

BIBLIOTECAS UNACH
FAC. MEDICINA HUMANA

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE CHIAPAS

FACULTAD DE MEDICINA HUMANA

CAMPUS II

COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



**Estudio de la dispersión de contaminantes en la
subcuenca del río Santo Domingo. Caracterización,
cuantificación y modelación de parámetros**

Tesis que presenta

Franklin Jeiner Velasco Avendaño

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN SALUD
AMBIENTAL Y ENFERMEDADES
TRANSMISIBLES**



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México

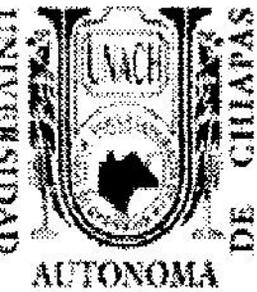
2009

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE CHIAPAS

FACULTAD DE MEDICINA HUMANA

CAMPUS II

COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



Estudio de la dispersión de contaminantes en la subcuenca del río Santo Domingo. Caracterización, cuantificación y modelación de parámetros

Que presenta:

Franklin Jeiner Velasco Avendaño

Comité asesor:

M.C José Humberto Castañón

Director

M.C. Miguel Cid del Prado Martínez

Asesor

Dra. Cristina Blanco González

Asesora



**ESTE DOCUMENTO ES PRODUCTO DEL PROYECTO FOMIX
CHIAPAS -CONACYT-GOBIERNO DEL ESTADO (CLAVE
CHIS030755)- MAESTRÍA EN CIENCIAS EN SALUD AMBIENTAL Y
ENFERMEDADES TRANSMISIBLES, DE LA CUAL EL
SUSTENTANTE ES EGRESADO.**

Agradecimientos

A Dios

Porque generalmente en este nivel de estudio en el que ahora me encuentro, muy poca gente cree en tu existencia, yo estoy totalmente convencido de ello, porque todo lo que he hecho, ha sido en tu nombre y bajo tu bendición.

A mi familia

A mis padres y hermano. Gracias: por la oportunidad de existir, por su sacrificio en algún tiempo incomprendido, por su ejemplo de superación incasable, por su comprensión y confianza, por su amor incondicional, por su apoyo; sin todo esto no hubiera sido posible este trabajo. GRACIAS, por ustedes he llegado al final de este camino y en mí han quedado marcadas huellas profundas de éste recorrido. Son Madre tu mirada y tu aliento. Son Padre tu trabajo y esfuerzo y son hermano tus ánimos de salir adelante.

A mi esposa e hijos. Porque Ustedes han sido la fuerza motivadora que mueve todo mi ser y me impulsan a ser mejor persona cada día, porque trabajo duramente para que se sientan orgullosos de mí. Como un testimonio de gratitud ilimitada, a mis hijos, porque su presencia ha sido y será siempre la alegría más grande que pueda tener, a mi esposa por su comprensión y tolerancia, ahora más que nunca crece mi cariño, admiración y respeto. Gracias por lo que hemos logrado

Al consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Chiapas (**COCYTECH**), del cual recibí el financiamiento para cursar mis estudios de maestría.

A todo el personal del laboratorio de monitoreo Ambiental de la Subsecretaria de de Medio Ambiente, a la Química Rosario por haberme abierto las puertas para poder hacer mi proyecto en esa institución, A Yazmin, Emigdia, Yarian, Víctor y Christian, a todos ellos gracias por compartir su vasta experiencia y darme sabios consejos ; sobre todo, gracias por su amistad.

A al laboratorio de la Comisión Nacional del Agua (**CONAGUA**).

A todos ellos mis más sinceros agradecimientos.

INDICE O CONTENIDO	PAGINA
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE TABLAS	Vi
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	
1.1.1 General	3
1.1.2 Específicos	3
II. ANTECEDENTES	
2.1 Generalidades	4
2.2 Característica del área de estudio	4
2.2.1 Municipio de Villaflores, Chiapas	5
2.2.1.1 Medio físico	5
2.2.1.2 Perfil Socio demográfico	6
2.2.1.3 Actividad socioeconómica	7
2.2.2 Municipio de Chiapa de Corzo, Chiapas	9
2.2.2.1 Medio físico	9
2.2.2.2 Perfil Sociodemográfico	10
2.2.2.3 Actividad económica	11
2.3 Revisión bibliográfica	13
2.3.1 Estudios similares en el mundo	16
III. METALES PESADOS	19
3.1 Características de los metales a estudiar	21
3.1.1 Distribución ambiental	26
3.2 Distribución y niveles de metales pesados en agua y sedimentos	30

IV. PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS	32
4.1 Evolución histórica	34
4.2 Regulación	35
4.3 Características	36
4.3.1 DDT	38
4.3.1.1 Análogos del DDT	39
4.3.2 HCH ó BHC	39
4.3.3 Derivados Ciclodiénicos	40
4.4 Distribución ambiental	42
4.4.1 Adsorción	43
4.4.2 Degradación	44
4.4.3 El desplazamiento por la superficie	45
4.4.4. La filtración	46
4.4.5 El arrastre	46
4.5 Los plaguicidas y la contaminación del agua	47
4.5.1 Los plaguicidas en el agua de la superficie	48
4.6 Plaguicidas organoclorados en sedimentos	48
V.- MODELACIÓN	
5.1 Introducción	49
5.2 Modelo de simulación utilizado	50
5.2.1 Modelos Gaussianos	51
5.2.1.1 Modelo de penacho con curvatura	52
5.2.2 Modelo estratificado	54
5.3 Modelación y simulación de parámetros de la cuenca del rio Santo Domingo.	54
VI METODOLOGÍA	55
6.2 Muestreo	55
6.1.1 Recolección y preservación de muestras	55
6.2 Análisis de laboratorio	56

6.2.1 Análisis de metales	57
6.2.2 Análisis de plaguicidas organoclorados.	59
6.2.3 Análisis fisicoquímicos.	62
6.2.3.1 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	62
6.2.3.2 Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno 5 (DBO ₅)	63
6.2.3.3 Determinación de dureza como CaCO ₃ .	64
6.2.3.4 Determinación de alcalinidad como CaCO ₃	65
6.2.3.5 Determinación de sólidos.	65
6.2.4 Análisis de coliformes totales y coliformes fecales	66
6.3 Cálculo de la calidad del agua	67
VII RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
7.1 Ubicación y elección de los puntos de muestreo	73
7.1.1 Razones de elección	74
7.2 Resultados	75
7.2.1 Primer punto de muestreo.	76
7.2.2 Segundo punto de muestreo	77
7.2.3 Tercer punto de muestreo	79
7.2.4 Cuarto punto de muestreo	80
7.3 Análisis de resultados	82
7.3.1 En aguas	82
7.3.2 En sedimentos	85
7.3.3 Simulación matemática	89
7.3.4 Cálculo del índice de calidad del agua (ICA)	95
7.4 Discusión de resultados	96
7.4.1 En aguas	90
7.4.2 En sedimentos	97
CONCLUSIONES	100
RECOMENDACIONES	101
REFERENCIAS	102
ANEXOS	103

INDICE DE FIGURAS		PÁGINA
FIGURA 1	Localización del río Santo Domingo	5
FIGURA 2	Ubicación Geográfica de Villaflores	6
FIGURA 3	Ubicación Geográfica de Chiapa de Corzo	9
FIGURA 4	Estructura del DDT	38
FIGURA 5	Estructura del lindano	40
FIGURA 6	Estructura del Endrin	41
FIGURA 7	Estructura del epóxido heptacloro	42
FIGURA 8	Distribución Ambiental de los plaguicidas	47
FIGURA 9	Sistema de coordenadas para el modelo	51
FIGURA 10	Penacho Gaussiano	52
FIGURA 11	Proceso de digestión ácida	57
FIGURA 12	Muestras concentradas y aforadas	58
FIGURA 13	Espectrofotómetro de Absorción atómica modelo AAnalís 100	59
FIGURA 14	Proceso de secado con Na_2SO_4	60
FIGURA 15	Proceso concentración de muestras de cromatografía	60
FIGURA 16	muestras aforadas	60
FIGURA 17	Cromatógrafo de gases con detector ECD modelo Clarus 500	61
FIGURA 18	Cromatograma con resultados presuntamente positivos	61
FIGURA 19	Cromatógrafo de gases con detector de masas modelo Clarus 500	61
FIGURA 20	Pesado de sedimentos	62
FIGURA 21	Tubos de ensaye para lectura de DQO	63
FIGURA 22	Reactor Hach para DQO	63
FIGURA 23	valoración de la calidad del agua en función a coliformes fecales	68
FIGURA 24	valoración de la calidad del agua en función a pH	68
FIGURA 25	valoración de la calidad del agua en función a DBO_5	69

FIGURA 26	valoración de la calidad del agua en función a Nitratos	69
FIGURA 27	valoración de la calidad del agua en función a fosfatos	70
FIGURA 28	valoración de la calidad del agua en función al cambio de temperatura	70
FIGURA 29	valoración de la calidad del agua en función a la turbidez	71
FIGURA 30	valoración de la calidad del agua en función a sólidos disueltos	71
FIGURA 31	valoración de la calidad del agua en función al Oxígeno disuelto	72
FIGURA 32	Oxímetro para la determinación de DBO	64
FIGURA 33	Localización de los puntos de muestreo	70
FIGURA 34	Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	77
FIGURA 35	Variación de la dureza con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	78
FIGURA 36	Variación del N amoniacal con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	79
FIGURA 37	Variación de la Coliformes totales con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	79
FIGURA 38	Variación de los Coliformes fecales con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	80
FIGURA 39	Variación de Cu con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	81
FIGURA 40	Variación de As con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	81
FIGURA 41	Variación de Zn con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	82
FIGURA 42	Variación de Ni con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	83
FIGURA 43	Variación de Cr con respecto al tiempo y al lugar de muestreo	83
FIGURA 44	Dispersión de dureza en el primer punto de muestreo	84

FIGURA 45	Dispersión de dureza en el segundo punto de muestreo	85
FIGURA 46	Dispersión de dureza en el tercer punto de muestreo	85
FIGURA 47	Dispersión de dureza en el cuarto punto de muestreo	86
FIGURA 48	Dispersión de nitrógeno amoniacal en el primer punto de muestreo	86
FIGURA 49	Dispersión de nitrógeno amoniacal en el Segundo punto de muestreo	87
FIGURA 50	Dispersión de nitrógeno amoniacal en el tercer punto de muestreo	87
FIGURA 51	Dispersión de nitrógeno amoniacal en el cuarto punto de muestreo	88
FIGURA 52	Dispersión de coliformes fecales en el primer punto de muestreo	88
FIGURA 53	Dispersión de coliformes fecales en el segundo punto de muestreo	89
FIGURA 54	Dispersión de coliformes fecales en el tercer punto de muestreo	89
FIGURA 55	Dispersión de coliformes fecales en el cuarto punto de muestreo	90

INDICE DE CUADROS

PÁGINA

Cuadro 1	Producción agropecuaria de Villaflores en el 2007	8
Cuadro 2	Producción agropecuaria de Chiapa de Corzo en el 2007	11
Cuadro 3	Tipo de recipiente según el parámetro a analizar	56
Cuadro 4	Volúmenes de muestra y concentración para los diferentes metales	59
Cuadro 5	Solubilidad del oxígeno en agua dulce	72
Cuadro 6	Puntos de muestreo seleccionados para la toma de muestra	73
Cuadro 7	Resultados del primer punto de muestreo en aguas	76
Cuadro 8	Resultados del primer punto de muestreo en sedimentos	77
Cuadro 9	Resultados del Segundo punto de muestreo en aguas	77
Cuadro 10	Resultados del Segundo punto de muestreo en sedimentos	78
Cuadro 11	Resultados del tercer punto de muestreo en aguas	79
Cuadro 12	Resultados del tercer punto de muestreo en sedimentos	80
Cuadro 13	Resultados del cuarto punto de muestreo en aguas	80
Cuadro 14	Resultados del cuarto punto de muestreo en sedimentos	81
Cuadro 15	Cálculo del ICA	96
Cuadro 16	Rangos de calidad del agua	97

I. INTRODUCCIÓN

Los recursos hidrológicos en el Estado de Chiapas representan aproximadamente el 23% del total nacional, de acuerdo el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) en el año 2000, los ríos más caudalosos de Chiapas son el Usumacinta, que desaloja 900 mil L/s en el Golfo de México, y el Grijalva con 700 mil L/s, también en el Golfo. Ambos forman parte de la región hidrológica 30, de Usumacinta-Grijalva, la más húmeda del país.

El río principal en el Estado de Chiapas es el Grijalva, el cual se origina en los Altos Cuchumatanes, Guatemala y su importancia para el Estado y el país radica entre otros por las cuatro grandes presas hidroeléctricas construidas en su curso: la Angostura, Netzahualcóyotl, Chicoasén y Peñitas, las cuales generan el 50% de la energía hidroeléctrica nacional y 20% del total del país.

El Grijalva es un río extremadamente caudaloso que se desbordaba continuamente antes de la presencia de presas. Durante miles de años provocó erosión en los lugares que en donde pasó, provocando maravillas naturales como el Cañón del Sumidero el cual es una falla geológica formada hace 36 millones de años, compuesta por cuevas y cascadas en donde habitan aves, monos araña, cocodrilos, entre otros. La contaminación del agua en Chiapas ha sido un grave problema en los últimos años cuyas consecuencias empiezan a observarse en estos últimos años

Desafortunadamente las condiciones ambientales del Cañón y la cuenca alta del río Grijalva han sido alteradas. El río presenta alta contaminación debido a que se han vertido aguas residuales de Tuxtla Gutiérrez mediante el río Sabinal y de municipios cercanos por medio de otros ríos como el Santo Domingo y el Suchiapa; aunado a esto la gran cantidad de basura no biodegradable producto de la actividad turística, lo que ha generado un tapón que dificulta el tránsito de las lanchas, además de encontrar envases plásticos esparcidos por todo el Cañón, según mencionó la revista "Red para la Sustentabilidad Social" en el año 2006, en unos de sus artículos que el Cañón del Sumidero podría vivir sólo ocho años más.

Como ejemplo claro, basta con mencionar el caso de los cuatro cocodrilos de pigmentación azul encontrados en los últimos meses en el cañón del Sumidero, los cuales son considerados como una especie atípica, según Jerónimo Domínguez Lazo, curador del Museo del Cocodrilo del

Zoológico Miguel Álvarez del Toro (Zoomat), quién afirmó "no es una especie nueva, sino una coloración diferente en el cocodrilo de río", y presenta unas características particulares, ya que su lengua y panza es de color azul, mientras que sus ojos son negros. Esta característica hace diferente a este tipo de animales, ya que ejemplares de la misma especie son de tonalidades amarillas de todo el cuerpo, panza blanca, así como lengua y ojos amarillos, la conducta de los cocodrilos normales, los amarillos, es más agresiva, en contraste con los azules, que son tranquilos y no tratan de morder, ni defender su hábitat (NOTIMEX, 2007).

Lo anterior, puede ser un aspecto genético que se presenta con estos animales, y puede estar relacionado también con la 'melanina', el incremento de células de color negro que le dan la pigmentación. Además tiene mucho que ver el hábitat donde fueron encontrados los nidos para la coloración de estos ejemplares, se tiene que analizar si se trata de un asunto de "endogamia", es decir, que haya mezcla entre padres e hijos, lo que podría haber provocado alteraciones genéticas y una degeneración de la especie o si se trata de una adaptación ante las condiciones de contaminación existen en el Cañón del Sumidero.

Por lo anterior y con la necesidad de conocer el grado de contaminación que existe en esta cuenca a causa de la actividad antropogénica, el Gobierno del Estado, por medio del Instituto de Historia Natural y Ecología (IHNE), la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y el Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez (ITTG) realizaron la primera fase de este proyecto, en la cual se ha tomado como objeto de estudio, los ríos más importantes que desembocan hacia la cuenca alta del río Grijalva para conocer de manera detallada el origen de la contaminación, así también observar el aporte de contaminantes que estos ríos tienen hacia la cuenca antes mencionada.

En este proyecto de investigación se abordó exclusivamente la subcuenca del río Santo Domingo en la cual se analizaron parámetros fisicoquímicos y microbiológicos del agua, así como metales pesados y algunos plaguicidas organoclorados en sedimentos.

Se hizo también una simulación para estudiar los efectos de la dispersión de algunos contaminantes encontrados, desde los cuatro puntos en los muestreos seleccionados.

1.1 Objetivos

1.1.1 General

Evaluar la calidad del río Santo Domingo mediante la comparación de los resultados de parámetros analizados con los límites máximos permisibles de las Normas Oficiales Mexicanas correspondientes y determinar el aporte de contaminantes, hacia la cuenca alta del Río Grijalva mediante un modelo de dispersión de contaminantes.

1.1.2 Específicos

1. Cuantificar los parámetros en agua y sedimento a lo largo de la subcuenca del río Santo Domingo con base a las Normas Oficiales Mexicanas e internacionales (US-EPA).
2. Encontrar la calidad del agua y de sedimentos de la Subcuenca del río Santo Domingo.
3. Simular con un modelo de dispersión de contaminantes, la cuenca del Río Santo Domingo.

II. ANTECEDENTES

2.1 Generalidades

La presencia de sustancias contaminantes en el río Santo Domingo, resulta un peligro potencial a la salud al ambiente y a los poblados que están al margen de este (enfermedades gastrointestinales por los organismos microbiológicos y enfermedades cancerígenas por las sustancias tóxicas que puedan existir), ya que muchas comunidades satisfacen sus necesidades de agua para riego y uso doméstico de este río sin que reciba tratamiento de potabilización alguno, el problema se agudiza ya que poblados aguas arriba y estos mismos descargan sus aguas residuales, sin ser tratadas, a este cuerpo de agua.

2.2 Característica del área de estudio

La Subcuenca Santo Domingo se encuentra localizada en la Depresión Central del Estado de Chiapas, forma parte del Río Grijalva con un área aproximada de 2053 km². Este río está conformado por los Ríos Pando y Los Amates, ambos nacen en la Sierra Madre a una altitud de 1000 msnm y se unen en las proximidades del poblado de Villaflores, desde donde la corriente es conocida como Río Santo Domingo (CNA, 2002) hasta desembocar al río Grijalva con una superficie lineal de 291.807 Km (IHNE, 2007).

Geomorfología. El trabajo de ríos y arroyos sobre la topografía elevada han constituido un paisaje predominantemente juvenil, caracterizado por pendientes fuertes y arroyos y barrancos en forma de V, que conforman un perfil accidentado del terreno y que provoca que los valles sean pequeños e irregulares (ANMF, 1981).

Geología. En el área de estudio afloran rocas ígneas de edad Paleozoica que se agrupan principalmente como Macizo Granítico de Chiapas, y están constituidas por granito de biotita y granodioritade color rosa, que en algunos sitios se encuentra intrusionado por diques andesíticos, cuya edad radiométrica corresponde al Pérmico Tardío; el emplazamiento de este batolito es probable que haya tenido lugar durante la Orogenia Apalachiana. La desintegración y erosión del Macizo Granítico, a través de corrientes fluviales ha provocado la formación de pequeñas

hondonadas o valles cubiertos por sedimentos de edad reciente (Consejo de recursos Minerales, 1999).

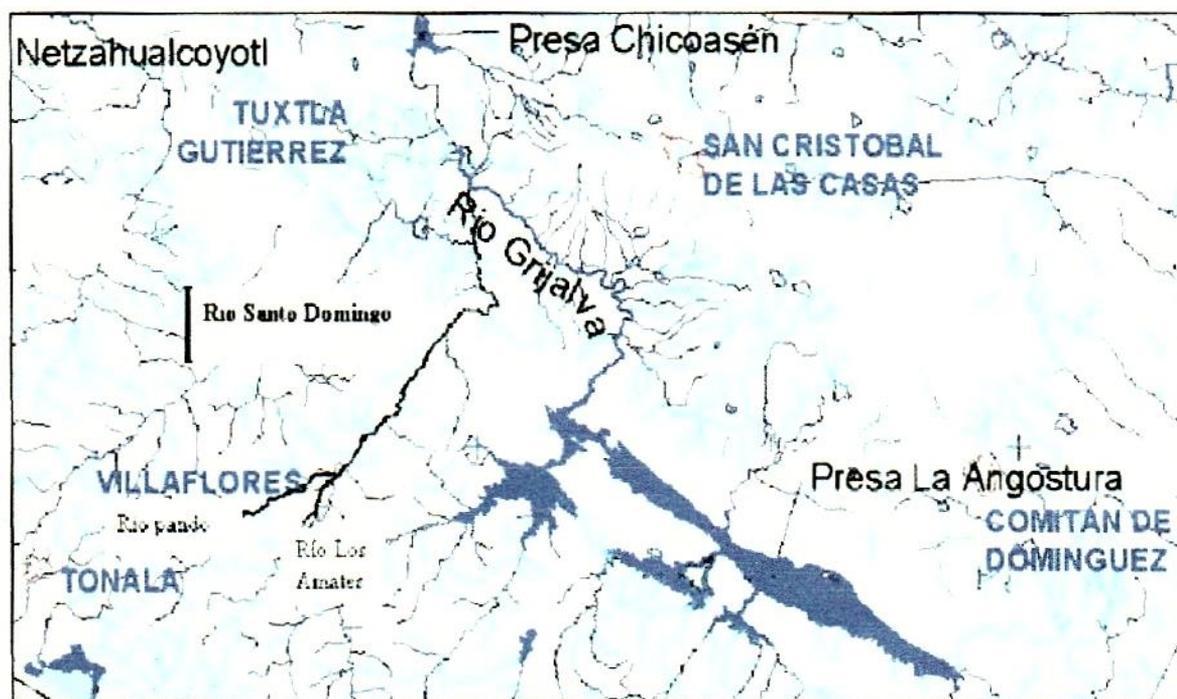


Figura 1. Localización del río Santo Domingo.

El río Santo Domingo atraviesa el municipio de Villaflores, de donde nace y llega a Chiapa de Corzo, en donde se une con el río Grijalva.

2.2.1 Municipio de Villaflores, Chiapas

2.2.1.1 Medio físico

Se localiza en los límites de Depresión Central y de la Sierra Madre, predominando el relieve montañoso. Sus coordenadas geográficas son 16° 14' N y 93° 16' W.

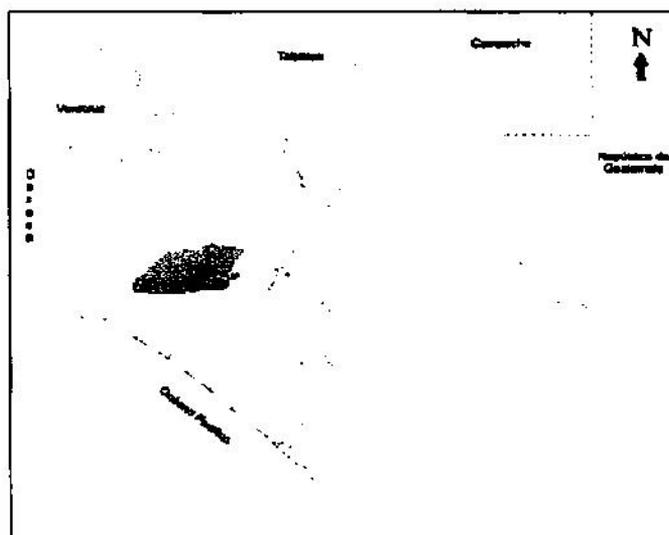


Figura 2 Ubicación Geográfica de Villaflores

Limita al norte con Suchiapa, Jiquipilas y Ocozocoautla, al este con Chiapa de Corzo y Villa Corzo, al sur con Villa Corzo y Tonalá, al oeste con Jiquipilas y Arriaga. Su extensión territorial es de 1,232.10 km², lo que representa el 14.82 % de la superficie de la región Frailesca y el 1.63 % de la superficie estatal, su altitud es de 540 msnm.

Los ríos principales del municipio son Tres picos, Querétaro, El Tablón, El Sáuz, Santo Domingo, San Lucas, El Payón y San José.

Su clima varía según la altitud: cálido subhúmedo con lluvias en el verano y semicálido húmedo con abundantes lluvias en verano. La vegetación es de selva baja y bosque de pino – encino (Enciclopedia de los Municipios de México, 2005).

2.2.1.2 Perfil Sociodemográfico

De acuerdo a los resultados que presento el II Censo de Población y Vivienda en el 2005, en el municipio habitan un total de 1,669 personas que hablan alguna lengua indígena. La población total es de 93,023 habitantes, representa 38.83% de la regional y 2.19% de la estatal; el 49.21% son hombres y 50.78% mujeres. Su estructura es predominantemente joven, 67% de sus habitantes son menores de 30 años y la edad mediana es de 20 años.

La población total del municipio se distribuye de la siguiente manera: 60.80% vive en siete localidades urbanas, mientras que el 39.20% restante reside en 992 localidades rurales, que

representan 99.30% del total de las localidades que conforman el municipio. Los porcentajes regional y estatal para localidades con este mismo rango fueron de 99.42% y 99.09% respectivamente.

En el período comprendido de 1990 al 2000, se registró una tasa Media Anual de Crecimiento (TMAC) del 1.65%, el indicador en el ámbito regional y estatal fue de 1.96% y 2.06% respectivamente. La dinámica demográfica municipal en este lapso, presentó un incremento de 12,750 habitantes.

En 2000 el régimen de los servicios de salud atendió a 63,503 personas, 27.25% de los usuarios fueron beneficiados por instituciones de seguridad social y 72.75% por el régimen de población abierta.

La Tasa de Mortalidad General (TMG) en 2000 fue de 3.80 defunciones por cada 1,000 habitantes; y de 2.74 con respecto a la tasa de Mortalidad infantil (TMI). A nivel estatal correspondió a 3.83 y 17.28 respectivamente. Las principales causas de la mortalidad general en el municipio son: Tumores malignos, accidentes, enfermedades del corazón, *Diabetes mellitus* y enfermedades del hígado.

El 1.24% de la población total padece alguna forma de discapacidad, distribuyéndose de la siguiente manera: 41.12% presenta discapacidad motriz, 17.01% auditiva, 7.76% de lenguaje, 25.70% visual y 16.36% mental.

2.2.1.3 Actividad socioeconómica

En el año 2000, la Población Económicamente Activa (PEA) ocupada fue de 28,582 habitantes, distribuyéndose por sector, de la siguiente manera:

Sector Primario. El 49.41% realiza actividades agropecuarias. El porcentaje de este sector en los ámbitos regional y estatal fue de 59.79% y 47.25% respectivamente.

Sector Secundario. El 12.51% de la PEA ocupada laboraba en la industria de la transformación, mientras que en los niveles regional y estatal los porcentajes fueron de 10.49% y 13.24% respectivamente.

Sector Terciario. El 36.49% de la PEA ocupada se emplea en actividades relacionadas con el comercio o la oferta de servicios a la comunidad, mientras que en los niveles regional y estatal el comportamiento fue de 28.43% y 37.31% respectivamente.

En la percepción de ingresos, en el municipio, se tienen los siguientes resultados: el 36.51% de los ocupados en el sector primario no perciben ingresos y sólo 1.17% reciben más de cinco salarios. En el sector secundario, 6.24% no perciben salario alguno, mientras que 2.18% reciben más de cinco. En el terciario, 6.64% no reciben ingresos y el 10.60% obtienen más de cinco salarios mínimos de ingreso mensual (INEGI, 2005).

Los principales cultivos del municipio se enlistan en el siguiente cuadro:

Cuadro 1 Producción agropecuaria de Villaflores en el 2007. Fuente: Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), con información de las Delegaciones de la SAGARPA.

Distrito	Municipio	Producto	Superficie (ha)			Producción (ton)	Rendimiento (ton/ha)
			sembrada	siniestrada	cosechada	obtenida	obtenido
VILLAFLORES		CEBOLLA	2	-	2	16	10.753
		CHILE VERDE	6	-	6	125	20.833
		FRIJOL	191	-	191	146	0.764
		MAIZ GRANO	730	-	730	2,190	3
		SANDIA	54	-	54	686	12.704
		SORGO GRANO	38	-	38	95	2.5
		TOMATE ROJO (JITOMATE)	43	-	43	1,938	45.058
	TOTAL MUNICIPIO			1,098	-	1,064	5,196
TOTAL DISTRITO VILLA FLORES			1,098	-	1,064	5,196	
TOTAL			1,064	-	1,064	5,196	

2.2.2 Chiapa de Corzo

2.2.2.1 Medio físico

El municipio de Chiapa de Corzo se ubica en los límites de la depresión Central y del Altiplano Central, sus coordenadas geográficas son 16° 42' N y 93° 00' W, su altitud es de 406 msnm. Limita al norte, con Soyaló y Osumacinta, al oeste, con Tuxtla Gutiérrez, Suchiapa y Villaflores, al este, con Zinacantán, Ixtapa y Acala, y al sur con Villa Corzo.

La extensión territorial del municipio es de 906.7 km² lo que representa el 7.1% del territorio de la región Centro y el 1.2% de la superficie estatal. El territorio del municipio está constituido por lomeríos que alternan con terrenos planos situados en los márgenes de los ríos, el noroeste del municipio es la transición de la depresión central del altiplano.

Los principales ríos con que cuenta el municipio son: el Grande de Chiapa o Grijalva y su afluente Santo Domingo; así como El Chiquito, Majular, Nandaburé y Nandalumí.

El clima es cálido subhúmedo con lluvias en verano, en la cabecera municipal la temperatura media anual es de 26° C con una precipitación pluvial de 990 milímetros anuales.

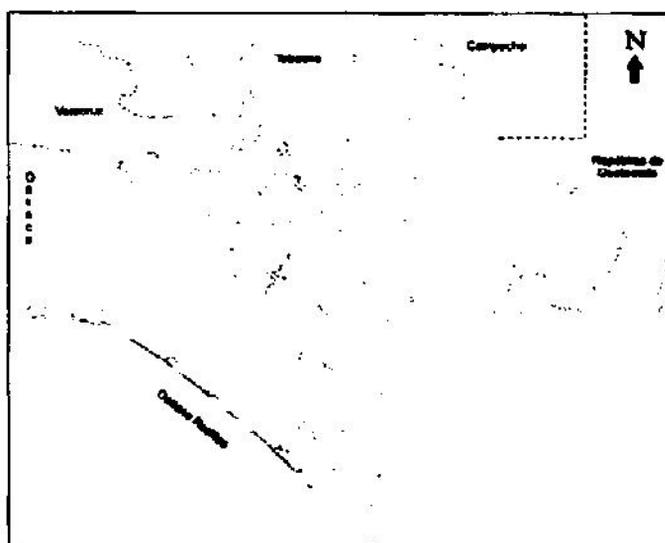


Figura 3 Ubicación Geográfica de Chiapa de Corzo

La vegetación es de selva baja y de bosque de encino-pino en el norte del municipio, y se compone de una gran variedad de especies, de las que destacan las siguientes: cepillo, cupapé, guaje, huisache y mezquite.

La fauna del municipio está formada por una gran variedad de especies entre las que destacan las siguientes: cocodrilo de río, coral de cañutos, heleoderma, iguana de roca, iguana de ribera, tlacuache y zorrillo (Enciclopedia de los Municipios de México, 2005).

2.2.2.2 Perfil Sociodemográfico

De acuerdo a los resultados que presento el II Censo de Población y Vivienda en el 2005, en el municipio habitan un total de 2,899 personas que hablan alguna lengua indígena.

La población total del municipio es de 73, 552 habitantes, representa 6.50% de la regional y 1.55% de la estatal; el 49.69% son hombres y 50.30% mujeres. Su estructura es predominantemente joven, 64% de sus habitantes son menores de 30 años y la edad mediana es de 21 años.

En el periodo comprendido de 1990 al 2000, se registró una Tasa Media Anual de Crecimiento (TMAC) del 3.05%, el indicador en el ámbito regional y estatal fue de 2.88% y 2.06%, respectivamente.

La dinámica demográfica municipal en este lapso, presentó un incremento de 15, 477 habitantes, de continuar con esta tendencia la población se duplicará en aproximadamente 23 años.

La población total del municipio se distribuye de la siguiente manera: 48.40% vive en una localidad urbana, mientras que el 51.60% restante reside en 276 localidades rurales, que representan 99.64% del total de las localidades que conforman el municipio. Los porcentajes regional y estatal para localidades con este mismo rango fueron de 99.12% y 99.09% respectivamente.

En el 2000 el régimen de los servicios de salud atendió a 35,448 personas, 18.69 % de los usuarios fueron beneficiados por instituciones de seguridad social y 81.31% por el régimen de población abierta La Tasa de Mortalidad General (TMG) en el 2000 fue de 4.29 defunciones por

cada 1,000 habitantes, y de 18.99 con respecto a la tasa de Mortalidad Infantil (TMI). A nivel estatal correspondió a 3.83 y 17.28 respectivamente. El 1.32% de la población total padece alguna forma de discapacidad, distribuyéndose de la siguiente manera: 44.39% presenta discapacidad motriz, 14.09% auditiva, 7.61% de lenguaje, 25.19% visual y 12.59% mental.

2.2.2.3 Actividad económica

Los principales Sectores, Productos y Servicios del municipio son:

Agricultura: se produce principalmente el maíz, cacahuate, sorgo y algodón. También se producen frutas y legumbres como son: plátano, mango, melón, sandía, jocote, acelgas, lechuga y cebolla.

Cuadro 2 Producción agropecuaria de Chiapa de Corzo en el 2007. Fuente: Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), con información de las Delegaciones de la SAGARPA.

Distrito	Municipio	Producto	Superficie (ha)				Producción (ton)	Rendimiento (ton/ha)
			señabrada	siñestrada	cosechable	cosechada	obtenida	obtenido
Tuxtla Gutiérrez	Chiapa De corzo	Maiz grano	702	-	702	702	2,104	3.000
TOTAL MUNICIPIO CHIAPA DE CORZO			702	-	702	702	2,104	

Ganadería: dentro de la producción ganadera destaca la de ganado bovino y porcino, así como aves de corral.

Apicultura: la apicultura es de gran significado para el municipio.

Pesca: esta tiene importancia mediante el aprovechamiento de especies como mojarra y bagre.

Industria: la empresa principal del municipio es Nestlé, existe también una fábrica de triplay y una productora de ladrillo, además de la producción artesanal.

Turismo: en el municipio se puede apreciar el Parque Nacional del Sumidero, existen también grutas, cascadas, el recorrido por el Grijalva hasta las compuertas de la presa La Angostura, así como albercas naturales y un sinnúmero de paisajes.

Comercio: el municipio cuenta con comercios que van desde pequeños puestos hasta centros comerciales, donde se encuentran artículos de primera y segunda necesidad.

Servicios: en el municipio se prestan los servicios de hospedaje, preparación de alimentos, reparación de vehículos, de aparatos eléctricos y prestación de servicios profesionales.

En el año 2000, la Población Económicamente Activa (PEA) ocupada fue de 19,246 habitantes, distribuyéndose por sector, de la siguiente manera (INEGI, 2005):

Sector primario. El 35.57% realiza actividades agropecuarias. El porcentaje de este sector en los ámbitos regional y estatal fue de 26.14% y 47.25% respectivamente.

Sector Secundario. El 20.67% de la PEA ocupada laboraba en la industria de la transformación, mientras que en los niveles regional y estatal los porcentajes fueron de 17.73 y 13.24 respectivamente.

Sector terciario. El 41.34% de la PEA ocupada se emplea en actividades relacionadas con el comercio o la oferta de servicios a la comunidad, mientras que en los niveles regional y estatal el comportamiento fue de 53.36% y 37.31% respectivamente.

En la percepción de ingresos, en el municipio, se tienen los siguientes resultados: el 33.33% de los ocupados en el sector primario no perciben ingresos y sólo 0.56% reciben más de cinco salarios. En el sector secundario, 3.34% no perciben salario alguno, mientras que 2.36% reciben más de cinco. En el terciario, 3.42% no reciben ingresos y el 9.16% obtienen más de cinco salarios mínimos de ingreso mensual (INEGI, 2005).

2.3 Revisión bibliográfica

No se tienen antecedentes de estudios realizados en la subcuenca de esta naturaleza, analizando la calidad del agua superficial, sedimentos, así como el cálculo de la aportación de contaminantes hacia la cuenca alta del río Grijalva.

Sin embargo, se han realizado trabajos de investigación desde hace varios años para determinar la calidad del agua de algunos ríos del Estado, así mismo, se cuentan con técnicas analíticas de algunos contaminantes que se pretenden analizar en este proyecto.

Franco Escamirosa en los años 1998 y 1999 estudió la calidad del agua del río Sabinal, encontrando niveles altos de contaminación en cuanto a carga orgánica y bacterias se refiere, pero niveles bajos o nulos en cuanto a metales pesados (Cd, Cr, Pb, Cu, Zn, Hg, As y Ni).

El río Zanatenco, ubicado en Tonalá, se encontró contaminado bacteriológicamente debido a la presencia de coliformes totales y fecales, ocasionado por el arrastre de materia orgánica proveniente del lavado del terreno en época de lluvias y a la descarga de aguas negras directamente al río; Se detectó también la presencia de grasas y aceites en pequeñas cantidades en el agua. Algunos elementos traza tuvieron concentraciones altas en el río y rebasaron el límite permitido en la NOM, como el caso del cadmio y el cromo, debido a la utilización de fertilizantes fosforados (Graniel, 2006). No se encontraron plaguicidas, herbicidas y nematocidas en el agua.

La información en Chiapas referente a los plaguicidas y su impacto en la salud humana y ambiental es casi nula; sin embargo en los pocos estudios realizados se reportan los siguientes casos a partir de 1989:

En 1989 varios casos de ingesta de paraquat fueron reportados en el Hospital General de Comitán en Chiapas, por lo que el Colegio de la Frontera Sur (ECOSUR) comenzó el estudio de la intoxicación con el herbicida y las circunstancias en que ocurrió. Identificando 25 casos; de los cuales 16 desafortunadamente fueron letales.

Por otra parte, se realizó un estudio denominado "Exposición a DDT y deltametrina en niños que viven en zonas palúdicas" por L. Yañez, MD Ortiz, I Pérez, en la Costa durante 1998, cuando

todavía se aplicaba DDT (Dicloro-difenil-tricloroetano) en contra de la malaria; dos años terminada la fumigación con DDT, y dos días después de la aplicación de su sustituto, la deltametrina, los datos indican que los niveles de DDT en sangre de los niños en Chiapas se encontraron arriba de los valores registrados en otros estados. Tomando en cuenta los niveles de DDT y DDE encontrados en las muestras de sedimento marino y considerando las concentraciones de DDT y de DDE en mujeres del sureste, los investigadores concluyeron que las fuentes de exposición más importantes para el DDT y sus metabolitos, sería la ingesta de pescado y la ingesta de leche materna.

Con el fin de coadyuvar a la solución de dicha problemática, en 1999, la Secretaria de Recursos Naturales y Pesca (SERNyP), realizó un diagnóstico a través del proyecto "Diagnóstico del tipo, Consumo y Manejo de Agroquímicos en los municipios de Tapachula, Mazatán y Suchiate", que se desarrolló mediante sondeos en localidades agrícolas de tres municipios del Soconusco de Chiapas, región considerada como la de mayor intensidad en aplicación de plaguicidas, los resultados fueron los siguientes:

Se utilizan una gran diversidad de productos comerciales en la zona. Dentro de los agroquímicos se tienen representados a los herbicidas con un 23%, insecticidas 21%, fungicidas 23%, fertilizantes 20%, insecticidas-nematicidas 8%, inoculantes 4% y fumigantes 1%. Los principales ingredientes activos de mayor uso en la zona son: Paraquat 42%, Glifosato 22%, Metribuzin 12% y Atrazina 11%.

En Chiapas el 88% de estos productos son de uso legal y el 12% son restringidos. Entre estos últimos se encuentra el DDT y el Phoxim. Es importante hacer mención del Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), que es considerado altamente tóxico y su uso legal es restringido, sin embargo es utilizado para el control de plagas de cultivo de cacao en nuestra región.

En los años 2002 y 2003 el Instituto Nacional de Ciencias de Salud Ambiental (NIEHS, por sus siglas en Inglés) de los Estados Unidos realizó un estudio en hospitales de Tapachula a madres que tenían niños recién nacidos; se analizaron los efectos del DDT y sus metabolitos en suero de

leche materna y sangre de la madre y del cordón umbilical, encontrándose en las mujeres una mediana de 24 g/L de DDE (NIH, 2007).

Por otra parte, el uso de modelos matemáticos para calcular la dispersión de contaminantes es una herramienta bastante novedosa en el estado, pero ya ampliamente utilizado en otros lugares.

Existen diferentes métodos para el estudio de la calidad del agua en los ríos, lagos y zonas afectadas por los vertidos de sustancias contaminantes; que van desde los métodos experimentales tradicionales, hasta los más recientes modelos matemáticos (Cardona, 1987).

Un método tradicional, utilizado a finales de los años 60's, para analizar la dispersión de contaminantes lo constituían un modelo a escala, pero presentó dificultades de construcción de escalado, así como el control de los flujos, entre otras (Bailey, 1968). Una segunda posibilidad consistió, en aquellos años, en el estudio estadístico correlativo entre distintas fuentes y las correspondientes zonas contaminadas (Fischer, 1968). Un estudio de tal magnitud estaría basado en un gran periodo de tiempo (varios años) para obtener una serie de muestras significativas estadísticamente (Cunge, 1980)

Actualmente gracias a la existencia de las computadoras de elevada capacidad, se pueden emplear los modelos matemáticos, los cuales permiten un análisis adecuado al fenómeno de dispersión de contaminantes. Hoy día, ya es aceptada la caracterización de modelos matemáticos para describir los procesos de contaminación y/o dispersión (Ghosh, 1998), basta con mencionar algunos modelos utilizados como:

- a) QUAL2E, el cual permite la simulación de varios constituyentes para evaluar la calidad del agua en una dimensión en ríos donde existen varias corrientes. Para dos o tres dimensiones, este modelo utiliza el método de diferencias finitas (Ghosh, 1998).
- b) WQDPM, este modelo permite conocer la cantidad de partículas disueltas y es aplicado para conocer la calidad del agua (Edinger, 2003).
- c) DESCAR 2.0, El programa usa dos modelos diferentes, lo cual lo hace versátil, el modelo de penacho con curvatura y el modelo estratificado. Es utilizado para la simulación de dispersión de contaminantes.

2.3.1 Estudios similares en el mundo

En todo el mundo se han hecho varios tipos de estudios, tanto de metales pesados, plaguicidas organoclorados, como parámetros fisicoquímicos para conocer la calidad del agua, así también a sedimentos, a continuación se mencionan algunos estudios realizados:

En Tampa Bay, Florida en el año 2002 fueron estudiados en sedimentos varios compuestos tóxicos, de los cuales destacan metales pesados como el Cd, Cr, Cu, Ag, Ni, Zn, así como hidrocarburos policíclicos aromáticos, bifenilos policlorados (PCB's) y once pesticidas organoclorados, con el objetivo de conocer la calidad del sedimento de un estuario ubicado en esta parte de Estados Unidos, dando como resultado altas concentraciones de estos contaminantes, los cuales provocan daños a la salud de la vida silvestre de este lugar, así como daños a la salud humana de sus habitantes (MacDonald, 2004).

Otro estudio analizó el oxígeno disuelto en la interface sedimento-agua en Neckar River en Alemania, con la finalidad de conocer la calidad del agua, así como la interacción en el flujo de oxígeno disuelto desde el cuerpo de agua hasta el sedimento; los resultados obtenidos fueron utilizados en modelos de calidad del agua y así encontrar los aspectos de interacción entre agua y sedimento que afectan a dicha calidad (Haag, 2006).

En Ilamook Bay Watreshed, USA, se analizaron algunos parámetros, como sólidos suspendidos totales y coliformes totales, los cuales fueron monitoreados desde el año 1996 hasta el año 2002, dando como resultado valores que fueron cambiando de año en año, dependiendo de factores externos tales como precipitación pluvial, temperatura y uso de suelo de la región, entre otras cosas (Sullivan, 2005).

En Corea del Sur, en el río Mankyong se hicieron estudios, para evaluar la concentración de algunos parámetros fisicoquímicos como: DBO, nitrógeno total, fosfato y nitrógeno amoniacal en aguas y sedimentos, así como también en plantas y de esta manera evaluar la purificación natural del agua; se estudiaron 282 especies de plantas durante el verano del 2001, las cuales algunas de estas presentaban una retención de nitrógeno y/o fosfato, deduciendo que existe una pequeña purificación del agua por medios naturales (Lee, 2004).

López *et al* (2000), estudiaron durante el periodo comprendido de 1982 a 1992, parámetros fisicoquímicos tales como: pH, color y turbiedad en el río Paraná, en la provincia de Corrientes, Argentina; presentando valores muy estables en estos años de estudios.

En cuanto a metales pesados se refiere, también se han realizado varias investigaciones, a continuación se mencionan algunas de ellas:

En las costas de Arabia en el 2003, se determinaron las abundancias de niveles trazas de Cu, Ni, Zn, Cr, Co, Cd, Mn y Fe, encontrándose concentraciones altas de Cu, Ni, Zn, Cr y Cd en la orilla de la costa disminuyendo esta conforme se va a alejando de la orilla.

Al este de China en Tihihu Lake, un estudio de sedimentos superficiales encontró que los metales analizados en seis de las doce estaciones de muestreo fueron considerados como no contaminados, aunque se encontraron los siguientes valores: Cr (126.2 mg/kg), Cu (47.5 mg/kg), Zn (150 mg/Kg), Cd (6.3 mg/Kg) y Ni (46.3 mg/kg). En contraste con los primeros seis puntos de muestreo, cuyo valor más alto fue en promedio en doble de cada valor anteriormente descrito, lo cual este incremento se puede deber a la actividad agrícola e industrial, combinada con las actividades humanas (Wang, 2004).

Con el objetivo de identificar y evaluar los riesgos a la salud humana, así como de los receptores ecológicos de sitios cercanos a lugares contaminados por curtidoras, se realizó en Brasil un estudio de los siguientes metales pesados: Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Al, Fe, Mn, Pb, Hg, Cr hexavalente, encontrándose este último dentro de los más peligrosos para la salud humana (Rodrigues, 2005).

Samira Ibrahim y Brian E. Davies compararon la concentración de metales (Zn, Cu, Pb, Cd) en aguas y sedimentos en el río Nahr-Ibrahim en los años 1996 y 1999, los resultados obtenidos fueron bastante estables en los sedimentos, es decir no aumentaron ni disminuyeron su concentración de una manera significativa, a excepción del Cd que presentó un decremento en su concentración con el paso del tiempo; en lo que a agua se refiere el Zn presentó un aumento significativo en algunos puntos de estudio, hubo una disminución de la concentración de plomo y Cadmio en todos los puntos de estudios, llegando a la conclusión de que se ha puesto mayor énfasis en la lucha contra la contaminación de metales pesados en este río (Ibrahim, 2003).

Un estudio en el Estado de México, en el río San Javier se detectaron niveles de plomo que sobrepasa la norma oficial mexicana (NOM-ECOL_001-1993), a causa de la actividad industrial que descarga sus aguas a este río; también fueron analizados Zn, Ni, Cd y no se encontraron presencia de estos elementos en el agua de río (Melo, 2000).

III. METALES PESADOS

Los Metales son elementos químicos cuyas propiedades comunes tienen que ver con su buena conductividad eléctrica y térmica, la ductilidad y la maleabilidad entre otras. Tanto en las aguas como en sedimentos, los metales se encuentran en forma aislada o formando parte de moléculas más complejas.

Algunos metales pesados llaman la atención por su potencialidad tóxica para los organismos y para el hombre; entre los se encuentran: el Mercurio (Hg), el Plomo (Pb) y el cadmio (Cd), otros se convierten en peligrosos al cambiar su forma química o aumentar su concentración, como el Cobre (Cu), el Cobalto (Co) y el Cromo (Cr) (Morosini, 2004).

Éstos constituyen un riesgo serio para el ambiente, ya que son sustancias con una gran estabilidad química ante los procesos de biodegradación, por lo que los seres vivos son incapaces de metabolizarlos, generándose una contaminación por bioacumulación y un efecto multiplicador en la concentración del contaminante en la cadena trófica. Alcanzan niveles altos de toxicidad y se absorben muy eficientemente a través de las membranas biológicas por su elevada afinidad química por el grupo sulfhidrilo (-SH) de las proteínas.

La presencia en los recursos hídricos de metales pesados y sustancias orgánicas complejas, entre otras, han sido responsables de innumerables situaciones de impacto sobre el ecosistema acuático y la salud pública en general (Thomann, 1988).

Por sus características de persistencia e integración en el medio ambiente, son ocho los metales pesados investigados en el presente trabajo:

- Arsénico (As)
- Cadmio (Cd)
- Cobre (Cu)
- Cromo (Cr)
- Mercurio (Hg)
- Niquel (Ni)

- Plomo (Pb)
- Zinc (Zn)

Los metales condicionan su toxicidad a partir de varios factores como:

- a) la concentración en la que se encuentra en el ambiente u organismo que se trate,
- b) el tiempo de acción y biodisponibilidad,
- c) tipo de compuesto en el que se presenta (orgánico u inorgánico),
- d) forma de dispersión,
- e) interacciones

La concentración en el ambiente de algunos metales puede causar daños en la salud de: arroyos, acuíferos, cuencas y/o ecosistemas, por ende a las personas, en algunos casos las concentraciones de estos pueden ser de origen natural y generar patologías de tipo endémico.

Las fuentes naturales de contaminación por metales se encuentran asociadas por lo general al vulcanismo, por aguas o vapores de ese origen, así también en acuíferos subterráneos en depósitos sedimentarios con alto contenido de alguno de ellos.

Los términos metales pesados y metales tóxicos se usan como sinónimos pero solo algunos de ellos pertenecen a ambos grupos (García, 2002).

La monitorización de estos metales en el ambiente proporciona información relevante. Por un lado, da un aviso temprano de efectos tóxicos, si existen. Por otro lado ayuda a conocer áreas de impacto y lugares donde la concentración está en los límites permisibles o lo sobrepasan, y así deducir posibles rutas de exposición hacia humanos y proponer acciones tanto correctivas como preventivas para mitigarlas.

También es útil conocer la tendencia de estos metales pesados a lo largo del tiempo. Los datos recogidos dan un medio para integrar exposición y cargas corporales con el ambiente y relacionar una sustancia tóxica particular con posibles problemas ambientales.

3.1 Características de los metales a estudiar

El **Arsénico** se encuentra como producto del metabolismo de microorganismos (bacterias-algas) también se encuentra arsénico en sus formas orgánicas como mono o bimetálicas. El mecanismo de acción tóxica en el organismo tienen que ver con su capacidad de combinarse con grupos sulfhidrilo (-SH) presentes en diversas enzimas por lo cual interfiere en sus funciones. Asimismo interfiere en la fosforilación oxidativa produciendo el desacople de la misma, esto lleva a la supresión o interferencia con la respiración celular normal.

Se absorbe por inhalación o por ingestión y, en menor medida, por absorción cutánea. La intoxicación aguda tiene diversos efectos en los seres humanos y sus efectos crónicos producen lesiones neurológicas como polineuritis, neuritis óptica, dolores quemantes en manos y pies, bronceamiento de la piel, alopecia, dermatitis, otros en el sistema cardiovascular, cáncer pulmonar y de piel (Malpartida, 2004).

Respirar **cadmio**, produce lesiones en los pulmones y cuando se ingiere generalmente se acumula en los riñones. Algunas personas que son sensibles a este metal sufren ataques de asma luego de periodos de exposición.

El cadmio al igual que otros metales, se une a proteínas intracelulares (metalotioninas) que son aquellas que portan grupos sulfhidrilo dentro de su composición. La toxicidad depende de su interferencia en procesos fisiológicos, sin embargo existe también fuerte evidencia de su acumulación en diversos Órganos.

El hecho muy conocido ocurrió en Japón en 1940, la enfermedad de "Itai-itai", fue producida por el consumo de arroz y otros alimentos contaminados por cadmio procedentes de agua de riego contaminada con jales (agua de lavado de minas) de una mina de zinc, con efectos tales como daño renal, osteomalacia y osteoporosis.

El cadmio vertido a los ríos puede ingresar en la cadena alimentaria por consumo de agua, peces y moluscos (almejas y otros bivalvos) (Malpartida, 2004).

El **cobre** es un metal común en la naturaleza, y en los seres vivos está involucrado en reacciones redox, forma parte esencial de la citocromo oxidasa y también es constituyente de numerosas enzimas. Es fundamental en la absorción de hierro y en la síntesis de hemoglobina. Esto significa que el metabolismo normal del Cu debería estar relacionado tanto con bajas como con altas concentraciones corporales así como en el transporte de oxígeno.

Sin embargo su concentración elevada lo transforma en un elemento altamente tóxico, siendo muy dañino en el agua para muchos organismos como invertebrados (crustáceos, anélidos), peces y plantas (Irwin 1998). Su efecto biológico principal está referido a la coagulación del mucus epitelial en los peces, inducción de metaplasias y degeneraciones hepáticas renales y hemáticas.

La intoxicación crónica en humanos refleja cuadros de bronquitis crónica y sinusitis, sumada a lesión renal. Desde el punto de vista neurológico la alteración es similar a la enfermedad de Wilson (Curci, 1994).

Naturalmente el Cobre se encuentra formando sulfuros y óxidos de cobre, en la industria se le utiliza para la producción de cables eléctricos y una gran cantidad de utensilios, también en aleación con el zinc forma bronce con diversas utilidades.

Es un elemento imprescindible para la vida, es requerido en pequeñas cantidades e interviene como activador o cofactor de diversas enzimas de animales y plantas así como en el transporte de oxígeno. Sin embargo su concentración elevada lo transforma en un elemento altamente tóxico, siendo muy dañino en el agua para muchos organismos como invertebrados (crustáceos, anélidos), peces y plantas (Irwin *et al.*, 1998). Su efecto biológico principal está referido a la coagulación del mucus epitelial en los peces, inducción de metaplasias y degeneraciones hepáticas renales y hemáticas.

El **chromo** es un metal, que en su forma elemental trivalente y en concentraciones muy pequeñas (trazas) es esencial en el metabolismo de muchos organismos. Su presencia conjuntamente con la niacina o ácido nicotínico permiten el metabolismo normal de la glucosa.

La presencia de Cr ha sido muchas veces reportada, se ha asumido que los valores provengan de sector industrial, toda vez que las sales hexavalentes son utilizadas en el anodizado de Aluminio

y en las curtiembres, el poder oxidante del Cr^{6+} produce irritaciones y desencadena respuestas celulares anormales, razón por la cual se lo considera un inductor cancerígeno. Las lesiones responden por lo general a ulceraciones en los organismos.

La exposición crónica repercute cuando es por inhalación en los pulmones, aumentando hasta 15 veces la probabilidad de neoplasias de ese origen.

En la piel, sus efectos se verifican a partir de dermatitis eczematosa con edemas y ulceraciones que cicatrizan con lentitud. Todos los compuestos que contengan cromo con valencia seis son considerados como cancerígenos (Dreisbach, 1999).

El Mercurio es el mayor responsable de la contaminación de aguas y sedimentos en ríos y lagos, atmósfera, suelos, vegetación y peces. En forma directa o indirecta también afecta a los seres humanos, provocándoles una enfermedad aguda o crónica, que a veces alcanza niveles de envenenamiento, denominada hidrargirismo. Puede ingresar en los organismos a partir de su forma metálica nativa, formando parte de compuestos inorgánicos y también en formas orgánicas. La química del mercurio en el agua puede entenderse en función de sus propiedades físicas y químicas excepcionales. Ante todo, el mercurio elemental y muchos de sus componentes tienen presiones de vapor suficientemente altas para producir una movilización importante de este metal en fase de vapor. Además, algunos de sus compuestos, como los sulfuros y los óxidos, son sumamente insolubles.

El Mercurio puede ser metilado por los microorganismos. Estas formas orgánicas son las principales en muchos organismos. Por otra parte, son mucho más tóxicas para los humanos que los compuestos inorgánicos de mercurio.

El Mercurio penetra a la red alimentaria al nivel de microorganismos, donde la conversión en metil-mercurio tiene lugar como una reacción de detoxificación. Los organismos pueden acumularlo en esa forma, es decir bajo la forma orgánica. El Mercurio de los peces está ligado a las proteínas y no a los lípidos como los hidrocarburos halogenados.

El Mercurio deprime mecanismos enzimáticos diversos a partir de su combinación con grupos sulfhídricos (-SH). Por esta razón las sales solubles son tóxicas, las grandes concentraciones provocan lesiones específicas en los glomérulos y túmulos renales, siendo el riñón el blanco principal en las exposiciones agudas.

La exposición crónica, por lo general es producto del consumo de organismos que a partir de la cadena trófica han bioacumulado y biomagnificado, especialmente en peces que acumulan mercurio en sus músculos, retiran así el Metil Mercurio de las vías que producen efectos en el sistema nervioso (Irwin, 1998), puede provocar cambios de personalidad, pérdida de visión, memoria, sordera o problemas en los riñones y pulmones; en mujeres embarazadas, el mercurio puede acumularse en la placenta y provocar daño en el cerebro y en los tejidos de los neonatos, quienes son especialmente sensibles a esta sustancia, causando mal formaciones genéticas y/o retraso mental

Las vías de ingreso del Níquel importantes son la superficie del cuerpo y la respiratoria, siendo una sustancia alergénica de la piel y pulmones. Los órganos más afectados por la exposición al Níquel metálico y compuestos solubles (como Ni) son la cavidad nasal, los pulmones y riñones. La vía de ingreso por ingestión es poco significativa. El carbonilo de Níquel es uno de los compuestos más tóxicos. El efecto adverso más común de exposición al níquel en seres humanos es una reacción alérgica. Entre 10 y 15 por ciento de la población es sensible a él.

Se le considera una sustancia oncogénica. La exposición al sulfato de Níquel (polvo de refineries) por parte de personal de refineries ha causado tumores pulmonares y nasales (Irwin, 1998).

El Plomo, generalmente, se extrae de minas con bocaminas o a cielo abierto, se encuentra sobre todo en estado de sulfuro (Galena de Plomo) o unido a la plata (Plomo Argentífero). Se oxida rápidamente al aire, pero con la combinación de ciertos ácidos se forman sales muy venenosas.

Al tener un elevado peso molecular, el plomo es muy susceptible de acumularse en el metabolismo de los seres vivos y posee un enorme grado de toxicidad sobre ellos, desde los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica hasta el hombre.

Las fuentes más importantes de liberación de plomo a la atmósfera son los escapes de los vehículos, en los que se usan derivados alquílicos de Plomo como aditivos antidetonantes en los combustibles de los motores de combustión interna y las emisiones industriales. Para el control del primero de estos dos factores, cada vez esta más extendida la utilización de motores con catalizador para nafta sin Plomo, aunque en ese caso se utilizan otros compuestos peligrosos como el Benceno.

Para la década de los 60 se calculó que el plomo es introducido por el hombre en el ciclo sedimentario en cantidades comparables a las de los procesos naturales, cifra que llegó a ser sobrepasada y hoy esta en descenso.

Todas las mediciones acerca de los efectos del plomo en los sistemas vivos son adversas, incluyendo aquellas relativas a la supervivencia, crecimiento, aprendizaje, reproducción, desarrollo y metabolismo en general. El Plomo no tiene una función esencial en el metabolismo que sea conocida, cosa que si ocurre con otros metales. Aun cuando estas sean solo trazas, todos los compuestos del plomo son potencialmente dañinos o tóxicos, especialmente el tetraetilo de Plomo.

El Plomo participa en reacciones biológicas que determinan su absorción por los organismos. En general actúa como inhibidor de enzimas, alterando el metabolismo celular y por bioacumulación, tiende a depositarse en el tejido óseo.

En vertebrados el envenenamiento sub-letal se caracteriza por problemas neurológicos debido al bloqueo de la liberación de acetilcolina, disfunciones renales, inhibición enzimática y anemia (García, 2002).

El zinc forma parte de más de 100 metaloenzimas (enzimas con un mineral en su estructura). Es esencial en la síntesis de DNA, en procesos implicados en la inmunidad, curación de las heridas, percepción del sentido del gusto, síntesis de esperma y el desarrollo físico normal. Se han encontrado niveles elevados de Zn en gónadas de peces, sobre todo de hembras porque juega un

papel fisiológico esencial en la fertilización y por tanto, se almacena como reserva en los oocitos (células que se transforman a ovocitos o huevos maduros después de la fertilización) femeninos (Hamza, 1996). La hipótesis de que el zinc (Zn^{2+}) podría tener una función fisiológica como parte de las defensas antioxidantes del organismo surge a partir del hallazgo de que la deficiencia de Zn^{2+} está asociada a una situación de estrés oxidativo. Así, utilizando modelos de deficiencia de Zn^{2+} en animales se han descrito elevados niveles de daño oxidativo a distintos componentes celulares (Tate, 1999)

3.1.1 Distribución ambiental

Fuentes de contaminación de metales pesados:

El **Arsénico** se encuentra muy distribuido en la naturaleza, se encuentra combinado, formando parte de muchos minerales. Los minerales con mayor concentración de este elemento son los diversos arseniuros de plomo, cobre y plata, así como también los sulfuros de arsénico. A lo largo de la historia ha sido un veneno muy utilizado por sus cualidades tóxicas.

Durante muchos siglos se usó en medicina como tónico contra la sífilis y colitis causadas por amebas. La aparición de la penicilina y otros antibióticos permitieron retirar los derivados arsenicales como medicamentos de esas terapéuticas.

El compuesto más utilizado es el trióxido de arsénico, que es un subproducto de la fundición de minerales de cobre y plomo. El arsénico se utiliza en la elaboración de plaguicidas agrícolas, vidrio y derivados, aleaciones de cobre y de plomo, semiconductores, productos farmacéuticos y productos químicos diversos. El amplio uso de sus derivados en la primera parte del siglo XX como agroquímicos involucró desde insecticidas hasta herbicidas arsenicales, lo cual produjo un "enriquecimiento" de los suelos en algunas regiones. El arsénico (As) es un metaloide que se encuentra como contaminante natural en muchos cursos de agua y acuíferos subterráneos. Sin embargo, cuando aparece en cursos de agua superficiales, su origen es por lo general industrial. En los cursos de agua aparece el arsénico debido al abundante uso como agroquímico o proveniente de partículas de cenizas voladoras de diversos sistemas de incineración, otra fuente es que su uso como preservador de maderas (curado de maderas al cobre-cromo-arseniato),

permite que el arsénico se libere al quemarlas. Por lo general en el entorno, el arsénico se encuentra como elemento nativo de valencia cero, o como metálico trivalente formando el trióxido de arsénico (As_2O_3) o en estado pentavalente como pentóxido (As_2O_5). De esta situación se sigue que los compuestos de arsénico con valencia cinco se encuentran en medios ligeramente alcalinos y bien oxigenados y los trivalente en los ácidos y carentes de oxígeno. El arsénico trivalente es varias veces más tóxico que el pentavalente para los mamíferos (incluidos humanos) y para los organismos acuáticos. Los animales son más sensibles al arsénico que las plantas. (Malpartida, 2004).

Los niveles de **cadmio** en la corteza terrestre están entre 0.1-0.5 $\mu\text{g/g}$, en la atmósfera entre 0,1-5 ng/m^3 , en los sedimentos marinos aproximadamente 1 $\mu\text{g/g}$, en el agua marina aproximadamente 0,1 $\mu\text{g/L}$ y en agua de río la concentración de Cd disuelto está entre 1-13.5 ng/L (WHO, 1992), se presenta asociado en forma natural con minerales de zinc y plomo, la mayor parte del cadmio utilizado se obtiene a partir de los minerales de zinc. Siendo que este metal es altamente resistente a la corrosión se lo utiliza en galvanoplastia. En la industria, se aprovecha del Cd su gran resistencia a la corrosión, su bajo punto de fusión y al ser un excelente conductor eléctrico, su uso se ha derivado en pigmentos, revestimientos, pinturas y baterías recargables de níquel-cadmio, también en la elaboración de electrodos de baterías alcalinas, en la industria metalúrgica marítima, y en la industria del plástico. Otros compuestos a partir del cadmio también se utilizan como fungicidas, insecticidas y nematicidas.

El Cadmio, proviene principalmente de efluentes industriales (fundición del cobre, Zn, Pb y níquel) y municipales, así como de la deposición atmosférica procedente de la combustión de plásticos, combustibles de automóviles, gomas y del humo de tabaco. Es un constituyente natural en algunas rocas, encontrándose en forma de sulfuro, carbonato y óxido de Cd. De esta forma son prácticamente insolubles en agua, pero en la naturaleza se pueden transformar a compuestos más solubles, como nitratos y haluros. Según un informe, elaborado por Organización Mundial de la Salud (OMS, 1992), el lavado de las rocas enriquece con cantidades significativas de Cd a los ambientes acuáticos, estimándose la entrada anual en 15,000 Toneladas (Tn).

En la corteza terrestre, el **cobre** (Cu) se encuentra a una concentración aproximada de 70 ppm y en una gran variedad de formas Como sulfuros y Óxidos de cobre. Así mismo, forma dos tipos de sales con las dos valencias Cu^{1+} y Cu^{2+} que suelen ser muy estables en el ambiente (Budavari, 1996). En la industria se utiliza para la producción de cables eléctricos y una gran cantidad de utensilios, también en aleación con el zinc forma bronce con diversas utilidades.

El Cu se descarga ampliamente de fuentes puntuales (plantas industriales de metales y de otras industrias, como refineries y fundiciones), vertidos domésticos, botes de pintura y lixiviados metálicos, así como de fuentes más lejanas como la escorrentía que arrastra fertilizantes, pesticidas, deposición atmosférica, tratamientos antialgas de aguas, etc.

El **cromo** en la presencia de su forma hexavalente es indicadora de actividad industrial puesto que el cromo trivalente es el estado de oxidación que comúnmente tienen los compuestos de cromo naturales. El Cr^{+6} se encuentra en los cromatos de Calcio, Sodio y Zinc entre otros así como en el ácido crómico. Por su parte el Cr^{+3} forma parte del Oxido de Cromo, del carbonato y fosfato de Cromo, etc.

Con el Cromo se producen también aleaciones con Hierro (ferrocromo) que se utilizan en la industria del acero, del vidrio y del cemento. El ácido crómico se utiliza para la realización de cromados.

La contaminación en el aire puede provenir de plantas de ferrocromo y de las torres de enfriamiento que usualmente usan cromo como inhibidor de la corrosión y del polvo de cemento (el cemento "Portland" tiene 41.2 mg de cromo por Kg del cual 2.9 es hexavalente) (MSAS, 1988). También se presume su liberación a la atmósfera a través de los hornos de ladrillo, dado que es una práctica común incorporar virutas de cuero curtido (residuo de curtiembres) a la argamasa de barro ya que confiere propiedades deseadas a los ladrillos. El cuero curtido posee sales trivalentes de cromo, pero el ambiente oxidante de los hornos podría transformarlo a hexavalente.

Como puede desprenderse de su uso, el cromo Cr^{+6} es altamente oxidante y en contacto con materia orgánica se reduce a la forma Cr^{+3} formando un compuesto más estable. La forma trivalente de los iones no es ofensiva para los organismos como lo es la hexavalente.

El **Mercurio** es el único metal pesado que se presenta en forma líquida a temperatura ambiente. Generalmente se encuentra en la naturaleza en estado de sulfuro o cianuro. Se emplea en la industria química, en la fabricación de plásticos, en la construcción de aparatos de medición física (termómetros, barómetros, etc), como azogue de los espejos y sobre todo se combina con otros metales formando aleaciones (amalgamas). Debido a esta propiedad fue extensamente usado durante épocas pasadas en la minería del oro y aun en la actualidad, en explotaciones de tipo unipersonal o artesanal. También se ha utilizado en medicina (tratamiento de la sífilis), como parte de antisépticos (timerosal) y en amalgamas dentales.

El **Níquel** se encuentra como constituyente de diversos minerales como la calcopirita y la pentlandita. Forma parte natural de la composición de los suelos debido a su gran distribución en la corteza terrestre.

El Níquel es descargado en la atmósfera en el proceso minero y en el que implica la conversión de los minerales de níquel en sus compuestos para la industria.

El Níquel confiere dureza a las aleaciones, con Cobre, Hierro, Cromo y Zinc, por esto sus usos industriales se encuentran en la producción de acero inoxidable. Combinado con Cloro, Azufre y Oxígeno forma compuestos que se disuelven fácilmente en el agua. Se utiliza también en la fabricación de baterías o acumuladores, como así también en la industria de los plásticos.

La concentración media de **plomo (Pb)** en la tierra es de 1,6 g por cada 100 Kg de suelo (Pain, 1995). En la naturaleza, el Pb^{2+} es la forma estable del Pb, pero también forma complejos poco solubles con carbonatos, sulfuros, sulfatos e hidróxidos. Los compuestos orgánicos (derivados alquílicos del Pb) también forman complejos con materiales húmicos (Schulz-Baldes, 1983). Las fuentes de contaminación de Pb son más variadas y proceden de varios ámbitos. Las áreas urbanas y cercanas a carreteras han sido la principal fuente de Pb antropogénica. Como resultado, la aportación primaria de plomo al medioambiente se hizo a través de la combustión de gasolinas

de automóviles. Las concentraciones de Pb están mucho más elevadas en el suelo y organismos cercanos a carreteras donde la densidad de tráfico es alta. El Pb medido es inorgánico y deriva casi exclusivamente de compuestos alquílicos de Pb añadidos a los carburantes de automóviles (OMS,1992).

El **zinc** (Zn) está presente en la corteza terrestre en una concentración media de 70 mg/Kg., donde no se suele encontrar de forma libre, sino formando complejos con sulfuros, carbonatos y óxidos. Se utiliza en la fabricación de hardware y componentes eléctricos. También se emplea para formar aleaciones con otros metales, como el níquel, aluminio, bronce. Otro uso, también muy extendido, es para galvanizar previniendo así la corrosión de otros metales como el hierro. Derivados del Zn, como el óxido de Zn se utiliza en pinturas, cosméticos, productos farmacéuticos, plásticos, baterías, textiles y el sulfuro de Zn se utiliza en fluorescentes, rayos X y pantallas de TV.

3.2 Distribución y niveles de metales pesados en agua y sedimentos

Los compuestos orgánicos suelen ser más biodisponibles que las formas inorgánicas de los metales pesados. Sin embargo, las formas inorgánicas son más solubles en los ambientes acuáticos. Por lo tanto, el estado orgánico o inorgánico de los metales pesados condicionará su solubilidad o no en agua, o lo que es lo mismo, cuanto más insoluble, más unido a la materia orgánica, siendo así menos biodisponible. Sin embargo, las sustancias orgánicas que estén disueltas en agua o vehiculadas por ella y contacten con la superficie de las branquias de los peces serán, sin duda alguna, más biodisponibles y penetrarán mejor. Esto ocurre con numerosos tóxicos y los metales pesados son un ejemplo más a añadir.

El muestreo de sedimentos de una cuenca se puede usar para definir el enriquecimiento de metales a causa de cualquier contaminación exógena (mineras, industriales). Estos metales pesados son ingeridos con las partículas de materia orgánica por los organismos bénticos y luego se pueden acumular y mover a lo largo de la cadena trófica, por lo que la concentración detectada en los sedimentos se puede utilizar para evaluar su toxicidad potencial para la vida que lo circunda (Deacon, 1999).

La concentración de metales asociada a los sedimentos está en un orden de tres veces mayor que los asociados a la fase acuosa, en parte a causa del pequeño tamaño de partícula de los sedimentos que actúa como agente de transporte de metales. Los elementos traza, al distribuirse en el medio acuático tienden a asociarse con el grano fino de los sedimentos, por lo que la concentración de metales en los sedimentos de una cuenca generalmente se incrementa a medida que el tamaño de partícula disminuye.

Deacon y Driver (1999) realizaron un estudio de los niveles de Cu, Zn, Pb y Cd en los sedimentos y su distribución, llegando a la conclusión de que a medida que disminuye el tamaño de la partícula en los sedimentos, la concentración de estos metales aumenta. De esta forma, todos los metales se encontraron en elevadas concentraciones en la fracción de sedimento de tamaño de partícula $<63 \mu\text{m}$. Gran parte del Cd que entra en la superficie acuática de efluentes industriales se absorbe rápidamente a las partículas de materia y se aposenta en sedimentos. Todos los estudios muestran que la concentración de Cd en sedimentos es, al menos, el doble que en la superficie de agua de contacto con sedimentos. Según estos autores, en los sedimentos, bajo condiciones anaeróbicas y en presencia de sulfuros, se puede formar sulfuro de cadmio (CdS) bastante insoluble. Sólo cuando se remueven grandes cantidades de sedimentos el CdS se puede transformar y liberar Cd al contacto con el ambiente aeróbico.

El Pb que penetra en los sistemas fluviales se retira pronto del agua superficial hacia los sedimentos, absorbiéndose a la materia orgánica y arcillas, precipitándose más tarde como sales insolubles (carbonato, sulfato y sulfuro de Pb). En los sedimentos reacciona con iones OH^- , aluminio y óxido de magnesio. Se acumula básicamente en las capas más superficiales (Schulz, 1983).

IV. PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS

Es importante definir el término de plaguicida, ya que de esta manera se puede entender el propósito principal, por lo que estos se han creado y se ha ido utilizando a través de los años, a continuación se enlistan las definiciones más comúnmente utilizadas:

La Organización del Fondo para la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés) en 1976 define los pesticidas como "Cualquier sustancia destinada a prevenir, atrasar, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies no deseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales" (García, 2002).

La Organización Mundial de la Salud (OMS), define que un pesticida o plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias, de carácter orgánico o inorgánico, que está destinada a combatir insectos, ácaros, roedores y otras especies indeseables de plantas y animales que son perjudiciales para el hombre o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, producción de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, también aquellos que pueden administrarse a los animales para combatir insectos arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos.

El NIEHS (Instituto Nacional de ciencias de salud ambiental de los Estados Unidos, por sus siglas en inglés) define que un pesticida es cualquier sustancia usada para matar, repeler o controlar ciertas formas de plantas o animales que son considerados como plagas. Los pesticidas incluyen a los herbicidas para la destrucción de hierba mala y vegetación indeseada, los insecticidas se usan para controlar variedad de insectos salvajes, los funguicidas se usan para prevenir el crecimiento de hongos, etc.

Con lo anterior se puede resumir que los pesticidas son herramientas importantes para controlar los organismos que limitan la producción de las cosechas y la crianza de animales, que dañan propiedades, que propagan enfermedades o que de otra forma nos roban nuestra calidad de vida. Sin embargo, como con cualquier herramienta, su uso inapropiado causa una amenaza a la salud humana y la calidad de ambiente (Whitford, 2005).

En la actualidad, en todo el mundo son miles los productos químicos orgánicos que son utilizados para control de plagas y de enfermedades que se manifiestan en las actividades agrícolas y ganaderas, los cuales, dependiendo del objetivo para el cual están destinados, pueden clasificarse en:

- Insecticidas. Utilizados para la destrucción de insectos.
- Fungicidas. Destrucción de hongos y prevención de enfermedades en los cultivos.
- Herbicidas. Eliminación de malas hierbas y plantas indeseables.
- Rodenticidas. Eliminación de roedores.
- Nematicidas. Eliminación de gusanos.
- Moluscicidas. Eliminación de caracoles.

Hoy en día, la mayoría de estos son biodegradables y se hidrolizan en otros productos que no resultan peligrosos, sin embargo, los hidrocarburos clorados son resistentes a la degradación y se hidrolizan con mucha lentitud, razón por la cual han sido denominados plaguicidas persistentes o "duros".

Hoy en día, un buen número de científicos está de acuerdo en que muchas sustancias sintéticas son capaces de bloquear el funcionamiento de los sistemas endocrinos fundamentales de los seres humanos y de la vida silvestre con profundos efectos en el ámbito de la población de muchas especies.

Muchos de estos compuestos son persistentes y bioacumulativos, magnificándose en la cadena de alimentos y con frecuencia absorbidos en la grasa corporal donde pueden causar estragos por un largo tiempo pasándose de una generación a otra de las madres a las crías (Mohammad, 2005).

Aunque estos productos químicos sintéticos no existen en la naturaleza, penetran en la cadena alimentaria. Son ingeridos por los herbívoros o penetran directamente a través de la piel de organismos acuáticos como los peces y diversos invertebrados. El pesticida se concentra aún más al pasar de los herbívoros a los carnívoros. Alcanza elevadas concentraciones en los tejidos de los animales que ocupan los eslabones más altos de la cadena trófica (Wayland, 1991).

4.1 Evolución histórica

La década de los treinta marca el verdadero comienzo de la era moderna, con la introducción de los pesticidas orgánicos de síntesis. Entre los más importantes de Estos se tienen los insecticidas derivados del tiocianato de alquilo (1930), la salicilanilida (1931), primer fungicida orgánico, y los fungicidas ditiocarbámicos (1934).

La historia de los pesticidas Órgano Clorados (OC) comienza con el descubrimiento del DDT. El primero en sintetizar un organoclorado (el DDT) fue Zeidler en 1874, pero las propiedades insecticidas del DDT fueron realmente descubiertas por Müller en 1939. Más tarde, el compuesto se patentó en Suiza en 1942, convirtiéndose pronto en el insecticida más utilizado en el mundo.

Al principio, toda la producción se utilizó para la protección de las tropas de los E.U.A contra la malaria, tifus y otras enfermedades transmitidas por vectores, y contra las moscas y otros insectos que constituyen plagas. Como resultado de este esfuerzo, el mosquito responsable de la transmisión de la malaria fue erradicado en 1953, a pesar de que personal militar y otras personas infectadas de los trópicos continuaron reintroduciendo la enfermedad hasta 1972 en menor frecuencia (Raldúa, 1995). Cantidades mucho más altas se utilizaron en el control de plagas agrícolas y forestales, cuando a partir del 31 de agosto de 1945 se comercializó el compuesto.

Aunque el uso en los últimos años el DDT esta prohibido, la OMS ha estimado que hasta 1971, más de 1 billón de personas se han salvado del riesgo de contraer malaria por el uso del DDT (Gold, 1981) cerca de 4 billones de libras (aprox. 1.81 millones de Toneladas métricas) de DDT se han usado para controlar enfermedades cuyo vector de transmisión son los mosquitos.

Durante los años 50 y 60, compuestos como el paratión y malatión reemplazaron parcialmente al DDT y a los ciclodienos. El fenitrotión fue el más usado en Canadá y también en E.U.A para controlar el gusano de las píceas. A finales de los 50 otro grupo de pesticidas, los carbamatos, comienzan su andadura. Su investigación experimental se

inició alrededor de 1947, siendo comercializado el carbaril o sevin en 1957, pesticida que fue el más usado en los bosques de Maine durante 1975 y 1980.

Debido al peligro que los pesticidas OC representan para la fauna silvestre y para el hombre, y debido también a que los insectos han desarrollado resistencia a ellos, el uso de OC como el DDT está disminuyendo con rapidez en todo el mundo occidental, aunque siguen usándose en grandes cantidades en México y Chiapas no es la excepción.

4.2 Regulación

El primer esfuerzo significativo en la regulación de las compañías que fabricaban pesticidas ocurrió cuando el Congreso de los EUA promulgó la Ley de Insecticidas de 1910. La ley, administrada por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA por sus siglas en inglés), requería que los productos pesticidas cumplieran con las declaraciones impresas en sus etiquetas. En los años que siguieron la Segunda Guerra Mundial, la industria de químicos de pesticidas experimentó un crecimiento fenomenal debido al desarrollo durante la guerra de los pesticidas sintéticos (por ej. el DDT). En 1947, el Congreso pasó la Ley Federal sobre insecticidas, Fungicidas y Rodenticidas (FIFRA por sus siglas inglés) como una medida para regularizar esta industria que se encontraba evolucionando rápidamente.

La ley FIFRA de 1947 requería al USDA que registrara todos los insecticidas distribuidos por medio del comercio interestatal. Sin embargo, el registro fue mayormente una formalidad y el USDA tuvo muy poco poder para hacer que se cumpliera. Los fabricantes de pesticidas que el USDA determinaba que no tenían la etiqueta correcta, o que fueran inefectivos o no fueran seguros podían obtener un registro bajo protesta y continuar mercadeando su producto.

En 1964, El congreso intentó solucionar tales problemas haciendo cambios a la Ley FIFRA y cerrando el círculo vicioso del registro bajo protesta. Esto hizo que el peso de la prueba (en el proceso de cumplimiento) pasara del USDA al fabricante. A mediados de los años 60, las serias preocupaciones sobre el ambiente y la salud humana conllevó

a una demanda pública de controles estrictos sobre el uso de pesticidas en los Estados Unidos.

En 1970 el gobierno federal estadounidense respondió transfiriendo la autoridad administrativa de FIFRA del USDA a la recientemente creada Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés).

Tratando de obtener una política de protección ambiental fuerte, el gobierno federal también tomó la responsabilidad de hacer una completa revisión de FIFRA en 1972. La autoridad federal fue extendida para incluir la fabricación, en envío, el uso, el almacenamiento y el desecho de los pesticidas.

Las provisiones principales de la nueva ley incluían lo siguiente:

- Los pesticidas utilizados en los Estados Unidos deberán ser registrados por la Agencia de Protección Ambiental (US-EPA, por sus siglas en inglés).
- La etiqueta de los pesticidas es un documento legal que requiere que la persona que lo aplique siga todas las instrucciones.
- Los pesticidas deberán ser clasificados ya sea como de uso general o como de uso restringido. Los pesticidas de uso restringidos deberán ser aplicados solamente por y bajo la supervisión de un profesional certificado para la aplicación.

Pero el enfoque en el control de los pesticidas para minimizar los riesgos no razonables al humano y al medio ambiente se han mantenido sin cambio.

4.3 Características

Los plaguicidas organoclorados comprenden un grupo de compuestos orgánicos de síntesis derivados de hidrocarburos complejos, en los que un hidrógeno es sustituido por cloro. Tienen diferente estructura química, con uno o varios átomos de cloro, por ello también se les llama hidrocliclorados, halogenados o halobencenos (Garrido, 1988).

Son compuestos arilados, carbocíclicos o heterocíclicos, con pesos moleculares entre 291 y 545. Su estructura cíclica y su gran peso molecular los diferencian químicamente de los hidrocarburos clorados usados como solventes y fumigantes (peso molecular menor que 236).

Los compuestos Organoclorados pueden ser divididos en cinco grupos (Smith, 1991):

1. DDT y análogos,
2. Hexaclorociclohexanos (HCH)
3. Ciclodienos y compuestos similares
4. Toxafeno y compuestos relacionados
5. Estructuras tipo Mirex y Clordocano (Kepona)

Las principales propiedades físico-químicas de los compuestos organoclorados son las siguientes (Álvarez y Cruz, 1989):

- Gran estabilidad química por baja reactividad química
- Estabilidad frente al aire, la luz y el calor (algunos son sensibles a la luz UVA)
- Insolubilidad en agua
- Solubles en disolventes orgánicos y lípidos
- Resistencia a la biodegradación
- Baja tensión de vapor

Al ser compuestos orgánicos, tienden a reducir su reactividad. Esta estabilidad se manifiesta como una persistencia ambiental, que se incrementa a mayor cloración del compuesto. De esta forma, el diclorobenceno no es demasiado persistente, pero sí lo es mucho más el hexaclorobenceno. El gran tamaño y masa del átomo de Cloro resulta en una gran molécula que tiene una presión de vapor muy reducida, incrementa el punto de ebullición y reduce la solubilidad en agua (Garrido, 1988). A continuación se hace una descripción de tres de los cinco grupos antes mencionados, ya que estos son los de interés en el presente estudio.

4.3.1 DDT

El p,p'-DDT es 1,1'-(2,2,2-tricloroetilidieno)-bis-(4-clorobenceno), cuya estructura es la siguiente.

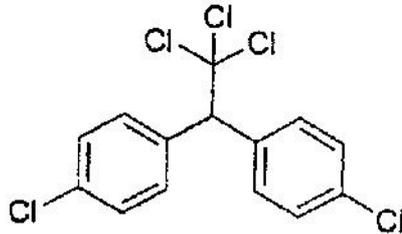


Figura 4. Estructura del DDT

El DDT empleado en las formulaciones de plaguicidas no corresponde a un producto puro, sino que es una mezcla de isómeros entre los cuales el más abundante y activo es el p,p'-DDT, existiendo a su lado cantidades más o menos considerables del isómero o,p'-DDT y de p,p'-DDD, junto con p-diclorobenceno y otras impurezas derivadas de su síntesis. Un típico ejemplo de DDT técnico tiene la siguiente composición (Matsumura, 1985): 77% de p,p'-DDT; 14.9% o,p'-DDT; 0.3% p,p'-DDD; 0.1% o,p'-DDD; 4% p,p'-DDE; 0.1% o,p'-DDE y 3.5% de compuestos no identificados.

El DDT es prácticamente insoluble en agua (sólo 0.0012 ppm), pero se disuelve en disolventes orgánicos y se incrementa marcadamente con un aumento de la temperatura (Raldúa, 1975).

Tiene una baja tensión de vapor ($1.5 \cdot 10^{-7}$ mm de Hg) a 20°C, teniendo una volatilidad muy escasa, lo cual unido a su poca sensibilidad a la luz ultravioleta de los rayos solares, explica su notable persistencia.

Temperaturas tropicales y una elevada humedad relativa disminuyen la toxicidad. El DDT se descompone a 100°C debido a la presencia de impurezas. El p,p'-DDT y sus metabolitos son capaces de persistir durante años en los sistemas acuáticos.

4.3.1.1 Análogos del DDT

El metoxicloro es, sin duda, el más conocido y empleado de tales análogos. Su característica más relevante es que, a diferencia del DDT, no se acumula en los tejidos grasos ni pasa a leche y por ello, es uno de los pocos productos insecticidas autorizados en EUA para usar en tratamientos ganaderos y sobre vacas lecheras. Además, se metaboliza rápidamente y en el plazo de unos 3 días queda casi completamente excretado. El metoxicloro es entre 25 a 50 veces menos tóxico que el DDT para mamíferos (Barbera, 1989).

El p,p'-DDE es un producto resultado de la degradación del DDT en los sistemas biológicos. Por hidroclicación del DDT se forma DDE. Esta reacción tiene lugar principalmente en los seres vivos catalizada por la enzima eshidroclorinasa.

4.3.2 HCH ó BHC

El hexaclorociclohexano (HCH) o hexacloruro de benceno (BCH) son términos utilizados para designar el 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano. No debe ser confundido con el hexaclorobenceno (residuo de la fabricación y/o combustión de productos clorados).

El BHC consiste en una mezcla de ocho isómeros químicamente distintos, que difieren entre sí por las posiciones en el espacio de los átomos de cloro e hidrógeno, además de heptaclorociclohexanos y octaclorociclohexanos. De los ocho estereoisómeros, uno de los cuales (el isómero alfa) posee dos enantiómeros, seis (incluyendo los dos alfa, más el beta, delta, gamma y epsilon) son relativamente estables.

Los enlaces del carbono no están en un mismo plano sino que ocupan dos clases de posiciones: unos son casi perpendiculares al plano ideal del ciclohexano (enlaces axiales) y otros casi paralelos al mismo (ecuatoriales). Las isomerías del HCH se deben a las posiciones de los átomos de cloro e hidrógeno en los enlaces axiales. Estas isomerías condicionan la actividad insecticida del HCH, cuya obtención consiste en un proceso de cloración del benceno, originándose así la mezcla de los isómeros y que se

designan por las letras griegas alfa, beta, gamma, delta y épsilon, de los que el isómero alfa es el predominante (60-70%).

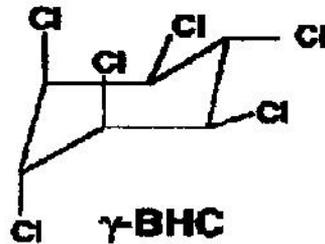


Figura 5. Estructura del lindano

El isómero gamma o lindano es muy estable al calor; lo que junto a su bajo punto de ebullición y su relativamente alta presión de vapor, permite que pueda ser vaporizado mediante calor externo sin descomposición apreciable.

La toxicidad del BHC es proporcional al contenido de su elemento más tóxico, que es el lindano.

4.3.3 Derivados Ciclodiénicos

Bajo esta denominación englobamos aquí tres grupos de plaguicidas que se caracterizan por una estructura química similar, que consiste fundamentalmente en un anillo cíclico con doble enlace y puente metilénico, el cual puede estar unido o no a otro anillo u otros grupos. Estos tres grupos son:

1. Derivados de dimetanonaftaleno: aldrin, dieldrin, isodrin y endrin.
2. Derivados del indano: clordano y heptacloro
3. Derivados del biciclohepteno: telodrin, endosulfán, ciclodan y bromodan

El dieldrin es el epóxido del aldrin y es uno de los pesticidas más persistentes que se conocen. Sólo tratamientos con ácidos fuertes o largas exposiciones a luz ultravioleta descomponen el dieldrin.

Cuando el aldrin y dieldrin entran en el medioambiente, la luz solar, las bacterias, las plantas y los animales transforman el aldrin a dieldrin, que se degrada muy lentamente en el ambiente o se almacena en grasa eliminándose muy lentamente (US Department of Health, 2007)

El endrin es el epóxido del isodrin. El endrin se degrada fácilmente por el calor y la luz. Es elevadamente tóxico, por lo que se ha usado para controlar insectos, roedores y pájaros. DL-50 (La dosis letal en el 50% de animales muertos en las pruebas en un período de tiempo determinado) para ratas es de 11 mg/Kg (Matsumura, 1985).

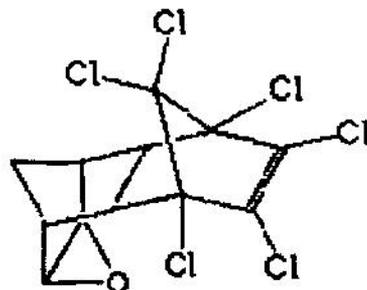


Figura 6. Estructura del Endrin

Cuando el endrin entra en la naturaleza, éste no se disuelve totalmente en agua y lo más probable es su deposición en sedimentos. No obstante, se ha encontrado endrin en agua superficial, pero a muy bajas concentraciones.

El heptacloro es un producto químico sintético. Se ha usado en el pasado para matar insectos caseros, control de plagas en el maíz, pero su uso está prohibido. En el ambiente, el heptacloro no se disuelve totalmente en agua, se une fácilmente a las partículas sólidas en suspensión y se evapora lentamente. Lo más común en los sistemas biológicos, es que el heptacloro se convierte en epóxido que es más tóxico que el heptacloro (Matsumura, 1985). Este epóxido permanece en suelo y agua durante muchos años y varios estudios han demostrado que se biomagnifica en los animales (US Department of Health, 2007).

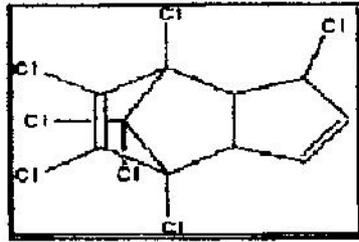


Figura 7. Estructura del epóxido heptacloro

Una propiedad común de estos compuestos ciclodienos es su gran persistencia y, de modo especial su identidad de comportamiento biológico al ser transformados en sus epóxidos; así el aldrin pasa a dieldrin y el heptacloro a su epóxido tanto en el suelo, como en animales o en sistemas biológicos. Este mecanismo de epoxidación se considera actualmente, como partenormal del transcurso de degradación o cambio de estos plaguicidas.

Todos estos plaguicidas presentan el inconveniente de acumularse en el suelo, especialmente cuando los tratamientos se repiten año tras año; persisten largo tiempo y su presencia en residuos ha sido perfectamente comprobada después de algunos años del tratamiento, señalándose la circunstancia de que los suelos orgánicos retienen mayor cantidad de residuos que los arenosos. También ha sido comprobada una cierta movilización del insecticida que puede ser absorbido por raíces aprovechables de ciertos cultivos, como la zanahoria, y ha sido demostrada igualmente su acumulación en grasa y leche de los animales alimentados con pastos tratados o creciendo en zonas tratadas con dichos plaguicidas (Barberá, 1989).

El endosulfán, como representante más importante del grupo es una mezcla de dos isómeros, alfa (70%) y beta (30%).

4.4 Distribución ambiental

Los plaguicidas usados para controlar las plagas en agricultura se dirigen contra las plantas, aunque la mayor proporción se deposita en la superficie del suelo. Existe un número de factores externos que juegan un papel importante al decidir el destino de estos compuestos, pero el factor más importante que decide la persistencia total es la naturaleza propia del insecticida y sus características tales como solubilidad en agua y

polaridad, que influyen en la naturaleza lipofílica del compuesto, así como en la volatilidad, reactividad química y estabilidad (García, 2002).

La mayor fuente de contaminación del ambiente por plaguicidas es por depósitos que resultan de la aplicación de estos productos, en estas operaciones, una parte de los plaguicidas alcanzan objetivos no deseados físicamente cercanos al objetivo buscado, por lo que son absorbidos por varios constituyentes del ambiente, estos son transportados a otros lugares, por agua y aire principalmente, de esta manera entran a formar parte de los sistemas biológicos, transformándose química o bioquímicamente a compuestos más o menos tóxicos (Smith, 1991).

Cuando un plaguicida es liberado en el ambiente hay un número de factores vivientes y no vivientes que actúan en este. Por ejemplo, la movilidad y la descomposición en el ambiente son grandemente afectadas por lo que sucede dentro y en la superficie del suelo. Los procesos en el perfil del suelo, comenzando en la superficie, y continuando hacia abajo, determinan cuánto pesticida se mantiene, hacia dónde se moverá y por cuánto tiempo éste persistirá en el ambiente. Estos factores incluyen:

- La adsorción,
- degradación,
- desplazamiento por la superficie,
- filtración y
- arrastre

4.4.1 Adsorción

Es un proceso particularmente importante que influye sobre la movilidad del plaguicida, esta hace que los plaguicidas se adhieran a la arcilla y a las materias orgánicas del suelo. Ocurre por la atracción fisicoquímica de la molécula de estos y un lugar para unirse en la arcilla del suelo o en la materia orgánica. Por ejemplo, las moléculas de plaguicida de carga positiva adsorberán a las partículas de carga negativa de la arcilla. La adsorción es importante porque esto determina si el plaguicida está disponible para que otros procesos actúen en él. Aquel que sea fuertemente adsorbido está menos

propenso (que el disuelto en el agua del suelo) a evaporizarse, a moverse al agua del suelo o ser absorbido en las raíces de las plantas. Los pesticidas absorbidos se moverán cuando el viento o el agua erosionen las partículas del suelo a las que éstas están unidas.

Muchos factores influyen sobre la fuerza de adsorción entre un plaguicida y la arcilla o la materia orgánica del suelo. Estos incluyen la textura del suelo y su contenido de materia orgánica. Los suelos con alto nivel de materia orgánica o de barro son más absorbentes que los suelos de contextura gruesa y arenosa porque éstos ofrecen más lugares para que el plaguicida se adhiera. Los pisos húmedos tienden a adsorber menos que los suelos secos porque el agua del suelo "compite" con las moléculas del plaguicida por lugares para unirse.

4.4.2 Degradación

El proceso de degradación descompone las moléculas del plaguicida y las convierte en compuestos más simples y generalmente menos tóxicos. La degradación en el suelo típicamente involucra:

- La degradación microbica
- La degradación química
- La fotodegradación

La degradación microbica es un mecanismo vital en la degradación del plaguicida que ocurre cuando los microorganismos en el suelo (por ejemplo, bacterias, hongos y algas) lo utilizan como fuente de alimentación. La degradación microbica puede ser rápida y completa bajo condiciones del suelo que favorezcan una actividad mayor de los microbios: temperaturas calientes, buena humedad del suelo, aeración adecuada (niveles de oxígeno), y la fertilidad y pH favorables del suelo.

La degradación química ocurre cuando el agua o el oxígeno reaccionan con un pesticida de manera que resulta en la descomposición del plaguicida. La reactividad química generalmente aumenta cuando las temperaturas aumentan. La reacción de degradación química más importante es la *hidrólisis*, un proceso relacionado con el pH, fomentado

por el agua que descompone las moléculas complejas tales como las de algunos plaguicidas.

La fotodegradación es la descomposición de los plaguicidas por la luz del sol. Los plaguicidas, una vez aplicados, varían considerablemente en su estabilidad bajo la luz natural.

Los factores que influyen en la fotodegradación incluyen la intensidad de la luz del sol y las propiedades del plaguicida.

4.4.3 desplazamiento por la superficie

El desplazamiento por la superficie es el movimiento del agua sobre la superficie del suelo fuera de su lugar de origen. Esto ocurre cuando la acumulación del agua es más rápida que la filtración de ésta en el suelo. El movimiento de los plaguicidas con el desplazamiento del agua sucede más cuando hay fuertes caídas de lluvia que ocurran justo después de la aplicación. El agua desplazada por la superficie del suelo puede acarrear los plaguicidas disueltos y/o sus moléculas que se hayan unido a las partículas del suelo que estén siendo llevadas por el movimiento del agua. Esta última es una forma de erosión.

La cantidad del plaguicida que se mueva con el agua depende de los factores del lugar tales como:

- Inclinación del terreno.
- El contenido de humedad del suelo,
- La presencia de vegetación o de residuos de plantas.
- Los factores climatológicos (por ejemplo, la cantidad y el tiempo de la irrigación o de la caída de la lluvia), y
- Las características del pesticida (por ejemplo, cuán fácilmente el pesticida es disuelto en agua, o cuán fuerte es la adsorción en las partículas del suelo).

4.4.4. Filtración

La filtración es el movimiento del agua por medio del perfil del suelo. El movimiento del plaguicida por filtración depende de las propiedades químicas y físicas de este y de ciertas condiciones relacionadas con el suelo.

La persistencia influye en la posibilidad de ser filtrado. Un plaguicida que se descompone rápidamente está presente solamente en el suelo por un período corto de tiempo, mientras que los plaguicidas más persistentes, como los organoclorados, se mantienen en el suelo por más tiempo. Simplemente dicho, mientras más tiempo permanezca el químico en el suelo, más tiempo tendrá para ser filtrado.

La textura del suelo (arenosa, sedimentaria, arcillosa) y la materia orgánica presente en éste influyen, la filtración debido a su efecto en la adsorción del plaguicida. La permeabilidad del suelo, la manera en que el agua se mueve por el suelo también es importante. Los suelos permeables (livianos, arenosos) tienen un mayor potencial de filtración del pesticida que los suelos pesados y arcillosos (Janssen, 2005).

4.4.5 arrastre

Es el movimiento del plaguicida por el viento, hacia áreas que no se desean tratar, esto puede hacer daño a plantas sensibles a animales, a propiedad y a personas.

Existen dos tipos de arrastres de plaguicida. El *arrastre de partículas* es el movimiento en forma de partículas (por ejemplo, gotitas de rocío o polvillo); y el *arrastre de vapores* es el movimiento del plaguicida en forma de vapor (por ejemplo, como un gas).

El arrastre de partículas sucede al momento de la aplicación, cuando el viento se lleva las pequeñas gotitas de rocío o de partículas de polvillo lejos del sitio de aplicación. El arrastre de vapores sucede después de una aplicación. Esto ocurre cuando el plaguicida se evapora (como un gas) y es llevado lejos del sitio de aplicación por el movimiento del aire.

Basta con mencionar algunos estudios en que demuestran la existencia de agua de lluvia con residuos de plaguicidas. Como por ejemplo, el caso en donde se encontraron elevados niveles compuesto organoclorados altamente tóxicos como a alfa-HCH (entre 45 y 830 ng/L) y gamma-HCH (29 a 398 ng/L en agua de lluvia recogida en Tokio entre 1968 y 1969 respectivamente (Masahiro, 1975).

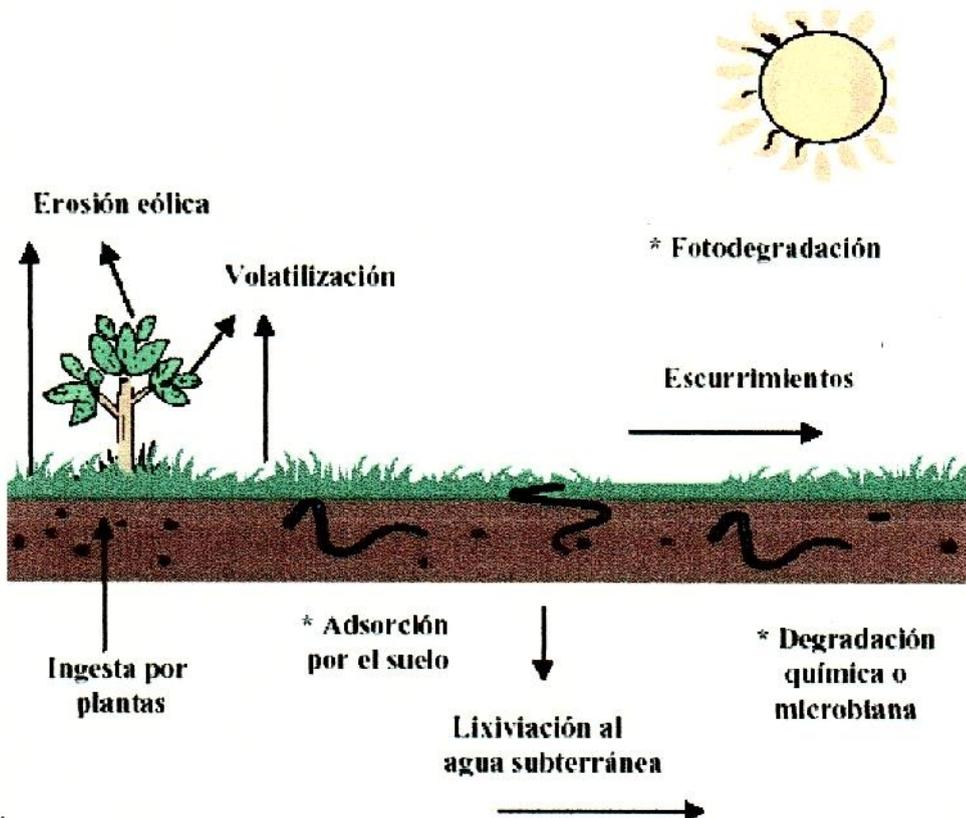


Figura 8. Distribución Ambiental de los plaguicidas

4.5 Los plaguicidas y la contaminación del agua

La contaminación del agua asociada con el uso de los plaguicidas es un problema serio. Los plaguicidas contaminan el agua, convirtiéndola en no apta para ser tomada, para la vida acuática o para los animales. El agua puede moverlos fuera del lugar deseado en varias formas primordialmente por medio de desplazamiento y por filtración, vistos anteriormente.

4.5.1 Los plaguicidas en el agua de la superficie

Los plaguicidas pueden alcanzar la superficie del agua mediante el desplazamiento del agua o por medio del agua del subsuelo que es descargada en el agua de la superficie.

Algunos plaguicidas también pueden alcanzar las aguas de superficie cuando llueve; la mayoría de éstos probablemente entran en la atmósfera por medio de la volatilización, erosión del viento o por desplazamiento por el aire.

El potencial de contaminación del agua de la superficie es influenciado por la interacción entre las propiedades del plaguicida y las características del sitio. La solubilidad en agua de un plaguicida y la fuerza de adsorción determinan si éste se moverá del lugar de aplicación disuelto en agua o unido a las partículas del suelo. Pueden fácilmente llegar al agua de la superficie cuando son aplicados en las áreas adyacentes a lagos, ríos y/o humedales. Los lugares inclinados, particularmente, representan un problema (Janssen, 2005).

4.6 Plaguicidas organoclorados en sedimentos

Una vez adsorbidos a la materia en suspensión, los plaguicidas son transportados hacia los sedimentos por precipitación de las partículas (Pierce, 1974). En la interfase sedimento-agua tienen lugar fenómenos de adsorción-desadsorción, que regulan la concentración en el agua. La distribución de estos compuestos entre la fase disuelta y los sedimentos es función de sus coeficientes de partición octanol-agua (K_{ow}), es decir, de su hidrofobicidad. De la relación entre la adsorción y el contenido en materia orgánica del adsorbente se obtiene la constante K_{oc} , que depende únicamente del compuesto de que se trate. En realidad, el K_{oc} es el coeficiente de partición K normalizado para el contenido en materia orgánica del adsorbente (Chou, 1987).

V.- MODELACIÓN

5.1 Introducción

Un modelo es "una descripción física o matemática de un sistema físico, incluyendo la interacción con el mundo que lo rodea, puede utilizarse para simular algo por cambios en el sistema mismo, o un efecto por cambios en las condiciones impuestas sobre él" (Verwey, 1995).

Aunque los modelos matemáticos no son herramientas de investigación nuevas, con el auge de la computación, han tenido un impresionante desarrollo en todas las áreas del conocimiento humano y del quehacer cotidiano, como es la economía, ecología, agricultura, hidrología, planificación, manejo de bosques, manejo de recursos naturales, astronomía, erosión y manejo de cuencas, o predicciones de contaminación en agua, suelo o aire, entre muchos otros. Por lo tanto, se encuentran modelos en todas las ramas del conocimiento humano y algunos con aplicaciones muy eficientes.

Algunas consideraciones conceptuales son indispensables para la aplicación de los modelos en general. Ellos no son un remedio, ni tampoco instrumentos nuevos, son herramientas auxiliares en la investigación, ya que el modelado no es más que una prueba cuantitativa de una hipótesis y ha sido utilizado en las ciencias físicas por más de un siglo. Por tanto, al usarlos se debe tener claridad sobre sus alcances y limitaciones.

Los modelos de simulación son herramientas auxiliares en la investigación científica, ya que permiten generar datos a partir de variables de interés, con la finalidad de acelerar el proceso de la toma de decisiones, o de tener una idea científica en los resultados, ya que el modelado no es más que una prueba cuantitativa de una hipótesis y ha sido utilizado en las ciencias físicas.

La importancia de los modelos radica, entre otros aspectos, en la predicción de fenómenos a largo plazo en un tiempo relativamente corto, también permiten obtener relaciones de causa-efecto y simulación de escenarios, sin haber realizado cambios en los sistemas reales.

La dispersión de partículas contaminantes ha sido estudiada principalmente, a través de modelos matemáticos en ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales que tienen en cuenta el movimiento de las partículas a lo largo y ancho del medio de propagación. Por esta vía se puede analizar la dispersión de partículas contaminantes a través del tiempo.

La determinación de la contaminación del agua es de gran interés para establecer controles encaminados a la conservación del ambiente. Esta determinación, y más que todo su dinámica, en muchos casos es extremadamente compleja y por esta razón el modelo matemático se convierte en una de las herramientas más efectivas ya que permite interpretar dinámicas de contaminación en cuerpos de agua. Sin embargo, el modelo como herramienta carece de utilidad sino es correctamente construido y simulado, de modo que permita conocer la concentración de contaminantes en las aguas de forma continua en el espacio y en el tiempo a partir de un mínimo de mediciones experimentales.

5.2 Modelo de simulación: DESCAR 2.0

El software utilizado para en el presente trabajo es el programa DESCAR 2.0, este es de origen español, teniendo un ambiente amigable para desarrollar el trabajo de simulación.

El programa DESCAR tiene la posibilidad de estudiar numéricamente una gran cantidad de emisores de contaminantes acuáticos. El programa usa dos modelos diferentes, lo cual lo hace versátil, el modelo de penacho con curvatura y el modelo estratificado.

El modelo de penacho con curvatura es ideal para descargas a pocos metros de profundidad. La base de este modelo es el uso de una ecuación Gaussiana y es independiente del tiempo que simula el penacho de contaminantes que se genera en el agua por un cuerpo emisor.

El modelo estratificado toma en cuenta la formación de una capa de mezcla y la pycnoclina (una capa de agua en la cual se evidencia un cambio súbito en la densidad del

agua vinculado con la profundidad), la cual es ideal para el modelizar el mar. Aunque esto no quiere decir que no se pueda utilizar en agua dulce.

5.2.1 Modelos Gaussianos

Son los más utilizados, Consideran que el penacho emitido sigue una distribución Gaussiana perpendicular al movimiento convectivo principal. De este modo se pretende simular la difusión de contaminantes en la dirección no dominante. Sin embargo, no han conseguido una descripción real del fenómeno de difusión, aunque permiten obtener resultados aproximados muy rápidamente.

Este modelo hace uso de una ecuación Gaussiana independiente del tiempo para cada uno de los puntos emisores de contaminación. Para cada punto emisor y en cada instante del tiempo, el origen de las coordenadas se situará en la superficie del emisario. En otras palabras el eje X será positivo en la dirección hacia la que fluye el agua y el eje Y será transversal al anterior (Perpendicular a la corriente), mientras que el eje Z tendrá la dirección vertical (Fig. 9)



Figura 9. Sistema de coordenadas para el modelo

Cada uno de los puntos receptores en cada instante de tiempo tendrá que referirse a este sistema de coordenadas.

5.2.1.1 Modelo de penacho con curvatura

Para un penacho Gaussiano, la concentración de contaminante en un instante dado y a una distancia "x" expresada en metros en el eje X y a una distancia "y" en el eje Y estará dada por:

$$C = C_c \exp \left[-(r/b)^2 \right]$$

ecuación 1

Donde: C es la concentración lateral, r es la distancia del punto de medida al centro de la línea que forma el penacho contaminante, C_c la concentración en el centro de la línea que forma el penacho y b es el semiancho del penacho

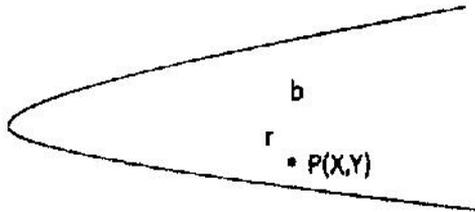


Figura 10. Penacho Gaussiano

El modelo de penacho con curvatura que usa el programa, es un modelo de escala (*length-scale model*). Existen dos regímenes diferentes para la descarga que produce el emisario, descarga dominada por momento o por flotación. En cada uno de estos regímenes el flujo se puede aproximar con una relación matemática sencilla, simplificando el problema y considerando a las posibles perturbaciones como efectos menores. La razón de que este tipo de modelos se denominen modelos de escala es que las ecuaciones que describen los diferentes regímenes se basan en tamaños de escala. Se definen unas longitudes típicas de flotación L_b y momento L_m . La altura z que alcanza el centro del penacho contaminante vendrá dada por:

$$z/L_b = Z^{4/3} \left[(1/2)(x/L_b)^2 + (L_m/L_b)(x/L_b) \right]^{1/3} \quad \text{ecuación 2}$$

Y el semiancho del penacho será igual a:

$$b/L_b = c_b \left[(1/2)(x/L_b)^2 + (L_m/L_b)(x/L_b) \right]^{1/3} \quad \text{ecuación 3}$$

Y el grado de disolución de contaminante $S = c_c/c$ a lo largo del centro del penacho será

$$S = c_s(u_o/u_a) \left[(1/2)(L_b/L_m)(x/L_m)^2 + (x/L_m) \right]^{1/3} \quad \text{ecuación 4}$$

En las dos ecuaciones tres y cuatro c_b y c_s son dos coeficientes que se pueden ajustar en los parámetros del programa. Si la emisión $L_m/L_b \gg 1$, diremos que la emisión está dominada por momento y que el segundo término de las ecuaciones anteriores domina. En caso contrario, la emisión estará dominada por flotación dominando el primer

término en las ecuaciones anteriores. En el caso de descargas horizontales (la velocidad de salida es paralela a la superficie del agua) hay que tener en cuenta la relación entre Y y X para definir el centro del penacho contaminante.

$$z/L_b = c_{xy}(x/L_m)^{1/3} \quad \text{ecuación 5}$$

Finalmente, el modelo considera la emisión de líquido contaminante en un medio acuático con una corriente uniforme y de tamaño infinito en todas las direcciones. No tiene en cuenta los efectos de la superficie del agua. El programa simula la difusión de contaminantes sobre todos estos elementos como si no existieran. Existen modelos de elementos finitos que son capaces de simular la dispersión de contaminantes incluyendo los efectos que no son tomados en cuenta. Sin embargo, dichos modelos consideran todo en plano y sitúan al emisario submarino en la superficie del agua con lo que lo que se ha ganado en el cálculo se pierde por otra parte.

Las magnitudes a introducir en las propiedades de la fuente puntual para el este modelo son:

Densidad del agua (kg/m^3): Es la densidad del agua del medio que estudiamos (agua marina o agua dulce). Se expresa en kilos por metro cúbico (kg/m^3). Pueden tener un valor muy parecido a la del agua pura $1,000 \text{ kg/m}^3$. Para el caso de esta investigación se tomo la densidad de $1,000 \text{ kg/m}^3$

Velocidad de la corriente: - En este caso se debe introducir la velocidad de la corriente. Las unidades se deben introducir en metros por segundo (m/s). El programa necesita de una velocidad mínima no inferior a 0.0001 metros por segundo. Si introducimos una velocidad inferior a dicho valor, el programa tomará automáticamente una velocidad de 0,0001 m/s. Una velocidad de corriente típica puede ser de unos 0.015 m/s.

Dirección de la corriente: - Nos indica la dirección hacia la que se dirige el agua. El programa toma un rango de direcciones que van desde 0° a 360° . El cero corresponde con una corriente que se dirige hacia el Norte (y el 360°). Agua proveniente del Norte y que se dirige hacia Sur tendría una dirección de 180° .

5.2.2 Modelo estratificado

Este modelo toma en cuenta que en la superficie se crea una capa de mezcla con una concentración homogénea donde los chorros siguen alimentándose ya sea con agua contaminada y, por lo tanto, sin aumentar su dilución. Suele suceder por diferencias de temperaturas (sobre todo en verano) y/o salinidades (cercanías de una desembocadura) que el medio esté estratificado encontrándonos con dos capas homogéneas separadas por una superficie denominada pycnoclina, donde el gradiente de densidad es muy acusado. Lo que suele suceder es que se mezcla el efluente con proporciones de agua más densa del fondo obteniéndose una densidad mayor que la superficial y quedando atrapada sin llegar a la superficie. Si el tipo de estratificación consiste en la existencia de dos capas homogéneas y separadas por una pycnoclina clara diremos que nos encontramos en un medio estratificado. Consideraremos a la pycnoclina como superficie libre ficticia. Si la profundidad en el punto de vertido es escasa, y el caudal de vertido es importante, puede alcanzarse la inestabilidad de la capa de mezcla, produciéndose una recirculación de ésta hacia los chorros en toda la profundidad. Esta situación es típica de los vertidos de aguas de refrigeración de las centrales térmicas y nucleares y no suele darse en vertidos de agua residuales urbanas, por esta razón este modelo se tomara en cuenta al momento de hacer la simulación, por tanto, no se analizará matemáticamente.

5.3 Modelación y simulación de parámetros de la cuenca del río Santo Domingo.

Los parámetros que se tomaron en cuenta para hacer la simulación fueron:

- Dureza
- Nitrógeno Amoniacoal.
- Coliformes fecales

Se tomaron en cuenta los valores máximos encontrados en cada punto de muestreo y se hizo la corrida de cada uno de estos.

VI METODOLOGÍA

Los análisis fueron hechos de acuerdo a las Normas Oficiales Mexicanas y los Métodos de la US EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, por sus siglas en inglés). A continuación se detallan cada procedimiento utilizado, desde la elección de los puntos de muestreo hasta los análisis de laboratorio.

6.1 Muestreo

Se realizaron un total de cuatro muestreos a lo largo de un año, dos en época de estiaje y dos en épocas de lluvias, estos muestreos fueron adoptados según la capacidad de recibir las muestras por los laboratorios involucrados y fueron en los meses de Abril, Junio, Agosto y Octubre del año 2007.

6.1.1 Recolección y preservación de muestras

Para absorción atómica, es necesario acondicionar los recipientes de muestreo lavándolos con detergentes no convencionales, como el "Extran", después se acondiciona enjuagándolos tres veces con agua desionizada y tres veces de una solución de HNO₃ al 10% alternadamente.

Para el caso de cromatografía, también se lava el material con detergentes no convencionales, se enjuaga una sola vez con agua desionizada y una vez con Acetona.

Para el caso del área de fisicoquímicos, solo basta con lavar el material con el mismo tipo de detergente que los anteriores; a excepción del parámetro de grasas y aceites que se enjuaga con Hexano.

Las muestras fueron recolectadas según la norma NMX-AA014-1980 y se preservaron según el análisis a realizar, a continuación en el cuadro tres se detalla según el parámetro a analizar.

Cuadro 3 Tipo de recipiente según parámetros a analizar

Parámetro	Tipo de Recipiente	Conservador
Plaguicidas Organoclorados	Vidrio, color Ámbar, contra tapa de Teflón.	Ninguno
Metales	Plástico	HNO ₃ , Llevar a pH < 2
DBO ₅	Plástico	Ninguno
DQO	Plástico	H ₂ SO ₄ , Llevar a pH < 2
N Amoniacal	Plástico	H ₂ SO ₄ , Llevar a pH < 2
Fósforo Total	Plástico	Ninguno
Nitritos	Plástico	Ninguno
Nitratos	Plástico	Ninguno
Alcalinidad	Plástico	Ninguno
Dureza	Plástico	HNO ₃ , Llevar a pH < 2
SD	Plástico	Ninguno
SST	Plástico	Ninguno
SDT	Plástico	Ninguno
Grasas y aceites	Vidrio, transparente.	HCl, Llevar a pH < 2

6.2 Análisis de laboratorio

Para tener certeza en los resultados, es necesario llevar algunos controles que aseguren el correcto tratamiento de la muestra durante el análisis, los cuales son característicos en cada área de análisis, a continuación se describen algunos:

- a) Blanco de reactivos. Es una matriz libre de analitos en la cual se le agregan todos los reactivos en los mismos volúmenes usados en el procesamiento de las muestras. Se usa para documentar la contaminación resultante del proceso analítico.
- b) Muestra control. Muestra sintética que contiene todos o un subgrupo de analitos del método a una concentración conocida. Se usa para revisar el desempeño del laboratorio con materiales de prueba preparados externamente a los procesos normales de preparación.

6.2.1 Análisis de metales

La técnica utilizada se basa en la norma NMX-AA-051-SCFI-2001.

1.- Se homogeniza perfectamente la muestra, verificando que no existan sólidos adheridos en el fondo del contenedor. Inmediatamente después se toma una alícuota de 50 ml a 100 mL dependiendo de la naturaleza de la muestra (ver cuadro 4), y transfiere a un vaso de precipitados para digestión.

2.- Se añaden 3 mL de ácido nítrico concentrado y se calienta en una parrilla de calentamiento, se evapora, cuidando que no hierva, hasta aproximadamente de 2 mL a 5 mL de muestra y enfriar.



Figura 11 Proceso de digestión ácida

3.- Se Adicionan 3 mL de ácido nítrico concentrado, se cubre con un vidrio de reloj y se pasa nuevamente la muestra a la parrilla de calentamiento. Se incrementó la temperatura de calentamiento hasta que exista reflujo de vapores. Se continúa calentando y cuando es necesario, se agrega mayor cantidad de ácido nítrico concentrado y continuar la digestión. Cuando la digestión es completa (cuando la muestra tenga apariencia cristalina constante), se retiró la muestra y se dejó enfriar.

4.- Posteriormente se filtra en matraces aforados según los metales que se iban a analizar, se afora con agua desionizada



Figura 12 Muestras concentradas y aforadas

En el caso de Mercurio se hace el procedimiento siguiente:

- 1.- Concentración de mercurio en los patrones de trabajo y la concentración desconocida de la muestra(X).
- 2.- Se añade 2 mL de H_2SO_4 .
- 3.- Se añade 1 mL de HNO_3 .
- 4.- Se añade la solución de permanganato de potasio hasta que permanezca el color y se deja reposar por 15 min para asegurar la oxidación total. Cuando la matriz de la muestra está baja en material orgánico se aumenta el tiempo de reposo de 15 min a mínimo 2 h.
- 5.- Se Añade la solución de persulfato de potasio y calentar en baño maría a $95^{\circ}C$ por 2 h. se enfria a temperatura ambiente.
- 6.- Se añade la cantidad necesaria de la solución de hidroxilamina para reducir el exceso de permanganato (decoloración de la muestra).

Para el caso de mercurio utilizando el boro hidruro de sodio se realiza una digestión ácida.

Cuadro 4. Volúmenes de muestra y concentración para los diferentes metales

Metales	Cantidad de muestra requerida (ml)	Volumen al que se afora después de la digestión (ml)
Zn, Cu, As y Cr	50	50
Pb y Cd	100	10
Hg	50	100

En el caso de sedimentos se toman dos gramos de muestra y se duplican los volúmenes de los ácidos que se le agregan a las aguas, y la cantidad aforada es la misma que la cuadro 4.

Las muestra ya digeridas y aforadas se leen en un espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo *AAAnalyst 100 Atomic Absorption Spectrometer, de Perkin Elmer Instrument*, con aire como oxidante y acetileno como gas combustible a una relación de flujo desde 2/3 hasta 2/4 según el elemento a determinar, para Hg y As se utiliza además Argón como gas acarreador. El cabezal del quemador fue de una sola ranura de 10 cm de largo. Las curvas de calibración para cada metal presentaron un coeficiente de correlación superior al 0.999.

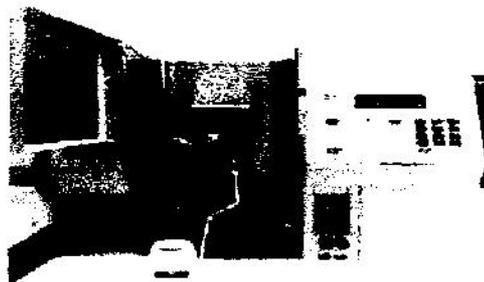


Figura 13 Espectrofotómetro de Absorción atómica modelo AAAnalyst 100

6.2.2 Análisis de plaguicidas Organoclorados.

Los plaguicidas organoclorados se realizan con base al método 8081 b de la US EPA, a cuya metodología se describe a continuación:

Las muestras recibidas se pasan al proceso de extracción, en el cual en un embudo de separación se adiciona un litro de muestra y con 50 mL de solvente (Cloruro de

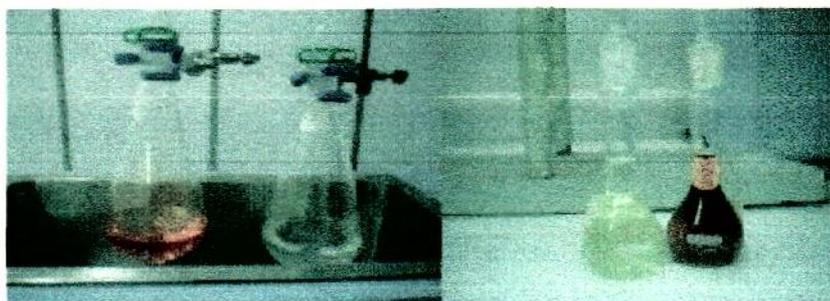
Metileno, CH_2Cl_2), se obtuvo la parte orgánica mediante agitación, esta parte es separada y pasada a un matraz erlenmeyer, esta operación se hace tres veces.

Una vez extraída la parte orgánica, esta se seca con Sulfato de Sodio Anhidro previamente calcinado a 400°C durante 2 horas.



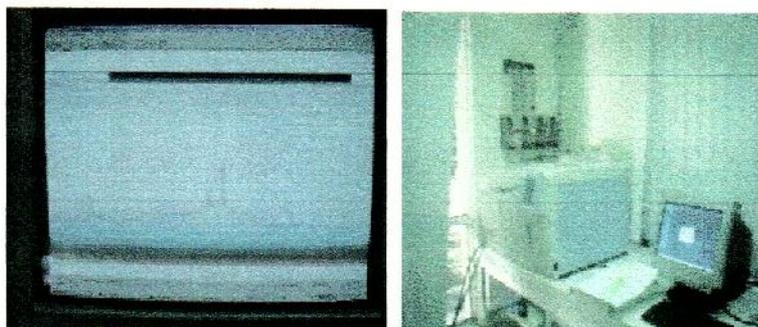
Figura 14 Proceso de secado con Na_2SO_4

Después se concentra hasta cuatro o cinco mililitros en un baño maría a 63°C aprox. Y se cambia de solvente, se le agrega 10 mL de n-Hexano, se eleva la temperatura a 80°C y se concentra hasta seis o siete mililitros. El extracto concentrado se afora a 10 mL con Hexano.



Figuras 15 y 16 Proceso concentración y muestras aforadas.

Las muestras ya procesadas son pasadas por un cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones para su análisis, se toman dos microlitros de muestra y se inyecta en un cromatógrafo de gases marca *Perkin Elmer*, modelo *Clarus 500* con un detector de Captura de Electrones.



Figuras 17 y 18 Cromatógrafo de gases con detector ECD modelo Clarus 500 y Cromatograma con resultados presuntamente positivos

Si los cromatogramas presentaban picos con presunta presencia de algún plaguicida organoclorados se concentra aun más la muestra de diez a un mililitro aproximadamente y se inyecta un microlitro de muestra en el cromatógrafo de gases marca *Perkin Elmer*, modelo *Clarus 500*, acoplado a un detector de masas, marca *Perkin Elmer* modelo *clarus 500*, y se confirma o descarta la presencia del contaminante, cabe mencionar que el dentro del detector de masas los compuestos separados son fragmentados y generan un patrón de fragmentación (espectro de masas) característico para cada compuesto (es su huella digital), con la ayuda de una librería que contiene aproximadamente 110 000 patrones de fragmentación, se busca el espectro de masas más “parecido” y se determina confirma o desecha la existencia del compuesto contaminante.



Figura 19 cromatógrafo de gases acoplado al detector de masas modelo Clarus 500.

En el caso de los sedimentos, se pesan 10 gramos de estos y se ponen en un matraz erlenmeyer y secados con Sulfato de Sodio Anhidro, una vez secos se le agrega el CH_2Cl_2 , la extracción se realiza en un baño ultrasónico durante diez minutos, este

proceso se hace tres veces. Posteriormente es tratado de la misma manera que las muestras de aguas.



Figura 20 pesado de sedimentos

Es importante mencionar que debido al control de calidad del laboratorio, aparte de las muestras reales se hace una muestra control, un blanco de reactivos, además de que a cada muestra procesada se le adiciona estándares surrogados, los cuales nos indican la eficacia del proceso de extracción.

6.2.3 Análisis fisicoquímicos.

6.2.3.1 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Para el análisis de la muestra se usó un kit de reactivos (*Digestion solution for COD 0 - 1500ppm range, cat. 21259-15, Hach*), que contenían sulfato de mercurio, sulfato de plata, ácido sulfúrico, ácido crómico y agua desmineralizada. Las lecturas fueron hechas en un espectrofotómetro modelo *Spectronic GENESYS 2 (THERMO electron corporation)*.

El método empleado fue el de reactor de reflujo cerrado de *Hach* (NMX-AA-030-SCFI-2001). El reactor de COD (se usó un modelo DRB 200) es una incubadora de baño seco la cual proporciona constantemente una temperatura de $150^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. la metodología utilizada consiste en:

1. Se adiciona 2 mL de muestra a cada tubo de reactivo y se agitó con cuidado.



Figura 21 tubos de ensaye para lectura de DQO

2. Se coloca la muestra y la curva tipo en el reactor Hach, para ser digeridas por 2 horas a 150 °C.



Figura 22 Reactor Hach para DQO.

3. Se Deja enfriar a temperatura ambiente la muestra.
4. Se lee la curva tipo y muestra a 620 nm en el espectrofotómetro.

6.2.3.2 Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno 5 (DBO₅)

Método electrométrico, se utiliza un electrodo con membrana (Oxímetro *Microprocessor logging D.O. meter, Hanna Instruments, HI 964400*).

1.- Preparación de agua de dilución.

Para cada litro de agua desionizada, se adiciona un mL de cada una de las siguientes soluciones: Solución amortiguadora de fosfato, solución de sulfato de magnesio, solución de cloruro de calcio y solución de cloruro férrico. Se deja airear por 24 horas.

2.- Preparación de inóculo.

Se adiciona en 500 mL de agua de dilución una cápsula de inóculo y se deja airear por media hora, posteriormente se deja reposar. Ocupar solamente el sobrenadante.

3.- Para el blanco se adiciona 300 mL de agua de dilución y 3 mL de inóculo, se mide en el oxímetro el oxígeno disuelto inicial del primer día.

4.- Se realiza 3 diluciones diferentes para cada muestra para obtener OD mayor de 1 mg/L. A cada dilución se le agregó 3 mL de inóculo.

5.- Se Metc las muestras a 20°C en la incubadora por 5 días.

6.- Se lee el oxígeno disuelto del quinto día en el Oxímetro.

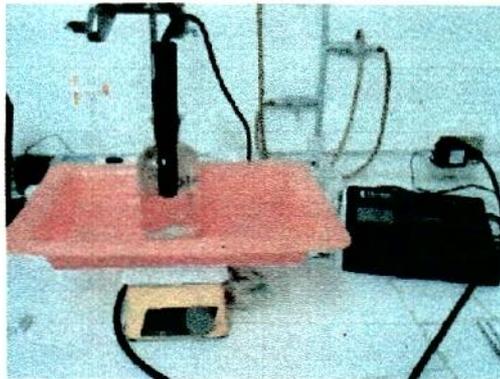


Figura 23 Oxímetro para la determinación de DBO

6.2.3.3 Determinación de Dureza como CaCO_3 .

La técnica para determinar dureza fue la que marca la norma mexicana: NMX-AA-072-SCFI-2001.

1. Se Transfiere 50 mL de muestra a un matraz erlenmeyer de 125 mL; así como la misma cantidad de agua destilada en otro matraz, el cual será el blanco.

2. Se acondiciona todas las soluciones acuosas de los matraces para un pH 10 (agregar 1 mL de solución amortiguadora).
3. Se Agrega a la muestra el indicador (Negro de criocono T) .
4. Se titula con la solución de EDTA hasta un virre de color púrpura a azul.

6.2.3.4 Determinación de Alcalinidad como CaCO_3

1. Se toman 100 mL de muestra.
2. Se toman alícuotas de 50 mL en vasos de 150 mL
3. En una bureta se coloca una solución de H_2SO_4 al 0.02N
4. Mediante un conductímetro y agitación magnética, se valora agregando la solución de H_2SO_4 0.02N hasta alcanzar un pH de 4.5, anotando la cantidad gastada.

6.3.3.5 Determinación de Sólidos.

La técnica empleada fue la que se especifica en la norma mexicana: NMX-AA-034-SCFI-2001, "Análisis de agua - Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas".

a) Sólidos Totales

1. Se colocó una alícuota de 10 mL de muestra en una cápsula previamente puesta a peso constante y dejar evaporar completamente en un horno (115°C) durante 1 hora.
2. Se saca la cápsula, colocarla en el desecador y pesar en una balanza analítica.

b) Sólidos Suspendidos Totales

- 1.- Se toma una alícuota de 8 mL de muestra en tubos de ensaye de $13 \times 100\text{mm}$, debido a la carga de partículas suspendidas se centrifugan durante 10 minutos.

2.- Se Pasa la alícuota de 8 mL de muestra a través de un papel filtro en crisol gooch a peso constante, pasando al final el sedimento con ayuda de un agitador de vidrio y agua destilada. Secar en un horno (103-105°C) durante 1 hora, enfriar en un desecador y pesar.

c) Sólidos Disueltos Totales

1.- Los Sólidos Disueltos Totales se obtienen por diferencia entre sólidos totales y sólidos suspendidos totales.

6.2.4 Análisis de Coliformes totales y Coliformes fecales

1.- Se selecciona un volumen de muestra tal o una dilución de la misma que dé menos de aproximadamente 100 colonias en una membrana de 47 mm ó 50 mm de diámetro. Para trabajo rutinario se recomienda una muestra de 100 mL. Cuando se espere un contenido alto de bacterias, puede tomarse una muestra más pequeña (20 mL); pero se recomienda poner en el embudo previamente 50 mL de agua de dilución estéril.

2.- Se coloca las bases en la unidad filtrante y en ambiente, colocar la membrana con ayuda de las pinzas estériles. La cuadrícula de la membrana debe quedar visible.

3.- Se coloca el embudo con cuidado y sujetarlo.

4.- Se agita vigorosamente la muestra, verter en el embudo y filtrar con ayuda del vacío. Enjuagar con agua de dilución estéril.

5.- Después del último enjuague y terminada la filtración, se quita el embudo y con ayuda de la pinza estéril, se levanta la membrana ponerla en una caja de Petri con medio de agar.

6.- Se invertir las cajas de Petri y colocarlas en una incubadora o baño de agua según sea el caso.

- 7.- Para aislar los organismos Coliformes Totales. Incubar una membrana ya sea 35°C - 37°C o entre 18 h y 24 h; para aislar los organismos termotolerantes; incubar la otra membrana a 44°C ± 1°C entre 18 h y 24 h.
- 8.- Se cuenta como coliformes fecales presuntivos todas las colonias, independientemente del tamaño que muestren.
- 9.- Se consideran como organismos coliformes totales presuntivos todas las colonias que muestren, después de incubación a 44°C ± 1°C.
- 10.- Se resiembró en tubos de fermentación en agua lactosa Peptona para confirmar los resultados viendo la producción de biogás.
11. Se incubó a 44°C ± 1°C durante 24 h. La producción de gas en agua lactona peptona confirma la presencia de organismos Coliformes totales y fecales.

6.3 cálculo de la calidad del agua

El Índice de Calidad del Agua (ICA) indica el grado de contaminación del agua a la fecha del muestreo y está expresado como porcentaje del agua pura; así, agua altamente contaminada tendrá un ICA cercano o igual a cero por ciento, en tanto que en el agua en excelentes condiciones el valor del índice será cercano a 100%.

Para calcular el Índice de Brown se puede utilizar una suma lineal ponderada de los subíndices (ICA_s) o una función ponderada multiplicativa (ICA_m). Estas agregaciones se expresan matemáticamente como sigue:

$$ICA_s = \sum_{i=1}^n (Sub_i * w_i)$$

$$ICA_m = \prod_{i=1}^n (Sub_i^{w_i})$$

Donde:

w_i: Pesos relativos asignados a cada parámetro (Sub_i), y ponderados entre 0 y 1, de tal forma que se cumpla que la sumatoria sea igual a uno.

Sub_i: Subíndice del parámetro i.

Los pasos a seguir para calcular los (Subi) del Índice de Calidad General son:

Si los Coliformes fecales son mayores de 100,000 Bact/100 mL el (Sub1) es igual a 3.

Si el valor de Coliformes fecales es menor de 100,000 Bact/100 mL., buscar el valor en el eje de (X) en la Figura se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub1) de Coliformes fecales, se procede a elevarlo al peso w1.

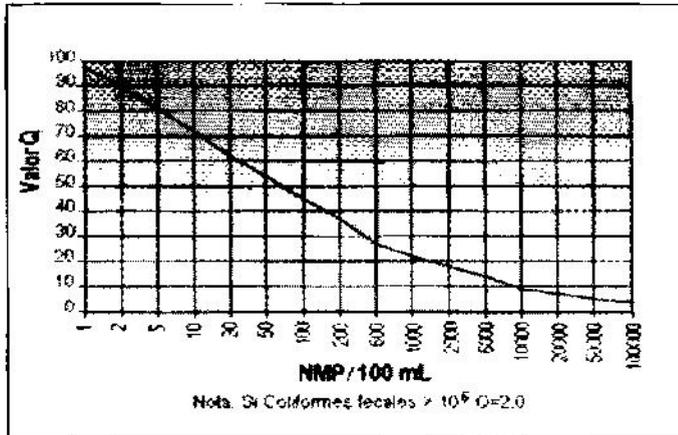


Figura 23 valoración de la calidad del agua en función a coliformes fecales

Si el valor de pH es menor o igual a 2 unidades el (Sub2) es igual a 2, si el valor de pH es mayor o igual a 10 unidades el (Sub2) es igual a 3. Si el valor de pH esta entre 2 y 10 buscar el valor en el eje de (X) en la Figura 24 se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub2) de pH y se procede a elevarlo al peso w2.

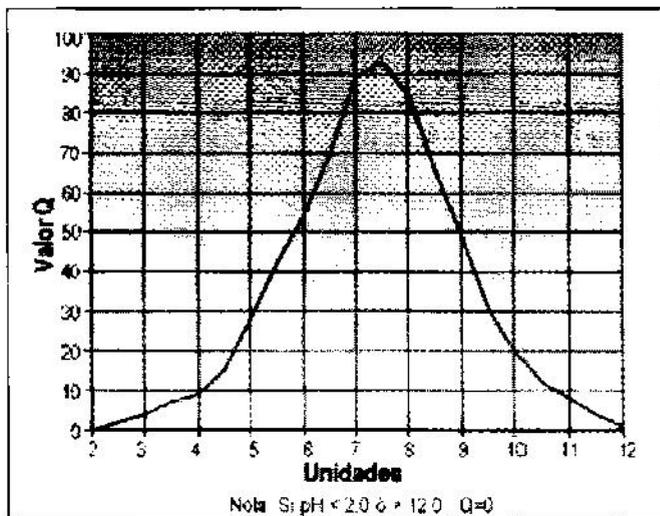


Figura 24 valoración de la calidad del agua en función a pH

Si la DBO_5 es mayor de 30 mg/L el (Sub3) es igual a 2. Si la DBO_5 es menor de 30 mg/L buscar el valor en el eje de (X) en la Figura 25 se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub3) de DBO_5 y se procede a elevarlo al peso w_3 .

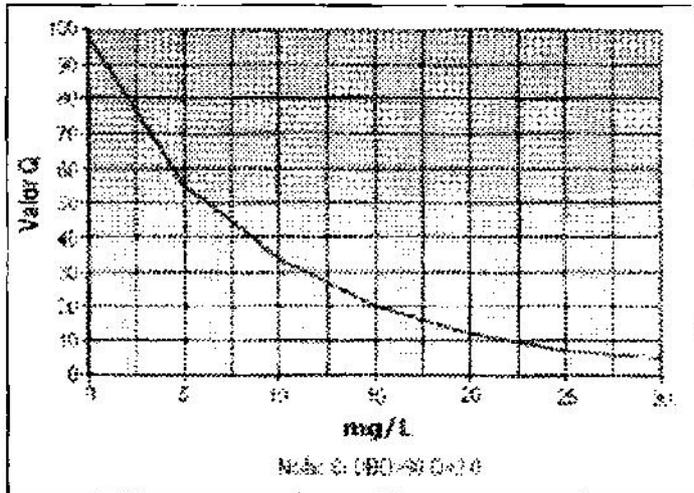


Figura 25 valoración de la calidad del agua en función a DBO_5

Si Nitratos es mayor de 100 mg/L. el (Sub4) es igual a 2. Si Nitratos es menor de 100 mg/L buscar el valor en el eje de (X) en la Figura 26 se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub4) de Nitratos y se procede a elevarlo al peso w_4 .

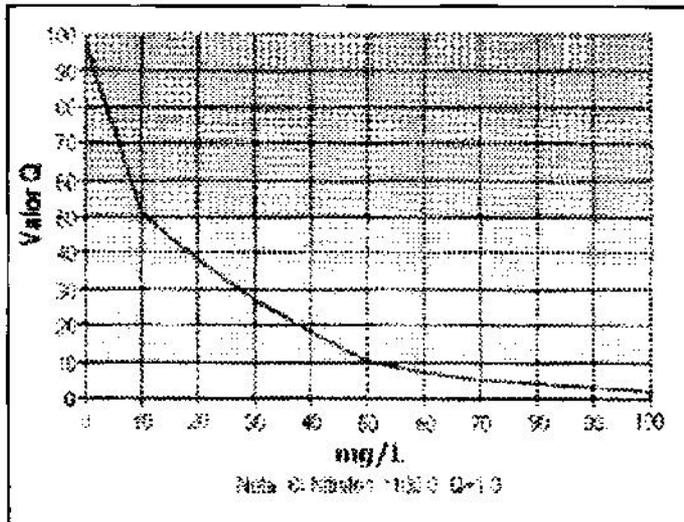


Figura 26 valoración de la calidad del agua en función a Nitratos

Si el Fosfatos es mayor de 10 mg/L el (Sub5) es igual a 5. Si el Fosfatos es menor de 10 mg/L buscar el valor en el eje de (X) en la Figura 27 se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub5) y se procede a elevarlo al peso w5.

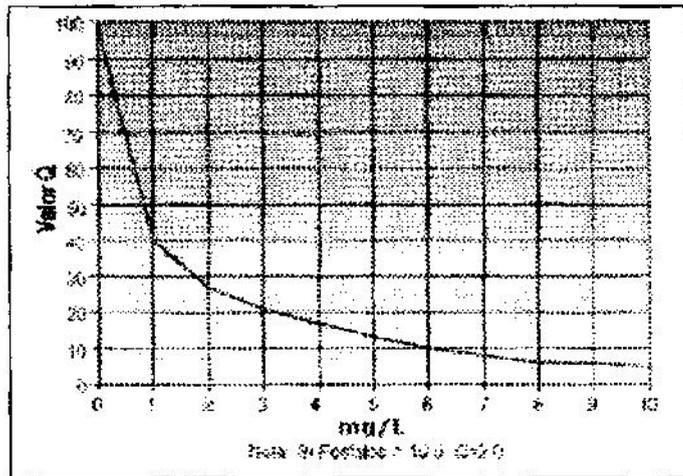


Figura 27 valoración de la calidad del agua en función a fosfatos

Para el parámetro de Temperatura (Sub5) primero hay que calcular la diferencia entre la T ambiente y la T Muestra y con el valor obtenido proceder. Si el valor de esa diferencia es mayor de 15°C el (Sub5) es igual a 9. Si el valor obtenido es menor de 15°C, buscar el valor en el eje de (X) en la Figura 28 se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub6) de Temperatura y se procede a elevarlo al peso w6.

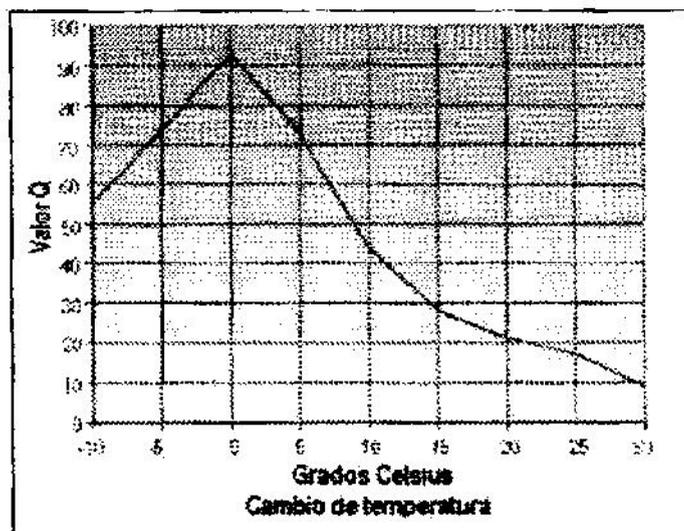


Figura 28 valoración de la calidad del agua en función al cambio de temperatura

Si la Turbidez es mayor de 100 FAU el (Sub7) es igual a 5. Si la Turbidez es menor de 100 FAU, buscar el valor en el eje de (X) en la se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub7) de Turbidez y se procede a elevarlo al peso w7.

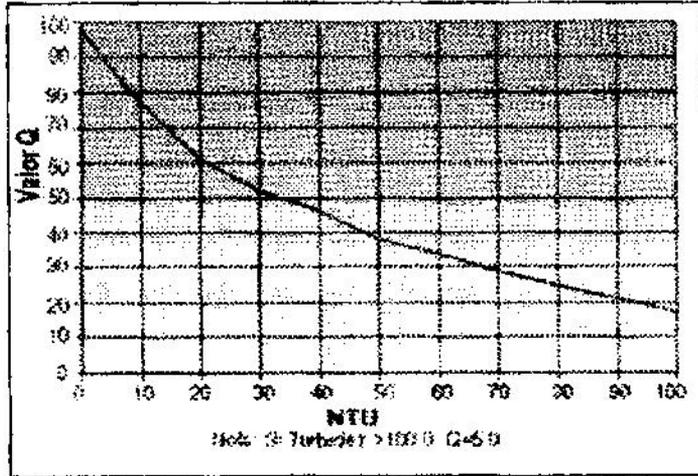


Figura 29 valoración de la calidad del agua en función a la turbidez

Si los Sólidos disueltos Totales son mayores de 500 mg/L el (Sub8) es igual a 3, si es menor de 500 mg/L, buscar el valor en el eje de (X) en la Figura 8 se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub8) de Residuo Total y se procede a elevarlo al peso w8.

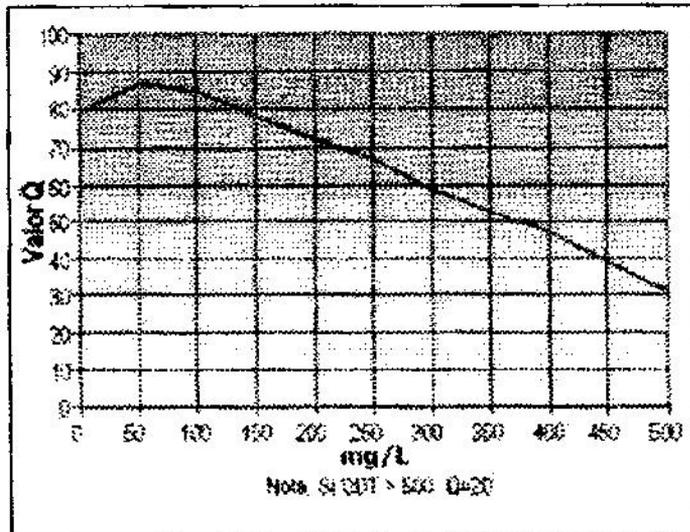


Figura 30 valoración de la calidad del agua en función a sólidos disueltos

Para el parámetro de Oxígeno Disuelto (OD) primero hay que calcular el porcentaje de saturación del OD en el agua. Para esto hay que identificar el valor de saturación de OD según la temperatura del agua (cuadro 5).

Cuadro 5. Solubilidad del oxígeno en agua dulce

Temp °C.	OD mg/L	Temp. °C	OD mg/L	Temp. °C	OD mg/L	Temp. °C	OD mg/L
1	14.19	12	10.76	23	8.56	34	7.05
2	13.81	13	10.52	24	8.4	35	6.93
3	13.44	14	10.29	25	8.24	36	6.82
4	13.09	15	10.07	26	8.09	37	6.71
5	12.75	16	9.85	27	7.95	38	6.61
6	12.43	17	9.65	28	7.81	39	6.51
7	12.12	18	9.26	29	7.67	40	6.41
8	11.83	19	9.26	30	7.54	41	6.31
9	11.55	20	9.07	31	7.41	42	6.22

Luego si el % de Saturación de OD es mayor de 140% el (Sub9) es igual a 47. Si el valor obtenido es menor del 140% de Saturación de OD buscar el valor en el eje de (X) en la Figura 9 se procede a interpolar al valor en el eje de las (Y). El valor encontrado es el (Sub9) de Oxígeno Disuelto y se procede a elevarlo al peso w_9 (Samboni, 2007).

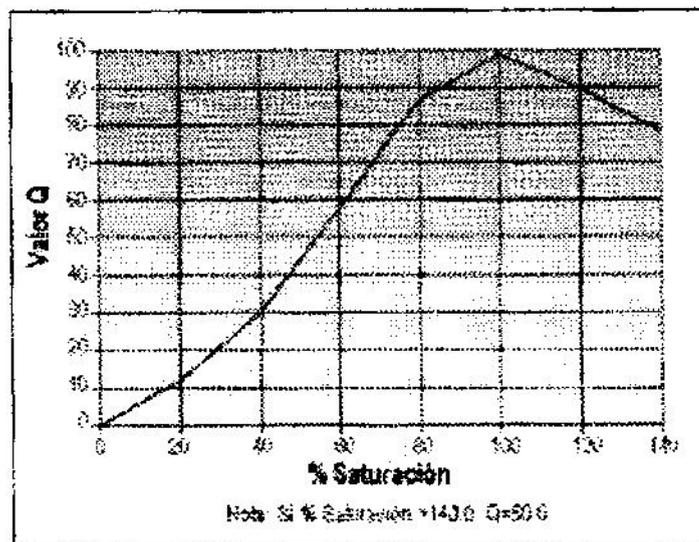


Figura 31 valoración de la calidad del agua en función al Oxígeno disuelto

VII RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Ubicación y elección de los puntos de muestreo

Elegir correctamente los puntos de muestro es fundamental para el buen desarrollo y término del proyecto de investigación, ya que se toma en cuenta factores como accesibilidad, desembocaduras de otros ríos o vertido de aguas residuales, plantas de tratamiento cercanas, poblaciones, basureros, rellenos sanitarios, zonas agrícolas, etc.

Para este proyecto, los puntos de muestreo fueron seleccionados de la siguiente manera:

1.- *Elección cartográfica de los puntos.* Se revisó la cartografía correspondiente a la cuenca del río Santo domingo, proporcionada por el Departamento de Planeación Ambiental del la Dirección de Protección Ambiental del Instituto de Historia Natural y Ecología (IHNE). De esta revisión se plantearon seis puntos de muestreo, tomando en cuenta la accesibilidad al punto por carretera, poblaciones cercanas, zona agrícola (para los plaguicidas).

2.- *Visita perspectiva de los sitios seleccionados.* Posteriormente a la selección cartográfica de los puntos, se procedió a visitar los lugares en compañía de personal especializado en muestreo de CONAGUA y del Laboratorio de Monitoreo Ambiental del IHNE, los cuales sugirieron cambiar algunos puntos de muestreos y disminuir otros ya que el recorrido en carretera por lo largo de la cuenca del río era demasiado tardado. En el cuadro siguiente se enlistan los puntos georeferenciados elegidos, así como el municipio al que corresponde.

Cuadro6. Puntos de muestreo seleccionados para la toma de muestra

Punto seleccionado	Municipio	Coordenadas
Ejido Francisco Villa	Villaflores	16° 12' 31.8" y 93° 20' 08.2"
Puente Ignacio Zaragoza	Villaflores	16° 22' 03" y 93° 07' 32"
Ejido San Martín Escalera	Chiapa de Corzo	16° 26' 25.9" y 92° 59' 56.5"
Puente Santo Domingo	Chiapa de Corzo	16° 37' 52.82" y 92° 59' 45"

7.1.1 Razones de elección

Los puntos seleccionados fueron escogidos debido a que son lugares estratégicos en el cauce del río, a continuación se detallan las razones de elección de dichos puntos:

- a) *Ejido Francisco Villa*. Se encuentra aproximadamente a 3 o 4 Kilómetros de la ciudad de Villaflores, en este punto el río Los Amates aun no se ha unido con el río Pando para formar al río Santo Domingo, estos se unen antes de entrar a Villaflores. Se eligió porque a es el punto menos contaminado del río, ya que no ha pasado por ninguna población grande, y por tanto, presumiblemente la calidad de su agua es buena.
- b) *Puente Ignacio Zaragoza*. Se encuentra situado a 30 Km aproximadamente de la ciudad de Villaflores, cerca del ejido Villa Hidalgo. Se eligió este punto porque el río ya pasó por la ciudad y por tanto se pretende evaluar que tanto afectaron sus descargas a la calidad del agua.
- c) *Ejido San Martín Escalera*. Se encuentra en el poblado de Julián Grajales, en el municipio de Chiapa de Corzo. Se eligió este punto, dado a que la parte comprendida del segundo punto de muestreo hasta este tercer punto, es una zona totalmente agrícola y se pretende evaluar qué tanto afecta esta actividad socioeconómica hacia las aguas del río.
- d) *Puente Santo Domingo*. Ubicado en el poblado de América libre, municipio de Chiapa de Corzo, en este punto el río Suchiapa ya está incorporado al cauce del río Santo Domingo y se encuentra a pocos metros aguas abajo para ser desembocado al río Grijalva, razón por la cual se eligió en el muestreo.

7.2.1 Primer punto de muestreo.

Cuadro 7 resultados del primer punto de muestreo en aguas

Parámetros en Aguas	FECHAS DE MUESTREO, RIO LOS AMATES				Unidades	LMP	Norma comparada
	25/04/2007	12/06/2007	07/08/2007	09/10/2007			
DBO ₅	0.993	<3.0	<3.0	<3.0	mg/ml	75	NOM-001ECOL-1996
DQO	<13.256	10.97	10.62	<13.252	mg/ml	—	—
N Amoniacal	-	1.12	0.67	2.53	mg/ml	0.50	NOM-127-SSA1-1994
Fósforo Total	6.9462	0.21	-	0.23	mg/ml	20	NOM-001ECOL-1996
Nitritos	0.002575	<0.01	-	0.01	mg/ml	1	NOM-127-SSA1-1994
Nitratos	0.19335	0.21	20.5	<0.16	mg/ml	10	NOM-127-SSA1-1994
Alcalinidad	-	96.61	95.37	110.19	mg/ml	-	—
Dureza	-	107.60	106.10	112.27	mg/ml	500	NOM-127-SSA1-1994
SD	<0.1	0.10	-	0.10	mg/ml	1	NOM-001ECOL-1996
SST	6	78.0	-	38.0	mg/ml	75	NOM-001ECOL-1996
SDT	184	110.0	-	152.0	mg/ml	1000	NOM-127-SSA1-1994
pH	8.04	8.13	7.92	7.49	-	-	—
Conductividad	260	243.6	202.0	215.0	µS/cm	-	—
Temperatura	27.9	32.8	24.2	25.3	°C	40	NOM-001ECOL-1996
OD	6.81	-	8.63	-	mg/ml	-	—
Coliformes	Microbiológicos						
Totales	31*10 ²	1.3*10 ¹	1.62*10 ⁴	1.38*10 ⁴	UFC/100ml	2	NOM-127-SSA1-1994
Fecales	82*10 ²	3.0*10 ³	6.06*10 ³	7.58*10 ¹	UFC/100ml	0	NOM-127-SSA1-1994

La mayoría de los parámetros fisicoquímicos no rebasan los límites máximos permisibles de las normas que lo rigen a excepción del nitrógeno amoniacal, coliformes totales y fecales. En el caso de DBO₅, tuvo valores de bajo al límite de cuantificación del método en todas las fechas de muestreo; caso contrario fue y la temperatura que presentaron ligeras variaciones (8.6 °C de diferencia entre la menor y la mayor temperatura); en el caso de los sólidos, los suspendidos totales rebasaron solo una ocasión a la norma.

En general, el agua de este punto puede ser considerada como agua limpia, aunque no apta para el consumo humano ya que presenta problemas con los coliformes totales y fecales; si esta agua lleva a ser ingerida accidental o voluntariamente por las personas, estas probablemente presenten cuadros de infección estomacal.

Cuadro 8 Resultados del primer punto de muestreo en sedimentos

Parámetros en sedimentos	FECHAS DE MUESTREO, RIO LOS AMATES				Unidades	LMP	Norma aplicada
	25/04/2007	12/06/2007	07/08/2007	09/10/2007			
Metales							
Pb	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Cu	4.6612	3.2990*	3.16806*	5.8970*	mg/Kg H.S	---	-----
Cd	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
As	0.16752	ND	0.16806*	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Zn	16.3889	19.0979	13.3127	17.9690	mg/Kg B.S	---	-----
Cr	ND	4.9888*	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Ni	ND	ND	ND	2.6384*	mg/Kg B.S	---	-----
Hg	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----

ND No Detectable, * Valor estimado (Por estar entre el primer punto de curva y el LMD)

En el caso de sedimentos, en este primer punto de muestreo metales como plomo y cadmio no fueron detectados; níquel y cromo solo se encontraron presentes en un solo punto del tiempo, mientras que metales como arsénico, zinc y cobre tuvieron presencia más de la mitad de las ocasiones que se tomaron las muestras.

7.2.2 Segundo punto de Muestreo

Cuadro 9 Resultados del Segundo punto de muestreo en aguas

Parámetros en Aguas	FECHAS DE MUESTREO, PUENTE IGNACIO ZARAGOZA				Unidades	LMP	Norma aplicada
	25/04/2007	12/06/2007	07/08/2007	09/10/2007			
Físicoquímicos							
DBO ₅	0,653	<3.00	<3.00	<3.00	mg/ml	75	NOM-001ECOL-1996
DQO	<13,256	31.55	7.79	<13.256	mg/ml	---	-----
N amoniacal	-	1.23	0.73	1.35	mg/ml	0.50	NOM-127-SSA1-1994
Fósforo Total	0.34281	0.36	-	0.43	mg/ml	20	NOM-001ECOL-1996
Nitritos	<0,00054	<0.01	<0.01	0.01	mg/ml	1	NOM-127-SSA1-1994
Nitratos	<0,030	0.19	<0.16	0.52	mg/ml	10	NOM-127-SSA1-1994
Alcalinidad	-	126.26	119.98	139.65	mg/ml	-	-----
Dureza	-	133.13	120.73	134.36	mg/ml	500	NOM-127-SSA1-1994
SD	<0,1	0.10	-	0.20	mg/ml	1	NOM-001ECOL-1996
SST	7	50.0	-	58.0	mg/ml	75	NOM-001ECOL-1996
SDT	163	154.0	-	210.0	mg/ml	1000	NOM-127-SSA1-1994
pH	8.11	7.98	-	7.91	-	-	-----
Conductividad	333.3	329.6	267.0	289.0	µS/cm	-	-----
Temperatura	33.7	34.1	29.7	28.3	°C	40	NOM-001ECOL-1996
OD	7.02	-	7.82	-	mg/ml	-	-----
Coliformes	Microbiológicos						
Totales	4.2*10 ²	1.3*10 ⁴	1.02*10 ⁵	2.02*10 ⁴	UFC/100ml	2	NOM-127-SSA1-1994
Fecales	1.18*10 ²	4.00*10 ²	3.23*10 ⁴	1.09*10 ³	UFC/100ml	0	NOM-127-SSA1-1994

En el puente Ignacio Zaragoza, se ubico el segundo punto de muestreo, los resultados obtenidos de este punto demuestran que la calidad del agua es buena, así lo demuestran los valores encontrados de DBO, fósforo, nitritos, nitratos que estuvieron debajo del límite de detección del método. Parámetros como alcalinidad y dureza presentan un incremento en comparación al primer punto de muestreo, aunque no rebasan a la normatividad.

En el caso de coliformes fecales y totales, presentan en promedio, la misma tendencia que el punto anterior, es decir, se encuentran valores muy por encima de la normatividad correspondiente.

En el caso del nitrógeno amoniacal, también rebaso la norma, esto puede provocar el crecimiento de vegetación acuática, como lirios, que efectivamente, en ciertas temporadas del año, en este punto en particular, tienen mucha presencia.

Cuadro 10 Resultados del Segundo punto de muestreo en sedimentos

Parámetros en sedimentos	FECHAS DE MUESTREO, PUENTE IGNACIO ZARAGOZA				Unidades	LMP	Norma aplicada
	25/04/2007	12/06/2007	07/08/2007	09/10/2007			
Metales							
Pb	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Cu	ND	2.8238	2.4468*	7.8428*	mg/Kg B.S	---	-----
Cd	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
As	0.22020*	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Zn	15.9318	13.3986	13.7693	36.1004	mg/Kg B.S	---	-----
Cr	2.7728*	5.0139*	ND	4.8119*	mg/Kg B.S	---	-----
Ni	ND	ND	ND	4.3957*	mg/Kg B.S	---	-----
Hg	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----

ND No Detectable

En el análisis de sedimentos no se encontraron plaguicidas organoclorados; en el caso de metales se encontró la presencia de cobre y cromo en tres de los cuatros muestreos realizados; arsénico únicamente en una ocasión; mientras que nuevamente zinc se reportaron valores en las cuatro fechas estudiadas.

Con estos resultados, se desecha la posibilidad de riesgo a la salud por metales pesados y/o plaguicidas organoclorados en sedimentos en este punto seleccionado para ser evaluado.

7.2.3 Tercer punto de muestreo

Cuadro 11 Resultados del tercer punto de muestreo en aguas

Parámetros en Aguas	FECHAS DE MUESTREO, EJIDO SAN MARTIN ESCALERA				Unidades	LMP	Norma aplicada
	25/04/2007	12/06/2007	07/08/2007	09/10/2007			
Físico-químicos							
DBO ₅	0.544	<3.0	<3.0	<3.0	mg/ml	75	NOM-001ECOL-1996
DQO	<13.256	<5.0	5.67	<13.256	mg/ml	---	-----
N amoniacal	-	0.8	0.39	1.91	mg/ml	0.50	NOM-127-SSA1-1994
Fósforo Total	0.22682	0.28	-	0.32	mg/ml	20	NOM-001ECOL-1996
Nitritos	0.004357	<0.01	-	0.01	mg/ml	1	NOM-127-SSA1-1994
Nitratos	0.500845	0.94	1.15	0.97	mg/ml	10	NOM-127-SSA1-1994
Alcalinidad	-	199.92	168.18	200.75	mg/ml	-	-----
Dureza	-	238.91	181.0	207.98	mg/ml	500	NOM-127-SSA1-1994
SD	<0.1	0.10	-	0.20	mg/ml	1	NOM-001ECOL-1996
SST	9	52.0	-	48.0	mg/ml	75	NOM-001ECOL-1996
SDT	281	254.0	-	276.0	mg/ml	1000	NOM-127-SSA1-1994
pH	8.11	8.30	-	7.91	-	-	-----
Conductividad	502.6	505.3	391.0	417.0	µS/cm	-	-----
Temperatura	33.3	31.8	29.6	27.1	°C	40	NOM-001ECOL-1996
OD	7.43	-	6.32	-	mg/ml	-	-----
Coliformes	Microbiológicos						
Totales	4.2*10 ²	8.0*10 ²	5.15*10 ³	1.38*10 ⁴	UFC/100ml	2	NOM-127-SSA1-1994
fecales	8*10 ²	4.0*10 ²	1.11*10 ³	7.58*10 ³	UFC/100ml	0	NOM-127-SSA1-1994

ND No Detectable

En el ejido San Martín Escalera, Municipio de Chiapa de Corzo, se ubicó el tercer punto de muestreo, como se mencionó anteriormente, fue seleccionado por que en este lugar el río ha pasado ya por la zona agrícola, con la finalidad de evaluar la repercusión de esta en la calidad de sus aguas se estudio dicho ejido.

Los resultados muestran que valores como BDO, DQO, nitritos, así como todos los sólidos, no presentan cambios radicales a los puntos anteriores. Por otra parte, el nitrógeno amoniacal empieza a descender (ver figura 27), mientras que dureza tuvo como promedio inicial 100.72 mg/L llegando a este punto con un promedio de 189.61 mg/L; en cuanto a la alcalinidad se refiere se tiene un promedio inicial de 108.65 mg/L, llegando hasta este punto con un promedio de 208.97 mg/L. Finalmente, los coliformes fecales y totales mantienen en promedio los valores anteriores.

Cuadro 12 Resultados del tercer punto de muestreo en sedimentos

Parámetros en sedimentos	FECHAS DE MUESTREO, EJIDO SAN MARTIN ESCALERA				Unidades	LMP	Norma aplicada
	25/04/2007	12/06/2007	07/08/2007	09/10/2007			
Metales							
Pb	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Cu	ND	2.6976*	3.3374*	6.6828*	mg/Kg B.S	---	-----
Cd	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
As	0.24538	ND	0.30693*	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Zn	12.5192	13.1991	12.7253	21.5654	mg/Kg B.S	---	-----
Cr	2.8671*	3.6141*	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Ni	ND	ND	ND	3.9528*	mg/Kg B.S	---	-----
Hg	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----

En este punto de muestreo, metales como plomo, cadmio y mercurio no fueron detectados en ninguna toma de muestra, mientras que metales como el cromo, arsénico y níquel fueron encontrados con valores estimados por lo menos en una toma de muestra, finalmente el zinc fue encontrado en todas las muestras tomadas en este punto. También se analizaron plaguicidas organoclorados, de los cuales no se detectaron en el ejido San Martín escalera.

7.2.4 Cuarto punto de Muestreo

Cuadro 13 Resultados del cuarto punto de muestreo en aguas

Parámetros en Aguas	FECHAS DE MUESTREO, PUENTE SANTO DOMINGO				Unidades	LMP	Norma aplicada
	25/04/2007	12/06/2007	07/08/2007	09/10/2007			
Fisicoquímicos							
DBO ₅	2.032	<3.0	-	<3.0	mg/ml	75	NOM-001ECOL-1996
DQO	<13.256	7.54	11.06	-	mg/ml	---	-----
N amoniacal	-	0.53	<0.4	1.29	mg/ml	0.50	NOM-127-SSA1-1994
Fósforo Total	0.084935	0.12	-	0.22	mg/ml	20	NOM-001ECOL-1996
Nitritos	0.007030	<0.01	-	0.01	mg/ml	1	NOM-127-SSA1-1994
Nitratos	0.12902	0.94	2.30	0.8	mg/ml	10	NOM-127-SSA1-1994
Alcalinidad	-	213.31	187.67	220.38	mg/ml	-	-----
Dureza	-	275.39	204.88	231.91	mg/ml	500	NOM-127-SSA1-1994
SD	<0.1	0.10	-	0.1	mg/ml	1	NOM-001ECOL-1996
SST	19	62.0	-	62.0	mg/ml	75	NOM-001ECOL-1996
SDI	408	368.0	-	304.0	mg/ml	1000	NOM-127-SSA1-1994
Grasas y aceites	-	-	-	-	mg/ml	-	-----
pH	8.47	8.56	8.33	8.18	-	-	-----
Conductividad	709.3	663.3	436.0	459.0	µS/cm	40	NOM-001ECOL-1996
Temperatura	34.4	32.6	31.8	26.8	°C	-	-----
OD	7.60	-	7.78	-	mg/ml		
Coliformes	Microbiológicos						
Totales	1.16*10 ²	5.0*10 ³	5.76*10 ⁴	1.48*10 ⁴	UFC/100ml	2	NOM-127-SSA1-1994
Fecales	4*10 ²	1.7*10 ³	1.82*10 ⁴	1.27*10 ⁴	UFC/100ml	0	NOM-001ECOL-1996

El puente Santo Domingo, es el último punto de muestreo, en este punto el río Suchiapa ya descarga sus aguas al Río Santo Domingo, también existen numerosas colonias las cuales descargan aguas residuales de uso doméstico.

Aún con estas incorporaciones la calidad del agua no decrece de manera significativa a comparación de los puntos anteriores, valores como DBO, DQO, SST, SDT y SD presentaron un pequeño aumento, mientras que nitrógeno amoniacal presento una reducción.

En general, la calidad del agua en este y todos los puntos puede ser considerada como buena, es decir, no existen evidencia de contaminación severa del agua, a excepción de los coliformes totales y coliformes fecales.

Cuadro 14 Resultados del cuarto punto de muestreo en aguas

Parámetros en sedimentos	FECHAS DE MUESTREO DEL CUARTO PUNTO, PUENTE SANTO DOMINGO				Unidades	LMP	Norma aplicada
	25/04/2007	12/06/2007	07/08/2007	09/10/2007			
Metales							
Pb	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Cu	4.1857*	2.5483*	ND	8.6352*	mg/Kg B.S	---	-----
Cd	ND	3.9616*	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----
As	0.15380	ND	0.14154*	ND	mg/Kg B.S	---	-----
Zn	10.9817	11.8022	6.8224	27.6641	mg/Kg B.S	---	-----
Cr	2.8416*	ND	ND	29.4233	mg/Kg B.S	---	-----
Ni	ND	ND	ND	20.7486	mg/Kg B.S	---	-----
Hg	ND	ND	ND	ND	mg/Kg B.S	---	-----

* valor estimado por encontrarse entre el límite de Detección del método y el primer punto de la curva

En cuanto a sedimentos se refiere, también se puede decir que estos tienen buena calidad, puesto que en este último punto muestreado no se encuentra la presencia de plaguicidas organoclorados, plomo y mercurio, aunque se reporta la existencia de metales como el cobre, cromo y níquel en por lo menos en un muestreo realizado, aunque no en todos. Mientras que el único metal encontrado en todas las fechas de muestreo fue el zinc.

7.3 Análisis de resultados

7.3.1 En aguas

En términos generales se puede decir que el agua de la cuenca del río Santo Domingo aun es de una buena calidad y no presenta rastros de contaminación severa, por tanto, al entrar a las aguas del río Grijalva, este contribuye a la dilución de algunos contaminantes que este pudiera venir arrastrando.

En lo que a sedimentos se refiere, se encontraron la presencia de algunos metales, principalmente de Zn, As, Cr, Cu y Ni.

A continuación se mostrará de forma gráfica los resultados de los parámetros que están cercanos al límite máximo permisible o que lo sobrepasaron algunas ocasiones:

a) Alcalinidad

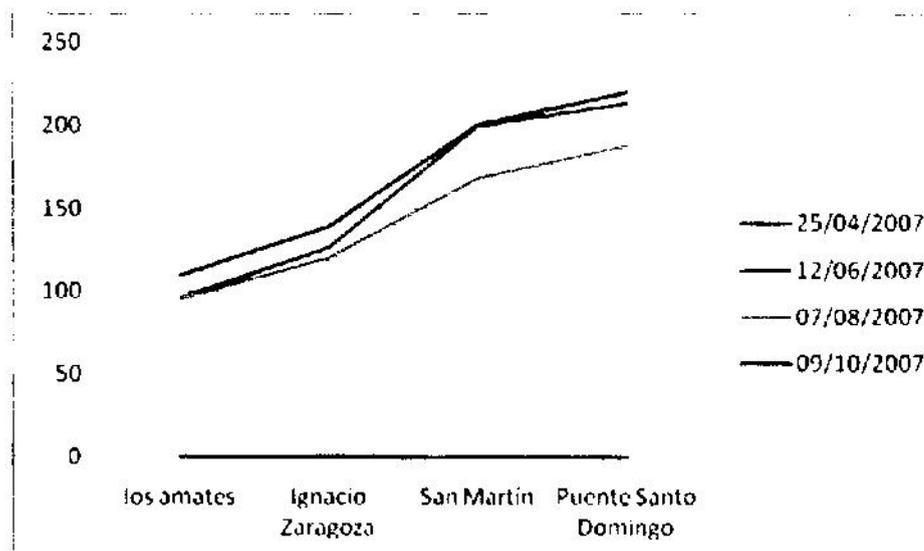


Figura 25 Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

En esta gráfica se puede observar como la alcalinidad va en aumento de un punto de muestreo a otro lo que demuestra un aumento de contaminación gracias a la actividad humana. La alcalinidad aumenta también en épocas de lluvias.

b) Dureza

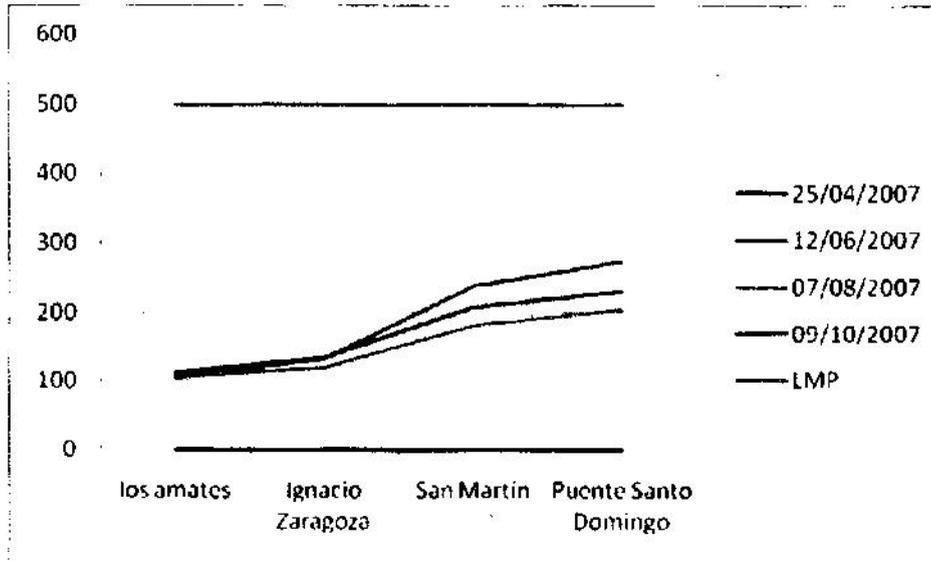


Figura 26 Variación de la dureza con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

La dureza tiene el mismo comportamiento que la alcalinidad, es decir que aumentan con respecto al punto y el periodo de muestreo, esto se debe probablemente al cambio de tipo de suelo, de un suelo con poca o nula presencia de carbonatos a un suelo con fuerte presencia de los mismos, aunado que con las lluvias el agua que se agrega al cauce del río contiene también cantidad de carbonatos, lo cual incrementa la dureza y la alcalinidad.

c) N amoniacal

En este caso el Nitrógeno amoniacal presenta un decremento desde el primer punto hasta el último en todos los muestreos tomados, rebasa en muchas ocasiones el límite máximo permisible (LMP).

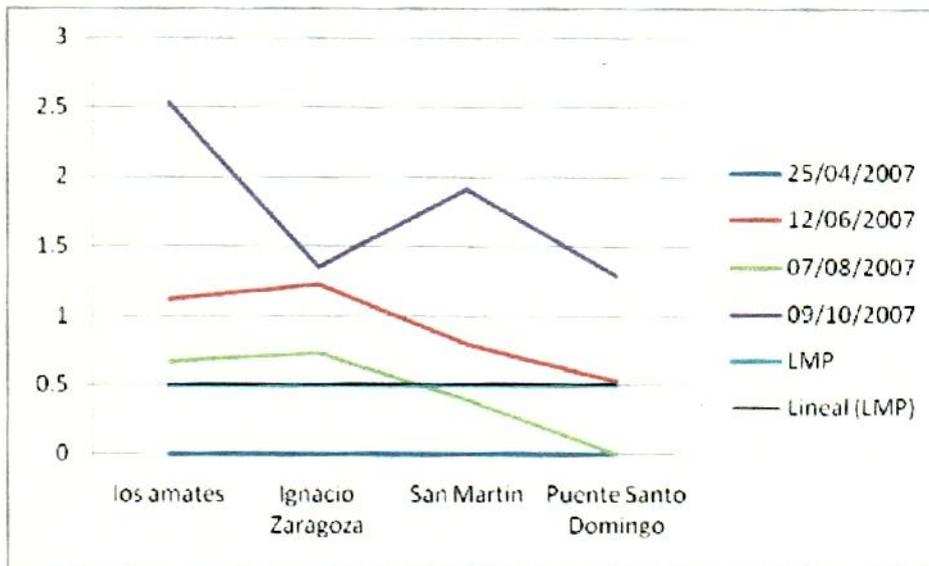


Figura 27 Variación del N amoniacal con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

d) Coliformes totales

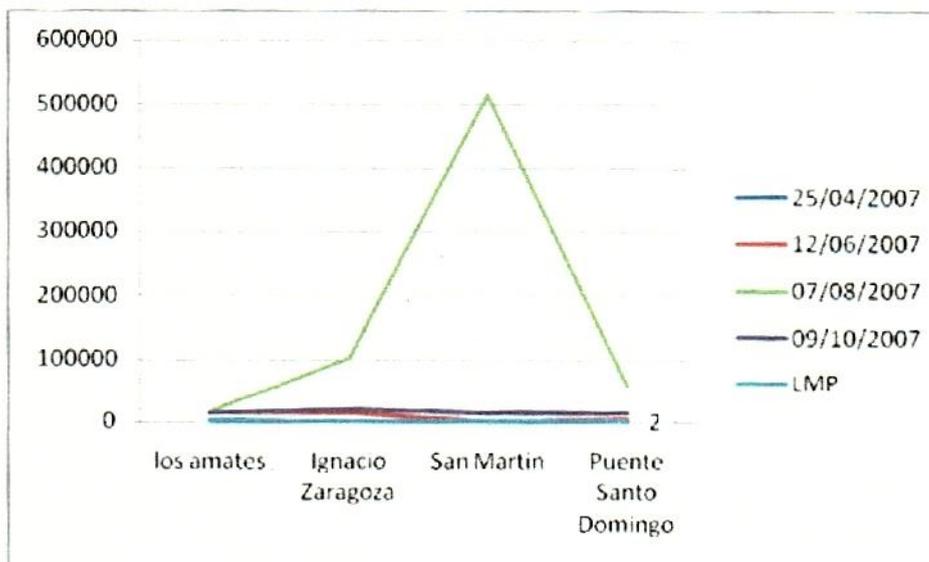


Figura 28 Variación de la Coliformes totales con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

Los Coliformes totales va en aumento según la época del año, es decir, en época de estiaje presenta una disminución y en época de lluvia un aumento significativo, por otra parte, el

lugar más contaminado con este parámetro es el ejido San Martín Escalera, los otros tres puntos presentan valores parecidos.

e) Coliformes fecales

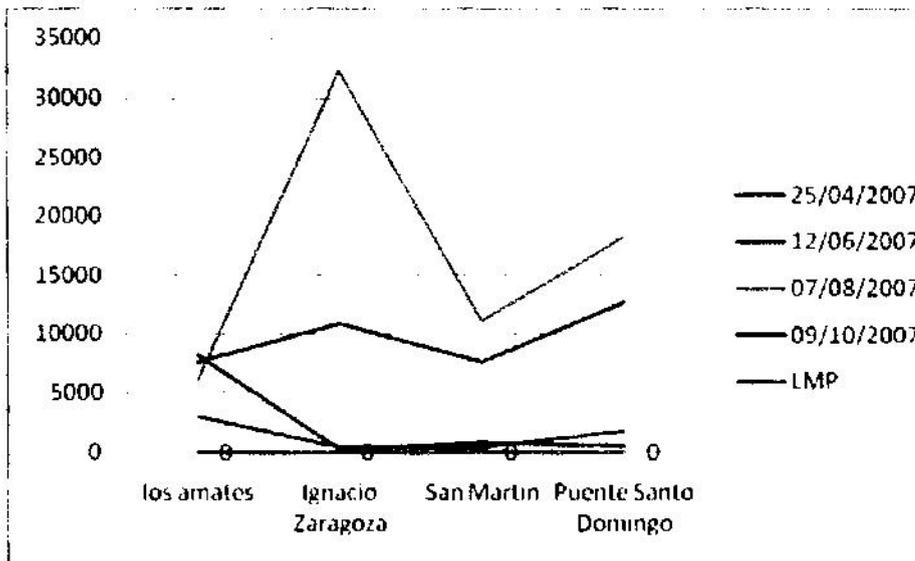


Figura 29 Variación de los Coliformes fecales con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

Este parámetro es muy cambiante durante los puntos muestreados, ya que como se puede observar en la gráfica, durante los dos primeros muestreos presentan niveles bajos comparados con los otros dos muestreos. Por ejemplo, se observa que en ejido Ignacio Zaragoza se nota un cambio significativo, desde ser el punto con menor número de Coliformes fecales, hasta llegar a ser el punto con mayor número de este parámetro.

7.3.2 En sedimentos

A continuación se hace un análisis de los metales encontrados en los sedimentos:

a) Cobre

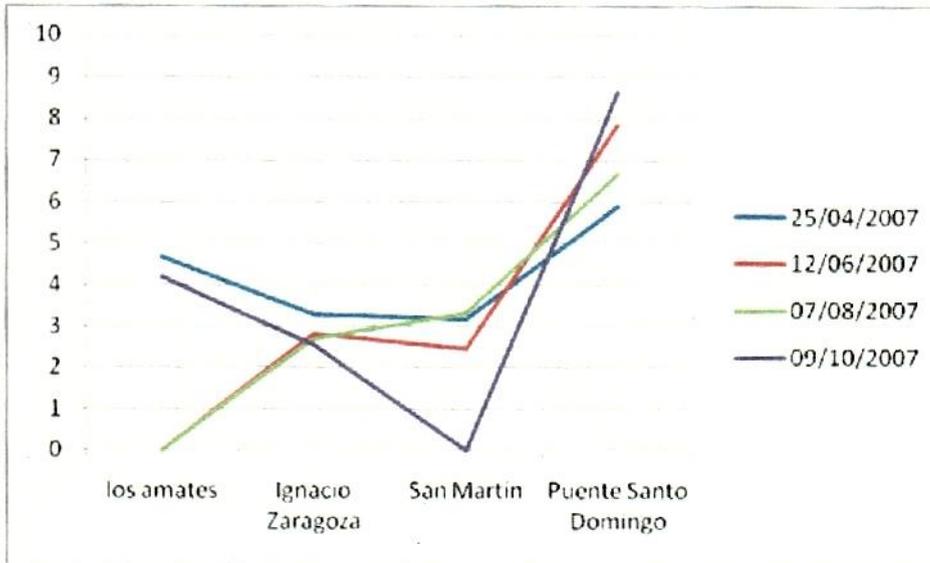


Figura 30 Variación de Cu con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

El punto con mayor concentración de cobre es el puente Santo Domingo, mientras el que presenta la menor concentración es el río los Amates. También se observa que en el último muestreo se encontró la mayor concentración de este metal en todos los puntos.

b) Arsénico

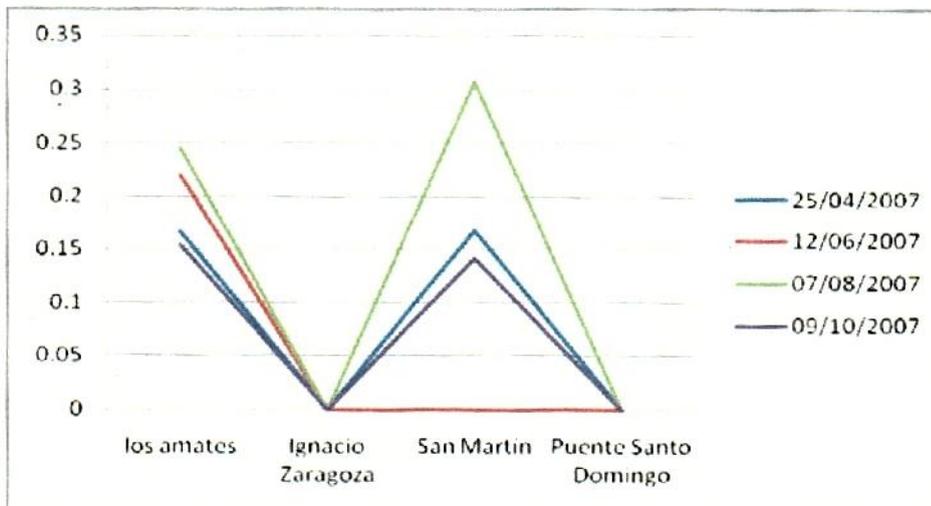


Figura 31 Variación de As con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

Los puntos con mayor presencia de este metal es el río los amates y el ejido san Martín escalera en todos los muestreos realizados, mientras que los otros dos sitios de muestreo baja considerablemente la concentración.

c) Zinc

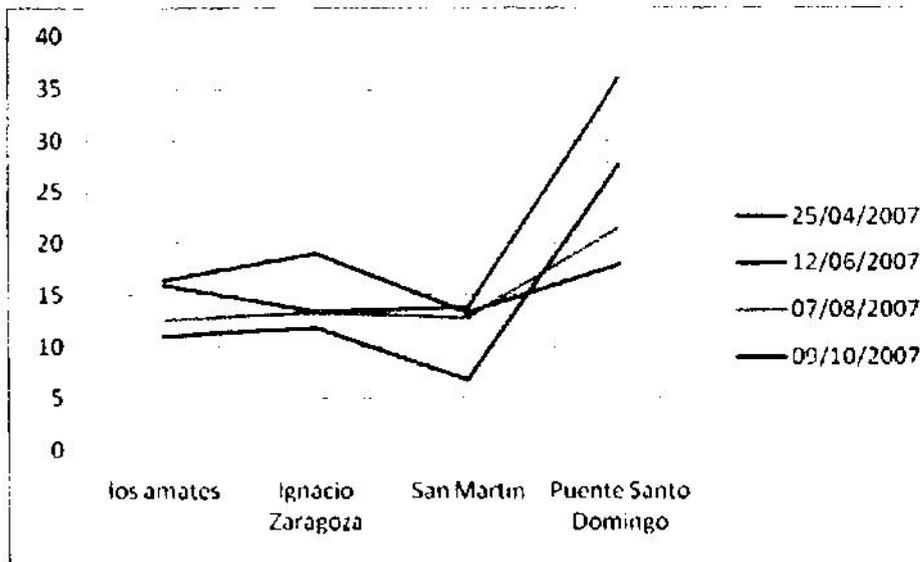


Figura 32 Variación de Zn con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

Este metal presenta un comportamiento muy similar en todos los muestreos, teniendo concentraciones parecidas en los tres primeros puntos e incrementando considerablemente en el último punto.

d) Níquel

Este metal únicamente se encontró en el último punto, lo cual puede estar indicando una contaminación puntual de este metal en los sedimentos del río.

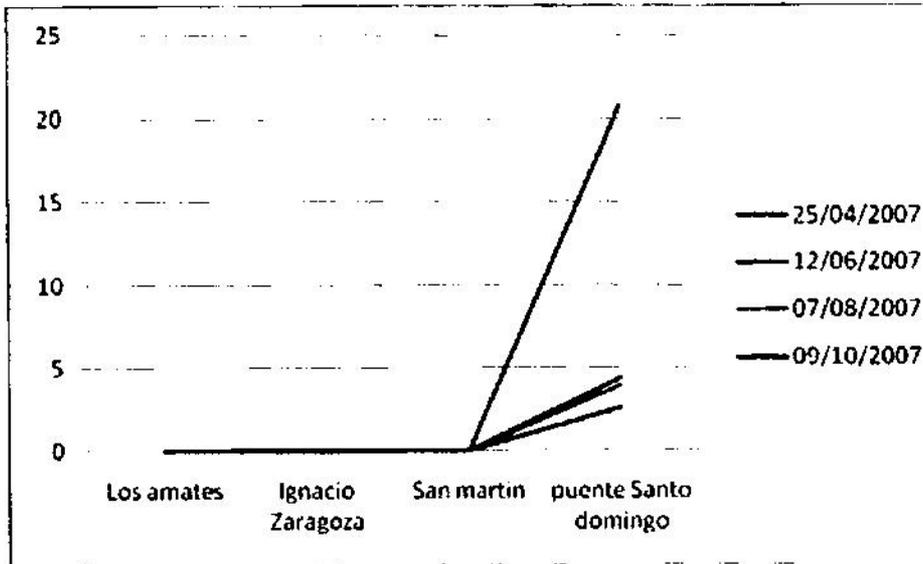


Figura 33 Variación de Ni con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

e) Cromo

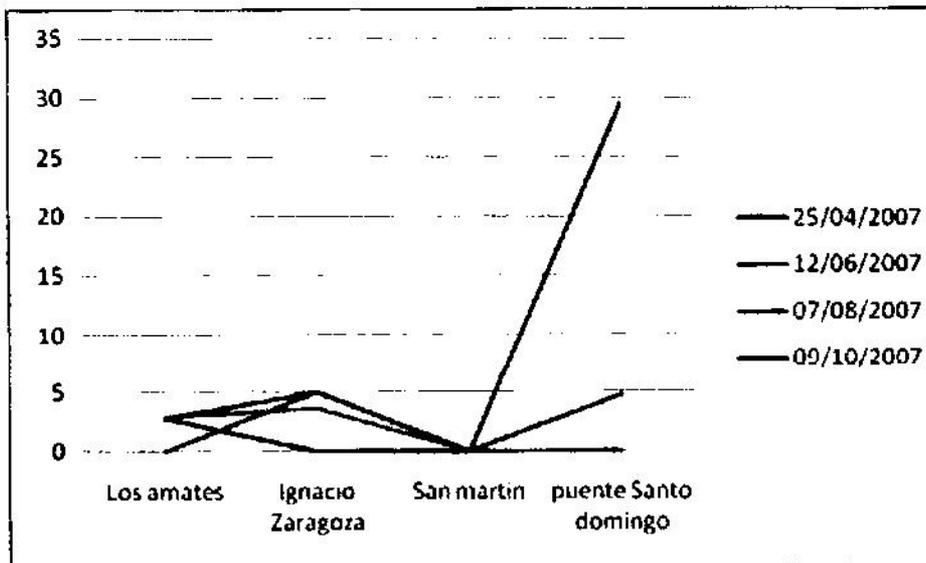


Figura 34 Variación de Cr con respecto al tiempo y al lugar de muestreo

El punto con mayor concentración de cromo es Ignacio Zaragoza en los tres primeros muestreos, el último muestreo da como al punto con mayor concentración de este metal al

puente Santo Domingo, aunque dentro de los tres primeros muestreos este sitio las concentraciones estaban bastante similares.

7.3.3 simulación matemática

En cuanto a la simulación se refiere, una vez obtenidos los resultados se procedió a utilizar el programa DESCAR 2.0 para observar la dispersión de los contaminantes encontrados a lo largo del río, partiendo de cada punto de muestreo. Los resultados se obtuvieron mediante una simulación y se observó que la concentración de contaminantes se van diluyendo conforme avanzan aguas abajo a través de la cuenca y ni siquiera llegan al siguiente punto de muestreo, es decir, la concentración se va reduciendo, hasta diluirse completamente.

Cabe mencionar que para fines de la simulación los puntos de muestreo fueron tomados como fuentes de descarga, de ahí se ve la dispersión de los contaminantes a lo largo del río.

A continuación se muestran los resultados de la modelación, las figuras muestran que las concentraciones disminuyen conforme el penacho aumenta:

a) Dureza



Figura 35 Dispersión de dureza en el primer punto de muestreo

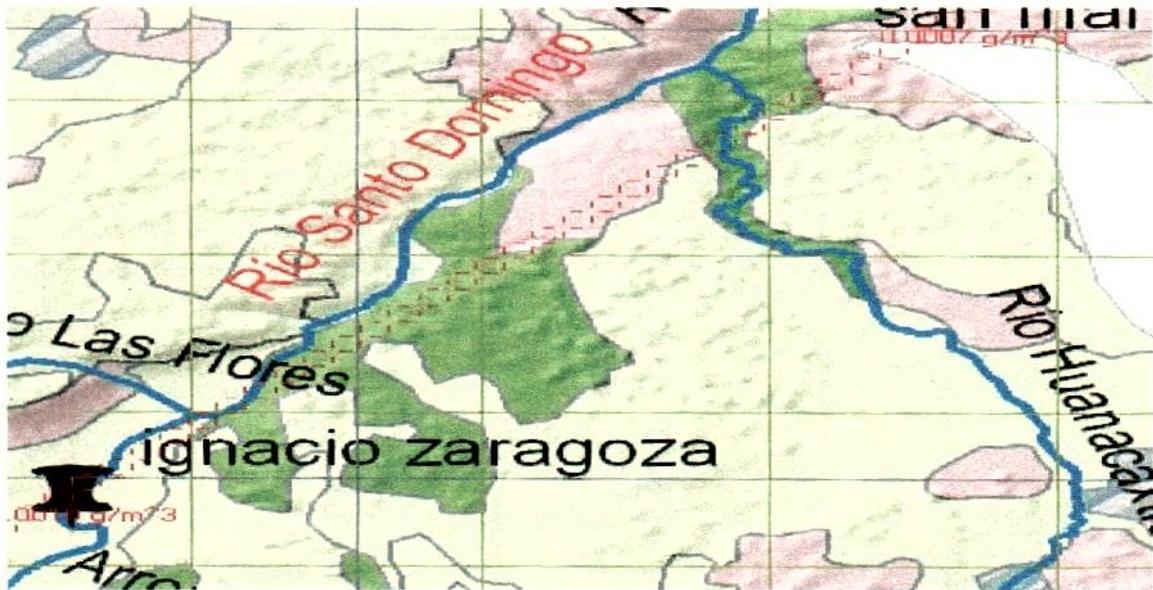


Figura 36 Dispersión de dureza en el segundo punto de muestreo

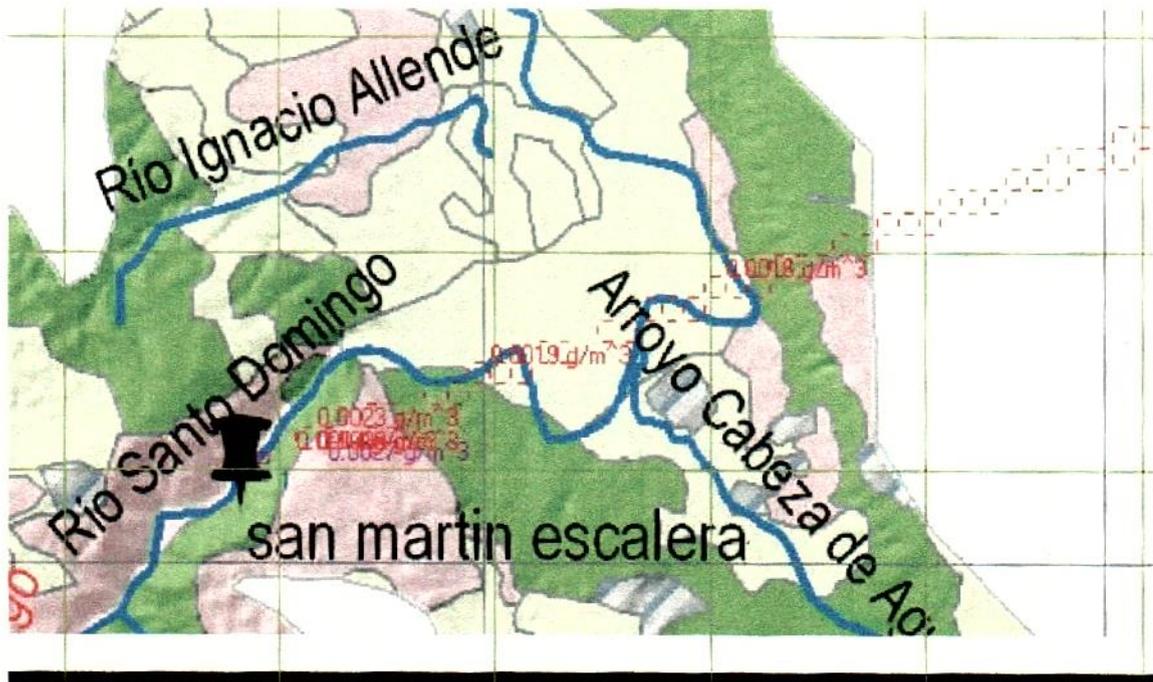


Figura 37 Dispersión de dureza en el tercer punto de muestreo

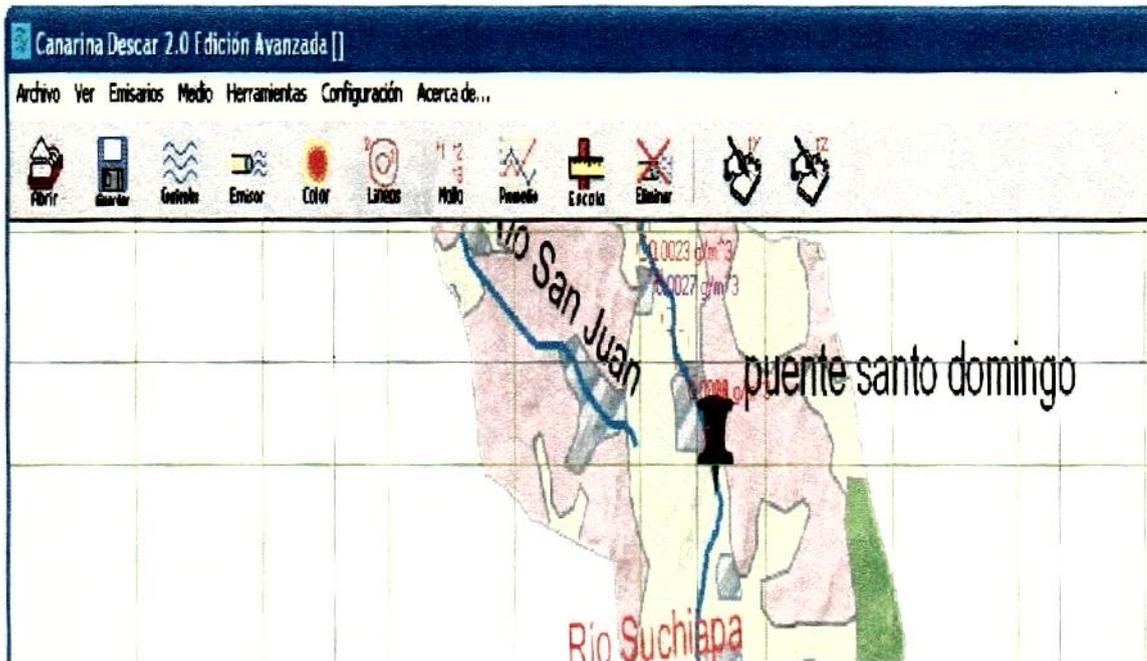


Figura 38 Dispersión de dureza en el cuarto punto de muestreo

b) Nitriteno anoniacal

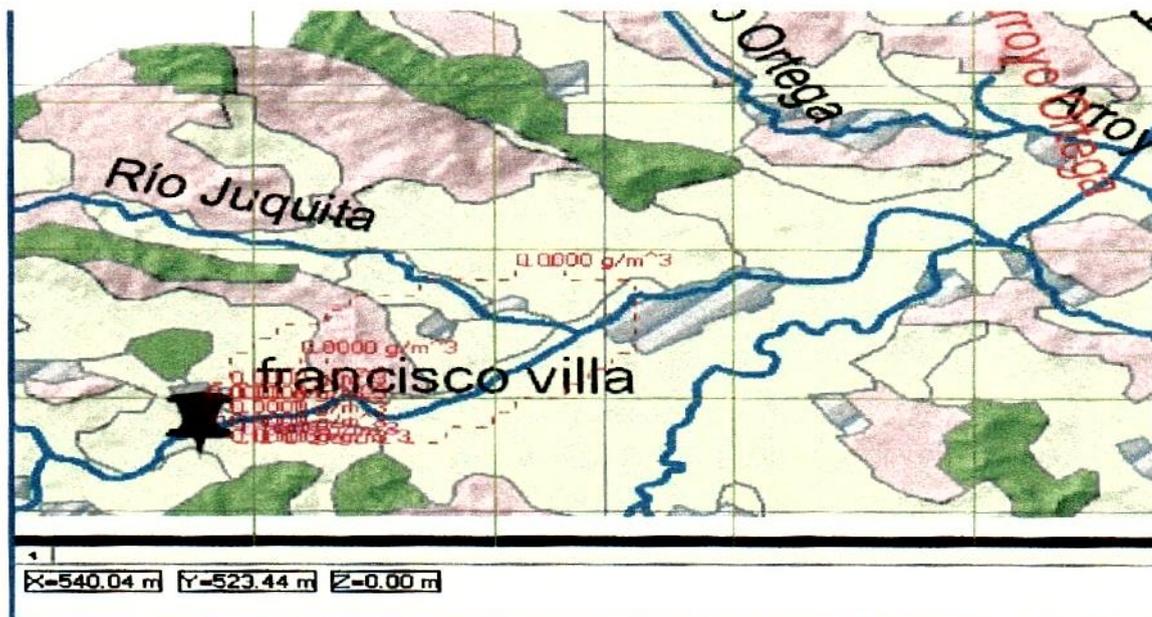


Figura 39 Dispersión de nitrógeno amoniacal en el primer punto de muestreo



Figura 42 Dispersión de nitrógeno amoniacal en el cuarto punto de muestreo

c) Coliformes fecales

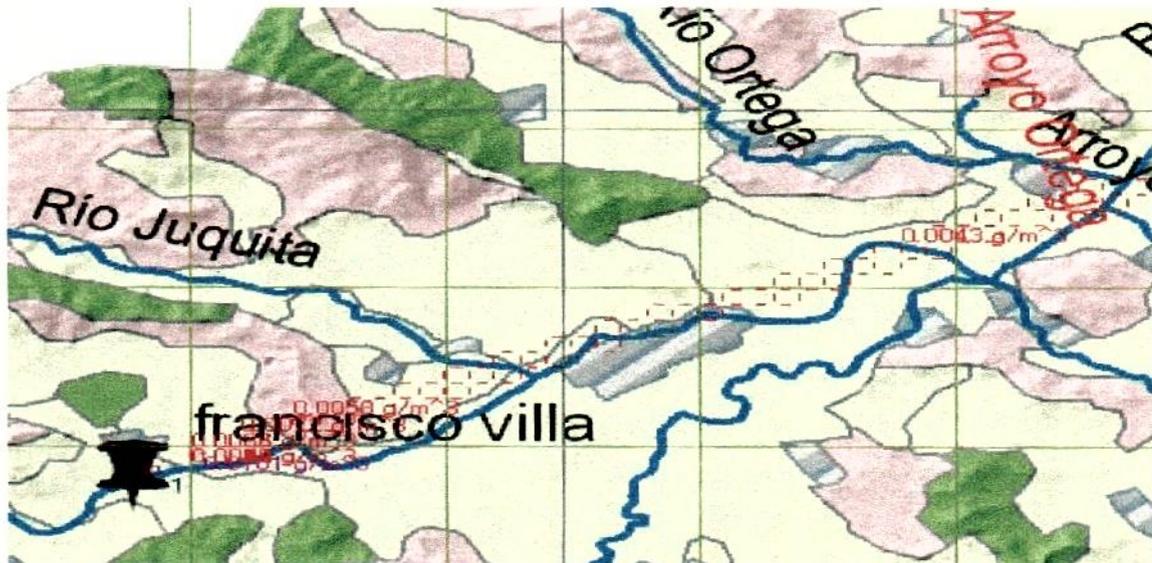


Figura 43 Dispersión de coliformes fecales en el primer punto de muestreo



Figura 44 Dispersión de coliformes fecales en el segundo punto de muestreo

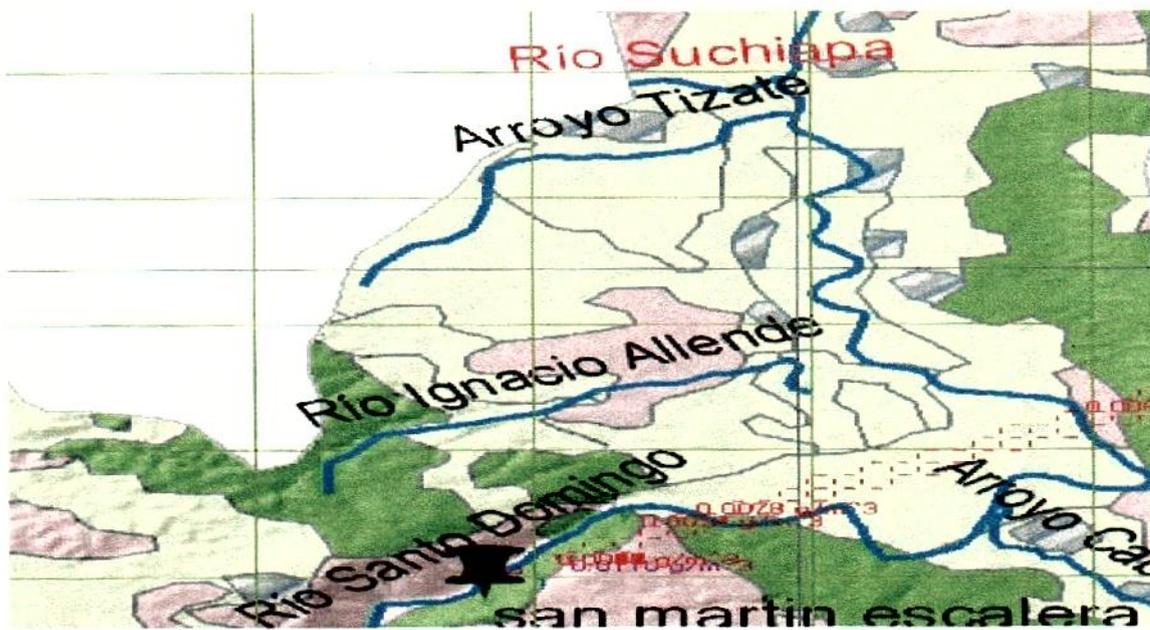


Figura 45 Dispersión de coliformes fecales en el primer tercer de muestreo



Figura 65 Dispersión de coliformes fecales en el cuarto punto de muestreo

En las figuras anteriores, se puede observar que la concentración de los parámetros simulados no llega al siguiente punto de muestreo, esto quiere decir que la capacidad de dilución que tiene las aguas de este río todavía está sobrada, es decir, disuelve adecuadamente a los contaminantes analizados.

7.3.4 Cálculo del índice de calidad del agua (ICA)

Haciendo el cálculo en base a la metodología descrita en el capítulo VI de este trabajo, a continuación se presenta en el siguiente cuadro los índices de calidad de agua de cada parámetro involucrado, así como la sumatoria de estos, que indica a su vez, el ICA del río Santo Domingo, en general; cabe hacer mención que dichos índices fueron realizados del promedio de todos los puntos de muestreo.

Cuadro 15 Cálculo del ICA

Parámetros	Valor	Unidades	Sub i	Wi	Total
Coliformes fecales	7589.875	UFC/100 mL	0.15	12	1.8
pH	8.09665	Unidades de pH	0.12	94	11.28
DBO	1.189666667	mg/mL	0.1	90	9
nitratos	2.313775	mg/mL	0.1	95	9.5
Fosfatos	0.8142	mg/mL	0.1	53	5.3
cambio de temperatura	2.8	°C	0.1	70	7
turbidez	10	NTU	0.08	80	6.4
Sólidos disueltos	171.08165	mg/mL	0.08	75	6
OD(29,25°C)	7.41875	mg/mL	0.17	95	16.15
				ICA	72.43

7.4 Discusión de resultados

7.4.1 En aguas

En lo que se refiere a parámetros fisicoquímicos no presenta mayor problema de contaminación, ya que al comparar los resultados obtenidos con las normas aplicadas no se encuentran muchos parámetros que rebasen significativamente a los límites máximos permisibles.

- a) **Dureza y alcalinidad** aunque no rebasan la normatividad presentan un aumento significativo en sus valores del primer punto de muestreo hasta el último.
- b) **Nitrógeno amoniacal**, este va reduciendo su valor con respecto al punto de muestreo, esto quiere decir que en el primer sitio en el que se tomo la muestra el agua esta favorecida para el crecimiento de la fauna acuática debido al exceso del compuesto, si esta agua es usada para el consumo humano, se tendría el problema de presencia de algas en los recipientes contenedores.

- c) **Coliformes fecales y totales**, rebasan significativamente la normatividad, esto probablemente se deba a dos cosas: las descargas de algunas colonias de sus aguas residuales al cause del río y/o a la presencia de animales como perros, vacas, caballos, etc., a los márgenes del río, los cuales pueden provocar un aumento de estos parámetros ya que sus excrementos son arrastrados hacia el cuerpo de agua.
- d) **Índice de calidad del agua**, en base al cálculo y al cuadro 15, la calidad del agua del río Santo Domingo es buena, esta dentro del color verde, esto significa que para agua potable es dudoso su consumo sin purificación y para el caso de agua para agricultura es necesario purificación menor para cultivos que requieran alta calidad de agua (León, 1995).

Cuadro 15 rangos de calidad del agua

Rango	Escala de color
Excelente: 91-100	Azul
Buena: 71-90	Verde
Media: 51-70	Amarillo
Mala: 26-50	Naranja
Muy mala: 0-25	Rojo

7.4.2 En sedimentos

Existe la presencia de algunos metales pesados como el Cu, As, Zn, Ni y Cr, aunque la concentración de metales en sedimentos no está normado en México, ni en muchos países es importante saber cuáles son los metales encontrados están de forma natural y cuáles pueden ser considerados como agentes externos al medio. A continuación se analizan cada uno de los metales encontrados en los sedimentos a lo largo del río Santo Domingo.

Es importante mencionar que la mayoría de las concentraciones de estos metales están reportadas en valores estimados, es decir, no se tiene la certeza de la concentración total, ya que se encuentra entre el límite de detección del método y el límite de cuantificación, esto

quiere decir que el elemento puede ser visto, pero no cuantificado de forma precisa y exacta.

- a) **Cobre.** Es un metal común en la naturaleza y necesario para los seres vivos, por lo que se puede decir que este elemento se encuentra en la naturaleza de forma natural.
- b) **Arsénico.** Se encuentra como producto del metabolismo de microorganismos (bacterias-algas) también se encuentra arsénico en sus formas orgánicas como mono o bimetálicas, es decir es un metal que se puede encontrar de forma natural.
- c) **Zinc.** Es un elemento altamente común en el suelo ya que forma parte de más de 100 metaloenzimas (enzimas con un mineral en su estructura). Es esencial en la síntesis de DNA, por lo tanto no puede ser tratado como contaminante, aunque en este estudio fue el metal que más concentración presentó.
- d) **Níquel.** Es un constituyente de diversos minerales Forma parte natural de la composición de los suelos debido a su gran distribución en la corteza terrestre, la razón por la que no se encuentra en los demás puntos puede ser atribuida a que en el puente Santo Domingo el tipo suelo es diferente al de los demás sitios en donde se muestreo.
- e) **Cromo.** El cromo reportado es el total, es decir no separa el hexavalente del trivalente, aunque con la revisión bibliográfica se puede dar cuenta que es trivalente en su mayoría, ya que la presencia de su forma hexavalente es indicadora de actividad industrial, no existente en la zona de estudio, y el cromo trivalente es el estado de oxidación que comúnmente tienen los compuestos de cromo naturales.

En general, se puede decir que los valores reportados NO indican una contaminación grave de los sedimentos del río Santo Domingo.

En el caso de los plaguicidas Organoclorados no se detectaron ningún tipo contaminante. Esto puede deberse a que la matriz de estudio (Sedimentos) es arena, la cual no deja fijar de

manera eficiente la materia orgánica. Cabe mencionar que este tipo de estudio extrae la materia orgánica de las matrices de estudio para ser analizadas.

Los metales y plaguicidas Organoclorados se descartaron del muestreo de aguas ya que en la etapa de visita perspectiva se hicieron estudios preliminares al agua y no se encontraron estos contaminantes, por lo que se enfocó la investigación exclusivamente a los sedimentos.

Aunque actualmente no existe contaminación en esta cuenca, hay que trabajar para que esto no suceda en años venideros, ya que como se conoce, existen cientos de productos del hogar que son fuentes potenciales de contaminación como las pilas alcalinas, pilas de zinc-carbón, lámparas, acumuladores de automóviles, aparatos electrodomésticos, entre otras, que actualmente en algunas comunidades son vertidos hacia tiraderos a cielo abierto, que de seguir esta tendencia, tarde o temprano sus lixiviados contaminarán las aguas del río Santo Domingo.

CONCLUSIONES

Después de realizar los monitoreos en las estaciones seleccionadas a lo largo del río Santo Domingo y cuantificar los parámetros en aguas y sedimentos, se analizaron los resultados obtenidos, los valores más significativos de esta investigación se observan en contaminantes como coliformes totales y fecales, así como dureza, alcalinidad y nitrógeno amoniacal.

Los únicos parámetros que sobrepasaron a la norma correspondiente aplicada son los coliformes fecales y totales. Los cuales no representan mayor problema para la salud ambiental de la zona; tampoco de la salud de los pobladores o de los animales que se abastecen de esta agua para su consumo, esto se puede controlar hirviendo el agua, con esta acción se asegura que se matan a las bacterias presentes. Cabe hacer mención que de no efectuar esta acción y utilizar esta agua para consumo humano directamente del río se puede correr el riesgo de una infección estomacal severa, causando daños graves a la población en general y principalmente a la población considerada como vulnerable (niños menores de cinco años y adultos mayores a 55 años), en los cuales puede provocar deshidratación e incluso la muerte si la infección no es tratada a tiempo.

Por los tanto, y con base a los parámetros analizados, y con base al cálculo del ICA, se concluye que la calidad del agua del río Santo Domingo es buena y que no representa un aporte significativo de contaminantes hacia la cuenca alta del río Grijalva, que puedan alterar la vida acuática, ni mucho menos su estructura genética de las especies que habitan el Cañón del Sumidero.

En esta subcuenca no existe contaminación por plaguicidas organoclorados y metales pesados en aguas y sedimentos, se encuentran con buena calidad.

Al trabajar con el modelo de simulación, se pudo observar que la dispersión de los parámetros seleccionado no alcanzar a llegar al siguiente punto de muestreo, es decir, se diluyen aguas abajo del punto de muestreo.

RECOMENDACIONES

Aunque actualmente el río Santo Domingo no exista contaminación que pueda afectar a la salud ambiental y humana es importante continuar con los muestreos, mínimamente uno cada semestre, ya que con esto se asegura que no exista un aumento de parámetros que indiquen una potencial reducción en la calidad del agua ya que con el crecimiento de la población de las colonias colindantes al río, los riesgos crecen y tocar otros puntos intermedios con el fin de corregir la simulación con DESCAR.

Por otra parte, es importante descartar también la contaminación por herbicidas y plaguicidas organofosforados, así como nitrógeno total, los cuales no fueron objetos de esta investigación, ya que no se contaba con la infraestructura suficiente para hacer estas determinaciones. Esto por que la zona de estudio es altamente agrícola y es necesario estar completamente seguros de que los productos químicos rociados en los cultivos no llegan hasta el río.

La simulación de la dispersión de contaminantes es una herramienta poderosa, ya que con esta se puede predecir el comportamiento de las sustancias tóxicas dentro de la cuenca y de esta manera poder hacer acciones para remediación, por lo tanto es recomendable para otros estudios similares.

REFERENCIAS

- **Albert, Lilia.** 2002. Curso Básico de Toxicología Ambiental. Editorial LIMUSA. Pág. 12-16.
- **Alvarez, D; Cruz, M.** 1989. "Contaminación agraria difusa". *Unidades Temáticas ambientales de la Secretaría General del Medio Ambiente, MOPU. Centro publicación.* pág. 36 y 37.
- **Atlas Nacional del Medio Físico (ANMF),** 1981. <http://mapserver.inegi.gob.mx/>. revisado el 9 de marzo del 2007.
- **Bailey, T. E.** 1968 Mixing and dispersion studies in San Francisco Bay. *Journal of Sanitary Engineering Division* Vol 92 No. SA5. Pág 55
- **Blus, L. J.** 1982. Further interpretation of the relation of organochlorine residues in Brown pelican eggs to reproductive success. *Environ. Pollut., A28.* Pág 15.
- **Budavari, S.** 1996. "The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals". *ed. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc.* Pág 258-261.
- **Cardona, J.** 1987 Modelización de la dispersión de contaminantes en la bahía de Santander, mediante el método de los elementos finitos. *Revista de obras públicas,* Pág 627- 640. Pág 299-305.
- **Cecil, HC; Fries, GF; Bitman, J; Harris, SJ; Lillie, RJ; Denton, CA.** 1972. "Dietary p,p'-DDT,o,p'-DDT or p,p'-DDE and changes in egg shell characteristics and pesticide accumulation in egg contents and body fat of caged white leghorns". *Poultry Sci.* 51. Pág 130.
- **Chou, SS; HO, KC; Chan, HH.** 1987. "Routine determination of Polychlorinated Biphenyl Resifues in fish and shellfish in Taipei County". *Chemosphere* 16 pág135-140.
- **Comisión Nacional del Agua (CNA).** 2002 Resúmenes de Acuíferos para la Publicación de la Disponibilidad del Acuífero de Fraylesca. Gerencia Regional Frontera Sur. Pág 1-3.

- **Consejo de Recursos Minerales.** 1999 Monografía Geológico-Minera del Estado de Chiapas. http://penguin.sfos.usf.edu/opondap/metadata/239_50/6471/temperature.html, revisado el 17 de enero del 2008.
- **Cunge, J.** 1980. "Mathematical modeling study of pollution transport in the bay of Saint_Brieuc, France". Sogreah. Ingenierus conseils. Pág 17-29.
- **Cursi, O.** 1994. "Toxicología". Editorial López Libreros. Buenos Aires. Pág 145.
- **Deacon, J; Driver, N.** 1999. "Distribution of trace elements in streambed Sediment associated with mining activities in the upper Colorado River Basin, Colorado, USA, 1995-96". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37. Pág 6-18.
- **Delgado R.** 1999. "Estudio Inicial de Aporte de sedimentos del río Jequetepeque al Embalse gallito Ciego". CONDESAN. Pág 2-7
- **Dreisbach, R; Robertson W.** 1999. "Manual de Toxicología Clínica, prevención, diagnostico y tratamiento". Editorial el Manual Moderno, 6a edición. México. Pág 8-26.
- **Escamiroso Lorenzo Franco.** 1999 "Caracterización y tratamiento del agua residual de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas". Dirección de Investigación y Posgrado de la Universidad Autónoma de Chiapas. Pág 10-17.
- **Fischer, H.** 1968. "Dispersion predictions natural streams". Journal of the journal of Sanitary Engineering Division. Vol. 94 No.SA5. Pág 45-58.
- **Fox, PJ; Matthiessen, P.** 1982 "Acute toxicity to fish of low-dose aerosol applications of endosulfan to control tsetse gly in the Okavango Delta, Botswana". *Environ. Pollut., Ser. A*, 27: Pág 129.
- **García Cambero, Jesús Pablo.** 2002, "Estado Actual de la contaminación por metales pesados y pesticidas organoclorados en el parque natural de Monfrague" Tesis Doctoral.
- **Garrido Lestache, R; Garrido Lestache, ME.** 1988. "Toxicología de Pesticidas". Ed Garrido-Lestache. Pág 50-68.
- **Gold, B; Leuschen, T; Brunk, G y Gingell, T.** 1981. "Metabolism of a DDT metabolite via a chloroepoxide". *Chem. Biol. Interact.* 35. Pág 159.
- **Graniel, C.** 2006. Calidad del agua del río Zanatenco en el estado de Chiapas. Ingeniería 10-3. Pág35-42.

- **Haag Ingo**, 2006. "Dissolved oxygen and nutrient fluxes across the sediment-water interface of the Neckar River, Germany: *In situ* measurements and simulations". Springer Science: Water, Air and Soil pollution. Volumen 6. Pág 413-422.
- **Haegle, MA; Hudson, RH.** 1974. "Eggshell thinning and residues in mallards one year after DDE exposure". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2. Pág 356.
- **Hamza-Chaffai, A; Roméo, M; El Abed, A.** 1996. "Heavy metals in different fishes from the Middle Eastern Coast of Tunisia". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 56: Pág 766-773.
- **IHNE (Instituto de Historia Natural y Ecología)**, Dirección de protección Ambiental, Departamento de Planeación Ambiental. Gobierno del Estado de Chiapas. Comunicación Personal.
- **Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI).** 2000. Región hidrológica Grijalva-Usumacinta. www.inegi.com.mx, revisado en 10 de marzo del 2007.
- **Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal.** 2005 "Enciclopedia de los Municipios de México: Estado de Chiapas". Gobierno del Estado de Chiapas.
- **Irwin, R; Vanmouwerik, L.** 1998. "Environmental Contaminants Encyclopedia". National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado, Home Page www.nps.gov, revisado el 25 de mayo del 2007.
- **Janssen Cheri, Whitford Fred.** 2005. "Fundamentos Sobre el Uso de Pesticidas". Manual de Entrenamiento Sobre lo Esencial Para los Aplicadores de Pesticidas de Indiana. Programas de Pesticidas de Purdue, Universidad de Purdue. Pág 75-88.
- **León Vizcaino Luis F.** (1995). "Índices de calidad del agua (ICA), forma de estimarlos y aplicación en la cuenca Lerma-Chapala". Instituto mexicano de tecnología del agua. Pag 30-36.
- **MacDonald, D.D,** 2004. "Development, Evaluation, and Application of sediment Quality Target for Assessing and managing contaminated sediments in Tampa Bay, Florida". *Environmental contamination and Toxicology.* Número 46. Pág 147-161.

- **Mancera, Néstor y Álvarez, Ricardo**, 2006. "Estado del conocimiento de las concentraciones de Mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia". *Acta biol. Colomb.*, vol.11, no.1, pág 3-23
- **Masahiro, O y Takahisa, H.** 1975. "Alpha- and gamma-BHC in Tokio rainwater (december 1968 to november 1969)". *Environ. Pollut.*, 9. Pág 283.
- **Mohammad H. Badii Zabehi**, 2005. "Los Indicadores Biológicos en la Evaluación de la Contaminación por Agroquímicos en Ecosistemas Acuáticos y Asociados". CUICYT, Año 2, No 6. Pág 4-20.
- **Morosini Francisco**, 2004. "Ecología y medio Ambiente en Veracruz, México". Ideas Sostenible. Año 1 No. 6. Pág 2-3.
- **Natalla Eugenia Samboni Ruiz, Yesid Carvajal Escobar y Juan Carlos Escobar.** (2007). "Revisión de parámetros físicoquímicos como indicadores de calidad y contaminación del agua". Ingeniería e investigación. Vol. 27 núm. 3. Pag 172-181
- **National Institutes of Health**, www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/pesticides, revisado en 15 de abril del 2007.
- **NOTIMEX**. El informador, Diario Independiente. www.informador.com.mx, revisado en 24 de febrero del 2007.
- **Pain, DJ.** 1995. "Lead in the Environment", cap 16 del libro "Handbook of Ecotoxicology" aut. David J. Hoffman, Barnett A. Rattner, G. Allen Burton, Jr y John Cairns, Jr. CRC press, Inc. Pág. 893-900.
- **Pierce, RH; Olney, CE; Felbeck, GT.** 1974. "p,p'-DDT adsorption to suspend particulate matter in sea-water". *Gerach. Cos. A* 38. Pág 1061-1073.
- **Raldúa Pérez, D.** 1995. "Estudio de la Contaminación por plaguicidas organoclorados y mercurio en la ictiofauna de los ríos altoaragoneses Gállego y Cinca". *Tesis doctoral*. Pág 33-35.
- **Ramírez Carmen**, 2005. "Aproximación y simulación de un modelo de dispersión de contaminantes sobre superficies esféricas". XV Congreso Nacional de Matemáticas. Universidad del Quindío, Armenia, Colombia. Apuntes Lecturas Matemáticas. Pág 271-284.

- **Red para la Sustentabilidad Social.** 2006, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. Salvemos el Cañón del Sumidero. www.ciepac.org/boletines revisado el 03 de noviembre del 2007.
- **Schulz-Baldes, M; Rehm, E; Prause, B.** 1983. "The impact of complexed heavy metals upon awadden sea environment as tested by field experiments with the bremerhaven caisson". *Water SciTechnol* 18 (4-5). Pág 346.
- **SERNyP (Secretaria de Recursos Naturales y Pesca),** 1999. "Diagnóstico del tipo, Consumo y Manejo de Agroquímicos en los municipios de Tapachula, Mazatán y Suchiate". Gobierno del Estado de Chiapas. Pág 12-19.
- **Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP),** con información de las Delegaciones de la SAGARPA, 2007. www.sagarpa.com.mx, revisado el 02 de noviembre del 2007.
- **Smith, AG.** 1991. "Handbook of Pesticide Toxicology". *Academia Press, Inc.* Pág731-868.
- **Sullivan Timothy,** 2005. "Assessment of wáter quality in association with land use in Tillamook Bay Watershed, Obregon, USA". Springer Science: Water, Air and Soild pullution. Pág 3-23.
- **Tate DJ; Miceli MV; Newsome DA.** 1999. "Zinc protects against oxidative damage in cultured human retinal pigment epithelial cells". *Free Radic Bio. Med* 26. Pág 704-713.
- **Thomann, Robert V; Salas, Henry J,** 1988. "Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales; modelos del destino de sustancias tóxicas"; sección 4. Pág. 556-578.
- **Torres Benites1, J. L. Oropeza Motal, D. S. Fernández Reynoso1,** 2000. "Aplicación del modelo swat en la cuenca "el tejocote", Atlacomulco, Estado de México". X Congreso Nacional de Irrigación. Simposio 4. Manejo integral de cuencas hidrológicas. Pág 363-375.
- **U.S. Department of Health & Human Services.** <http://www.hhs.gov/>, consultado el 23 de Abril del 2008.

- **Wayland, J; Hayes, Jr.; Eduard, R; Laws Jr.** 1991. "Handbook of pesticides toxicology. Vol 1.General Principles". *Academes press INC*. Pág 41-42
- **Wheatley, GA; Hardman, JA.** 1965. "Indications of the presence of organochlorine insecticides in rainwater in Central England". *Nature*, 207. Pág 486.
- **Wiemeyer, SN; Lamont, TG; Bunck, CM; Sindelar, CR; Grandich, FJ; Fraser, JD; Byrd, MA.** 1984. "Organochlorine pesticide, polychlorobiphenyl, and mercury residues in bald eagle eggs, 1969-79, and their relationships to shell thinning and reproduction". *Arch. Environ. Contam.Toxicol*, 13. Pág 529.
- **World Health Organization (WHO).** 1992. "Environmental Health Criteria 135: Cadmium. www.who.int , revisado el 15 de enero del 2008.

ANEXO

Artículo científico

1 **Study of water quality and sediment of the river Santo Domingo, Chiapas, Mexico.**

2
3 Franklin Jeiner VELASCO¹, José Humberto CASTAÑÓN-G^{2*}; Lucía Ma. Cristina
4 VENTURA-C², Rosario CHAVEZ-M¹, Francisco DE LOS SANTOS-T³, Yazmín E.
5 COLADO-A¹, Ma. del Pilar PALACIOS-J³.

6 ¹Laboratorio de Monitoreo Ambiental, Dirección de Protección Ambiental,
7 Subsecretaría de Medio Ambiente, Gobierno del Estado de Chiapas, México; ²Instituto
8 Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México; ³Laboratorio de Calidad del Agua,
9 Cuenca Sur-Sureste de México. Comisión Nacional del Agua.

10 **ABSTRACT.** The river Santo Domingo is an important input of water into the Grijalva
11 River High, which is one of the most flowing in the state of Chiapas and Mexico. The
12 Santo Domingo River passes through several towns, which used its water for irrigation,
13 personal hygiene, consumption for their animals and in some cases even human
14 consumption; therefore it is necessary to know the quality of water in this river.

15 In this paper we analyzed physicochemical and microbiological parameters in the
16 waters to find out the extent of contamination and were also analyzed organochlorine
17 pesticides in sediments. There were four samples, two in times of rain and two days of
18 season in 2007, in four different selected points along the river. Most of the parameters
19 examined not exceeded the maximum permissible limits of the standard Mexican
20 official, but the microbiological analysis on all samples were above the law.

21
22 **Keywords:** organochlorine pesticides, Santo Domingo River sediments.

23
24 **INTRODUCTION**

25 Since long ago, water use has been growing at an exponential with the consequent
26 problems of pollution, the latter affects the fresh surface water and groundwater. Water
27 pollution can be described as the unloading of materials to a natural body of water,
28 which suffers adverse effects on the quality of animal and plant life (Mohammad,
29 2005). The bodies of water are often badly affected by pollution, and that due to the
30 rapid growth of cities and the populations living in their cause, without adequate
31 sanitary coverage, it causes an intense deterioration in the quality and quantity of its
32 water (Cazorla, 2005). Some toxic to be discharged into tributaries, killing aquatic
33 organisms and some bioaccumulate and biomagnify reaching food, with harmful effects
34 on human health (Oketola et al, 2006).

35 The river Santo Domingo is located in the Central Depression of the State of Chiapas, is
36 part of the Grijalva River with an area of approximately 2053 km². This river is formed
37 by the Rivers Pando and Los Amates, both born in the Sierra Madre mountains at an
38 altitude of 1000 meters above sea level and are joined in the vicinity of the town of
39 Villaflores, from where the current is known as the Rio Santo Domingo (CNA, 2002) to
40 lead the Grijalva River with an area of 291,807 linear km (IHNE 2007); along their
41 journey through villages and towns, which are a contribution of sewage.

*José Humberto Castañón González. Corresponding author. División de Posgrado e Investigación,
Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. Carretera Panamericana km 1080. Tuxtla
Gutiérrez, Chiapas, México. Phon. +52 01 961 61 50380 Ext 325, Mail: jcastagnon@ittg.edu.mx

43 The waters of this river serves as the main source of supply for some communities close
44 to him, as well as for agricultural use and livestock, besides representing a significant
45 contribution to water and the Grijalva River Canyon Sink; is for this reason, it is of
46 utmost importance to know the quality of its water and its sediment along its causes,
47 from its origin to its mouth. Economic activity in this basin is mainly based on
48 agriculture and livestock (INEGI, 2005), which is why the parameters are analyzed:
49 Organochlorine pesticides in sediments. It is known the dual role of organochlorine
50 pesticides, on the one hand their benefit and other risk represented by the DDT
51 (dichloro-diphenyl-trichloroethane), HBH (hexachlorocyclohexane), hexachlorobenzene
52 (HCB), aldrin, dieldrin, endrin, heptachlor, Endosulfan and methoxychlor; the first case
53 is brought into the protection provided to agriculture crops, on the other side implies a
54 serious risk, since they accumulate in the fatty tissue of animals and humans and their
55 biomagnification in the food chain resulted in their restriction (Waliszewski et al, 2008).
56 The first transport routes of these compounds to enter rivers include the transportation
57 by air when they are sprayed over large areas, since some of these compounds are
58 volatile and remobilized toward large distances (Kalantari, 2006); another route may be
59 the leaching of these compounds by rainwater, reaching rivers.

60
61 The sediments are known as traps or chemical elements of water from the river
62 (Kalantari, 2006), once adsorbed to particulate matter, pesticides are transported into the
63 sediments by precipitation of particles (Pierce, 1974). At the sediment-water interface
64 are held phenomenon of adsorption-desadsorción, which regulate the concentration in
65 the water. The distribution of these compounds from the dissolved phase and sediment
66 is a function of their partition coefficients octanol-water (K_{ow}), that is, its
67 hydrophobicity. The relationship between the adsorption and organic matter content of
68 the adsorbent is obtained by the constant K_{oc} , which depends only on the compound in
69 question. In fact, the K_{oc} is the partition coefficient K standard for organic matter
70 content of the adsorbent (Chou, 1987).

71
72 In Chiapas, using a wide variety of commercial products in the area. Within the
73 agricultural chemicals are represented to herbicides with 23%, 21% insecticides,
74 fungicides 23%, fertilizer 20%, insecticides, nematicides 8%, inoculants 4% and 1%
75 fumigants. The main active ingredients of more use in the area are: Paraquat 42%, 22%
76 Glyphosate, Metribuzin 12% Atrazine and 11%. 88% of these products are legal to use
77 and 12% are restricted. Among the latter is that DDT is considered highly toxic and its
78 legal use was restricted, however it is used for pest control in the cultivation of cocoa
79 (SERNyP, 1999).

80
81 Most of Mexico is a lack of a database on sources of water pollution, nor has a record of
82 the load of pollutants discharged to community causes and natural bodies of water,
83 therefore, are not quantitative assessments of risk of exposure of people to pollutants
84 physical, chemical and biological agents that carry raw sewage, much less the
85 consequences of the disease in the population (Rivera et al, 2007). In this regard, the
86 state of Chiapas is no exception, there have been only isolated studies of rivers with
87 similar characteristics to the Holy Sunday, found high levels of fecal coliform and total
88 (Escamirosa, 1999; Graniel, 2006). For this reason it is important to know the quality of
89 the rivers in the state, because with this work will help to have more information on the
90 current situation of the quality of national waters.

93 Sampling sites:

94 For the election of the points of sampling was necessary to review mapping of the river
95 in question, a visit to prospect the area and noted the accessibility of sites selected
96 cartographically, the type of terrain and land use in the region.

97 Sampling times

98 It was four samples to over 2007, two in times of season to learn the parameters without
99 being dissolved by rainwater and two in times of rain. The first samples were made in
100 the months of April and June, while the other two samplings were conducted in August
101 and October.

102 Sampling and laboratory analysis

103 In the spot will be determined: electrical conductivity, pH, temperature, dissolved
104 oxygen, which helped to know the physicochemical conditions of the water. It was
105 subsequently collected water samples and sediments and preserved according to the
106 Mexican legislation in force (NMX-AA-14-1980). The parameters determined in the
107 laboratory are: Total alkalinity, hardness, Total, ammonia nitrogen, total coliforms,
108 fecal coliforms, with the results of analysis comparing the values of the Mexican
109 Official Standard (NOM-001-ECOL-1996 and NOM-127 -SSA1-1994) and in the case
110 of the sediments were analyzed organochlorine pesticides such as DDT, DDE, DDD
111 and lindane.

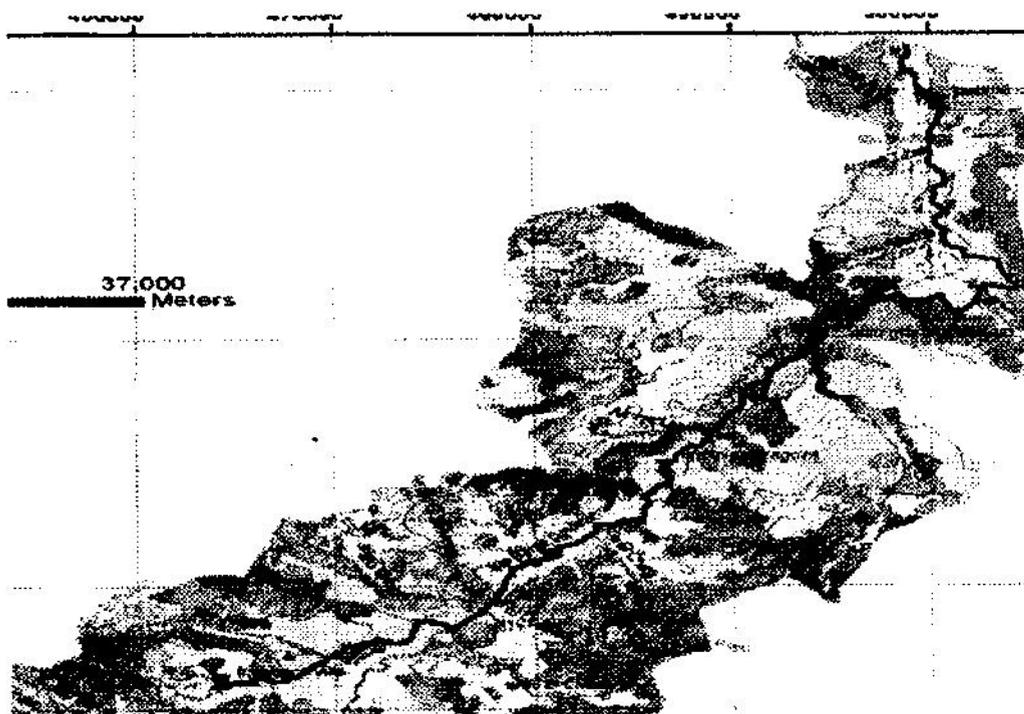
112 The analysis of organochlorine pesticides were made by using gas chromatography with
113 electron capture detector, according to ultrasonic extraction method 8081b of the United
114 Status Environmental Protection Agency (USEPA).

115

116

RESULTS

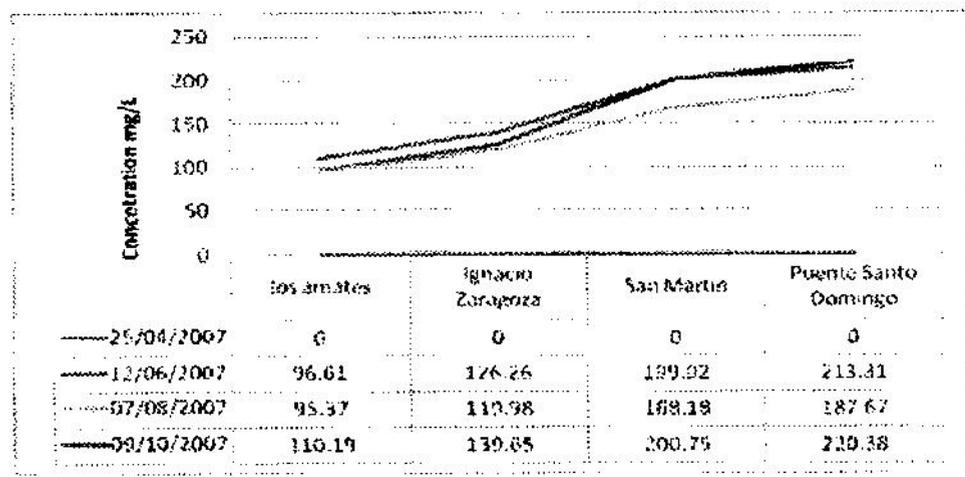
117 The sampling points are: the first in the ejido Francisco village, township Villaflores (16
118 ° 12' 31.8" and 93 ° 20' 08.2"), low waters of this river pando unite and lead Amato and
119 the river Santo Domingo, the second sampling point is on the bridge Ignacio Zaragoza,
120 a town of Villaflores (16 ° 22' 03" and 93 ° 07' 32"), in this place the waters have already
121 gone through some localities to unload their Waste water in it; the third sampling point
122 is located in the ejido San Martín Escalera, municipality of Chiapa de Corzo (16 ° 26' 25
123 .9" and 92 ° 59' 56.5"), this place is the river has already gone through a important
124 agricultural area, the fourth sampling point is the bridge of Santo Domingo,
125 municipality of Chiapa de Corzo (16 ° 37' 52.82" and 92 ° 59' 45.98") water at low point
126 of this is the mouth toward the river Santo Domingo.



127 *Fig. 1 Location of sampling points.*

128 In general terms one can say that the water of the river Santo Domingo is even an
 129 acceptable quality as the parameters examined in Situ on average are as follows: 8.09
 130 pH, conductivity 329.01 mS/cm, 31.45 degrees celcius temperature and oxygen
 131 Dissolved 7.41; which do not present a severe contamination, according to the
 132 CONAGUA, with the results obtained in these parameters has a Water Quality Index
 133 (ICA) of 72%, meaning that the water of this basin is of good quality, Therefore, when
 134 entering the waters of the Grijalva River, this contributes to the dilution of some
 135 pollutants that might come dragging. As for sediment concerns organochlorine
 136 pesticides were not found in any sample tested. Below is a chart showing the results of
 137 the parameters that were analyzed in the laboratory

138 **a) Alkalinity**

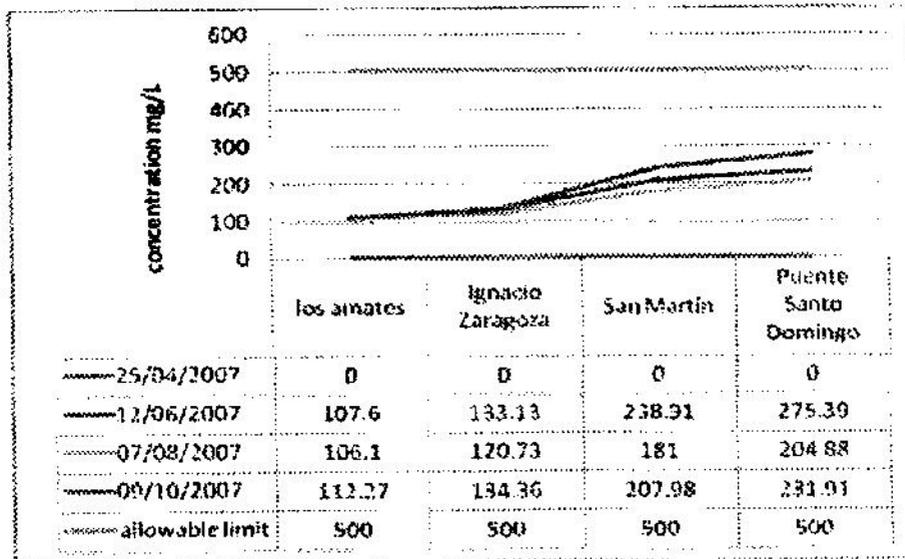


139

140 *Figure 2. Change of alkalinity with respect to time and place of sampling.*

141 This chart can be seen as increasing the alkalinity of a sampling point to another which
 142 shows an increase in pollution due to human activity. Alkalinity also increases in times
 143 of rain.

144 **b) Hardness**

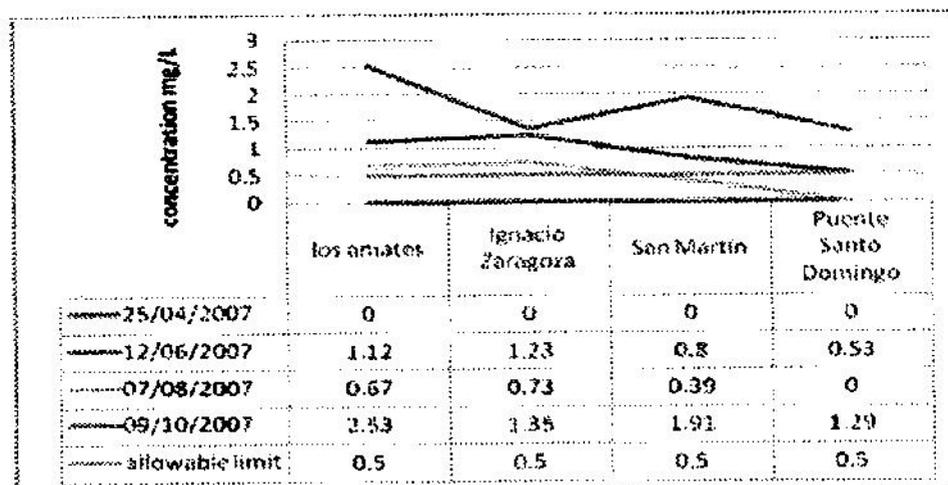


145

146 *Figure 3. Variation of hardness with respect to time and place of sampling.*

147 The hardness has the same behavior that alkalinity, which is increasing with respect to
 148 the point and the sampling period, this is probably due to the change of type of soil, soil
 149 with little or no presence of carbonates on the floor with a strong presence of the same,
 150 coupled with rain water that is added to cause the river contains too many carbonates,
 151 because the soil is rich in this compound, which increases the hardness, resulting in an
 152 average of 179 mg / L, which compared with a study done by Okelota (2006), in the
 153 Ogun River in Nigeria (49.2 mg / L), has a considerably high hardness.

154 **c) Ammoniacal nitrogen**



155

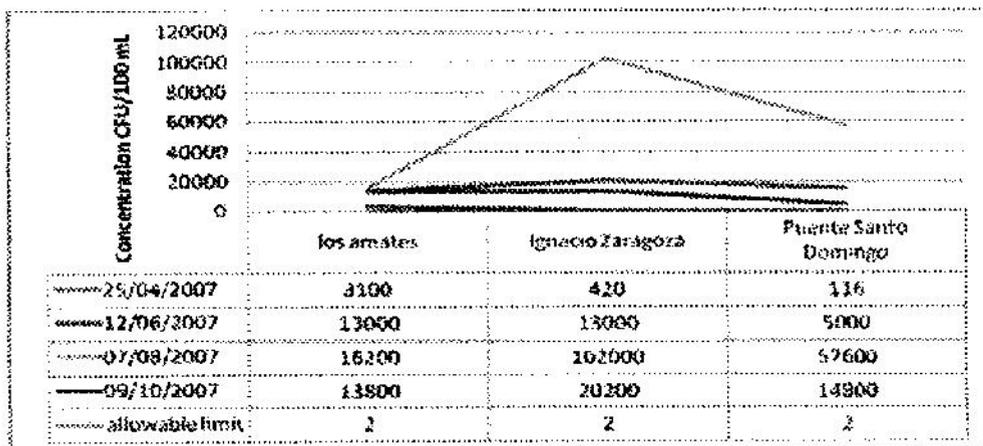
156 *Figure 4 Variation of ammoniacal nitrogen, with respect to time and place of sampling.*

157

158 In this case the ammoniacal nitrogen presents a decrease from the first point until the
 159 last one in all samples taken, in many cases exceeds the maximum permissible limit
 160 (PML).

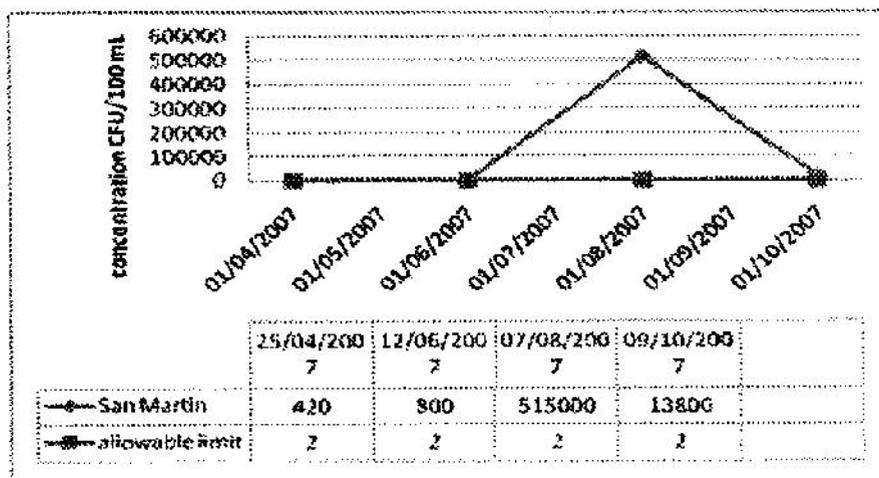
161
162

d) Total coliform



163
164
165

Fig. 5. Variation of total coliform, with respect to time and place of sampling



166
167
168
169
170
171
172
173

Fig. 6. Variation of the total coliforms with respect to time in the ejido San Martín escalera.

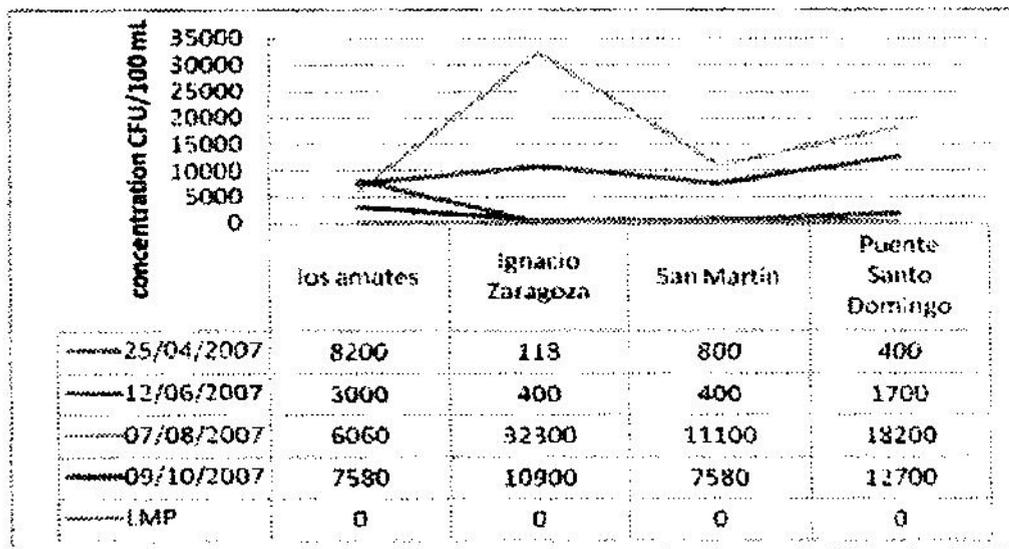
174
175
176

177 The total coliforms is increasing as the time of the year, ie in time of season shows a
178 decrease in rainy season and a significant increase, on the other hand, the most
179 contaminated with this parameter is the ejido San Martín Escalera, the Three other
180 points have similar values.

181

182

b) Fecal coliform



183

184 Fig. 7. Change in fecal coliform with respect to time and place of sampling.

185

186 This parameter is a range during the items sampled, because as you can see in the chart,
 187 during the first two samples show low levels compared with the other two samplings.
 188 For example, it is noted that note ejido Ignacio Zaragoza was a significant change, from
 189 the point with the lowest number of fecal coliforms, to become the point with the
 190 greatest number of parameters.

191

192

DISCUSSION

193 In terms of physical and chemical parameters did not show greater pollution problem,
 194 because when comparing the results with the standards applied are not many parameters
 195 that significantly exceeded the maximum permissible limits.

- 196 a) alkalinity and hardness but not beyond the law presents a significant increase in
 197 its values of the first sampling point to the last.
- 198 b) Ammoniacal nitrogen, this reduces its value against the sampling point, this
 199 means that in the first place where I will show tomo the water is favored for the
 200 growth of aquatic fauna due to the excess of the compound, if this water is used
 201 for human consumption, it would have the problem of algae in the presence of
 202 containment vessels.
- 203 c) Fecal coliform and total, significantly exceeded the standards, this is likely due
 204 to two things: the discharges of some colonies of their wastewater to the cause
 205 of the river and / or the presence of animals such as dogs, cows, horses, etc.,
 206 The banks of the river, which can lead to an increase in such parameters as their
 207 droppings are washed into the water body.

208 In terms of organochlorine pesticides in sediments were not detected the presence of
 209 these contaminants along the basin study.

210

RECOMMENDATIONS

211 Although currently the Santo Domingo river no contamination that could affect the
 212 environmental and human health is important to continue sampling, at least one in each
 213 half, as this ensures that there is an increase of parameters which indicate a potential
 214 reduction in water quality because with the population growth of the settlements
 215 adjacent to the river, the risks grow.

216 On the other hand, it is also important to rule out contamination by organophosphate
217 pesticides and herbicides, as well as total nitrogen, which were not objects of this
218 investigation. That in the study area is highly agricultural and it is necessary to be
219 absolutely sure that chemicals sprayed on crops does not reach the river.

220 ACKNOWLEDGEMENTS

221 In our institutions, particularly the Institute of Natural History and Ecology, in
222 particular the staff of the Laboratory of Environmental Monitoring (Emigdia Flores and
223 Moises Morales). The staff of the laboratory of the National Water Commission, to
224 thank them all for their support in field and laboratory.

225 REFERENCES

- 227 1. **Comisión Nacional del Agua (CNA)**, 2002. Resúmenes de Acuíferos para la
228 **Publicación de la Disponibilidad del Acuífero de Fraylesca**. Gerencia Regional
229 **Frontera Sur**.
- 230 2. **Escamiroso Lorenzo Franco**, 1999. "Caracterización y tratamiento del agua
231 residual de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas". Dirección de Investigación y Posgrado
232 de la Universidad Autónoma de Chiapas.
- 233 3. **Graniel, C**, 2006, **Calidad del agua del río Zanatenco en el estado de Chiapas**.
234 **Ingeniería 10-3**. pp.35-42.
- 235 4. **Instituto de Historia Natural y Ecología (IHNE)**, 2007. Departamento de
236 **Planeación Ambiental**. Gobierno del Estado de Chiapas.
- 237 5. **Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI)**, 2000.
238 **Región hidrológica Grijalva-Usumacinta**.
- 239 6. **Lima Cazoria, Lázaro; Susana Olivares Rieumont, Isaida Columbie ,**
240 **Daniel de la Rosa Maderos, Reinaldo Gil Castillo**, 2005. Niveles de plomo,
241 zinc, cadmio y cobre en el Río Almendares, Ciudad Habana, Cuba *Revista*
242 *Internacional de Contaminación Ambiental*, 21, 003 , 115-124.
- 243 7. **Mohammad H. Badli Zabeih**, (2005). "Los Indicadores Biológicos en la
244 Evaluación de la Contaminación por Agroquímicos en Ecosistemas Acuáticos y
245 Asociados". **CUICYT**, Año 2, No 6, pp. 4-20
- 246 8. **Oketola A.A, Osabanjo O, Ejelonu B.C, Oladimeji Y.B and Damazio O.A**,
247 2006. "wáter quality Assessment of river Ogun Around the cattle Market of
248 Isheri, Nigueria". *Journal of Applied Sciences*, 6 (3). Pag 511-517.
- 249 9. **Rivera Vázquez, Ricardo; Óscar L. Palacios Vélez, Jesús Chávez Morales,**
250 **Marco A. Belmont , Iourli Nikoliskil Gavrilov, Ma. de Lourdes De la Isla De**
251 **Bauer, Arturo Guzmán Quintero, Liliana Terrazas Onofre, Rogelio**
252 **Carrillo Gonzalez**, 2007. Contaminación por coliformes y helmintos en los ríos
253 Texcoco, Chapingo y San Bernardino tributarios de la parte oriental de la cuenca
254 del Valle de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambienta* , 23,
255 002 , 69-77.
- 256 10. **Secretaría de Recursos Naturales y Pesca (SERNyP)**, 1999. "Diagnóstico del
257 tipo, Consumo y Manejo de Agroquímicos en los municipios de Tapachula,
258 Mazatán y Suchiate". Gobierno del Estado de Chiapas.
- 259 11. **Waliszewki , Stefan M.; Xóchitl Mójica García, Rosa M. Infanzón , Dulce**
260 **María Barradas Dermitz, Octavio Carvajal Zarrabal**, 2008. Uso del ácido
261 sulfúrico en las determinaciones de plaguicidas organoclorados. I. Calidad
262 químico-analítica de la precipitación de grasas por el ácido sulfúrico

263 concentrado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24, 001, 33-
264 38.

265 12. **Kalantari M.R and Ebadi E.G**, 2006. "Measurement of some heavy metals in
266 sediments from two great rivers (Tajan and Neka) of Iran". *Journal of applied*
267 *Sciences* 6 (5). Pag 1071-1073

268 13. **Okelota A.A, Osibanjo O, Ejelonu B.C, Oladimeji Y.B and Damazio O.A**,
269 2006. "Water quality Assessment of River Ogun around the Cattle Market of
270 Isheri, Nigeria". *Journal of applied Sciences* 6 (3). Pag 511-517.

271 14. **Kalantari M.R and Ebadi E.G**, 2006. "Study and measurement of some
272 persistent organochlorine residues in sediments from two great rivers (Tajan
273 and Neka) of Mazadaran province (Iran)". *Journal of applied Sciences* 6 (5).
274 Pag 1028-1032.

275 15. **Chou, SS; HO, KC; Chan, HH**, 1987. "Routine determination of
276 Polychlorinated Biphenyl Resifues in fish and shellfish in Taipei County".
277 *Chemosphere* 16.

278 16. **Pierce, RH; Olney, CE; Felbeck, GT**. 1974. "p,p'-DDT adsorption to suspend
279 particulate matter in sea-water". *Geroch. Cos. A* 38.
280