hasta 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, las cuales van decreciendo en zonas profundas, promediando 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Riley y Chester, 1971). De igual manera, su presencia en cuerpos de agua, se asocia a descargas industriales, desechos de la minería, la tenería y la galvanoplastia, así como en la producción de fertilizantes, los cuales descargan sus desechos en forma de cromatos.

Hay que hacer mención que el cromo es un metal que se encuentra distribuido de manera natural en el aire, suelo y corteza terrestre. El cromo elemental Cr (0) no existe en la naturaleza. El cromo es un elemento metálico con estados de oxidación que van de Cr (II) a Cr (VI). La forma trivalente y sus sales son usualmente la forma más estable y la principal en las plantas y animales como elemento esencial. Las sales del cromo hexavalente son las menos estables y las más reactivas biológicamente y pocas veces se presenta en la naturaleza, pero este es producido a través de fuentes antropogénicas como el mineral PbCrO_4 (EPA 1984, Hurlburt y Hurlburt, 1971). El Cr (VI) soluble en los cuerpos acuáticos es persistente por largo tiempo, pero eventualmente es reducido a cro-

mo trivalente por la presencia de materia orgánica u otros agentes reductores que están presentes en el agua (Cary, 1982; EPA, 1984). El tiempo de residencia del Cr total en un cuerpo acuático es de aproximadamente 4.6 a 18 años (Schmith and Andren, 1984). Altas concentraciones de Cr en el ambiente son debidas a las emisiones industriales, como la combustión del carbón y petróleo, manufactura química del cromo, al platinado del cromo, producción de cemento, a los efluentes de descargas de basureros, industriales, de combustión de combustibles fósiles, incineración de sólidos municipales (Gianello *et al.*, 1998). La movilidad del cromo en los ambientes acuáticos depende de las características del sedimento, incluyendo las arcillas, el contenido de óxido de hierro y las cantidades presentes de materia orgánica.

Plomo

Para este elemento el comportamiento espacio-temporal ha sido muy variable. El plomo total en las siete estaciones colectadas durante septiembre de 1996 fueron las más altas registradas para esta laguna, presentando el valor más elevado para sedimentos de zonas costeras del Golfo de México con 329.24 $\mu\text{g g}^{-1}$ en la E-1. El muestreo de septiembre disminuyó a 275.71 $\mu\text{g g}^{-1}$; y para la fracción biodisponible el valor fue de 9.06 $\mu\text{g g}^{-1}$ y para septiembre del mismo año con 4.42 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tablas 5 y 6).

En los muestreos de abril y agosto del 2001, los niveles bajaron considerablemente hasta en un 200%, aunque las E-1, E-5 y E-6 siguieron presentando las concentraciones más altas del sistema. Los datos para mayo y septiembre del 2003 son realmente significativos porque disminuyeron hasta en un orden de magnitud con relación a junio de 1996. En mayo las únicas estaciones donde se detectaron niveles fueron E-1, E-2 y E-7, y en septiembre del mismo año los valores mostraron un ligero incremento en la temporada de lluvias, registrándose concentraciones en un intervalo de 14.27 a 68.97 $\mu\text{g g}^{-1}$. (Tabla 5).

En lo que corresponde a la fracción biodisponible, durante mayo del 2003 todas las estaciones estuvieron por debajo del límite de detección (0.19 $\mu\text{g g}^{-1}$), mientras que para la época de lluvias la biodisponibilidad del plomo aumentó hasta en un orden de magnitud (Tabla 6).

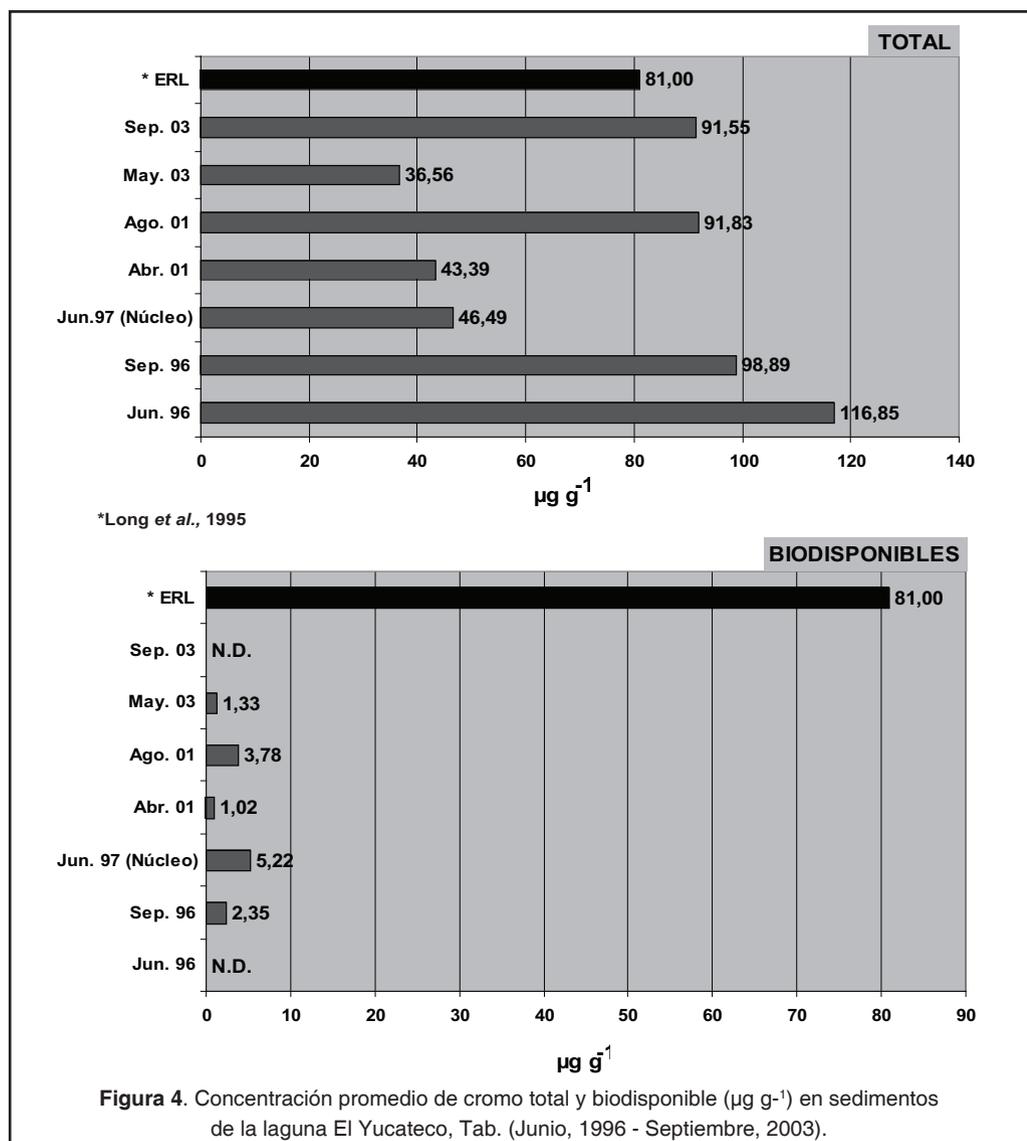


Figura 4. Concentración promedio de cromo total y biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio, 1996 - Septiembre, 2003).

El análisis de los núcleos, reveló los niveles basales de plomo alrededor de $23.4 \mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento (base seca), en un estrato de entre 144 y 175 años. Dicha concentración se vio incrementada 6 veces entre 20 y 40 años antes de realizado el estudio, reflejando el gran aporte al sistema lagunar, como producto de las actividades humanas desarrolladas en la región durante esa época, como se señaló con anterioridad.

En cuanto a los análisis del núcleo 3, de las regiones de desembocadura del río Chicozapote y centro de la laguna, reveló los niveles basales el plomo total de $23.44 \mu\text{g g}^{-1}$ en el perfil de 77 a 87 cms de profundidad (\pm 144-175 años) y de

$123.29 \mu\text{g g}^{-1}$ en el perfil que corresponde a los 20-40 años de antigüedad.

En la figura 5 se muestra claramente como los niveles de plomo han ido decreciendo con el paso del tiempo. De junio y septiembre de 1996 donde se detectaron concentraciones promedio altas ($122.10 \mu\text{g g}^{-1}$ y $139.60 \mu\text{g g}^{-1}$), para abril y agosto del 2001 se encontraron valores de $84.30 \mu\text{g g}^{-1}$ y $71.70 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. El valor promedio del núcleo se encuentra entre las concentraciones obtenidas en el 2001 con $72.82 \mu\text{g g}^{-1}$, y para mayo y septiembre del 2003 las concentraciones disminuyeron considerablemente hasta en un orden de magnitud con respecto al año de 1996.

Tabla 5. Concentraciones de plomo total ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	Jun 97	Abr 01	Ago 01	May 03	Sep 03
Efectos biológicos	81		Núcleo				
1	329,24	275,71		103,85	92,32	25,33	38,91
2	43,87	-		57,19	58,23	23,67	68,97
3	87,67	23,48	66,82	74,24	45,25	<0.19	14,27
4	98,65	-	80,32	46,72	70,15	<0.19	15,19
5	109,81	-		101,46	91,62	<0.19	40,87
6	121,85	19,69		126,21	112,65	<0.19	29,48
7	63,61	-		80,14	31,97	26,05	17,41

Tabla 6. Concentraciones de plomo biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	Jun 97	Abr 01	Ago 01	May 03	Sep 03
Efectos biológicos	46.7		Núcleo				
1	9,06	4,42		9,70	9,87	<0.19	3,86
2	6,69	-		8,65	3,78	<0.19	3,55
3	6,75	3,23-	7,25	6,21	3,36	<0.19	5,49
4	6,54	-	8,93	4,65	2,94	<0.19	0,76
5	7,07	-		7,61	2,73	<0.19	2,00
6	7,34	5,43		6,54	0,63	<0.19	5,09
7	5,14	-		4,82	-	<0.19	3,68

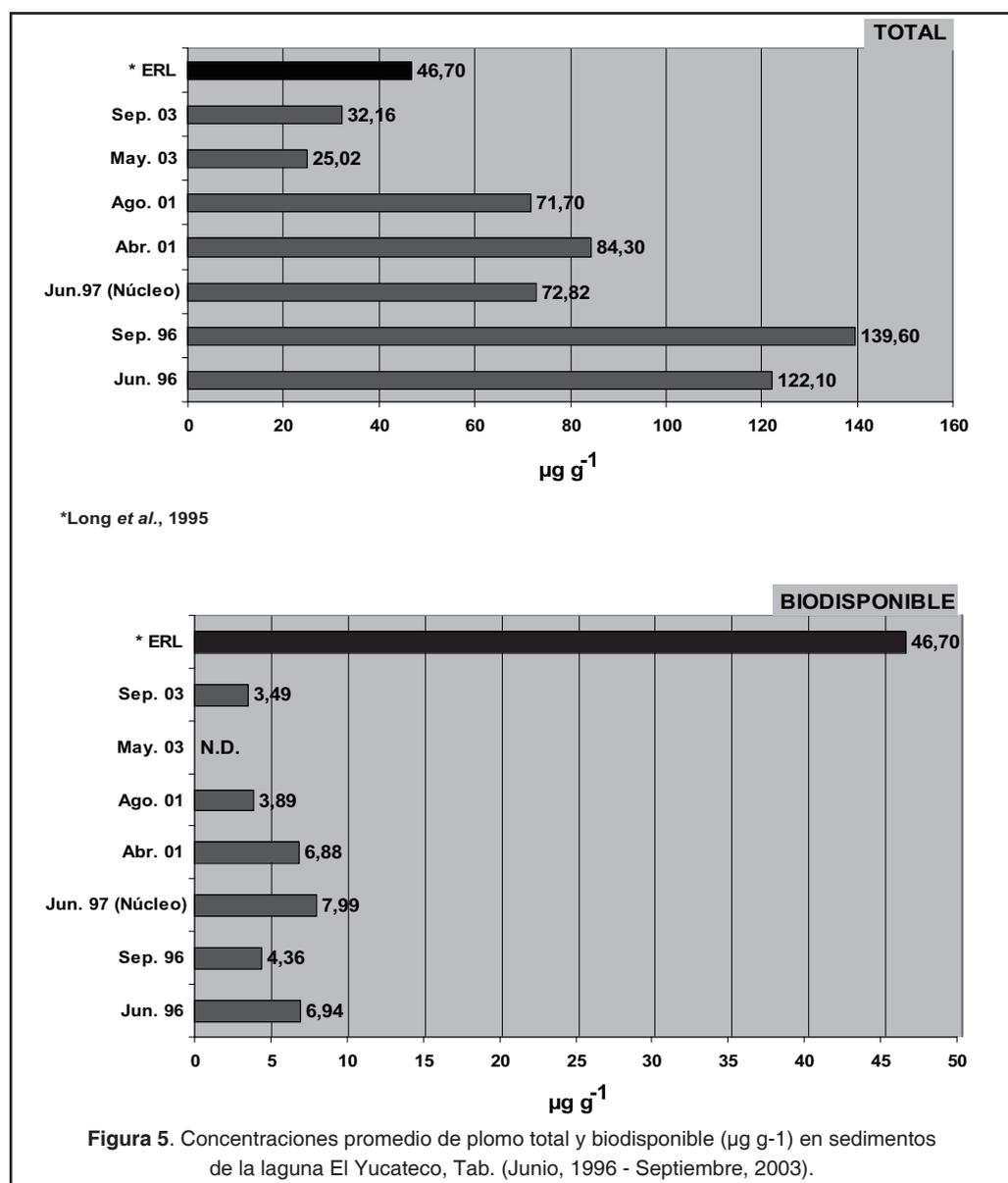
Como se observa en la figura 5, el plomo biodisponible promedio de los siete muestreos se encuentran por debajo hasta en un orden de magnitud del límite establecido por Long *et al.* (1995). En mayo del 2003 las concentraciones promedio se encontraron por debajo del límite de detección y por lo tanto, del valor establecido por Long *et al.* (1995) en los sedimentos y para que los organismos puedan a llegar a presentar algún efecto y que es de $46.7 \mu\text{g g}^{-1}$.

Níquel

El níquel, al igual que otros elementos metálicos como el vanadio, cromo y el plomo, se le relaciona con la industria del petróleo, particularmente con los efluentes provenientes de los procesos de refinación de crudos, así como

de la industria productora de fertilizantes, de la industria del transporte y fundidoras (Wittman, 1979); por lo tanto, sus fuentes de aporte a los sistemas costeros son variadas.

Los resultados del análisis de los sedimentos en el mes de septiembre del 2003 mostró un ligero incremento en la concentración promedio total, equivalente a un 26.7%, respecto de la observada en junio de 1996, y registrándose finalmente un valor de $58.38 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fig. 6). Se puede apreciar que las fluctuaciones han sido ligeras desde 1996 a septiembre del 2003, con una tendencia a la baja en algunos sitios, como las E-1 ($33.14 \mu\text{g g}^{-1}$), E-2 ($28.76 \mu\text{g g}^{-1}$) y E-6 ($49.36 \mu\text{g g}^{-1}$). Las estaciones donde se observó una variación más significativa son las E-1, E-3, E-6 y E-7 (Tabla 7).

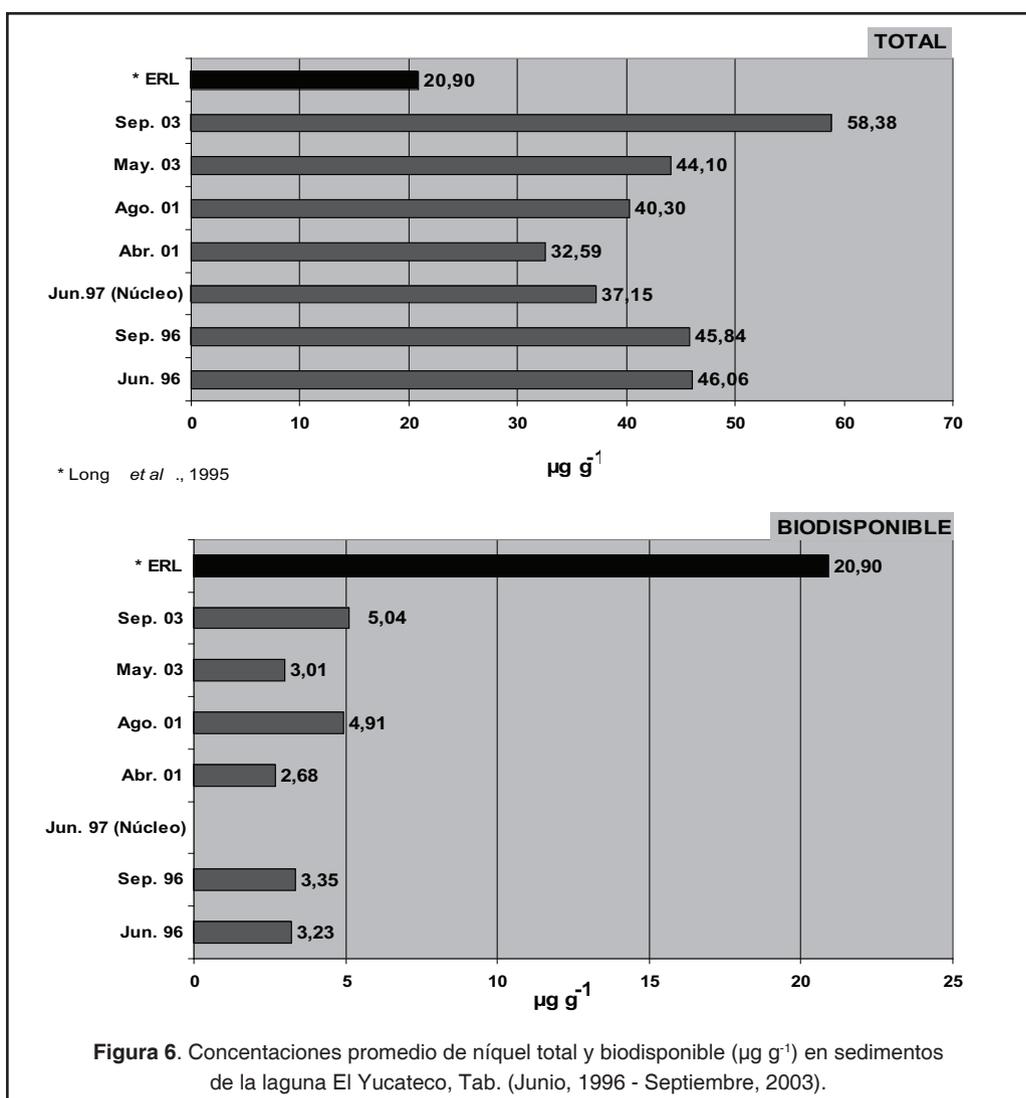


La concentración general promedio de níquel total en sedimentos de la laguna El Yucateco durante los siete años de estudio (1996-2003) fue de $44.61 \pm 5.38 \mu\text{g g}^{-1}$.

Las concentraciones de níquel biodisponible en las 7 estaciones entre junio de 1996 y mayo del 2003 promedió un valor de $3.71 \mu\text{g g}^{-1}$, es decir, solo el 8.3% del metal total detectado en los sedimentos analizados. Para el muestreo de septiembre del 2003, las estaciones que mostraron la mayor concentración de la fracción biodisponible fueron la E-1, E-3, E-4 y E-

5, mientras que la E-6 mostró la concentración más baja (Tabla 8).

El incremento y disminución del níquel biodisponible, mostraron un comportamiento variable como el señalado para el caso del níquel total (Tabla 7), y en algunas ocasiones la variabilidad observada no permite una apreciación clara en la tendencia. Estas diferencias son producto de los incrementos ligeros de níquel total y biodisponible durante las dos últimas temporadas de lluvias (agosto 2001 y septiembre 2003), lo que indica una influencia importante



de las condiciones climáticas, en la movilización de níquel en la laguna, pero sin producir un efecto considerable, de manera global, en los últimos años.

El níquel total en el núcleo 3 presentó la concentración más baja ($< 0.10 \mu\text{g g}^{-1}$) en el perfil más profundo (77-87 cm) de 144 a 175 años de antigüedad y la más alta ($50.45 \mu\text{g g}^{-1}$) en el perfil de 20-30 cm (40 - 60 años). De este metal las concentraciones medibles más bajas se obtuvieron para el nivel basal y por lo tanto, su enriquecimiento en 100 años ha sido de tres veces el nivel basal.

El níquel del núcleo 4 mostró valores uniformes de concentración (45.08 a $55.31 \mu\text{g g}^{-1}$), excepto en los niveles más profundos y antiguos donde la concentración mínima fue de $2.99 \mu\text{g g}^{-1}$.

De manera general, se registra un comportamiento de níquel estable entre 1996 y 2003, fluctuando alrededor de los $32.6 \mu\text{g g}^{-1}$ a los $58.38 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fig. 6), valor que se encuentra dentro o por debajo de los intervalos anteriormente reportados en diversas regiones del Golfo de México. Esta presencia normalmente es atribuible a la adsorción y/o coprecipita-

Tabla 7. Concentraciones de níquel total ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	Jun 97	Abr 01	Ago 01	May 03	Sep 03
Efectos biológicos	81		Núcleo				
1	53,93	79,00		30,21	51,20	41,02	33,14
2	42,43	-		44,76	40,89	50,68	28,76
3	52,85	52,64	31,06	31,97	47,35	14,58	73,50
4	56,23	-	43,23	38,99	42,83	49,24	77,80
5	57,65	-		42,07	41,00	54,15	76,49
6	52,24	5,88		6,98	34,28	43,90	49,36
7	7,07	-		33,15	24,52	54,75	69,59

Tabla 8. Concentraciones de níquel biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	Jun 97	Abr 01	Ago 01	May 03	Sep 03
Efectos biológicos	20.9		Núcleo				
1	4,11	4,16		3,39	3,09	2,63	11,71
2	2,94	-		3,40	4,12	2,52	2,74
3	4,13	4,03	ND	1,81	6,98	1,04	7,01
4	2,82	-	ND	2,85	6,01	3,63	4,39
5	3,31	-		2,61	5,58	2,29	4,14
6	3,06	1,85		1,65	5,16	4,99	2,11
7	2,21	-		3,08	3,46	3,97	3,16

ción con partículas sólidas finas, como el caso de arcillas, o bien, como se mencionó anteriormente, por la interacción con hidróxidos de hierro y óxidos de manganeso, así como por la formación de complejos con compuestos naturales orgánicos (Snodgrass, 1980).

Otro aspecto importante a resaltar, es que las concentraciones determinadas en las diversas estaciones a lo largo de los siete años, han permanecido inferiores al límite establecido para producir efectos biológicamente adversos (ERL, Long *et al.*, 1995), tal y como se aprecia en la figura 6 y sólo representa el 8.3% de la fracción de níquel total promedio. Esto indica la existencia de un menor riesgo a la exposición de níquel por parte de los organismos que habitan la laguna.

Por lo tanto, se permite deducir que las aportaciones de níquel a este sistema lagunar han permanecido sin cambios considerables, y aparentemente las zonas con cierto nivel de variación son aquellas sujetas a una mayor influencia de las corrientes o movimientos de agua, como se observa para las estaciones E-1 y E-6, las cuales se encuentra ubicadas precisamente en la desembocadura del principal afluente que alimenta la laguna (río Chicozapote, E-1, Mapa 1), o bien en el canal regulador o de descarga, propia continuación del mismo río (E-6). Esto es apoyado mediante el análisis espacial para septiembre del 2003, donde se aprecia que es justamente la zona Norte y Centro de la laguna, donde se detectaron las mayores concentraciones de níquel total en sedimentos, oscilando entre los 33 y 78 $\mu\text{g g}^{-1}$, y dejando a la

zona Este (E-2) como la que menos acumulación de níquel ha desarrollado durante la temporada.

De lo anterior, se deduce que las aportaciones de níquel a este sistema lagunar han permanecido sin cambios, y aparentemente las zonas con cierto nivel de variación son aquellas sujetas a una mayor influencia de las corrientes o movimientos de agua.

Vanadio

Las concentraciones de vanadio total detectadas presentaron una amplia variación en función del tiempo. Así, en junio de 1996 fue $43.99 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-1) a $205.32 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-7), para septiembre del mismo año las concentraciones aumentaron hasta en un orden de magnitud con $117.71 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-1) y $192.05 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-3), y para mayo y septiembre del 2003 los niveles disminuyeron aproximadamente un 200%, y se mantuvieron muy estables en las siete estaciones analizadas (Tabla 9).

Las concentraciones más altas de vanadio total durante mayo del 2003 presentaron valores de 24.80 (E-1) a $42.87 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-7) durante la temporada de secas y de 35.16 (E-1) a $97.08 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-7) para la de lluvias, registrándose, así un incremento de casi el doble en la concentración promedio.

La fracción biodisponible detectada durante mayo del 2003 ($2.5 \mu\text{g g}^{-1}$) se incremento al tri-

ple para septiembre del 2003, llegándose a registrar concentraciones por encima de los $10 \mu\text{g g}^{-1}$ en las estaciones localizadas al Norte de la laguna (Fig.1). Y las estaciones E-5, E-6 y E-7 donde la concentración detectada aumento hasta en un orden de magnitud a la observada en mayo del 2003 (Tabla 10).

El comportamiento del vanadio a través del tiempo se observa claramente en la figura 7. En el 2003 las concentraciones promedio disminuyeron una orden de magnitud con respecto a 1996 o el 35% respecto de las concentraciones obtenidas en ambas temporadas para 1996. Por lo que, el análisis de la distribución espacial en los sedimentos muestra la zona Norte-noroeste como la que posee la mayor concentración tanto totales como biodisponibles, dejando la zona del Sur-oeste y Este como las de menor concentración (Fig. 1).

Es probable que las corrientes y la dinámica generadas durante la temporada de lluvias, en conjunto con las características ligeramente alcalinas, favorecieran este incremento en la biodisponibilidad del metal, principalmente en la zona Norte de la laguna, ya que se sabe que a mayor pH se promueve la solubilidad del vanadio (Crans *et al.*, 1998). Lo que resalta de este estudio, es la tendencia en la recuperación del sistema lagunar, al registrarse un decremento en la presencia de vanadio en sedimentos de prácticamente del 65%, entre 1996 y 2003.

Tabla 9. Concentraciones de vanadio total ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	May 03	Sep 03
1	43,99	117,71	24,80	35,16
2	55,61	-	26,04	46,30
3	39,84	192,05	35,63	59,90
4	109,56	-	39,15	58,50
5	117,62	-	39,80	69,93
6	175,84	183,82	35,02	54,48
7	205,32	-	42,87	97,08

Tabla 10. Concentraciones de vanadio biodisponible ($\mu\text{g g}^{-1}$) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio 1996-Septiembre 2003).

Estaciones	Jun 96	Sep 96	May 03	Sep 03
1	<2,11	<2,11	1,75	2,48
2	<2,11	-	1,75	3,75
3	<2,11	<2,11	2,25	6,25
4	<2,11	-	2,25	7,47
5	<2,11	-	2,50	10,25
6	<2,11	<2,11	2,75	12,74
7	<2,11	-	2,75	14,50

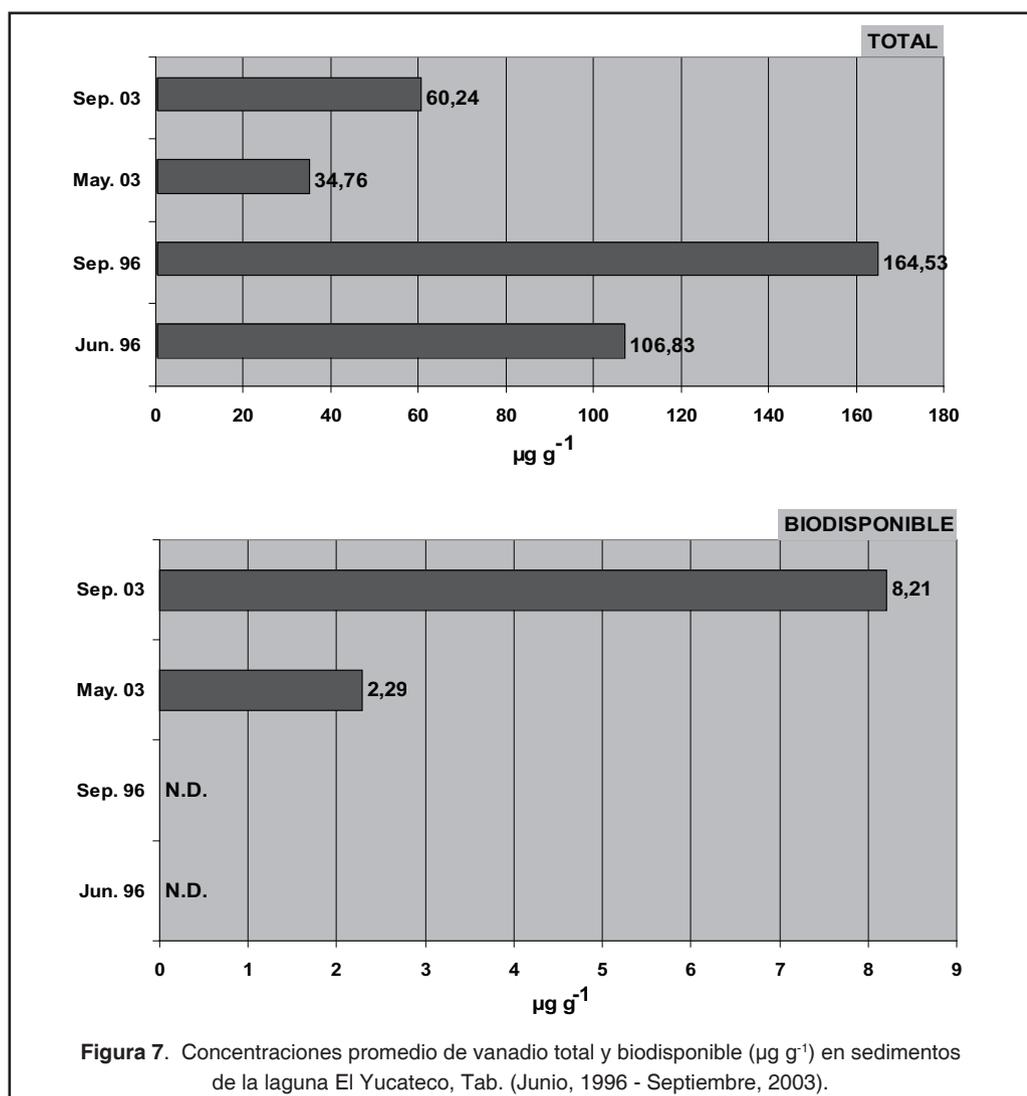


Figura 7. Concentraciones promedio de vanadio total y biodisponible (µg g⁻¹) en sedimentos de la laguna El Yucateco, Tab. (Junio, 1996 - Septiembre, 2003).

ORGANISMOS

Se reportan los análisis de los tejidos musculares (peso seco) de doce diferentes especies (11 peces y 1 crustáceo), representadas por veinticinco individuos, los cuales fueron colectados a lo largo de 11 estaciones de muestreo entre junio de 1997 y septiembre del 2003 (Fig. 2 y Tabla 11).

Cadmio

En la tabla 11 se presentan los resultados del cadmio en los organismos y dos épocas estudiadas. Se observa claramente que las especies reportadas para junio de 1997, el

cadmio se presentó en concentraciones altas en las cinco especies, principalmente en la jai-ba *Callinectes rathburnae* colectada del Pozo 85 (0.71 µg g⁻¹), en la mojarra prieta *Cichlasoma friedrichsthalii* (0.61 µg g⁻¹) y en el sábalo *Megalops atlanticus* colectado en el pozo 89 (0.43 µg g⁻¹). La mojarra castarrica *Cichlasoma bifasciatum* (0.36 µg g⁻¹) y la mojarra *Cichlasoma urophthalmus* (0.39 µg g⁻¹) fueron los que presentaron las concentraciones más bajas. Los cinco ejemplares bioconcentraron cadmio por arriba del límite máximo permisible para consumo de alimentos acuáticos que es de 0.20 µg g⁻¹ (Nauen, 1983).

Tabla 11. Concentraciones de metales en tejido muscular ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) de organismos acuáticos de la laguna El Yucateco. Tab.

Est.	Lugar de Colecta	Especie	Nombre Común	Cd	Cr	Pb	Ni	V
Junio, 1997								
		<i>Cichlasoma friedrichsthal</i>	Mojarra prieta	0,61	1,24	15,68	4,99	<2.11
	Pozo 89	<i>Megalops atlanticus</i>	Sábalo	0,43	1,03	10,06	4,10	<2.11
	Pozo 33	<i>Cichlasoma bifasciatum</i>	Mojarra castarrica	0,36	2,10	5,29	4,57	<2.11
		<i>Cichlasoma urophthalmus</i>	Mojarra	0,39	0,16	8,89	5,74	<2.11
	Pozo 85	<i>Callinectes rathburnae</i>	Jaiba	0,71	1,26	12,13	8,75	<2.11
Septiembre, 2003								
1	Río Chicozapote Pozo No. 15	<i>Cichlasoma octofasciatum</i>	Mojarra Castarrica	4,30	0,57	5,06	1,50	N.D.
2	La bocana de la laguna, por el muelle (la central)	<i>Centropomus pectinatus</i>	Robalo	4,22	0,52	5,11	1,22	3,98
2	La bocana de la laguna, por el muelle (la central)	<i>Mugil curema</i>	Liseta	0,51	<0.05	0,83	0,36	N.D.
3	Orilla del quemador de barcaza No. 1	<i>Cichlasoma octofasciatum</i>	Mojarra castarrica	0,43	<0.05	4,27	1,11	3,63
4	Costa de la laguna, Bat. No. 3	<i>Centropomus pectinatus</i>	Robalo	2,52	<0.05	1,75	0,27	5,47
4	Costa de la laguna, Bat. No. 3	<i>Eugerres plumieri</i>	Mojarra blanca	2,86	<0.05	0,37	0,27	7,99
4	Costa de la laguna, Bat.No. 3	<i>Caranx latus</i>	Jurel	2,68	<0.05	3,14	0,83	9,70
4	Costa de la laguna, Bat.No. 3	<i>Mugil curema</i>	Liseta	2,79	<0.05	3,94	0,46	3,49
5	Costa de la laguna, Bat.No. 4	<i>Centropomus pectinatus</i>	Robalo	1,91	<0.05	4,34	0,83	6,68
5	Costa de la laguna, Bat. No. 4	<i>Eugerres plumieri</i>	Mojarra blanca	2,00	0,07	4,82	1,03	9,00
5	Costa de la laguna, Bat. No. 4	<i>Pomadasys sp</i>	Ronco	2,01	<0.05	<0.19	1,12	7,00
5	Costa de la laguna, Bat.No. 4	<i>Caranx latus</i>	Jurel	0,85	<0.05	<0.19	1,49	2,73
6	Centro de la laguna	<i>Callinectes similis</i>	Jaiba azul	2,50	0,46	7,68	2,45	6,99
7	Entrada río Chicozapote, Pozo No. 6	<i>Centropomus pectinatus</i>	Robalo	0,67	<0.05	1,36	<0-1	0,91
7	Entrada río Chicozapote, Pozo No.	<i>Eugerres plumieri</i>	Mojarra blanca	1,03	<0.05	2,7	<0-1	N.D.
8	Desembocadura río Chicozapote	<i>Centropomus pectinatus</i>	Robalo	0,33	<0.05	<0.19	0,46	1,37
8	Desembocadura río Chicozapote	<i>Callinectes similis</i>	Jaiba azul	0,71	<0.05	<0.19	0,22	N.D.
9	Canal del Pozo No. 105	<i>Cichlasmoma octofasciatum</i>	Mojarra castarrica	0,62	<0.05	<0.19	<0-1	N.D.
10	Canal del torno rumbo a 3 pozos, Pozo No. 128	<i>Cichlasmoma octofasciatum</i>	Mojarra castarrica	0,49	<0.05	1,89	0,23	2,3
11	Canal del tramo rumbo a 3 pozos	<i>Cichlasmoma octofasciatum</i>	Mojarra castarrica	0,63	<0.05	0,3	1,91	N.D.
L.M.P.C.A.*				0,20	1,00	2,50	N.E.	N.E.

* Límite máximo permisible para consumo de alimentos acuáticos (Nauen, 1983). N.E.= No existe regulación

En una segunda etapa, el cadmio se detectó en 20 individuos, en concentraciones que variaron de $0.33 \mu\text{g g}^{-1}$ (*Centropomus pectinatus*) de la E-8 ubicada en la desembocadura del río Chicozapote a $4.30 \mu\text{g g}^{-1}$ (*Cichlasoma octofasciatum*) de la E-1, localizada en el pozo número 15 del río Chicozapote.

En cada uno de los cinco individuos de *Centropomus pectinatus* la variación fue de $0.33 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-8), hasta $4.22 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-2), $2.52 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-4) y $1.91 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-5). Como se observa, la variabilidad en las concentraciones de cadmio es significativa para esta especie.

Las especies *Eugerres plumieri* de la E-4 ($2.86 \mu\text{g g}^{-1}$) y E-5 ($2.00 \mu\text{g g}^{-1}$) presentaron niveles muy similares. La jaiba *Callinectes similis* de la E-6, ubicada en el centro de la laguna, obtuvo el valor de $2.50 \mu\text{g g}^{-1}$; la jaiba colectada en la E-8 presentó una menor concentración ($0.71 \mu\text{g g}^{-1}$), sobrepasando hasta en un orden de magnitud al límite máximo permisible para consumo de alimentos, el cual es de $0.20 \mu\text{g g}^{-1}$ (Nauen, 1983) (Tabla 11). Es obvio, que estas concentraciones están en estrecha relación con los niveles de cadmio encontrados en los sedimentos del cuerpo de agua principal.

Cabe resaltar que es muy significativo que dentro de una misma especie las concentraciones de cadmio varían hasta en un orden de magnitud, dependiendo de la estación de colecta; por ejemplo, se puede mencionar a la especie *Cichlasoma octofasciatum* de la E-1 ($4.20 \mu\text{g g}^{-1}$) y E-11 ($0.63 \mu\text{g g}^{-1}$). A pesar de esta variación, se siguen manteniendo niveles altos hasta en un 100% con respecto al límite máximo permisible para consumo de alimentos, y que es de $0.20 \mu\text{g g}^{-1}$ (Nauen, 1983) (Tabla 11).

Al comparar las concentraciones señaladas en este estudio, con reportes de estudios anteriores del estado de Tabasco; se distingue que el langostino *Macrobrachium carcinus* ($2.73 \mu\text{g g}^{-1}$) analizado para el río González (1998) registró concentraciones semejantes a las reportadas para crustáceos de esta laguna. En cambio cuando se relacionan las concentraciones detectadas en las especies de este estudio, con los peces colectados en 1997, se observa que los valores han aumentado en un orden de magnitud; por ejemplo, la jaiba azul *Callinectes*

similis ($2.50 \mu\text{g g}^{-1}$) con respecto a la jaiba *Callinectes rathburnae* ($0.71 \mu\text{g g}^{-1}$).

Las altas concentraciones de cadmio en los músculos de los organismos analizados pueden deberse básicamente al pH y al contenido de materia orgánica de la laguna, habiendo una relación directa entre las altas concentraciones detectadas en los sedimentos de la laguna; ocasionando que haya una bioconcentración en los organismos en el sistema lagunar.

Plomo

Los organismos que bioconcentraron más el plomo fueron las mojarra prieta (*Cichlasoma friedrichsthalii*) con $15.68 \mu\text{g g}^{-1}$, la jaiba (*Callinectes rathburnae*) con $12.13 \mu\text{g g}^{-1}$, el sábalo (*Megalops atlanticus*) con $10.06 \mu\text{g g}^{-1}$ y la mojarra (*Cichlasoma urophthalmus*) con $8.89 \mu\text{g g}^{-1}$; y la mojarra castarrica (*Cichlasoma bifasciatum*) acumuló la menor cantidad en el músculo, $5.29 \mu\text{g g}^{-1}$. Estas especies a su vez registraron concentraciones superiores al límite máximo permisible para el consumo humano de alimentos acuáticos, que es de $2.50 \mu\text{g g}^{-1}$ (Nauen, 1983).

La concentración más alta de plomo se registró en el tejido de *Callinectes similis*, proveniente de la E-6, con un valor de $7.68 \mu\text{g g}^{-1}$. Esta concentración es tres veces mayor al límite máximo permisible para el consumo humano ($2.50 \mu\text{g g}^{-1}$, Nauen, 1983).

Cuando observamos los niveles de plomo en los organismos colectados en septiembre del 2003, la variabilidad en las concentraciones detectadas de las seis especies de peces y de la jaiba azul *Callinectes similis* es evidente; ya que fluctúan desde los no detectados para el pez *Pomadasys sp.* y de *Eugerres plumieri* con $0.37 \mu\text{g g}^{-1}$ de la E-5, hasta la mojarra *Cichlasoma octofasciatum* de la E-1 con $5.06 \mu\text{g g}^{-1}$ y el robalito *Centropomus pectinatus* de la E-2 con $5.11 \mu\text{g g}^{-1}$. Hay que hacer notar que esta última especie presenta cierta diferencia en su concentración dependiendo de la estación en que se capturo, ya que varío de $5.11 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-2), $1.75 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-4) y $4.34 \mu\text{g g}^{-1}$ (E-5). También la especie *Eugerres plumieri* mostró diferencias, tanto en la E-4 ($0.37 \mu\text{g g}^{-1}$) y E-5

(4.82 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Tabla 11). Es muy probable que la selectividad en la dieta, así como la edad y tamaño de los diferentes peces, estén participando en esta variabilidad.

Los organismos que sobrepasaron el límite máximo permisible para consumo de alimentos acuáticos que es 2.50 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Nauen, 1983) fueron *Cichlasoma octofasciatum* de la E-1 correspondiente al río Chicozapote pozo N° 15, los *Centropomus pectinatus* de las E-2, E-5, así como *Eugerres plumieri* de la E-5, y ligeramente por arriba del límite mencionado las especies *Caranx latus* de la E-4, *Mugil curema* E-4. La jaiba azul *Callinectes similis* rebasa este límite en un 300% (Tabla 11). Es decir, que solamente 9 de las 20 muestras de organismos, mostraron niveles por encima del límite para consumo humano, por lo que es importante mantener un monitoreo tanto de estos organismos, como de otras comunidades expuestas a la bioacumulación de estos contaminantes en la región.

Cromo

Las concentraciones detectadas durante septiembre del 2003 en los tejidos musculares de los peces y del crustáceo *Callinectes similis* (0.46 $\mu\text{g g}^{-1}$) fueron encontrándose por debajo del límite de detección (0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$) como el *Centropomus pectinatus* de la E-4 y E-5, *Caranx latus* y *Mugil curema* ambos de la E-4, y el *Pomadasys sp.* E-5, hasta 0.57 $\mu\text{g g}^{-1}$ de *Cichlasoma octofasciatum* (E-1), las cuatro especies restantes presentaron concentraciones por debajo de 0.52 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 11).

Hay que hacer notar que las siete especies analizadas durante esta época se encuentran por debajo del límite máximo permisible para consumo de alimentos acuáticos que es de 1.00 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Nauen, 1983). Esto puede deberse, primero: a que los organismos no toman del medio el cromo que potencialmente pudiera estar disponible, y segundo: a pesar de las concentraciones de cromo total, su biodisponibilidad fue muy baja debido a la geoquímica del metal y a las condiciones de la laguna.

Cuando se comparan los niveles detectados en septiembre del 2003 con las especies colec-

tadas para esta misma laguna en las siguientes especies *Cichlasoma friedrichsthalii* (1.24 $\mu\text{g g}^{-1}$), *Cichlasoma bifasciatum* (2.10 $\mu\text{g g}^{-1}$) y la jaiba *Callinectes rathburnae* (1.26 $\mu\text{g g}^{-1}$); así como para *Cichlasoma synspilus* (4.02 $\mu\text{g g}^{-1}$), y *Cyprinus carpio* (3.89 $\mu\text{g g}^{-1}$) de la laguna Limón en Chiapas, se observa que los niveles han decrecido hasta en un orden de magnitud.

Algunos valores de cromo reportados en osiones, mejillones, almejas y moluscos varían de <0.1 a 6.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Byrne y DeLeon, 1986; Ramelow *et al.*, 1989). En peces colectados en 167 lagos en el Noreste de los Estados Unidos, se encontraron concentraciones de 0.03-1.46 $\mu\text{g g}^{-1}$ con una media de 0.19 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Yearley *et al.*, 1998). Es decir, las concentraciones observadas en peces de la laguna El Yucateco se encuentran dentro de lo esperado, probablemente como resultado de la baja biodisponibilidad del cromo.

Este decremento en la biodisponibilidad es atribuido a la baja disponibilidad de las formas libres de este metal, ocasionado por los complejos que forman con los ácidos húmicos presentes en el agua. Debido a lo anterior, el cromo no sufre una magnificación a través la cadena alimenticia (Ramelow *et al.*, 1989).

Esto último parece apoyarse en los resultados de los metales encontrados en los sedimentos. Se conoce que una de las formas de toxicidad de los metales en los organismos se refleja en la inhibición de los sistemas enzimáticos que están encargados de acoplar las reacciones bioquímicas y fisiológicas de importancia vital.

Níquel

El níquel a diferencia del plomo, es considerado como un elemento esencial para los seres vivos, por lo que los procesos biogeoquímicos asociados con su permanencia en el ambiente, permiten la biodisponibilidad del metal, tanto en ambientes terrestres y acuáticos, y los cuales se ven potenciados por las capacidades mismas de los organismos para su incorporación.

Los análisis en el tejido muscular de los peces y jaiba, mostraron la presencia de níquel en todas las especies colectadas, excepto de las

estaciones E-7 y E-9 registrándose por debajo del límite de detección y como se observa claramente en la tabla 11 el comportamiento del níquel en las dos etapas de muestreo fue muy significativo, ya que para junio de 1997 los niveles son de los más altos registrados, los valores van de 4 y 6 $\mu\text{g g}^{-1}$ para las cuatro especies de peces y de 8.75 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la jaiba *Callinectes rathburnae*.

Mientras que los niveles del muestreo de septiembre del 2003 disminuyeron considerablemente. La concentración más alta en esta época se registró en *Callinectes similis* (2.45 $\mu\text{g g}^{-1}$) con un valor muy similar o ligeramente inferior al reportado en otras especies de decápodos, particularmente de cangrejos del género *Cancer spp.* y *Carcinus spp.* (Prosi, 1979). Los sitios de mayor acumulación de metales en decápodos es el hepatopáncreas o glándula digestiva, y las rutas principales de adquisición son la asimilación digestiva y la absorción por branquias (Rainbow, 1990, 1995). Particularmente, esta jaiba muestra hábitos alimenticios de tipo detritívoros, carnívoros o carroñeros (FAO, 1978), sugiriendo la ingesta como la principal ruta de adquisición.

El intervalo de las concentraciones en peces fue de 0.23 a 1.91 $\mu\text{g g}^{-1}$, y en las jaibas fueron de 0.22 (E-8) y 2.45 (E-6) $\mu\text{g g}^{-1}$. Debido a la falta de un límite máximo permisible para consumo de níquel, no es posible determinar un posible riesgo en la ingesta de este metal en los recursos pesqueros presentes en el sistema lagunar. Sin embargo, se resalta el hecho de que el níquel se encuentra dentro de los elementos traza esenciales (U.S. Department of Health and Human Services, 1997), y por ende, sujeto a regulación biológica.

Estos valores se encuentran por debajo de los reportados en diversos peces de áreas costeras de Tabasco, y similares a los registrados para diferentes especies dulceacuícolas de otras regiones (Jenkins, 1980). Puntualmente se puede apreciar que los organismos capturados en la E-4, E-7 y E-8, mostraron los niveles más bajos de níquel en el músculo. Si consideramos una distribución homogénea en la laguna de estas especies de peces, se puede atribuir las diferencias en concentración, principalmente a los hábitos alimenticios, que van de los carnívoros como *Centropomus pectinatus*,

Eugerres plumieri, hasta los detritívoros como *Mugil curema* (FAO, 1978).

A pesar de no existir un límite máximo permisible de níquel para consumo humano, estas concentraciones no parecen representar un riesgo, si tomamos en cuenta que el níquel actúa como cofactor de actividades enzimáticas, lo que involucra en cierta medida una capacidad de regulación corporal a nivel traza, como se ha observado en otros organismos acuáticos para metales esenciales como el cobre y el zinc (Rainbow, 1988, 1990).

Vanadio

Las concentraciones de vanadio en el músculo de los peces, variaron en un intervalo de <2.11 y 9.70 $\mu\text{g g}^{-1}$, mientras que en la jaiba se registró 6.99 $\mu\text{g g}^{-1}$. La distribución espacial muestra a la E-4 y E-5 como las zonas de procedencia para organismos con mayor contenido de vanadio, y la E-1, E-2, E-7 a E-11, las de menor concentración (Tabla 11).

Las concentraciones más elevadas en músculo, fueron observada en *Caranx latus* (9.7 $\mu\text{g g}^{-1}$) y *Eugerres plumieri* (9.00 $\mu\text{g g}^{-1}$). En el caso del crustáceo *Callinectes similis* se detectó una concentración del orden de los 7 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 11), proveniente de la zona centro de laguna (E-6). Sin embargo, en la misma especie de jaiba a la altura de la desembocadura del río Chicozapote, se mostró por debajo del límite de detección (<2.11 $\mu\text{g g}^{-1}$). En la especie *Centropomus pectinatus* (róbalo), que estuvo presente en 5 de las 11 estaciones muestreadas, se obtuvo un promedio de 3.68 + 2.52 $\mu\text{g g}^{-1}$, aunque se debe resaltar que en las estaciones E-4 y E-5 su concentración estuvo por encima de los 5.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 11).

Se considera que la acumulación de vanadio en músculo de peces, requiere de periodos largos de exposición, ya que la adsorción es considerada como el principal mecanismo de adquisición (Miramand y Fowler, 1998). Es probable que lo que se observa actualmente, sea producto de una transferencia del vanadio acumulado en sedimentos durante la época de actividad petrolera en la laguna, como resultado de la biodisponibilidad del metaloide durante

los últimos años, y que confirma la disminución por aporte a columna de agua, en las concentraciones presentes en los sedimentos, como se señaló anteriormente.

Los altos valores detectados en los organismos se encuentran por encima, tanto del intervalo obtenido por Miramand y Fowler, (1998), como de los reportados en peces e invertebrados de diferentes áreas costeras de Tabasco, los cuales hasta la fecha siempre habían permanecido por debajo de los valores aquí reportados. Las concentraciones en peces marinos van de los 0.002 a los 2.3 $\mu\text{g g}^{-1}$, y se menciona que para especies dulceacuícolas los valores nominales toxicológicos de LC_{50} , se encuentran entre 4.8 y 55.0 mg l^{-1} (Mance, 1990), valores que no han sido observados en la laguna El Yucateco en los diferentes periodos de estudio (1996 – 2003).

En el caso de crustáceos, algunos estudios previos muestran que *Callinectes sapidus* del área de Texas presentó concentraciones de entre 1.09 y 1.84 $\mu\text{g g}^{-1}$, y otras especies de cangrejos entre 0.4 y 4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Miramand y Fowler, 1998), mientras que en el presente estudio, *Callinectes similis* mostró una concentración superior, del orden de los 7 $\mu\text{g g}^{-1}$, es decir 3.8 veces más que lo reportado para *C. sapidus*. Es muy posible que la exposición de los últimos años a sedimentos ricos en vanadio, sea la causa de estos resultados en la laguna El Yucateco.

La carencia de un límite permisible de vanadio en alimentos, no permite determinar el riesgo que pudiera representar las especies analizadas para el consumo humano, sin embargo, los niveles aquí determinados son semejantes a los reportados por otros estudios.

Los procesos de aporte de los metales analizados en este estudio son a menudo diversos, como ríos, atmósfera, desorción de material particulado y degradación de material formado *in situ*. La remoción se puede realizar por ingesta, por la absorción e incorporación de partículas sedimentarias (orgánicas e inorgánicas) y por descargas hacia al mar.

La presencia de los metales presentes en los organismos, se ha demostrado que depende de varios factores, tales como: su absorción, excreción, almacenamiento y la eficiencia de su sistema de regulación o desintoxicación (Bryan, 1971). Por lo que, las estrategias fisiológicas y bioquímicas pueden diferir ampliamente de una especie a otra (Gerlach, 1981), provocando que las concentraciones de los metales varíen de especie a especie, de organismo a organismo, entre tejido y tejido, todo esto como producto de la edad, madurez sexual, hábitos alimenticios, hábitos migratorios, dinamismo y el propio metabolismo, y por supuesto como consecuencia de la diferente afinidad de los metales para ciertos órganos específicos (Hicks, 1976; McFarlane y Franzin, 1980).

CONCLUSIONES

Las concentraciones de cadmio no han sufrido alteraciones significativas durante los últimos 20 años, por lo que las actividades industriales llevadas a cabo en la región, no han modificado de manera importante los procesos biogeoquímicos asociados al metal.

En peces y jaibas, existe un incremento en los niveles de cadmio en músculo, el cual rebasa el límite máximo permitido para consumo de alimentos de origen acuático.

El cromo es un metal cuyas concentraciones fluctúan mucho con el tiempo y se ven afectada por la estacionalidad. Sus niveles en general presentan una tendencia a la baja, viéndose acentuadas durante las temporadas de secas,

e incrementándose ligeramente durante lluvias. Los niveles actuales, aún permanecen por encima de los basales. En organismos, se encuentra por debajo de los límites de ingesta para humanos y por debajo de las concentraciones reportadas previamente en peces del mismo sistema lagunar y de otros ambientes costeros.

El plomo igualmente presenta una disminución en las concentraciones en sedimentos de 1996 a la fecha y las fracciones biodisponibles no representan un riesgo para la fauna acuática del sistema. Sin embargo, existe cierto grado de bioacumulación en los tejidos de los peces analizados hasta en un 100%

El Níquel ha mostrado fluctuaciones en las concentraciones de los sedimentos, en función a la temporada de lluvias y secas, viéndose incrementadas durante las primeras. Este patrón, genera de manera global un incremento en las concentraciones tanto totales como biodisponibles observadas durante los últimos siete años; el sistema lagunar conserva las concentraciones dentro de niveles estables, como producto de la no alteración de los ciclos biogeoquímicos del metal durante el periodo estudiado. Es importante resaltar que las concentraciones observadas en la laguna El Yucateco, son similares o se encuentran por debajo de las reportadas para otros sistemas costeros del Golfo de México.

El vanadio mostró un decremento en las concentraciones para la última etapa del análisis, lo que parece deberse a las características de pH neutro-alcalinas presentes actualmente en el sistema. Su presencia en peces y cangrejos, se considera como resultado de este incremento en la biodisponibilidad, ocasionando que este tipo de fauna muestre niveles por encima de los reportados en otras especies de crustáceos y peces. A pesar de esto, debemos remarcar que no se han alcanzado los niveles nominales de letalidad (LC_{50}), considerados normalmente para especies dulceacuícolas.

Lo que resalta de este estudio es la tendencia en la recuperación del sistema lagunar, al registrarse cierta estabilidad en las concentraciones de los metales.

LITERATURA CITADA

- Bryan, G.W., 1971.** The effects of heavy metals (other than mercury) on marine and estuarine organisms. Procedure Research Society London. *Service*, 8177: 389-410.
- Byrne, C.J. y I.R. DeLeon, 1986.** Trace metals residues in biota and sediments from Lake Pontchartrain, Louisiana. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 37: 151-158.
- Cary, E.E., 1982.** Chromium in air, soil and natural waters, p. 49-64. *In*: S. Langard (Ed.) Topics in Environmental Health 5: Biological and Environmental Aspects of Chromium. New York, NY: Elsevier Biomedical Press.
- Crans, D.C., Amin, S.S. y A.D. Keramidas, 1998.** Chemistry of relevance to vanadium in the environment, p. 73-96. *In*: Jerome O. Nriagu (Ed.) Vanadium in the Environment, Part 1, Chemistry and Biochemistry. John Wiley & Sons Inc. New York.
- Crecelius, E.A., R.G. Riley, N.S. Bloom, y B.L. Thomas, 1985.** History of contamination of sediments in Commencement Bay, Tacoma, Washington. Technical Memorandum NOS, OMA. 14. US National Oceanic and Atmospheric Administration Rockville, Maryland USA. 44 p.
- Elinder, C.G., 1985.** Cadmium: Uses, occurrence and intake, p. 23-64. *In*: L. Friberg, C.G. Elinder, and T. Kjellstrom (Eds.) Cadmium and Health: A Toxicology and Epidemiological Appraisal. Vol I. Exposure, dose, and metabolism. Effects and response. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Elinder, C.G., 1992.** Cadmium as an environmental hazard. *IARC Science Publisher*, 118: 123-132.
- EPA, 1984.** Health assessment document for chromium. Research Triangle Park, NC: Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency. NTISPB85-106474.
- FAO, 1978.** FAO species identification sheets for fishery purposes. Western Central Atlantic (Fishery area 31). Vols. 1-7.
- Gerlach, S.A., 1981.** Marine Pollution. Diagnosis and Therapy. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg.
- Gianello, G., O. Masci y G. Carelli, 1998.** Occupational exposure to chromium- An assessment of environmental pollution levels and biological monitoring of exposed workers. *Ind Health*, 36:74-77.
- Hicks, E.A., 1976.** Variación estacional en la concentración de elementos metálicos en ostiones de la laguna de Términos, Campeche, México. Tesis Profesional. Fac. Química. UNAM, México.
- Hurlburt, C., y S. Hurlburt, 1971.** Danas Manual of Mineralogy. John Wiley and Sons, Inc. New York, NY. pp. 346-347.
- IAEA/UNEP/FAO/IOC, 1984.** Determination of total cadmium, zinc, lead and copper in selected marine organisms by flameless atomic spectrophotometry. References methods for marine pollution studies. N°11, Rev. 1. UNEP.

- IARC, 1993.** Cadmium and certain compounds. *In: IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to human. Beryllium, cadmium, mercury and exposure in the glass manufacturing industry.* IARC monograph. Lyon, France: World Health Organization. *International Agency for Research on Cancer*, 58: 119-146, 210-236.
- Jenkins, D.W., 1980.** Nickel accumulation in aquatic biota, p. 283-338. *In: Nriagu, J.O. (Ed.) Nickel in the Environment.* John Wiley & Sons Inc. Canada.
- Riley, J.P., y R. Chester, 1971.** Introduction to Marine Chemistry. Academic Press. London, England. 465 p.
- Loring, D.H., 1979.** Geochemistry of cobalt, nickel, chromium and vanadium in the sediments of the Estuary and Gulf of Lawrence. *Canadian Journal Earth Sciences*, 16:1196-1209.
- Long, E.R., D.D., Macdonald, S.L., Smith, y F.D. Calder, 1995.** Incidence of adverse effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1) : 81-97.
- Luoma, S.N., y E.A. Jenne, 1976.** Estimating bioavailability of sediments-bound trace metals with chemical extractants, p. 343-351. *In: D.D. Memphill (Ed.) Trace Substances in Environmental Health.* University of Missouri, Columbia.
- Mance, G., 1990.** Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments. Elsevier Science Publishers LTD. Essex.
- McFarlane, G.A., y W.G., Franzin, 1980.** An examination of Cd, Cu and concentration in fishes of northern pike. *Essox lucius* and white sucker, *Catostomus commersoni* the five lakes near a base metals smelter at Ilin Manitoba. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 37:1573-1578.
- Miramand, P., y S.W. Fowler, 1998.** Bioaccumulation and transfer of vanadium in marine organisms, p.167-197. *In: Jerome O. Nriagu (Ed.) Vanadium in the Environment, Part 1, Chemistry and Biochemistry.* John Wiley & Sons Inc. New York.
- Nauen, C.E., 1983.** Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Páez-Osuna, F., 1988.** Geoquímica de los metales pesados en los sedimentos del Mar de Cortés. Tesis Doctoral, UACPYP-CCH, UNAM, México.
- Prosi, F., 1979.,** Heavy metals in aquatic organisms, p. 271-323. *In: U. Forstner y G.J.W. Wittman (Eds.) Metal Pollution in the Aquatic Environment.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Rainbow, P.S., 1988.** The significance of trace metal concentrations in decapods, p. 291-313. *In: A.A. Fichman and P.S. Rainbow (Eds.) Aspects of Decapod Crustacean Biology.* Clarendon Press. Vol. 59.
- Rainbow, P.S., 1990.** Heavy metal levels in marine invertebrates, pags. 67-79. *In: R.W. Furness, y Rainbow, P.S. (Eds.) Heavy Metals in the Marine Environment* CRC Press, Inc. Boca Raton.
- Rainbow, P.S., 1995.** Physiology, physicochemistry and metal uptake – A crustacean perspective. *Marine Pollution Bulletin*, 31(1-3): 55-59
- Ramelow, G.J., C.L., Webre, y C.S. Mueller, 1989.** Variations of heavy metals and arsenic in fish and other organisms from the Calcasieu River and Lake, Louisiana. *Archive Environmental Contamination and Toxicology*, 18:804-818.
- Schmith, J.A., y A.W. Andren, 1984.** Deposition of airborne metals into the Great Lakes: An evaluation of past and present estimates. *Advances Environmental Science Technology*, 14: 81-103.
- Snodgrass, W.J., 1980.** Distribution and behaviour of nickel in the aquatic environment, p. 203-274. *In: J.O.Nriagu (Ed.) Nickel in the Environment.* John Wiley & Sons Inc. Canada.
- U.S. Department of Health and Human Services, 1997.** Toxicological profile for nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 261 p.
- U.S. Food and Drug Administration (USFDA), 1984.** Action levels for chemical and poisonous substances. U.S. Department of Health Education and Welfare, Public Health Service, Washington, D.C.
- Yeardley, R.B., J.M., Lazorchak, y S.G. Paulsen, 1998.** Elemental fish tissue contamination in Northeastern U.S. lakes: Evaluation of an approach to regional assessment. *Environmental Toxicology Chemistry*, 17(9): 1875-1884.
- Villanueva, F.S., y A.V. Botello, 1998.** Metal pollution in coastal of Mexico. *Review Environmental Contamination Toxicology*, 157:53-94.
- Wittman, G., 1979.** Toxic metals, p. 3-70. *In: U. Forstner, y Wittman, G.J.W. (Eds.) Metal Pollution in the Aquatic Environment.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Siebe, C., S. Cram, A. Herre, y N. Fernández-Buces, 2005. Distribución de metales pesados en los suelos de la llanura aluvial baja del Activo Cinco Presidentes, Tabasco, p. 431-450. *In*: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Distribución de Metales Pesados en los Suelos de la Llanura Aluvial baja del Activo Cinco Presidentes, Tabasco

25

**Christina Siebe¹, Silke Cram²,
Andrea Herre¹ y Norma Fernández-Buces¹**

¹ Instituto de Geología, UNAM

²Instituto de Geografía, UNAM

RESUMEN

Se determinó la distribución de metales pesados en suelos y en aguas freáticas de la llanura aluvial baja del Activo Cinco Presidentes en el estado de Tabasco a dos escalas de observación: a nivel regional distinguiendo zonas dentro de campos petroleros y zonas control sin actividades petroleras en un radio mayor a 2 km, y a escala local muestreando a lo largo de transectos de hasta 75 m a partir de derrames de hidrocarburos en dirección del flujo superficial del agua. A nivel regional no se detectan diferencias significativas entre los contenidos de metales pesados totales en los suelos de sitios localizados dentro de campos petroleros y las zonas control. Los niveles de fondo establecidos a partir de lo encontrado en sitios control son relativamente altos en la zona y en algunas localidades se rebasan ligeramente los intervalos considerados como normales para níquel, vanadio, cobre, zinc y cromo. Los contenidos relativamente más altos de Ni y V, como también de Cr, Cd, Pb y Cu, se encuentran en los horizontes C, es decir en los sedimentos sobre los cuales se desarrollan los suelos orgánicos de la zona, lo que sugiere su origen geogeneo. Se encontraron diferencias significativas en los contenidos de metales pesados totales entre las diferentes localidades muestreadas dentro del Activo Cinco Presidentes, sin importar si son zonas con campos petroleros o zonas control. A nivel local únicamente en un derrame antiguo muestreado en el campo La Venta se observa que los contenidos de Zn, Pb y Cr exceden los niveles de fondo. También en un derrame reciente en Ogarrio, se exceden los niveles de fondo de Zn. No se observan indicios de movilización de los diferentes metales, ni en dirección lateral o vertical a partir de derrames de crudo localizados en distintos sitios dentro del Activo Cinco Presidentes. Los contenidos de metales pesados en muestras de agua freática de sitios control están dentro de intervalos considerados como normales. En algunos sitios de muestreo se rebasan los valores críticos para Ni, Zn, Cd, Pb y Cu. Las concentraciones de vanadio se encuentran por encima de los niveles de fondo establecidos a través de los muestreos de sitios control en algunas localidades. Por medio de un análisis de conglomerados se encontró para el derrame antiguo en La Venta una gran similitud entre la composición del agua congénita de la planta deshidratadora del CPG La Venta y el agua freática muestreada a 10 m de profundidad en el sitio afectado por derrames.

ABSTRACT

The distribution of heavy metals in soils and their concentration in phreatic water was determined within the lower alluvial plain at the Activo Cinco Presidentes, State of Tabasco, Mexico. Two spatial scales were considered: a regional one in which zones with petroleum extraction fields were sampled as well as control areas without petroleum activities within a radius of at least 2 km, and a local one, in which samples were collected along 75 m long transects departing from oil spills and moving towards the main surface water flow direction. At the regional scale, no significant differences were found between total heavy metal contents in the soils of petroleum extraction fields and those of control areas. The natural background concentrations, which were determined on behalf of the measured concentrations in the control areas, were relatively large when compared with global natural concentration intervals for soils, and at some sites they even exceeded slightly so called normal intervals for nickel, vanadium, copper, zinc and chromium. The largest Ni and V contents as well as those of Cr, Cd, Pb and Cu were measured in the C-horizons of the soils, which correspond to the alluvial sediments on top of which the organic soils developed, suggesting a geogenic origin. Significant differences were found for the heavy metal contents in the soils of the different locations sampled within the Activo Cinco Presidentes, no matter if they corresponded to petroleum fields or control areas. At a local scale, only at one of the transects corresponding to an old oil spill at La Venta, the Zn, Pb and Cr contents exceeded the regional background levels. Also at a recent oil spill at Ogarrio the Zn contents were above the regional background. No indications of neither vertical nor lateral movement of the different heavy metals studied were observed at any of the sampled oil spills. The measured heavy metal concentrations in the phreatic water at the control sites are within normal intervals. At some sampling sites within oil extraction fields the critical concentrations of Ni, Zn, Cd, Pb and Cu are exceeded, and the vanadium concentrations were above the established background levels at some locations. A cluster analysis evidenced that the measured elemental composition of the phreatic water sampled in 10 m depth at the old spill of La Venta, is very similar to the elemental composition of the brine water discharged from the adjacent petrochemical facility.

INTRODUCCIÓN

Los metales en el ambiente pueden provenir de distintas fuentes. Para suelos y agua la fuente ubicua es el material parental de los suelos y las reacciones de equilibrio que ocurren en los materiales de formación de las aguas. Además de estas fuentes naturales, diversas actividades antrópicas introducen metales al ambiente (Blume, 1990), por ejemplo el uso de automotores con combustibles con plomo contribuye a los contenidos de este elemento en los suelos y aguas en áreas inmediatas a los caminos transitados; en muchos agroquímicos el agente activo es un metal tóxico para el patógeno a atacar (*p.e.* cobre, zinc o mercurio en el caso de fungicidas), mientras que en otros agroquímicos los metales están contenidos como elementos secundarios (*p.e.* el cadmio en algunos fertilizantes fosforados); también diversas actividades industriales, mineras y metalúrgicas pueden introducir cantidades importantes de metales a los suelos y a partir de estos contaminar también a las aguas subterráneas.

En el Activo Cinco Presidentes en el estado de Tabasco existen varios campos petroleros,

cuya actividad comenzó hace 3 y hasta 4 décadas. Los ductos y la infraestructura en general son antiguos y muestran un alto deterioro por corrosión. En consecuencia, ha habido un gran número de contingencias por fugas y derrames de hidrocarburos en toda la zona. Por ello las fuentes más factibles de metales para los suelos y aguas en esta zona serían los derrames de crudo además de los metales heredados del material parental. Los derrames aportarían principalmente vanadio y níquel (Tabla 1) y las cantidades varían mucho según el tipo de crudo que se derrame, siendo el Maya el que contiene mayores cantidades de ambos metales, seguido por el Istmo en el caso del vanadio y el Olmeca en el caso del níquel.

Otra fuente asociada con la actividad petrolera son derrames de aguas congénitas asociadas al crudo y descargas de las mismas a partir de baterías de separación y plantas deshidratadoras (Tabla 2). Como se puede observar, las aguas congénitas contienen concentraciones elevadas de todos los metales. Las mayores concentraciones se presentan para el zinc, se-

Tabla 1. Contenidos de los metales pesados vanadio, níquel y cobre en crudos de la Región Sur, Pemex Exloración y Producción (Manríquez *et al.*, 2000).

Elemento	Crudo Maya	Crudo Istmo	Crudo Olmeca
	[mg L ⁻¹]		
Vanadio	277.5	38.1	8.0
Níquel	52.9	8.2	2.5

guidas por vanadio, níquel, cobre, cromo, plomo y cadmio. Hay una relativa variabilidad en los contenidos dependiendo de dónde fueron tomadas las muestras. La muestra de la deshidratadora de La Venta tiene los valores más altos de zinc y plomo y los más bajos de vanadio y cobre, por ejemplo.

Finalmente, no se puede descartar el aporte de metales por actividades agropecuarias, principalmente las realizadas en las partes más altas de la cuenca, que involucran la producción de cultivos perennes que requieren de altos insumos de fertilizantes y plaguicidas, así como el aporte por automotores en zonas cercanas a rutas transitadas. Sin embargo, se considera que el aporte de estas dos últimas fuentes se encuentra en un orden de magnitud menor en comparación con la actividad petrolera, debido a la alta densidad de pozos de producción y ductos existente en el Activo Cinco Presidentes y a la relativamente baja actividad agropecuaria intensiva en la llanura aluvial baja.

Los objetivos de este estudio fueron determinar a dos diferentes escalas de observación la distribución y la movilidad de metales pesados en la zona del Activo Cinco Presidentes y analizar si las concentraciones encontradas se relacionan con las actividades petroleras.

Tabla 2. Concentraciones de metales pesados en muestras de aguas congénitas de la Región Sur (PARS, 1999).

Descriptor	V	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb
	[µg L ⁻¹]						
Agua deshidratadora CPG La Venta	350	150	351	2510	172	21	104
Agua congénita CAB Conduacán	430	124	180	140	320	39	94
Agua congénita CAB El Golpe1)	430	225	499	925	353	39	5
Agua congénita CAB El Golpe2)	495	225	415	1052	373	39	16
Agua congénita CAB Cactus 1	467	246	507	836	332	23	12
Agua congénita CAB Samaria II	468	213	395	967	403	32	24
Promedio	439	196	391	1071	325	32	42
Desviación Estándar	50	48	119	777	80	8	44

METODOLOGÍA

Muestreo

El estudio se realizó en 5 campos petroleros en el Activo Cinco Presidentes del estado de Tabasco: La Venta, Cinco Presidentes, Ogarrio, San Ramón y Aquiles Serdán. También se hicieron muestreos en zonas alejadas de campos petroleros, como por ejemplo en La Azucena, en el ejido Tres Bocas, en la zona comprendida

entre La Venta y Villa Benito Juárez así como entre La Venta y Cinco Presidentes. Se realizaron muestreos a dos escalas diferentes:

Regional

Se colectaron muestras de suelo en sitios ubicados en campos petroleros así como en sitios

considerados como zonas control, es decir, sin presencia de ductos y a distancias mínimas de 2 km al próximo pozo de perforación, pero ubicados dentro de la llanura aluvial baja. Para su selección se procuró incluir sitios a distancias diferentes de la costa así como sitios cubiertos con los distintos tipos de vegetación característicos de la llanura baja. Esto se hizo con el fin de determinar los niveles de fondo característicos de la región (Fig. 1).

Se colectaron muestras de 3 a 5 perfiles de suelo por horizonte genético en un total de 10 localidades, de las cuales 5 corresponden a sitios en campos petroleros (La Venta, Cinco Presidentes, Aquiles Serdán, Ogarrio y San Ramón) y 5 a sitios control (La Azucena, zona entre Cinco Presidentes y La Venta, zona entre La Venta y Benito Juárez, zona al sur del campo Blasillo, Tres Bocas).

Local

En los meses de marzo y mayo de 1999 se realizaron muestreos a nivel local, en los que se colectaron muestras de perfiles de suelo

ubicados a lo largo de transectos partiendo de 6 derrames de hidrocarburos localizados en diferentes campos petroleros del Activo Cinco Presidentes (Fig. 1), tomando muestras en el derrame, y a 10, 30 o 50 y 70 o hasta 100 metros desde su borde en dirección del flujo del agua superficial. Con este muestreo se pretendió evaluar la movilidad tanto lateral, como vertical de los metales pesados a distancias cortas a partir de focos de contaminación evidentes.

También en el muestreo local se tomaron muestras a diferentes profundidades según la horizontación genética del suelo. Esto se hizo en perfiles excavados a cielo abierto hasta llegar al manto freático y la zona saturada se muestreó con una barrena para sedimentos hasta la profundidad máxima a la que se pudo introducir la barrena (entre 60 y 120 m). Ésto dependió del espesor del horizonte orgánico saturado de agua así como del espesor de la columna de agua que se encontró entre el sedimento arcilloso y los horizontes orgánicos.

En todos los sitios se colectó también una muestra del manto freático superficial y muestras de agua de algunas norias así como de

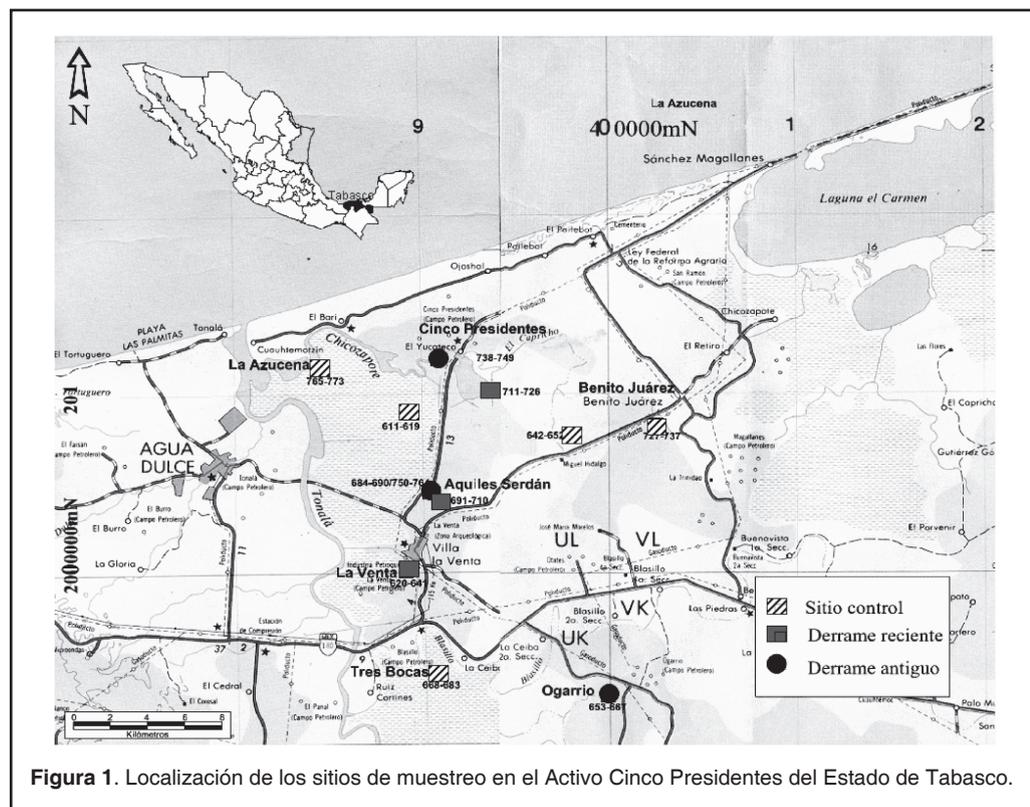


Figura 1. Localización de los sitios de muestreo en el Activo Cinco Presidentes del Estado de Tabasco.

un pozo de perforación profundo localizado en el poblado de La Venta. Además se tomaron 3 muestras de agua del manto freático con un equipo Geoprobe a 10 m de profundidad. El agua se colectó en envases de plástico previamente lavados en baño acidulado.

Las muestras de suelo tomadas de la pared del perfil se guardaron en bolsas de polietileno y las que se tomaron con la barrena en viales de plástico, se dividieron por horizontes en el laboratorio. Todas las muestras se secaron a temperatura ambiente, se tamizaron por una malla de 2 mm y una alícuota se molió en mortero de ágata para el análisis de metales.

Análisis de Laboratorio

Metales Totales en Suelo

La extracción se realizó con agua regia (HCl: HNO₃ relación 3:1) según Schlichting *et al.* (1995) y la determinación por medio de espectrofotometría de absorción atómica de flama. Los límites de detección se obtuvieron determinando 10 veces los blancos de los extractos y calculando el valor promedio más 3 veces la desviación estándar (Cr = 0.5, Pb = 9.0, Ni = 2.5, V = 40, Cu = 0.8, Cd = 0.3, Zn = 1.7 mgkg⁻¹).

Metales en Agua

Se determinaron las concentraciones de 7 metales pesados (V, Cr, Ni, Zn, Cu, Cd y Pb) con un ICP-MS marca VGEElemental modelo PlasmQuad3 en el Instituto de Geofísica de la UNAM. La curva de calibración fue de 3 puntos (blanco, 1 ppb y 100 ppb) con soluciones al 2% de HNO₃ de un estándar multielemental certificado conteniendo todos los elementos a analizar (QC-19). Para corregir las fluctuaciones instrumentales debidos a efectos de matriz se utilizó In (115) como estándar interno. Los límites de detección representan 3 veces la concentración de la desviación estándar del blanco del método (Cr = 2.28, Pb = 1.98, Ni = 1.47, V = 0.24, Cu = 3.39, Cd = 0.96, Zn = 6.33 ppb). La exactitud del método fue evaluada con la solución estándar de referencia del NIST, 1643.

Análisis Estadísticos

A todos los datos se les calcularon estadísticos descriptivos con el paquete estadístico StatView 4.02 para Macintosh. A los datos de aguas freáticas, norias y pozos del Activo Cinco Presidentes se les aplicó un análisis de conglomerados considerando la distancia euclidiana la asociación simple del vecino más cercano (Ato y López, 1994) utilizando el paquete estadístico SYSTAT 5.0. Dado que las variables se reportan en unidades diferentes, se estandarizaron previamente al análisis. Estas fueron: pH, Mg, K, Na, Cl, SO₄, CO₃, HCO₃, PO₄, Conductividad Eléctrica V, Cr, Ni, Zn, Cu, Cd, Pb y Ca (PARS, 1999).

RESULTADOS

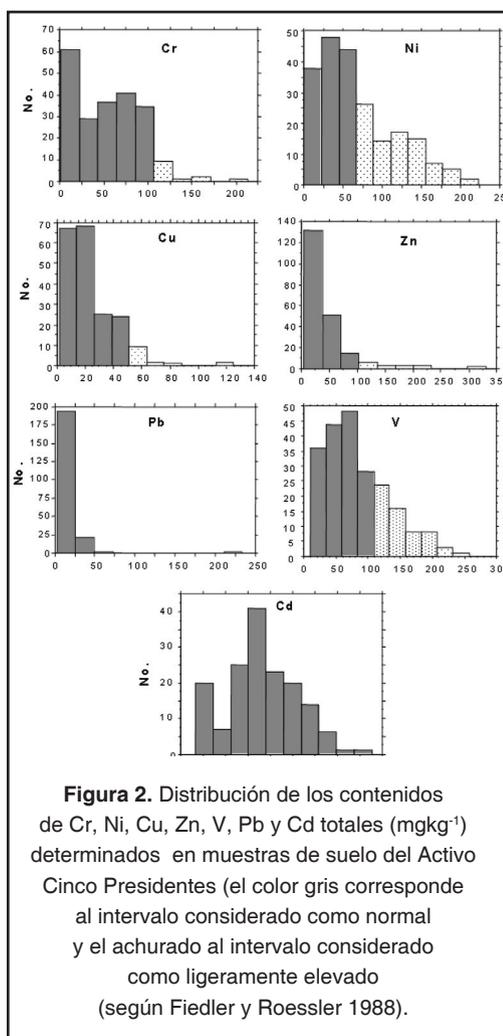
Comportamiento a Nivel Regional

En la tabla 3 se presenta un resumen de los estadísticos descriptivos de los contenidos de metales pesados totales determinados en los diferentes sitios de muestreo en el Activo Cinco Presidentes a ambas escalas de observación. Como se puede observar, los contenidos varían en un intervalo muy amplio. La figura 2 muestran la distribución de los diferentes metales, marcando con coloración gris a la parte de la población que se encuentra dentro del intervalo considerado como normal y con coloración

blanca y punteada a la parte de la población que excede ligeramente a intervalos normales (Fiedler y Roessler, 1988). Las distribuciones de zinc y cobre muestran un fuerte sesgo positivo, y las de Cr, Ni, y V un ligero sesgo positivo, mientras que la distribución de cadmio se asemeja a la distribución Normal. En los datos de Pb se observó un valor extremo (>200 mg kg⁻¹), determinado en el horizonte orgánico Hh entre 23 y 33 cm de profundidad a 25 m de distancia del borde del derrame antiguo muestreado en el campo petrolero La Venta.

Tabla 3. Estadísticos descriptivos de los contenidos de metales pesados totales en mg kg^{-1} determinados en muestras de suelo del Activo Cinco Presidentes a ambas escalas.

Estadístico	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	V	Cd
Promedio	54.3	67.6	24.7	44.5	18.4	82.7	0.90
Desviación estándar	37.2	48.9	18.6	48.5	16.4	50.0	0.40
Error estándar	2.5	3.3	1.3	3.3	1.1	3.4	0.03
Número de observaciones	216	216	198	215	216	216	158
Mínimo	1	0	2	5	3	10	0.16
Máximo	213	222	125	331	234	257	2.1
Valores faltantes	0	0	18	1	0	0	58



Los valores de cadmio y plomo (con excepción del valor extremo) se encuentran todos dentro de intervalos normales, mientras que aproximadamente el 20% de los datos de cro-

mo, el 25% de los datos de cobre y zinc, el 30% de los datos de vanadio y el 60% de los datos de níquel se encuentran en intervalos considerados como ligeramente elevados (Fiedler y Roessler, 1988).

Este amplio intervalo de concentración de metales en los suelos se observa también en lo reportado por otros autores que realizaron análisis de metales en la región. Por ejemplo Trujillo *et al.* (1995a) reportan contenidos de vanadio en la zona de Blasillo de 5 a 160 mg kg^{-1} y de níquel de 15 a 150 mg kg^{-1} . Para plomo se reporta un intervalo de 7 a 90, para zinc de 34-467, para cobre de 2 a 32 y para cromo de 11 a 51 mg kg^{-1} (Trujillo *et al.*, 1995b y c).

En la figura 3 se grafican los valores promedio del contenido de los diversos metales pesados analizados en sitios ubicados en campos petroleros (con sus respectivas barras mostrando el error estándar) y se comparan con los valores promedio de todos los sitios control. Como se puede observar, los contenidos promedio de todos los metales analizados son mayores en los sitios control, con excepción del zinc y el plomo, que no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ambos grupos. Esto significa que todos los valores se encuentran dentro del denominado "nivel de fondo" o "nivel de base" de la región, el cual está dado por los contenidos de metales pesados heredados del material parental de los suelos. Dado que se trata de materiales aluviales, que muestran una sortificación del tamaño de partícula en el espacio, al cual también está asociada, generalmente, una mineralogía diferente y por lo tanto una composición química distinta, la variabilidad a nivel regional es relativamente amplia.

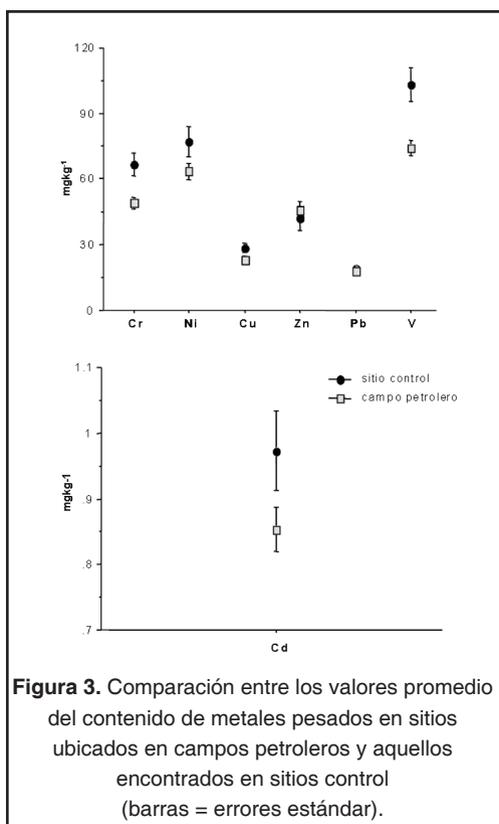


Figura 3. Comparación entre los valores promedio del contenido de metales pesados en sitios ubicados en campos petroleros y aquellos encontrados en sitios control (barras = errores estándar).

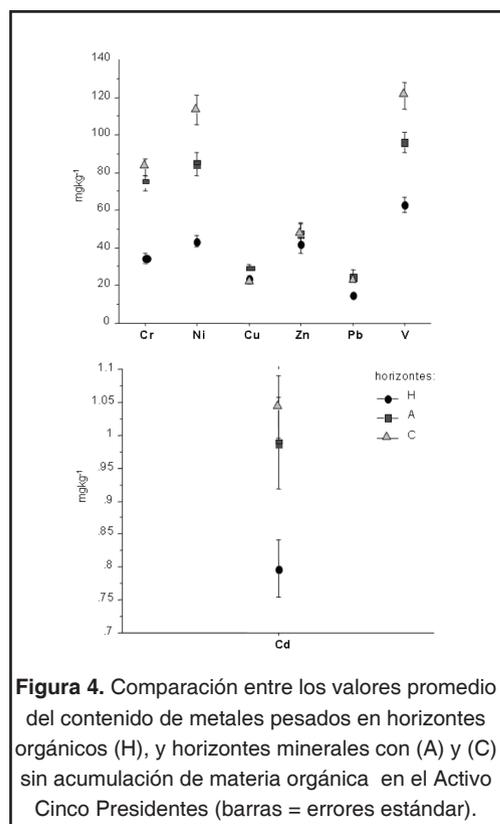


Figura 4. Comparación entre los valores promedio del contenido de metales pesados en horizontes orgánicos (H), y horizontes minerales con (A) y (C) sin acumulación de materia orgánica en el Activo Cinco Presidentes (barras = errores estándar).

Otro factor que introduce variabilidad es la propia pedogénesis, ya que en su transcurso algunos de los elementos originalmente contenidos en el material parental se translocan con el flujo del agua y llegan a lavarse del perfil de suelo, mientras que otros, en consecuencia, son acumulados relativamente.

La acumulación de materia orgánica en los horizontes superficiales conlleva a una “dilución” de los elementos heredados del material parental, lo cual también contribuye a la variabilidad. En la figura 4 se grafican los valores promedio de metales pesados en los tres principales grupos de horizontes genéticos que existen en los suelos de la zona y que son los horizontes hísticos (horizontes orgánicos ya sea fermentados o humificados), los horizontes A (horizontes minerales que contienen materia orgánica humificada) y los horizontes C (horizontes minerales que se asemejan al material parental y que en este caso se encuentran modificados por procesos de óxido-reducción) (Ortiz *et al.*, 2005). Como se puede observar, los contenidos promedio de Ni y V son claramente mayores en los horizontes C en comparación con los horizontes A, y estos a

su vez son mayores que los de los horizontes H. También los contenidos de Cr y Cd son claramente mayores en los horizontes minerales (C y A) que en los horizontes orgánicos, lo cual también se observa para los de Cu y Pb, aunque aquí las diferencias no son tan grandes. Únicamente los contenidos de Zn no muestran diferencias significativas entre horizontes.

En la figuras 5 se presenta el contenido promedio de metales pesados encontrado en cada una de las localidades muestreadas. Las muestras con los menores contenidos de todos los metales con excepción del Cd, son las tomadas en el campo petrolero San Ramón (SNR), mientras que las tomadas en el ejido Tres Bocas (TBO), considerado como zona control, tienen los contenidos relativamente más altos de Cd, V, Pb, Cu y Ni. Los valores promedio de V del campo petrolero de Aquiles Serdán (AQS) se encuentran en intervalos considerados como ligeramente elevados, así como en los sitios control de La Venta-Cinco Presidentes (CPV), La Azucena (AZU) y Tres Bocas (TBO). El campo petrolero de Ogarrio (OGA) muestra valores ligeramente elevados de Zn, mientras que en la zona control de La Venta-Cinco

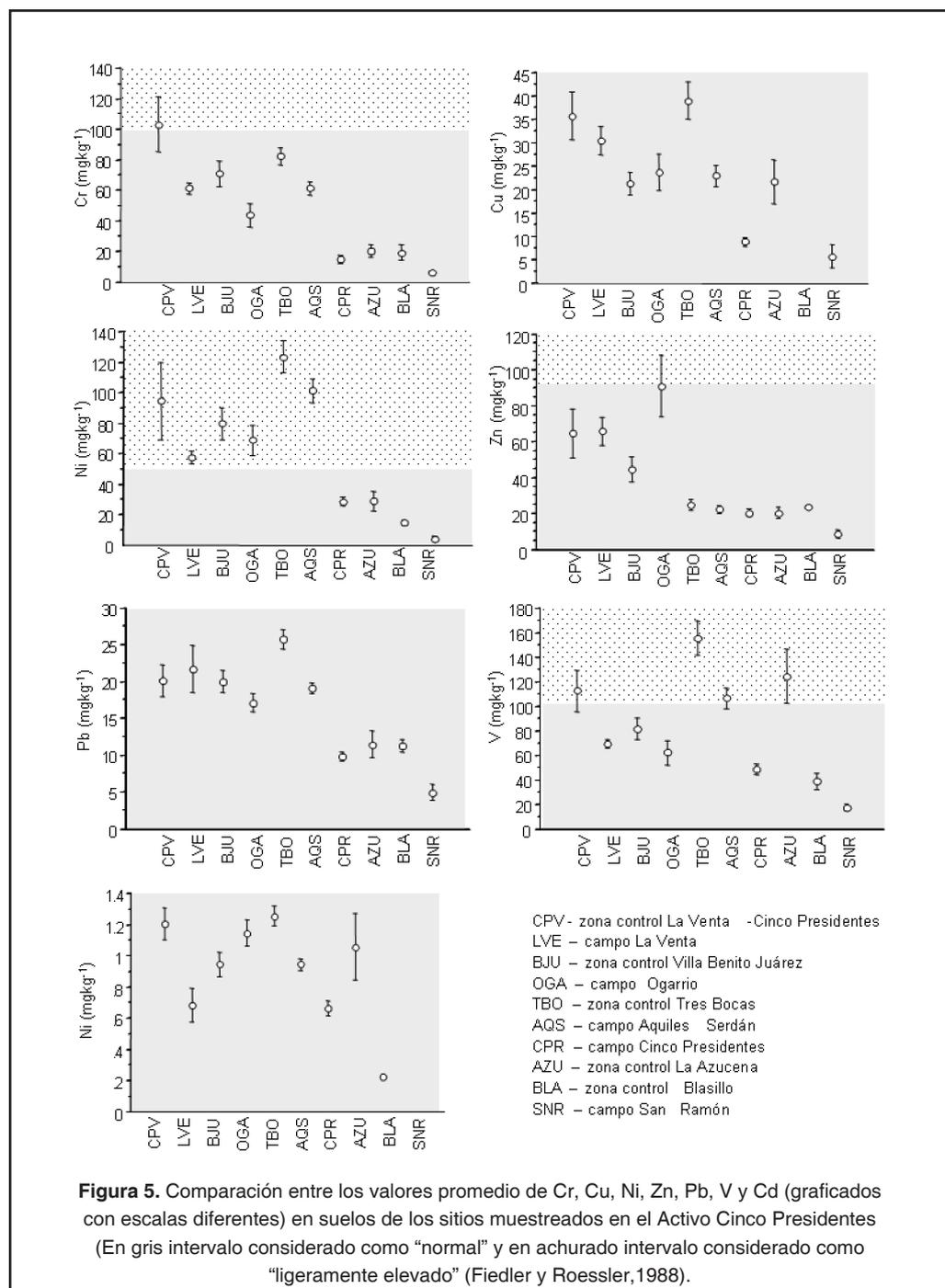


Figura 5. Comparación entre los valores promedio de Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, V y Cd (graficados con escalas diferentes) en suelos de los sitios muestreados en el Activo Cinco Presidentes (En gris intervalo considerado como "normal" y en achurado intervalo considerado como "ligeramente elevado" (Fiedler y Roessler,1988).

Presidentes (CPV) los contenidos de Cr son ligeramente elevados. Los sitios con contenidos ligeramente elevados de Ni fueron los campos petroleros de Ogarrio (OGA), La Venta (LVE) y Aquiles Serdán (AQS), así como las zonas control de La Venta-Cinco Presidentes (CPV), La Venta-Villa Benito Juárez (BJU) y Tres Bocas (TBO).

Los resultados anteriores muestran que existe una gran variabilidad entre las diferentes localidades muestreadas dentro del Activo Cinco Presidentes, mientras que la variabilidad dentro de cada localidad es relativamente menor.

Comportamiento de los Metales Pesados a partir de Derrames

A continuación se presentan los contenidos de metales pesados determinados en perfiles de suelo localizados en transectos trazados a partir de derrames de hidrocarburos en dirección del flujo principal del agua superficial. Como la variabilidad del contenido de metales totales dentro de una localidad es relativamente baja, se espera que en caso de que con el derrame se estén introduciendo metales a los suelos, se establezca un gradiente en la concentración de los diferentes metales del derrame a una distancia corta (100 m), cuyo máximo se encuentre en la zona directamente afectada por el derrame mismo y que muestre una tendencia a la disminución en función de la distancia, tanto lateral, como vertical; los gradientes verticales y horizontales estarían dados por los procesos de movilización a los que estarían sujetos los metales.

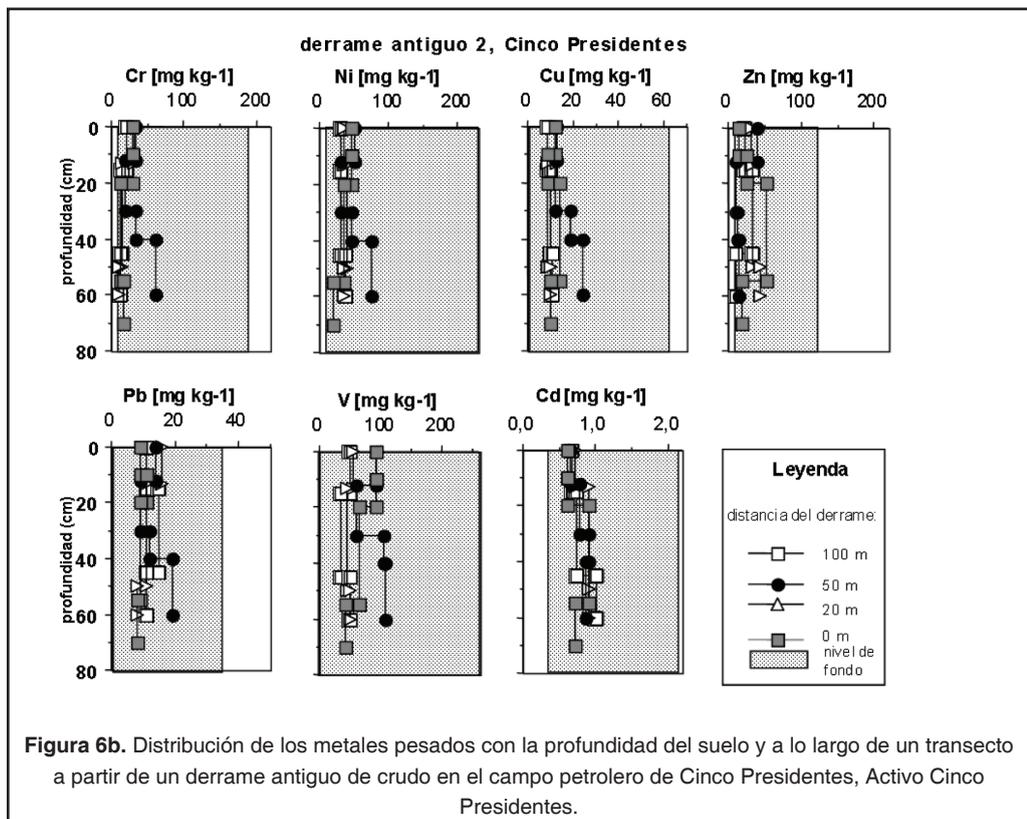
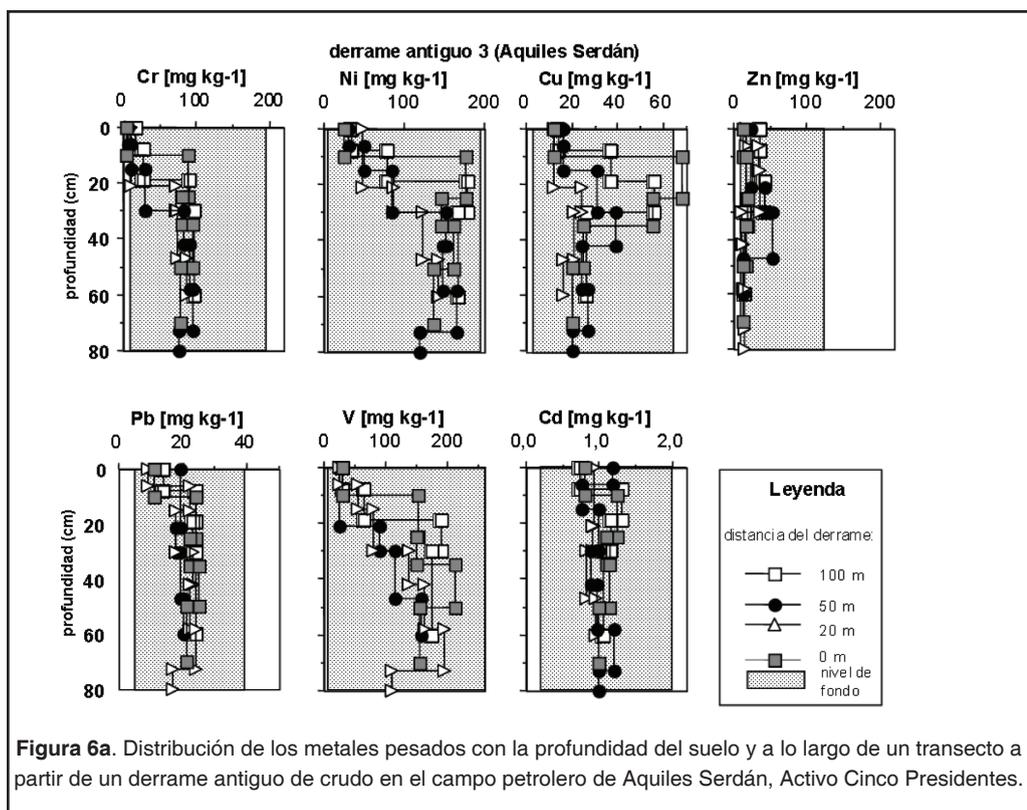
Como se observa en las figuras 6 (a) a la (f) los niveles de fondo regionales sólo se exceden en un solo horizonte (Hh) en el perfil ubicado a 25 m de distancia del derrame antiguo La Venta para los metales Cr, Zn y Pb. En este mismo horizonte se encuentran además los metales Ni y Cd en concentraciones relativamente elevadas en comparación con las concentraciones en los demás perfiles del transecto. Como se verá en los análisis de agua, éste es el único sitio en el que se encuentra una similitud entre la composición del agua de la noria, la cual está a 50 m de distancia de este sitio de muestreo y el agua congénita muestreada en la deshidratadora del CPG La Venta. Lo anterior permite suponer, que los altos contenidos de metales encontrados en este sitio sean resultado de la influencia de aguas congénitas. Sin embargo, falta entender por qué se encuentran los metales acumulados en un sitio e incluso en un horizonte tan localizado. Es conocido que las aguas altamente salinas, por su densidad relativamente alta, tienden a sumirse. Tanto el mejor conocimiento de las causas de los derrames en esta zona, como de su composición, además de un estudio detallado de los flujos de agua subsuperficial y del microrelieve en esta zona quizá permitan explicar mejor el fenómeno.

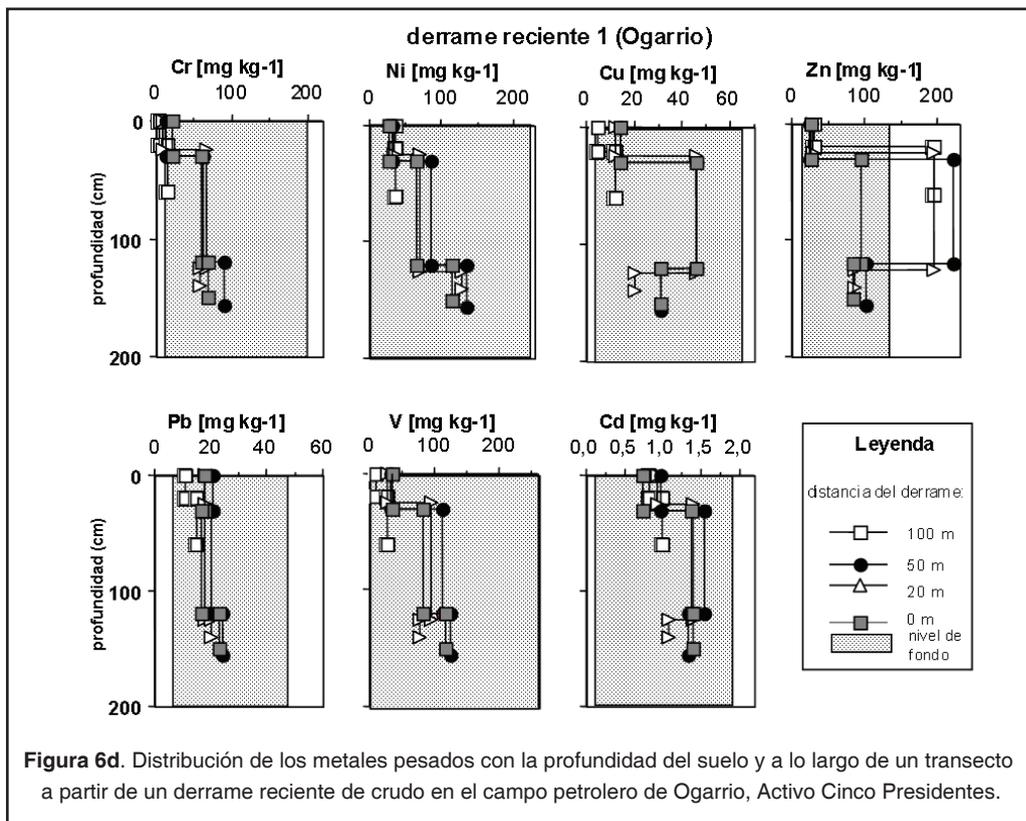
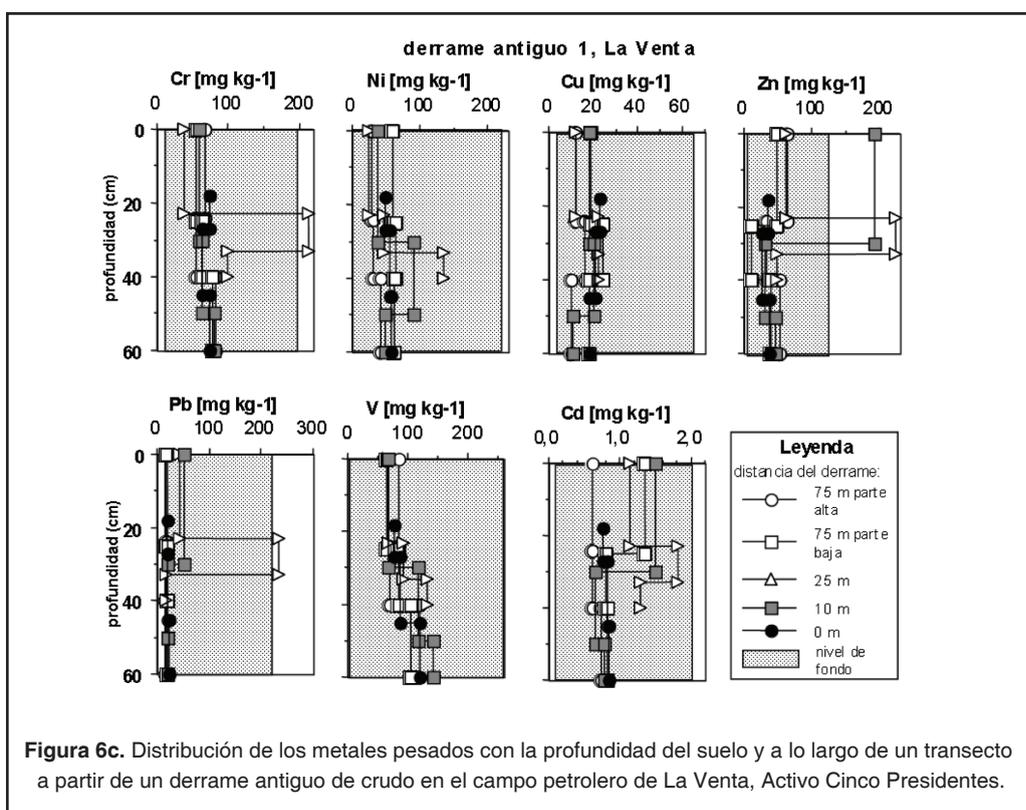
En relación a los gradientes esperados, tanto a lo largo del transecto como a profundidad, no se ven tendencias claras en ninguno de los derrames estudiados. En el derrame antiguo 3 ubicado en el campo petrolero Aquiles Serdán (Fig. 6a), los contenidos de V, Ni y Cu, que son metales contenidos en petróleo, se encuentran elevados a partir de la profundidad en la que se encontró el derrame sepultado (10 a 20 cm) y hasta los 30 o 50 cm, profundidad a partir de la cual los contenidos descienden nuevamente. Sin embargo, no se observa ningún gradiente lateral, ya que hay contenidos relativamente más altos tanto en el derrame como a 100 m de distancia del mismo, mientras que a distancias intermedias son más bajos. Los demás metales muestran un comportamiento relativamente uniforme, tanto a profundidad como a lo largo del transecto.

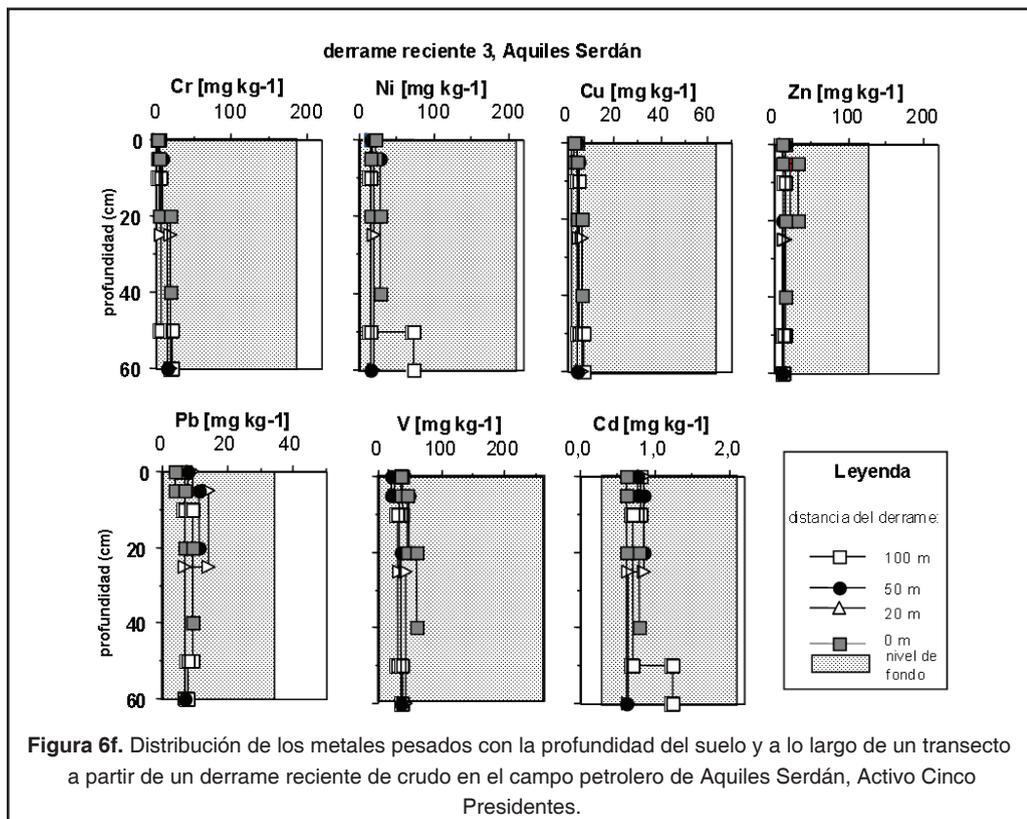
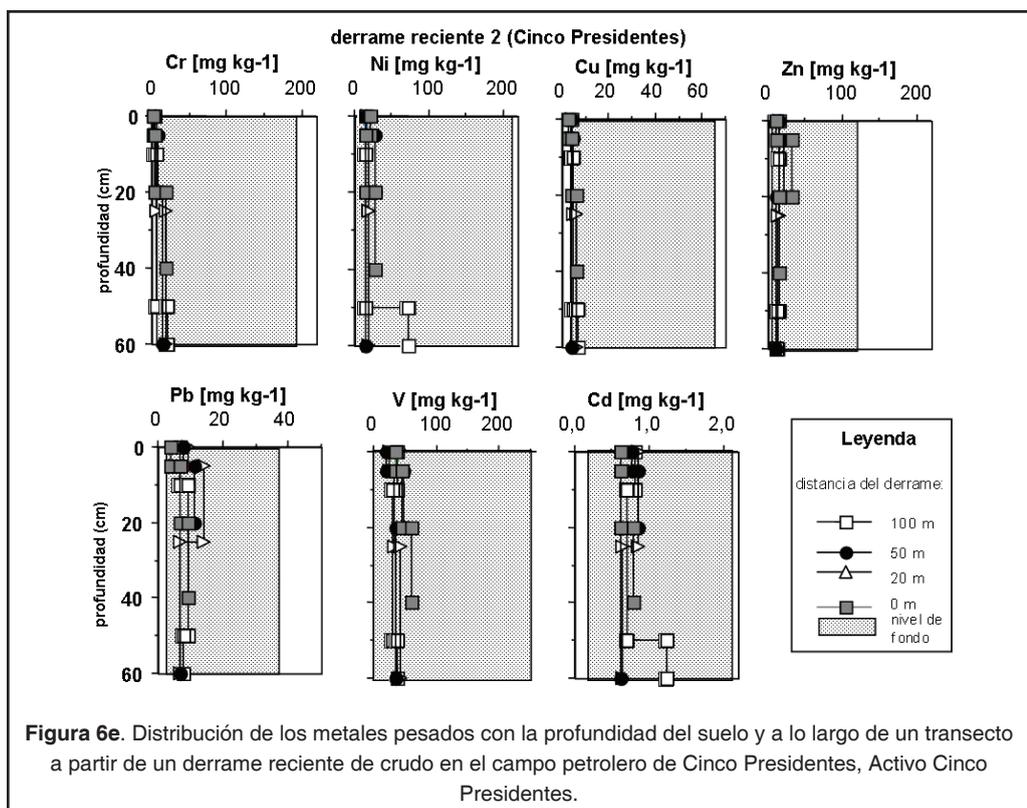
En el derrame antiguo 2 (Fig. 6b), ubicado junto a la batería 4 en el campo Cinco Presidentes el comportamiento de los metales es muy uniforme en todos los sitios. Únicamente en el sitio muestreado en el derrame se observa un ligero incremento de los metales Cr, Ni, Cu, Pb y V con la profundidad.

En el derrame reciente 1 en el campo Ogarrio (Fig. 6d), los metales Cr, Ni, Pb y V muestran un incremento con la profundidad en todos los perfiles, el cual es más pronunciado en el sitio del derrame y a 10 metros de distancia del mismo, que en los sitios más alejados. También el zinc y el cadmio se encuentran en concentraciones mayores en y cerca del derrame, aunque estos elementos muestran el contenido máximo a una profundidad intermedia.

En el derrame reciente 2, ubicado en el campo Cinco Presidentes (Fig. 6e), los contenidos más elevados de todos los metales con excepción del zinc se encuentran en el punto más alejado del transecto, mientras que los sitios en el derrame e inmediatos a él muestran los valores más bajos. El comportamiento con la profundidad es relativamente uniforme en todos los sitios. Sólo el zinc muestra un incremento en el sitio del derrame a una profundidad entre 10 y 40 cm.







El comportamiento de los metales a profundidad y a lo largo del transecto en el derrame reciente 3, campo Aquiles Serdán (Fig. 6f) es muy uniforme. Únicamente en el horizonte C del sitio a 70 m de distancia se nota un incremento en los contenidos de Ni y Cd.

Dado que los contenidos totales de metales no mostraron un comportamiento claro en relación a su movilidad lateral y vertical a escala local, se decidió realizar una extracción selectiva de los metales en uno de los sitios, para corroborar si las fracciones relativamente más móviles son mejores indicadores del comportamiento de los metales. Se optó por realizar una extracción con acetato de amonio, la cual presuntamente extrae únicamente a los metales que se encuentran en formas intercambiables. Se seleccionaron dos transectos cuyos contenidos de metales totales parecen mostrar una mejor relación con el derrame de hidrocarburos, y que son el transecto del derrame antiguo 1, La Venta, y el transecto del derrame reciente 1, Ogarrio. A las muestras se les analizó únicamente el contenido de níquel, ya que este metal se encuentra en los crudos y los límites de detección por espectrofotometría de absorción atómica de flama se encuentran en niveles mucho más bajos, que los de vanadio (que es el otro metal que se encuentra en cantidades mayores en el petróleo).

El níquel extractable con acetato de amonio se encontró en todas las muestras por debajo de los límites de detección de la técnica utilizada ($LD = 2.5 \text{ mgkg}^{-1}$).

Contenidos de Metales Pesados en Muestras de Aguas Freáticas del Activo Cinco Presidentes

En la tabla 4 se presentan los contenidos de metales pesados encontrados en las muestras de agua freática tomadas en los sitios control, es decir, aquellos sitios en los que no existe actividad alguna de perforación y producción de petróleo a 2 km a la redonda, pero que están ubicados dentro de la llanura baja del Activo Cinco Presidentes. Los valores obtenidos en aguas de norias y pozos se compararon con la normatividad existente en México para agua

potable, y los de aguas freáticas con los límites críticos y los máximos permisibles en aguas freáticas según la normatividad de los Países Bajos (Tabla 5).

Los contenidos de metales en las aguas freáticas de sitios control se encuentran todos, menos los de uno de los tres sitios muestreados en un rancho en Villa Benito Juárez, dentro de lo considerado como valores de fondo por la normatividad de los Países Bajos. En uno de los sitios muestreados en un tular muy cercano a la casa del rancho (100 m) los valores para cromo, níquel y plomo se encuentran en intervalos considerados como críticos y los de cobre rebasan inclusive el límite máximo permisible. Como los otros dos sitios muestreados dentro del mismo rancho (sitio control 2 puntos 1 y 2) presentan valores dentro del nivel de fondo, puede pensarse que en este sitio ocurrió una contaminación puntual, quizá debido a la deposición de basura o algún agroquímico, lo cual es factible considerando la corta distancia a la casa.

En las muestras de agua freática tomadas en el derrame antiguo en La Venta (Tabla 6) se rebasan los valores críticos para Ni y Zn, y en el sitio más alejado del derrame, pero ubicado en la parte baja del microrelieve, también se rebasan los límites críticos para cadmio y plomo; el contenido de cobre incluso rebasa a los valores máximos permisibles. En los demás sitios con derrames los valores se encuentran mayoritariamente dentro de los intervalos considerados como de fondo. Únicamente se rebasan los valores de níquel en 3 sitios a lo largo de los dos transectos muestreados en Aquiles Serdán, y los de cobre en dos sitios muestreados en Cinco Presidentes. Comparando las concentraciones en sitios cercanos a derrames con las encontradas en promedio en sitios control, se observa además que los valores de vanadio en el derrame de La Venta, en el de Cinco Presidentes y en algunos sitios en Aquiles Serdán, están relativamente elevados.

En las muestras de agua tomadas en norias y perforaciones profundas (Tabla 7) los valores están dentro de la Norma Oficial Mexicana para agua potable con excepción de los valores de Cr, Cd y Pb en la perforación de 4 a 5 m de profundidad realizada junto al derrame reciente en Ogarrio. También se muestran valores relativa-

Tabla 4. Concentraciones de metales pesados en muestras de aguas freáticas en sitios control del Activo Cinco Presidentes.

No.	Descriptor	V	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb
		[ug L-1]						
A-1	Sitio control 1, pto.1, agua freática superficial	20	19	37	78	27	1	21
A-2	Sitio control 1, pto.2, agua freática superficial	7	6	11	30	8		4
A-3	Sitio control 1, pto.3, agua freática superficial	1	2	11	18	4		7
A-15	Sitio control 2, acahual, agua freática	23	2	15	54	5		2
A-16	Sitio control 2, popal, agua freática	28	37*	183*		587**	3	84*
A-17	Sitio control 2, tular, agua freática	2	4	16	68	12		3
A-23	Control 3, ranchería Tres Bocas, pto. 1, pasto	1	2	3	21	9		1
A-24	Control 3, ranchería Tres Bocas, pto. 2, popal	5	2	17	25	16		6
A-25	Control 3, ranchería Tres Bocas, pto. 3, acahual	4		2	5	13		1
A-35	Control 4, La Venta - B. Juárez, pasto		2	10	57	34		16
A-36	Control 4, La Venta - B. Juárez, popal	1	4	10	77	28		8
A-37	Control 4, La Venta - B. Juárez, pompal	5	4	11	50	29	1	17
A-45	Sitio control 5, La Azucena, manglar quemado	9		2	12	8		10
A-46	Sitio control 6, La Azucena, manglar	12		3	3	14		2
	Promedio¹:	7	4	11	38	16	0.5	8
	Desviación estándar	7	5	9	27	10	0.3	7

¹ sin considerar a los valores extremos de la muestra A-16.

*) estos valores rebasan los límites de alerta para aguas freáticas según Leitraad Bodensanering de los Países Bajos

**) Estos valores rebasan los límites máximos permisibles en aguas freáticas según Leitraad Bodensanering de los Países Bajos (LfU, 1989).

Celdas en blanco - Concentraciones por debajo del límite de detección.

mente elevados de Zn, Ni, Pb y Cd en la perforación profunda realizada en el derrame antiguo de La Venta.

Para tratar de responder a la pregunta sobre el probable origen de los metales encontrados, tanto en muestras de aguas freáticas en los sitios cercanos a los derrames en La Venta y Aquiles Serdán, como en las perforaciones profundas en Ogarrío y La Venta, se realizó un análisis multivariado (análisis de conglomerados) (Fig. 7) con el cual se buscó agrupar a

las muestras de acuerdo a su similitud relativa. A este análisis se sometieron también los datos de aguas congénitas obtenidos a partir de muestras tomadas en diferentes instalaciones de Pemex a lo largo de la Región Sur (Tabla 7).

En el análisis de conglomerados se separaron claramente la muestra de agua de la deshidratadora La Venta y la de la perforación profunda del derrame La Venta, indicando una gran disimilitud de ambas con respecto al resto de

Tabla 5. Valores de referencia y límites máximos permisibles para metales pesados en agua potable (referencias 1 a 5) y aguas freáticas (referencia 6) en diferentes normatividades (tomado de NOM, 1994; Fiedler y Roessler, 1988 y LfU, 1989).

Elemento	NOM ¹	TrinkwV ²	AWWA ³	CEE 80 ⁴	OMS ⁵	Leitraad Bodensanering ⁶		
						A	B	C
ug L ⁻¹								
Cd	5	5	10	5	5	1	2.5	10
Cr	50	-	50	-	-	1	50	200
Cu	2000	-	200	100	1000	15	50	200
Ni	-	50	-	50	-	15	50	200
Pb	25	40	50	50	50	15	50	200
V	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	5000	-	1000	-	5000	150	200	800

¹ Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994).
² Trinkwasserverordnung (1986): Bundesgesetzblatt I.S.760, Rep. Federal de Alemania
³ American Water Works Association
⁴ CEE 80: Comunidad Económica Europea (80/778/EWG)
⁵ Organización Mundial de la Salud: Guidelines for drinking water quality, Geneva, 1984.
⁶ Leitraad Bodensanering de los Países Bajos (14.11.1988) (valores de referencia
A: valores de fondo, valores críticos B: sitios requieren de monitoreo, valores máximos permisibles
C: al excederlos es imperativo realizar medidas de saneamiento.

las muestras, así como una semejanza entre estas dos. Las demás aguas congénitas de la Región Sur se separaron a un siguiente nivel de distancia euclidiana, lo que implica que las muestras de aguas congénitas son diferentes del resto de las muestras en lo que respecta a su composición química, y conforman un mismo conglomerado, por lo que pueden considerarse como muy semejantes entre sí, diferenciándose de todas las demás muestras analizadas. En un nivel de distancia euclidiana de 0.48, que equivale aproximadamente a un 75% de similitud entre las muestras, se separan las muestras de dos norias (49 y 48) en Aquiles Serdán del resto de las muestras, así como de otras 7 muestras (parte superior del diagrama, figura 7). Éstas son: otra más de las cuatro norias muestreadas en el ejido de Aquiles Serdán (norias CIMADES), dos muestras tomadas en los respectivos derrames muestreados en Cinco Presidentes en los sitios del derrame, la muestra tomada en la parte baja del transecto del derrame antiguo La Venta, la muestra de la perforación profunda tomada en el derrame re-

ciente en Ogarrio, así como la muestra tomada en el tular en el sitio control de Villa Benito Juárez. Todas estas muestras son relativamente distintas entre sí y diferentes a las demás muestras de aguas freáticas o de norias. Lo anterior hace suponer que factores extraordinarios están influyendo en su composición, lo cual para el caso de muestras tomadas en o cerca de derrames muy bien pueden ser contaminantes relacionados con éstos.

De las muestras restantes se separan las muestras de La Venta a un nivel de distancia euclidiana aproximado de 0.32, equivalente a un nivel de similitud del 84%, y a un segundo nivel, se separan las muestras provenientes de la zona costera (Cinco Presidentes, La Azucena) de las demás tomadas en sitios tierra adentro. El resto de las muestras presentan una similitud muy alta (aproximadamente un 87% de similitud) y se observa que su agrupación obedece a las localidades de donde han sido tomadas, (Ogarrio, Aquiles Serdán ó La Venta).

Tabla 6. Concentraciones de metales pesados en muestras de aguas freáticas en sitios influenciados por derrames en el Activo Cinco Presidentes.

No	Descriptor	V	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb
		[ug L-1]						
A-5	Derr. ant. La Venta, 75 m, parte baja	67	18	67*	253*	443*	5*	111*
A-6	Derr ant La Venta, 75 m, parte alta	28	3	23	126	8		2
A-7	Derr ant La Venta, 25 m, parte alta	41	7	103*	176	11		3
A-8	Derr ant La Venta, 10 m, parte alta	49	14	110*	418*	15	1	16
A-9	Derr ant La Venta, 0 m	11	1	14	18	3		5
A-26	Derr ant 3, A. Serdán, pto. 2, 20 m	7	0	104*	48	10		2
A-31	Derr. ant. 2, 5 Presid, pto. 4, 90 m	19	1	5	26	9		10
A-32	Derr ant 2, 5 Presid, pto. 3, 30 m	16		5	26	4		8
A-33	Derr ant 2, 5 Pres, pto. 2, 10 m	37	6	10	50	8		10
A-34	Derr ant 2, 5 Presid., pto. 1, 0 m	30	2	5	34	7		4
A-42	Derr ant 3, A. Serdán, pto. 4, 100 m	36	3	8	25	8		5
A-43	Derr ant 3, A. Serdán, pto. 3, 50 m	2		12	10	27		2
A-44	Derr ant 3, A. Serdán, pto. 1, 0 m	11	3	80*	43	13		3
A-18	Derr rec, Ogarrio, 70 m, agua freática	1	1	5	39	3		7
A-19	Derr rec, Ogarrio, 30 m, agua freática	1	2	6	52	4	1	25
A-20	Derr rec, Ogarrio, 10 m, agua freática	1	2	9	85	11		5
A-21	Derr rec, Ogarrio, 0 m, agua freática	1	1	8	141	8		4
A-27	Derr rec 2, A Serdán, pto. 4, 200 m	4		6	6	4		0
A-28	Derr rec 2, A Serdán, pto. 3, 125 m	7		92*	18	2		0
A-29	Derr rec 2, A Serdán, pto.2, 50 m	4		22	9	1		0
A-38	Derr rec 3, 5 Presid, pto. 4, 70 m	17		2	17	5		2
A-39	Derr rec 3, 5 Presid, pto. 3, 30 m	9	4	13	68	72*	1	17
A-40	Derr rec 3, 5 Presid, pto. 2, 10 m	6		2	16	71*		5
A-41	Derr rec 3, 5 Presid, pto. 1, 0 m	5	4	12	52	48	1	22
	Promedio¹	17	3	30	73	33	1	11
	Desviación estándar	18	5	38	95	90	1.5	22

*) Valores que rebasan los límites de alerta para aguas freáticas según Leitraad Bodensanering de los Países Bajos

**) Valores que rebasan los límites máximos permisibles en aguas freáticas según Leitraad Bodensanering de los Países Bajos (LfU, 1989).

Celdas en blanco - Concentraciones por debajo del límite de detección.

Tabla 7. Concentraciones de metales pesados en muestras norias y perforaciones profundas así como en el pozo de agua potable da La Venta en el Activo Cinco Presidentes.

No.	Descriptor	V	Cr	Ni	Zn	Cu	Cd	Pb
		[ug L-1]						
A-12	Noria derrame antiguo La Venta	10		11	36	2		2
A-30	Noria derr. reciente 2, A. Serdán	2		5	12			2
A-47	Noria Ejido A. Serdán (Cimades 1)	1		1	7	5		2
A-48	Noria Ejido A. Serdán, (Cimades 1A)	2		7	7	8		2
A-49	Noria Ejido A. Serdán (Cimades 3)			5	1	4		3
A-50	Noria Ejido A. Serdán (Cimades 7)			3	15	2		3
	Promedio¹:	4		5	13	4		2
	Desviación estándar	4		3	12	3		0.5
A-4	Sitio control 1, perf. prof. (9 - 10 m)	34	2	66	54	11		1
A-10	La Venta, perf. profunda (0.6-0.7m)	44	1	61	32	10		
A-11	La Venta, perf. profunda, 10.0-10.8 m	150	5	153	257	43	4	10
A-22	Ogarrio, perf. profunda 4.1-4.6m	112	60*	123	7	746	8*	138*
A-13	Pozo La Venta, 172 m, CNA	19	19	43	176	203	1	22
	Promedio¹	71	17	89	105	202	4	42
	Desviación estándar	56	24	46	106	314	3.5	63

* Valores que rebasan los límites máximos permisibles en agua potable según Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994)
Celdas en blanco - Concentraciones por debajo del límite de detección.

CONCLUSIONES

No se observa una diferencia significativa entre sitios control y sitios ubicados en campos petroleros, pero sí existen claras diferencias en las concentraciones de metales pesados en las diferentes localidades. Tampoco se encontró un gradiente en las concentraciones a lo largo de los transectos muestreados a partir de derrames de hidrocarburos.

Los niveles de fondo para Ni y V en la llanura aluvial baja del Activo Cinco Presidentes abarcan intervalos mayores a los considerados como normales a nivel global. Esto es importante a considerar en la evaluación de la contaminación por metales pesados en esta región.

Las actividades petroleras parecen tener un impacto muy local. En este estudio sólo se pudo establecer una relación clara entre los contenidos de metales pesados y las descargas de aguas congénitas en un sitio afectado por derrames frecuentes en La Venta. Lo anterior indica que el impacto de las actividades petroleras parece estar muy localizado. Los futuros estudios de la contaminación del suelo por metales pesados en esta zona deben dar prioridad a zonas claramente impactadas por actividades petroleras, en especial descargas de aguas congénitas y determinar los respectivos niveles de fondo locales.

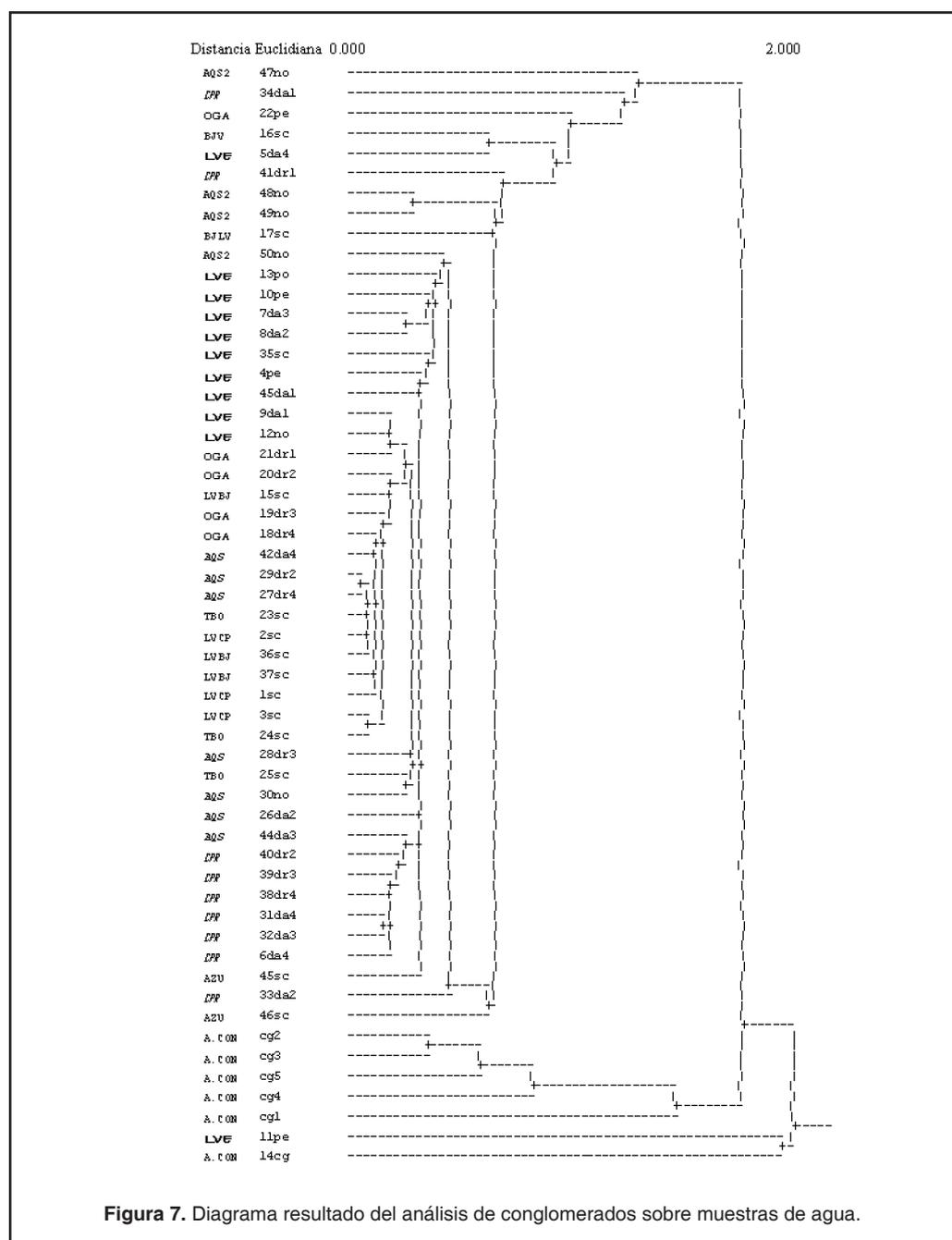


Figura 7. Diagrama resultado del análisis de conglomerados sobre muestras de agua.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó dentro del marco de un proyecto institucional multidisciplinario en el cual participaron especialistas del Instituto Mexicano del Petróleo, así como de diversos institutos de la Universidad Nacional Autónoma de México y de la consultora norteamericana

Battelle. Las autoras agradecen a la M.C. Kumiko Shimada su apoyo en los análisis de laboratorio, así como a Daniel Pinales Bravo, Luis Alberto Olvera Vargas, Rutilio Ortiz Salinas y al M.C. Manuel Hernández Quiroz su apoyo en los muestreos.

LITERATURA CITADA

- Ato, M., y J.J. López, 1994.** Fundamentos de Estadística con SYSTAT. Addison-Wesley Iberoamericana. U.S.A. 630 p.
- Blume, H.P., 1990.** Handbuch des Bodenschutzes. Ecomed Verlagsgesellschaft GmbH, Landsberg/Lech.
- Fiedler, H.J., y H.J. Rössler, 1988.** Spurenelemente in der Umwelt. Enke Verlag.
- Khalaf, F., P. Literathy, y V. Anderlini, 1982.** Vanadium as a tracer of oil pollution in the sediments of Kuwait. *Hydrobiology*, 91: 147-154.
- Lewan, M.D., 1984.** Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(11): 2231-2238.
- LfU, 1989.** Grenzwerte und Richtwerte für die Umweltmedien Luft, Wasser, Boden. Landesanstalt für Umweltschutz Baden- Württemberg (Ed.) 47p.
- Manriquez, L., A. Moreno, R.E. Tenorio, y D. Herrera, 2000.** Four mexican crude assays updated. *Oil & Gas Journal*, 5: 54-57.
- Ortiz, M.A., C. Siebe, y S. Cram, 2005.** Diferenciación ecogeográfica, p. 305-321. In: J. Bueno, F. Álvarez y S. Santiago (Eds). Biodiversidad del Estado De Tabasco. Inst. de Biología, UNAM-CONABIO. ISBN 970-9-26-8.
- PARS (Proyecto Ambiental de la Región Sur). 1999.** Diagnóstico de los efectos ambientales de la industria petrolera asociados a la región sur de PEP. Subproyecto Monitoreo edafoecológico. Siebe, C. Informe Final. PEMEX-Battelle/UNAM/IMP.
- Schlichting, E., H.P. Blume y K. Stahr, 1995.** Bodenkundliches Praktikum. Pareys Studentexte 81, 2a Ed. Blackwell Wissenschafts-Verlag Berlin, Wien.
- Trujillo, A., E.L. Lagunez y A. Bocanegra, 1995a.** Dinámica de metales pesados en suelos y ríos en Comalcalco, Tabasco. Memorias del XXVI Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Cd. Victoria, Tamaulipas, México. Pag. 42.
- Trujillo, A., E.L. Lagunez y J. Zavala, 1995b.** Afectaciones petroleras en suelos y cultivos en el estado de Tabasco. Memorias del XXVI Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Cd. Victoria, Tamaulipas, México. Pag. 40.
- Trujillo, A., E.L. Lagunez y R. González, 1995c.** Metales pesados e hidrocarburos en suelos del estado de Tabasco. Memorias del XXVI Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Cd. Victoria, Tamaulipas, México. Pag. 41.

Núñez-Nogueira, G., 2005. Concentration of essential and non-essential metals in two shark species commonly caught in Mexican (Gulf of Mexico) coastline, p. 451-474. In: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Concentration of Essential and Non-Essential Metals in Two Shark Species Commonly Caught in Mexican (Gulf of Mexico) Coastline

26

Gabriel Núñez-Nogueira

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

RESUMEN

Se evaluaron las concentraciones de As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Se y Zn en branquias, hígado, cerebro y músculo pertenecientes a *Carcharhinus limbatus* y *Rhizoprionodon terraenovae*, colectados en las playas de Chachalacas y Pto. De Veracruz, así como en diversos locales del Centro de distribución de pescados y mariscos "La Nueva Viga", en México D.F., entre agosto de 1994 y abril de 1995. Se determinaron las relaciones entre los diferentes elementos con el sexo, longitud total, peso total y edad de los organismos, para cada especie. Se observa que dependiendo del tejido, el metal se acumula en menor o mayor grado, a causa muy probablemente de las necesidades metabólicas y de las características fisicoquímicas de cada elemento, asociadas también a los mecanismos de desintoxicación. La dependencia de los niveles de metales en músculo respecto al sexo solo se observó para Cd en *R. terraenovae*, mientras que Fe, Mn y Zn (*C. limbatus*) y Hg (ambas especies), respecto del estado de madurez. La especie que mostró correlaciones con la longitud (Fe, Pb, Mn y Hg) y edad (Fe, Pb, Mn, Hg y Zn) fue *C. limbatus*, mientras que en *R. terraenovae* únicamente fue mercurio. Con base en los niveles detectados de As, Cd, Hg y Pb en músculo, se determina que no existe un riesgo inmediato en el consumo de la carne de estas especies. Se recomienda realizar más estudios que se enfoquen a los procesos de acumulación, regulación y desintoxicación, en diferentes grupos de edades, así como por regiones, para elucidar las variaciones en las concentraciones de metales observadas entre géneros y especies, así como el grado de exposición.

ABSTRACT

Concentrations of As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Se and Zn in gills, liver, brain, and muscle of *Carcharhinus limbatus* and *Rhizoprionodon terraenovae* were determined. Samples were taken on sharks caught off Chachalacas beach and Veracruz harbor, as well as several selling places at "La Nueva Viga" fish market, in Mexico City, between August 1994 and April 1995. In this paper, metal concentrations are described among tissues and their relationships with sex, total length, total weight and age in each species. It is observed from this, that metal accumulation depends on the tissue, perhaps as a consequence of metabolic needs, physicochemical properties and detoxification developed for each metal. Dependency of metal concentration in muscle from sex

was only observed for Cd in *R. terraenovae*, Maturity-related concentrations were observed in Hg (both species), and Fe, Mn, Zn (*C. limbatus* only). Correlations with total length (Fe, Pb, Mn and Hg) and age (Fe, Pb, Mn, Hg and Zn) were detected in *C. limbatus*, while *R. terraenovae* only showed this relationship for Hg. Based on As, Cd, Pb and Hg concentrations in muscle, it has been determined that there is no risk in shark meat consumption. It is highly recommended to analyze accumulation, regulation and detoxification processes in different age groups, and by regions in further studies, in order to clarify the origin in metal variability between genus and species, and quantified levels of exposures in local areas.

INTRODUCTION

The importance of metal research in the environment during the last decades has rise as result of their hazard effects for the biota and their ecological impacts. Metal pollution in terrestrial and aquatic environments have catch human attention as a result of different extreme cases of human health alterations produced by their presence in water, air and food. The Minamata disease was found to be related to mercury in fish and the Itai-Itai disease to cadmium assimilated from rice growth in fields containing water contaminated by this metal (Alloway and Ayres, 1997). Metal toxic effects are not necessarily developed on high metal body concentrations. Different organisms *per se* show different metal concentrations in their bodies and different tolerance to their exposure, as a result of how metals are handled by each organism. Essential metals are required for maturation, growth, maintenance of immunological systems, reproduction, etc., however, this essentiality is lost when body/organ/tissue concentration reach a threshold level, where the organisms is not capable to deal with triggering toxic effects within the cells. The hazard effects produced by essential metals when concentrations within the body have rised, explain why these metals are considered as a pollutants.

On the other hand, those elements that have not showed an essential role in the physiology of one particular organism are then considered, from a biological point of view, as non-essential metals. Mercury, lead, and cadmium are good example of them. With exception of cadmium, mercury and lead are considered as non-essential metals in plants and animals. Cadmium, however, has recently showed to be incorporated within an enzyme called carbonic anhydrase (CA) in marine diatoms (Cullen *et al.*, 1999). It appears that under particular oceanic conditions where zinc availability (natural

component of the enzyme) has been reduced, cadmium has been incorporated into the enzymatic structure. Until today, non-essentiality of cadmium remains without change in the animal kingdom.

An important aspect analysed in environmental studies is related to any increase of pollutants through the food web. Secondary and tertiary consumers tend to contain higher metal concentration in their bodies, than primary producers and primary consumers. This increase in xenobiotic substances (in body concentrations) is defined as biomagnification. Sharks remain at the top of the marine food web, and they are well accepted for human consumption by different cultures around the globe. This situation makes sharks vulnerable to aquatic metal pollution and a possible source of toxic metals to humans. Among some metals and metalloids that have been reported in sharks are: arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and zinc. These metal body concentrations varies according to the species and tissues involved, but the most common organs/tissues implicated in sharks are liver, kidney, muscle and gills (Windom *et al.*, 1973; Walker, 1976, 1977; Reichenback-klinke, 1980; Powell *et al.*, 1981; Hueter, *et al.*, 1995; Núñez *et al.*, 1998). What is more, metal transfer from sharks to humans seems to take place directly from their ingested meat, as has been demonstrated for mercury, arsenic and cadmium (Anand, 1978; Chicourel *et al.*, 2001).

Different shark species (approximately between 80 and 100 species; Castillo pers. comm.) are reported for Mexican waters. Forty-four of them are present in the Gulf of Mexico (more than 60% of Mexican shark diversity), and forty are considered of high importance for Mexican Fishery (Castillo, 1992). A recent study focused

to evaluated the actual situation of shark fisheries in the Gulf of Mexico, has showed that two main species of sharks commonly present in Mexican captures are *Rhizoprionodon terraenovae* (Richardson, 1836) and *Carcharhinus limbatus* (Valenciennes, 1839). In 1995, these two species represented 45.9% and 11% of the total volume of shark product respectively (Rodriguez de la Cruz *et al.*, 1996), making them an important seafood product available for human consumption (Bonfil *et al.*, 1992; Castillo, 1990; Marin, 1992; Fuentes *et al.*, 2002).

High longevity, slow growth rates, late sexual maturation and low reproductive rates cause that sharks became vulnerable to over fishing and marine pollution, particularly for those organisms that use shallow waters as nursery areas (Núñez *et al.*, 1998; Fuentes *et al.*, 2002).

Many doubts can come to the surface from environmental and healthy perspectives. How dangerous can be metal exposure to sharks?, how efficiently sharks can handle metals?, Are metal presence in mexican shark meat, important for humans from a medical point of view?, Are shark species under risk in mexican waters by these elements?. These are some of the questions that need answers, however, they need to be approached in a multidisciplinary form. This work do not intent to answer all the questions, but at least, provide basic information about the presence and concentration of essential and non-essential metals in sharks commonly caught in the Gulf of Mexico, particularly a long the mexican coast line, and hopefully, to promote further research in the region, about this topic.

MATERIAL AND METHODS

Sharks were captured off the coast of Veracruz, by local fishermen (pesca riveña), between August 1994 and April 1995. "Atarraya or chinchorro net, gill net and pelagic trawl net were used. A second sampling was performed at "La Nueva Viga-fish market" in Mexico City, coming from Tamaulipas and Tabasco coastlines (Fig. 1). A total of twenty-one sharp-nose sharks (*R. terraenovae*: 10 females and 11 males) and twenty-one blacktip sharks (*C. limbatus*: 2 females and 19 males) were sampled.

Liver, muscle, gills, and brain, were sampled when ever was possible, and frozen between -20 and 2°C until analysis. Metal extraction was developed by wet acid digestion protocol. Samples were digested using a mixture of nitric/perchloric acid (AristaR and Analar grade; JT. Baker®) and filtered through 0.45 µm MF membrane disposable filters (Millipore®).

Metal concentrations were measured by flame (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) and by cold vapour hydrade generator (As, Hg and Se) in a Perkin-Elmer 2380 Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). Analytical conditions for each metal were established according to the AAS manufacturer method (Perkin-Elmer Co. 1982).

All the plastic and glassware used during this project were soaked in 20% HCL solution for at least one week and rinsed with double distilled water (Milli-Q water purification system) before and after been used.

Evaluation of the accuracy of total metal concentration analysis by AAS was performed (Table 1) using fish homogenized (Reference Material IAEA-407, International Atomic Energy Agency, Monaco).

RESULTS AND DISCUSSION

Total Length, Age and Total Weight Determination

Forty-two sharks representing both species were caught and sample during this study, and total length (TL) in each organism determined

according to Compagno (1984). Sharp-nose sharks were between 9.6 and 90.9 cm (n=21), while blacktip sharks between 59.9 and 164.0 cm (n=21), respectively. Once total length was determined, it was possible to defined reproductive condition (immature or mature) by com-

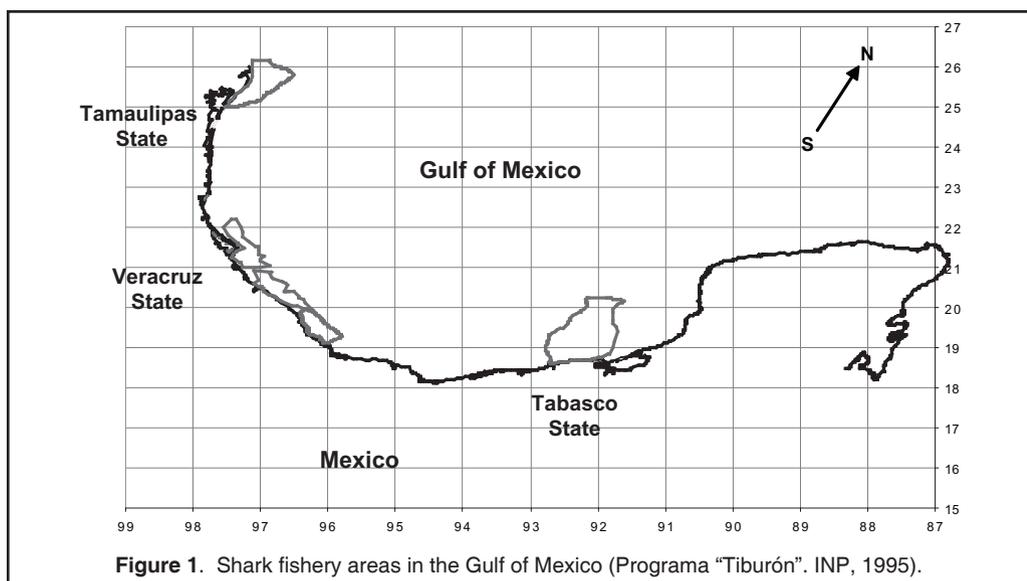


Figure 1. Shark fishery areas in the Gulf of Mexico (Programa "Tiburón". INP, 1995).

Table 1. Trace metal concentration (mg kg⁻¹) of certified standard. Fish homogenised (IAEA-407).

Metal	AAS analyses (n=3) Mean ± s.d.	Certified Values Mean (range)
As	13.78 ± 4.35	12.60 (12.3 - 12.9)
Cd	0.24 ± 0.02	0.19 (0.18 - 0.19)
Cr	0.78 ± 0.04	0.73 (0.67 - 0.79)
Cu	2.42 ± 0.24	3.28 (3.20 - 3.36)
Fe	122.47 ± 8.58	146.00 (143 - 149)
Hg	0.26 ± 0.04	0.22 (0.22 - 0.23)
Mn	3.52 ± 0.47	3.52 (2.58 - 3.86)
Pb	0.70 ± 2.13	0.12 (0.10 - 0.14)
Se	2.13 ± 0.25	2.83 (2.70 - 2.96)
Zn	59.95 ± 3.11	67.10(66.3 - 67.9)

paring data with reproductive aspects of the species (Rodríguez de la Cruz *et al.*, 1996).

Von Bertalanffy growth models for each species were employed for age determination (Figs. 2 and 3). Branstetter (1987) established a combined sex model for *R. terraenovae*, with parameters as follow: $k = 0.359$ (rate), $L_{\infty} = 108$ cm TL (maximum theoretical length) and $t_0 = -0.985$ years (theoretical age at zero length). In *C. limbatus*, growth parameters for females were: $k = 0.197$, $L_{\infty} = 195.0$ cm TL and $t_0 = -1.154$ years, while for males: $k = 0.276$, $L_{\infty} = 166.5$ cm TL and $t_0 = -0.884$ years (Killam and Parsons, 1989).

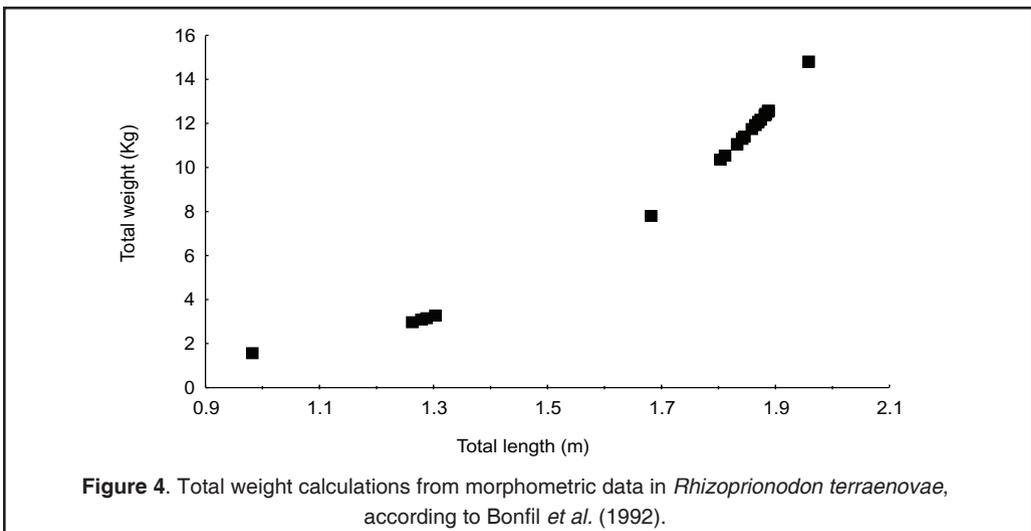
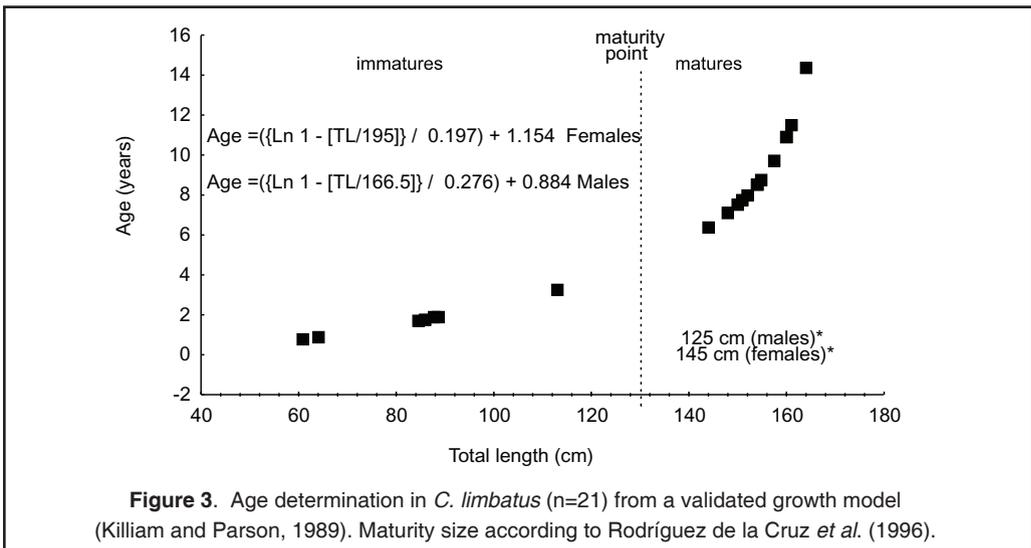
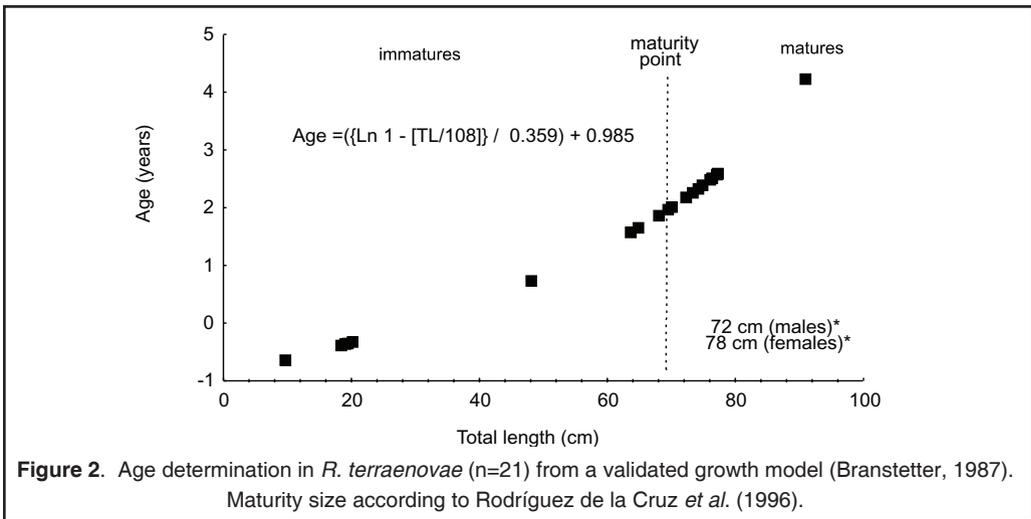
From these analyses, it has been possible to identify an embryo (sharp-nose shark) and mature organisms up to 2 or 14 years old, depending on the species (Figs. 2 and 3).

Total weight was calculated from total length data in *R. terraenovae* (Fig. 4) according to Bonfil *et al.* (1992), however, this particular calculation has not been possible for *C. limbatus*, due to the lack of an appropriate model. Total weight range between 1.6 and 14.8 kg (9.6 ± 4.1 kg). This data, together with total length and age, were compared against total metal concentration.

Metal Concentrations

Accuracy of total metal analyses was determined by certified material (Fish homogenised, IAEA-407). Trace metal concentrations are within the expected range, with exception of lead, which showed to be overestimated (Table 1). For this reason, Pb concentration must be considered only as a reference.

All essential (As, Cr, Cu, Fe, Mn, Se, and Zn) and non-essential metals analysed (Cd, Hg and Pb) were present in shark samples. The general distribution in both species were $Fe \gg Zn \gg As > Pb > Hg > Se = Mn > Cu > Cr = Cd$ (muscle), $Fe \gg Zn \gg Se > Hg > Cu > Mn = Pb = As > Cd > Cr$ (liver), $Fe \gg Zn \gg Se > As > Cu > Pb > Mn > Cd > Hg = Cr$ (brain) and $Fe \gg Zn$



>> Se > Mn > As > Pb > Hg = Cu > Cd = Cr (gills), respectively. From these metal distributions, it is possible to observe that Fe, Zn, Se and Cr had the most stable conservative proportion among the four tissues, compared to other metals, that are distributed in different order of magnitude, depending on the tissue (Table 2).

Iron (Fe)

Iron showed the highest concentrations in every tissue, with mean values around 250 to 370 $\mu\text{g g}^{-1}$ in *C. limbatus*, while *R. terraenovae* concentration range was between 27.49 and 366.20 $\mu\text{g g}^{-1}$, depending on the cellular matrix (Table 2).

Minor concentrations in *R. terraenovae* were detected in brain ($89.78 \pm 45.74 \mu\text{g g}^{-1}$) and muscle ($27.49 \pm 22.85 \mu\text{g g}^{-1}$), meanwhile, liver and gills had mean concentrations greater than a hundred ($172.22 \pm 39.48 \mu\text{g g}^{-1}$ and $366.21 \pm 375.60 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively). It is possible to assume that this difference is originated, at least partially, by blood irrigation. Blood in sharks, compared to aquatic invertebrates, have haemoglobin, an iron-containing molecule. Gills received an important amount of blood for oxygen transportation, and liver plays an important role in blood depuration (being the biggest organ in sharks). Brain, on the other hand, is a small structure, perhaps with lowest blood irrigation rates than liver and gills. However, physiological

Table 2. Essential and non-essential metal concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$; mean \pm s.d.) in four tissues from two shark species commonly caught in the Gulf of Mexico (Mexican coast line).

Tissue	Shark	As	Cd	Cr	Cu	Fe
Muscle	<i>R. terraenovae</i> (n = 21)	3.68 \pm 2.81	0.34 \pm 0.10	0.45 \pm 0.21	1.10 \pm 0.55	27.49 \pm 22.85
	<i>C. limbatus</i> (n = 21)	3.16 \pm 2.27	0.35 \pm 0.17	0.44 \pm 0.27	1.06 \pm 0.28	269.74 \pm 280.73**
Liver	<i>R. terraenovae</i> (n = 5)	3.27 \pm 3.38	3.08 \pm 5.23	0.32 \pm 0.21	4.61 \pm 1.42*	172.22 \pm 39.48
	<i>C. limbatus</i> (n = 5)	1.38 \pm 1.34	0.06 \pm 0.01	0.38 \pm 0.20	2.65 \pm 0.89	250.38 \pm 211.31
Gills	<i>R. terraenovae</i> (n = 21)	6.72 \pm 4.69	1.99 \pm 0.98	1.61 \pm 0.82*	3.77 \pm 2.11	366.21 \pm 375.60
	<i>C. limbatus</i> (n = 21)	3.78 \pm 7.74	0.84 \pm 1.06	1.01 \pm 0.96	3.20 \pm 2.69	313.17 \pm 282.43
Brain	<i>R. terraenovae</i> (n = 21)	10.48 \pm 7.30	2.14 \pm 1.59	1.10 \pm 0.42**	6.63 \pm 2.40	89.78 \pm 45.74
	<i>C. limbatus</i> (n = 21)	3.92 \pm 4.28	1.33 \pm 1.75	0.56 \pm 0.35	6.95 \pm 1.42	369.58 \pm 509.00*

t-test significantly different between groups (*<0.05, **<0.01).

Table 2 (Cont.). Essential and non-essential metal concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$; mean \pm s.d.) in four tissues from two shark species commonly caught in the Gulf of Mexico (Mexican coastline).

Tissue	Shark	Mn	Pb	Hg	Se	Zn
Muscle	<i>R. terraenovae</i> (n = 21)	1.26 \pm 0.44	3.31 \pm 2.16	0.76 \pm 0.31	2.17 \pm 1.75	11.91 \pm 4.07
	<i>C. limbatus</i> (n = 21)	1.89 \pm 1.36	2.51 \pm 2.17	3.33 \pm 3.40**	1.49 \pm 1.25	43.97 \pm 42.64**
Liver	<i>R. terraenovae</i> (n = 5)	2.66 \pm 0.91	1.82 \pm 1.77	0.18 \pm 0.16	5.78 \pm 6.31	14.11 \pm 14.32
	<i>C. limbatus</i> (n = 5)	2.61 \pm 1.37	2.89 \pm 0.07	7.78 \pm 16.42	4.98 \pm 8.70	24.99 \pm 44.60
Gills	<i>R. terraenovae</i> (n = 21)	10.94 \pm 5.34**	6.41 \pm 5.75*	0.62 \pm 0.33	14.75 \pm 12.53*	45.43 \pm 10.56
	<i>C. limbatus</i> (n = 21)	6.68 \pm 5.11	2.91 \pm 1.37	7.03 \pm 6.92**	8.08 \pm 8.72	37.22 \pm 18.83
Brain	<i>R. terraenovae</i> (n = 21)	4.39 \pm 3.48	7.91 \pm 7.09	0.45 \pm 0.44	10.97 \pm 9.81	31.37 \pm 9.68
	<i>C. limbatus</i> (n = 21)	4.70 \pm 7.30	2.92 \pm 1.31	1.33 \pm 3.86	4.32 \pm 9.41	24.42 \pm 9.34

t-test significantly different between groups (*<0.05, **<0.01).

condition could be also involved in iron distribution, as seems to be the case in *C. limbatus*, which showed an opposite result, being the brain the main iron reservoir ($369.58 \mu\text{g g}^{-1}$).

Iron concentrations have been reported in gills, liver and muscle in sharks from different waters, around the globe (Tables 3 and 4). Concentrations in the present study are high, compared to the normal range reported, and it is important to highlight, that only sharks from the South region of the Gulf of California (Mexican Pacific) have shown similar results. Ruelas-Inzunza (2001) determined iron concentration in *Carcharhinus leucas* and *Sphyrna lewini* as follow: gills showed $73 \mu\text{g g}^{-1}$ (*C. leucas*) and $239 \mu\text{g g}^{-1}$ (*S. lewini*); liver $94.3 \mu\text{g g}^{-1}$ (*C. leucas*) and $132 \mu\text{g g}^{-1}$ (*S. lewini*) and muscle $9.2 \mu\text{g g}^{-1}$ (*C. leucas*) and $738 \mu\text{g g}^{-1}$ (*S. lewini*). At first sight, iron availability in Mexican waters appears to be relevant in fishes of both Pacific and Gulf of Mexico regions. Iron dissolved concentrations in the Gulf of Mexico, have been found above legal limits ($50 \mu\text{g L}^{-1}$; SEDUE, 1990), reaching more than 6mg L^{-1} in some tributaries (Villanueva and Páez-Osuna, 1996). This exposure could be enhanced by metal uptake from food sources, through biomagnification processes (Ruelas-Inzunza, 2001), and producing then, high levels in local sharks.

In order to determine if size, longevity and weight have an effect in metal concentration in each tissue (as an indirect form to evaluate biomagnification), total length, age and total weight were log-log transformed and tested by linear regression, with significant results only in muscle of *C. limbatus*, by total length and age (Fig. 5).

Differences between sexes were also analyzed for metal concentration in muscle. Not differences were observed either in juveniles or adults of *R. terraenovae* (Table 5). Blacktip sharks showed more metal concentration in males ($298.55 \pm 283.32 \mu\text{g g}^{-1}$) than females ($24.90 \pm 12.73 \mu\text{g g}^{-1}$), however, it cannot be conclusive, because of low availability of *C. limbatus* females ($n=2$) during the present study.

The fact is that metal studies in sharks, rarely involved iron (Table 3 and 4), perhaps as a result of being normally considered as a non-toxic metal. From a toxicological point of view,

iron (III) has been reported to cause damage in gills and egg development in fishes, affecting oxygen uptake (Desache, 1990), but iron regulation does not seem to be very often compromised in marine conditions, and induce detectable damage.

Zinc (Zn)

Zinc was the second most abundant metal detected in these sharks. Concentrations varied from $11.91 \mu\text{g g}^{-1}$ (muscle) to $81.37 \mu\text{g g}^{-1}$ (brain) in *R. terraenovae*. In *C. limbatus*, the opposite pattern was observed, with a range of $24.42 \mu\text{g g}^{-1}$ (brain) to $43.87 \mu\text{g g}^{-1}$ (muscle). These concentrations are similar to those previously reported for another sharks. Windom *et al.* (1973) found $27 \mu\text{g g}^{-1}$ in brain of *C. obscurus* from North Atlantic waters (Table 3), and Ruelas-Inzunza (2001) found approximately $44 \mu\text{g g}^{-1}$ (*S. lewini*) and $60 \mu\text{g g}^{-1}$ (*C. leucas*) in gills from fishes caught in Mexican Pacific waters, which were similar to zinc concentration observed in the same tissue in *R. terraenovae* and *C. limbatus*.

Zinc concentration in liver was slightly higher in *R. terraenovae* ($24.99 \mu\text{g g}^{-1}$), 43.5% more than in *C. limbatus* ($14.11 \mu\text{g g}^{-1}$), but proved to be not significantly different (*t*-test). These concentrations are within the range observed to other shark species (Table 2).

Zinc presence in local coastal waters could be the cause of these results, particularly for *R. terraenovae*, which spend more time near the coast line, where zinc concentrations have been reported to be above the maximum limit allowed for coastal waters ($10 \mu\text{g L}^{-1}$, SEDUE, 1986), and reach values up to $15 \mu\text{g L}^{-1}$ or more (Villanueva and Páez-Osuna, 1996). Previous studies in sharks revealed that species inhabiting shallow waters tend to accumulate more zinc (Stevens and Brown, 1974; Vas, 1991). These results are confirmed when we compared our result with blacktip sharks, which spend more time at open sea when adults, than sharp-nose sharks. However, it is quite probable that biomagnification through the ingested food, contribute as well in the body burden in both species. Zinc uptake is also present through digestive processes as has been proved in different aquatic organisms (Simkiss and

Table 3. Concentration of essential and non-essential metals ($\mu\text{g g}^{-1}$) in three different tissues reported in sharks around the world.

Tissue	Specie	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Se	Zn	Reference
Gills	<i>Carcharhinus falciformis</i>	-	<0.2	-	6,3	-	2,2	-	-	-	24	Window <i>et al.</i> , 1973
	<i>C. leucas</i>	-	-	-	2,5	73	-	0,7	0,5	-	60,2	Ruelas-Inzunza, 2001
	<i>C. limbatus</i>	3,79	0,84	1,01	3,2	313,17	7,03	6,68	2,91	8,08	37,22	This study
	<i>Galeorhinus galeus</i>	-	0,01	-	0,162	9,21	-	0,02	0,02	-	-	Vas, 1987
	<i>G. galeus</i>	-	<0.02	-	0,16	9,22	-	<0.02	<0.02	-	-	Vas, 1991
	<i>Galeus melastomus</i>	-	0,09	-	0,05	12,66	-	0,31	-	-	-	Vas & Gordon, 1988
	<i>G. melastomus</i>	-	-	-	0,05	-	-	0,31	-	-	-	Vas & Gordon, 1993
	<i>G. melastomus</i>	-	0,09	-	0,05	12,97	-	0,31	-	-	-	Vas, 1991
	<i>G. murinus</i>	-	-	-	<0.02	-	-	<0.02	-	-	-	Vas & Gordon, 1993
	<i>Prionace glauca</i>	-	0,99	-	0,55	21,71	-	1,26	-	0,36	-	Vas, 1991
	<i>Rhizoprionodon terraenovae</i>	6,72	1,99	1,61	3,77	366,2	0,62	10,94	6,41	14,75	45,43	This study
	<i>Scyliorhinus canicula</i>	-	1,1	-	2,17	14,31	-	<0.02	-	0,88	-	Vas, 1991
<i>Sphyrna lewini</i>	-	30,6	-	1,5	239	-	2,9	0,5	-	43,9	Ruelas-Inzunza, 2001	
Brain	<i>Carcharhinus falciformi</i>	-	<0.2	-	8,4	-	2	-	-	-	10	Window <i>et al.</i> , 1973
	<i>C. obscurus</i>	10	<0.1	-	8,4	-	2,9	-	-	-	27	Window <i>et al.</i> , 1973
	<i>C. limbatus</i>	3,92	1,33	0,56	6,95	369,58	1,33	4,7	2,92	4,32	24,42	This study
	<i>Rhizoprionodon terraenovae</i>	10,48	2,13	1,1	6,63	89,78	0,45	4,39	7,91	10,97	81,37	This study
Liver	<i>Apristus sp.</i>	-	<0.02	-	-	-	-	-	<0.1	-	-	Eisler, 1967
	<i>Apristus sp.</i>	-	-	-	0,38	-	-	<0.02	-	-	-	Vas & Gordon, 1993
	<i>Carcharhinus amblyrhynchus</i>	-	0.55-24.1	-	3.3-10.1	-	0.09-2.83	-	-	-	17.5-29.6	Denton & Bordon-Jones, 1986
	<i>C. falciformis</i>	20	5	-	4,9	-	1,6	-	-	-	19	Window <i>et al.</i> , 1973
	<i>C. milberti</i>	11,2	<0.1	-	2,7	-	0,4	-	-	-	9	Window <i>et al.</i> , 1973
	<i>C. obscurus</i>	10	1,6	-	1,3	-	3,3	-	-	-	16	Window <i>et al.</i> , 1973
	<i>C. leucas</i>	-	165	-	-	94,3	-	0,3	1,7	-	-	Ruelas-Inzunza, 2001
	<i>C. limbatus</i>	1,38	0,06	0,38	2,65	250,38	7,78	2,61	2,89	4,98	24,99	This study
	<i>Galeorhinus galeus</i>	-	0,01	-	0,598	15,13	-	0,02	0,02	-	1,43	Vas, 1987
	<i>G. galeus</i>	-	<0.02	-	0,45	10,15	-	<0.02	0,69	-	1,44	Vas, 1991

Table 3 (Continuación). Concentration of essential and non-essential metals ($\mu\text{g g}^{-1}$) in three different tissues reported in sharks around the world.

Tissue	Specie	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Se	Zn	Reference	
Liver	<i>Galeus melastomus</i>	-	0,07	-	0,25	4,65	-	0,04	-	-	-	Vas & Gordon, 1988	
	<i>G. melastomus</i>	-	-	-	-	-	0,04-4,09	-	-	0,2-2,13	-	Storelli & Marcotrigiano, 2002	
	<i>G. melastomus</i>	-	-	-	0,25	-	-	0,04	-	-	-	Vas & Gordon, 1993	
	<i>G. melastomus</i>	-	0,07	-	0,25	4,65	-	0,04	-	0,26	-	Vas, 1991	
	<i>G. murinus</i>	-	<0.02	-	-	-	-	-	<0.1	-	-	Vas <i>et al.</i> , 1993	
	<i>G. murinus</i>	-	-	-	0,02	-	-	<0.02	-	-	-	Vas & Gordon, 1993	
	<i>Mustelus canis</i>	-	<0.2	<0.3	1	-	-	0,4	<0.8	-	4,7	Greig & Wenzloff, 1977	
	<i>Prionace glauca</i>	-	0,25	-	0,65	4,02	-	0,37	-	1,14	-	Vas, 1991	
	<i>P. glauca</i>	<0.05	8,4	-	3.1-13	-	-	-	<0.2	-	25-69	Stevens & Brown, 1974	
	<i>Rhizoprionodon terraenovae</i>	3,27	3,08	0,03	4,61	172,22	0,18	2,66	1,82	5,78	14,11	This study	
	<i>Scyliorhinus canicula</i>	-	<0.02	-	2,2	11,9	-	0,7	0,43	-	-	Vas, 1991	
	<i>S. canicula</i>	-	0,93	-	1,67	7,34	-	<0.02	-	<0.02	-	Vas, 1991	
	<i>S. stellaris</i>	-	<0.02	-	7,85	<0.5	-	2,06	-	-	-	Vas, 1991	
	<i>Sphyrna lewini</i>	6	<0.1	-	6,2	-	0,4	-	-	-	-	16	Windom <i>et al.</i> , 1973
	<i>S. lewini</i>	-	165	-	-	132	-	1,9	9,2	-	-	-	Ruelas-Inzunza, 2001
	<i>S. tiburo</i>	17	0,9	-	3,6	-	0,4	-	-	-	-	13	Windom <i>et al.</i> , 1973
	<i>S. zygaena</i>	42-46,43	18,43-21	0,5-0,56	4,96-7,34	-	32,3-39,4	-	0,14-0,19	6,54-9,45	24,98-28,65	-	Storelli <i>et al.</i> , 2003
<i>Triaenodon obesus</i>	-	44	-	13	-	0,56	-	-	-	-	35,2	Denton & Bordon-Jones, 1986	

Taylor, 1995; Wang and Rainbow, 2000; Nunez-Nogueira, 2002), and metal absorbed during digestion can remained for long periods within the body (Renfro *et al.*, 1975).

The main presence of zinc in muscle and brain tissue of *R. terraenovae* and *C. limbatus* (Table 2) could be explained as a result of its essentiality. For example, muscle contraction requires, during anaerobic metabolism, a zinc-containing enzyme called lactate dehydrogenase, which catalyse pyruvate degradation to

lactate (Lenhinger, 1990). In brain tissue, its presence can be related to "mossy fibres" and peptidases, molecules involve in hormone production, as occur at pituitary level in mammals (Williams and Fraustro da Silva, 1997).

In *R. terraenovae*, no differences in muscle metal concentration were observed between sexes and maturity stage (mature or immature). Regression analyses neither showed significant correlation between Zn concentrations and total length, total weight and age in *R. te-*

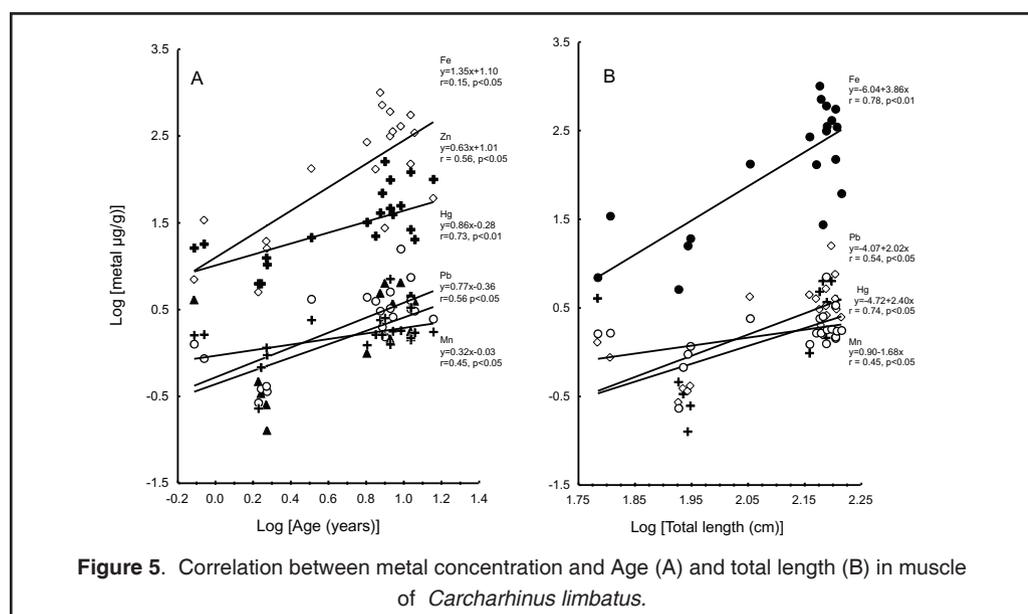
Table 4. Concentration of essential and non-essential metals ($\mu\text{g g}^{-1}$) in muscle reported in sharks around the world.

Species	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Se	Zn	References
Muscle											
<i>Apristurus sp</i>	-	-	-	-0,41	-	-	0,04	-	-	-	Vas & Gordon, 1993
<i>Carcharhinus acronotus</i>	-	-	-	-	-	0.53*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. brevipinna</i>	-	-	-	-	-	0.59*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. falciformis</i>	<1.0	1	-	2,1	-	5,3	-	-	-	10	Windom <i>et al.</i> , 1973
<i>C. falciformis</i>	-	-	-	-	-	0.96*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. fitzroyensis</i>	-	-	-	-	-	0.15-2.6	-	-	-	-	Lyle, 1984
<i>C. leucas</i>	-	-	-	-	-	1.03*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. leucas</i>	-	5,7	-	-	9,2	-	-	0,9	-	68	Ruelas-Inzunza,2001
<i>C. limbatus</i>	-	-	-	-	-	0.26-3.20	-	-	-	-	Lyle, 1984
<i>C. limbatus</i>	-	-	-	-	-	1.30*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. limbatus</i>	1,8	0,01-0,02	-	0,31-0,39	-	0,20-0,27	-	0,1-0,02	-	3,2-3,4	Powell <i>et al.</i> , 1981
<i>C. limbatus</i>	3,16	0,35	0,44	1,07	269,74	3,33	1,89	2,52	1,15	43,97	This study
<i>C. milberti</i>	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. obscurus</i>	6	2,1	-	1,5	-	4,2	-	-	-	19	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. obscurus</i>	-	-	-	-	-	1.47*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. perezi</i>	-	-	-	-	-	2.25*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. plumbeus</i>	-	-	-	-	-	0.77*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>C. sorrah</i>	-	-	-	-	-	0.09-1.28	-	-	-	-	Lyle, 1984
<i>C. spallanzani</i>	-	-	-	-	-	0.1-3	-	-	-	-	Caputi <i>et al.</i> , 1979
<i>Daenia calcea</i>	60	0,38	<7	0,23	3,8	7,2	0,47	<0,1	-	7,8	Turoczy <i>et al.</i> , 2000
<i>Centroscymnus crepidater</i>	68	0,01	<7	0,26	3,2	4,3	1	<0,01	-	8,8	Turoczy <i>et al.</i> , 2000
<i>C. owstoni</i>	114	0,05	<7	0,29	2,4	11,9	0,74	<0,01	-	9,6	Turoczy <i>et al.</i> , 2000
<i>Galeocerdo cuvier</i>	-	-	-	-	-	0.24*	-	-	-	-	Hueter <i>et al.</i> , 1995
<i>Galeorhinus australis</i>	-	-	-	-	-	0.01-2.7	-	-	-	-	Walker, 1976
<i>G. galeus</i>	-	0,012	-	0,497	5,04	-	0,04	0,213	-	2,11	Vas, 1987
<i>G. galeus</i>	-	<0.02	-	0,44	3,14	-	0,03	<0.02	-	2,12	Vas, 1991
<i>Galeus melastomus</i>	-	0,08	-	0,22	1,99	-	<0.02	-	-	-	Vas & Gordon, 1988
<i>G. melastomus</i>	-	-	-	0,22	-	-	<0.02	-	-	-	Vas & Gordon, 1988
<i>G. melastomus</i>	-	0,08	-	0,22	1,99	-	<0.02	-	0,16	-	Vas, 1991

* Methylmercury values.- No data.

Table 4 (Continuación). Concentration of essential and non-essential metals ($\mu\text{g g}^{-1}$) in muscle reported in sharks around the world.

Species	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Se	Zn	References
Muscle											
<i>Galeus murinus</i>	-	-	-	<0.02	-	-	<0.02	-	-	-	Vas & Gordon, 1993
<i>Mustelus antarcticus</i>	-	-	-	-	-	0.07-3	-	-	-	-	Glover, 1979
<i>M. antarcticus</i>	-	7-30	<0.01-0.08	0.2-0.4	-	0.3-1.4	0.3-0.5	-	0.2-0.5	3.2-4.8	Le Blanck & Jackson, 1973
<i>M. schmitti</i>	-	-	-	-	-	0.06-1.48	-	-	-	-	Denton & Breck, 1981
<i>M. schmitti</i>	-	-	-	-	-	0,21	-	-	-	-	Menasveta & Siriyang, 1977
<i>Prionace glauca</i>	-	0,45	-	0,24	6,34	-	1,55	-	<0.02	-	Vas, 1991
<i>Rhizoprionodon acutus</i>	3,4-3,5	0,01	-	0,33-0,35	-	0,07-0,1	-	0,1-0,2	-	3,3	Powell <i>et al.</i> , 1981
<i>R. terraenovae</i>	3,69	0,35	0,45	1,1	27,49	0,76	1,26	3,31	2,17	11,91	This study
<i>Scyllorhinus canicula</i>	-	0,78	-	0,39	7,89	-	2,07	1,88	-	-	Vas, 1991
<i>S. canicula</i>	-	1,08	-	2,42	6,79	-	<0.02	-	0,35	-	Vas, 1991
<i>S. stellaris</i>	-	<0.02	-	0,56	1,54	-	<0.02	<0.02	-	-	Vas, 1991
<i>S. blochii</i>	-	-	-	-	-	0.21-4.33	-	-	-	-	Lyle, 1984
<i>S. lewini</i>	2,2	<0.1	-	2	-	2,7	-	-	-	15	Windom <i>et al.</i> , 1973
<i>S. lewini</i>	-	-	-	-	-	0.25-4.31	-	-	-	-	Lyle, 1984
<i>S. lewini</i>	2,5-2,6	0,01	-	0,32-0,47	-	0,39-0,44	0,2	-	-	3,7-3,9	Powell <i>et al.</i> , 1981
<i>S. lewini</i>	-	-	-	20,6	738	-	6,6	5,2	-	-	Ruelas-Inzunza, 2001
<i>S. mokarran</i>	-	-	-	-	-	0.29-4.92	-	-	-	-	Lyle, 1984
<i>S. tades</i>	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	Menasveta & Siriyang, 1977
<i>S. tiburo</i>	14	0,4	-	3	-	2,3	-	-	-	8	Windom <i>et al.</i> , 1973
<i>S. zygaena</i>	15,65-20,21	0,02-0,03	0,14-0,20	1,01-1,82	-	8,55-21,07	-	0,02-0,04	2,86-3,58	6,79-7,13	Storelli <i>et al.</i> , 2003
Axial muscle											
<i>Carcharhinus amblyhynchus</i>	-	-	-	0.63-0.72	-	0.34-1.94	-	-	-	-	Denton & Bordon-Jones, 1986
<i>Triaenodon abesus</i>	-	-	-	0,077	-	0,81	-	-	-	34,6	Denton & Bordon-Jones, 1986
* Methylmercury values.- No data											



raenovae. However, *C. limbatus* showed a positive correlation between age and metal concentration (Fig. 5). Mature specimens ($59.45 \mu\text{g g}^{-1}$) had more zinc in muscle than immature sharks ($13 \mu\text{g g}^{-1}$; t -value = -2.70 , $df = 19$ and $p < 0.02$). Stevens and Brown (1974) and Vas (1991) reported that gonads tends to be a target organ for zinc, and this relationship could be related to sexual development and its metabolism (e.g. hormone synthesis). It is not clear if *R. terraenovae* requires zinc in less proportion, satisfying its demand early during its development, with less metal diverted to muscle. This capacity could produce small changes during sexual maturation, explaining the difference observed here in *C. limbatus*. Other possible reason, it is zinc transferred from other tissues, like muscle or liver, towards gonads during the process, and our observations would have been more related to sampling season. Further studies will need to evaluate gonads development, reproductive biology, and metal concentration in order to clarified their relationship, because both species reproduce during the same season in the study area (Rodriguez de la Cruz *et al.*, 1996), and it is know that have different gestation periods (Adams and McMichael, 1998).

Selenium (Se)

Selenium has been poorly studied in sharks. Only seven species have been analyse previo-

usly (Table 3 and 4), even when this essential metalloid is recognized as capable to produce severe tissue damage, and also induce cancer, or teratogenic effects (Greig and Wenzloff, 1977; Badillo, 1990).

In aquatic environments, selenium has clearly showed to be magnified at different level of organization (Luoma *et al.*, 1992). This process can provide an opportunity to sharks to obtain selenium from food, specially in marine waters, where selenium concentrations are between 0.04 and $0.19 \mu\text{g L}^{-1}$ (Rainbow, pers. comm.) and their predator feature makes them to occupied the top of many food chains. In the present study, selenium was the third more abundant element, being liver, brain and gills the main storage sites. Muscle showed the lowest concentration ($1.5 \mu\text{g g}^{-1}$, *C. limbatus*), which is not too different to other sharks, with exception to *Sphyrna zygaena* from Mediterranean Sea (Storelli *et al.*, 2003), where more than $2.8 \mu\text{g Se g}^{-1}$ has been reported (Table 4).

Carcharhinus limbatus had less selenium in gills ($8.08 \mu\text{g g}^{-1}$) and brains ($4.32 \mu\text{g g}^{-1}$) than *R. terraenovae* (10.97 and $14.75 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively), despite the fact that muscle and liver did not showed significant differences. Size dilution effect does not seem to be the reason, because no correlation was found between selenium and total length, weight, maturity stage or age in both species. No differences were also obser-

Table 5. Comparison of metal concentration in muscle ($\mu\text{g g}^{-1}$) between female and male sharks.

Shark	Metal	Females (mean \pm sd)	Males (mean \pm sd)	t-value	df	P-value
<i>R. terraenovae</i>	As	4.75 \pm 3.31	2.72 \pm 1.94	-1.73	19	0.10
	Cd	0.40 \pm 0.07	0.30 \pm 0.11	-2.28	17	<0.05
	Cr	0.52 \pm 0.23	0.38 \pm 0.17	-1.51	18	0.15
	Cu	1.17 \pm 0.68	1.03 \pm 0.44	-0.56	18	0.58
	Fe	26.36 \pm 15.38	23.74 \pm 30.08	0.22	17	0.83
	Hg	0.78 \pm 0.26	0.74 \pm 0.37	-0.33	19	0.75
	Mn	1.35 \pm 0.49	1.17 \pm 0.37	-0.92	18	0.37
	Pb	3.93 \pm 2.36	2.70 \pm 1.89	-1.15	14	0.27
	Se	2.68 \pm 2.28	1.66 \pm 2.68	-1.33	18	0.20
	Zn	12.22 \pm 3.79	11.60 \pm 4.52	-0.34	18	0.74
<i>C. limbatus</i>	As	2.72 \pm 1.55	3.21 \pm 2.36	-0.28	19	0.78
	Cd	0.33 \pm 0.02	0.35 \pm 0.18	-0.16	16	0.88
	Cr	0.42 \pm 0.23	0.44 \pm 0.28	-0.10	19	0.92
	Cu	1.25 \pm 0.05	1.05 \pm 0.29	-0.96	19	0.35
	Fe	24.90 \pm 12.73	298.55 \pm 283.32	-1.33	17	0.20
	Hg	0.62 \pm 0.36	3.62 \pm 3.45	-1.20	19	0.24
	Mn	1.29 \pm 0.48	1.95 \pm 1.41	-0.65	19	0.52
	Pb	0.13 \pm 0.00	2.69 \pm 2.06	-1.15	13	0.27
	Se	1.40 \pm 1.52	1.51 \pm 1.27	-0.11	19	0.91
	Zn	14.25 \pm 5.31	47.10 \pm 43.71	-1.04	19	0.31

ved between sexes in these sharks. However, more studies are need for this element, particularly those focus to elucidate metabolic needs and regulation in gills and brains, in order to clarify their roles in selenium uptake.

Storelli *et al.* (2003), considered that selenium provides an important antagonistic effects against toxicity to other non-essential metals in sharks, particularly mercury, justifying its presence in the liver. Considering that mercury has been detected in different areas of the Gulf of Mexico (Villanueva and Páez-Osuna, 1996), and that liver selenium concentrations are more similar to the values found in sharks from polluted areas (*e.g.* *S. zygaena*), it is possible that selenium uptakes gets promoted as a results of these exposures to other (more toxic) elements, increasing its passage through

cell membranes, where detoxification take place. This seems to be the case for blacktip and sharp-nose sharks.

Arsenic (As)

Arsenic is a metalloid considered as a non-essential element (Alloway and Ayres, 1997), and its inorganic form as the most harmful (Del Razo *et al.*, 2001). Levels in food are normally below $1 \mu\text{g g}^{-1}$, but sea food (including fish) is considered as a source to humans, with a mean concentration near $5 \mu\text{g g}^{-1}$. The element is most commonly present as organoarsenic form (Rojas *et al.*, 1999). This concentration was confirmed in muscle of *C. limbatus* and *R. terraenovae*, with mean concentrations around $3.16 \mu\text{g g}^{-1}$ and $3.69 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The

World Health Organization/Food and Agriculture Organization committee (WHO/FAO) has established a "maximum intake limit (MIL)", calculated for a standard adult person of 70 kg total weight, in 0.05 mg kg⁻¹ per day. This means that it is necessary to eat 1 kg day⁻¹ of shark meat to reach the maximum intake allowance. In other words, there is not immediately risk for local population along Mexican coast lines, unless these consuming rate is exceeded, and if the metalloid is present in an inorganic form (Rojas *et al.*, 1999; Turozcy *et al.*, 2000).

Compared to other sharks, arsenic concentration in *C. limbatus* and *R. terraenovae* are below concentrations found in deep sea sharks, from Australian waters (Turozcy *et al.*, 2000, Tables 3 and 4), but similar to trace concentration reported in sharks from Papua New Guinea (Powell *et al.*, 1981). In fact, *R. terraenovae* showed almost the same concentration in muscle of *Rhizoprionodon acutus* (Table 4), while *C. limbatus* showed nearly the double amount reported for the same species in those Pacific waters. It is normally assumed that diet and feeding habits of sharks explain arsenic presence in their bodies (Turozcy *et al.*, 2000). However, part could be absorbed from solution, because arsenic in the oceans is one of the most concentrated (between 1.1 – 1.9 µg L⁻¹), compared to other non-essential metals (like mercury, cadmium and lead, which normally are found below 0.1 µg L⁻¹ or lower; Summerhayes and Thorpe, 1996). Arsenic in gill tissue was around 3.79 µg g⁻¹ (*C. limbatus*) and 6.72 µg g⁻¹ (*R. terraenovae*), supporting the idea that this tissue could be involved in arsenic storage during uptake from solution, or as an excretory site, as has been suggested for metal ions during osmoregulation (Rozenweig, 1988; Moss, 1990). More studies are necessary to define its presence properly.

Arsenic in liver and brain is similar or below concentrations found in other sharks (Table 3). Within these two species analysed, sharp-nose sharks had more arsenic in brains (10.48 ± 7.3 µg g⁻¹), than blacktip sharks (3.92 ± 4.28 µg g⁻¹, *t*-value = 3.44, *df*=39 and *p*<0.01). Detoxification proteins induced by arsenic have been found in liver and kidney of fish, and lung, heart, spleen and brain tumor cells from rodents, specially those known as heat shock proteins and metallothioneins (Del Razo, 2001). It is possible that

this metalloid remains bound to these proteins, causing its accumulation, and providing tolerance in liver and brains in the shark.

No linear relationships were noticed between total arsenic and total length, age and total weight, in any case, and males and females concentrations were not significantly different (Table 5). Neither between mature and immature animals (Table 6), as was expected, as no physiological function or requirements are known for arsenic.

Manganese (Mn)

Manganese is an essential metal that can work as a cofactor for enzymatic activity or taking part in molecular structures (e.g. arginase, Lenhinger, 1990). In seawaters, manganese can reach an average concentration of 14 ng L⁻¹ (Summerhayes and Thorpe, 1996) under normal conditions, but in the Gulf of Mexico, its presence has been found between 0.3 to 100 µg L⁻¹ (Villanueva and Páez-Osuna, 1996). The highest dissolved concentration was reported in a coastal lagoon in Veracruz (160 µg L⁻¹) during the late 80's (Robledo, 1987), and mining industry is considered as the most important source for coastal waters (Páez-Osuna, 1996a). It appears that these levels could be affecting the manganese concentration in the gills, tissue that proved to be the main storage site in both sharks (Table 2), as a result, most probably, of its capacity to pass through calcium channel (Simkiss and Taylor, 1995). In marine invertebrates, manganese can be regulated either by urinary excretion, faeces and body surface (Langstone and Spence, 1995), providing gills a dual function, as an excretion route as well, through manganese selectivity for granular membranes, involved in metal detoxification process (Manson and Jenkins, 1995).

Manganese presence in the other tissues analysed was variable, being only half (brain) or less (muscle and liver) the amount detected in gills of *C. limbatus* and *R. terraenovae*. Compared to other sharks around the world, concentrations were within the same expected range in muscle, liver and brain tissue, but higher in gills (Table 3), supporting the idea of greater availability in the region.

Table 6. Comparison of metal concentration in muscle ($\mu\text{g g}^{-1}$) between immature and mature sharks.

Shark	Metal	Immature (mean \pm sd)	Mature (mean \pm sd)	t-value	df	P-value
<i>R. terraenovae</i>	As	2.88 \pm 1.90	4.57 \pm 3.45	-1.41	19	0.17
	Cd	0.31 \pm 0.06	0.38 \pm 0.12	-1.60	17	0.13
	Cr	0.37 \pm 0.13	0.54 \pm 0.24	-1.96	18	0.07
	Cu	1.03 \pm 0.43	1.18 \pm 0.68	-0.63	18	0.54
	Fe	31.50 \pm 30.17	23.88 \pm 14.29	0.72	17	0.48
	Hg	0.60 \pm 0.21	0.94 \pm 0.32	-2.86	19	<0.05
	Mn	1.16 \pm 0.32	1.36 \pm 0.52	-1.04	18	0.31
	Pb	3.14 \pm 2.78	3.49 \pm 1.49	-0.32	14	0.75
	Se	1.97 \pm 1.52	2.38 \pm 2.03	-0.51	18	0.62
	Zn	11.81 \pm 4.98	12.01 \pm 3.20	-0.10	18	0.92
<i>C. limbatus</i>	As	2.28 \pm 1.47	3.60 \pm 2.51	-1.27	19	0.22
	Cd	0.29 \pm 0.12	0.38 \pm 0.18	0.28	16	0.28
	Cr	0.35 \pm 0.20	0.48 \pm 0.30	-1.10	19	0.29
	Cu	0.97 \pm 0.32	1.11 \pm 0.25	-1.06	19	0.30
	Fe	35.68 \pm 48.83	377.78 \pm 277.81	-2.95	16	<0.01
	Hg	1.12 \pm 1.42	4.44 \pm 3.59	-2.34	19	<0.05
	Mn	1.23 \pm 0.71	2.22 \pm 1.51	-1.63	19	0.12
	Pb	1.05 \pm 1.69	3.25 \pm 2.06	-2.06	13	0.06
	Se	1.09 \pm 0.97	1.70 \pm 1.35	-1.06	19	0.30
	Zn	13.00 \pm 5.79	59.45 \pm 44.81	-2.70	19	<0.05

No differences were detected between sexes in sharp-nose sharks, respect of metal concentration in muscle, but total length and age in *C. limbatus* were positive correlated with manganese concentration (Fig. 5). These results suggest that larger and older sharks accumulate manganese as a result of partial regulation, with slow elimination in relation to a faster uptake rate, as has been observed for other essential metals in aquatic invertebrates (e.g. zinc in decapods, Nugegoda and Rainbow, 1988a,b and 1989a,b,c; Nunez-Nogueira, 2002), or as has been suggested for non-essential metals, like mercury, in these species (Adams and McMichael, 1999).

Lead (Pb)

It is a non-essential metal, and its presence in marine or oceanic waters is attributed, mainly to atmospheric deposition (Páez-Osuna 1996a; Sommerhayes and Thorpe, 1996). Lead concentrations in oceanic waters range between 0.001 to 0.035 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Sommerhayes and Thorpe, 1996), while in some mexican coastal lagoons detected concentrations range between 0.1 (or less) to 310 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Villanueva and Páez-Osuna, 1996). These high metal concentrations are result of an important river inputs (Páez-Osuna, 1996a), rather than atmospheric deposition only, in the Gulf of Mexico.

Gills and brains of *R. terraenovae* showed higher lead concentrations, compared to liver and muscle (Table 2). Previous studies in fish have revealed that gills are normally affected by lead (Greig and Wenzloff, 1977; Toledo, 1988; Desache, 1990). Compared to other sharks (Table 3), both species analysed had more lead in concordance with metal levels in the area. Oil industry has been developed a long the Gulf of Mexico coast line (e.g. Texas, Louisiana, Veracruz, Campeche and Tabasco), and it is considered that petrol combustion and chemical processing are the main source of lead environmental pollution (Alloway and Ayres, 1997).

Powell *et al.* (1981), observed in sharks (including *C. limbatus* and *Rhizoprionodo acutus* from Papua New Guinea) that lead was equally distributed thought different tissues and without interspecific differences. These observations are confirmed in the present analyses, with similar concentration among tissue (2.5 - 3.3 $\mu\text{g g}^{-1}$), and differences only in gills, between both shark species (Table 2).

Intraspecific differences were no detected respect of lead in muscle (Table 2) and sexes or maturity stage (Tables 5 and 6, respectively). In this tissue, concentrations were within the expected range previously reported in sharks (Table 4), and positive correlations were detected only with age and total length in *C. limbatus* (Fig. 5). Differences in uptake rates and excretion in blacktip sharks can be involved in lead bioconcentration in older/longest organisms. Sharp-nose sharks apparently do not accumulate lead with time, suggesting feeding habits as a possible factor, or due to a regulatory capacity of the non-essential metal, perhaps through kidney filtration, where lead detection has been confirmed in other sharks (Vas, 1987, 1991).

The WHO/FAO committee has established a MIL in 2.5 mg kg^{-1} per day. This means that it is necessary to eat between 53 (*R. terraenovae*) and 70 (*C. limbatus*) kg of shark meat per day to reach the maximum intake allowance.

Copper (Cu)

Copper is an essential metal, involved in different important physiological processes (e.g. cytochrome oxydase, Hopkin, 1989), however,

it can be toxic under certain circumstances, particularly, mortality and swimming performance alterations have been observed in fish (Campbell, 1995).

Metal presence in oceanic waters is within a range of 0.03 up to 0.40 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Summerhayes and Thorpe, 1996), but its concentration in the study area has clearly exceeded the maximum limit allowed for coastal waters, established in 5.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SEDUE, 1986). Looking at the concentrations detected in both sharks and levels found in this type of fishes around the globe (Table 3 and 4), it is evident that high dissolve copper concentrations in mexican coastal waters do not induce a significant increase in body concentrations, as occurred for other metals, in all the tissues analysed.

The main accumulation site was the brain, with concentrations around 7 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Table 2), and the muscle with 86% less (1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$). No differences were observed by sex or maturity stage (Tables 5 and 6), and neither between metal concentration and total length, weight or age. These latest results have been observed in deep-sea sharks, like *Daenia calcea*, *Centroscymnus owstoni* and *C. crepidater* (Turoczy *et al.*, 2000), but tissue distributions differed from other observations, where copper was commonly found in liver (Powell *et al.*, 1981), associated to cystein-rich proteins, called metallothioneins (Storelli *et al.*, 2003).

Mercury (Hg)

This non-essential metal has been widely studied in sharks, particularly in muscle (Table 4), as a result of its accumulation though the aquatic food chain, resulting in high concentrations in fish (Alloway and Ayres, 1997, Rojas *et al.*, 1999). Methylmercury is considered the most toxic form, as a consequence of its high liposolubility, providing an easy access (rapid diffusion) through the cell membrane (Pelletier, 1995). Mercury is a neurotoxic, genotoxic and teratogenic element (Alloway and Ayres, 1997, Rojas *et al.*, 1999).

Even when mercury can be easily distributed by air and reach ocean waters by precipitation (Pelletier, 1995), dissolved concentrations range between 0.4 to 2 ng L^{-1} , being the

lowest concentration reported (Summerhayes and Thorpe, 1996). In case of mexican East-coast line, mercury was found up to $75 \mu\text{g L}^{-1}$, in heavily industrialized areas during the 70's (Villanueva and Páez-Osuna, 1996), being greater than the maximum limit allowed for estuarine ($0.02 \mu\text{g L}^{-1}$; SEDUE, 1990) and coastal ($0.5 \mu\text{g L}^{-1}$; SEDUE, 1986) waters.

During this study, *Carcharhinus limbatus* showed more mercury concentration than *Rhizoprionodon terraenovae*, in gills and muscle, whereas liver and brain did not, as a result of high individual variation (Table 2). This differences might be originated by the presence of a *C. limbatus* group, older than *R. terraenovae*, which have accumulated metal for a longer period (Fig. 6), as has been observed previously between shark species (Storelli *et al.*, 2002).

Males and females in both species had similar concentrations, but mature organisms clearly accumulated more metal in muscle than immature sharks (Table 6), perhaps as a result of high metabolic rates, that induce sharks to ingest more Hg-containing food, compared to immature organisms, because mercury assimilation is associated to diet (Storelli *et al.*, 2002, 2003). Pelletier (1995) considered that mercury bioaccumulation is a multiple factorial result, difficult to predict, highlighting environmental factors, like habitats and season, factors that are capable to produce an effect in metal accumulation, together with biological factors (*e.g.* ex-

cretory mechanisms, growth rates and trophic status), and anthropogenic factors, like over fishing, that interact among them, to determine mercury contents in each organisms or species.

Age, total weight and size are parameter commonly used to predict mercury tendencies in sharks (Walker, 1976; Adams and McMichael, 1998; Turozcy *et al.*, 2000; Storelli and Marcotrigiano, 2002; Storelli *et al.*, 2002). In the current study, mercury in bigger and longest sharks was positively correlated to total length and age in *C. limbatus* (Fig. 5), but only with age in *R. terraenovae* (Fig. 6). No relationship was found with total weight. Slow growth rates, longevity and top level in aquatic food chain, are considered the main reasons for mercury correlation with length/size and age (Lyle, 1984; Adams and McMichael, 1998; Turozcy *et al.*, 2000; Storelli and Marcotrigiano, 2002; Storelli *et al.*, 2002).

Adams and McMichael (1998), analysed the correlation between mercury and total length in blacktip sharks and sharp-nose sharks from the Atlantic coast of Florida, and found that both species had a positive correlation. These authors also found a significant differences between female and males of *R. terraenovae*, while in this study, not relationship was determined against total length and no differences between sexes in the sharp-nose shark, even when mean metal concentration were nearly the same in

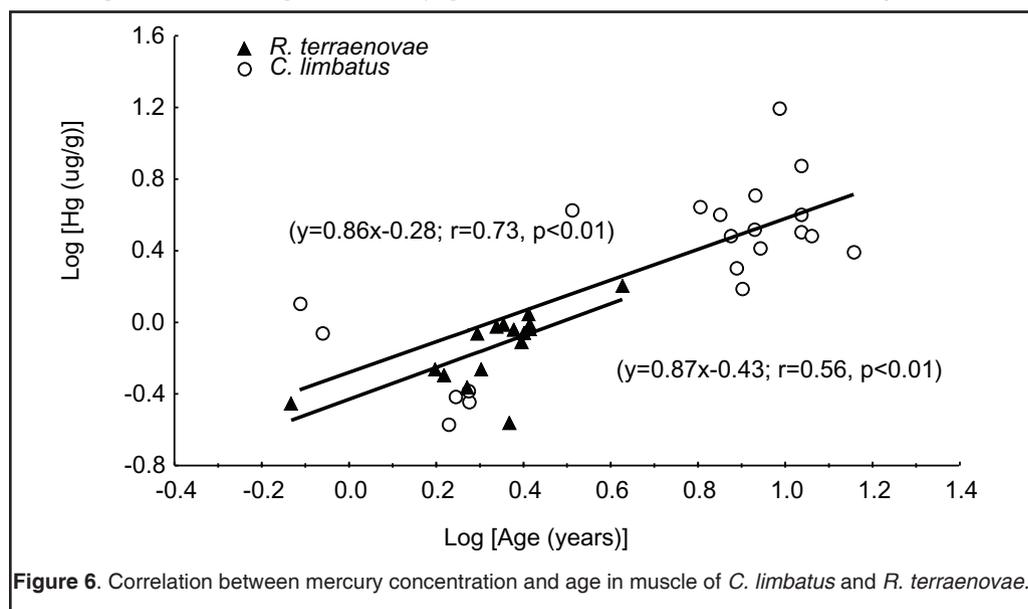


Figure 6. Correlation between mercury concentration and age in muscle of *C. limbatus* and *R. terraenovae*.

both studies (Table 4). These types of differences have been already observed in sharks from the same region, or gather in the same genus, including *C. limbatus* and *Rhizoprionodon acutus* (Powell *et al.*, 1981; Storelli *et al.*, 2002). It is assumed that these differences could be originated from the small number of sharks analysed, and the presence of only one embryo in *R. terraenovae* in the recent study. Another possible reason could be a higher metal availability in the Gulf of Mexico waters, according to the values reported by Villanueva and Páez-Osuna (1996) for the area, inducing a different accumulation pattern, respect of the pattern developed in organisms from the Atlantic region.

The WHO/FAO committee has established a MIL in 0.5 mg kg⁻¹ per day. Considering a human weight of 70 kg, and mercury concentration in both types of meat analysed, it is necessary to eat between 46 (*R. terraenovae*) and 10 (*C. limbatus*) kg of shark meat per day to reach the maximum intake allowance. The mean concentrations detected in shark meat, are within the range authorized for limited consume in Florida legislation (Adams and McMichael, 1998).

Metal tolerance in sharks has been attributed to mercury transformation with selenium, after demethylation took place in liver (Storelli and Marcotrigiano, 2002). However, mercury regulation appear to differ among species (Turozcy *et al.*, 2000).

Pelletier (1995) suggested that it is necessary to extend our knowledge first, in biochemical processes, involved in mercury transfer and recycling in aquatic organisms, in order to understand the biogeochemical cycle and presence of the metal in the biota. So far, in general, mercury concentrations in mexican sharks were within the reported range in all tissues, for sharks from international waters (Tables 3 and 4), or even lower, compared to *Sphyrna zygaena* from the Lonina Sea (Storelli *et al.*, 2003).

Cadmium (Cd)

Cadmium is considered as a non-essential metal in animals (Allowey and Ayres, 1997; Nunez-Nogueira, 2002). Food is believed as the main

uptake route in humans, and its biomagnification through the food web is common in nature (Vas, 1987; Fisher and Reinfelder, 1995).

Cadmium presence in ocean waters ranged between 0.1 and 120 ng L⁻¹ (Summerhayes and Thorpe, 1996). In the Gulf of Mexico region (coastal lagoons), cadmium has also been detected above the maximum limit allowed of 0.9 µg L⁻¹ (SEDUE, 1990), being the South-east coast which contain more metal in solution (Villanueva and Páez-Osuna, 1996).

Metal toxicity in fish is related to anaemia, hypoglycaemia, cancer, gill pathology, immunodeficiency, etc. (Heat, 1987; Sinderman, 1989), and could be enhanced by combining metal with other elements (Reichenback-Klinke, 1980).

Liver was the main storage site in *R. terraenovae*, followed by brains and gills, respectively. On the other hand, blacktip sharks, showed mayor accumulation in brains and gills. Liver had the lowest concentration (Table 2). No differences were observed between cadmium concentration in muscle and species or maturity stage, however, sharp-nose sharks showed sex-related differences, where females appear to accumulate slightly more cadmium in muscle, than males (Table 5). Differences between sexes and maturity, has been associated with physiological changes in gonads, which can be time-dependent, as occurred during spermatogenesis (Betka and Callard, 1999).

Presence of cadmium could be related to detoxification by metallothionein-like proteins induced by this metal (Hidalgo and Flos, 1986; Betka and Callard, 1999; Nunez-Nogueira, 2002). Muscle and brain in *Squalus acanthias* have showed low labelled-cadmium accumulation from blood (Betka and Callard, 1999), as a result of high depuration in liver. This seems to be the case, in the body distribution observed in the current species.

No relationships were observed comparing metal concentration in muscle and total length, weight or age, suggesting poor supply through diet. Cadmium concentrations were within the expected range reported in other sharks (Table 3 and 4).

Considering that the MIL value established by the WHO/FAO committee is 0.5 mg kg⁻¹ per day, it will be necessary to eat 1.6 kg of shark meat per week to reach the maximum intake allowance.

Chromium (Cr)

Chromium is an essential metal involved, for example, in carbohydrate metabolism, glucose uptake, and enzymatic activity in animals. Nevertheless, this metal can have different toxicological effects, according to its oxidative state, being chromite (III) more dangerous to fish (Alloway and Ayres, 1997). Rainbow (pers. comm.) mentioned that chromium concentration in the oceans range from 0.11 to 0.27 µg L⁻¹, even though, in some rivers and marine waters chromium concentration have reached between 0.05 and 2.2 µg L⁻¹ (Villanueva and Páez-Osuna, 1996). In the study area, highly polluted waters can get up to 80 µg L⁻¹ (Robledo, 1987). The maximum limit allowed in Mexican coastal waters is 1.0 µg L⁻¹ (SEDUE, 1986).

This metal had the lowest concentration in all tissues analysed, compared to other metals like iron and zinc (Table 2). Sharp-nose shar-

ks contained more metal in gills and brains, just around 1.6 and 1.1 µg g⁻¹, respectively. These concentrations were significantly higher than blacktip sharks. Muscle and liver concentrate chromium in similar way (between 0.3 and 0.4 µg g⁻¹) in both sharks.

Muscle concentration did not showed correlations between total length, age, and total weight. Same results were obtained between females and males (Table 5) or maturity stage (Table 6).

Comparing with concentration against previous data in sharks, chromium concentrations in muscle were below values observed in sharks from South-eastern Australian waters, but slightly higher from other Pacific and Atlantic species (Table 4). Gills and brains were not compared, because of no previous reports, however, respiratory problems in fish have been associated to its exposure (Páez-Osuna, 1996a,b). Liver, on the other hand, have been reported to contain <3-0.5 µg g⁻¹ in *Mustelus canis* (Greig and Wenzloff, 1977) and *Sphyrna zygaena* (Storelli *et al.*, 2003). Values within this range were obtained in both *C. limbatus* and *R. terraenovae*.

CONCLUSIONS

The blacktip shark (*C. limbatus*) and sharp-nose shark (*R. terraenovae*) from the Gulf of Mexico, particularly mexican coast line, accumulated As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Mn, Se and Zn. Among them, Fe, Zn and Se are the most concentrated metals, while Hg, Cd and Cr are present in less extent. Tissue distribution and metal proportions was variable, being the Mn, Pb, Hg, and Cu the metals with more proportional changes according to the tissue.

Maturity stage, total length and age had an effect in ten metal concentrations in *C. limbatus*, whereas in *R. terraenovae* these effects were observed only three times. These relationships (and tissue concentrations) clearly depend on

the metal involved, physiology and metabolism of the tissue, longevity, and detoxification strategies developed in each organism. Only mercury was correlated with age in both species.

It is assume that the metal concentrations here reported, could be useful as a reference or baseline of body burdens in these two shark species, as a result of their similarities with concentrations reported from different geographic locations.

It is concluded that As, Cd, Pb and Hg concentrations in muscle, do not represent a health risk for human consumption.

ACKNOWLEDGMENTS

The author is very grateful to all the fishermen and fish-retailers involved, for providing the specimens. I also thank MVZ Janitzio Bautista for his assistance during the analyses, Biol.

Susana Villanueva and Dr. Alfonso V. Botello for providing the reference material for quality tests. My deep gratitude to all the people involved in one way or another to this project.

REFERENCES

- Adams, D. H., and D. H. J. McMichael, 1998.** Mercury levels in four species of sharks from the Atlantic coast of Florida. *Fishery Bulletin*, 97: 372-379.
- Alloway, B. J. and D. C. Ayres, 1997.** Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Professional. London. 393p.
- Anand, S. J. S., 1978.** Mercury, arsenic and cadmium in the unfried and fried fish. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 47: 93-97.
- Badillo, G. J., 1990.** Cadmio-Plomo-Selenio, p.105-215. In: L. A. Albert (Ed). Curso Básico de Toxicología Ambiental. Limusa. México.
- Betka, M. and G. V., Callard, 1999.** Stage-dependent accumulation of cadmium and induction of metallothionein-like binding activity in the testis of the dogfish shark, *Squalus acanthias*. *Biology of Reproduction*, 60: 14-22.
- Bonfil, S. R., D. de Anda, and A. R. Mena, 1992.** Shark fisheries in Mexico: The case of Yucatan as example, p.73-86. In: H. L. Pratt, S. H. J. Gruber and T. Taniuchi (Eds). Elasmobranch as Living Resources: Advances in the Biology, Ecology, Systematic, and the Status of the fisheries. U.S. Dep. Commer. NOAA Technical Report NMFS.
- Branstetter, S., 1987.** Age and growth validation of newborn sharks held in laboratory aquaria, with comments on the life history of the Atlantic sharp-nose shark, *Rhizoprionodon terraenovae*. *COPEIA*, 2: 291-300.
- Campbell, P.G.C., 1995.** Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model, p.45-102. In: A. Tessier and D. R. Turner (Eds). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. John Wiley & Sons. Toronto, Canada.
- Caputi, N., J. S. Edmons, and D. I. Heals, 1979.** Mercury contents of sharks from South-western Australian waters. *Marine Pollution Bulletin*, 10 (11): 337-340.
- Castillo, J. L., 1990.** Shark fisheries and research in Mexico. *Chondros*, 2(1): 1-2.
- Castillo, J. L., 1992.** Diagnóstico de la Pesquería de Tiburón en México. México, SEPESCA. 72 p.
- Chicourel E.L., A.M. Sakuma, O. Zenebon, and A. Tenuta, 2001.** Inefficacy of cooking methods on mercury reduction from shark. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 51(3): 288-292.
- Compagno, J. V. L., 1984.** FAO species catalogue Vol.4 part 2. Sharks of the World. An annotated and illustrated catalogue of shark species known to date. FAO Fisheries Synopsis. Roma. 665 p.
- Cullen, J. T., T.W. Lane, F.M.M. Morel, and R.M. Sherrill, 1999.** Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO₂ concentration. *Nature*, 402: 165-167.
- Del Razo, L. M., B. Quintanilla-Vega, E. Brambila-Colombres, E. Calderón-Aranda, M. Manno, and A. Albores, 2001.** Stress proteins induced by arsenic. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 177: 132-148.
- Denton, G. R. W., and W. G. Breck, 1981.** Mercury in tropical marine organisms from North Queensland. *Marine Pollution Bulletin*, 12:116-121.
- Denton, G. R. W., and C. Bordon-Jones, 1986.** Trace metals in fish from the Great Barrier Reef. *Marine Pollution Bulletin*, 17(5): 201-209.
- Desache, R., 1990.** Toxicología y Seguridad de los Alimentos. OMEGA. España. 491p.
- Deshpande, A. D., A.F.J. Draxler, and V.S. Zdanowicz, 2002.** Contaminant levels in the muscle of four species of fish important to the recreational fishery of the New York Bight Apex. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 164-177.
- Eisler, R., 1967.** Variation in mineral content of sandbar shark vertebrae (*Carcharhinus milberti*). *Le Naturaliste*, 94: 321-326.
- Fisher, N. S., and J.R. Reinfelder, 1995.** The trophic transfer of metals in marine systems, p.363-406. In: A. Tessier and D. R. Turner (Eds). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. John Wiley & Sons. Toronto, Canada.

- Fuentes, P., C.M. Rodríguez, R.M. Loran, N. García, F.A. Escudero, and V.S. Echeverría, 2002.** Pesquerías de tiburones y rayas, p.187-194. *In:* P. Guzmán, C. Quiroga, C. Díaz, D. Fuentes, C. M. Contreras and G. Silva-López (Eds). La Pesca en Veracruz y sus Perspectivas de Desarrollo. Gobierno del Estado de Veracruz. Xalapa, Ver.
- Glover, J. W., 1979.** Concentration of arsenic, selenium and ten heavy metals in schools shark *Galeorhinus australis* (Madeay) and gummy shark *Mustelus antarcticus* (Gwenther) from South-eastern Australian waters. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, 30(4): 505-510.
- Greig, A. R., and D.R. Wenzloff, 1977.** Trace metals in finfish from the New York Bight and Loney Island sand. *Marine Pollution Bulletin*, 8(9): 200-204.
- Heat, G. A., 1987.** Water Pollution and Fish Physiology. CRC Press. Boston. 245p.
- Hidalgo, J. and R. Flos, 1986.** Dogfish metallothionein-I. Purification and characterization and comparison with rat metallothionein. *Comparative Biochemistry and Physiology-C*, 83(1): 99-103.
- Hopkin, S. P., 1989.** Ecophysiology of Metals in Terrestrial Invertebrates. Elsevier Applied Science. London. 366 p.
- Hueter, R. E., W.G. Fong, G. Henderson, M. F. French, and C.A. Manire, 1995.** Methylmercury concentration in shark muscle by species, size and distribution of sharks in Florida coastal waters. *Water, Air and Soil Pollution*, 80: 893-899.
- Killam, K. A., and G.R. Parsons, 1989.** Age and growth of the blacktip shark, *Carcharhinus limbatus*, near Tampa Bay, Florida. *Fishery Bulletin*, 87: 845-857.
- Langston, W. J., and S.K. Spence, 1995.** Biological factors involved in metal concentrations observed in aquatic organisms, p.407-478. *In:* A. Tessier and D. R. Turner (Eds). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. John Wiley & Sons. Toronto, Canada.
- Le Blanc, P. J., and A.L. Jackson, 1973.** Arsenic in marine fish and invertebrates. *Marine Pollution Bulletin*, 4: 88-90.
- Lenhinger, A. L., 1990.** Bioquímica. Omega. Barcelona. 607 p.
- Luoma, S. N., C. Johns, N.S. Fisher, N.A. Steinberg, R.S. Oremland, and J. Reinfelder, 1992.** Determination of selenium bioavailability to a benthic bivalve from particulate and solute pathways. *Environmental Sciences and Technology*, 26: 485.
- Lyle, J. M., 1984.** Mercury concentrations in four carcharhinid and three hammerhead sharks from coastal waters of the Northern territory. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, 35:441-451.
- Marin, R. O., 1992.** Clave para la Determinación de los Tiburones del Golfo de México. Veracruz, Ver., Universidad Veracruzana. 50 p.
- Manson, A. Z., and K. D. Jenkins, 1995.** Metal detoxification in aquatic organisms, p.479-608. *In:* A. Tessier and D. R. Turner (Eds). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. John Wiley & Sons. Toronto, Canada.
- Menasveta, P., and R. Siriyong, 1977.** Mercury content of several predacious fish in the Andaman Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 8(9): 200-204.
- Moss, S., 1990.** Anatomical features of sharks and their allies, p.35-40. *In:* S. H. Gruber (Eds). Discovering Sharks. American Littoral Society. Highlands, New Jersey.
- Nugegoda, D., and P.S. Rainbow, 1988a.** Effect of chelating agent (EDTA) on zinc uptake and regulation by *Palaemon elegans* (Crustacea: Decapoda). *Journal of the Marine Biological Association*, 68:25-40.
- Nugegoda, D., and P.S. Rainbow, 1988b.** Zinc uptake and regulation by the sublittoral prawn *Pandalus montagui* (Crustacea: Decapoda). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 26:619-632.
- Nugegoda, D., and P.S. Rainbow, 1989a.** Effects of salinity changes on zinc uptake and regulation by the decapod crustaceans *Palaemon elegans* and *Palaemonetes varians*. *Marine Ecology Progress Series*, 51: 57-75.
- Nugegoda, D., and P.S. Rainbow, 1989b.** Zinc uptake rate and regulation breakdown in the Decapod Crustacean *Palaemon elegans* Rathke. *Ophelia. International Journal of Marine Biology*, 30(3): 199-212.
- Nugegoda, D., and P.S. Rainbow, 1989c.** Salinity, osmolality, and zinc uptake in *Palaemon elegans* (Crustacea: Decapoda). *Marine Ecology Progress Series*, 55: 149-157.
- Nunez-Nogueira, G., 2002.** Accumulation of Zinc and Cadmium in a tropical prawn *Penaeus indicus*. PhD. University of London, 213 p.
- Núñez, G., J. Bautista, and R. Rósiles, 1998.** Concentración y distribución de mercurio en tejidos del cazón (*Rhizoprionodon terraenovae*) del Golfo de México. *Veterinaria México*, 29(1): 15-21.

- Pález-Osuna, F., 1996a.** Fuentes de metales en la zona costera marina, p.297-308. *In:* A. V. Botello, J. L. Rojas, J. A. Benítez and D. Zarate (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. EPOMEX. Campeche. 666 p.
- Pález-Osuna, F., 1996b.** Efectos de los metales, p.349-361. *In:* A. V. Botello, J. L. Rojas, J. A. Benítez and D. Zarate (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. EPOMEX. Campeche. 666 p.
- Pelletier, E., 1995.** Environmental organometallic chemistry of mercury, tin and lead: Present status and perspectives, p.103-148. *In:* A. Tessier and D. R. Turner (Eds). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. John Wiley & Sons. Toronto, Canada.
- Perkin-Elmer, C., 1982.** Analytic Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry. Connecticut, USA., The Perkin-Elmer Company. 80p.
- Powell, J. H., R.E. Powell, and D.L. Fielder, 1981.** Trace element concentrations in tropical marine fish at Bougainville island, Papua New Guinea. *Water, Air and Soil Pollution*, 16 (2): 143-158.
- Reinchenback-Klinke, H. H., 1980.** Enfermedades de los Peces. Acribia. España. 507p.
- Renfro, W. C., S.W. Fowler, M. Heyraud, and J. La Rosa, 1975.** Relative importance of food and water in long-term zinc⁶⁵ accumulation by marine biota. *Journal of Fish Research Board of Canada*, 32(8): 1339-1345.
- Robledo, M. F., 1987.** Evaluación de la calidad del agua y calidad sanitaria del ostión (*Crassostrea virginica*) en la laguna de Pueblo Viejo, Ver., México. Universidad de Tampico, 58p.
- Rodríguez de la Cruz, M. C., J.L. Castillo, and J.F. Márquez-Farías, 1996.** Evaluación de la pesquería de tiburón del Golfo de México. México, Instituto Nacional de la Pesca. SEMARNAP. 198p.
- Rojas, E., L.A. Herrera, L. A., Poirier, and P. Ostrosky-Wegman, 1999.** Are metals dietary carcinogens? *Mutation Research*, 443: 157-181.
- Rosenzweig, L. J., 1988.** Anatomy of the Shark. Text and dissection guide. Wm. C. Brown Publishers. Dubuque, Iowa. 120p.
- Ruelas-Inzunza, J. R., 2001.** Concentración y distribución de metales pesados en tejidos de organismos representativos de la flora y fauna del bajo Golfo de California y áreas adyacentes. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México., 195p.
- SEDUE, 1986.** Reglamento para la prevención y control de la contaminación de aguas. Colección Los Básicos. México. 40p.
- SEDUE, 1990.** Gaceta Ecológica Vol. II, No.6. México, Secretaria de Desarrollo Urbano y Ecología. 64p.
- Simkiss, K., and M.G. Taylor, 1995.** Transport of metals across membranes, p.1-44. *In:* A. Tessier and D. R. Turner (Eds). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. John Wiley & Sons. Toronto, Canada.
- Sinderman, C. J., 1989.** Principal Diseases of Marine Fish and Shellfish. Vol. 1. Academic Press. San Diego, Calif. 521p.
- Stevens, J. D., and B. E. Brown, 1974.** Occurrence of heavy metals in the blue shark *Prionace glauca* and selected pelagic in the N.E. Atlantic Ocean. *Marine Biology*, 26: 287-293.
- Storelli, M. M., E. Ceci, A. Storelli, and G. O. Marcotrigiano, 2003.** Polychlorinated biphenyl, a heavy metal and methylmercury residue in hammerhead sharks: contaminant status and assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 1035-1048.
- Storelli, M. M., R. Giacomini-Stuffler, and G.O. Marcotrigiano, 2002.** Mercury accumulation and speciation in muscle tissue of different species of sharks from Mediterranean Sea, Italy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68: 201-210.
- Storelli, M. M., and G.O. Marcotrigiano, 2002.** Mercury speciation and relationship between mercury and selenium in liver of *Galeus melastomus* from the Mediterranean Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69: 516-522.
- Summerhayes, C. P., and S.A. Thorpe, 1996.** Oceanography. An Illustrated Guide. Manson Publishing. London, UK. 352p.
- Toledo, A., 1988.** Energía, Ambiente y Desarrollo. Centro de Ecodesarrollo. Mexico. 382p.
- Turoczy, N. J., L.J.B. Laurenson, G. Allinson, M. Nishikawa, D.F. Lambert, C. Smith, J.P.E. Cottier, S.B. Irvine, and F. Stagnitti, 2000.** Observations on metal concentrations in three species of sharks (*Daenia calcea*, *Centroscyrnus crepidater*, and *Centroscyrnus owstoni*) from Southeastern Australian waters. *Journal of Agriculture, Food and Chemistry*, 48: 4357-4364.
- Vas, P., 1987.** Observation on trace metal concentration in a carcharhinid shark *Galeorhinus galeus* from the Liverpool Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 18: 193-194.
- Vas, P., 1991.** Trace metals in sharks from british and Atlantic waters. *Marine Pollution Bulletin*, 22: 67-72.

- Vas, P., and J.M. Gordon, 1988.** Trace metal concentrations in the scyliorhinid shark *Galeus melastomus* from the Rockall Trough. *Marine Pollution Bulletin*, 19: 396-398.
- Vas, P., and J.M. Gordon, 1993.** Trace metals in deep-sea sharks from the Rockall Trough. *Marine Pollution Bulletin*, 26: 400-402.
- Vas, P., J.M. Gordon, P.R. Fielden, and J. Overnell, 1993.** The trace metal ecology of the ichthyofauna in the Rockall Trough North-easter Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, 26: 607-612.
- Villanueva, S. F., and F. Páez-Osuna, 1996.** Niveles de metales en el Golfo de México: Agua, Sedimentos y Organismos., p.309-347. In: A. V. Botello, J. L. Rojas, J. A. Benítez and D. Zarate (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. EPOMEX. Campeche. 666 p.
- Walker, T. I., 1976.** Effects of the species, sex, length, and locality on the mercury content of school shark *Galeorhinus australis* (Macleay) and gummy shark *Mustelus antarcticus* (Guenther) from South-Easter Australian waters. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, 27: 603-616.
- Walker, T. I., 1977.** Statistical comparison of the results from six analytical chemistry laboratories of mercury contents of muscle tissue of two species of sharks. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 5: 25-33.
- Wang, W.-X., and P.S. Rainbow, 2000.** Dietary uptake of Cd, Cr, and Zn by the barnacle *Balanus trigonus*: influence of diet composition. *Marine Ecology Progress Series*, 204:159-168.
- Williams, R. J. P. and J.J.R. Frausto da Silva, 1997.** The Natural Selection of the Chemical Elements. Oxford Univ. Press. Oxford. 646p.
- Windom, H. R., R. Stickney, D. White, and F. Tylor, 1973.** Arsenic, cadmium, copper, mercury and zinc in some species of North Atlantic finfish. *Journal of Fish Research Board Canada*, 30: 275-279.

