

Determinación de la concentración total y el fraccionamiento químico de Pb, Cd, Cr, Ni y Zn en sedimentos del río Pesquería

Marylin Capistrán-Martínez, Valdez-Cerda JE, Guzmán-Mar JL, Hinojosa-Reyes L, Alfaro-Barbosa JM y Rosas-Castor JM*

Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C. P. 66455, México.

*E-mail: jose.rosascs@uanl.edu.mx

Recibido 12 de diciembre 2023, Aceptado 20 de diciembre 2023

Resumen

Los metales pesados representan un problema para la salud humana y el medio ambiente. Altas concentraciones de Pb, Cd, Cr, Ni, y Zn en los cuerpos de agua pueden acceder a la cadena trófica por medio de las algas y peces. Además de la concentración total en las matrices ambientales es importante conocer la distribución de los contaminantes en las diferentes fases minerales para evaluar su disponibilidad para los organismos vivos. El río pesquería es uno de los principales cuerpos de agua ubicados en el noreste de México y es uno de los más contaminados por cercanía a las zonas industriales. Se realizó el fraccionamiento químico y total de metales pesados en 10 muestras de sedimentos del río Pesquería. El fraccionamiento químico se realizó empleando el método BCR. La cuantificación de los metales se realizó empleando Espectroscopia de Absorción Atómica de Flama (FAAS) después de la digestión ácida por microondas (método EPA 3052B). Los sedimentos fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante análisis de pH, fluoruros, cloruros, nitritos, bromuros, nitratos, fosfatos y sulfatos. El Cr y Zn superaron los límites máximos permisibles establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA). El Cd, Cr, Ni y Zn se encontraron asociados a la fracción no residual en una proporción mayor al 40%, lo que representa un riesgo latente de transferencia a la columna de agua. Existe una relación positiva entre Cd y el Ni, y del Cr con el Zn, lo que indica dos fuentes de contaminación deferentes a lo largo del Río Pesquería.

Palabras clave: Sedimentos, fraccionamiento químico, BCR, Pesquería, metales pesados.

1. Introducción

La contaminación de metales pesados en los sistemas acuáticos ha recibido mucha preocupación en los últimos años debido a su alta toxicidad, persistencia y bioacumulación [1]. Una de las principales preocupaciones que generan los metales pesados de los sistemas acuáticos es su ingreso a la cadena trófica, debido a que tienden a acumularse en los tejidos de peces que pueden posteriormente ser consumidos por animales superiores representando un problema ambiental [2]. Los metales pesados que son ingresados a los sistemas acuáticos provienen de fuentes tanto naturales como antropogénicas [3]. Después de ser ingresados en el ecosistema acuático, sólo una pequeña porción de iones metálicos libres permanece disuelta en el agua, siendo los metales pesados acumulados principalmente en los sedimentos del sistema acuático [4]. Debido a fenómenos de adsorción, los sedimentos son un componente ecológico que afecta la distribución, transporte y almacenamiento de metales pesados [5,6]. Además, si la fuente inicial de contaminación se erradica permitiendo que el agua no transporte estos elementos, los sedimentos contaminados funcionarían como una fuente secundaria de contaminación [7,8] por lo que es importante evaluar su calidad. En Nuevo León, el río San Juan es uno de los afluentes principales del río Bravo y se ha observado en los estudios realizados por Laurenó et al. [9] que está contaminado por metales pesados tales como Fe, Ba, Cr, y Al, pero no se ha determinado la fuente de contaminación. Asimismo, afluentes alternos pertenecientes a la misma cuenca no han sido evaluados como es el caso del río Pesquería. El río Pesquería atraviesa los municipios de Monterrey, Apodaca, Escobedo, García y Pesquería [8], en donde residen el 50.80% del total de las industrias [12] y el 52.99% de la población total de Nuevo León [13] de Nuevo León, en su trayecto se encuentran vertidos de aguas residuales, industriales (petróleo y del acero principalmente) y domésticas, además del tránsito vehicular que son posibles fuentes de contaminación por metales pesados. Concretamente, el uso de pilas de autos, pinturas, y como aditivo en procesos industriales pueden contribuir al incremento de este en los procesos industriales. El flujo del río Pesquería es utilizado como agua de riego en las zonas agrícolas del municipio de Pesquería, Nuevo León, para cultivos de consumo local como sorgo y trigo.

Los metales en suelo o agua pueden ser absorbidos por las plantas y llegar a la parte comestible de los cultivos representando un riesgo a la salud humana. El grado de absorción de los metales depende de la forma química en que se encuentre el metal en el ambiente. Las técnicas de fraccionamiento químico permiten evaluar la

biodisponibilidad de los metales en el suelo. En este estudio se evaluó la disponibilidad de los metales pesados (Pb, Cd, Cr, Ni y Zn) en muestras de sedimentos del Río Pesquería, realizando una caracterización fisicoquímica y un fraccionamiento químico de los metales.

2. Parte experimental

A lo largo de 35 km del río, 10 muestras simples de sedimentos del río Pesquería fueron obtenidas por medio de un muestreo dirigido. Los puntos de muestreo realizados se muestran en la Tabla 1 y Figura 1. Las muestras de sedimento fueron tomadas y tratadas de acuerdo a las indicaciones de la NMX-AA-132-SCFI-2006 [14]. Las muestras de sedimentos se dejaron secar a temperatura ambiente. Se elaboraron mezclas de agua y sedimento de razón 1:1 para cada muestra, se dejaron en agitación durante 24 h y se centrifugaron. El decantado obtenido fue usado para la determinación de NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , F^- , Br^- , Cl^- y SO_4^{2-} mediante cromatografía de intercambio iónico (CI). La concentración total de Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, Fe y Mn en las muestras de sedimento fue determinada empleando el método de digestión ácida por microondas (EPA 3052B) [15] y se cuantificaron los metales por FAAS. El fraccionamiento químico fue realizado empleando el método BCR en la cual: 1) en la primera extracción (fracción ácida intercambiable) se empleó ácido acético 0.11 M por 16 h a 25°C bajo agitación constante; 2) en la segunda extracción (fracción reducible) se empleó 20 mL de hidrócloruro de hidroxilamina de 0.5 M ajustando a un pH de 2 con ácido clorhídrico por 16 h a 25 °C bajo agitación constante; 3) en la tercera extracción (fracción oxidable) se emplearon 5 mL de peróxido de hidrógeno al 30% (pH 2.2) a 25 °C durante 1 h, posteriormente con 5 mL peróxido de hidrógeno al 30% a 85 °C durante 1 h, y después, se les realizó una extracción con 25 mL de acetato de amonio de 1 M (pH 2) por 16 h a 25 °C, 4) la última extracción (fracción residual) se empleó 20 mL de agua regia a 130 °C por 3 h, todas las extracciones mencionadas se realizaron bajo agitación constante, posteriormente fueron centrifugadas a 3200 rpm durante 20 min. Los decantados obtenidos de cada fracción BCR fueron almacenados a 4 °C hasta análisis por FAAS. Todos los procedimientos antes mencionados se realizaron por triplicado para cada muestra. Los datos obtenidos de la cuantificación total (Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn y Cu) y la concentración de los aniones en los sedimentos se analizaron empleando Análisis de Componente Principal (ACP) y Análisis de Conglomerados (AC).

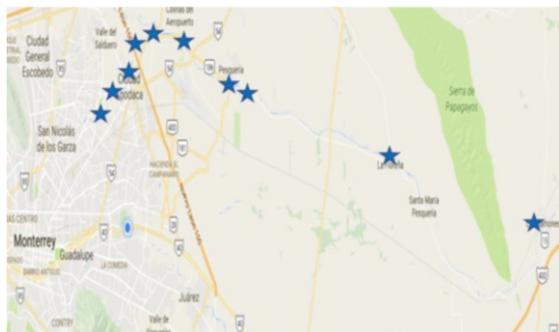


Figura 1. Distribución de puntos de muestreo en el Río Pesquería

Tabla 1. Coordenadas de puntos de muestro del Río Pesquería

Muestra	Coordenadas	Municipio
M1	25.7581748-100.2559156	Escobedo
M2	25.7886752-100.1919222	Escobedo
M3	25.80119341-100.2770195	Escobedo
M4	25.811127-100.171384	Escobedo
M5	25.813484-100.124885	Apodaca
M6	25.8225578-100.22384739	Apodaca
M7	25.78149829-100.05223274	Pesquería
M8	25.785934-100.064993	Pesquería
M9	25.73936938-99.83242035	Santa María Pesquería
M10	25.69436385-99.62234974	Ramones

3. Resultados y discusión

En la Tabla 2 se muestran los resultados promedio de pH obtenidos en cada muestra de sedimentos. Los resultados obtenidos indicaron que los sedimentos del río Pesquería presentaron un pH mínimo de 6.88 y máximo de 7.86. Los sedimentos que tienen pH ácidos presentan la mayor capacidad de adsorción de metales presentes en el agua. En un pH básico, por el contrario, se observa la presencia de compuestos metálicos hidroxilados que debido a su alta solubilidad son un riesgo latente de ingreso al agua subterránea. Lo cual nos permitió concluir que los sedimentos del río Pesquería permiten la acumulación de metales en el sedimento de los cuerpos de agua.

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica de los sedimentos

Muestra	Cu (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	pH
M1	16.40 ± 0.06	166.81 ± 0.04	1212.58 ± 0.04	7.11 ± 0.65
M2	3.44 ± 0.04	229.94 ± 0.06	1210.60 ± 0.06	6.88 ± 0.45
M3	56.30 ± 0.04	224.57 ± 0.10	1215.05 ± 0.15	7.18 ± 1.04
M4	19.06 ±	176.72	1224.67	7.46 ±

	0.05	± 0.11	± 0.31	1.18
M5	13.31 ± 0.01	182.00 ± 0.07	1225.00 ± 0.16	7.39 ± 0.91
M6	31.59 ± 0.10	110.68 ± 0.07	1222.09 ± 0.08	7.49 ± 0.34
M7	3.56 ± 0.09	179.72 ± 0.17	1219.07 ± 0.27	7.66 ± 0.52
M8	4.37 ± 0.08	212.32 ± 0.15	1225.66 ± 0.15	7.86 ± 0.37
M9	5.67 ± 0.04	170.04 ± 0.10	1223.52 ± 0.11	7.52 ± 0.34
M10	1.71 ± 0.04	186.91 ± 0.07	1216.21 ± 0.07	7.62 ± 0.06
Muestra	NO ₃ ⁻¹ (mg/kg)	NO ₂ ⁻¹ (mg/kg)	PO ₄ ⁻³ (mg/kg)	SO ₄ ⁻² (mg/kg)
M1	-	135.72 ± 5.43	-	516.05 ± 20.64
M2	-	45.86 ± 1.83	-	1119.66 ± 44.79
M3	-	-	4153.27 ± 86.16	492.88 ± 21.05
M4	-	47.15 ± 2.02	-	446.42 ± 17.92
M5	-	17.93 ± 0.65	-	1856.05 ± 92.81
M6	-	1153.58 ± 46.75	-	1878.23 ± 75.13
M7	38.93 ± 1.60	225.20 ± 10.08	-	738.35 ± 31.54
M8	40.92 ± 1.80	220.72 ± 9.25	-	738.82 ± 25.83
M9	56.24 ± 2.59	590.14 ± 23.81	306.37 ± 12.25	1151.45 ± 46.08
M10	153.19 ± 7.09	236.90 ± 10.48	144.07 ± 5.76	702.02 ± 21.07

Promedio ± límite de confianza (p= 0.05).

La concentración de fluoruros del punto de muestreo M1 fue de 3.01 mg/kg, la cual supera el límite permisible para agua de uso de consumo humano (NMX-127-SSA1-1994 [20]). La concentración de cloruros fue mayor en M1 seguido de M2 (3.82-1281.13 mg/kg), donde en ambos se superó el límite permisible en agua para uso de consumo humano (NMX-127-SSA1-1994 [20]). La concentración de nitratos en los puntos de muestreo de M1 a M6 fue menor que el límite de detección del equipo. Los puntos de muestreo de M7 a M10, presentaron concentraciones de nitratos que superaron los límites permisibles en agua para uso de consumo humano; los puntos M8 a M10 superaron incluso, los límites para su uso como agua para riego (puntos localizados en la zona agrícola de Pesquería). La concentración de nitritos en todos los puntos, a excepción de M3 y M5, superó el límite permisible diario en agua de riego y consumo humano (NMX-127-SSA1-1994 [20]). La concentración de bromuros en todas las muestras se encontró por debajo del límite de detección del equipo (2.3 mg/kg). La concentración de fosfatos en los sedimentos de los puntos M1, M9 y M10 superó el límite permisible diario en agua de riego. La alta concentración de P en M1 sugiere una fuente

antropogénica de contaminación de fósforo. Una alta concentración de sulfatos fue determinada en todos los puntos de muestreo, lo que junto con su aroma y color sugiere problemas de eutrofización del agua presuntamente por descargas domésticas sin tratar. La caracterización del sedimento refleja que la calidad del agua también es afectada por descargas de aniones de origen doméstico e industrial, y en los últimos puntos (M7-M10), debido a los altos niveles de sulfatos, nitratos, nitritos y fosfatos, por el uso de fertilizantes o descargas clandestinas al río.

Tabla 3. Límites permisibles por la EPA (mg/kg seco)

Metal	No contaminado	Moderadamente contaminado	Fuertemente contaminado
Pb	<40	40-60	>60
Cd	-	-	>6
Cr	<25	25-75	>75
Ni	-	-	>50
Zn	<90	90-200	>200
Cu	<25	25-50	>50
Mn	<300	300-500	>500
Fe	<17000	17000-25000	>25000

En México, no existe una regulación que indique los límites permisibles de metales pesados en sedimentos por lo que los resultados obtenidos de la concentración total se compararon con los límites permisibles de metales pesados en sedimentos establecidos por la Agencia de Protección Ambiente de Estados Unidos (EPA), los cuales se indican en Tabla 3 [15]. Las concentraciones totales promedio de Pb, Cd, Cr, Ni y Zn obtenidos de cada muestra de sedimento por el método de digestión ácida por microondas empleando el método de la EPA 3052B, se muestran en la Tabla 4. Los resultados obtenidos en la determinación total de metales pesados por FAAS fueron en orden decreciente: Zn > Ni > Cr > Cd > Pb. Las concentraciones de Pb en las muestras de sedimentos fueron determinadas por debajo del límite de detección del equipo (2.5 mg/kg). Las concentraciones de Cr de los puntos de muestreo M6, M8 y M10 superaron los límites máximos permisibles por la EPA, asimismo M3, M6, M7, M8 y M10 presentaron concentraciones de Zn presente en los sedimentos también superaron estos límites. Los sedimentos contaminados por Cr y Zn fueron clasificados dentro del rango de moderada contaminación.

Tabla 4. Concentración total de metales pesados (Pb, Cd, Cr, Ni y Zn)

Muestra	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)
M1	<2.5	22.35 ± 0.03	8.86 ± 0.03	43.41 ± 0.07	56.39 ± 0.04
M2	<2.5	14.89 ± 0.07	4.81 ± 0.01	44.36 ± 0.02	87.93 ± 0.01
M3	<2.5	34.96 ± 0.03	22.81 ± 0.02	34.37 ± 0.03	135.65 ± 0.01
M4	<2.5	29.48 ± 0.01	13.50 ± 0.01	41.79 ± 0.07	44.01 ± 0.02
M5	<2.5	23.59 ± 0.04	17.92 ± 0.03	40.86 ± 0.01	54.35 ± 0.07
M6	<2.5	5.59 ± 0.01	37.98 ± 0.03	36.56 ± 0.04	122.08 ± 0.02
M7	<2.5	8.69 ± 0.04	24.24 ± 0.01	40.63 ± 0.04	95.35 ± 0.08
M8	<2.5	4.86 ± 0.02	27.37 ± 0.06	31.80 ± 0.08	107.87 ± 0.01
M9	<2.5	16.97 ± 0.09	21.97 ± 0.03	36.60 ± 0.02	89.86 ± 0.07
M10	<2.5	5.69 ± 0.07	30.08 ± 0.04	36.56 ± 0.07	95.84 ± 0.02

Promedio ± límite de confianza (p= 0.05).

<Límite de detección (LOD).

Los resultados de los porcentajes de las concentraciones promedio de Pb, Cd, Cr, Ni y Zn obtenidos en cada una de las fracciones analizadas se muestran en las Figuras 2. Los resultados del fraccionamiento químico en las muestras de sedimentos indicaron que en la proporción de la fracción ácida intercambiable se encontraron asociados el Ni > Cd > Cr > Zn > Pb. La proporción intercambiable de Ni fue más alta al inicio del río, dentro de la zona conurbada por lo que su fuente puede ser de origen doméstico. El Cd, por otro lado, presentó la misma proporción de la fracción intercambiable a lo largo del río, lo que sugiere que es la concentración de fondo. La proporción intercambiable de Cd y el Zn presentaron una concentración magnitud en las muestras de sedimento correspondientes al flujo de río después de la industria acerera fuera de la ciudad, lo que sugiere una fuente industrial. En el caso del Pb, las muestras presentaron concentraciones por debajo de su límite de detección (2.5 mg/kg) por lo que no fue posible detectarlo por equipo de FAAS. La magnitud de la fracción reducible indica la proporción de metales que se encuentran asociados a los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso. En la fracción reducible presentó concentraciones considerables de los metales en orden decreciente fueron: Ni > Zn > Cd > Cr > Pb. Se observó que a largo del río Pesquería que la concentración Ni, en la fracción reducible fue > LOD en las muestras de sedimento río abajo lejos de la ciudad, a pesar de que la concentración de Ni total fue constante en todos los sedimentos de 50 a 48 mg/kg, lo que indica que existe una fuente de contaminación una fuente de contaminación dentro del área metropolitana de

Monterrey. El contenido de metales en las fracciones oxidables y residual es considerado más difícil de remover con agentes extractantes. En esta fracción también el Ni y Zn se encontraron principalmente en la fracción en los sitios cercanos a la ciudad cerca de la industria del acero. La fracción de oxidable está ligada a la materia orgánica lo congruente con el incremento de la del TOC en la zona de muestreo. La concentración media de los metales de mayor a menor en la fracción oxidable fue: Ni > Cd > Cr > Zn.

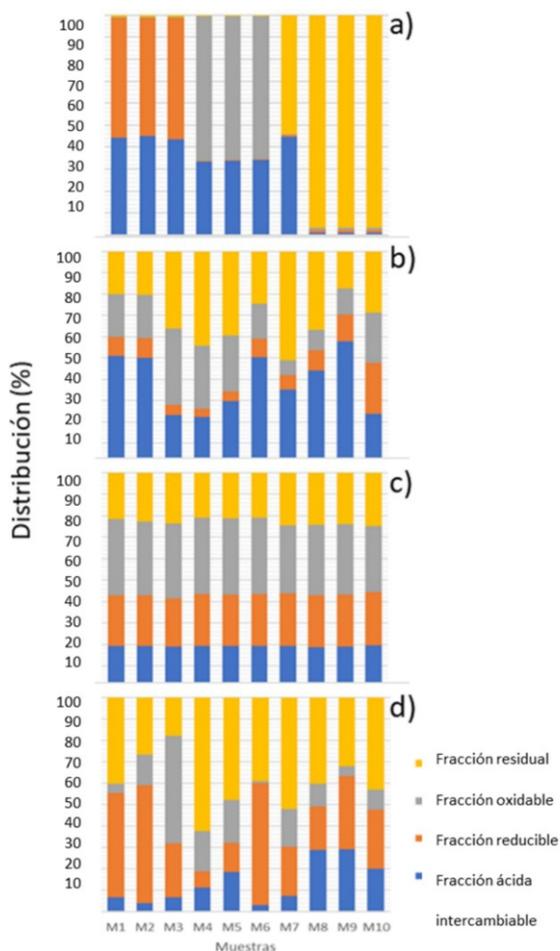


Figura 2. Fraccionamiento químico de a) Ni, b) Zn, c) Cd y d) Cr en sedimentos del río Pesquería

La fracción residual indica el grado de contaminación por metales correspondiente a la composición de la roca o suelo original, es decir que la contaminación por metales pesados proviene de la erosión del suelo o roca que genero el sedimento. [16]. Las concentraciones medias en la fracción residual de los metales fueron: Ni > Zn > Cr > Cd > Pb. El Pb por debajo del límite de detección (2.5 mg/kg). Los resultados indican una mayor proporción de la fracción residual para el Zn y para las

últimas muestras de las muestras M7 a M10 para Ni, lo que sugiere, que en estas zonas, la fuente de contaminación es geológica. Solo en el caso del Ni, los resultados indican que la contaminación de este elemento existe y es acumulada solo en las zonas urbanas. Debido a los resultados obtenidos y a las posibles fuentes de emisión presentes en cada punto de muestreo, se asoció la distribución de la fracción no residual de Ni con las descargas de aguas residuales domesticas que se encontraban en las zonas urbanas. La distribución de fracciones de Cd Cr y Zn es similar tanto en la zona urbana como en la rural. El suelo que procede de la región de Pesquería y Ramones presenta una matriz mineral a base de suelo calcáreo con alto contenido de carbonato de Ca, y un alto contenido de materia orgánica permite un alto contenido de sitios activos de adsorción en el sedimento, por lo que la distribución del Ni a lo largo del Río Pesquería podría estar en una etapa temprana de dispersión, reflejándose solo un alto contenido en las fracciones intercambiable y reducible solo en las zonas urbanas industriales.

La homogeneidad de la concentración de Cr a lo largo de los 35 km de río indica que el flujo del contaminante desde la fuente de contaminación ya sea natural o antropogénica, ha completado su proceso de distribución y por lo que su descarga no es reciente o bien es de origen geológico. El Zn y Cd en el punto M6 puede ser asociado geográficamente a las descargas de la industria de acero y galvanizado.

4. Conclusiones

Los sedimentos del río Pesquería de las zonas rurales muestreadas presentaron elevadas concentraciones de nitratos, nitritos, sulfatos y fosfatos mismos que son asociados a problemas de eutrofización en los cuerpos de agua representando un riesgo al ecosistema acuático. Se destacan las concentraciones de aniones como el fosfato en M3, M9 y M10, nitratos de M7 a M10 y nitritos en todas las muestras que superan los límites permisibles establecidos para el agua de riego. El río pesquería no presenta un problema de contaminación por Pb ya que fue determinado por debajo del límite de detección. El Cd, Cr, Ni y Zn se encontraron asociados principalmente a la fracción no residual lo que sugiere una alta disponibilidad para su ingreso a la cadena trófica y un origen antropogénico. Las concentraciones de los metales pesados en los sedimentos del río pesquería fueron en orden decreciente: Ni > Zn > Cd > Cr. En diversos puntos del río de Pesquería, las concentraciones de Cr y Zn superaron los límites permisibles por la EPA (M6, M8 y M10 para Cr, y M3, M6, M7, M8 y M10 para Zn). Los sedimentos contaminados por Cr y Zn fueron

clasificados dentro del rango de moderada contaminación. Lo anterior indica que es necesario establecer un método de remediación para subsanar zonas afectadas y reducir el impacto ambiental de los metales evaluados.

5. Referencias

1. Liu, M.; Zhang, A.; Liao, Y.; Chen, B.; Fan, D. *Mar. Pollut. Bull.* 2015, 100, 534-543.
2. Kalantzi, I.; Shimmield, T.; Pergantis, S.; Papageorgiou, N.; Black K.; Karakassis, I. *Sci. Total Environ.* 2013, 444, 128-137.
3. Tong L.He J., Wang F., Wang Y., Wang L. 249, 2020, 126115
4. Wang, F.; Chen, J. *Water Res. Chemosphere* 2023, 34, 694-698.
5. Fu, J.; Zhao, C.; Luo, Y.; Liu, C.; Kyzas, G.; Luo, Y.; Zhao, D. *J. Hazard. Mater.* 2019, 270, 102-109.
6. Zhuang, W. *Mar. Pollut. Bull.* 2015, 99, 320-327.
7. Qian, J.; Li, K.; Wang, P.; Wang, C.; Shen, W.; Liu, J.; Tian, X. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017, 142, 230-236.
8. Marmolejo, A.J.; Meyer, R. P.; Shumilina, E.; Sapozhnikov, D. *J. Geochem. Explor.* 2017, 94, 43-51.
9. Zhao, S.; Feng, C.; Wang, D.; Liu, Y.; Shen, Z. *Chemosphere* 2013, 91, 977-984.
10. Laureano, J. Evaluación de la Calidad del Agua del Río San Juan, en el estado de Nuevo León. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Linares, Marzo 1997.
11. Contreras, C. *Geografía de Nuevo León*. Fondo editorial de Nuevo León: México, 2007; pp. 13-227.
12. Inegi. <http://www.inegi.org.mx> (accesado el 20, octubre, 2016).
13. Inegi. <http://www.cuentame.inegi.org.mx> (accesado el 23 de octubre de 2016).
14. Diario Oficial de la Federación. <http://www.dof.gob.mx> (acesado el 22 de mayo de 2022).
15. U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov> (accesado el 21, mayo, 2022).
16. Wang, J.; Liu, R.; Zhang, P.; Yu, W.; Shen, Z.; Feng, C. *Mar. Pollut. Bull.* 2014, 87, 364-373.