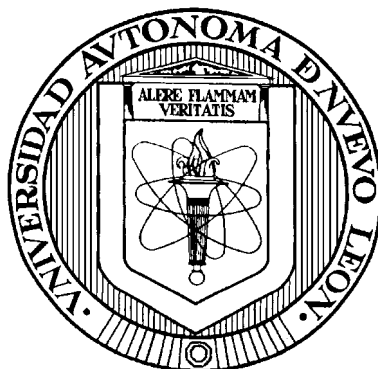


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**FORMAS QUÍMICAS DE METALES EN SUELO DE LA ZONA
METROPOLITANA DE MONTERREY Y SU TRANSPORTE EN LOS
ECOSISTEMAS**

Por

JOSÉ ENRIQUE VALDEZ CERDA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Química Analítica**

Mayo, 2006

**FORMAS QUÍMICAS DE METALES
EN SUELO DE LA ZONA METROPOLITANA
DE MONTERREY Y SU TRANSPORTE
EN LOS ECOSISTEMAS**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Asesor de la Tesis

Vocal

Vocal

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Subdirector de Estudios de Postgrado

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa, Asesor de mi tesis, así como a los maestros revisores y a los que forman parte del Comité de Tesis, por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

A la Facultad de Ciencias Químicas por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Laboratorios Especializados por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A mi familia por el apoyo moral que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

RESUMEN

José Enrique Valdez Cerda

Fecha de Graduación: Julio, 2002

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: FORMAS QUÍMICAS DE METALES EN SUELO DE LA ZONA METROPOLITANA DE MONTERREY Y SU TRANSPORTE EN LOS ECOSISTEMAS

Número de páginas: 114

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Química Analítica

Area de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método del Estudio: Se realizó la toma de muestras de suelo urbano en la ciudad de Monterrey y en los municipios que complementan la Zona Metropolitana de esta ciudad. Se determinó la concentración de los metales Pb, Cd, Cr, Ni, Zn y Fe en 30 muestras de suelo superficial de la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM), empleando la Espectroscopia de Absorción Atómica de Flama (F-AAS). Para determinar las posibles fuentes de contaminación, a la matriz de datos se le realizó un tratamiento estadístico de variables múltiples, específicamente se aplicaron el Análisis de Factores y Análisis por Agrupamiento. Se realizó la especiación química de plomo y cadmio, los cuales son metales de interés toxicológico. El procedimiento utilizado se basó en el método de las extracciones secuenciales desarrollado por Tessier en 1979, el cual consiste en obtener cinco fracciones de las muestras sometidas a extracción con diferentes solventes o agentes químicos, los cuales liberan al metal determinando la forma química y por lo tanto la biodisponibilidad del mismo.

Contribuciones y Conclusiones: Las estaciones de muestreo de la ZMM fueron georeferenciadas y se determinaron los índices geoquímicos de contaminación por metales. Se aplicó un método para la digestión de las muestras de suelo empleando la tecnología de las microondas. Los resultados de la especiación muestran potencialmente riesgoso al plomo a un pH de 5 siendo biodisponible en un 25% de su concentración total para movilizarse hacia los ríos, donde se acumula. El análisis de factores indica cuatro posibles estructuras de contaminación, un primer factor incluye a Ni, Cr y Fe. El Análisis por Agrupamiento determinó que las estaciones de muestreo en San Bernabé y Escobedo están expuestas a un mismo tipo de contaminación, que de acuerdo al análisis de factores corresponde al Zn. En el dendrograma se identificaron además 3 grupos que presentan el mismo tipo de contaminación, en estos se incluyen estaciones de muestreo localizadas en Guadalupe, San Nicolás, Tecnológico y Santa Catarina, lo cual indica el origen difuso de la contaminación producida por el sistema de transporte y actividades industriales propias de la zona.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Hipótesis	2
1.2 Objetivo	3
1.3 Metas	3
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Antecedentes	4
2.1.1 Problemática de la contaminación del suelo en México	5
2.1.2 Problemática mundial	5
2.2 Fuentes de contaminación por metales pesados	7
2.3 Biodisponibilidad de metales	9
2.4 Factores que influyen en la distribución de metales en agua superficial y sedimento	13
2.5 Importancia, esencialidad y toxicidad de los metales	16
2.5.1 Toxicidad del cadmio	17
2.5.2 Toxicidad y esencialidad del cromo	19
2.5.3 Toxicidad del plomo	21
2.5.4 Toxicidad y esencialidad del níquel	22
2.5.5 Toxicidad y esencialidad del zinc	23
2.6 Comportamiento de metales en el medio ambiente	25
2.6.1 Cadmio	25
2.6.2 Cromo	26
2.6.3 Plomo	27
2.6.4 Níquel	29
2.6.5 Zinc	29
2.7 Especiación química de metales, selección del procedimiento	30
2.7.1 Técnicas de extracciones secuenciales	31
2.7.2 Formas químicas de los metales	32
2.7.3 Dificultades al realizar la especiación química por medio de extracciones secuenciales	37

3. METODOLOGÍA	39
3.1 Elaboración del plan de muestreo	40
3.2 Toma de muestras de suelo	46
3.3 Digestión de las muestras	47
3.4 Determinación de metales en las muestras por Absorción Atómica	48
3.4.1 Operación del equipo de absorción atómica	49
3.5 Experimentos de especiación química	50
4. RESULTADOS	53
4.1 Parámetros estadísticos empleados para la validación del método analítico	54
4.1.1 Calibración del instrumento	55
4.1.2 Análisis de regresión	55
4.1.3 Coeficiente de variación	56
4.1.4 Gráficas de calibración	57
4.1.5 Verificación de la linealidad de la función de calibración	59
4.1.6 Límite de detección	60
4.2 Determinación de la concentración de metales	62
4.2.1 Concentración de plomo	63
4.2.2 Concentración de cadmio	64
4.2.3 Concentración de hierro	64
4.2.4 Concentración de cromo y níquel	64
4.2.5 Concentración de zinc	64
4.3 Especiación química	64
4.3.1 Plomo intercambiable en suelo de Monterrey	68
4.3.2 Plomo unido a la fase carbonatada en suelo de Monterrey	68
4.3.3 Plomo unido a óxidos de hierro y manganeso en suelo de Monterrey	69
4.3.4 Plomo unido a materia orgánica en suelo de Monterrey	69
4.3.5 Plomo unido a la fracción residual en suelo de Monterrey	69
4.3.6 Cadmio intercambiable en suelo de Monterrey	73
4.3.7 Cadmio unido a la fase carbonatada en suelo de Monterrey	74

	4.3.8 Cadmio unido a óxidos de hierro y manganeso en suelo de Monterrey	74
	4.4 Índice de geoacumulación	74
	4.5 Análisis de factores	82
	4.5.1 Obtención de la matriz de correlación	83
	4.5.2 Selección del número de factores	83
	4.5.3 Obtención de la matriz de factores	85
	4.5.4 La fase de rotación	85
	4.5.5 Cálculo de las puntuaciones factoriales	86
	4.6 Análisis por agrupamiento	88
5. CONCLUSIONES		91
REFERENCIAS		96
APÉNDICES		
	APÉNDICE A.- Datos para la construcción de gráficas de calibración para diferentes metales	108
	APÉNDICE B.- Concentración de plomo, cadmio y cromo en suelo de Monterrey, Marzo de 2001	109
	APÉNDICE C.- Concentración de zinc, níquel e hierro en suelo de Monterrey, Marzo de 2001	110
	APÉNDICE D.- Especiación de plomo en suelo de Monterrey	111
	APÉNDICE E.- Especiación de cadmio en suelo de Monterrey	112
	APÉNDICE F.- Índices de geoacumulación de metales en suelo de la ZMM	113
	APÉNDICE G.- Valores de los factores	114

LISTA DE TABLAS

Tabla

Página

I. Antecedentes de la determinación de metales en suelo	5
II. Especies inorgánicas de metales traza en sistemas acuáticos	11
III. Elementos esenciales y tóxicos para vegetales y animales	17
IV. Esquema de extracción secuencial del AMD	34
V. Procedimiento de extracciones secuenciales BCR	34
VI. Método de extracción secuencial propuesto por Meguellati	35
VII. Procedimiento de extracción secuencial modificado	36
VIII. Ubicación de las líneas de muestreo	41
IX. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C - SN	42
X. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C - ES	43
XI. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C - SB	43
XII. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C - SC	44
XIII. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C - TE	44
XIV. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C - GP	45
XV. Ubicación de los puntos de muestreo de la zona conurbada	46
XVI. Parámetros para la determinación de metales por EAA	49

XVII. Método para especiación química de metales basado en Tessier y colaboradores	51
XVIII. Observaciones sobre los puntos de muestreo	53
XIX. Parámetros estadísticos de la ecuación de regresión de los metales analizados	56
XX. Prueba de linealidad aplicada a las gráficas de calibración	60
XXI. Límite de detección de los métodos de Absorción Atómica utilizados	61
XXII. Descripción del Índice de geoacumulación (I geo) aplicado como factor de contaminación por Håkanson, 1980	75
XVIII. Matriz de correlación	83
XXIV. Varianza total explicada	84
XXV. Matriz de componentes rotada	86

LISTA DE FIGURAS

Figura

Página

1. Fases y procesos de la biodisponibilidad de metales	12
2. Tabla periódica que muestra los elementos nutrientes y tóxicos para la vida de plantas y animales.	16
3. Metodología	39
4. Líneas de muestreo de suelo de Monterrey	40
5. Gráfica de calibración de cadmio	57
6. Gráfica de calibración de plomo	58
7. Gráfica de calibración de cromo	58
8. Gráfica de calibración de níquel	59
9. Concentración de plomo en la ZMM	62
10. Concentración de cadmio en la ZMM	63
11. Especiación de plomo, línea de muestreo Centro-San Nicolás	65
12. Especiación de plomo, línea de muestreo Centro-Escobedo	66
13. Especiación de plomo, línea de muestreo Centro-Santa Catarina	66
14. Especiación de plomo, línea de muestreo Centro-Tecnológico	67
15. Especiación de plomo, línea de muestreo Centro-Guadalupe	67
16. Especiación de plomo, línea de muestreo Centro-San Bernabé	68
17. Especiación de cadmio, línea de muestreo Centro-San Nicolás	70

18. Especiación de cadmio, línea de muestreo Centro-San Bernabé	70
19. Especiación de cadmio, línea de muestreo Centro-Tecnológico	71
20. Especiación de cadmio, línea de muestreo Centro-Guadalupe	71
21. Especiación de cadmio, línea de muestreo Centro-Tecnológico	72
22. Especiación de cadmio, línea de muestreo Centro-Escobedo	73
23. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – GP	76
24. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – ES	77
25. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – SB	78
26. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – SC	79
27. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – TE	80
28. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – SN	81
29. Scree plot	85
30. Análisis de factores aplicado a muestras de la ZMM	87
31. Análisis por agrupamiento de metales en suelo superficial de Monterrey	90

NOMENCLATURA

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
AMD	Desarrollo de Métodos Analíticos
BaCl ₂	Cloruro de bario
BCR	Boreu Community of Reference
° C	Grados Celsius
CDC	Centro para el Control de Enfermedades
CO ₂	Dióxido de carbono
DTPA	Ácido dietilentriaminopentaacético
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
H ₂ O ₂	Peroxido de Hidrógeno
HCl	Ácido Clorhídrico
HF	Ácido Fluorhídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
HOAc	Acido Acético
IARC	Agencia Internacional para la Investigación de Cáncer
ICP	Inductively Coupled Plasma
Kg	Kilogramo
L	Litro
M	Molaridad
mg	Miligramos
MgCl ₂	Cloruro de magnesio
NaOAc	Acetato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
SEMARNAT	Secretaría de Marina y Recursos Naturales
UNEP	United Nations Environment Programme Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos
USEPA	United States Environmental Protection Agency
USPHS	United States Public Health Service
WHO	World Health Organisation
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la industria del Noreste de México se concentra en la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM), es por ello que la ciudad de Monterrey es considerada como una de las principales ciudades en el ramo industrial de México.

Las industrias mas importantes que se localizan en Monterrey son del tipo: siderúrgica, cementera, cervecera, vidrio, celulosa y papel, productos químicos, cerámica, textil, fabricación de maquinaria, artículos metálicos, automotriz, eléctrica, electrónica, curtiduría, productos sintéticos, aceites, jabones, alimentos, entre otros.

Debido a la gran producción industrial, en Monterrey se obtienen importantes mejoras en la infraestructura social del país.

En contraste, el resultado de la gran actividad industrial también ocasiona la producción de diversos contaminantes empleados en los procesos, como ejemplo se puede citar el incremento en el uso de compuestos que contienen metales, los cuales no son totalmente aprovechados en los procesos industriales y generan residuos que afectan a los diferentes ecosistemas.

La Zona Metropolitana de Monterrey registra una gran cantidad de habitantes, 3,236,604 de acuerdo a la Dirección de Estadística e Indicadores Ambientales, Año 2000 y también parque vehicular en circulación del orden de 592,783, de acuerdo con el gobierno del estado de Nuevo León y la Secretaría de Marina y Recursos Naturales (SEMARNAT), Año 2000.

Debido a esta situación de un elevado tráfico vehicular, se predice que el suelo de la ZMM está expuesto a una gran cantidad de contaminantes, tanto de metales pesados como de especies orgánicas.

De lo anterior expuesto se desprende la importancia del estudio del nivel de contaminación del suelo superficial de la ZMM, así como de la determinación de los índices geoquímicos de contaminación y de las principales fuentes de contaminación del suelo en la ZMM.

En el presente trabajo se determinaron las concentraciones de 6 metales, se realizó la especiación química de plomo y cadmio en 30 muestras de suelo de la ZMM para predecir su transporte y destino final y de esta forma determinar si existe un riesgo potencial para la población de la ZMM.

1.1 Hipótesis

La metodología de Tessier produce resultados confiables para la evaluación de la movilidad de metales en suelo de la Zona Metropolitana de Monterrey.

1.2 OBJETIVO

Realizar un estudio sobre la movilidad y la biodisponibilidad de metales tóxicos en suelo de la Zona Metropolitana de Monterrey mediante la especiación química de estos.

1.3 METAS

1. Elaborar un plan de muestreo que tome en cuenta los efectos de contaminación debidos a la actividad industrial y al tráfico vehicular de la ciudad de Monterrey. Incluir puntos de muestreo sin actividad antropogénica para determinar la concentración de fondo de los elementos de interés en la región.
2. Tomar las muestras de suelo y fraccionarlas a un tamaño de partícula de 63 μm utilizando un tamiz platinado.
3. Realizar una digestión total a las muestras empleando la tecnología de microondas.
4. Determinar las concentraciones de Pb, Cd, Cr, Zn, Ni y Fe en las muestras de suelo utilizando la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica.
5. Seleccionar los procedimientos para la especiación química de metales en las muestras de suelo, tomando en cuenta el tiempo de análisis, la disposición de equipo, material y reactivos, y el costo del análisis.
6. Determinar las formas químicas de Pb y Cd en suelo de Monterrey, sometiendo a las muestras de suelo a extracciones secuenciales con diferentes reactivos químicos.
7. Evaluar los Índices Geoquímicos de contaminación de Pb, Cd, Cr y Zn.
8. Aplicar el Análisis de Factores y el Análisis Clúster a los datos y predecir las posibles fuentes de contaminación en cada una de las estaciones de muestreo.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La determinación de metales en muestras de suelo y sedimento ha sido objeto de numerosos estudios con diferentes objetivos y metodologías, tanto en el sistema de muestreo, como en el tratamiento de las muestras y las técnicas de análisis empleadas. A continuación se describen algunos trabajos con relación al presente estudio.

2.1 ANTECEDENTES

En México, Kramar y colaboradores en 1992 evaluaron la concentración de varios metales en sedimentos del Río Santa Catarina y determinaron contaminación por Fe, Cd, Zn, Cu y Sr. En otra investigación, Alfaro y colaboradores en 1999 realizaron un estudio para determinar el transporte de los metales plomo, cadmio, cobre, níquel y zinc de los ríos Santa Catarina y San Juan hacia la Presa el Cuchillo, que es la principal fuente de abasto de agua potable de la ZMM.

En el extranjero, se puede citar la investigación realizada en Alemania para evaluar el impacto ambiental del río Neckar sobre 14 Presas entre Lauffen y Mannheim-Freudenheim. Se tomaron muestras de sedimento tanto en las presas como en el río y se determinó el contenido de metales pesados (B. Pilz, 1999).

Otro ejemplo es la determinación de las fracciones biodisponibles de arsénico, cadmio, plomo y mercurio en los sedimentos de 10 ríos seleccionados, los cuales abastecen a comunidades de más de 5000 habitantes en Cuba, (Hernández et al, 1999)

También se han realizado estudios sobre las características de la adsorción de iones de metales pesados en partículas suspendidas y en sedimentos del fondo de los ríos de Weiho y de Hanjiang en China, donde los experimentos de la adsorción del Pb se utilizaron para estudiar efectos de factores ambientales (Zhou y Kot, 1995).

Otros estudios han sido llevados a cabo para conocer la distribución y especiación química de metales en sedimentos superficiales del estuario Tees, en Gran Bretaña. Dichos estudios fueron realizados mediante una serie de extracciones secuenciales de las muestras de sedimento. El plomo, el cadmio y el zinc fueron asociados a las fracciones reducibles, residuales, y oxidables. El cobre se asoció a las fracciones oxidables y residuales, el cobalto y el níquel se encuentran principalmente en la fase residual (Jones, B. y Turki, A., 1997).

Un aspecto que ha sido intensamente estudiado es la influencia de las condiciones físico-químicas y bióticas del suelo en la especiación de los metales. Se han determinado los efectos de las condiciones de pH y Eh (Brookins, 1988), los diagramas de equilibrios disolución-precipitación de diferentes compuestos (Lindsay, 1979), las isotermas de adsorción sobre distintos sustratos y condiciones (Brummer, 1986), las reacciones de complejación con ligandos orgánicos (Kragten, 1978, Bloom, 1981), las condiciones y procesos de coprecipitación con determinados compuestos abundantes en los suelos (Spósito, 1989) o las características de cambio iónico de metales. Otros trabajos relacionados con la determinación de metales en suelo se citan en la Tabla I.

Tabla I

Antecedentes de la determinación de metales en suelo.

Lugar y Fecha	Investigación	Método (s)	Autor (es)
Tailandia, 1991	Contaminación de metales pesados en sedimentos de una mina de plomo	Extracciones secuenciales, AAS, ICP	Chaowalit
USA, 2000	Estudio geoquímico de metales tóxicos en sedimentos	Extracción secuencial	Becerra
España, 2000	Estudio comparativo de métodos para la determinación de elementos traza en suelos	BCR, activación de neutrones, ataque ácido	Jiménez et al.
España, 2000	Diferencias en la biodisponibilidad de metales pesados entre suelos naturales y suelos contaminados.	Extracción secuencial	Lacalle et al.

2.1.1 Problemática de la contaminación del suelo en México

La contaminación del suelo por metales pesados es un tema de actualidad en las ciencias del ambiente y de la salud pública. Los daños que causan a la salud son severos, las autoridades de todo el mundo tienen gran interés en minimizar la exposición de la población a estos tóxicos, particularmente a la población infantil.

En México se han reportado casos de contaminación por metales, los cuales representan un problema serio. Como ejemplo se pueden citar los casos de envenenamiento de personas con metales pesados en la Comarca Lagunera. Es probable que estos casos de intoxicaciones estén asociados a las actividades de la industria minera PEÑOLES en la ciudad de Torreón Coahuila. En esta industria minera se trabaja principalmente con plomo, arsénico y cadmio (Valdés, 2001).

En otras ciudades del país también se han reportado casos de contaminación por plomo, pero asociados a otras fuentes de contaminación, así por ejemplo se ha determinado plomo en suelo de Monterrey Nuevo León y en agua de Salamanca Guanajuato. El origen de esta contaminación por plomo está asociado a actividades industriales principalmente.

2.1.2 Problemática mundial

La explotación de metales por parte de los seres humanos ha generado una acumulación en la concentración de metales en suelos urbanos de todo el mundo.

Se han determinado concentraciones excesivas de metales en el interior de los hielos de Groenlandia y en el agua de mar de la Antártida.

En Bolivia los residuos tóxicos de una mina de zinc en los Andes terminaron con la vida acuática a lo largo de un trecho de 300 kilómetros de vías fluviales en 1996, y pusieron en peligro la vida de 50,000 agricultores de la región.

Las actividades incontroladas de fundición de metales han configurado algunas de las peores zonas muertas del medio ambiente,

donde la vegetación apenas sobrevive. Por ejemplo, las emisiones tóxicas de las fundiciones de níquel en Ontario, Canadá, devastaron 10,400 hectáreas de bosques situados en la zona de influencia de los vientos procedentes de la fundición.

2.2 FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

La actividad industrial y minera emite al ambiente metales como: plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, los cuales son muy tóxicos para la salud humana y para la mayoría de las formas de vida.

Además, los metales emitidos a la atmósfera en los procesos industriales y en la combustión de nafta y carbón mineral se encuentran en la atmósfera como material suspendido, que puede ser incorporado al organismo del ser humano por las vías respiratorias.

Otra fuente de contaminación son las aguas residuales no tratadas, provenientes de minas y fábricas, estos desechos llegan a los ríos y contaminan las aguas subterráneas. Los metales tóxicos en el ambiente contaminan el suelo y se acumulan en las plantas y en los tejidos orgánicos.

La peligrosidad de los metales pesados es de gran preocupación, ya que estos elementos no son química ni biológicamente degradables, es decir que una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años.

La exposición a los metales pesados permanece y puede incrementarse a falta de una política consensuada y concreta.

El mercurio todavía se utiliza excesivamente en las minas para la extracción de oro en algunos países de América Latina.

El arsénico, junto con los compuestos de cobre y cromo, es un ingrediente muy común en los conservantes de la madera.

El mayor uso del carbón en el futuro incrementará la exposición a los metales, ya que las cenizas contienen una gran variedad de metales tóxicos y pueden ser aspiradas hasta el interior de los pulmones. Estas

implicaciones resultan obvias en países como China e India, donde el carbón constituye aún la principal fuente de energía.

Elementos químicos como el cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, mercurio, níquel, plata y uranio, se encuentran distribuidos en concentraciones traza en todos los ecosistemas.

Todos estos elementos son potencialmente tóxicos y algunos pueden causar daños irreversibles a los seres vivos aún en concentraciones menores a 1 ppm.

Algunos metales se encuentran en la composición natural de rocas y minerales, y pueden ser especialmente abundantes como resultado de erupciones volcánicas o por fuentes de aguas termales.

En la agricultura se usaron algunos pesticidas inorgánicos a base de arseniatos de plomo y calcio, y sulfato de cromo, los cuales son muy tóxicos. Actualmente estos pesticidas ya no se utilizan, pero debido a su persistencia en el ambiente aún hay lugares con altas concentraciones de estos productos. Algo similar sucedió con los compuestos alquimercuriales utilizados para recubrir semillas, dichos compuestos están prohibidos desde 1960.

Los vertederos de minas e industrias metalúrgicas son otra fuente de contaminación por metales. En los vertederos se suele producir lixiviación cuando el agua de lluvia disuelve y arrastra especies tóxicas de metales y las transporta por los ríos o contamina las aguas subterráneas.

Los automóviles que utilizan gasolina que contiene plomo contaminan el ambiente. La contaminación con plomo ha disminuido desde que se sustituyó el tetraetilo de plomo por otras sustancias antidetonantes en las llamadas gasolinas sin plomo, aunque algo de plomo siguen conteniendo. Otro metal procedente de los automóviles es el zinc, el cual es un componente de los neumáticos.

Se ha encontrado que los metales pesados, los productos químicos sintéticos, los hidrocarburos, los elementos radiactivos y los desperdicios sólidos son las formas más críticas de contaminación en los sistemas acuáticos. (Aquino, 1980).

Las actividades antropogénicas, como la minería, la combustión de combustible fósil o los procesos industriales, han alterado considerablemente los ciclos biogeoquímicos de metales traza y han reforzado la biodisponibilidad de los mismos (Garrels et al., 1975).

La combustión de aceite es la fuente más importante de níquel y vanadio.

Las principales fuentes de emisión de cadmio son: la combustión de carbón, minería del zinc, conducciones y tuberías de agua y el humo de tabaco. En la formulación de algunas pinturas se usan todavía compuestos de plomo, cadmio y cromo como pigmentos. Como fuentes principales de contaminación por níquel se pueden mencionar a carburantes, humo de tabaco, catalizadores, acero y aleaciones no férreas.

2.3 BIODISPONIBILIDAD DE METALES

La Biodisponibilidad es la proporción del metal total que está disponible para incorporarse en el biota. La concentración total del metal no necesariamente corresponde con la biodisponibilidad del metal.

Los estudios de biodisponibilidad se enfocan a metales de mayor interés, estos son listados por la Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos (USEPA) como el Al, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se y Sb (McKinney y Rogers, 1992). Otros metales de menor interés según la USEPA son Ag, Ba, Co, Mn, Mo, Na, Tl, V y Zn. Estos metales se seleccionaron debido a su potencial tóxico para seres humanos.

La biodisponibilidad de un metal es una función compleja que depende de muchos factores como son: su concentración total, su forma química, el pH, el potencial redox, la temperatura y el contenido de materia orgánica.

Otros factores importantes a considerar para la Biodisponibilidad de metales son el transporte debido al viento y la remoción de la atmósfera a través de lluvia. La mayoría de los factores varían estacional y temporalmente y están interrelacionados.

El equilibrio del ecosistema marino se ha visto alterado en las últimas décadas por un marcado aumento de contaminantes, entre los que destacan principalmente los metales pesados.

La importancia de realizar estudios sobre la toxicidad de los metales pesados en organismos acuáticos y su efecto potencial sobre especies en particular, incluido el ser humano se basa en la necesidad de generar información que contribuya a predecir los efectos adversos sobre la biota de ecosistemas acuáticos (Chung, 1978; Allen et al. 1989)

En el medio ambiente marino, los metales pesados han recibido especial atención debido a sus efectos tóxicos duraderos (Lacerda et al. 1988), ya que no son biodegradables (Aquino, 1980; Campos, 1990).

Los metales traza son elementos importantes en la biogeoquímica de bosque y los ecosistemas acuáticos. Muchos metales son requeridos como micronutrientes para plantas y animales (Bohn et al., 1979).

Las interacciones entre metales traza y organismos son de interés particular en química ambiental debido a sus deficiencias como nutrientes potenciales y a su toxicidad (Simkiss y Taylor, 1989).

La persistencia de estos metales pesados en el suelo es mucho mayor que en cualquier otro medio de la biosfera y la contaminación que producen resulta virtualmente permanente. Por otra parte su carácter tóxico y acumulativo ocasiona graves daños en plantas, animales y en el hombre (Morgan et al, 1993)

El destino y comportamiento de algunos metales como: cromo, níquel, cobre, mercurio, cadmio, plomo, así como los metaloides: arsénico, antimonio y selenio, en el ambiente natural resultan de especial preocupación (Adriano, 1986, 1992), particularmente cerca de las minas y vertederos, pero también en áreas urbanas y centros industriales.

Suelos, sedimentos, agua y materiales orgánicos impactados por actividades mineras e industriales pueden tener concentraciones mayores de metales pesados al promedio de sistemas no impactados. La acumulación de metales debido a estas actividades promueve la generación de especies químicas mas biodisponibles.

Para estimar los efectos y los riesgos potenciales asociados con las elevadas concentraciones de elementos que resultan del desgaste natural de depósitos minerales o de las actividades mineras, debe cuantificarse la fracción biodisponible de la concentración total del elemento en agua, sedimento y suelo.

En la Tabla II se muestra un ejemplo de diferentes especies de metales presentes en un ambiente acuático.

Tabla II
Especies inorgánicas de metales traza en sistemas acuáticos
(Morel, 1983).

Metal	Especie
Cr	Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 , Cr(OH)_4^- , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$
Fe	Fe^{2+} , FeCl^+ , FeSO_4 , Fe(OH)_4^- , $\text{FeS}_{(s)}$, $\text{FeS}_{2(s)}$, $\text{FeCO}_{3(s)}$, $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$, $\text{FePO}_{4(s)}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$, Fe-silicatos
Ni	Ni^{2+} , NiCl^+ , NiSO_4 , $\text{NiS}_{(s)}$, $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$
Zn	Zn^{2+} , ZnCl^+ , ZnSO_4 , ZnOH^+ , ZnCO_3 , ZnS $\text{ZnS}_{(s)}$, $\text{ZnCO}_{3(s)}$, $\text{ZnSiO}_{3(s)}$
Pb	Pb^{2+} , PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3^- , PbOH^+ , PbCO_3 $\text{PbS}_{(s)}$, $\text{PbCO}_{3(s)}$, $\text{Pb(OH)}_{2(s)}$, PbO_2
Cd	Cd^{2+} , CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , CdOH^+ , CdS , CdHS^+ , Cd(HS)_2 , Cd(HS)_3^- , Cd(HS)_4^{2-} , $\text{Cd}_{(s)}$, $\text{CdCO}_{3(s)}$, $\text{Cd(OH)}_{2(s)}$

La biodisponibilidad de metales traza en suelo está influenciada fuertemente por la especiación de los mismos. En un sistema acuático los metales traza pueden mostrar una variedad de especies disueltas y particuladas como se muestra en la Figura 1.

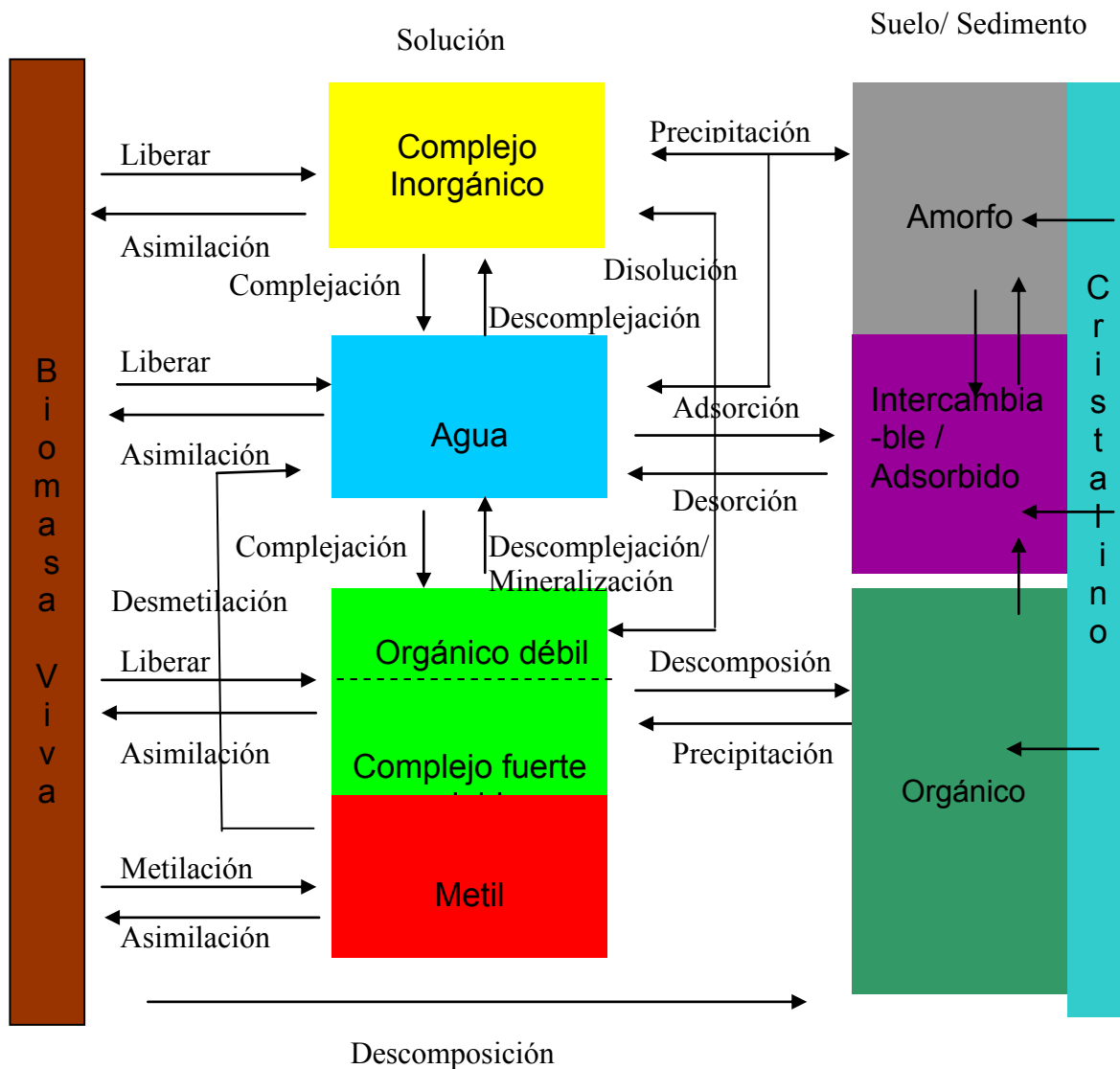


Figura 1. Fases y procesos de la biodisponibilidad de metales en un sistema acuático.

En ambiente acuoso los metales se pueden asociar con varios ligandos para formar complejos, estos incluyen: acuocomplejos, hidroxocomplejos, y otros complejos con ligandos inorgánicos como Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , y ligandos orgánicos.

Los metales traza pueden ser movilizados o inmovilizados en las fases sólidas. Éstos pueden incluir partículas suspendidas, suelo y sedimentos.

Las interacciones sólido-solución de metales traza ocurren a través de los mecanismos de adsorción / desorción con grupos funcionales orgánicos o minerales o a través de reacciones de precipitación / disolución directas.

Finalmente, el ciclo de metales traza puede verse alterado mediante la captación por asimilación o adsorción en la superficie, por mineralización, metilación o reacciones de sorción.

2.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA DISTRIBUCIÓN DE METALES EN AGUA SUPERFICIAL Y SEDIMENTO

Después de la descarga a un sistema acuático, los metales se distribuyen entre las fases sólida y líquida.

La distribución de los metales entre las fases se determina por la presencia agentes quelatantes, su concentración y las fuerzas de enlace metal-ligando.

Tanto en suelos, como en sedimentos y agua superficial, los iones metálicos se pueden encontrar en seis formas: (a) disueltos, (b) intercambiables, (c) como carbonatos, (d) adsorbidos a óxidos de hierro y manganeso, (e) asociados a compuestos orgánicos, (f) en estado cristalino (Elder, 1989; Salomons, 1995). La distribución de los metales en estas seis formas está fuertemente afectada por variaciones en: pH, potencial redox y contenido de materia orgánica, entre otros factores ambientales (Elder, 1989; Salomons, 1995).

- La fracción disuelta consiste en complejos de carbonato, cuya abundancia aumenta con el pH, y metales en solución, incluyendo cationes metálicos, complejos aniónicos e iones hidratados, cuyas solubilidades son afectadas fuertemente por el pH ya que aumentan al decrecer el pH (Elder, 1989).
- Las fracciones intercambiables consisten en metales enlazados al material particulado o coloidal.

- Los metales asociados con minerales carbonatados en rocas sedimentarias y suelo constituyen la fracción carbonatada, la cual puede ser nuevamente precipitada en suelo.
- La fracción de óxido de hierro-manganeso consiste en metales adsorbidos a partículas de óxido hierro-manganeso o capas.
- La fracción orgánica consiste en metales enlazados a varias formas de materia orgánica, como ácidos húmicos y fúlvicos.
- La fracción cristalina consiste en metales contenidos dentro de la estructura de cristal de minerales.

La actividad del ion de hidrógeno probablemente es el factor más importante que rige tanto la especiación de metales, como la solubilidad de superficies minerales, transporte, y biodisponibilidad eventual de metales en soluciones acuosas.

El pH afecta tanto a la solubilidad de minerales de hidróxidos metálicos como a los procesos de adsorción-desorción de los metales.

La mayoría de minerales de hidróxidos metálicos poseen muy baja solubilidad bajo las condiciones del pH del agua natural.

Debido a que la actividad de ion hidróxido se relaciona directamente con el pH, la solubilidad de minerales de hidróxidos metálicos aumenta al disminuir el pH, al estar más disueltos los metales son virtualmente disponibles para incorporarse en procesos biológicos.

Las especies iónicas del metal son normalmente las formas más tóxicas para los microorganismos acuáticos (Salomons, 1995).

La adsorción, la cual ocurre cuando los metales disueltos están unidos a las superficies de materia particulada (principalmente óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, así como minerales de óxido de aluminio, arcilla y materia orgánica), también es fuertemente dependiente del pH, de la disponibilidad de superficies particuladas y del contenido total del metal disuelto (Bourg, 1988, Elder, 1989).

El cadmio y zinc tienden ser adsorbidos en suelos con valor de pH entre 6 y 7, más altos que para el hierro y el cobre, y por consiguiente es

probable que los primeros sean más móviles y más ampliamente dispersados a valores de pH menores que los segundos.

La adsorción también varía con la concentración de agentes acomplejantes; así, aumentando la concentración de agentes acomplejantes, aumenta el pH de la adsorción (Bourg, 1988).

Los cationes como Mg^{2+} y Ca^{2+} también compiten por los sitios de adsorción con metales y pueden reducir la cantidad de adsorción de otros metales (Salomons, 1995).

El tamaño de partícula y el área de la superficie total resultante disponible son factores importantes en los procesos de adsorción, y por lo tanto afectan la biodisponibilidad del metal (Luoma, 1989).

La temperatura también ejerce un efecto importante en la especiación de metales, ya que la velocidad de las reacciones químicas depende de este factor (Elder, 1989). Un aumento de $10^{\circ}C$ puede elevar al doble la velocidad de las reacciones bioquímicas.

La disminución del potencial redox promueve la reducción de sulfatos y la deposición de metales como sulfuros.

Gran parte de la fracción no enlazada a silicatos de metales potencialmente tóxicos como arsénico, cadmio, cobre, mercurio, plomo y zinc, puede co-precipitarse con pirita, formar sulfuros insolubles y llegar a ser indisponible a la biota (Morse, 1994).

La variación de la velocidad de flujo, debido a cambios estacionales o a tormentas, induce una entrada de agua oxigenada, que puede producir una reacción rápida del sedimento anóxico y por lo tanto, liberar proporciones significantes de iones metálicos.

La piritización y/o de-piritización de metales traza es un proceso importante en el control de la biodisponibilidad de muchos metales traza, sobre todo en el ambiente marino (Morse, 1994).

2.5 IMPORTANCIA, ESENCIALIDAD Y TOXICIDAD DE LOS METALES

Concentraciones muy bajas de ciertos metales presentes en los organismos pueden ocasionar deficiencias de nutrientes a los mismos (Simkiss y Taylor, 1989). En contraste, concentraciones elevadas de ciertos metales pueden ocasionar toxicidad como se ilustra en la Figura 2.

Oligoelementos o micronutrientes son los metales requeridos en concentraciones traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos, es decir, algunos metales esenciales para los organismos pueden tener efectos letales a concentraciones altas. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



Nutriente



Tóxico



Ambos

Figura 2. Tabla Periódica que muestra los elementos nutrientes y tóxicos para la vida de plantas y animales.

En la Tabla III se muestran ejemplos de elementos esenciales y/o tóxicos para vegetales y/o animales, especies dominantes y contenido total de estas en suelos. (Alloway, 1995; Kabata-Pendias et al. 1989; y Ross, 1994).

Tabla III

Elementos esenciales y tóxicos para vegetales y animales.

	E	T	Especies dominantes en suelos	Concentración total en suelos (mg/Kg)	
	V / A	V/A		Media	Rango
Cd	no/no	si/si	Cd ²⁺	0,35	0,01-0,7
Cr	no/si	no/no	Cr ³⁺ , CrO ₄ ²⁻	70	1-1.000
Ni	si/si	si/no	Ni ²⁺	50	5-500
Pb	no/no	si/si	Pb ²⁺	19	2-200
Zn	si/si	si/si	Zn ²⁺	70	100-3.000

E: Esenciales, T: Tòxico, V: Vegetales, A: Animales

2.5.1 Toxicidad del Cadmio

El cadmio no tiene funciones bioquímicas o nutricionales, y es altamente tóxico tanto para plantas como animales (USPHS, 1997, WHO, 1992, Alloway, 1990). En humanos y animales, hay una fuerte evidencia de que el riñón es el principal órgano objetivo de la toxicidad del cadmio, después de una extensa exposición (USPHS, 1997, Elinder and Jarup, 1996, Goyer 1996, Roels *et al.*, 1993, Iwata *et al.*, 1993, WHO 1992, Mueller *et al.*, 1992).

El daño renal incluye la proteinuria tubular, es decir, la excreción de proteínas con bajo peso molecular y una disminución en la razón de filtración glomerular. Lo último resulta en la permeabilidad disminuida de enzimas, aminoácidos, glucosa, calcio, cobre, y fosfato inorgánico.

Además, existen estudios que muestran que aunque cese la exposición al cadmio, la proteinuria no disminuye, la disfunción renal tubular y la reducida filtración glomerular se incrementan severamente (USPHS, 1997, Jarup *et al.* 1997, Elinder and Jarup, 1996, Goyer 1996, Iwata *et al.*, 1993, WHO, 1992, Nriagu, 1988).

Otros efectos tóxicos del cadmio, basados en los descubrimientos de estudios ocupacionales, animales y epidemiológicos, se resumen a continuación.

La inhalación prolongada de humos o polvo de óxido de cadmio provoca intensa irritación en el tejido respiratorio, y las exposiciones agudas de altos niveles pueden ser fatales. Los síntomas mas comunes pueden incluir severas traqueobronquitis, pneumonitis, y edema pulmonar, el cual puede desarrollarse unas pocas horas después de la exposición a cadmio (USPHS, 1997, Goyer, 1996, WHO, 1992).

A ciertos niveles de exposición al cadmio se sabe que la inflamación de los pulmones puede causar enfisema (inflamación pulmonar que resulta en dificultad para respirar) y dispnea (respiración difícil y forzada) (USPHS, 1997, Goyer, 1996, WHO, 1992). Estudios en animales han confirmado que la exposición por inhalación al cadmio provoca daños respiratorios (USPHS, 1997, WHO, 1992).

Se han realizado varios estudios epidemiológicos con la intención de determinar la relación entre la exposición profesional (vía respiratoria) al cadmio y el cáncer de pulmón y próstata. Estos estudios junto con experimentos con animales han provisto considerables evidencias sobre el potencial cancerígeno del cadmio (IARC, 1998, Goyer, 1996). Por lo tanto, la Agencia Internacional para Investigación de Cáncer (IARC) enlista al cadmio y a los compuestos de cadmio como cancerígenos (IARC, 1998).

El Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos, en su octavo Informe de Cancerígenos, coloca al cadmio y a ciertos compuestos de cadmio en la lista de las sustancias tóxicas, de las cuales existen razones para anticipar que son cancerígenos humanos (USPHS, 1998).

Además de estos efectos tóxicos se ha sugerido que el cadmio pueda jugar un papel en el desarrollo de hipertensión (alta presión sanguínea) y enfermedad cardiaca (USPHS, 1997, Goyer, 1996, Elinder and Jarup, 1996).

También se sabe que la exposición oral severa puede resultar en una irritación severa del epitelio gastrointestinal, náusea, vómito, salivación, dolor abdominal, calambres y diarrea (USPHS, 1997).

Con respecto a la toxicidad del cadmio en plantas, se han reportado efectos adversos en el crecimiento y cosecha de plantas. Alloway en 1990 reportó un crecimiento atrofiado y signos tóxicos en las hojas de las plantas de lechuga, repollo, zanahoria y rábano, las cuales resultaron con un contenido de cadmio de 20 mg/Kg en las partes altas de las plantas. Otros estudios han mostrado reducciones en las tasas de fotosíntesis y transpiración (WHO, 1992).

Con respecto a la toxicidad del cadmio en organismos acuáticos, se han reportado varios descubrimientos. Por ejemplo, algunas especies de fitoplancton son muy sensibles al cadmio, con una inhibición del crecimiento observada en concentraciones tan bajas como 1 ug/L (Bryan and Langston, 1992).

También se han reportado efectos perjudiciales en los moluscos, donde se encontraron correlaciones positivas entre los niveles de cadmio y la reducción de la capacidad de utilizar glucosa. Las reducciones en la tasa de reproducción y número de población en los copépodos e isópodos se ha mostrado en concentraciones tan bajas como 5 ug/L, y la exposición a niveles similares ha resultado en cambios en la función inmune de algunos peces, y en el crecimiento reducido en peces jóvenes e invertebrados (Bryan and Langston, 1992, Thuvander, 1989).

Estudios realizados en la Bahía de San Francisco sugieren toxicidad del cadmio a bajas concentraciones en sedimento, ya que la condición de ciertas especies de almejas ha disminuido al aumentar las concentraciones de cadmio de 0,1 a 0,4 mg/Kg (Bryan and Langston, 1992).

2.5.2 Toxicidad y Esencialidad del Cromo

El cromo (III) es considerado un nutriente traza esencial, requerido para el metabolismo de glucosa, proteínas y grasa en los mamíferos. Los signos de deficiencia en los humanos incluyen pérdida de peso y el deterioro del cuerpo para remover glucosa de la sangre (USPHS, 1997,

Goyer, 1996). El requerimiento mínimo humano de cromo (III) para una salud óptima no se conoce, pero una ingesta diaria de 50-200 ug/día se ha estimado como segura y adecuada.

Sin embargo, aunque sea un nutriente alimentario necesario, dosis relativamente grandes pueden ser dañinas (USPHS, 1997).

El cromo (VI) es no esencial y tóxico. Los compuestos son corrosivos, y la piel alérgica puede tener reacciones justo después de que la exposición tenga lugar, independientemente de la dosis. La exposición a corto plazo a altos niveles puede resultar en la ulceración de la piel expuesta, perforaciones de superficies respiratorias e irritación del tracto gastrointestinal. También se han reportado daños al riñón e hígado (USPHS, 1997).

La Agencia Internacional para la Investigación de Cáncer (IARC) clasifica a los compuestos de cromo (VI) como cancerígenos conocidos (1998). La exposición profesional a largo plazo al cromo transportado por el aire a niveles más altos que los que hay en el ambiente natural se ha asociado con el cáncer de pulmón.

Entre los individuos de mayor riesgo se incluyen los expuestos en industrias de producción de cromatos y en la elaboración y uso de pigmentos de cromo. También pueden existir riesgos similares para las personas que trabajan con aleaciones de cromo, soldaduras de acero inoxidable y en el cromado de superficies (Kimbrough, 1999, USPHS, 1998).

La toxicología acuática del cromo también depende de la especiación, siendo el cromo (III) mucho menos disponible biológicamente y tóxico que el cromo (VI). Esto se ha observado en mariscos, *Balanus* sp. y en el poliquetos *Neanthes arenaceodentata*. Los experimentos han mostrado que el número de descendencia producido por el *Neanthes arenaceodentata* se redujo por la exposición a 39 ug/L de cromo (VI) disuelto (Bryan and Langston, 1992).

2.5.3 Toxicidad del Plomo

El plomo es uno de los metales mas tóxicos para la vida del ser humano.

El plomo no desempeña función nutricional, bioquímica, o fisiológica alguna, y dado que no existe ninguna necesidad biológica demostrada y que es tóxico para la mayoría de los seres vivos, por el momento la mayor preocupación son las dosis a las cuales se vuelve tóxico (Goyer, 1996).

Los efectos tóxicos del plomo son los mismos, sin importar si se ingiere o se inhala, y los niveles en sangre tan bajos como <10-100 ug/dL en los seres humanos han sido asociados con una amplia variedad de efectos adversos. Entre éstos se encuentran desórdenes del sistema nervioso, anemia y una reducción en la síntesis de hemoglobina, problemas cardiovasculares, disfunciones en el metabolismo óseo, disfunciones renales y en la reproducción.

De especial interés son los efectos a exposiciones relativamente bajas en el desarrollo cognitivo y del comportamiento en niños (Pirkle *et al.*, 1998, USPHS, 1997, Bernard *et al.*, 1995, Goyer 1993, Nriagu, 1988).

En 1975 el Centro para el Control de Enfermedades (CDC) en Atlanta recomendó el nivel máximo permisible de plomo en sangre de 30 ug/dL, tanto para niños como para adultos. Este nivel fue reevaluado posteriormente en 1985 en 25 ug/dL, y una vez más en 1991, definiendose un nivel de plomo en sangre de 10 ug/L para iniciar una intervención (USPHS, 1997). Cualquier nivel de plomo en sangre produce un efecto tóxico, particularmente en el sistema nervioso central (USPHS 1997, Goyer, 1993).

Estudios en animales han confirmado la mayoría de los efectos mencionados. Así, por ejemplo, se ha encontrado que animales que habitan cerca de fundidoras y mineras ingieren frecuentemente plomo en concentraciones que pueden producir envenenamiento y hasta la muerte (Henny *et al.*, 1991, Blus *et al.*, 1991, USPHS, 1997, WHO, 1989, Collivignarelli *et al.*, 1986).

Además, aves que se alimentan cerca de presas contaminadas e ingieren plomo, pueden presentar altas concentraciones de este metal en riñón, hígado y huesos, lo cual les ocasiona reducción de crecimiento y desarrollo, anormalidades en el comportamiento, y ocasionalmente la muerte (Mateo *et al.* 1997, WHO, 1989).

En general el plomo es tóxico a toda la biota acuática, y aunque no se le considera uno de los metales más móviles, existen evidencias de la biodisponibilidad de plomo asociado a sedimentos (Bryan and Langston, 1992).

El plomo puede incorporarse y acumularse en organismos directamente de las aguas dulce y de mar, especialmente en aquellos que utilizan las agallas como la principal ruta para la ingestión de alimentos (Sadiq, 1992). Estudios toxicológicos han reportado efectos subletales en peces, incluyendo cambios en la morfología, metabolismo y actividad enzimática. El comportamiento de evasión también se ha observado en peces adultos expuestos a niveles que varían en el intervalo 10-100 mg/L (WHO 1989). Estudios que involucran invertebrados como: ostiones, erizos, caracoles, copépodos y pulgas de agua reportan una reducción en el crecimiento, fertilidad y supresión de la reproducción, así como mortalidad a concentraciones del orden de ug/L (WHO, 1989).

2.5.4 Toxicidad y Esencialidad del Níquel

Se ha demostrado que muy pequeñas cantidades de níquel son esenciales para el crecimiento y reproducción normal de algunas especies de animales, plantas y microorganismos. Por lo anterior se asume que pequeñas cantidades de níquel también pueden ser esenciales para los humanos, aunque su función precisa no es clara (USPHS 1997, Alloway, 1990). Sin embargo, bajo ciertas concentraciones hay evidencia suficiente para considerar al níquel como carcinógeno, así como algunos compuestos de níquel como: óxidos, carbonatos, acetatos, carbonilos e hidróxidos.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos, en su octavo reporte de cancerígenos, enlista al níquel y sus

compuestos como razonablemente anticipados de ser cancerígenos para los humanos (USPHS, 1998). Mientras que la Agencia Internacional de Investigación para el Cáncer enlista al níquel metálico y sus aleaciones como posibles cancerígenos humanos (Grupo 2B) (1998).

Existen pocos estudios disponibles sobre la toxicidad acuática del níquel. Sin embargo, un estudio de toxicidad que se realizó utilizando diatomeas marinas de clima templado (*Nitzschia closterium*), camarones juveniles (*Penaeus merguensis*), (*Penaeus monodon*) y gasterópodos (*Nerita chamaeleon*), encontró que las tasas de supervivencia y crecimiento eran afectadas por incrementos en la concentración de níquel (Florence et al., 1994).

2.5.5 Toxicidad y Esencialidad del Zinc

El zinc es un metal nutricionalmente esencial, en varios sistemas biológicos tiene roles enzimáticos, estructurales y regulatorios (Goyer, 1996, Aggett and Comerford, 1995). Su deficiencia en los humanos puede causar severas consecuencias a la salud, incluyendo el retardo en el crecimiento, anorexia, dermatitis, depresión y síntomas neuropsiquiátricos (Aggett and Comerford 1995). En el otro extremo, una dieta con una excesiva exposición, tanto en humanos como en animales, puede provocar agotamiento gastrointestinal y diarrea, daño pancreático y anemia (USPHS, 1997, Goyer, 1996).

Debido a la esencialidad del zinc, se recomiendan dietas de 15 mg/día para los hombres, y 12 mg/día para las mujeres (USPHS 1997). Sin embargo, comer alimentos que contengan grandes cantidades de zinc puede provocar los síntomas antes mencionados. Por ejemplo, estudios con animales que se les administraron dosis 1,000 veces más altas que la IDR durante un periodo de un mes, resultó en anemia, daños al páncreas y riñón e infertilidad (USPHS, 1997).

Los humanos que ingirieron complementos con dosis mayores a las recomendadas (400-500 mg/día) sufrieron gastroenteritis severas (Abernathy and Poirier, 1997); y los humanos que bebieron agua de pipas

galvanizadas durante un prolongado periodo, sufrieron irritabilidad, rigidez, dolor muscular, pérdida de apetito y náusea (UNEP, 1993).

Dado que el zinc no es considerado como especialmente tóxico a los organismos, éste es frecuentemente liberado en el ambiente acuático en cantidades apreciables.

Se ha demostrado que en cantidades apreciables el zinc puede tener un efecto dañino directo en la membrana celular externa o paredes celulares de los organismos, resultando en una rápida mortandad (UNEP, 1993).

Sin embargo, varios estudios reportan ahora que el zinc no sólo es dañino en altas concentraciones, sino que también en concentraciones subletales más bajas, especialmente después de una exposición prolongada. Por ejemplo, estudios han mostrado que en concentraciones tan bajas como 15 ug/L, las tasas de fijación de carbono disminuyó en la población de fitoplancton natural.

Otros investigadores han observado que el crecimiento de diatomeas cultivadas se inhibe en 20 ug/L (Bryan and Langston, 1992). Con sólo 5 ug/L se detectaron efectos en la fertilización y desarrollo embrionario del arenque del Báltico desovando en primavera en baja salinidad (UNEP, 1993); y la fertilidad de las generaciones sucesivas del copepodos harpacticoides *Tisbe holothuria* se redujo por la continua exposición de sólo 10 ug/L (Verriopoulos and Hardouvelis, 1988).

Se observó que la etapa de desove en el desarrollo de los camarones es altamente sensitiva, es decir, es afectada fuertemente a medida que se incrementa la concentración de zinc (Bagshaw *et al* 1986). Además, se observó la inhibición del desarrollo de la larva en el equinodermo (erizos de mar y estrellas de mar) *Paracentrotus lividus* a una concentración de zinc de tan solo 30 ug/L (UNEP, 1993).

El crecimiento de la concha en los mejillones *Mytillus edulis* se vio afectada en concentraciones de 200 ug/L. Las tasas de absorción de oxígeno, alimentación y filtración se vieron afectadas en concentraciones con un rango de 750-2000 ug/L. En niveles tan bajos como 40 ug/L se observaron efectos dañinos en las larvas de moluscos (UNEP, 1993).

Estudios en plantas han mostrado que aunque el zinc sea un elemento esencial para las plantas altas, en elevadas concentraciones puede ser considerado como fitotóxico, afectando directamente la cosecha del cultivo y la fertilidad del suelo. Concentraciones de zinc en los suelos que varían entre 70-400 mg/Kg se clasifican como críticas, arriba de las cuales la toxicidad es considerada como probable (Alloway, 1990).

La fitotoxicidad del zinc en suelos reformados con lodo de aguas residuales llevó a que varios países formulen principios para el uso de lodos (Alloway, 1990).

2.6 COMPORTAMIENTO DE METALES EN EL MEDIO AMBIENTE

La forma química en que se encuentran los metales en el medio ambiente determina sus características de movilidad e impacto a los ecosistemas debido a las condiciones meteorológicas estacionales.

2.6.1 Cadmio

El cadmio es uno de los metales con mayor movilidad en el ambiente acuático, también es bioacumulativo y persistente, posee un tiempo de vida media de 10-30 años (USPHS, 1997). El cadmio se encuentra en el agua de la superficie y subterránea ya sea como un ión hidratado $+2$, o como un complejo iónico con otras sustancias inorgánicas u orgánicas.

Aunque las formas solubles puedan migrar en el agua, el cadmio es relativamente inmóvil en complejos insolubles o adsorbido en sedimentos. De manera similar, el cadmio en el suelo puede existir en su forma soluble en agua del suelo, o en complejos insolubles con componentes inorgánicos y orgánicos del suelo (USPHS, 1997, WHO, 1992).

El uso agrícola de fertilizantes de fosfato o lodos cloacales que contienen cadmio incrementa dramáticamente las concentraciones de este metal en el suelo. Además, el cadmio está fácilmente disponible para absorción en cereales, arroz y vegetales. Existe una clara asociación entre las concentraciones de cadmio en el suelo y en las plantas que

crecieron en ese suelo (Elinder and Jarup, 1996, Cabrera *et al.*, 1994, WHO, 1992).

Cuando el cadmio está presente en una forma química biodisponible se sabe que los organismos acuáticos y terrestres lo bioacumulan. Estudios han mostrado una acumulación de este metal en animales acuáticos cientos o miles de veces mayor a la del agua (USPHS, 1997). Con factores de bioconcentración reportados en un rango de 113 a 18.000 para los invertebrados y de 3 a 2.213 para peces.

También se ha reportado la acumulación de cadmio en cultivos de hierbas y alimentos, y en gusanos de tierra, aves de corral, ganado, caballos y fauna (USPHS, 1997, WHO, 1992). La evidencia de biomagnificación es poco convincente. Sin embargo, la absorción de cadmio proveniente del suelo por los cultivos para alimento puede resultar en altos niveles de cadmio en el ganado y aves de corral, especialmente en hígado y riñones. La acumulación de cadmio en la cadena alimenticia tiene implicaciones importantes para la exposición humana, aunque no se aprecie una biomagnificación significativa (USPHS, 1997).

2.6.2 Cromo

Aunque el cromo existe en el ambiente en varios estados de oxidación, sólo las formas trivalente (III) y hexavalente (VI) son consideradas de importancia biológica. En los ambientes acuáticos, el cromo (VI) esta presente predominantemente en forma soluble, la cual es lo suficientemente estable para experimentar un transporte intramedios, sin embargo el cromo (VI) eventualmente es convertido en cromo (III) a través de especies reductoras como sustancias orgánicas, sulfuro de hidrógeno, azufre, sulfuro de hierro, sales de amonio y nitritos (USPHS, 1997, Kimbrough *et al.*, 1999).

Generalmente no se espera una migración significativa de la forma trivalente del cromo en los sistemas naturales. Sin embargo, los cambios en las propiedades químicas y físicas de un ambiente acuático pueden resultar en cambios para el equilibrio cromo (III)-cromo (VI) (Richard and Bourg, 1991).

Se ha mostrado que el cromo (III) y (VI) se acumulan en muchas especies, principalmente en peces que se alimentan en el fondo del mar, como el *Ictalujrus nebulosus*; y en bivalvos como la ostra (*Crassostrea virginica*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja de concha suave (*Mya arenaria*) (Kimbrough *et al.*, 1999).

En los suelos, el cromo (III) se encuentra relativamente inmovilizado debido a la fuerte capacidad de adsorción en estos. En contraste, el cromo (VI) es altamente inestable y móvil, debido a que, en condiciones naturales, es apenas adsorbido en los suelos (Mukherjee, 1998).

Las reacciones óxido-reducción (oxidación del cromo (III) al cromo (VI) y la reducción del cromo (VI) al cromo (III)) son procesos importantes que afectan la especiación, la biodisponibilidad y toxicidad del cromo en los suelos. La oxidación puede tener lugar en presencia de óxidos de manganeso y hierro, en suelos frescos y húmedos bajo condiciones ligeramente ácidas.

La reacción de reducción puede tener lugar en presencia de iones sulfuro y hierro (II) (condiciones anaeróbicas), y se acelera en presencia de materia orgánica en el suelo (Mukherjee, 1998).

La importancia de las reacciones óxido-reducción del cromo es que, mientras el cromo (III) es un elemento traza esencial en los animales, el cromo (VI) es no esencial y tóxico en bajas concentraciones. De esta manera, debido a que los procesos de oxidación pueden resultar en la formación del cromo (VI), las actividades antropogénicas que liberan tanto cromo (III) como cromo (VI) son indeseables. Aún, si el cromo (III) fuese descargado en el ambiente, no hay garantía de que permanezca en ese estado químico (Mukherjee, 1998, Outridge and Sheuhammer, 1993, UNEP, 1991, Richard and Bourg, 1991).

2.6.3 Plomo

Cuando el plomo se libera al ambiente tiene un largo tiempo de residencia en comparación con la mayoría de los contaminantes. Como resultado, tiende a acumularse en tierra y sedimentos. Allí, debido a la baja solubilidad de sus compuestos, el plomo puede permanecer

accesible a la cadena alimenticia y al metabolismo humano por mucho tiempo (Sauve *et al.*, 1997, USPHS 1997, Alloway, 1990). Sin embargo, como con todos los metales, la especiación es crítica al determinar la biodisponibilidad y el riesgo potencial al ambiente.

Los estados de oxidación del plomo, +2 y +4, son estables, pero la química ambiental está dominada por el ión Pb^{+2} , sus compuestos y complejos. En general el ión libre +2 es más tóxico que los complejos inorgánicos.

En el ambiente también se encuentran compuestos organometálicos tóxicos de plomo, estos se generan durante la producción, transporte y almacenamiento de naftas y las posteriores emisiones de automóviles. También es posible la metilación química / biológica del plomo inorgánico en sedimentos anaerobios (Sadiq, 1992, Forsyth *et al.* 1991).

Debido a que el plomo tiende a formar compuestos que posean baja solubilidad, como hidróxidos, carbonatos y fosfatos, la cantidad de plomo disuelto remanente en aguas superficiales (también dependiente del pH y de la salinidad) es generalmente baja. Más aún, una fracción considerable de plomo insoluble puede ser incorporada en la superficie del material particulado de escurrimientos, como iones adsorbidos en la superficie de sedimentos, o pueden ser acarreados como parte de la materia orgánica inerte suspendida (USPHS, 1997).

En suelo y sedimentos, el destino del plomo se ve afectado por procesos que frecuentemente conducen a la formación de complejos organometálicos relativamente estables. La mayor parte del plomo se mantiene retenida fuertemente, y muy poco se transporta en aguas superficiales o hacia aguas subterráneas. Sin embargo, el plomo puede reincorporarse a las aguas superficiales como resultado de la erosión de las partículas de suelo que contienen plomo, o mediante la conversión a un sulfato relativamente soluble en la interfase del suelo y sedimento. (USPHS, 1997, Sadiq, 1992, Alloway, 1990). También es posible la movilización de plomo desde el suelo hasta cuerpos de agua subterráneos por lixiviación (USPHS, 1997).

Las plantas y animales pueden acumular plomo del agua, suelo y sedimento, las formas organometálicas son más fácilmente absorbibles que las inorgánicas.

2.6.4 Níquel

El níquel posee un tiempo de residencia estimado en 23.000 años en los océanos profundos y en 19 años cerca de las aguas costeras (Nriagu, 1980). Su comportamiento en el ambiente acuático es regido por sus reacciones con las especies solubles y la materia particulada.

El níquel puede formar complejos con una variedad de especies orgánicas e inorgánicas solubles, y además interaccionar con fases sólidas. Por ejemplo, el níquel puede adsorberse directamente a partículas como los barros; adsorberse o coprecipitar con hidróxidos de hierro y manganeso, complejarse con partículas naturales orgánicas o precipitar directamente.

El níquel es un metal bastante móvil en aguas naturales, pero en general la concentración del níquel disuelto es baja comparada con la asociada a los sedimentos suspendidos (USPHS 1997, Mance and Yates, 1984).

El níquel es significativamente bioacumulado en varios organismos acuáticos. Los factores típicos de bioconcentración para los bioacumuladores significativos incluyen el fitoplancton marino 20-2000, algas 550-2000 y algas 2000-40.000 (USPHS, 1997).

El tiempo de residencia estimado para el níquel en suelo es en promedio 2400-3500 años (Nriagu, 1980), y aunque es extremadamente persistente en este medio, es razonablemente móvil y tiene el potencial de lixiviación a través del suelo y subsecuentemente entrar al agua subterránea (USPHS, 1997, Alloway, 1990).

2.6.5 Zinc

El zinc ocurre en el ambiente principalmente en su estado de oxidación +2, ya sea como ión libre (hidratado), o como complejos y compuestos disueltos e insolubles (USPHS, 1997). En suelo se encuentra

fuertemente adsorbido, y en el ambiente acuático se asocia principalmente con materia en suspensión antes de acumularse en el sedimento (USPHS, 1997, Bryan and Langston 1992, Alloway, 1990). Sin embargo, el zinc puede reincorporarse a la fase acuosa, que es más biodisponible, este proceso es posible bajo ciertas condiciones físico-químicas, como la presencia de aniones solubles, la ausencia de materia orgánica, minerales de la arcilla y óxidos hidratados de hierro y manganeso, bajo pH y una elevada salinidad, entre otras (USPHS, 1997).

El zinc en su forma soluble, por ejemplo sulfato o cloruro, presente en la ceniza de incineración o colas de minería, es mucho más apto para migrar a través del ambiente de lo que es mientras se encuentra asociado con materia orgánica o presente como precipitado insoluble (e.g. como en lodos de desechos cloacales) (USPHS, 1997).

El zinc es un elemento esencial, que está presente en tejidos de animales y plantas incluso a concentraciones ambientales normales. Sin embargo, si estos seres vivos se exponen a altas concentraciones biodisponibles de zinc, puede ocurrir una bioacumulación significativa con posibles efectos tóxicos (USPHS, 1997).

2.7. ESPECIACIÓN QUÍMICA DE METALES, SELECCIÓN DEL PROCEDIMIENTO

La especiación de elementos traza se define como la determinación de la concentración individual de las varias formas fisicoquímicas en que se encuentran esos elementos. La especiación de metales tóxicos se ha convertido en una de las líneas de investigación más importante de la Química Analítica en los últimos años.

La importancia adquirida por la especiación química ha obligado al desarrollo de un gran número de técnicas de análisis (Bernhard et al., 1986), destacando la utilización de diferentes extractantes que suministran información acerca de la forma en que se presenta un determinado elemento o especie: soluble en agua, cambiante, ligado a la

materia orgánica, adsorbido, ocluido, o nuevos términos como lábil, no lábil, complejo estable, bioasimilable, entre otros.

Un estudio de biodisponibilidad de metales tóxicos en suelo comprende las siguientes metas:

- Determinar la concentración total de metales y la de sus diferentes formas químicas en el suelo.
- Definir límites máximos admisibles de los metales con respecto a sus niveles de origen natural.
- Analizar los posibles factores que influyen en los agentes contaminantes y que pueden modificar el comportamiento del suelo (biodisponibilidad y persistencia).

2.7.1 Técnicas de extracciones secuenciales

Existe una gran variedad de métodos y técnicas de extracción química para determinar el comportamiento de los elementos en los ecosistemas (Chao, 1984,; Gunn, 1988).

Para determinar la forma química en la que se encuentran los metales asociados a una determinada fase, normalmente se realiza una serie de extracciones secuenciales utilizando diferentes reactivos y condiciones de pH.

Algunas de las extracciones químicas y condiciones que han sido documentadas se mencionan a continuación:

- Agua o $MgCl_2$ a pH neutro o del ambiente para metales fácilmente solubles.
- Base débil (pH 9) para la disolución o neutralización de materiales húmicos.
- Ácido débil o ácido diluido en solución buffer (pH 2 a 5) para liberar metales asociados con fases del carbonato.
- Agentes acomplejantes como EDTA (Borggaard, 1976) o DPTA en medio buffer a un pH de 7 (Crock y Severson, 1980) para extraer metales.

Otros posibles extractantes y condiciones se incluyen a continuación:

- Hidrocloruro de hidroxilamina para la fracción reducible asociada con óxidos / hidróxidos de hierro y manganeso.
- Ácido fuerte (HCl, pH 1) para identificar movilidad máxima de la mayoría de los metales (Leventhal y Taylor, 1990).
- Peróxido de hidrógeno para liberar metales asociados con materia orgánica y (o) minerales del sulfuro.
- Mezcla de ácido fuerte (HNO_3) y HF para disolver metales asociados a silicatos residuales.

La opción de extractantes y el orden en que se usan depende del tipo de sedimentos o suelo, condiciones ambientales y metales de interés.

Sin embargo, las extracciones, ya sean secuenciales o parciales no son totalmente específicas para metales o fases químicas.

Por consiguiente, cada paso en la determinación de la biodisponibilidad de metales debe realizarse cuidadosamente.

2.7.2 Formas químicas de los metales

Förstner y Calmano (1980) agruparon los reactivos empleados para la extracción de metales en materia sólida como sigue:

1. Absorción e intercambio de cationes:

- BaCl_2 en trietanolamina a pH 8.1 (Jackson, 1958)
- MgCl_2 (Gibbs, 1973)
- Acetato de amonio a pH 7 (Engler, 1980)

2. Fase de Carbonatos:

- CO_2 en tratamiento de suspensión (Patchineelam, 1975)
- Intercambiador de cationes en medio ácido (Förstner, 1980)
- Buffer NaOAc/HOAc a pH 5 (Tessier, 1979)

3. Fase Reducida (en orden aproximado en base al hierro)

- Hidroxilamina + 0.01 M HNO₃ (Chao, 1972)
- Buffer Oxalato de amonio (Schwertmann, 1964)
- Buffer ditionito-citrato (Holmgren, 1967)

4. Fase Orgánica (incluyendo sulfuros)

- H₂O₂ en acetato de amonio a pH 2.5 (Engler, 1980)
- H₂O₂ en ácido nítrico (Gupta, 1975)
- Solventes orgánicos (Cooper, 1974)
- NaOH 0.1 M (extracto de ácido húmico) (Rashid, 1971)

Los métodos de extracción selectiva de metales traza han sido objeto de múltiples estudios por Tessier (1979); Gibson y Farmer (1986); Miller (1986); Oughton (1992) y sus colaboradores, entre otros, también han sido ampliamente implementados por Young y Phandungchewit (1993), Yanful (1988) y Gupta y Chen (1975).

Algunos autores han realizado investigaciones con el fin de comparar distintos métodos de extracción de metales o modificando parcialmente métodos ya existentes: Kheboian y Bauer, (1987); Rauret et al., (1989); Lopez-Sanchez et al., (1993); Fiedler et al., (1994).

Para determinar la especiación de metales en sólidos de minería, el Desarrollo de Métodos Analíticos (AMD) de la Inspección Geológica de Canadá (Hall et al., 1993) empleó una extracción selectiva estándar de rutina. Los pasos de este procedimiento se describen en la Tabla IV.

Con el propósito de crear un método sencillo y estandarizado, algunos autores han generalizado el uso de un método de referencia propuesto por la comunidad europea, abreviado por sus siglas en inglés como BCR (Ure and C M Davidson, 2002).

Este procedimiento consta de tres etapas: intercambiable, reducible y oxidizable, las cuales se muestran en la Tabla V.

Tabla IV

Esquema de extracción secuencial del AMD (Hall et al., 1993).

Fase	Extractante	Condiciones
Metales adsorbidos, intercambiables carbonatos y fosfatos	CH ₃ COONa 1M, CH ₃ COOH	Agitación constante por 6 horas
Óxidos de Hierro y Manganeso amorfo	NH ₂ OH.HCl 0.25 M, HCl 0.25 M	60°C, 2 horas
Óxidos de Hierro cristalino	NH ₂ OH.HCl 0.25 M en CH ₃ COOH al 25%	90°C, 3 horas
Sulfuros y materia orgánica	KClO ₃ /HCl , HNO ₃ 4 M	0.5 horas, 90°C
Residual y silicatos	HCl, HF, HNO ₃ , HClO ₄	No reportadas

Tabla V

**Procedimiento de extracciones secuenciales BCR
empleado en 2002 por Ure y Davidson.**

Extracción	Reactivo	Fase(s) disuelta(s)
1	CH ₃ COOH [0.11 M]	Intercambiable, soluble en agua y ácido débil
2	NH ₂ OH.HCl [0.1 M] a pH 2	Reducible (óxidos de hierro y manganeso)
3	H ₂ O ₂ [8.8 M]; después CH ₃ COONH ₄ [1.0 M] a pH 2	Oxidizable (materia orgánica y sulfuros)

En 1982, Meguellati propuso un método de extracción selectiva de metales, el cual es muy similar al de Tessier, este procedimiento fue empleado por Shrivastava y Banerjee en 1998 para determinar la especiación de cobre y zinc en lodos de aguas residuales. El procedimiento se resume en la Tabla VI.

Tabla VI

Método de extracción secuencial propuesto por Meguellati en 1982.

Fase	Extractante	Condiciones
Intercambiable	BaCl ₂ 1M	Agitación por 3 horas
Carbonatos	CH ₃ COOH [1.0M], CH ₃ COONa [0.06 M]	Agitación por 5 horas
Óxidos e hidróxidos	NH ₂ OH.HCl [0.1 M], CH ₃ COONH ₄ [3.5 M],	Agitación por 4 horas 1 hora a 98°C
Materia Orgánica	H ₂ O ₂ 8.8 M, HNO ₃ 0.02 M CH ₃ COONH ₄ [3.5 M]	Agitación por 5 horas 1 hora, 98°C
Residual	HCl, HF (1:1)	2 horas

Basándose en el trabajo de Tessier y Shuman (1985), y realizando ciertas modificaciones, Lelevter y Probst en 1999 realizaron un procedimiento de extracción secuencial selectiva de metales, el cual contempla la obtención de dos fracciones más: una extracción en agua ultrapura y otra en la cual hace la separación del metal unido a óxidos de hierro. El procedimiento descrito se presenta en la Tabla VII.

Aunque con las extracciones secuenciales es posible obtener las fases geoquímicas individuales en solución en una etapa experimentalmente definida, ningún extractante es totalmente eficiente.

Tabla VII
Procedimiento de extracción secuencial modificado
(Lelevter y Probst, 1999).

Fracción	Extractante	Condiciones
Soluble	Agua ultrapura	20°C, 30', agitación
Intercambiable	KCl 0.1 M	20°C, 2h, agitación
Óxidos de Mn	NH ₂ OH·HCl 0.1 M, pH 2	20°C, 30', agitación
Óxidos de Hierro amorfo	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O 0.2 M + H ₂ C ₂ O ₄ 0.2 M, pH 3	20°C, 4h, agitación, en oscuro
Óxidos de Hierro cristalino	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , 2H ₂ O (78.4 g L ⁻¹) + NaHCO ₃ (9.82 g L ⁻¹); Na ₂ S ₂ O ₄ , pH 7	80°C, 30', agitación magnética
Materia Orgánica	1) HNO ₃ 0.2 M - H ₂ O ₂ 35% 2) NH ₄ OOCCH ₃ 3.2 M en HNO ₃ 20% V/V	1) 85°C, 5h 2) 85°C, 30'
Residual	1) Fusión alcalina 2) Ataque con dos ácidos	No reportadas

Debido a los intereses crecientes en el desarrollo y aplicación de las técnicas de extracción secuencial, varias revisiones se han reportado varias revisiones en la literatura (Salomons y Forstner, 1980, entre otros)

El método de extracción secuencial mas ampliamente reconocido es el realizado por Tessier en 1979. Kheboian y Bauer (1987) criticaron la exactitud del método de extracción secuencial de Tessier para la especiación de metales en sedimentos acuáticos, así también reconocieron su trabajo.

2.7.3 Dificultades al realizar la especiación química por medio de extracciones secuenciales

Varios problemas ponen en evidencia la dificultad de la aplicación del método de las extracciones secuenciales (Salomons y Förstner, 1980,; Förstner y Calmano, 1982), entre los cuales se pueden citar:

- Se podrían transformar fases de metal lábil durante la preparación de la muestra.
- Se tienen que considerar los procesos de readsorción y precipitación.
- Las reacciones son influenciadas por la duración del experimento y por la proporción de materia sólida al volumen de extractante.
- La solución de acetato de amonio neutra (1M) ofrece un compromiso aceptable para la estimación del contenido de ión-intercambiable de metal traza.
- Se pueden formar óxidos de metal básicos durante condiciones iniciales de pH alto.
- El tratamiento con peróxido de hidrógeno afecta a la fracción lábil y a los enlaces del metal.

No obstante todo lo mencionado, en la actualidad se acepta que los métodos de extracciones secuenciales son ampliamente utilizados para determinar las formas químicas de metales y su movilidad en el medio ambiente.

La mayoría de los estudios se realizan tomando como referencia el procedimiento de Tessier, de acuerdo al analito y la matriz en la que se encuentre éste, se han realizado variantes a éste importante método. Por lo tanto, la especiación de metales pesados en matrices complejas es un trabajo que continúa perfeccionándose (Calmano, 1997-1999)

De acuerdo a esta revisión bibliográfica, se concluye que los procedimientos de extracción secuencial fundados por Tessier y colaboradores pueden ser utilizados para determinar la asociación en fase sólida, en la cual se encuentran metales de interés en matrices como suelo y sedimento.

En la actualidad estos procedimientos tienen una gran aceptación como definición operacional para especiación de metales en matrices sólidas (Scheckel y otros, 2003)

La especiación química de metales, de acuerdo con el método Tessier, se realiza mediante la extracción de cinco fracciones, en las cuales se trata de liberar estos metales con el uso de solventes similares a condiciones ambientales.

Las fracciones se describen a continuación:

- **Fracción 1, Intercambiable:** la cual se realiza debido a la desorción de metales traza y cambios en la composición iónica del agua.
- **Fracción 2, Unido a Carbonatos:** una fracción de los metales puede estar unida a carbonatos, esta fracción es susceptible a cambios de pH.
- **Fracción 3, Unidos a Óxidos de Hierro y Manganeso:** debido a que estos óxidos son muy estables son excelentes depósitos para los metales traza.
- **Fracción 4, Unido a materia orgánica:** bajo condiciones oxidantes en agua natural, la materia orgánica puede ser degradada y hacer solubles los metales traza.
- **Fracción 5, Residual:** esta fracción contiene metales que no pueden ser liberados en solución en un tiempo razonable bajo las condiciones que normalmente se encuentran en la naturaleza.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

Se realizó la toma de muestras de suelo urbano en la ciudad de Monterrey y en los municipios que complementan la Zona Metropolitana de esta ciudad. Las muestras fueron sometidas a una serie de extracciones secuenciales con diferentes solventes. El análisis de metales en las fracciones obtenidas se realizó empleando la Espectrofotometría de Absorción Atómica. Para evaluar la concentración de metales de origen natural se tomaron muestras de suelo no contaminados. El procedimiento seguido se presenta en la Figura 3.

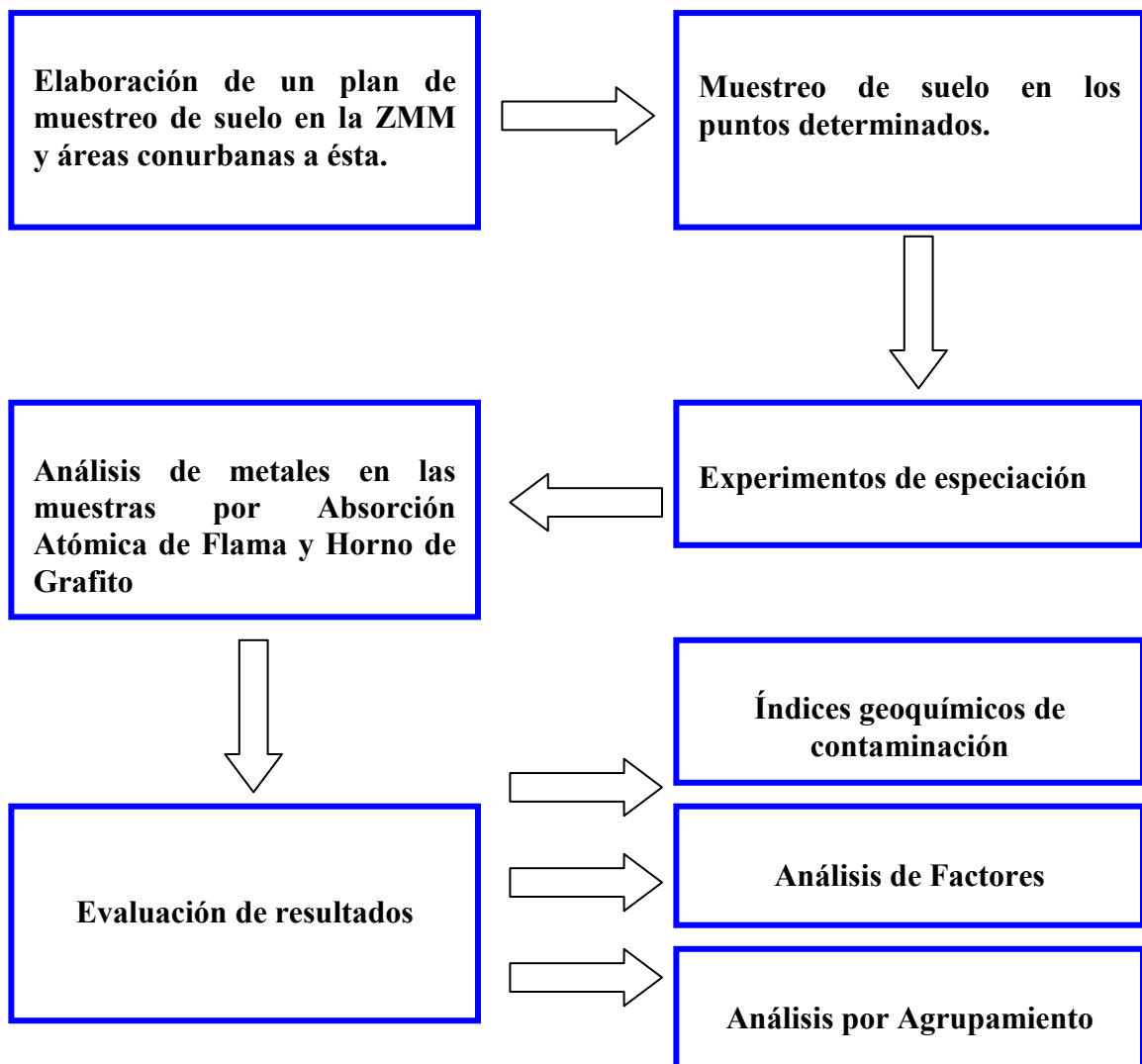


Figura 3. Metodología.

3.1 ELABORACIÓN DEL PLAN DE MUESTREO

Se diseñó un muestreo sistemático considerando la influencia de la contaminación por metales debida a la actividad industrial en Monterrey y al tráfico vehicular de la misma ciudad. Los criterios de ubicación de las estaciones de muestreo, que fueron establecidos para obtener la información característica de la zona de estudio, se presentan a continuación:

- Ser representativas del área en donde se ubican
- Ser accesibles permanentemente
- Ser útiles durante el período de tiempo del estudio
- Proporcionar datos comparables con las demás estaciones
- Estar expuestas a condiciones climáticas temporales

Para seleccionar los puntos de muestreo se utilizó un mapa de la Ciudad de Monterrey y su área metropolitana tomando como centro de la ZMM el cruce de las calles Aramberri y Pino Suárez, como se aprecia en la Figura 4. A partir de esta estación central se trazaron 6 líneas de muestreo contemplando diferentes estaciones. Las avenidas principales donde se localizan los puntos de muestreo se presentan en la Tabla VIII.

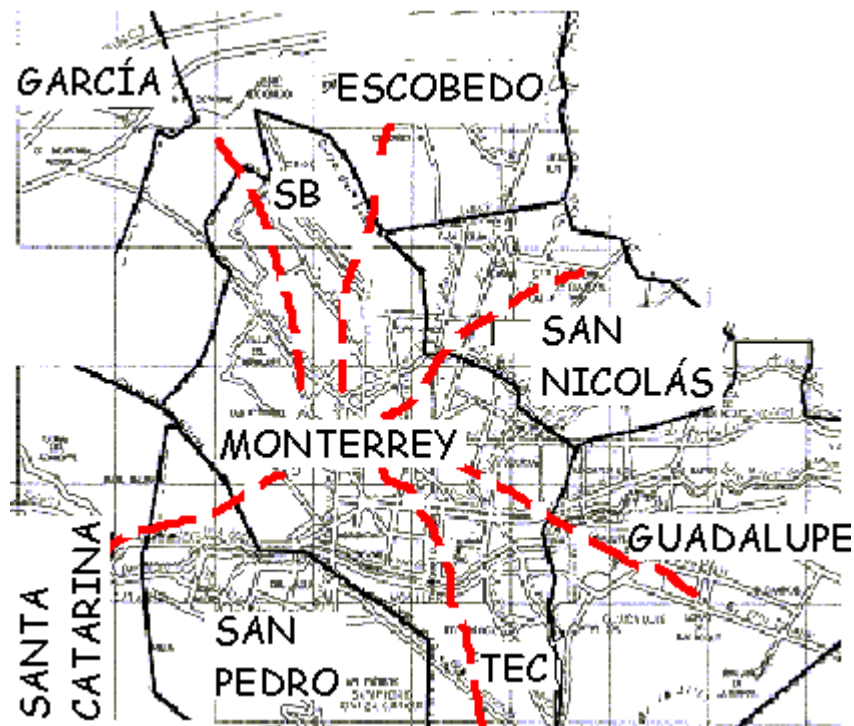


Figura 4. Líneas de Muestreo de suelo de Monterrey.

Tabla VIII**Ubicación de las Líneas de Muestreo.**

Línea de muestreo	Avenidas principales	Colonias en que se ubican los puntos de muestreo
Centro – Escobedo (C-ES)	Félix Galván López	Bella Vista, Hidalgo, Kennedy, Residencial Anáhuac, Celestino Gasca
Centro – San Bernabé (C-SB)	Simón Bolívar, Abraham Lincoln	Privada Edison, Mitras Centro, Mitras Norte, Álvaro Obregón
Centro – San Nicolás (C-SN)	Manuel L. Barragán, Raúl Salinas Lozano	Treviño, Moderna, Francisco G. Sada, Hda. Los Morales, La Fe
Centro – Tecnológico (C-TE)	Eugenio Garza Sada	Independencia, Tecnológico, Villa Los Pinos, Valle Las Brisas, Lagos del bosque
Centro – Guadalupe (C-GP)	Presidente Benito Juárez	Obrera, Acero, Guadalupe, Nueva Exposición, Agua Nueva
Centro – Santa Catarina (C-SC)	Gustavo Díaz Ordaz	Santa María Luisa, San Jerónimo, Santa María, Los Pinos, La Fama

En cada línea de muestreo se establecieron 5 estaciones de muestreo, con una distancia de 3 a 4 Kilómetros entre ellas. Se realizó un muestreo compuesto, es decir, de cada estación de muestreo se tomaron 5 muestras y se homogenizaron para formar una sola. A cada muestra se le asignó una clave de acuerdo a su orientación.

Con el objetivo de georeferenciar los puntos de muestreo para posteriores estudios de impactos ambientales se realizaron mediciones de latitud, longitud y elevación en los puntos seleccionados utilizando un aparato rastreador portátil GPS, los datos obtenidos mediante estas mediciones se presentan en las Tablas IX a XV.

Tabla IX**Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C – SN.**

Clave de la muestra	Ubicación	Latitud (N)	Longitud (W)	Elevación (m)
C	Aramberri y Pino Suárez	25 ⁰ 40'36''	100 ⁰ 19'09''	552.05
SN 1	Magallanes y Vía Tampico	25 ⁰ 41'12''	100 ⁰ 18'21''	539.85
SN 2	Av. Antonio I. Villarreal y Clavel Ote., después de las vías del tren	25 ⁰ 41'45''	100 ⁰ 16'40''	503.86
SN 3	Av. Ciudad de los Ángeles y Churubusco	25 ⁰ 42'29''	100 ⁰ 16'05''	515.45
SN 4	Av. Félix Galván López y Av. de las Américas	25 ⁰ 42'58''	100 ⁰ 14'59''	500.505
SN 5	Av. Félix Galván López y Carretera a Miguel Alemán.	25 ⁰ 43'28''	100 ⁰ 12'53''	483.12

Tabla X

Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C – ES.

Clave de la muestra	Ubicación	Latitud (N)	Longitud (W)	Elevación (m)
C	Aramberri con Pino Suárez	25 ⁰ 40'36''	100 ⁰ 19'09''	552.05
ES 1	Villagrán y Luis Mora	25 ⁰ 41'44''	100 ⁰ 19'18''	552.66
ES 2	Martín Carrera y Manuel L. Barragán	25 ⁰ 42'27''	100 ⁰ 19'02''	528.26
ES 3	Manuel L. Barragán y Fidel Velásquez	25 ⁰ 43'39''	100 ⁰ 19'01''	532.53
ES 4	Calzada Tenochtitlan, entre las calles Décima cuarta y quinta	25 ⁰ 44'46''	100 ⁰ 18'57''	527.955
ES 5	Av. Raúl Salinas Lozano y Monte Falco.	25 ⁰ 45'59''	100 ⁰ 18'56''	502.03

Tabla XI

Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C – SB.

Clave de la muestra	Ubicación	Latitud (N)	Longitud (W)	Elevación (m)
C	Aramberri con Pino Suárez	25 ⁰ 40'36''	100 ⁰ 19'09''	552.05
SB 1	Edison y Colón	25 ⁰ 41'12''	100 ⁰ 20'00''	562.115
SB 2	Av. Ruiz Cortinez y Simón Bolívar	25 ⁰ 42'16''	100 ⁰ 20'33''	556.32
SB 3	Av. Lincoln y Av. Gonzalitos	25 ⁰ 42'51''	100 ⁰ 21'02''	556.93
SB 4	San Joaquín y Batallones Rojos	25 ⁰ 44'04''	100 ⁰ 21'58''	589.87

Tabla XII

Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C – SC.

Clave de la muestra	Ubicación	Latitud (N)	Longitud (W)	Elevación (m)
C	Aramberri con Pino Suárez	25 ⁰ 40'36''	100 ⁰ 19'09''	552.05
SC 1	Padre Mier y México	25 ⁰ 40'21''	100 ⁰ 20'20''	566.385
SC 2	Dr. Jesús Ma. González y Dr. Juan de Dios Treviño	25 ⁰ 40'34''	100 ⁰ 21'19''	580.72
SC 3	Bulevar Lic. Gustavo Díaz Ordaz y Camino al club de Tiro (a la altura del parque Rincón de Santa María).	25 ⁰ 40'20''	100 ⁰ 22'23''	602.985
SC 4	Bulevar Lic. Gustavo Díaz Ordaz y Aarón Sáenz Garza	25 ⁰ 40'16''	100 ⁰ 22'58''	602.07
SC 5	Bulevar Lic. Gustavo Díaz Ordaz y Benito Juárez	25 ⁰ 40'27''	100 ⁰ 25'11''	650.87

Tabla XIII

Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C - TE

Clave de la muestra	Ubicación	Latitud (N)	Longitud (W)	Elevación (m)
C	Aramberri y Pino Suárez	25 ⁰ 40'36''	100 ⁰ 19'09''	552.05
TE 1	Av. Morones Prieto y Baja California	25 ⁰ 39'42''	100 ⁰ 18'29''	553.575
TE 2	Av. Eugenio Garza Sada y Pasaje de Químicos (a la altura del Tecnológico de Monterrey).	25 ⁰ 39'02''	100 ⁰ 17'31''	547.475
TE 3	Av. Eugenio Garza Sada y Alfonso Reyes	25 ⁰ 38'22''	100 ⁰ 17'06''	542.9
TE 4	Av. Eugenio Garza Sada y Av. Revolución	25 ⁰ 37'26''	100 ⁰ 16'31''	553.27
TE 5	Av. Eugenio Garza Sada y Lago Erie	25 ⁰ 36'06''	100 ⁰ 15'56''	579.805

Tabla XIV

Ubicación geográfica de los puntos de muestreo C – GP.

Clave de la muestra	Ubicación	Latitud (N)	Longitud (W)	Elevación (m)
C	Aramberri y Pino Suárez	25 ⁰ 40'36''	100 ⁰ 19'09''	552.05
GP 1	Av. Félix U. Gómez y Carlos Salazar	25 ⁰ 40'50''	100 ⁰ 17'51''	530.7
GP 2	Av. Colón y Prisciliano Elizondo	25 ⁰ 41'02''	100 ⁰ 16'58''	519.415
GP 3	Av. Presidente Benito Juárez y Dr. José Sixto Verduzco (a la altura de la estación del metro "Palacio Federal")	25 ⁰ 40'46''	100 ⁰ 15'51''	528.565
GP 4	Av. Azteca y Presidente Benito Juárez	25 ⁰ 40'45''	100 ⁰ 14'38''	508.13
GP 5	Av. Presidente Benito Juárez y Av. 13 de Mayo	25 ⁰ 40'31''	100 ⁰ 13'10''	477.935

Con el objeto de determinar la concentración de metales de origen natural en la región, se tomaron muestras de suelo en lugares localizados a más de 50 Km de la ZMM, en los cuales se consideró que no existe contaminación por metales de origen industrial.

La ubicación de las estaciones de muestreo de la zona conurbada de Monterrey se presentan en la Tabla XV.

Tabla XV

Ubicación de los puntos de muestreo de la zona conurbada.

Estación de muestreo	Ubicación
Zuazua	Antes Hacienda San Pedro, Zuazua, N. L.
Cercado	700 m de la zona urbana del Cercado, N. L., con orientación a Allende, N. L.
Ramones	6 Km de la zona urbana de Los Ramones, N. L., a la altura de Palo Blanco
García	Km 63 de la carretera libre a Saltillo, N. L.

3.2 TOMA DE MUESTRAS DE SUELO

Es sabido que el muestreo, el almacenamiento y la preparación de las muestras son pasos determinantes para la confiabilidad de los resultados de un análisis, ya que los errores cometidos en estas etapas del procedimiento alteran la integridad de la muestra, lo cual incide en la incertidumbre de los resultados.

Tanto en el muestreo como en la preparación de muestras debe evitarse la contaminación de la muestra, ya que esto puede ocasionar problemas de interferencia en el análisis y afectar la exactitud de los resultados.

Para la toma de muestras se utilizó una escobilla limpia y libre de contenido metálico, se recogió el polvo de la superficie del pavimento en una cuchara de polietileno, y posteriormente las muestras fueron almacenadas en recipientes de polipropileno hasta su tratamiento. El muestreo fue realizado en un horario de 8:00 am a 1:00 pm y de 2:00 pm a 6:00 pm. La muestra consta del polvo depositado sobre el pavimento y acumulado en las orillas de banquetas.

En cada estación de muestreo, se tomaron muestras en cinco posiciones, alejándose a una distancia de ocho metros de una posición central en forma de cuadro, con el objetivo de tomar en cuenta el error aleatorio en el muestreo ocasionado por los diferentes entornos cercanos. Posteriormente las cinco muestras fueron mezcladas y homogenizadas.

Las muestras fueron pasadas a través de un colador de polietileno para eliminar residuos de vidrio, plástico, madera, entre otros.

Las muestras se fraccionaron pasándolas a través de un tamiz platinado, para obtener un tamaño de partícula menor a 63 micrómetros, ya que es la fracción en la cual se determina el metal.

Con el fin de aumentar el área de contacto y así facilitar el proceso de digestión las muestras fueron molidas en un mortero de ágata.

3.3 DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS

Para determinar la concentración total de los metales en todas sus formas químicas, se realizó el proceso de digestión a las muestras utilizando un equipo de microondas. Esta tecnología presenta varias ventajas sobre la digestión a vaso abierto:

- Se emplea menos cantidad de solvente,
- Se invierte menos tiempo,
- Las pérdidas por volatilización de especie son menores o nulas.
- El calentamiento de la muestra es homogéneo
- Es reproducible

El proceso de digestión se realiza en un vaso cerrado, uno de los parámetros a controlar es la presión, para ello, el equipo cuenta con un sensor de presión y un sistema de seguridad, este último en caso de fuga de vapores indica abortar automáticamente y detiene el proceso.

Los vasos son transparentes a la radiación del microondas, por esto la energía es sólo absorbida por la muestra. Los vasos son de teflón, que es un material inerte al ataque químico de ácidos y solventes orgánicos, y resistente a la presión aplicada.

Para la digestión de las muestras de suelo se utilizó un equipo de microondas marca CEM Modelo MSP 1000, tomando como referencia el método SW-3051, el cual es un programa establecido y aprobado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) para la digestión ácida de muestras de desecho sólidos.

Se tomó 1 gramo de cada muestra, se colocaron en los vasos para microondas y se le agregaron 15 mL de HNO₃ concentrado a cada vaso, se cerraron adecuadamente los vasos, y se introdujeron en el portavasos. El portavasos se introduce en la cavidad del instrumento de microondas.

Después del tiempo requerido para la digestión, se dejó en reposo y una vez que la presión en los vasos disminuyó hasta igualar a la atmosférica, se trasladaron los vasos a la campana de extracción.

Posteriormente las muestras se filtraron en embudos de polietileno, utilizando papel filtro Whatman No. 41, para eliminar los silicatos y aluminatos probablemente presentes en las muestras. Se aforaron los filtrados a 50 mL con agua nanopura.

3.4 DETERMINACIÓN DE METALES EN LAS MUESTRAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

Para el análisis de metales se empleó la técnica espectrofotométrica de Absorción Atómica de Flama, la cual es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de metales en diversas matrices.

Se utilizó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca GBC Modelo 932 AA, los parámetros utilizados para las determinaciones de metales en las muestras de suelo se resumen en la Tabla XVI.

Tabla XVI

Parámetros para la determinación de metales por EAA.

Metal	Longitud de onda (nm)	Slit (nm)	Corriente de la lámpara (mA)	Rango de Trabajo Óptimo (mg/L)	Tipo de Flama
Plomo	217	1	5	2.5 – 20	Aire-Acetileno Oxidante
Cadmio	228.8	0.5	3	0.2 – 1.8	Aire-Acetileno Oxidante
Cromo	357.9	0.2	6	2 -15	Aire-Acetileno reductora
Zinc	213.9	0.5	5	0.4 – 1.5	Aire-Acetileno Oxidante
Níquel	232	0.2	4	1.8 - 8	Aire-Acetileno Oxidante
Hierro	248.3	0.2	7	2 - 9	Aire-Acetileno Oxidante

3.4.1 Operación del Equipo de Absorción Atómica

A continuación se describe las etapas del procedimiento para el manejo del espectrofotómetro:

- Se abren los cilindros contenedores de los gases que son utilizados para formar la flama aire-acetileno, se abren los medidores de presión y se ajustan a las especificaciones del manual de operación del equipo.

- Las presiones utilizadas son: Aire 55 psi y Acetileno 9 psi
- Se introduce la lámpara de cátodo hueco correspondiente al metal a determinar. Se enciende el instrumento.
- Se carga el programa de condiciones de acuerdo con el método para el metal a determinar, por ejemplo longitud de onda, slit, entre otros parámetros.
- Se alinea el haz de luz, que será absorbida por los átomos generados en la llama.
- Se coloca el quemador para una llama de aire-acetileno, se optimizan las lámparas de cátodo hueco y de Deuterio.
- Se enciende la flama de aire-acetileno.
- La muestra es aspirada por un capilar.

Se realizan las lecturas de absorbancias de los estándares de metales para obtener las gráficas de calibración.

La técnica de absorción atómica es selectiva, ya que para cada elemento a ser analizado, requiere condiciones diferentes, estas pueden ser consultadas en el manual de métodos del equipo, así pues dependiendo del analito y del rango de concentración en el cual será determinado.

3.5 EXPERIMENTOS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA

De acuerdo con la revisión de las metodologías para extracción química de metales en muestras sólidas (Ver capítulo 2.7), se procedió a realizar la especiación tomando como referencia el Método creado por Tessier y sus colaboradores, con la única modificación en la quinta etapa, en la cual se llevó a cabo el proceso de digestión de la muestra empleando la radiación de las microondas para la obtención de la fracción residual. La Tabla XVII muestra los experimentos de especiación realizados.

Tabla XVII

**Método para especiación química de metales,
basado en Tessier y colaboradores.**

Etapa	Fracción	Extractante	Condiciones
1	Intercambiable	CH_3COONa	pH 8.2 , Agitación 1 h , Temp. 25°C
2	Carbonatos	CH_3COONa	pH 5, Agitación 3 h, Temp. 25°C
3	Fácilmente reducible	NH_2OHHCl	Agitación 6 h, Temp. 96°C
4	Orgánico/Sulfhídrica	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HNO}_3$	Agitación 5:30 h, Temp. 85°C
5	Residual	HNO_3 / HF	* Digestión por microondas

* Modificación realizada

Extracción 1

Se tomaron 5 gramos de la muestra de suelo y se colocaron en un vaso de precipitado de 250 mL, se agregaron 40 mL de Acetato de Amonio 1 M a pH de 8.2, posteriormente se instalaron en una plancha con agitación magnética a una velocidad media constante durante una hora, se colocó un vidrio de reloj sobre el vaso para evitar pérdida de solución durante el tiempo mencionado.

La muestra se decantó y filtró. Al filtrado se le determinaron las concentraciones de cada uno de los metales (Pb, Cd, Cr, Ni, Zn y Fe) utilizando la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama.

Extracción 2

A la cantidad de muestra de suelo restante de la extracción 1, se les agregó Acetato de Amonio 1 M ajustado a pH 5 con Ácido Acético, la solución fue agitada a una velocidad de rpm por 3 horas, se decantó, se filtró y al filtrado se le determinaron las concentraciones de los metales de interés. El sólido se lavó con 40 mL de agua, se decantó y filtró, el filtrado se desechó.

Extracción 3

La cantidad de muestra de suelo restante de la extracción 2 se trató con 100 mL de $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ 0.04 M en Ácido Acético al 25 % (V/V), la solución fue calentada durante 6 horas a una temperatura de 93 ± 3 °C, con agitación ocasional, se decantó, se filtró y al filtrado se le determinaron las concentraciones de los metales. El filtrado se lavó con 40 mL de agua, se decantó y filtró, el filtrado se desechó.

Extracción 4

A el suelo restante de la extracción 3 se le agregaron 15 mL de HNO_3 0.02 M más 25 mL de H_2O_2 al 30% ajustado a pH 2 con HNO_3 , la mezcla fue calentada a 85 ± 2 °C por 2 horas con agitación ocasional. Después se le agregaron 15 mL de H_2O_2 (pH 2 con HNO_3) y se calentó nuevamente a 85 ± 2 °C por 3 horas, con agitación media constante.

La solución anterior se dejó enfriar y se le agregaron 25 mL de NH_4OAc 3.2 M en HNO_3 20% (V/V), la muestra fue diluida a 100 mL y agitada continuamente por 30 minutos, se decantó, se filtró y al filtrado se le determinaron las concentraciones de los metales. El residuo se lavó con 40 mL de agua y se secó en estufa a una temperatura menor de 100 °C

Extracción 5

Una vez obtenido y secado el residuo de la extracción 4, se procedió de la misma manera como se explica en el capítulo 3.3.

CAPÍTULO 4**RESULTADOS**

En la Tabla XVIII se describen las características de cada uno de los puntos muestreados, entre las posibles fuentes de contaminación destacan gasolineras, industrias de pinturas, una curtiduría, empresa metalmecánica, productora de óxidos metálicos donde trabajan con compuestos de plomo, industria productora de zinc y entre los puntos orientados hacia Guadalupe y Tecnológico se encuentran instalaciones de la antigua fundidora de acero, la cual ya no opera.

Tabla XVIII**Observaciones sobre los puntos de muestreo.**

Clave de la muestra	Posibles fuentes de contaminación
C	Materiales para remodelación de casas
SN 1	Tránsito de locomotora y trailer
SN 2	Empresa de aceros, aceites y lubricantes, taller mecánico
SN 3	Puente peatonal, parque, aceite automotriz en el pavimento
SN 4	Centros comerciales, Empresa de conductores, escombros, residuos de materiales
SN 5	Gasolinera, restaurante
ES 1	Vías del ferrocarril
ES 2	Taller automotriz, vías del ferrocarril, óxido de estructuras metálicas
ES 3	Óxido de estructuras metálicas de Universidad, estación de ferrocarriles
ES 4	Vías del ferrocarril, torre de alta tensión
ES 5	Tienda de materiales
SB 1	Puente peatonal, estación del metro
SB 2	Gasolinera, Bodega, lote de Autos Usados
SB 3	Gasolineras, Centros comerciales, Hospital
SB 4	Talleres mecánicos

Tabla XVIII**Continuación.**

Clave de la muestra	Posibles fuentes de contaminación
SC 1	Gasolinera
SC 2	Zona comercial
SC 3	Tienda de aceros y materiales
SC 4	Avenida transitada por todo tipo de vehículos
SC 5	Aceite, escombros, pintura, gasolinera
TE 1	Puente peatonal, gasolinera
TE 2	Puente peatonal, gasolinera
TE 3	Zona comercial
TE 4	Gasolineras, Empresa de cerámica
TE 5	Gasolinera, puente peatonal, escombros
GP 1	Industrias de papel, lubricantes y madera
GP 2	Industrias de polarizado, perfiles y plafón
GP 3	Estación del metro, óxido de estructuras metálicas
GP 4	Cruz Verde, Exposición, avenida transitada
GP 5	Empresas de pinturas y gas, estación de bomberos

4.1 PARÁMETROS ESTADÍSTICOS EMPLEADOS PARA LA VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

Para el aseguramiento de la calidad de los resultados analíticos se validó el método de espectroscopia de Absorción Atómica, mediante los siguientes procedimientos estadísticos:

- 1) Calibración del Instrumento
- 2) Análisis de regresión
- 3) Gráficas de calibración
- 4) Coeficiente de variación
- 5) Verificación de la linealidad
- 6) Límite de detección

4.1.1 Calibración del Instrumento

La ley de Lambert-Beer expresa la relación que existe entre la absorbancia y la concentración de una especie química que absorbe radiación electromagnética en la región del ultravioleta y visible. Esta relación se describe matemáticamente por una ecuación de primer orden.

Por lo tanto el espectrofotómetro de Absorción Atómica debe calibrarse utilizando soluciones de concentración conocida del analito de interés. Para verificar el buen funcionamiento del instrumento, además se optimizan parámetros como longitud de onda, intensidad de la lámpara, nebulizador, dirección del haz de luz, presión de los gases formadores de la llama, lectura del blanco a absorbancia cero. Posteriormente se preparan las soluciones estándares, estas son medidas y comparadas con las respuestas reportadas en el manual de métodos del equipo.

4.1.2 Análisis de regresión

Los datos de absorbancia obtenidos, con sus respectivos valores de concentración, son sometidos a un análisis de regresión. La función de calibración debe cumplir con la ecuación de una línea recta que es:

$$y = a + bx \quad (1)$$

donde **y** es la respuesta, en absorbancia, al cambio en la variable **x** (concentración), **b** es la pendiente de la recta y **a** es la intersección de la línea en el eje **y**.

La pendiente (**b**), que es una medida de la sensibilidad del método y se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$b = \frac{\sum [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

La intersección (**a**) en el eje de las ordenadas se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (3)$$

donde **x** y **y** testadas son los promedios respectivos de las mismas variables.

La desviación estándar de los residuales (S_y) es la dispersión de los valores medidos alrededor de la línea de regresión, y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad (4)$$

La desviación estándar del proceso (S_{XO}) se obtiene utilizando la ecuación:

$$s_{xo} = \frac{s_y}{b} \quad (5)$$

4.1.3 Coeficiente de variación

El coeficiente de variación del proceso (V_{XO}) es la desviación estándar relativa en porcentaje y se calcula de la siguiente manera:

$$V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\bar{x}} \times 100 \quad (6)$$

Este valor se puede utilizar para comparar dos métodos y saber cual es el que presenta la menor desviación de los valores ideales.

Por lo general son aceptados los resultados de las mediciones de variables cuyos coeficientes de variación sean menores de 5%.

Tabla XIX

Parámetros estadísticos de las ecuaciones de regresión de los metales analizados

Parámetro	Plomo	Cadmio	Cromo	Níquel
Desv. Std. residual (abs.)	0.006	0.003	0.0025	9×10^{-4}
Desv. Std. proceso (mg/L)	0.43	0.035	0.32	0.085
Coeficiente de variación (%)	3.89	3.64	3.62	1.73

El coeficiente de variación es menor al 4% en todos los métodos.

4.1.4 Gráficas de calibración

Para obtener la ecuación de regresión, se midieron las absorbancias de 10 estándares de cada metal, en el espectrofotómetro de Absorción Atómica.

Los datos de las mediciones se muestran en el Apéndice A.

En las figuras 5 a 8 se muestran las curvas de calibración obtenidas para Cd, Pb, Cr y Ni.

En estas figuras puede observarse que los coeficientes de correlación son superiores a 0.9961, lo cual indica una relación proporcional entre las variables, ya que este valor entre mas cercano esté a 1 da indicios de una línea recta.

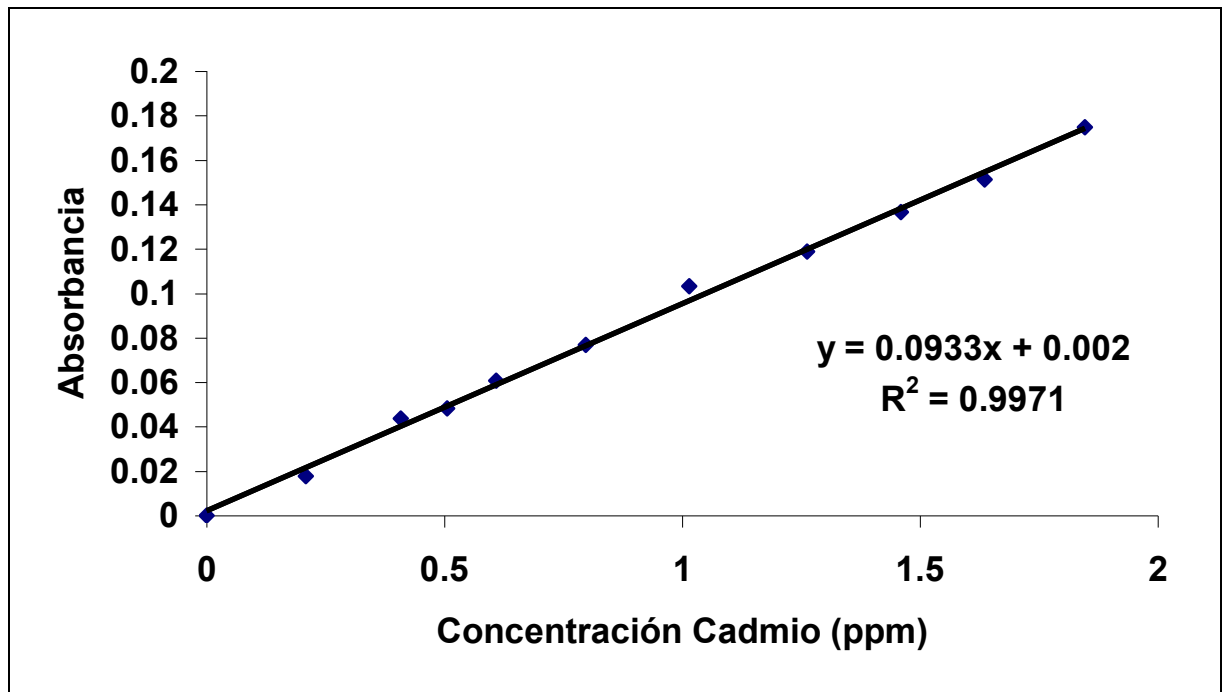


Figura 5. Gráfica de calibración de cadmio.

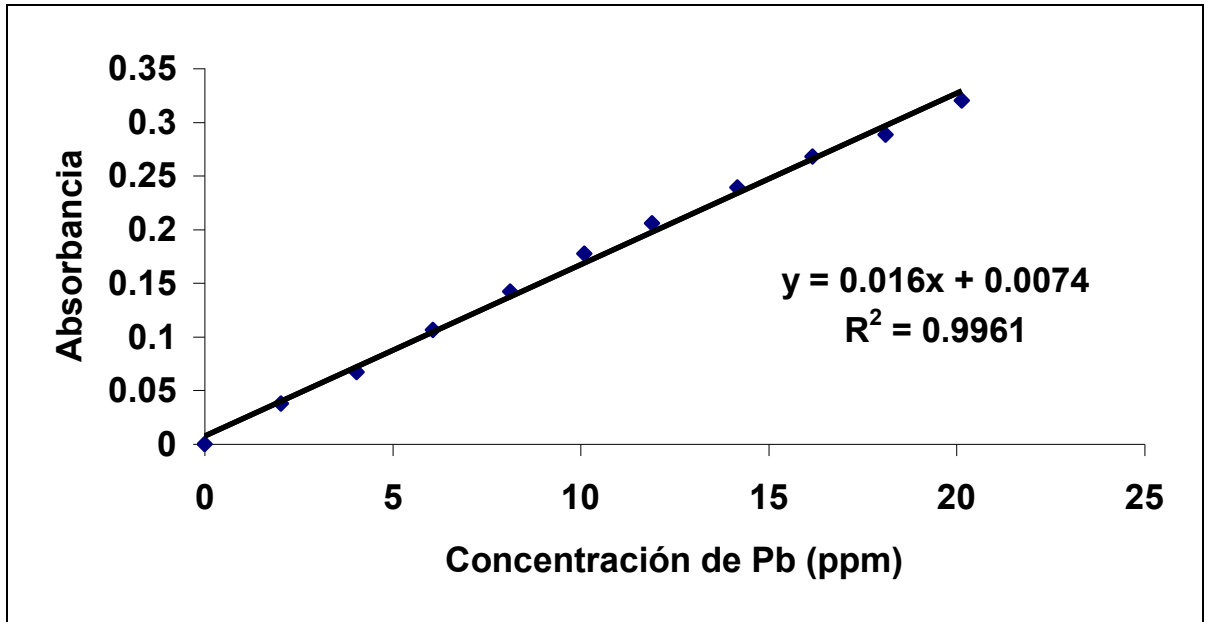


Figura 6 Gráfica de calibración de plomo

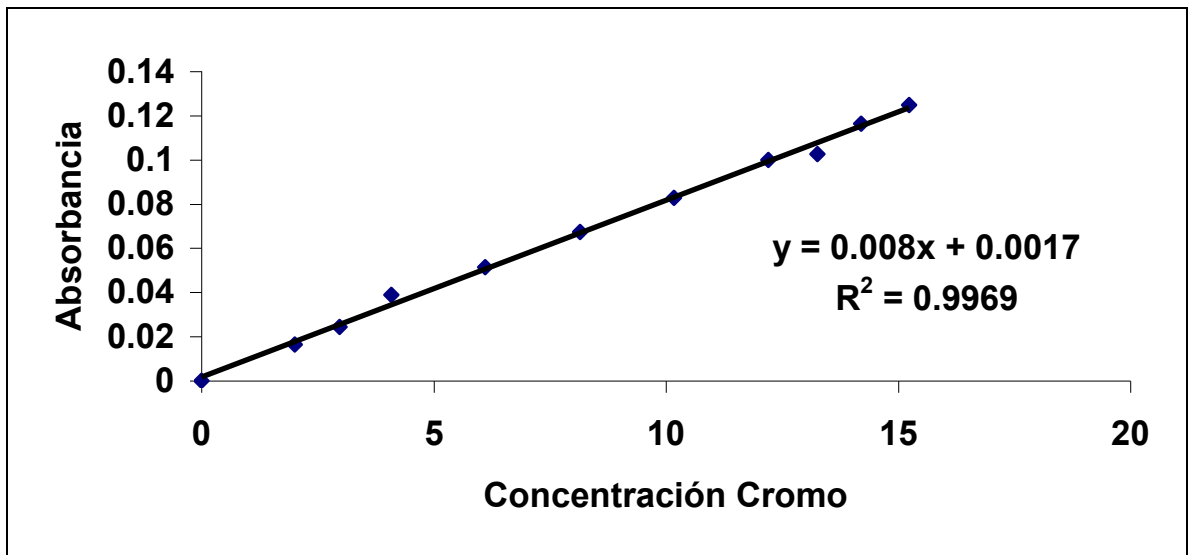


Figura 7 Gráfica de calibración de cromo

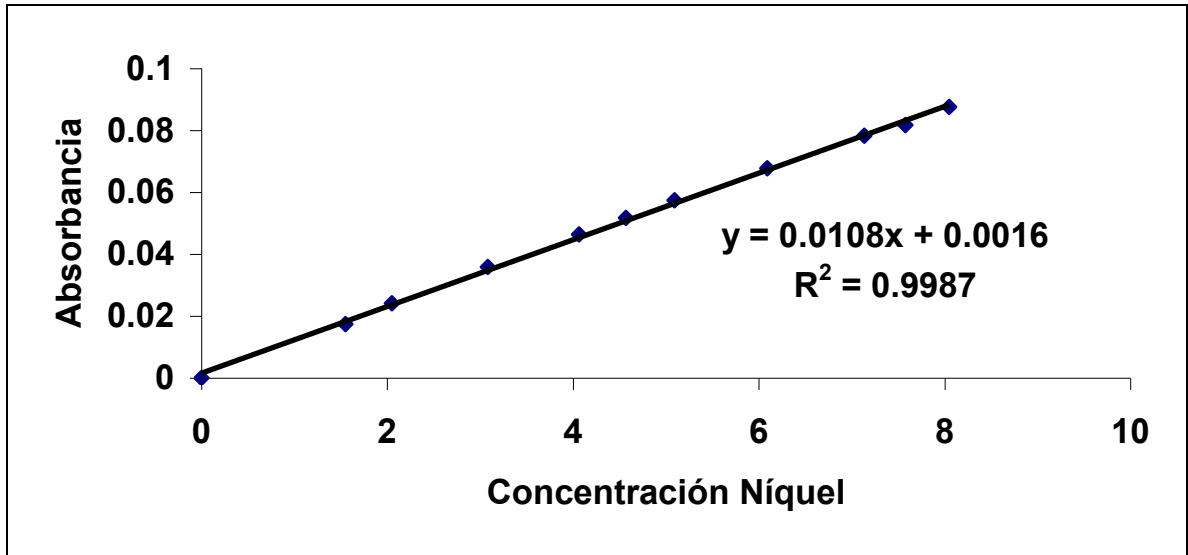


Figura 8 Gráfica de calibración de níquel

4.1.5 Verificación de la linealidad de la función de calibración

Para probar que el modelo de calibración es el adecuado, es decir que los datos presentan un comportamiento de una función de calibración de primer orden, pueden emplearse los siguientes criterios:

- Análisis residual: consiste en graficar las diferencias entre la variable y experimental y la variable y obtenida de la ecuación de regresión contra la variable x . Si los residuales se distribuyen normalmente entonces el modelo de los datos es lineal. Si los residuales muestran una tendencia entonces los datos de regresión o los cálculos de los mismos deben ser verificados
- Prueba de Mandel: consiste en relacionar las desviaciones estándar de los residuales de primer y segundo orden de los datos de las gráficas de calibración y comparar con un valor crítico de prueba estadística.
- Prueba t de Student para los coeficientes de correlación: consiste en comparar un valor t calculado con un valor estadístico crítico, con la hipótesis nula de que no existe correlación entre las variables.

En el presente trabajo se empleó la Prueba t para probar una correlación significativa, el valor t fue calculado empleando la siguiente fórmula:

$$t = |r| (n-2)^{1/2} / (1-r)^{1/2} \quad (7)$$

donde r es el coeficiente de correlación y n-2 son los grados de libertad.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos

Tabla XX

Prueba de linealidad aplicada a las gráficas de calibración.

Metal	Valor de t calculado	Valor de t crítico	Conclusión
Pb	31.93	2.31	Correlación significativa
Cd	37.05	2.31	Correlación significativa
Cr	35.83	2.31	Correlación significativa
Ni	55.41	2.31	Correlación significativa

La hipótesis nula es rechazada en todos los casos en este contraste bilateral, ya que los valores calculados de t son mayores a los críticos o tabulados.

4.1.6 Límite de detección

El límite de detección se define como la concentración que proporciona una señal (y) en el instrumento significativamente diferente de la señal de fondo. Actualmente existe la tendencia para definir el límite de detección como la concentración del analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, más tres veces la desviación estándar del blanco (Miller & Miller, 2002)

$$y = y_B + 3s_B \quad (7)$$

donde:

y = valor de absorbancia

y_B = absorbancia media del blanco y

s_B = desviación estándar del blanco

Para realizar el cálculo del límite de detección, se consideran las siguientes estimaciones: la desviación estándar del blanco, s_B , se determina mediante la siguiente fórmula:

$$s_B = [((\sum(y_i - y_i \wedge)^2 / (n-2)))^{1/2}] \quad (8)$$

donde: y_i es cualquier valor de y, $y_i \wedge$ es el valor de y ajustado con la ecuación de regresión, y n-2 son los grados de libertad.

También se considera que la lectura del blanco, y_B , es la intersección de la línea recta con el eje y.

Los límites de detección de cada metal fueron calculados y se muestran en la siguiente tabla.

Tabla XXI

Límite de detección de los métodos de Absorción Atómica utilizados.

Metal	Límite de detección (mg/L)	Límite de detección del procedimiento analítico (mg/Kg)
Plomo	0.225	11.25
Cadmio	0.043	2.15
Cromo	0.538	26.9
Níquel	0.407	20.35

Los límites de detección del procedimiento analítico contemplan la concentración de analito que la muestra debe contener como mínimo para ser detectada.

Los límites de detección reportados en literatura son: LD Pb = 0.01 mg/L, LD Cd = 7×10^{-4} mg/L, LD Cr = 1.3×10^{-3} mg/L y LD Ni = 1.5×10^{-3} mg/L.

4.2 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE METALES

En los Apéndices B y C se muestran datos de las concentraciones de los metales en suelo de Monterrey, con estimación del intervalo de confianza del 95%. En las figuras 9 y 10 se muestran los resultados obtenidos.

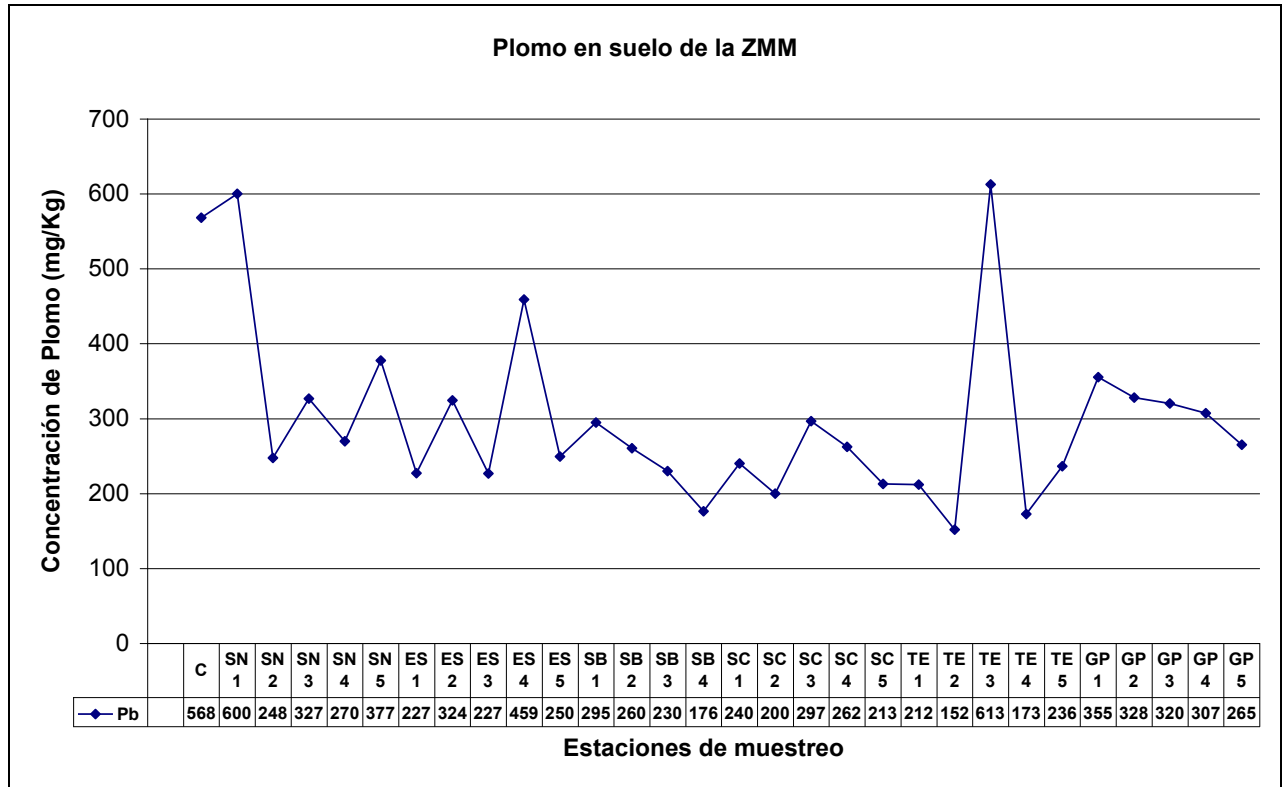


Figura 9. Concentración de plomo en la ZMM.

En esta figura se aprecia que las estaciones de muestreo con las concentraciones mas elevadas de plomo son el centro de la ZMM, Escobedo 4 y Tecnológico 3.

Se observa también una disminución de la concentración de plomo en las líneas de muestreo orientadas hacia San Bernabé y Guadalupe.

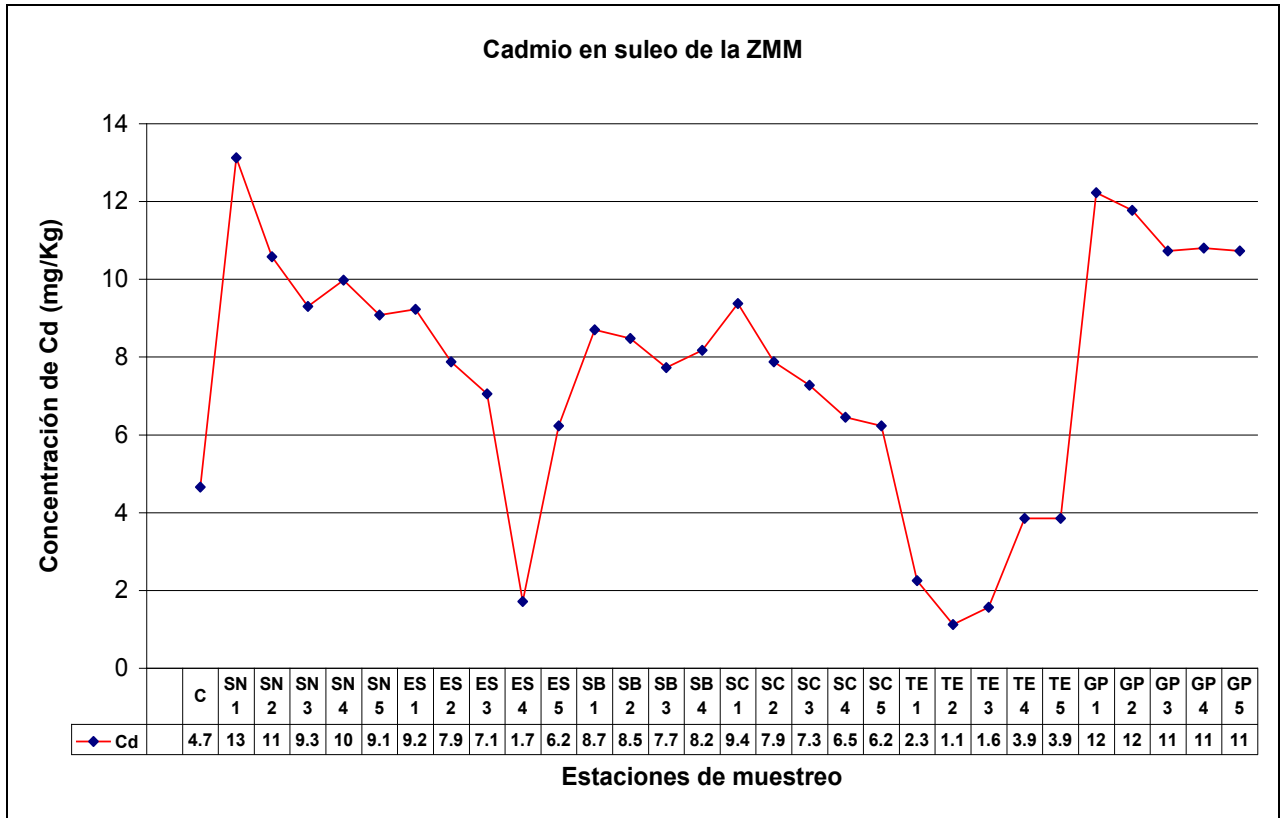


Figura 10. Concentración de cadmio en la ZMM.

En esta figura se aprecia que las estaciones de muestreo con las concentraciones mas elevadas de cadmio son San Nicolás 1 y Guadalupe 1.

Se observa también una disminución de la concentración de cadmio en las líneas de muestreo orientadas hacia San Nicolás, Santa Catarina y Guadalupe aunque en ésta última la concentración de cadmio es mayor que 10 mg/Kg.

4.2.1 Concentración de plomo

Las concentraciones determinadas de plomo se encuentran en un rango de 200 a 600 mg/Kg en las muestras de suelo analizadas.

En suelo de la estación del centro de Monterrey se encontró una de las mayores concentraciones de plomo que es 568 mg/Kg.

Estos resultados son comparables con el promedio de concentración encontrado en calles de la ciudad de Manchester,

Inglaterra, en 1997 se reporta 577 ± 53 ppm en 17 muestras de suelo, en estas calles el tráfico vehicular era mayor de 100 autos por hora (Nagotte y Day, 1998).

4.2.2 Concentración de cadmio

La mayor concentración de cadmio fue encontrada en la estación San Nicolás 1, siendo de 13 mg/Kg, en la mayoría de las estaciones de muestreo es relativamente constante la concentración de este metal, en las estaciones de muestreo con orientación hacia Tecnológico se aprecia una disminución de la concentración de este metal con respecto al resto de las estaciones.

4.2.3 Concentración de hierro

El hierro es el elemento de mayor concentración en las muestras de suelo de Monterrey y se encontró distribuido de manera análoga en concentración promedio de 2000 mg/Kg.

4.2.4 Concentración de cromo y níquel

Concentraciones elevadas de cromo fueron determinadas en las Líneas de muestreo dirigidas hacia Escobedo y San Bernabé, de 200 a 300 mg/Kg, así como en la estación de muestreo del centro de Monterrey 150 mg/Kg. En estas mismas líneas de muestreo también fueron determinadas las mayores concentraciones de níquel, en la Estación Escobedo 1 la concentración determinada de níquel fue 562 mg/Kg.

4.2.5 Concentración de zinc

Las concentraciones determinadas de zinc varían en un rango de 250 a 700 mg/Kg en la mayoría de las muestras, por lo cual es evidente que el zinc ha sido acumulado de una magnitud similar al Plomo, ya que en las muestras orientadas hacia San Nicolás, el plomo y el zinc representan los metales con las concentraciones mas elevadas, 250-600 mg/Kg y 400-500 mg/Kg.

4.3 ESPECIACIÓN QUÍMICA

Como se mencionó en capítulos anteriores, es importante realizar estudios de especiación química de los metales para conocer la forma química en la que se encuentra el metal, ya que esta determina su posible movilidad o biodisponibilidad.

De acuerdo al método de extracciones secuenciales desarrollado por Tessier y colaboradores en 1979, con una modificación en la última etapa de este procedimiento (Digestión ácida asistida por microondas, método SW 3051 de la USEPA), fueron obtenidas las fracciones de la concentración total asociadas a las diferentes formas químicas del metal. Se determinaron por Espectroscopia de Absorción Atómica las concentraciones en cada uno de los extractos. Los resultados se presentan en apéndice D.

En las figuras 11 a 16 se muestra la distribución de plomo en suelo de Monterrey.

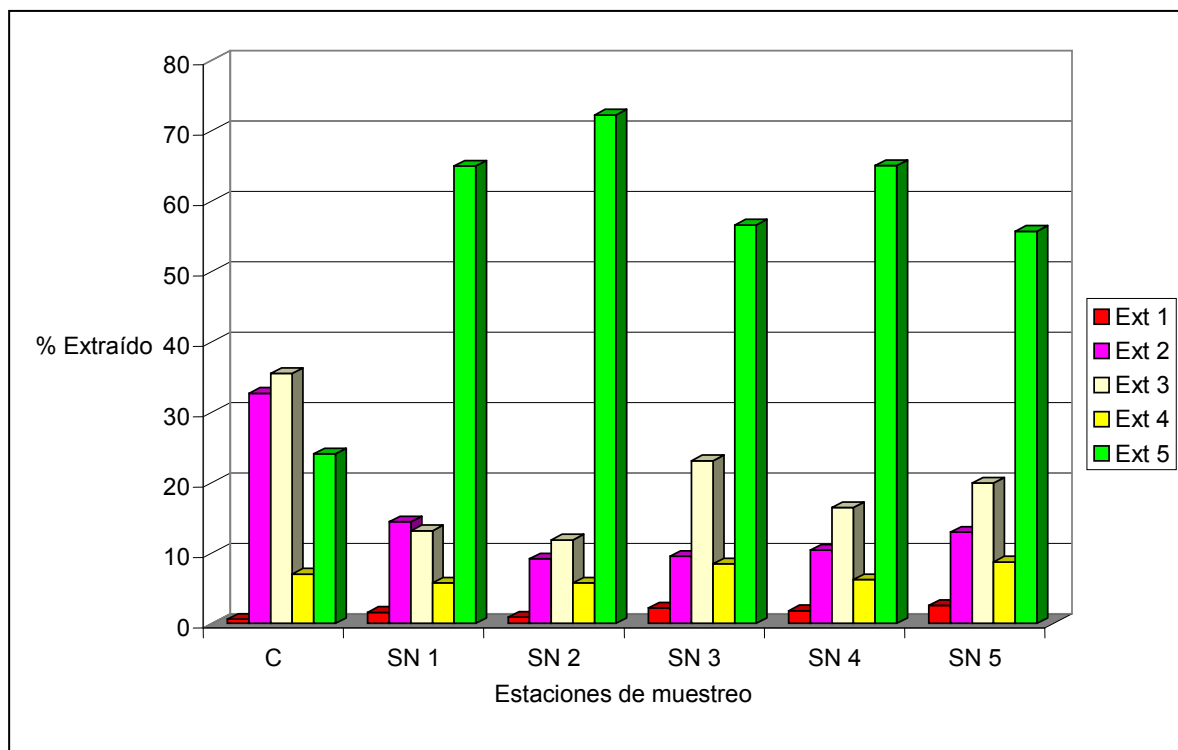


Figura 11. Especiación de Plomo, línea de muestreo Centro-San Nicolás.

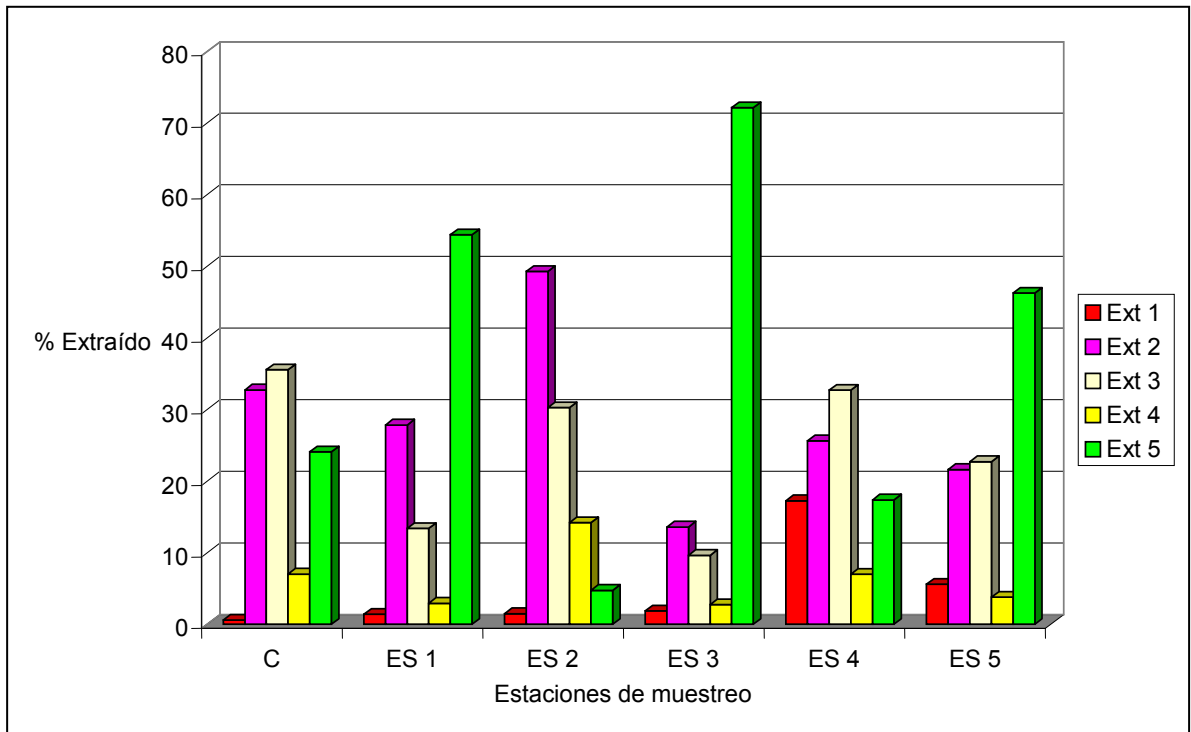


Figura 12. Especiación de Plomo, línea de muestreo Centro-Escobedo.

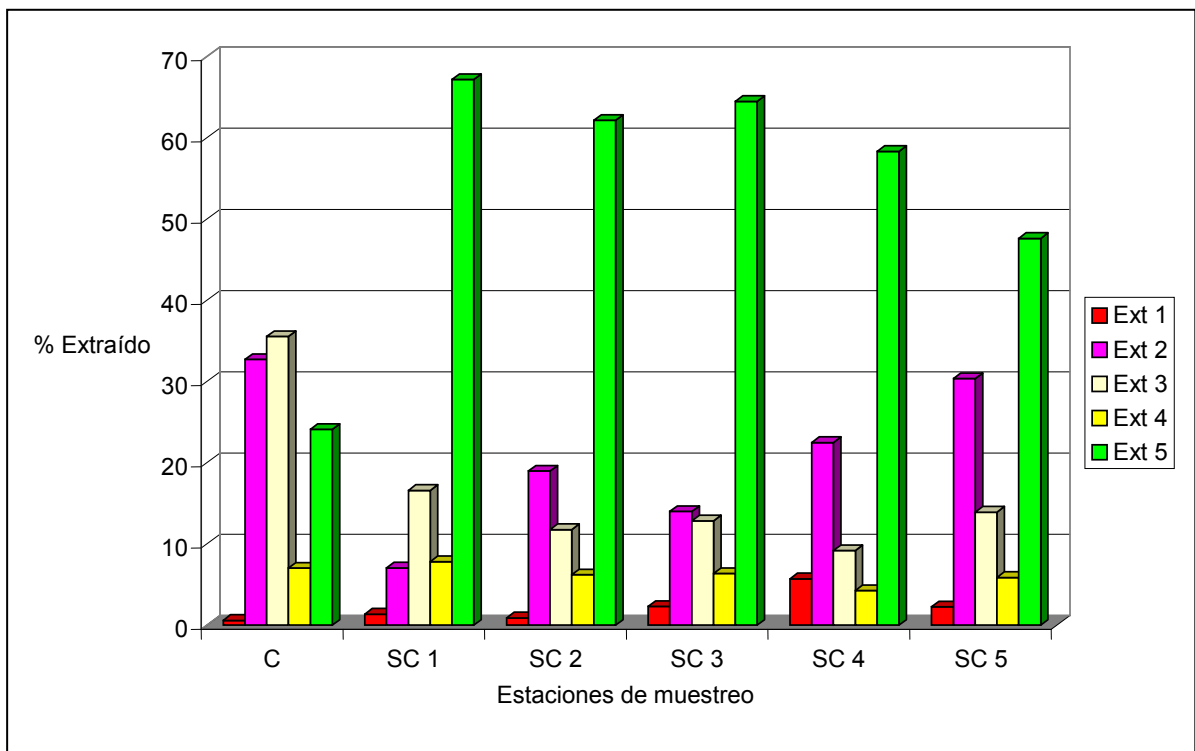


Figura 13. Especiación de Plomo, línea de muestreo Centro-Santa Catarina.

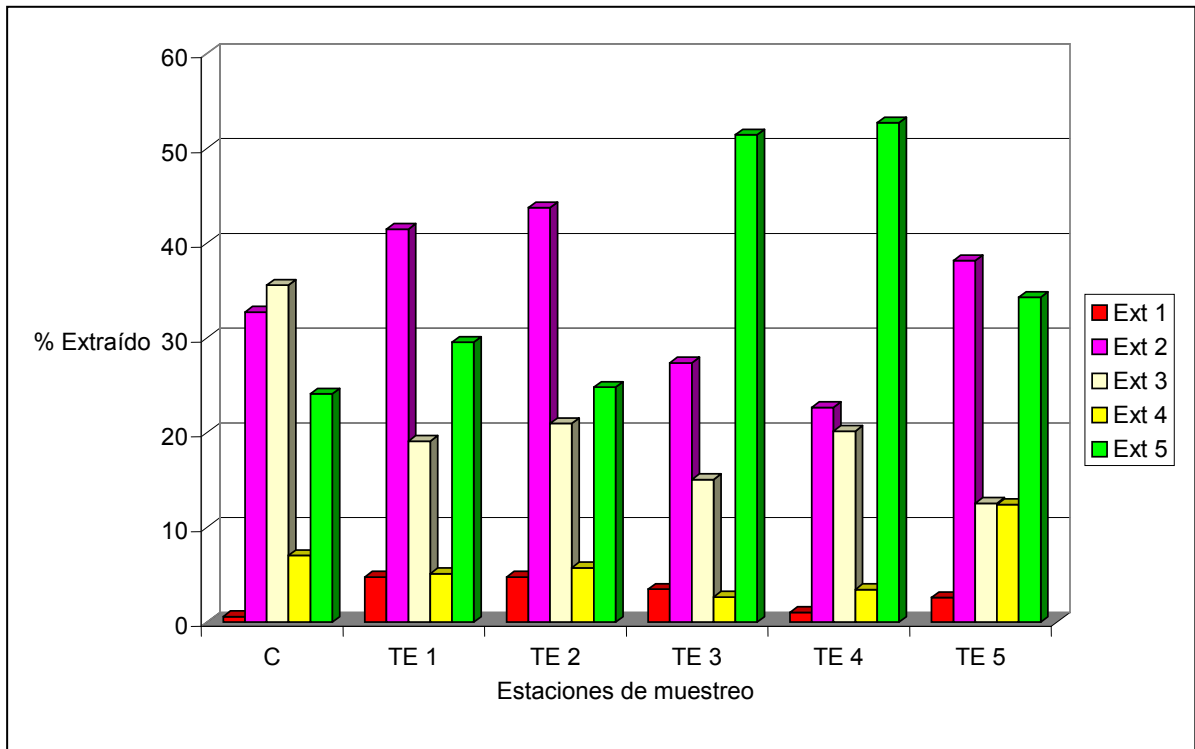


Figura 14. Especiación de Plomo, línea de muestreo Centro-Tecnológico.

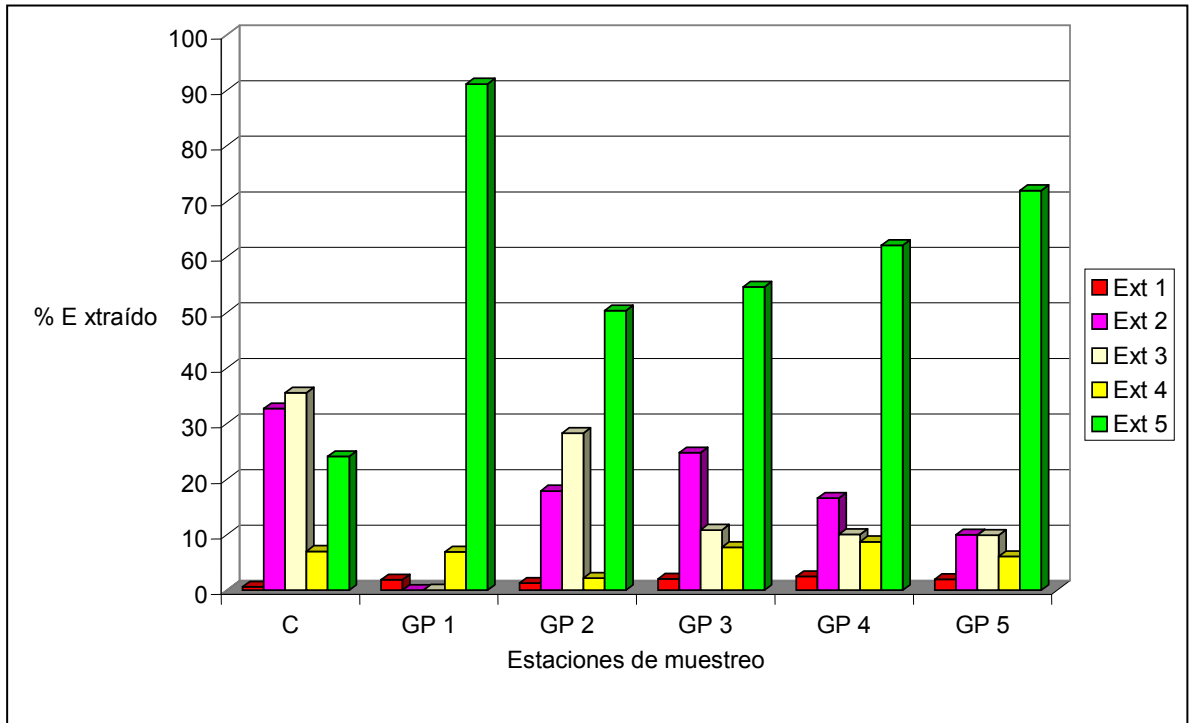


Figura 15. Especiación de Plomo, línea de muestreo Centro-Guadalupe.

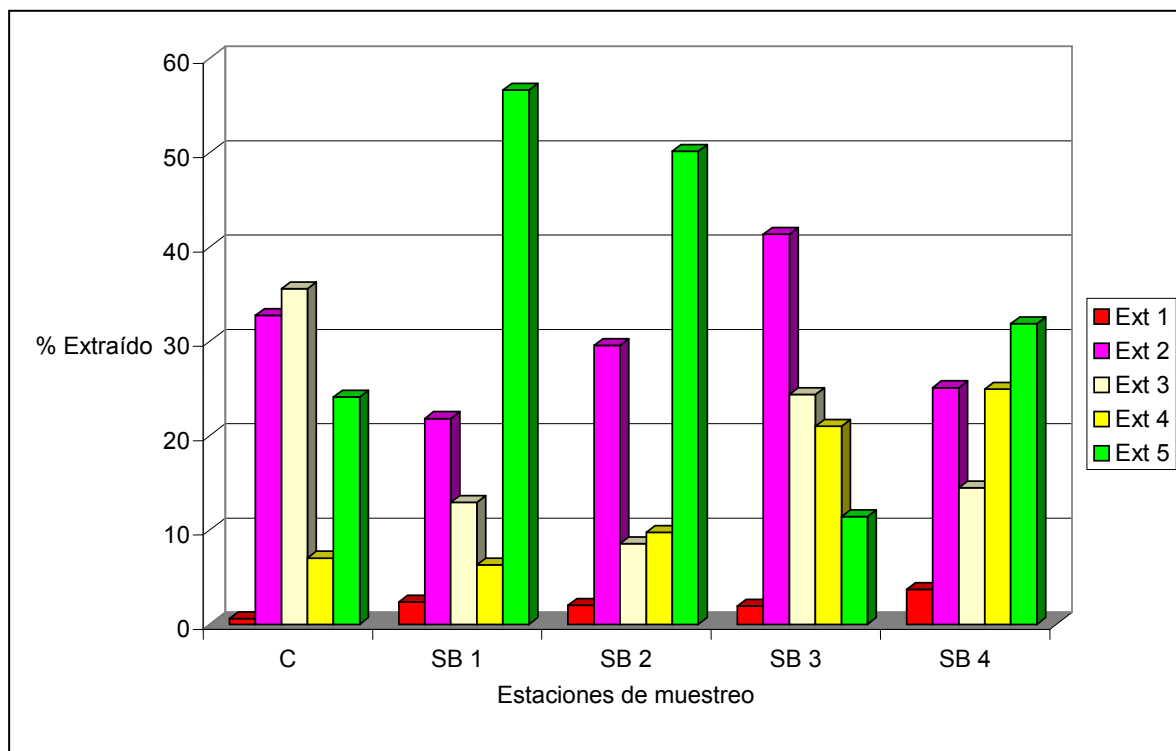


Figura 16. Especiación de Plomo, línea de muestreo Centro-San Bernabé.

4.3.1 Plomo intercambiable en suelo de Monterrey

En general, el porcentaje extraído de la concentración total de plomo en la fase intercambiable es menor de 6%, excepto en la estación ES 4 (17%), la cual está ubicada en Calzada Tenochtitlan, entre las calles Décima Cuarta y Quinta, aquí se determinó la mayor concentración total de plomo de la línea de muestreo hacia Escobedo, que fue de 458 ppm, una de las fuentes principales puede deberse a la acumulación de plomo por las vías y el paso del ferrocarril.

4.3.2 Plomo unido a la fase carbonatada en suelo de Monterrey

En cuanto a la fase carbonatada es importante resaltar que los porcentajes de plomo unidos a esta fase son de 10 a 20 % en las estaciones de SN 1, SN 5, ES 3, SC 3, GP 2 y GP 4.

De 20 a 30% se determinaron en ES 1, ES 4, ES 5, SB 1, SB 2, SB 4, SC 4, SC 5, TE 3, TE 4 y GP 3.

Un porcentaje extraído mayor de 30 fue determinado en 6 estaciones, ES 2 (49%), SB 3 (41%), TE 1 (41%), TE 2 (43%), TE 5 (38%) y C (32%).

Los porcentajes mayores de plomo asociado a la fase carbonatada se encuentran en 3 estaciones de Tecnológico, en las colonias Independencia, Tecnológico y Lagos del bosque, las avenidas principales hacia Tecnológico son considerablemente transitadas y provistas de gasolineras, en zonas cercanas existen industrias de cerámica (Lamosa) y se hacen remodelaciones frecuentemente con diferentes materiales

Considerando que las concentraciones totales de plomo en suelo son del orden de 600 mg/Kg, los porcentajes de plomo unido a carbonato son preocupantes.

4.3.3 Plomo unido a óxidos de hierro y manganeso en suelo de Monterrey

La fracción de este metal unida a óxidos de hierro y manganeso es menor a la carbonatada del mismo metal en la mayoría de las muestras, excepto en las muestras de la estación San Nicolás.

4.3.4 Plomo unido a materia orgánica en suelo de Monterrey

El porcentaje de metal unido a materia orgánica varía de 6 a 9, excepto en ES 2 (14%), SB 3 (20%), SB 4 (24%), TE 5 (12%), y en algunas en las cuales es incluso, menor de 6%. Es importante que la forma química del metal esté unida a materia orgánica, ya que el metal forma complejos muy estables y así presenta poca movilidad y daño en el medio ambiente.

4.3.5 Plomo unido a la fracción residual en suelo de Monterrey

La fracción residual presenta porcentajes bajos en las estaciones C (24%), ES 2 (4%), ES 4 (11%) y TE 2 (24%). En estas estaciones el plomo está más fácilmente biodisponible, en comparación con el resto.

De igual manera se determinaron las diferentes formas químicas de cadmio presente en suelo de la ZMM. Los resultados se muestran en el Apéndice E.

Las gráficas correspondientes a la especiación de cadmio en suelo de Monterrey se presentan en las figuras 17 a 22.

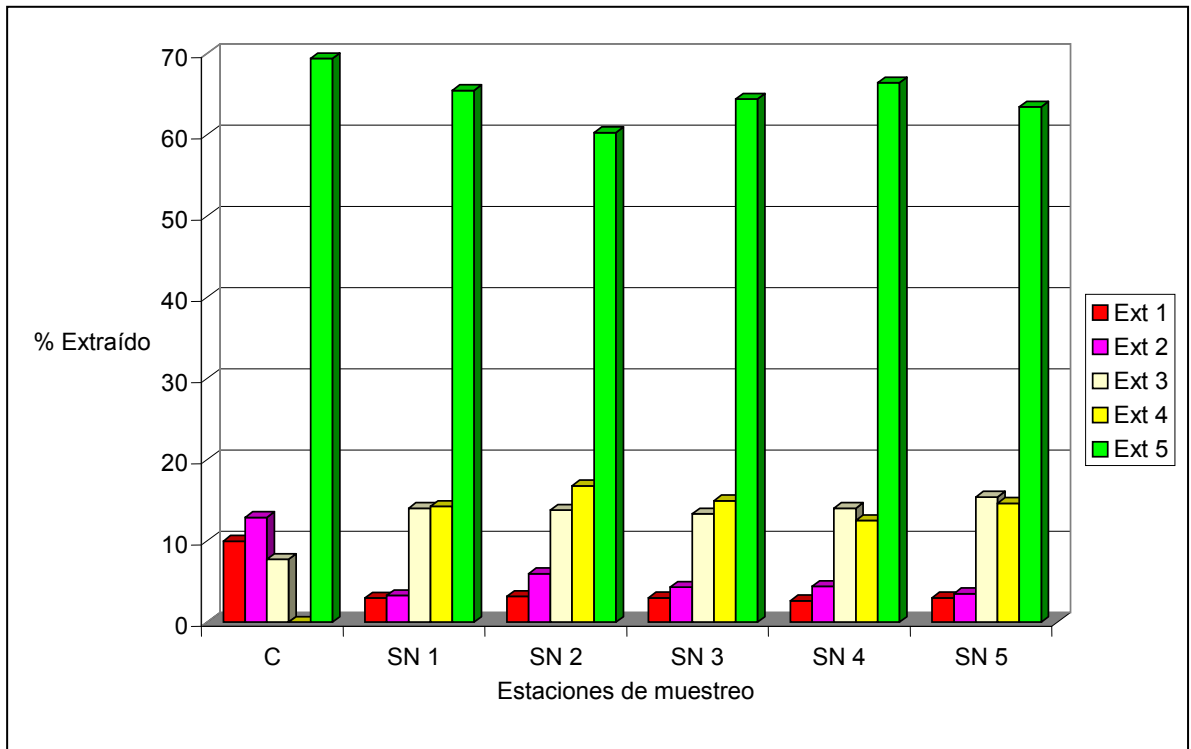


Figura 17. Especiación de Cadmio, línea de muestreo Centro-San Nicolás.

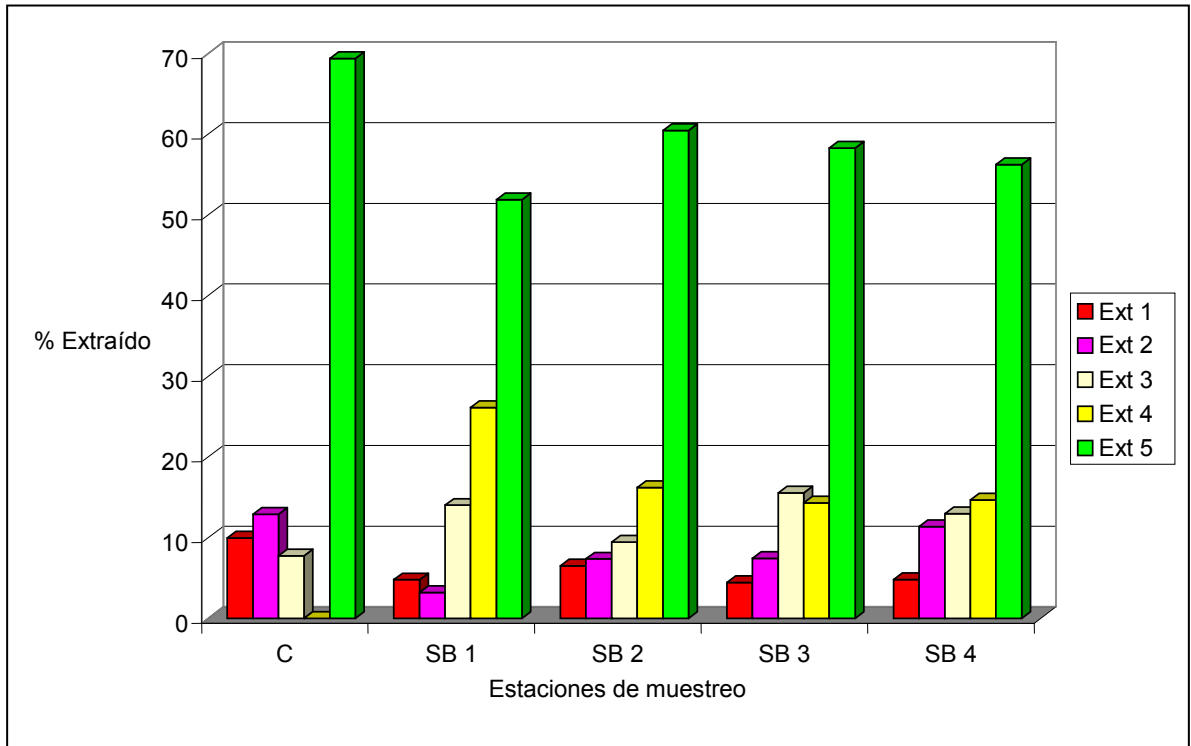


Figura 18. Especiación de Cadmio, línea de muestreo Centro-San Bernabé.

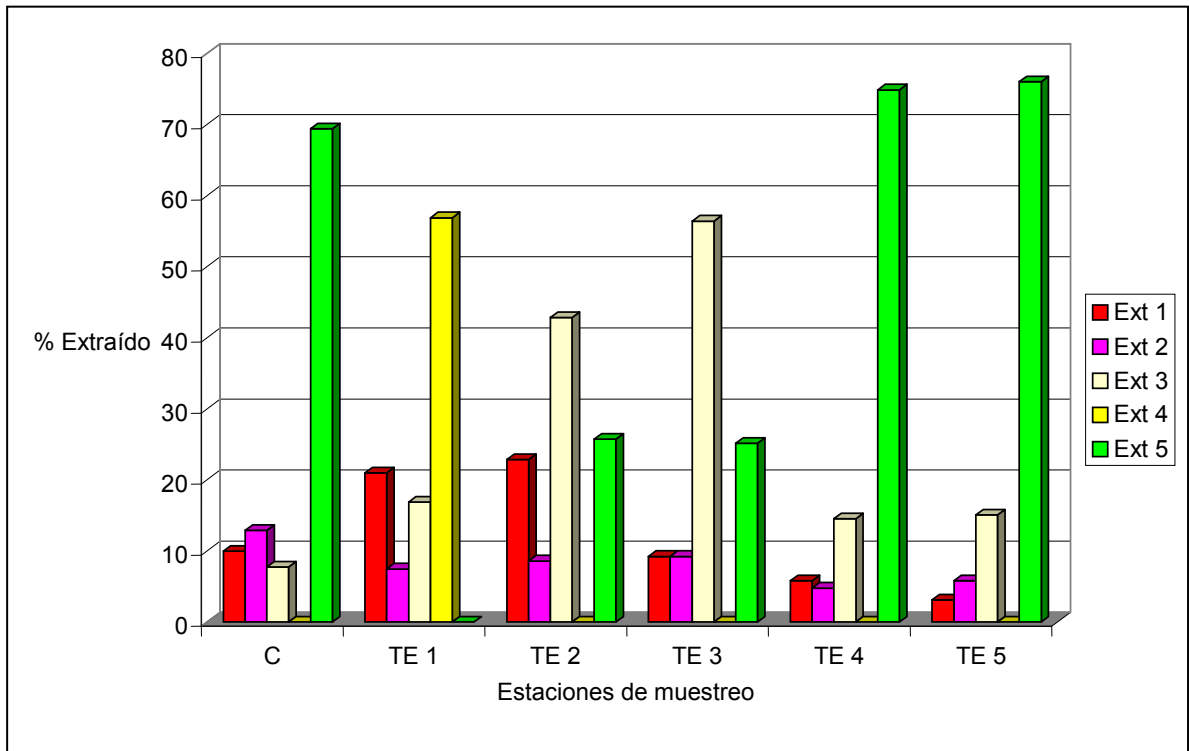


Figura 19. Especiación de Cadmio, línea de muestreo Centro-Tecnológico.

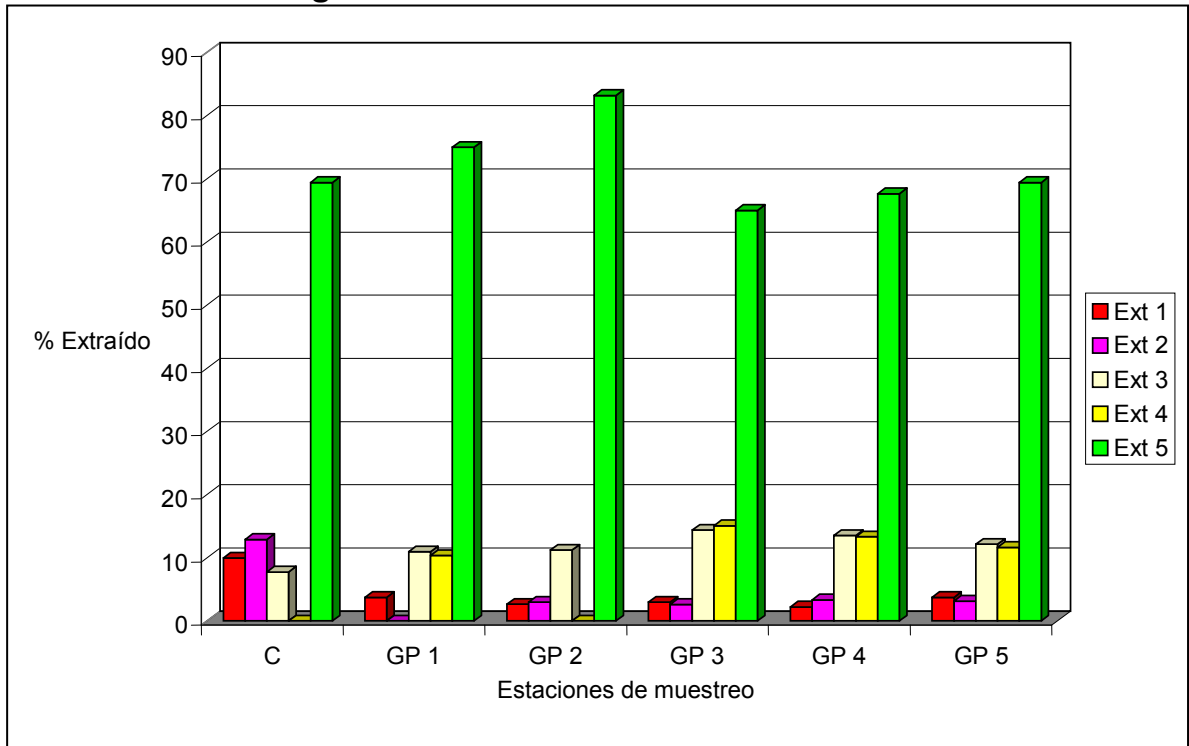


Figura 20. Especiación de Cadmio, línea de muestreo Centro-Guadalupe.

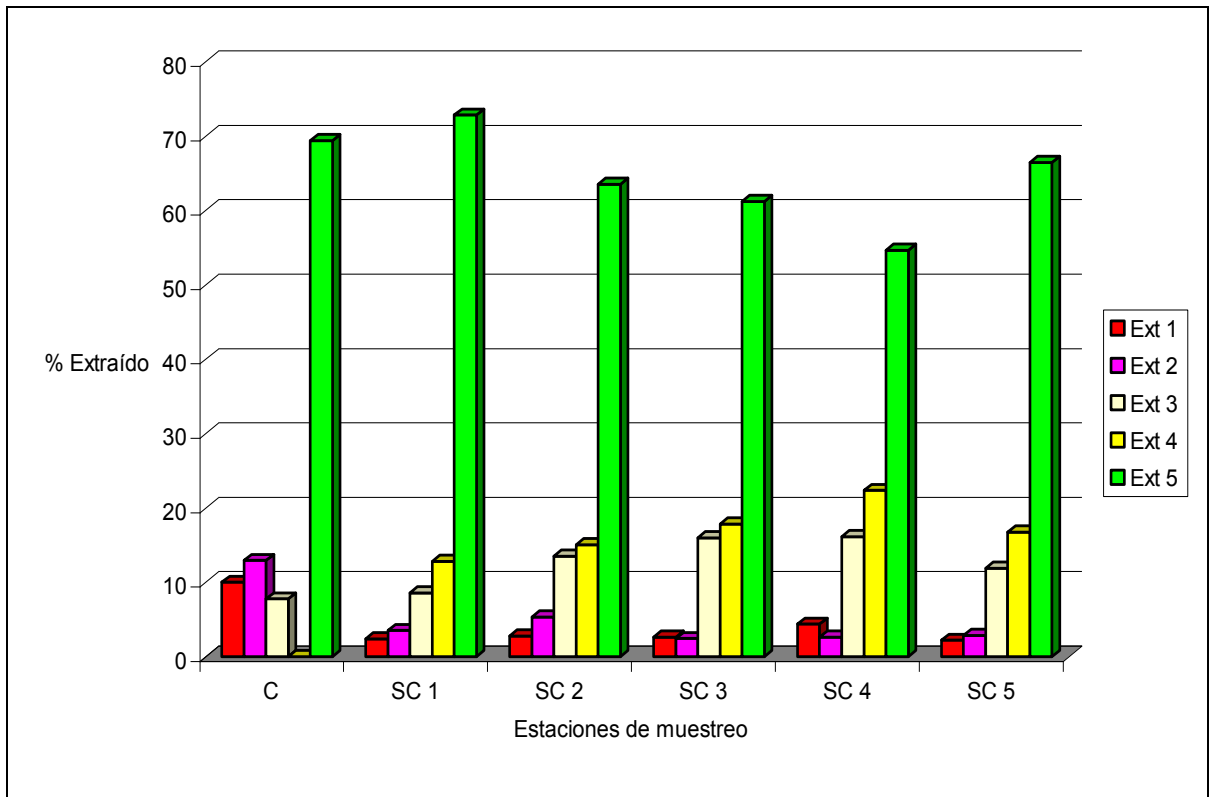


Figura 21. Especiación de Cadmio, línea de muestreo Centro-Santa Catarina.

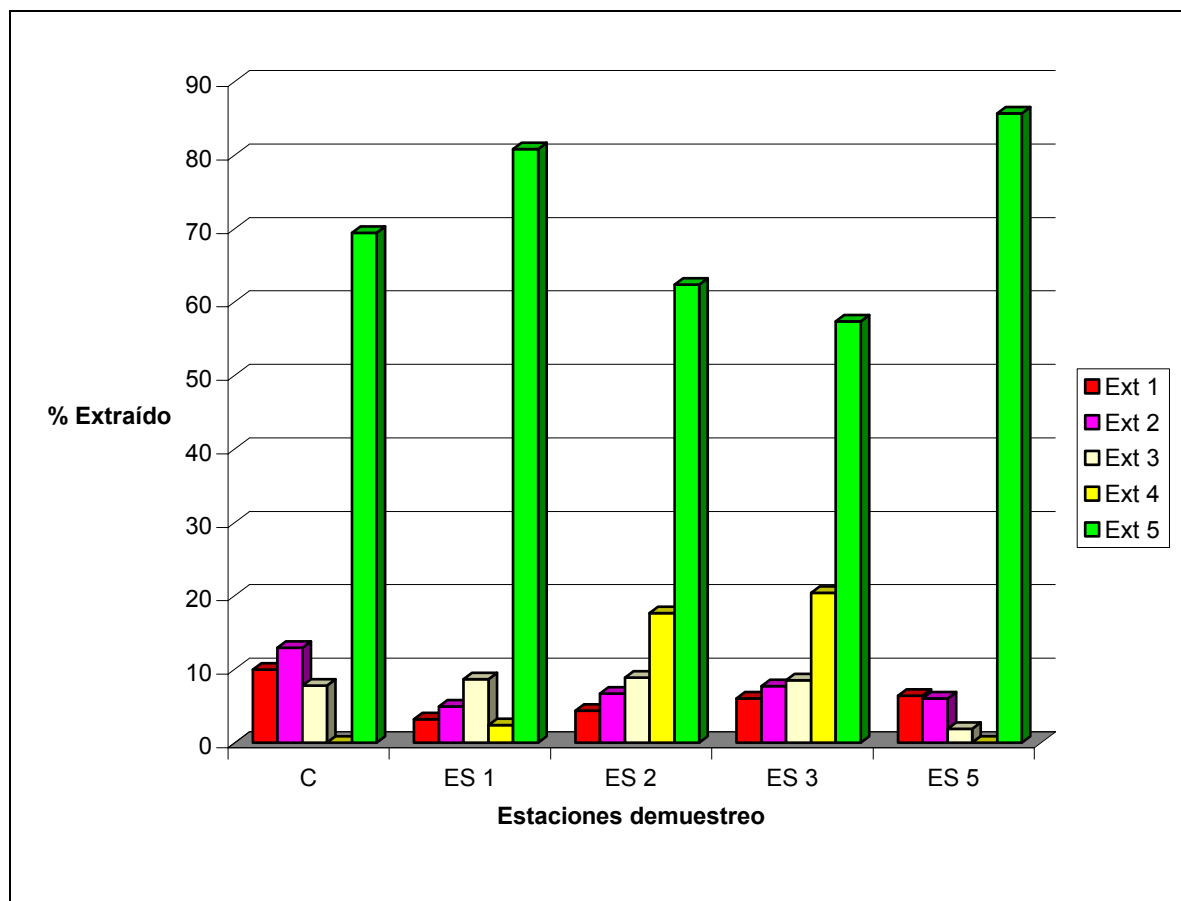


Figura 22. Especiación de Cadmio, línea de muestreo Centro-Escobedo.

En la mayoría de las estaciones de muestreo el cadmio está principalmente unido a la fracción residual, variando como sigue; hacia San Nicolás de 60 a 70%, hacia Escobedo mayor de 60%, hacia San Bernabé y Santa Catarina mayor de 50%, hacia Guadalupe mayor de 65%. Los menores porcentajes de la concentración de cadmio unido a la fracción residual se presentaron en las estaciones TE 2 y TE 3 respectivamente y fueron de una magnitud de 25%.

4.3.6 Cadmio intercambiable en suelo de Monterrey

En general, el porcentaje extraído de la concentración total de cadmio en la fase intercambiable no varía entre las líneas de muestreo; SN (2.5 – 3%), ES (3 – 6%), SB (4.78%), SC (2.6%) y GP (2.6 – 3.7%). Los porcentajes mayores de cadmio asociados a esta fase fueron determinados en C (10%), TE 1 (21%), TE 2 (23%) y TE 3 (9%).

4.3.7 Cadmio unido a la fase carbonatada en suelo de Monterrey

Respecto a la fase carbonatada, los porcentajes son como sigue; hacia San Nicolás (3.5 – 6%), hacia Escobedo (5 – 7%), hacia Santa Catarina (2.5 – 5%), hacia Tecnológico (5 – 9%), hacia Guadalupe (2.6 – 3.3%). En cuanto a la línea de muestreo hacia San Bernabé los valores de los porcentajes van aumentando de 3.21 a 11.35% a medida que se aleja del Centro, en el cual se determinó un 13%.

4.3.8 Cadmio unido óxidos de hierro y manganeso en suelo de Monterrey

En las estaciones TE 2 y TE 3 el metal está unido principalmente a óxidos de hierro y manganeso, mientras en la estación TE 1 el cadmio se encuentra unido a la materia orgánica, estos resultados son inusuales considerando que las sales de cadmio son mas solubles que las de plomo.

Las formas químicas del cadmio indican que el cadmio es probablemente emitido de procesos industriales, ya que no se encuentra en forma soluble en el suelo de la ZMM.

4.4 ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN

Para establecer y aplicar procedimientos de remediación de sitios contaminados y tomar las decisiones políticas adecuadas, es necesario primeramente determinar los niveles de contaminantes de dichos sitios.

El Índice de geoacumulación (Igeo) fue propuesto por Müller y descrito por Förstner y colaboradores en 1990 como medida cuantitativa de contaminación del metal en sedimentos acuáticos.

Los índices de geoacumulación relacionan la concentración total de metal de la muestra de interés con la concentración de origen natural del mismo metal, mediante la siguiente fórmula:

$$I_{geo} = \text{Log}_2 (C_n / 1.5 B_n) \quad (9)$$

donde:

C_n = concentración total del metal en suelo

B_n = concentración de origen natural del metal en suelo

En este trabajo se aplicó este índice de geoacumulación a las muestras de suelo superficial y se denominó como Índice geoquímico de contaminación.

Para interpretar la contaminación del suelo de la ZMM, se utilizaron los valores de Igeo propuestos por Muller (Håkanson, 1980), los cuales se muestran la Tabla XXII.

Tabla XXII

Descripción del Índice de geoacumulación (I geo) aplicado como factor de contaminación por Håkanson, 1980.

I geo	Contaminación
<1	Baja
1 – 3	Moderada
3 – 6	Considerable
> 6	Muy Alta

Para la determinación de los Índices geoquímicos de contaminación se determinaron las concentraciones de las muestras de suelo tomadas en zonas conurbadas de Monterrey como concentración natural del suelo (Bn), se realizó una mezcla de estas y se determinó la concentración de origen natural.

Los resultados obtenidos se presentan en el Apéndice F.

Los índices geoquímicos de contaminación nos muestran la acumulación de metales en puntos de muestreo con respecto a lo encontrado en zonas donde no hay contaminación antropogénica, así en conjunto con la especiación se puede conocer como y en que grado están biodisponibles los metales para su movilización a los diferentes ecosistemas.

Las gráficas resultantes se muestran en las Figuras 23 a 28.

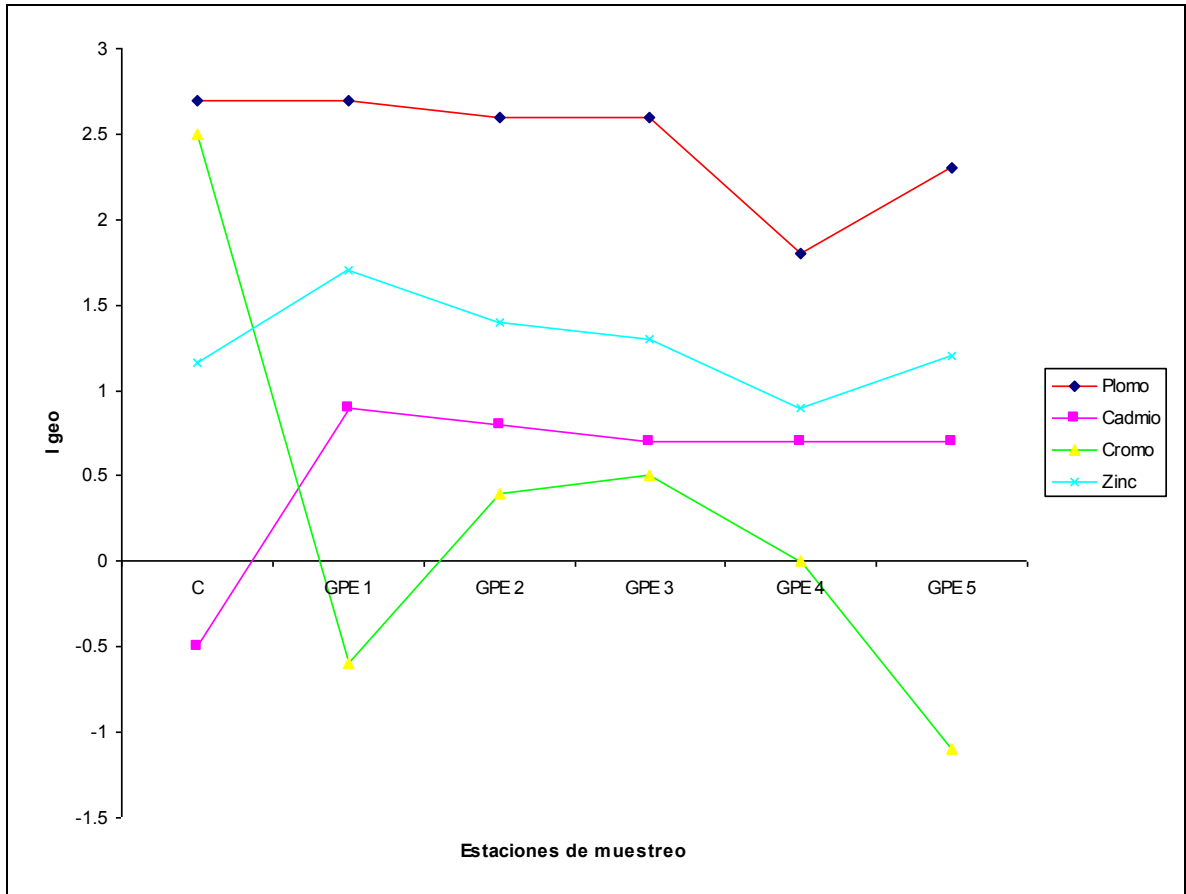


Figura 23. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – GPE.

En esta figura se puede constatar que los índices geoquímicos de contaminación mas altos son del plomo.

En las estaciones de muestreo orientadas hacia el municipio de Guadalupe, después del plomo los índices geoquímicos se presentan como sigue:

$$\text{zinc} > \text{cadmio} > \text{cromo}$$

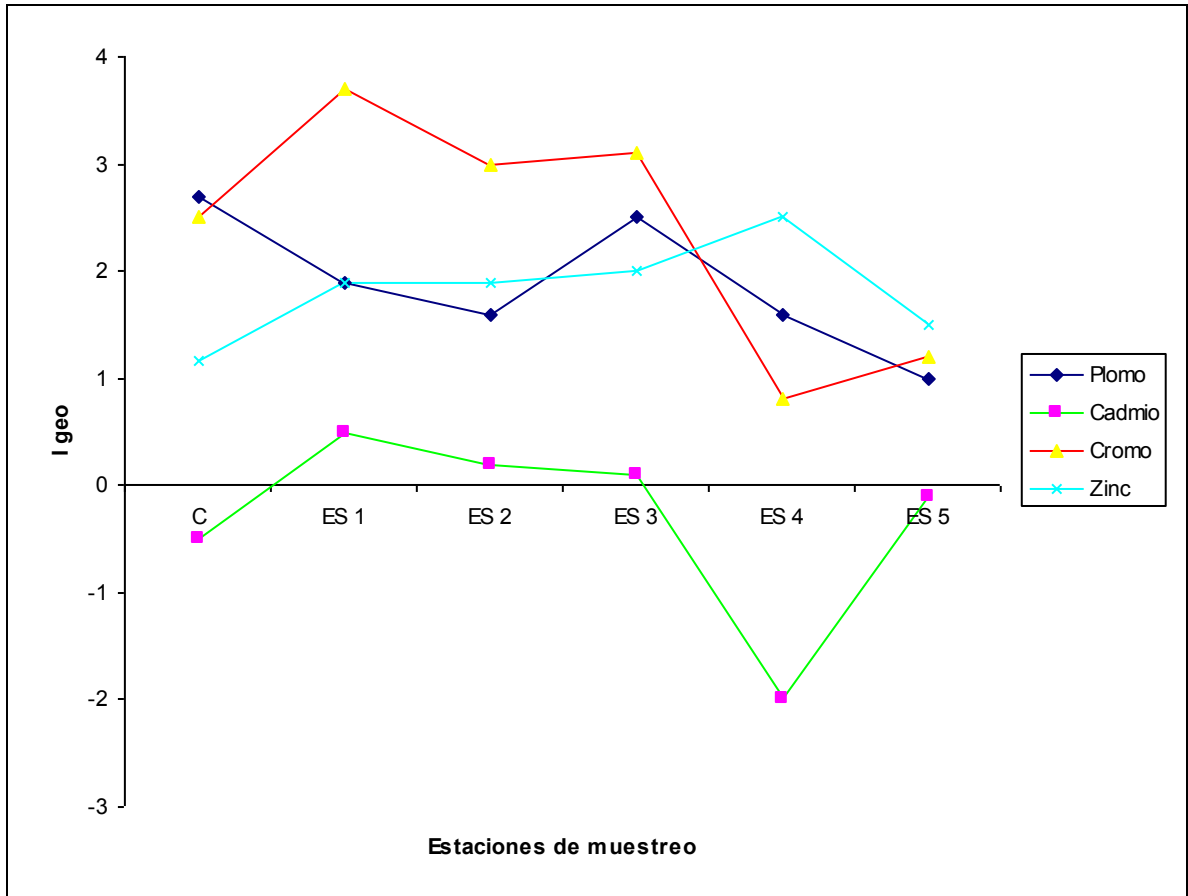


Figura 24. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – ES.

En las estaciones de muestreo orientadas hacia el municipio de Escobedo se puede observar con claridad que en tres puntos los índices geoquímicos de contaminación son mayores que 3. En estos puntos existe por lo tanto contaminación por acumulación de cromo.

Los índices de zinc y cromo son comparables y los menores índices los presenta el cadmio.

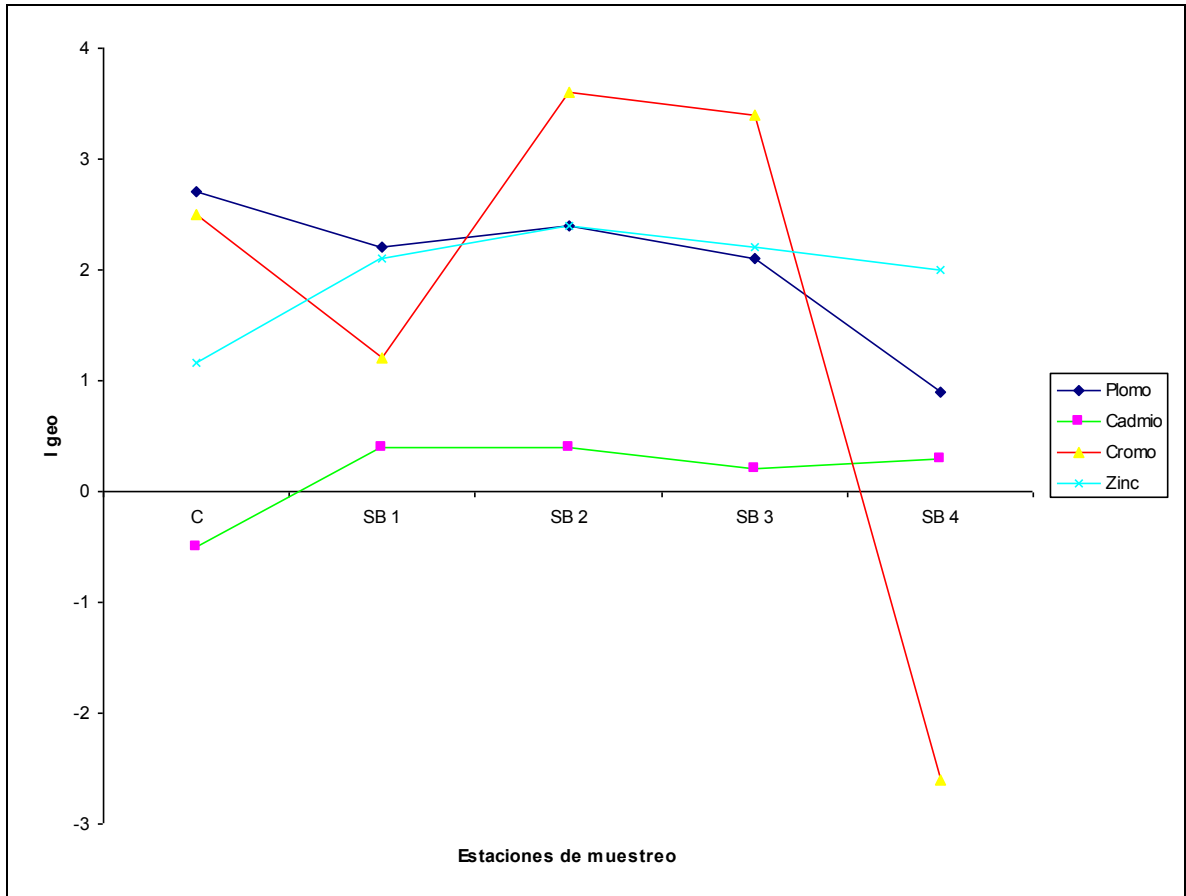


Figura 25. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – SB.

En las estaciones de muestreo orientadas hacia San Bernabé, al poniente de Monterrey, se presenta una situación similar a la anterior, con dos índices elevados mostrando la contaminación por acumulación del cromo, de la misma forma es mayor el índice de este metal mientras mas cercano está del centro de Monterrey.

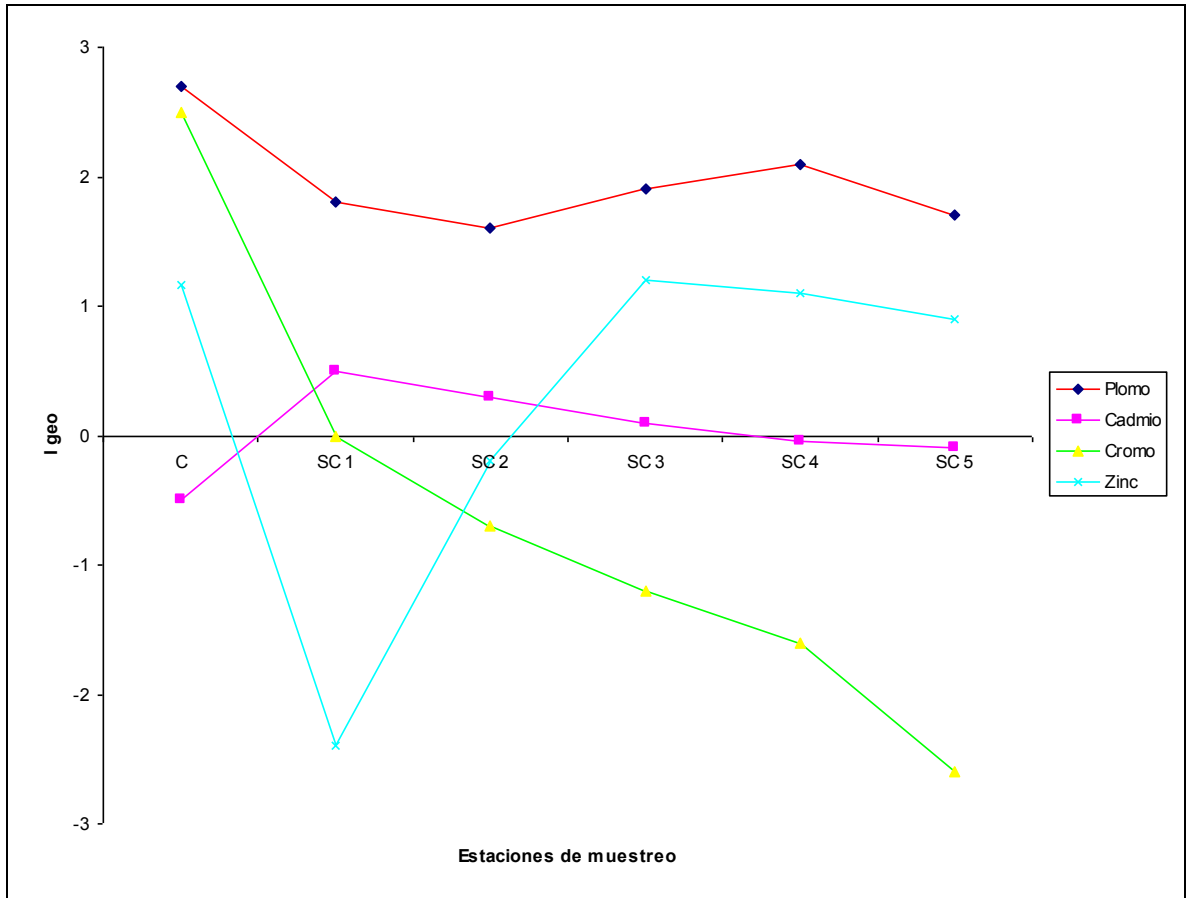


Figura 26. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – SC.

Las estaciones de muestreo dirigidas hacia el municipio de Santa Catarina presentan índices geoquímicos de contaminación de plomo, los cuales no exceden de 2, por lo cual no se presume contaminación por acumulación de metales.

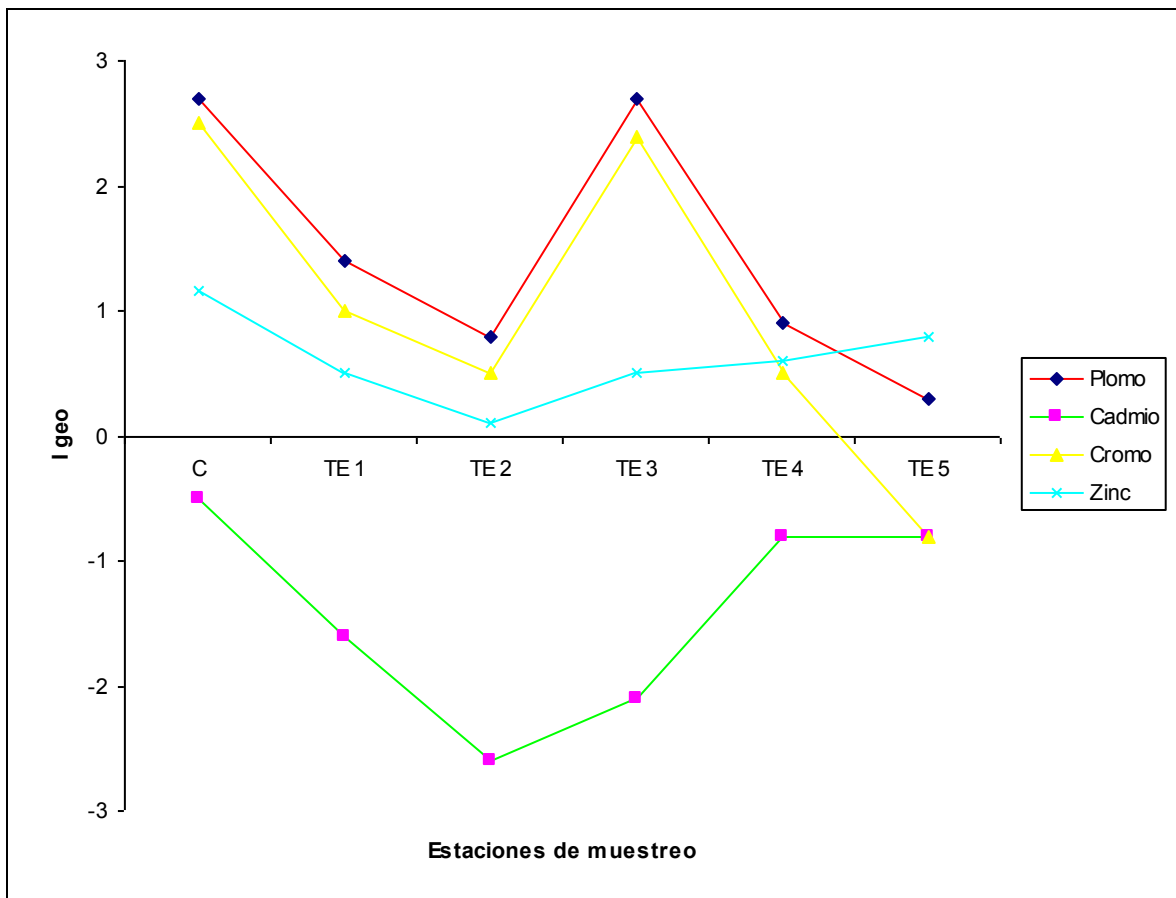


Figura 27. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – TE.

En esta figura se aprecia una similitud en la forma de acumularse de plomo y cromo en las estaciones de muestreo dirigidas hacia Tecnológico, aunque los valores de plomo son mayores. El cadmio sigue con los menores índices geoquímicos de contaminación.

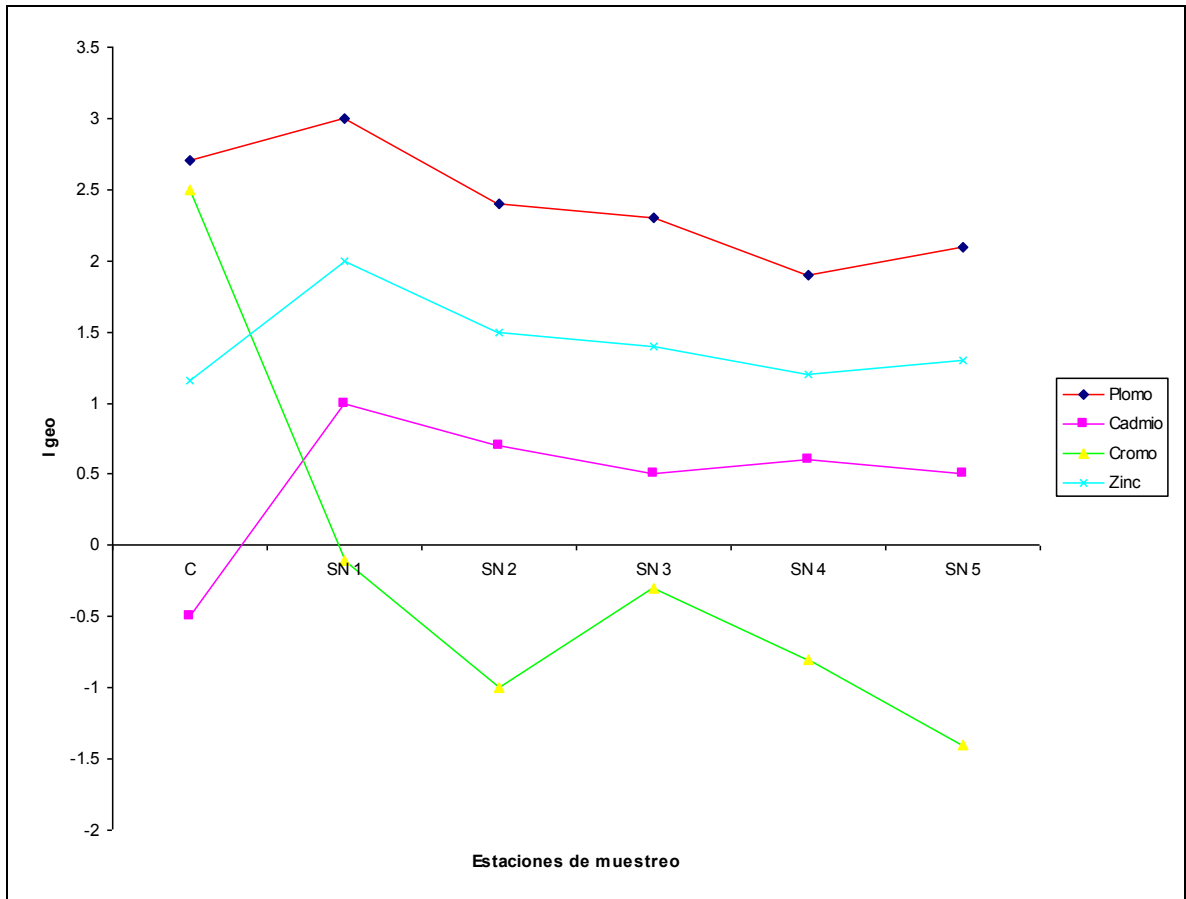


Figura 28. Índices geoquímicos de contaminación en la línea C – SN.

En esta figura se aprecia un índice geoquímico de contaminación mayor que 3, en las estaciones de muestreo orientadas hacia el municipio de San Nicolás, los índices son como sigue:

$$\text{plomo} > \text{zinc} > \text{cadmio} > \text{cromo}$$

En las Figuras de 23 a 28 se puede observar que en la mayoría de las estaciones de muestreo se presenta una tendencia; el Igeo disminuye al aumentar la distancia de la estación Centro, es decir entre mas se aleja del municipio de Monterrey.

Los valores de Igeo mayores de 3 se presentan en las estaciones ES 1, ES 2, ES 3, SB 2 y SB 3 y son debidos al cromo.

4.5 ANÁLISIS DE FACTORES

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística que consiste en sintetizar la información mediante la reducción del número de variables, perdiendo la menor cantidad de información posible.

Los nuevos componentes principales o factores serán una combinación lineal de las variables originales, y además serán independientes entre sí.

Un aspecto clave en ACP es la interpretación de los factores, ya que ésta no viene dada a priori, sino que será deducida tras observar la relación de los factores con las variables iniciales, se estudia tanto el signo como la magnitud de las correlaciones. Es sumamente importante el conocimiento sobre la materia de investigación.

Para el cálculo de los factores a partir de las variables se utiliza el Modelo Lineal, que establece que cada valor de una variable medida X_i se puede describir como una combinación lineal de varios factores hipotéticos.

Matemáticamente esto se expresa como:

$$X_{ij} = a_{i1} F_{1j} + a_{i2} F_{2j} + \dots + a_{iq} F_{qj} \quad (10)$$

donde X_{ij} es la concentración de un metal en un punto de muestreo, F es el factor hipotético y a es la contribución o el puntaje de cada factor.

La ecuación (10) se puede escribir en forma de matrices mediante la siguiente expresión:

$$X = A F \quad (11)$$

donde X es la matriz de correlación de los datos obtenidos, A es la matriz de las puntuaciones y F es la matriz de los valores de los factores.

En este trabajo la resolución matemática de esta ecuación se realizó mediante el ACP, empleando el software SPSS Versión 10.0

En seguida se describen los pasos de un análisis de componentes principales.

4.5.1 Obtención de la matriz de correlación

Un análisis de componentes principales se realiza de acuerdo a las altas correlaciones entre las variables, esto indica que existe información redundante y, por tanto, pocos factores explicarán gran parte de la variabilidad total.

Se utilizó para este análisis el coeficiente de correlación de Pearson (Apéndice A; II), los resultados se presentan a continuación.

Tabla XXIII

Matriz de correlación

	Plomo	Cadmio	Cromo	Níquel	Zinc	Hierro
Plomo	0	0.858269	0.88303	0.38272	0.29807	0.12305
Cadmio	0.03404	0	0.62608	0.36221	0.34615	0.37868
Cromo	0.02804	-0.0927	0	0.003527	7.24E-08	3.42E-06
Níquel	0.16528	0.17242	0.51581	0	0.00076	0.001176
Zinc	-0.1964	0.17818	0.80683	0.58085	0	1.10E-13
Hierro	0.28777	-0.16667	-0.73693	-0.56379	-0.92989	0

4.5.2 Selección del número de factores

La elección de los factores se realiza de tal forma que el primero de estos recoja la mayor proporción posible de la variabilidad original; el segundo factor debe recoger la máxima variabilidad posible no recogida por el primero, y así sucesivamente. Del total de factores se elegirán aquéllos que recojan el porcentaje de variabilidad que se considere suficiente, que en este trabajo será mayor del 90%.

Con el fin de determinar el número de factores necesarios para representar los datos, resulta muy útil examinar el porcentaje total de la varianza que es explicada por cada uno de ellos. La varianza total es la

suma de las varianzas de cada variable. Esto se expresa de manera estandarizada con una media de cero y una desviación estándar de 1.

El total de la varianza explicada por cada factor se identifica como Eigenvalue y se sugiere que sólo se consideren los factores cuyo Eigenvalue sea superior a 1 (criterio de la raíz latente) siendo que valores menores resultarían en factores inferiores a lo que representa una simple variable la cual tiene una varianza de 1. Este procedimiento es recomendable cuando se trata de entre 20 y 50 variables.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la varianza explicada.

Tabla XXIV

Varianza total explicada

Componente	Eigenvalue	% Varianza	% Varianza Acumulada
1	3.130	52.169	52.169
2	1.166	19.436	71.605
3	1.042	17.366	88.971
4	0.448	7.468	96.439
5	0.154	2.575	99.014
6	0.059	0.986	100.00

En el presente trabajo se utilizó el criterio scree test, el cual consiste en realizar una gráfica en la que se muestran los factores y su valor propio (Eigenvalue), se trazó una línea tangente de derecha a izquierda y se extrajeron los factores que quedan por arriba de esta línea. De acuerdo a este análisis, con esta técnica multivariante son obtenidos cuatro factores.

La figura 29 muestra el scree test para la matriz de datos obtenida.

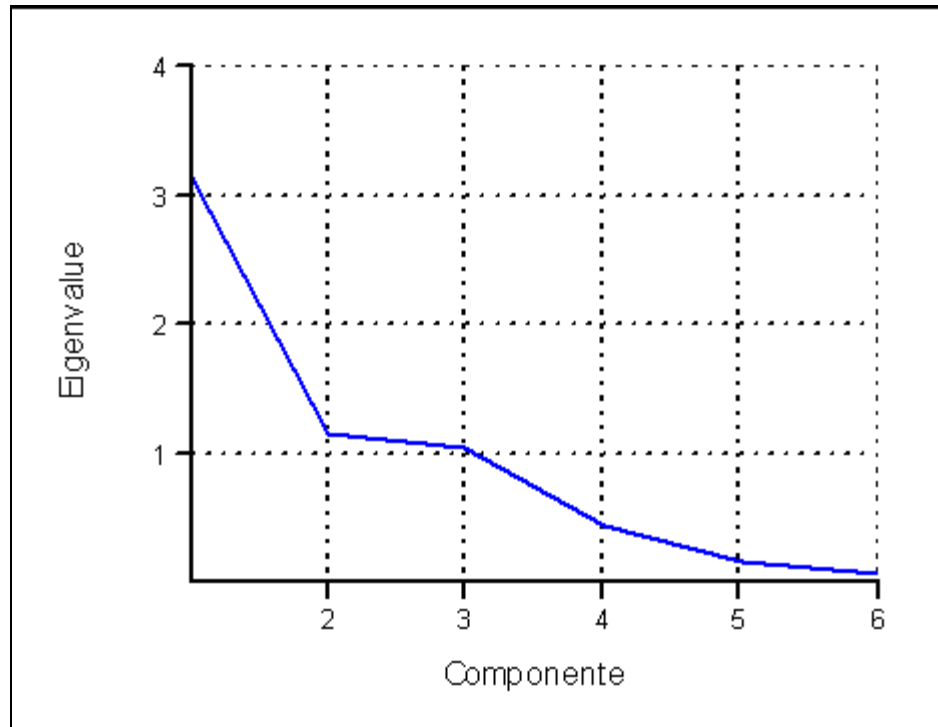


Figura 29. Scree Plot.

4.5.3 Obtención de la matriz de factores

Una vez seleccionados los componentes principales, se representan en forma de matriz.

Cada elemento de ésta representa los coeficientes factoriales de las variables (las correlaciones entre las variables y los componentes principales). La matriz tendrá tantas columnas como componentes principales y tantas filas como variables.

4.5.4 La fase de rotación

La rotación de factores se realiza para transformar la matriz inicial en una matriz que sea más fácil de interpretar, lo cual es importante para identificar factores que sean substancialmente significativos.

Cuando varios factores tienen una carga significativa respecto a varias variables, resulta muy difícil determinar la forma como difieren los factores.

La rotación no afecta la bondad de la solución factorial, y aunque la matriz factorial cambia, las communalidades y los porcentajes de la varianza total explicada no cambian, pero los porcentajes atribuibles a cada factor si cambian. La rotación redistribuye la varianza explicada por los factores individuales. Así que diferentes métodos de rotación pueden conducir a la identificación de factores diferentes.

El método de rotación Varimax trata de minimizar el número de variables que tienen alta carga en un factor.

Este método ofrece una clara separación entre factores y es ampliamente utilizado en el tratamiento de matrices de datos de Química Ambiental.

Es necesario agrupar las variables que tienen una carga grande respecto al mismo factor.

Tabla XXV**Matriz de componentes rotada**

	Componentes			
	1	2	3	4
Cr	0.926			
Ni	0.917			
Fe	-0.872			
Pb		0.983		
Cd			0.993	
Zn				0.908

4.5.5 Cálculo de las puntuaciones factoriales

Una vez que se tienen los factores, cada componente principal tiene una puntuación que nos permite posteriormente su representación gráfica y la interpretación de los resultados.

El cálculo de las puntuaciones factoriales se realiza a partir de la matriz factorial rotada y se basa en el modelo de la regresión múltiple, de acuerdo con la ecuación:

$$F_{ij} = P_{i1} Z_1 + P_{i2} Z_2 + \dots + P_{ix} Z_x = \sum_1^x F_{i1} Z_1 \quad (12)$$

donde F_{ij} es la puntuación factorial del individuo j en el factor i , P_{il} es la ponderación factorial de la variable l en el factor i y Z_l son las puntuaciones típicas del sujeto con cada variable.

Los valores de los factores obtenidos se muestran el Apéndice G.

La gráfica obtenida del análisis de factores, que resulta de colocar en el eje de las abscisas las estaciones de muestreo y en el de las ordenadas el valor de los factores, se presenta a continuación.

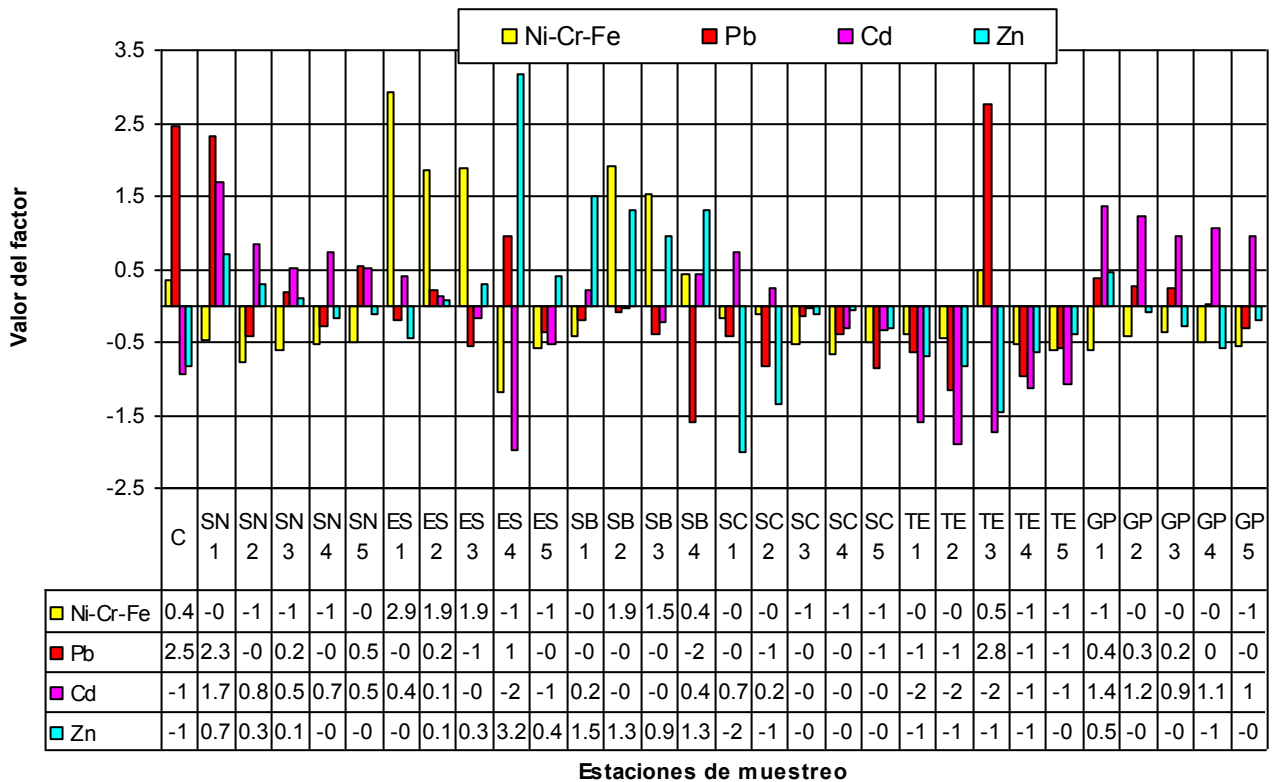


Figura 30. Análisis de factores aplicado a muestras de la ZMM.

El análisis de factores aplicado a la matriz de datos de las muestras de suelo de la ZMM arrojó 4 factores, los cuales se ilustran en la Figura 30; el primero involucra a Ni, Cr y Fe (este último negativo), y los otros tres factores son cada uno un metal respectivamente.

Cada uno de los factores mencionados se encuentra en exceso o deficiencia con respecto a la media de los mismos, en los diferentes puntos de muestreo, resultando como sigue:

- El factor 1 (Ni, Cr y Fe) se encuentra en exceso en ES1, ES2, ES3, SB2, SB4 y SB3, mientras que deficiencia de este factor puede observarse en ES4 y SN2.
- El factor 2 (Pb) se encuentra en exceso en C, SN1, TE3, ES4, mientras que deficiencia de este factor puede observarse en TE4.
- El factor 3 (Cd) se encuentra en exceso en SN1, GP1, GP2, GP3, GP4, GP5 y SN2 mientras que deficiencia de este factor puede observarse en ES4, TE1, TE2, TE3, TE4 y TE5.
- El factor 4 (Zn) se encuentra en exceso en ES4, SB1, SB2 y SB3, mientras que deficiencia de este factor puede observarse en SC1, SC2 y TE3.

4.6 ANÁLISIS POR AGRUPAMIENTO

El objetivo del Análisis por agrupamiento es obtener grupos de objetos de forma que, por un lado, los objetos pertenecientes a un mismo grupo sean muy semejantes entre sí y por el otro, los objetos pertenecientes a grupos diferentes tengan un comportamiento distinto con respecto a las variables analizadas.

La distancia, d , en un espacio n -dimensional con coordenadas (x_1, x_2, \dots, x_n) y (y_1, y_2, \dots, y_n) se calcula habitualmente a través de la distancia Euclídea definida por:

$$d = [(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2]^{1/2} \quad (13)$$

Existen diversos métodos para formar los grupos, el más común procede a agrupar los objetos en grupos cada vez más grandes hasta que lleguen a constituir uno sólo. Este es el método de Análisis Jerárquico Aglomerativo.

El proceso se inicia uniendo dos casos u objetos que son los más cercanos o similares entre sí y luego se siguen añadiendo otros, paso a paso, según la cercanía o similitud respecto al grupo ya formado. Una vez que se identifica un caso con un grupo, el caso no puede ser transferido a otro grupo, sólo puede ser parte de otro grupo en el momento que su grupo original se integre para formar otro grupo mayor.

Existen diversos criterios para decidir si un caso pertenece a un grupo. Estos criterios están basados en una matriz de distancia o similitud. Entre ellos podemos citar:

- La técnica del vecino más cercano: esta técnica combina o integra aquellos objetos que tiene la distancia más pequeña entre sí.
- La técnica del vecino más lejano: en esta técnica, la distancia entre dos grupos se define como la distancia entre sus dos puntos más lejanos.

Los métodos de varianza tratan de generar conglomerados a fin de reducir la varianza dentro de los grupos.

El método de Ward fue utilizado en este estudio, en este método para cada conglomerado se calculan las medias para todas las variables. Después, para cada objeto, se calcula la distancia euclidiana cuadrada para las medias de los grupos; estas distancias se suman a todos los objetos. En cada etapa, se combinan los dos conglomerados con el menor incremento e la suma total de los cuadrados de las distancias dentro de los conglomerados.

En la Figura 31 se muestra el diagrama de árbol o dendrograma, en el cual se agrupan los puntos de muestreo de acuerdo a su similitud en contaminación por metales.

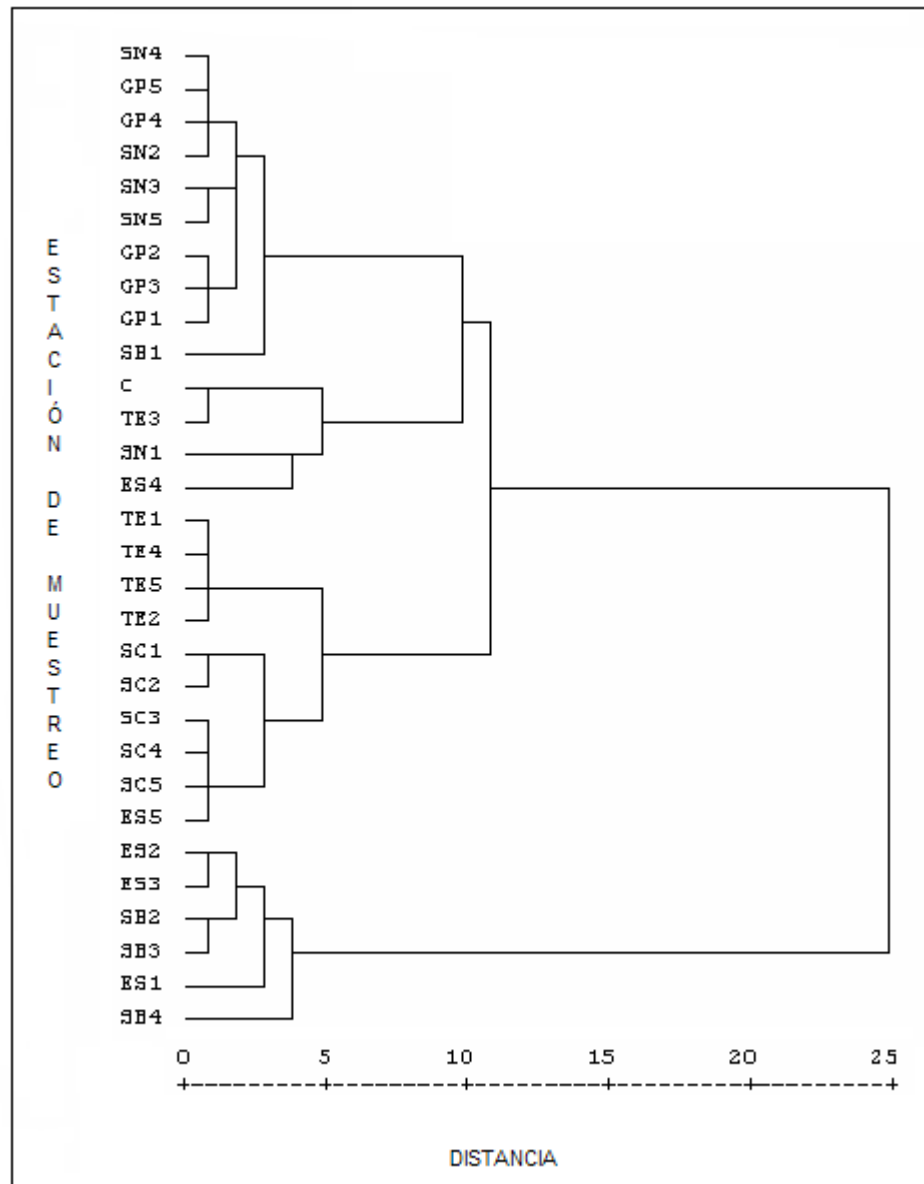


Figura 31. Análisis por Agrupamiento de metales en suelo superficial de Monterrey.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

En este trabajo se determinaron estructuras de contaminación por metales pesados del suelo superficial de la ZMM, además, mediante estudios de especiación química, se evaluó la movilidad de plomo y cadmio en este ecosistema.

En el centro de la Ciudad de Monterrey la concentración de plomo determinada en suelo rebasa el límite permisible (400 mg/Kg) establecido por la EPA para suelo de uso recreativo y residencial, presentando un índice de geoacumulación de plomo de 3, que corresponde a una contaminación moderada a considerable, por lo cual existe la necesidad de tomar acciones correctivas para prevenir contaminación por este metal.

Las muestras correspondientes a las estaciones de ES4 (*Avenida Tenochtitlan, entre décima cuarta y décima quinta, en San Nicolás de los Garza*) y TE3 (*Avenida Garza Sada y Alfonso Reyes, en Monterrey*) también presentan concentraciones de plomo superiores a 400 mg/Kg. En estas avenidas se presenta un alto tráfico vehicular, con lo cual esta actividad representa una de las principales fuentes de emisión de plomo en la ciudad. El análisis de factores confirma el exceso relativo de este metal. Un análisis visual del lugar indica un impacto ambiental por industrias que emplean plomo y zinc en sus procesos, además de la presencia de gasolineras en las cercanías.

En la mayoría de las estaciones de muestreo la concentración de cadmio determinada rebasa el límite establecido por la normatividad de España (3 mg/Kg), en las estaciones de muestreo con orientación hacia Guadalupe se determinaron concentraciones mayores a 10 mg/Kg, las cuales exceden el límite establecido en Canadá para suelos de uso residencial.

Las concentraciones de cromo encontradas en las muestras de suelo correspondientes a las estaciones C, ES1, ES2, SB2 y SB3 son mayores al límite establecido en España (150 mg/Kg). En estos puntos de muestreo confluyen avenidas como: Ruiz Cortines, Simón Bolívar, Lincoln, Fidel Velásquez y Manuel L. Barragán, en ellas se observa una gran variedad de pequeñas y medianas industrias, principalmente talleres que procesan metales, además de lotes donde se acumulan desechos metálicos.

Las máximas concentraciones de zinc fueron del orden de 500 mg/Kg y se obtuvieron en las estaciones de muestreo con orientación hacia Escobedo y San Bernabé, lo cual indica la posible influencia de una industria localizada en Escobedo, que se dedica a la extracción de zinc de minerales. En general, los índices de geoacumulación de este metal son menores de 3 para todas las muestras analizadas, lo cual indica un nivel de contaminación bajo a moderado por este metal.

La concentración promedio de hierro fue de aproximadamente 2000 mg/Kg, la cual es característica de una ciudad fuertemente industrializada.

El análisis de factores muestra cuatro posibles estructuras de contaminación, mientras que el primer factor incluye a Ni, Cr y Fe, los tres factores restantes se describen por un solo metal: Pb, Cd, y Zn respectivamente.

El Factor 1, representado por níquel, cromo y hierro, se halla en exceso en tres estaciones de la línea de muestreo hacia Escobedo, cercano a estas se encuentran vías de ferrocarril que transporta materiales metálicos, así como industrias en las que se aprecian hacimientos de desechos, principalmente metálicos. Este mismo factor también se concentra en muestras tomadas en estaciones orientadas hacia San Bernabé. Aquí las fuentes de contaminación son de origen difuso, probablemente causado por actividades de talleres mecánicos,

además se observan bodegas, centros comerciales y un alto tráfico vehicular por las avenidas que confluyen en este sector.

La muestra tomada en la estación SN1 (*Calle Magallanes y Vía a Tampico, Colonia Treviño, Monterrey*) presenta un exceso de plomo y cadmio (Factores 2 y 3) con respecto al resto de las estaciones. La posible fuente de contaminación es la deposición partículas de emisiones de una fábrica de procesado de vidrio ubicada en las cercanías de la estación SN1.

El Factor 3 (cadmio) también se encuentra en el municipio de Guadalupe, dónde rebasa la media de concentración en suelo de la ZMM, las posibles fuentes de este impacto ambiental son actividades de industrias de pinturas y lubricantes ubicadas en el sector.

El Factor 4, representado por Zn, se encuentra principalmente acumulado en la estación ES4 (*Avenida Tenochtitlan, entre décima cuarta y décima quinta, en San Nicolás de los Garza*). La causa principal son los vientos que transportan las emisiones de una industria productora de Zinc ubicada al poniente del punto de muestreo en el municipio de Escobedo.

Con el análisis por agrupamiento se determinó que las estaciones de muestreo en San Bernabé y Escobedo están expuestas a un mismo tipo de contaminación, que de acuerdo al análisis de factores corresponde al Zn.

En el dendrograma se observan también otros 3 grupos que incluyen estaciones de muestreo localizadas en Guadalupe, San Nicolás, Tecnológico y Santa Catarina, lo cual indica el origen difuso de la contaminación producida por el sistema de transporte y actividades industriales propias de la zona.

Debido a su alta toxicidad y elevado uso industrial se realizaron estudios de especiación química para plomo y cadmio. Estos estudios mostraron que solo un 5% del plomo en suelo de Monterrey es extraíble

con Acetato de Sodio a pH 8.2, lo cual indica la baja movilidad del plomo en condiciones ambientales normales.

Cuando las condiciones de acidez se modifican a pH menor a 5.0 el plomo puede ser movilizado del suelo hasta en un 30%, esta fracción del plomo, que está como carbonato, puede ser lixiviado bajo condiciones pluviales ligeramente ácidas y transportarlo hacia ríos y mantos acuíferos, lo cual representa un riesgo potencial para la calidad del agua de la ZMM.

Los experimentos de especiación muestran que el cadmio se encuentra principalmente (mas del 50%) en la fracción residual en la mayoría de las muestras de suelo de la ZMM, es decir, para su lixiviación son necesarias condiciones extremas de acidez (HNO_3 concentrado) y temperaturas superiores a 200°C.

Mientras que el cadmio unido a óxidos de hierro y manganeso varía de 9 a 15%, el porcentaje unido a la materia orgánica alcanza hasta un 45% en algunas muestras. La asociación de cadmio a óxidos de hierro y manganeso, indica que este metal puede ser liberado y movilizado hacia corrientes acuáticas bajo condiciones reductoras

Por lo anterior se puede establecer una diferencia marcada entre las fuentes de emisión de plomo y cadmio. Dado que el cadmio se encuentra poco biodisponible, su origen son fuentes dedicadas a la extracción y procesado de minerales, donde este metal se encuentra principalmente como óxido o sulfuro.

Mientras que el plomo al encontrarse en un mayor porcentaje en las fracciones carbonatada e intercambiable indica que éste proviene principalmente de procesos químicos donde se encuentra en forma disuelta o en forma de sales solubles en condiciones ligeras de acidez, como por ejemplo pigmentos de pinturas, residuos de baterías de automóviles y compuestos organometálicos provenientes de emisiones del tráfico vehicular.

El presente trabajo muestra un panorama y el primer punto de referencia para la realización de un inventario de metales en suelo de Monterrey, así como las coordenadas específicas para el muestreo de estudios posteriores.

REFERENCIAS

Abernathy, C.O. and Poirier, K.A. Uncertainties in the risk assessment of essential trace elements: the case of zinc. *Human and Ecological Risk Assessment* 3, 4,: 627-633. (1997).

Adriano, D. C. "Trace elements in the terrestrial environment" Springer-Verlag, N. Y., p. 533. (1986).

Adriano, D.C. "Biogeochemistry of trace metals" Lewis Publications, Boca Raton, Fla., p. 514. (1992).

Aggett, P.J. and Comerford, J.G. Zinc and human health. *Nutrition Reviews* 53, 9: S16-S22. (1995).

Allen, S. E., J. A. Parkinson, & A. P. Rowland Pollutants: Chemical Analysis of Ecological Materials. Blackwell Publications, Oxford, p. 368. (1989).

Alloway B. J., *Heavy Metals in Soil.*, Blackie Academic and Professional, 2nd edition, p. 368, London, (1995).

Alloway, B. J. *Heavy metals in soils.* John Wiley and Sons, Inc. New York, ISBN 0470215984. (1990).

Aquino, V. R. Contaminación marina por metales pesados y otros efluentes industriales y domésticos, p. 109-129. (1980).

Bagshaw, J.C, Rafiee, P., Matthews, C.O. and Macrae, T.H. Cadmium and zinc reversibly arrest development of *Artemia lavrae*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 37: 289-296, (1986).

Barber, S. A., "Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach" John Wiley & Sons, New York, (1984).

Becerra, C. A. *Geochemical Study of Toxic Heavy Metals Suite in Sediment.* (2000).

Bernard, A.M., Vyskocil, A., Kriz, J., Kodl, M. and Lauwerys, R. Renal effects of children living in the vicinity of a lead smelter. *Environmental Research* 68: 91-95. (1995).

Bloom, P. R. "Metal-Organic Matter Interactions in Soil" Chemistry in the Soil Environment ASA. Special Publication No. 40. Madison, p. 129-150. (1981).

Blus, L.J., Henny, C.J., Hoffman, D.J. and Grove, R.A. Lead toxicosis in tundra swans near a mining and smelting complex in Northern Idaho. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 21: 549-555. (1991).

Borggaard The use of EDTA in soil analysis: Acta Agriculturae Scandinavica, v. 26, p. 144-150. (1976).

Bourg, A. Metals in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization, in Salomons, W., and Forstner, U., eds., Chemistry and Biology of solid waste: Berlin, Springer-Verlag, p. 3-32. (1988).

Brookins, D.G. "Eh-pH diagrams for Geochemistry" Springer-Verlag, Berlin, p. 176. (1988).

Brummer, G.W. "Heavy Metals Species, Mobility and Availability in Soils. The importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, ed. by Dahlem Conference. Springer-Verlag, p. 169-192. (1986).

Bryan, G.W. and Langston, W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environmental Pollution 76: 89-131. (1992).

Cabrera, C., Ortega, E., Gallego, C., Lopez, M.C., Lorenzo, M.L. and Asensio, C. Cadmium concentration in farmlands in southern Spain: possible sources of contamination. The Science of the Total Environment 153: 261-265. (1994).

Calmano, W., Welter, E., Magnold, S. HASSYLAB Anual report, p. 861 (1997), p. 781 (1998), p. 769 (1999).

Campos, N. H. La contaminación por metales pesados en la Ciénaga Grande de Santa Marta, Caribe colombiano. Caldasia 16(77): 231-244. (1990).

Chao, L.L., Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 36, 764. (1972).

Chao, T.T. Use of partial dissolution techniques in exploration geochemistry: Journal of Geochemical Exploration, v. 20, p. 101-135. (1984).

Chao, T.T.; Sanzolone, R.F. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 385, (1989).

Chao, T.T.; Zhou, L. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 225, (1983).

Chaowalit. Arom. Contamination of Heavy Metals in Stream Sediments from Lead Mining, Major Program Environmental Management, Thesis. (1991).

Chung, K. S. Cadmium tolerance of the white mullet *Mugil curema* and its use to predict survival, probability in polluted sea waters. *Bol. Inst. Oceanogr. Oriente*, 17(1 & 2): 105-107. (1978).

Collivignarelli, C., Riganti, V. and Urbini, G. Battery lead recycling and environmental pollution hazards. *Conservation and Recycling* 9, 1: 111-125. (1986).

Cooper, B.S., Harris, R.C., *Mar. Pollut. Bull.* 5, 24. (1974).

Crock, J.G., and Severson, R.C. Four reference soil and rock samples for measuring element availability in the western energy regions: U.S. Geological Survey Circular 841, p. 16. (1980).

Deurer, R., Förstner, U., Schmoll, G., *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, (1978).

Dudka, S., Piotrowska, M., Chlopecka, A. and Witek, T., Trace metal contamination of soils and crop plants by the mining and smelting industry in Upper Silesia, South Poland. *Journal of Geochemical Exploration* 52: 237-250, (1995).

Elder, J.F. Metal biogeochemistry in surface-water systems - A review of principles and concepts: U.S. Geological Survey Circular 1013, p. 43. (1989).

Elinder, C. G. and Jarup, L. Cadmium exposure and health risks: recent findings. *Ambio* 25, 5: 370-373. (1996).

Engler, R. M. et al. 168th Meet. Amer. Chem. Soc., Atlantic City, N. (1974).

Fiedler, H.D.; López-Sánchez, J.F.; Rauret, G., Quevauviller, P.; Ure, A.M.; Muntau, H. Study of the stability of extractable trace metal contents

in a river sediment using sequential extraction. *Analyst* 119, 1109-1114. (1994).

Florence, T.M., Stauber, J.L. and Ahsanullah, M. Toxicity of nickel ores to marine organisms. *The Science of the Total Environment* 148: 139-155. (1994).

Forstner, U., Calmano, W., Inorganic pollutants, particularly heavy metals in estuary. In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*, eds. E. Olausson and I. Catol, John Wiley and Sons, New York, pp: 307-340, (1980).

Forstner, U. *Fresenius Z., Anal. Chem.* 17, 604, (1983).

Forsyth, D.S., Dabeka, R.W. and Cleroux, C. Organic and total lead in selected fresh and canned seafood products. *Food Additives and Contaminants* 8, 4: 477-484. (1991).

Garrels, R.M., Mackenzie, F.T. and Hunt, C. *Chemical Cycles and the Global Environment*. William Kaufman, Inc., Los Altos, CA. 206 pp. (1975).

Gibbs, R. J. *Science* 180, 71. (1973).

Gibson, M.J.; Farmer, J.G: Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollut. Ser. B.* 11, 117-135. (1986).

Goyer, R. A. Toxic effects of metals. In *Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons*, Fifth Edition, Klaassen, C.D. [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division, ISBN 0071054766. (1996).

Goyer, R.A. Lead toxicity: current concerns. *Environmental Health Perspectives* 100: 177-187, (1993).

Griffin, T. M.; Rabenhorst, M.C.; Fanning, D., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1010, (1989).

Gunn, A.M, Winnard, D.A., and Hunt, D.T.E. Trace metal speciation in sediments and soils, In *Kramer, J. R., and Allen, H. E., eds., Metal Speciation: Theory, Analysis and Application*, Lewis Publications , Boca Raton, Fla., p. 261-294. (1988).

Gupta, S.K., Chen, K.Y., *Environ. Lett.*, 10, 129. (1975).

Håkanson, L., An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach. *Water Research*, v.14., p.975-1001. (1980).

Hall, G. E. M., Vaive, J. E. and Kaszycki, C. The diagnostic capabilities of selective leaching, in *EXPLORE* (Journal for the Association of Exploration Geochemists), No. 80, July 1993, p. 3-9. (1993).

Harrison, R. M.; Laxen, D.P.H.; Wilson, S. J., *Environ. Sci. Technol.* 15, 1378, (1981).

Henny, C.J., Blus, L.J., Hoffman, D.J., Grove, R.A. and Hatfield, J.S., Lead accumulation and osprey production near a mining site on the Coeur d'Alene River, Idaho. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21: 415-424. (1991).

Hernández, P. M. T., García M. M., Cañas P. Regla, Sardiñas P. O. "Fracciones biodisponibles de arsénico, plomo, cadmio y mercurio en sedimentos de corrientes superficiales seleccionadas" *Rev Cubana High Epidimiol.*; 37 (3), 132-5. (1999).

Holmgren, G.S. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 31, 210. (1967).

IARC Nickel and certain nickel compounds. In: IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans. IARC monographs, Vol. 1-29, (1998).

IARC Cadmium and certain cadmium compounds. In: IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans. IARC monographs, Vol. 1 to 29. (1998).

IARC Chromium and certain chromium compounds. In: IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans. IARC monographs, Vol. 1 to 29. (1998).

Iwata, K., Saito, H., Moriyama, M. and Nakano, A. Renal tubular function after reduction of environmental cadmium exposure: a ten year follow-up. *Archives of Environmental Health* 48, 3: 157-163. (1993).

Jackson, M.L. *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall Publ. (1958).

Jarup, L., Persson, B. and Elinder, C.G. Blood cadmium as an indicator of dose in a long-term follow-up of workers previously exposed to cadmium. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health* 23, 1: 31-36. (1997).

Jiménez, R., Fernández E., Fernández, J. y Aguilar, J. Estudio comparativo de métodos para la determinación de elementos traza en suelos. *Edafología*. Volumen 7-3. p. 177-184. (2000).

Jones, B. and Turki, A. "Distribution and speciation of heavy metals in superficial sediments from the Tees Estuary, North East England" *Marine Pollution Bulletin*, 34, 768. (1997).

Kabata, Pendias A., Trace elements in soil and plants. CRC Press, Boca Raton, FL., p. 315, (1989).

Kheboian, C.; Bauer, C.F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59, 1417-1423. (1987).

Kimbrough, D.E, Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L. and Mabuni, C. A critical assessment of chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 1: 1-46. (1999).

Kirk G. Scheckel,* Christopher A. Impellitteri, James A. Ryan, and Thomas McEvoy, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (9), 1892 -1898, (2003).

Kodama, H.; Wang, C. (1989). *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 53, 526.

Kragten, J. "Atlas of Metal-ligand equilibria in aqueous solution" John Wiley & Sons, New York, p. 781. (1978).

Kramar, U., Barbarín, J. M., Puchelt, H., Hubberten, H., Viera, F. "Variations of heavy metals in sediments of the Río Santa Catarina passing the city of Monterrey, Nuevo León, México" *Zbl. Geol. Paläont. Teil I*, p. 1917-1925. (1992).

Kragten, J., Atlas of Metal-ligand equilibria in aqueous solution. John Wiley & Sons, New York, p. 781, (1978).

Lacalle, P. B., Fernández, P., González, P. y Romero, A. Diferencias en la biodisponibilidad de metales pesados entre suelos naturales y suelos contaminados. *Edafología*. Volumen 7-3. p. 251-265. (2000).

Lacerda, L. D. de, L. A. Martinelli, C. E. Rezende, A., A. Mazeto, A. R. C. Ovalle, R. L. Victoria, C. A. R. Silva, & A. B. Nogueira The fate trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. *Scien. Total Envir.*, 75: 169-180. (1988).

Lavkulich, L.M.; Wiens, J. H. (1970). *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 34, 755.
Leleyter, L., and J.L. Probst. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 73:109–128. (1999).

Leventhal, J. and Taylor, C. Comparison of methods to determine degree of pyritization: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 2621-2625. (1990).

Lindsay, W. L. "Chemical equilibria in soils" John Wiley & Sons, New York, p. 449. (1979).

López-Sánchez, J.F.; Rubio, R.; Rauret, G. Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 113-121. (1993).

Luoma, S., Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?: *Hydrobiologia*, v. 176-177, p. 379-396. (1989).

Maher, W. A. *Bull., Environ. Contam. Toxicol.* 2, 339. (1984).

Mance, G. and Yates, J. Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Nickel. Water Research Centre Technical Report TR211. (1984).

Mateo, R., Martinez-Vilalta, A. and Guitart, R. Lead shot pellets in the Ebro Delta, Spain: densities in sediments and prevalence of exposure in waterfowl. *Environmental Pollution* 96, 3: 335-341. (1997).

McKinney, J., Rogers, R., Metal bioavailability: *Environmental Science and Technology*, v. 26, p. 1298-1299. (1992).

Meguellati, N. Mise au point d'un schema d' extractions selectives des polluants metalliques associes aux diverses phase constitutives des sediments, These 3eme cycle, Universite de Pau. (1982).

Miller, J. & Miller, J., *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Pearson Educación, Cuarta edición, Madrid, (2002).

Miller, W.P.; Martens, D.C.; Zelany, L.W: Effect of the sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 598-601. (1986).

Morel, F. M. *Principles of Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York. p.446. (1983).

Morgan, R. K. Copper accumulation in soils from two different-aged apricothorchards in Central Otago, New Zealand. *International Journal of Environmental Studies*, 43: 161-167. (1993).

Morse, J.W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: Implications for their bioavailability: *Marine Chemistry*, v. 46, p. 1-6. (1994).

Mueller, P.W., Paschal, D.C., Hammel, R.R., Klincewicz, S.L. and MacNeil, M.L. Chronic renal effects in three studies of men and women occupationally exposed to cadmium. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 23: 125-136. (1992).

Mukherjee, A.B. Chromium in the environment of Finland. *The Science of the Total Environment* 217: 9-19. (1998).

Nriagu, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environmental Pollution* 50: 139-161. (1988).

Nriagu, J.O. Global cycle of nickel. In *Nickel in the Environment*, John Wiley and Sons, New York: 1-26. (1980).

Oughton, D.H.; Salbu, B.; Riise, G.; Lien, H.N.; Ostby, G.; Noren, A: Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *The Analyst* 117, 481-486. (1992).

Outridge, P.M. and Schuehammer, A.M. Bioaccumulation and toxicology of chromium: implications for wildlife. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 130: 31-77. (1993).

Patchineelam, S.R. unpubl. Dissertation Univ. Heidelberg, (1975).

Pickering, W. F: *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 12, 233. (1981).

Pilz, B., Diplomarbeit, Heidelberg University, p. 118. (1999).

Pirkle, J.L., Kaufman, R.B., Brody, D.J., Hickman, T., Gunter, E.W. and Paschal, D.C. Exposure of the U.S. population to lead, 1991-1994. *Environmental Health Perspectives* 106, 11: 745-750. (1998).

Rashid, M.A., King, L.H., *Chem. Geol.* 7, 37. (1971).

Rauret, G.; Rubio, R.; López-Sánchez, J.F. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river-sediments. *Intern. Environ. Anal. Chem.* 36, 69-83. (1989).

Richard, F.C. and Bourg, A.C.M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Wat. Res.* 25, 7: 807-816. (1991).

Roels, H., Bernard, A.M., Cardenas, A., Buchet, J.P., Lauwerys, R.R., Hotter, G., Ramis, I., Mutti, A., Franchini, I., Bundshuh, I., Stolte, H., De Broe, M.E., Nuyts, G.D., Taylor, S.A. and Price, R.G. Markers of early renal changes induced by industrial pollutants. III. Application to workers exposed to cadmium. *British Journal of Industrial Medicine* 50: 37-48. (1993).

Ross, S. M., *Toxic Metals in Soil-Plant System*. John Wiley and Sons, New York, p. 469, (1994).

Sadiq, M. *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong. ISBN 0824786475. (1992).

Salomons, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 52, p. 5-23. (1995).

Salomons, W.; Forstner, U. *Environ. Technol. Lett.*, 1, 506. (1980).

Sauve, S., McBride, M.B. and Hendershot, W.H. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution* 98, 2: 149-155. (1997).

Scheckel, K., Impellitteri, C., *Environ. Sci. Technol.*, v. 37 p 1892, (2003).

Schwertmann, U., *Z. Pflanzenernähr. Düngem. Bodenkunde* 105, 194. (1964).

Sharpley, A.N., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1023. (1989).

Shrivastava S. K., Banerjee D. K., "Operationally determined speciation of copper and zinc in sewage sludge", *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10(4). (1998).

Shuman, L.M., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 1099, (1982).

Shuman, L.M., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 656, (1983).

Shuman, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 140:11 22. (1985).

Simkiss, K. and Taylor, M. Metal fluxes across membranes of aquatic organisms. *Rev. Aquat. Sci.* 1: 174-188. (1989)

Singh, J.P.; Karwasra, S.P.S.; Singh, M., *Soil Sci.*, 146, 359, (1988).

Sposito, G. "The Chemistry of Soils" Oxford University Press, New York, p. 277. (1989).

Spósito, G., *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, p. 277. (1989).

Stanley, L. J., Hites, R. A. "Chlorinated Organic Contaminants in the Atmosphere" *Organic Contaminants in the Environment*. Ed. By C. Jones. Elsevier, pp. 1-31. (1991)

Tessier, A, Campbell, P.G.C., Bisson M. *Anal. Chem.* 51, 844. (1979).

Thuvander, A. Cadmium exposure of rainbow trout, *Salmo gairdneri* Richardson: effects on immune functions. *J. Fish Biol.* 35: 521-529. (1989).

UNEP Preliminary assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds and proposed measures. *Mediterranean Action Plan*. (1993).

UNEP Tanneries and the environment. A technical guide to reducing the environmental impact of tannery operations. *Technical Report Series No. 4*. United Nations Environment Programme Industry and Environment Office. (1991).

Ure, A. M., Davidson, C. M., *Chemical speciation in the environment*. Blackwell Science, Oxford, (2002).

USPHS Toxicological profile for cadmium on CD-ROM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1997).

USPHS (1998). 8th Report on Carcinogens 1998 Summary.

USPHS Toxicological profile for chromium on CD-ROM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service. (1997).

USPHS Toxicological profile for lead on CD-ROM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service. (1997).

USPHS Toxicological profile for nickel on CD-ROM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service. (1997).

USPHS Toxicological profile for zinc on CD-ROM. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service. (1997).

Valdés, P. F. "El caso Peñoles: Contaminación por metales pesados en Torreón, Coahuila" *Revista Ecológica*. (2001).

Verriopoulos, G. and Hardouvelis, D. Effects of sub-lethal concentrations of zinc on survival and fertility in four generations of *Tisbe*. *Marine Pollution Bulletin* 19: 162-166. (1988).

W. Calmano and S. Mangold, HASYLAB Annual report 1997, 1998, 1999, pp 861, 781, 769

W. H. O. Cadmium. *Environmental Health Criteria* 135. ISBN 9241571357. (1992).

Welte, B.; Bles, N.; Montiel, A., . *Environ. Technol. Lett.* 4, 79. (1983).

World Health Organisation., *Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations*. ISBN 9241544600. (1993).

World Health Organisation *Lead- environmental aspects. Environmental Health Criteria* 85. ISBN 9241542853. (1989).

Yanful, E. K., Quigley, R. M., Nesbitt, H. W. Heavy metal migration at a Landfill site, Sarnia, Ontario, Canadá-2 Metal partitioning and geotechnical implications. *Applied Geochemistry*, Vol 3, pp. 623-629. (1988).

Young, R. N., & Y. Phandungchewit pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soil. *Can. Geotech. J.* 30: pp. 821-833. (1993).

Zhou, X. D., Kot, S. C. "Heavy metal ion adsorption on sediments of the Weiho and Hanjiang Rivers" *Journal of Environmental Hydrology*, Volume 3, Number 2, China. (1995).

APÉNDICE A

I.-Datos para la construcción de gráficas de calibración para diferentes metales

Pb (mg/L)	Abs.	Cd (mg/L)	Abs.	Cr (mg/L)	Abs.	Ni (mg/L)	Abs.
2.027	0.0376	0.209	0.0178	2.012	0.0165	1.55	0.0174
4.043	0.0669	0.408	0.0436	2.978	0.0245	2.048	0.0242
6.07	0.1062	0.506	0.0482	4.092	0.0388	3.081	0.0358
8.127	0.1422	0.609	0.0607	6.104	0.0513	4.064	0.0464
10.094	0.1774	0.797	0.0768	8.152	0.0673	4.572	0.0517
11.9	0.206	1.015	0.1032	10.171	0.0829	5.091	0.0575
14.16	0.2391	1.262	0.1189	12.208	0.0999	6.092	0.0677
16.162	0.2679	1.46	0.1366	13.255	0.1025	7.136	0.0782
18.113	0.2883	1.636	0.1512	14.198	0.1164	7.576	0.0817
20.14	0.3202	1.846	0.1747	15.241	0.1248	8.049	0.0876

*Abs. = Absorbancia

II.- Coeficiente de correlación de Pearson

El coeficiente de correlación producto o momento r de Pearson, r , un índice adimensional acotado entre -1,0 y 1,0, refleja el grado de dependencia lineal entre dos conjuntos de datos.

Para realizar el cálculo en Excel, la sintaxis es como sigue:

PEARSON(matriz1;matriz2)

Matriz1 es un conjunto de valores independientes.

Matriz2 es un conjunto de valores dependientes.

De esta forma los conjuntos de datos de las concentraciones de los metales en suelo de Monterrey pueden formar una matriz entre ellos de acuerdo con la correlación entre los mismos.

APÉNDICE B

Concentración de plomo, cadmio y cromo en suelo de Monterrey, Marzo de 2001

Muestra	Pb (mg/Kg)	Cd (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)
C	568 ± 36	4.65 ± 0.29	150 ± 9.5
SN 1	600 ± 38	13.12 ± 0.83	25.35 ± 1.6
SN 2	247 ± 15	10.57 ± 0.67	13.31 ± 0.84
SN 3	326 ± 20	9.3 ± 0.59	21.02 ± 1.33
SN 4	269 ± 17	9.97 ± 0.63	15.42 ± 0.98
SN 5	377 ± 23	9.07 ± 0.57	9.8 ± 0.62
ES 1	227 ± 14	9.22 ± 0.58	334.6 ± 21
ES 2	324 ± 20	7.87 ± 0.5	212.6 ± 13
ES 3	226 ± 14	7.05 ± 0.44	227.8 ± 14
ES 4	458 ± 29	1.71 ± 0.1	46.96 ± 3
ES 5	249 ± 15	6.22 ± 0.39	60.98 ± 3.8
SB 1	294 ± 18	8.7 ± 0.55	60.98 ± 3.8
SB 2	260 ± 16	8.47 ± 0.53	311.8 ± 20
SB 3	230 ± 14	7.72 ± 0.49	275.4 ± 17
SB 4	176 ± 11	8.17 ± 0.51	4.3 ± 0.27
SC 1	240 ± 15	9.37 ± 0.59	ND
SC 2	200 ± 12	7.87 ± 0.5	15.75 ± 1
SC 3	297 ± 18	7.27 ± 0.46	11.21 ± 0.71
SC 4	262 ± 16	6.45 ± 0.41	8.41 ± 0.53
SC 5	212 ± 13	6.22 ± 0.39	4.20 ± 0.26
TE 1	211 ± 13	2.25 ± 0.14	55.37 ± 3.5
TE 2	151 ± 9	1.12 ± 0.07	37.85 ± 2.4
TE 3	612 ± 38	1.56 ± 0.09	135.98 ± 8
TE 4	172 ± 10	3.85 ± 0.24	37.14 ± 2
TE 5	236 ± 15	3.85 ± 0.24	14.71 ± 0.93
GP 1	355 ± 22	12.22 ± 0.77	16.82 ± 1
GP 2	328 ± 20	11.77 ± 0.74	35.74 ± 2
GP 3	320 ± 20	10.72 ± 0.68	37.14 ± 2
GP 4	307 ± 19	10.8 ± 0.68	ND
GP 5	265 ± 16	10.72 ± 0.68	11.91 ± 0.75

APÉNDICE C

Concentración de zinc, níquel e hierro en suelo de Monterrey, Marzo de 2001

Muestra	Zn (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)
C	388 ± 24	43.8 ± 2.7	2364 ± 150
SN 1	672 ± 42	80.2 ± 5	2325.4 ± 147
SN 2	490 ± 31	48.6 ± 3	2364.6 ± 150
SN 3	461 ± 29	42 ± 2.6	2342 ± 148
SN 4	401 ± 25	37.4 ± 2.3	2301.4 ± 146
SN 5	426 ± 27	42 ± 2.6	2301 ± 146
ES 1	659 ± 41	562.8 ± 35	1936.2 ± 123
ES 2	649 ± 41	365.4 ± 23	1930.4 ± 122
ES 3	678 ± 43	394.8 ± 25	1926.8 ± 122
ES 4	1024 ± 65	31.4 ± 2	2353.6 ± 149
ES 5	503 ± 32	23 ± 1.4	2340.6 ± 148
SB 1	760 ± 48	121.8 ± 7	2238 ± 142
SB 2	942 ± 59	363.8 ± 23	1939 ± 123
SB 3	812 ± 51	241.8 ± 15	1947.8 ± 122
SB 4	702 ± 44	327.6 ± 20	1920 ± 122
SC 1	32 ± 2	40.6 ± 2.5	2312.4 ± 143
SC 2	148 ± 9	33.4 ± 2	2230.8 ± 141
SC 3	389 ± 24	26.4 ± 1.6	2290 ± 145
SC 4	385 ± 24	24.6 ± 1.5	2326.8 ± 147
SC 5	321 ± 20	15 ± 0.9	2249.4 ± 143
TE 1	252 ± 16	12.4 ± 0.78	2361.6 ± 150
TE 2	190 ± 12	17.4 ± 1.1	2368.8 ± 150
TE 3	242 ± 15	18.8 ± 1.2	2348.8 ± 149
TE 4	255 ± 16	17.6 ± 1.1	2368.4 ± 150
TE 5	299 ± 19	16.2 ± 1	2346.8 ± 149
GP 1	560 ± 35	51.6 ± 3	2303.8 ± 146
GP 2	461 ± 29	55 ± 3.5	2315.8 ± 147
GP 3	417 ± 26	77 ± 4.9	2340.2 ± 148
GP 4	326 ± 20	33.4 ± 2	2300.6 ± 146
GP 5	397 ± 25	33.8 ± 2	2292.4 ± 145

APÉNDICE D

Especiación de Plomo en suelo de Monterrey

Muestra	% Intercambiable	% Unido a carbonatos	% Unido a óxidos de Fe y Mn	% Unido a materia orgánica	% Residual
C	0.603	32.73	35.55	7.025	24.092
SN 1	1.59	14.45	13.19	5.765	65.005
SN 2	0.92	9.2	11.88	5.75	72.25
SN 3	2.219	9.55	23.13	8.48	56.621
SN 4	1.82	10.42	16.48	6.219	65.061
SN 5	2.56	12.98	19.97	8.75	55.74
ES 1	1.4	27.85	13.4	2.94	54.41
ES 2	1.504	49.27	30.27	14.21	4.746
ES 3	1.874	13.6	9.63	2.76	72.136
ES 4	17.27	25.64	32.71	7.005	17.375
ES 5	5.61	21.63	22.73	3.78	46.25
SB 1	2.36	21.81	12.92	6.28	56.63
SB 2	2.022	29.56	8.55	9.73	50.138
SB 3	1.92	41.34	24.34	20.98	11.42
SB 4	3.68	25.08	14.47	24.93	31.84
SC 1	1.37	7.044	16.6	7.81	67.176
SC 2	0.89	18.97	11.77	6.21	62.16
SC 3	2.31	13.99	12.84	6.36	64.5
SC 4	5.73	22.5	9.18	4.25	58.34
SC 5	2.25	30.35	13.92	5.86	47.62
TE 1	4.77	41.47	19.11	5.12	29.53
TE 2	4.76	43.74	20.96	5.74	24.8
TE 3	3.48	27.37	15.06	2.67	51.42
TE 4	1.027	22.65	20.16	3.46	52.703
TE 5	2.59	38.15	12.55	12.42	34.29
GP 1	1.87	ND	0.052	6.9	91.178
GP 2	1.27	17.9	28.27	2.21	50.35
GP 3	2.066	24.76	10.86	7.72	54.594
GP 4	2.506	16.57	10.06	8.75	62.114
GP 5	1.99	10.02	9.94	6.079	71.971

APÉNDICE E

Especiación de Cadmio en suelo de Monterrey

Muestra	% Intercambiable	% Unido a carbonatos	% Unido a óxidos de Fe y Mn	% Unido a materia orgánica	% Residual
C	9.97	12.9	7.74	ND	69.39
SN 1	2.98	3.29	14.02	14.26	65.45
SN 2	3.17	5.97	13.8	16.79	60.27
SN 3	3.01	4.3	13.33	14.96	64.4
SN 4	2.64	4.41	14.03	12.51	66.41
SN 5	2.99	3.52	15.42	14.63	63.44
ES 1	3.2	4.94	8.67	2.42	80.77
ES 2	4.36	6.7	8.89	17.67	62.38
ES 3	6.01	7.71	8.51	20.42	57.35
ES 4	-	-	-	-	-
ES 5	6.42	6.04	1.92	ND	85.62
SB 1	4.78	3.21	14.02	26.11	51.88
SB 2	6.51	7.36	9.44	16.23	60.46
SB 3	4.45	7.45	15.53	14.29	58.28
SB 4	4.79	11.35	12.96	14.68	56.22
SC 1	2.38	3.49	8.53	12.8	72.8
SC 2	2.74	5.28	13.46	15.03	63.49
SC 3	2.63	2.41	15.94	17.81	61.21
SC 4	4.34	2.6	16.12	22.32	54.62
SC 5	2.18	2.82	11.88	16.7	66.42
TE 1	20.97	7.46	16.88	56.88	-
TE 2	22.85	8.57	42.85	ND	25.73
TE 3	9.23	9.23	56.41	ND	25.13
TE 4	5.81	4.77	14.54	ND	74.88
TE 5	3.11	5.81	15.06	ND	76.02
GP 1	3.73	ND	10.96	10.34	74.97
GP 2	2.64	2.98	11.21	ND	83.17
GP 3	2.98	2.61	14.36	15.06	64.99
GP 4	2.22	3.33	13.51	13.33	67.61
GP 5	3.72	3.13	12.12	11.63	69.4

APÉNDICE F

Índices de geoacumulación de metales en suelo de la ZMM

Muestra	I geo Pb	I geo Cd	I geo Cr	I geo Zn
C	2.7	-0.5	2.5	1.16
SN 1	3	1.0	-0.1	2
SN 2	2.4	0.7	-1.0	1.5
SN 3	2.3	0.5	-0.3	1.4
SN 4	1.9	0.6	-0.8	1.2
SN 5	2.1	0.5	-1.4	1.3
ES 1	1.9	0.5	3.7	1.9
ES 2	1.6	0.2	3.0	1.9
ES 3	2.5	0.1	3.1	2.0
ES 4	1.6	-2	0.8	2.5
ES 5	1.0	-0.1	1.2	1.5
SB 1	2.2	0.4	1.2	2.1
SB 2	2.4	0.4	3.6	2.4
SB 3	2.1	0.2	3.4	2.2
SB 4	0.9	0.3	-2.6	2.0
SC 1	1.8	0.5	----	-2.4
SC 2	1.6	0.3	-0.7	-0.2
SC 3	1.9	0.1	-1.2	1.2
SC 4	2.1	-0.04	-1.6	1.1
SC 5	1.7	-0.1	-2.6	0.9
TE 1	1.4	-1.6	1.0	0.5
TE 2	0.8	-2.6	0.5	0.1
TE 3	2.7	-2.1	2.4	0.5
TE 4	0.9	-0.8	0.5	0.6
TE 5	0.3	-0.8	-0.8	0.8
GPE 1	2.7	0.9	-0.6	1.7
GPE 2	2.6	0.8	0.4	1.4
GPE 3	2.6	0.7	0.5	1.3
GPE 4	1.8	0.7	----	0.9
GPE 5	2.3	0.7	-1.1	1.2

APÉNDICE G

Valores de los factores

Estaciones	Ni,Cr,Fe	Pb	Cd	Zn
C	0.3626	2.46055	-0.93069	-0.82962
SN1	-0.46337	2.33173	1.68806	0.69512
SN2	-0.78157	-0.42492	0.83956	0.30637
SN3	-0.60252	0.19269	0.51045	0.09171
SN4	-0.53432	-0.27586	0.73623	-0.17258
SN5	-0.48715	0.53054	0.52124	-0.10395
ES1	2.93623	-0.18965	0.40604	-0.45389
ES2	1.85956	0.21181	0.12151	0.07783
ES3	1.89427	-0.55075	-0.18104	0.29007
ES4	-1.18162	0.95092	-1.98624	3.18066
ES5	-0.57516	-0.37242	-0.52854	0.40384
SB1	-0.40507	-0.18734	0.21991	1.50146
SB2	1.91465	-0.10037	-0.03528	1.31492
SB3	1.51784	-0.38493	-0.23818	0.94202
SB4	0.42984	-1.60555	0.42614	1.31034
SC1	-0.15837	-0.40509	0.73357	-2.01568
SC2	-0.12966	-0.82751	0.23848	-1.35905
SC3	-0.53138	-0.13176	-0.03604	-0.12289
SC4	-0.65287	-0.39116	-0.30639	-0.05727
SC5	-0.5076	-0.84491	-0.32731	-0.31836
TE1	-0.38154	-0.63623	-1.60456	-0.68281
TE2	-0.45308	-1.15526	-1.90792	-0.83221
TE3	0.48156	2.76269	-1.73754	-1.45033
TE4	-0.51573	-0.96764	-1.12368	-0.62676
TE5	-0.59751	-0.56979	-1.06939	-0.38187
GP1	-0.62259	0.38166	1.36889	0.46214
GP2	-0.42685	0.26833	1.23704	-0.08818
GP3	-0.35996	0.22712	0.94537	-0.28772
GP4	-0.48704	0.0188	1.05576	-0.58714
GP5	-0.54161	-0.31569	0.96455	-0.2062

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

José Enrique Valdez Cerda

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Analítica

Tesis: FORMAS QUÍMICAS DE METALES EN SUELO DE LA ZONA METROPOLITANA DE MONTERREY Y SU TRANSPORTE EN LOS ECOSISTEMAS

Campo de Estudio: Química Analítica Ambiental

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 15 de Julio de 1977, hijo de Miguel Valdez Covarrubias y Aurelia Cerda Cerda.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial en 2001 con tesis de licenciatura.

Experiencia Profesional: Maestro por horas de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 2002, y Asistente de investigación en el Laboratorio de Síntesis Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas desde 1999.