



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS Y METALES PESADOS EN
SEDIMENTOS DE DRENES DE MEXICALI, B.C.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

M.C. ANALY QUIÑONEZ PLAZA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. FERNANDO T. WAKIDA KUSUNOKI

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DR. ENRIQUE GARCÍA FLORES

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

FOLIO No. 278

Tijuana, B. C., a 07 de Junio 2019

C. Analy Quiñonez Plaza
Pasante de: Doctor en Ciencias
Presente

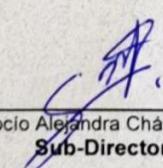
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

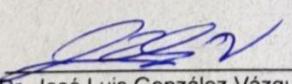
Es propuesto, por los C.C. Dr. Fernando Toyohiko Wakida Kusunoki y
Dr. Enrique García Flores

Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
referido al tema EVALUACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS Y METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DE DRENES
DE MEXICALI, B.C.

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- MARCO TEÓRICO
- III.- DESCRIPCIÓN DE SITIOS DE MUESTREO
- IV.- METODOLOGÍAS
- V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- REFERENCIAS
- VIII.- ANEXOS

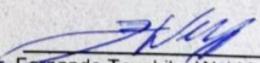

Dra. Rocío Alejandra Chávez Santocoy
Sub-Directora

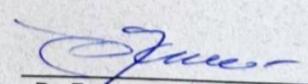

Dr. José Luis González Vázquez
Director

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN


Dr. Fernando Toyohiko Wakida Kusunoki
Director de Tesis


Dr. Enrique García Flores
Co-Director de Tesis

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llegar hasta este día

A mis padres por su apoyo y comprensión, por siempre creer en mí

A mi esposo Luis, por apoyarme en alcanzar mis metas y cumplir mis sueños, por su paciencia y comprensión

A mi director de tesis, el Dr. Fernando Wakida, por ser no sólo un tutor, sino un ejemplo a seguir, por todos estos años de convivencia, por su paciencia, su comprensión y sobre todo su confianza, por su disposición incondicional a escuchar y creer en mis ideas

A mi co-director, el Dr. Enrique García Flores por su gran apoyo en la realización de este proyecto, sin duda no habría sido posible llevarlo a cabo sin usted

Al Dr. Miguel Ángel Pastrana, por su apoyo y amistad, por apoyarme en todos los muestreos

Al Honorable Jurado, por sus aportaciones en la revisión del trabajo final.

A mis compañeros y amigos de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, así como al personal que labora en ella

A la Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería mediante el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería y a los maestros que lo integran por transmitir sus conocimientos

Al CONACYT por la beca de manutención No. 421617

ÍNDICE

	Página
Lista de figuras.....	VI
Lista de tablas.....	VIII
Lista de abreviaturas.....	X
Resumen.....	XII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes y justificación.....	1
1.2. Hipótesis.....	3
1.3. Objetivo general	4
1.4. Objetivos específicos	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Drenes urbanos y agrícolas	5
2.1.1. Origen y usos históricos de los drenes	5
2.1.3. Material sedimentado.....	7
2.2. Metales pesados.....	7
2.2.1. Aspectos generales	7
2.2.2. Fuentes de metales pesados en el medio ambiente	11
2.2.3. Propiedades tóxicas, ecotoxicológicas y efectos en la salud de los metales pesados	12
2.2.4. Metales pesados en sedimentos de ríos y drenes.....	14
2.2.5. Metales pesados en agua de drenes.....	16
2.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs).....	22
2.3.1. Propiedades físicas y químicas de los HAPs.....	24
2.3.2. Fuentes de HAPs en el medio ambiente.....	25
2.3.3. Propiedades tóxicas de los HAPs y efectos en la salud.....	29
2.3.4. HAPs en sedimentos de ríos y drenes	31
2.4. pH.....	33
2.5. Materia Orgánica.....	34
2.6. Textura.....	35

3. DESCRIPCIÓN DE SITIOS DE MUESTREO	37
3.1. Ubicación geográfica del área de estudio.....	37
3.2. Cuerpos de agua de Mexicali.....	37
3.3. Descripción de sitios de muestreo.....	40
3.4. Fotografías de sitios de muestreo de sedimentos de drenes	45
4. METODOLOGÍAS.....	48
4.1. Muestreo	48
4.2. Análisis.....	49
4.2.1. Método potenciométrico (pH).....	51
4.2.2. Materia orgánica.....	51
4.2.3. Textura de los sedimentos	52
4.2.4. Metales pesados.....	54
4.2.5. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)	56
4.2.5.1. Extracción.....	56
4.2.5.2. Análisis.....	57
4.2.5.3. Cuantificación	57
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
5.1. Características fisicoquímicas de los sedimentos de drenes	58
5.2. Metales pesados.....	61
5.2.1. Índice de geoacumulación de Müller (I_{geo})	64
5.2.2. Factor de enriquecimiento (EF)	68
5.2.3. Factor de contaminación (CF) e Índice de Carga de Contaminantes (PLI)	71
5.2.4. Coeficientes de correlación	74
5.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	79
5.3.1. Concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	79
5.3.2. Relaciones de HAPs para identificación de fuentes	82
5.3.3. Análisis de componentes principales (ACP)	84
6. CONCLUSIONES.....	86
7. REFERENCIAS	88
8. ANEXOS.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructuras moleculares de los hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios.	23
Figura 2.2. Escala de pH.	33
Figura 2.3. Diagrama triangular de clasificación de suelos de acuerdo a su textura.	36
Figura 3.1. Localización de los principales cuerpos de agua en Mexicali.	38
Figura 3.2. Basura en dren de Mexicali.	39
Figura 3.3. Dren saturado de residuos sólidos en Mexicali.	39
Figura 3.4. Mapa de ubicación de los sitios de muestreo.	44
Figura 3.5. Sitios de muestreo (a) Sitio denominado S1 (b) Sitio denominado S18.	45
Figura 3.6. Sitio S4 denominado Ej. Puebla.	45
Figura 3.7. Sitios de muestreo (a) Sitio S3 (b) Sitio S6 y S16 denominado Coppel.	46
Figura 3.8. Toma de muestra sitio S7.	46
Figura 3.9. Sitios de muestreo (a) Sitio S14 (b) Colección de muestra de sedimentos.	46
Figura 3.10. Sitios de muestreo (a) Sitio S20 (b) Sitio S23.	47
Figura 3.11. Sitio denominado S26.	47
Figura 3.12. Sitio denominado S27.	47
Figura 4.1. Muestreador de PVC.	48
Figura 4.2. Curva estándar para cálculo de % de materia orgánica.	52
Figura 5.1. Distribución de los resultados obtenidos para el % de arcilla, arena y limo en el triángulo de clases texturales.	60
Figura A1. Gráficas de distribución de probabilidad de los metales analizados.	106
Figura A2. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M21.	107
Figura A3. Cromatograma de la muestra M21.	107
Figura A4. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M22.	109

Figura A5. Cromatograma de la muestra M22.	110
Figura A6. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M23.	111
Figura A7. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M24.	112
Figura A8. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M25.	113

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Efectos a la salud provocados por metales pesados.	14
Tabla 2.2. Concentración de metales pesados en sedimentos de ríos y drenes (mg kg^{-1}).	15
Tabla 2.3. Contenido de metales pesados en agua de drenes rurales y urbanos (mg L^{-1}).	21
Tabla 2.4. Relaciones de HAPs para la identificación de fuentes.	28
Tabla 2.5. Potencial cancerígeno de ciertos HAPs con respecto al benzo[a]pireno.	30
Tabla 3.1. Localización geográfica y características de los sitios de muestreo de sedimentos.	41
Tabla 4.1. Metodologías para el análisis de parámetros físicoquímicos, metales y HAPs.	49
Tabla 5.1. Resultados de análisis de pH y materia orgánica en sedimentos de drenes.	59
Tabla 5.2. Concentración de metales en los sedimentos analizados (en mg kg^{-1}).	62
Tabla 5.3. Contenido de metales en suelos no contaminados alrededor del mundo en la corteza terrestre (mg kg^{-1}).	63
Tabla 5.4. Comparativo entre los valores de este estudio y la norma holandesa (en mg kg^{-1}).	64
Tabla 5.5. Clasificación de índice de geoacumulación y grado de contaminación.	65
Tabla 5.6. Índices de geoacumulación calculados para los sedimentos de drenes urbanos.	67
Tabla 5.7. Factores de enriquecimiento en los sedimentos.	69
Tabla 5.8. Factor de contaminación e índice de carga de contaminantes (PLI) en los sedimentos de drenes urbanos.	73
Tabla 5.9. Coeficientes de correlación de Spearman para metales pesados en los sedimentos de drenes urbanos.	76
Tabla 5.10. Análisis de factores con ACP como método de extracción y rotación varimax.	78
Tabla 5.11. Concentración de HAPs en sedimentos de drenes urbanos ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	81

Tabla 5.12. Relaciones de HAPs en los sedimentos de los drenes urbanos analizados.	83
Tabla 5.13. ACP para HAPs en sedimentos de drenes urbanos.	84

LISTA DE ABREVIATURAS

HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
OMS	Organización Mundial de la Salud
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
IMIP	Instituto Municipal de Investigación y Planeación Urbana de Mexicali
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
ANMAR	Asociación Nacional de Manejadores de Aguas Residuales
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
pH	Potencial de hidrógeno
MO	Materia orgánica
Igeo	Índice de geoacumulación
EF	Factor de enriquecimiento
CF	Factor de contaminación
PLI	Índice de carga de contaminantes
ACP	Análisis de componentes principales
IARC	International Agency for Research on Cancer
NEQS	Normas Nacionales de Calidad Ambiental de Pakistán
NCT	Territorio de la Capital Nacional de Delhi
BIS	Agencia de Estándares de la India
ACE	Acenafteno
ACY	Acenaftileno
ANT	Antraceno
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BghiP	Benzo[g,h,i]perileno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
CRY	Criseno
DahA	Dibenzo[a,h]antraceno

FL	Fluoranteno
FLO	Fluoreno
IcdP	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
PHEN	Fenantreno
NAP	Naftaleno
PYR	Pireno
HMW	Alto peso molecular
LMW	Bajo peso molecular
NIOSH	Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos
OSHA	Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos
USDA	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos
ER	Relación de enriquecimiento
DS	Desviación estándar
CLR	Transformación log-ratio centrada

RESUMEN

En el presente trabajo se analizaron muestras de sedimentos de drenes localizados en la zona urbana de Mexicali, Baja California con el objetivo de cuantificar la concentración de metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los drenes son canales elaborados por el hombre y son utilizados principalmente para conducir aguas pluviales, así como aguas de retornos agrícolas, sin embargo en zonas urbanas de países en desarrollo como México, estos se utilizan además para llevar aguas residuales tratadas y no tratadas y en algunos casos se usan como basureros ilegales. Se tomaron 31 muestras de sedimentos y se analizaron las características fisicoquímicas (pH, % de MO, % de arcilla, % de limo y % de arena), la concentración de metales pesados (Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb y Zn), así como la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Los HAPs cuantificados fueron los 16 denominados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés). Las concentraciones medias de Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb y Zn fueron 0.28, 69.93, 16.98, 44836.65, 13.50, 32.27 y 228.76 mg kg⁻¹, respectivamente. El índice de carga de contaminantes (PLI por sus siglas en inglés) mostró que 77% de los sitios analizados se clasificaron como contaminados por metales pesados, siendo el Cu el que presentó la concentración más alta (1152.22 mg kg⁻¹) en el sitio S19. Por su parte, la Σ 16 HAPs presentaron un rango de 9.6 a 487.3 μ g kg⁻¹, siendo la concentración más alta en el sitio S6. El origen de los HAPs fue en su mayoría de origen pirogénico, como la combustión incompleta de diésel y gasolina. Con el apoyo de análisis estadísticos, índices de contaminación y relaciones entre HAPs, se identificó que las actividades que contribuyen con la presencia de metales pesados e HAPs en este estudio son las descargas de aguas residuales domésticas e industriales, el tráfico vehicular, la quema de residuos sólidos, la inadecuada o clandestina

disposición de aceite de motor usado, así como a las actividades relacionadas con el centro de transferencia de residuos domésticos.

Los resultados obtenidos son de gran utilidad para una correcta planeación de los procesos de saneamiento de los drenes localizados en la zona urbana de Mexicali. Así mismo, queda abierta la posibilidad de más estudios que permitan evaluar los riesgos ambientales y a la salud que estos drenes generan.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y justificación

El crecimiento urbano está directamente relacionado a los problemas ambientales, debido a la pérdida de hábitats y a la introducción de contaminantes al ambiente. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), más del 80% de las personas que habitan en zonas urbanas están expuestas a una mala calidad de aire, con niveles que exceden los límites establecidos por dicha organización. El municipio de Mexicali, Baja California ha sido identificada como una de las ciudades más contaminadas de México (INECC, 2011). Sus problemas de contaminación van desde elevados índices de contaminación atmosférica hasta contaminación de suelos y cuerpos de agua. Entre los principales cuerpos de agua del municipio se encuentran lagunas, ríos, canales y drenes, algunos de ellos ubicados dentro de la zona conurbada. Los drenes que se encuentran en la zona urbana de Mexicali han sido identificados como un problema de contaminación ambiental, ya que en ellos se deposita basura clandestinamente tales como llantas, escombros, envases de plástico vacíos y ropa. Así mismo, en ellos se vierten descargas de aguas residuales tratadas o sin tratar, tanto domésticas como industriales y descargas agrícolas provenientes del lavado de tierras de cultivo. En Mexicali existen aproximadamente 145 km de drenes, de los cuales algunos de estos desembocan en las lagunas Campestre, México y Xochimilco. Entre los drenes destaca el dren Mexicali, el cual transporta aguas residuales provenientes de industrias, descargas domésticas y corrales de ganado hacia el Río Nuevo (IMIP, 2017). En el 2011, la Comisión de Cooperación Ambiental y la SEMARNAT identificaron a los drenes Los Santorales, Internacional y Xochimilco como sitios contaminados y a partir de ellos se han realizado diversas propuestas por

organizaciones ambientales para su saneamiento, así como campañas de limpieza y desazolve de los drenes, sin embargo el problema persiste.

En el año 2013, un estudio de los drenes urbanos de Mexicali reveló que estos contienen una gran cantidad de coliformes fecales, pues varias colonias los utilizan para descargar aguas residuales domésticas. Así mismo, de acuerdo a las declaraciones del entonces Presidente de la Asociación Nacional de Manejadores de Aguas Residuales (ANMAR), Alejandro Casillas, el giro restaurantero arroja toneladas de grasa a los drenes; un restaurante o un comedor industrial puede llegar a desechar cerca de 2 toneladas por mes de grasas y aceites al drenaje. Por tales motivos la SEMARNAT y la CONAGUA declararon al dren Los Santorales, Internacional y Xochimilco como sitios contaminados de la región fronteriza de México (Ayuntamiento de Mexicali, 2011).

Debido a la descarga de residuos sólidos, una gran diversidad de contaminantes llegan a estos drenes y se depositan en los sedimentos de estos. Por consecuencia, la flora y fauna que habitan los drenes se ve afectada. Frecuentemente se pueden leer notas periodísticas que hablan sobre muerte de peces en drenes debido a la acumulación de residuos sólidos. Algunos de esos contaminantes pueden afectar la salud humana, si llegan a incorporarse a la cadena alimenticia o se tiene contacto directo con ellos. Entre dichos contaminantes se pueden encontrar a los metales pesados y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs).

Los HAPs son compuestos que se encuentran presentes en el medio ambiente, principalmente por la combustión incompleta de materiales fósiles tales como la pirólisis de biomasa, petróleo, gasolinas, gas y diésel. Estas sustancias pueden contaminar diversas matrices, tales como aire, agua, suelo y sedimentos. Desde la década de los 50's del siglo pasado, se han llevado a cabo estudios que identifican a los HAPs como sustancias dañinas a la salud humana, así como la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente.

Actualmente, Mexicali carece de un sistema capaz de monitorear la presencia y cuantificación de contaminantes derivados de las diversas fuentes, por tanto, no se tiene conocimiento del contenido de metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos en los drenes urbanos de la zona. Lo anterior trae como consecuencia un desconocimiento del riesgo ecológico de los drenes y es por ello que el análisis de los contaminantes en los drenes urbanos de Mexicali es de suma importancia para una adecuada toma de decisiones con respecto al futuro de la calidad de los cuerpos de agua de dicha ciudad.

Con base en los resultados obtenidos de este estudio, se propondrán medidas que mitiguen los problemas ambientales que están presentes en los drenes de Mexicali. Así mismo, se sugerirán alternativas para la recuperación de la calidad de los sedimentos. El alcance de este estudio se limita a la cuantificación de metales pesados, de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de las características fisicoquímicas los sedimentos de los drenes, así como a la medición del grado de contaminación presente en sedimentos de estos drenes, con respecto a estos contaminantes. Los resultados obtenidos serán comunicados a los organismos gubernamentales pertinentes, así como al Ayuntamiento de Mexicali.

1.2. Hipótesis

Los sedimentos de los drenes urbanos de Mexicali, Baja California están contaminados por metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

1.3. Objetivo general

Evaluar los contaminantes presentes en los sedimentos de los drenes urbanos de Mexicali, Baja California.

1.4. Objetivos específicos

- Analizar las características físico-químicas de los sedimentos de los drenes urbanos de Mexicali.
- Evaluar las concentraciones de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn) en sedimentos de los drenes urbanos de Mexicali.
- Determinar los factores de enriquecimiento, los índices de geoacumulación, los factores de contaminación e índices de contaminación de los metales para clasificar el grado de contaminación de cada sitio analizado.
- Realizar correlaciones entre los metales analizados, así como análisis de componentes principales para estimar el posible origen de los metales pesados presentes en los sitios estudiados.
- Evaluar las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en los sedimentos de los drenes urbanos de Mexicali, Baja California
- Determinar relaciones entre HAPs para conocer su posible procedencia.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Drenes urbanos y agrícolas

2.1.1. Origen y usos históricos de los drenes

Los drenes son canales a cielo abierto, generalmente poco profundos (< 1.5 m) y de ancho variable, que puede ser de entre 1 y 10 metros (Janse et al., 1998; Kumwimba et al., 2017) y utilizados para el transporte de agua. Los drenes pueden ser encontrados en el medio agrícola, industrial y urbano. En áreas urbanas, usualmente son utilizados para dirigir los escurrimientos pluviales hacia los cuerpos de agua o hacia canales de riego agrícola; sin embargo, en muchos países en vías de desarrollo, los drenes son usados también para conducir aguas residuales y para disponer residuos sólidos urbanos de forma clandestina (Janse et al., 1998; Kumwimba et al., 2016). Además de agua, estos drenes pueden transportar un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas, tales como metales pesados, coliformes fecales, grasas y aceites, cloruros, entre otros, así como sedimentos (Hamid et al., 2013). Sus características físicas dependen de su ubicación, estos pueden estar revestidos de concreto, rocas o únicamente estar delimitados por vegetación. Los drenes pueden albergar diversas especies de plantas y animales.

Los drenes son también conocidos como canales de drenaje y comúnmente vistos en zonas agrícolas, sin embargo en ciudades como Mexicali, Baja California se les puede observar dentro de la mancha urbana. En sus inicios, los drenes fueron utilizados como el principal medio de transporte de agua hacia los campos agrícolas y con el paso del tiempo, estos fueron alcanzados por el crecimiento urbano, provocando así que algunos de estos drenes quedasen dentro de las zonas urbanas. La mayoría de dichos drenes desembocan en cuerpos de agua más grandes tales como arroyos, ríos, lagos y posteriormente a los océanos. Algunos de los contaminantes asociados

a los drenes son los organismos patógenos, sustancias químicas y compuestos orgánicos e inorgánicos tales como metales pesados y los hidrocarburos.

2.1.2. Importancia de los sedimentos y la columna de agua

Los drenes pueden ser utilizados para descargas de aguas residuales tratadas, las cuales, como se mencionó anteriormente, terminan por desembocar en cuerpos de agua más grandes o en la red de drenaje; en algunos casos son utilizados para el desfogue de aguas pluviales fuera de los centros urbanos. En el valle de Mexicali, los drenes eran utilizados para transportar el agua proveniente del Río Colorado hacia los campos de cultivo, sin embargo la ciudad de Mexicali ha crecido en los últimos años, generando que los drenes queden ubicados dentro de la zona urbana sin un uso definido. Un hecho similar de drenes sucede en el oeste de Estados Unidos, donde la fiebre del oro de California impulsó la construcción de más de 3000 kilómetros de canales para el transporte de agua hacia las minas (Toulumne County Historical Society, 2013). En Pakistán, los drenes fueron originalmente construidos para coleccionar los excesos de escurrimientos pluviales y en los campos agrícolas para conducir agua de riego, sin embargo debido a la industrialización y al acelerado crecimiento poblacional, estos son utilizados actualmente para coleccionar efluentes industriales y municipales. Se ha observado que el agua transportada por estos drenes se utiliza para riego agrícola (Hamid et al., 2013). Existen países en los que se cuenta con distintos tipos de drenes de acuerdo a su uso; por ejemplo, en Malasia se tienen drenes exclusivos para transporte y recolección de escurrimientos pluviales, y otros para aguas residuales sanitarias (Bong et al., 2014).

2.1.3. Material sedimentado

Los ríos y los lagos contienen material sedimentado que está depositado en el fondo, esto es debido al flujo del agua y a la gravedad. Estos sedimentos están formados principalmente por fragmentos de roca y material biológico (Lara-Ruiz, 2005). Los sedimentos pueden ser utilizados como indicadores de contaminación debido a que actúan como un depósito para los contaminantes y debido a ello, la concentración de contaminantes que contienen se ha convertido en un importante tema de estudio. La mayoría de los estudios realizados se han enfocado principalmente en ríos, lagos y sedimentos marinos; sin embargo, existen pocos estudios acerca de los contaminantes en sedimentos de drenes. Las principales fuentes de contaminación en sedimentos provienen de las actividades agrícolas, industriales y domésticas. La contaminación de los sedimentos es debido a que las partículas de compuestos orgánicos e inorgánicos se depositan en el fondo de los ríos, lagos, canales, estuarios y presas (Middleton, 2003).

2.2. Metales pesados

2.2.1. Aspectos generales

Durante décadas, el proceso de industrialización en nuestro país, se desarrolló sin que existiesen restricciones legales para el manejo de materiales y residuos peligrosos, por lo que la práctica común era deshacerse de ellos al menor costo; dentro de estos contaminantes se encuentran los metales pesados.

Los metales pesados se han convertido en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de salud pública, debido a que algunos son fundamentales en los organismos en bajas concentraciones, al formar parte de las funciones químicas y fisiológicas. Sin embargo, también

pueden actuar como sustancias tóxicas para los seres humanos y para los ecosistemas. Lo anterior dependerá de la cantidad a la que se exponga, a la vía de exposición, al tipo de metal, entre otros factores. Entre las afectaciones a la salud que los metales pueden causar son problemas respiratorios, cáncer, daños en el sistema nervioso central, entre otros.

Como ya se mencionó, los metales pesados pueden causar daños a la salud, los cuales pueden llegar a ser severos, y en ocasiones, ausentes de síntomas hasta que las concentraciones del contaminante en el organismo son lo bastante elevadas como para dar problemas (Nebel y Wright, 1999). Debido a lo anterior, las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población a estos elementos tóxicos, en particular a la población infantil.

Se define como metales pesados aquellos elementos químicos que presentan una densidad igual o superior a 5 g cm^{-3} cuando se encuentran en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos). Los metales pesados tóxicos de acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), incluyen a los siguientes elementos: arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo, los cuales son muy utilizados en la industria, así como en ciertos plaguicidas y medicinas.

Los metales pesados son de toxicidad extrema porque, como iones o en ciertos compuestos, son solubles en agua y entran al organismo con facilidad. Dentro del organismo tienden a combinarse con las enzimas y a inhibir su funcionamiento, incluso dosis muy pequeñas producen consecuencias graves. Entre dichas consecuencias graves se pueden mencionar los defectos congénitos incapacitantes que causa el envenenamiento con mercurio, o el retraso mental debido al saturnismo causado por el plomo (Nebel y Wright, 1999).

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre y se considera normal encontrarlos en proporciones menores al 0.1%, aunque casi siempre son menores al 0.01% (Navarro-Aviñó et al., 2007); estos metales se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas. En general, esto puede ocurrir durante actividades de minería, por la liberación al ambiente de efluentes industriales y por emisiones vehiculares, además de la inadecuada disposición de residuos metálicos. La dinámica de los metales pesados puede clasificarse principalmente en cuatro vías (Navarro-Aviñó et al., 2007):

- Movilización a las aguas superficiales o subterráneas.
- Transferencia a la atmósfera por volatilización.
- Absorción por las plantas e incorporación a las cadenas tróficas.
- Retención de metales pesados en el suelo.

Los metales se clasifican en dos grupos:

1. Oligoelementos o micronutrientes. Necesarios en pequeñas cantidades para los organismos, pero tóxicos una vez rebasado cierto umbral. Incluyen: arsénico (As), boro (B), cobalto (Co), cromo (Cr), molibdeno (Mo), manganeso (Mn), níquel (Ni), selenio (Se) y zinc (Zn).
2. Sin función biológica conocida. Son altamente tóxicos e incluyen al bario (Ba), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb) principalmente.

Su persistencia, acumulación y/o transferencia a otros sistemas supone una amenaza para la salud humana y la de los ecosistemas (Navarro-Aviñó et al., 2007).

Los valores promedio de concentración de metales pesados en suelos en la corteza terrestre son 92 mg kg^{-1} para Cr, 0.09 mg kg^{-1} para Cd, 28 mg kg^{-1} para Cu, 17 mg kg^{-1} para Pb, 47 mg kg^{-1} para Ni y 67 mg kg^{-1} para Zn (Rudnick y Gao, 2014). Estos metales pueden convertirse en contaminantes si su distribución en el ambiente, se altera mediante actividades humanas. Las concentraciones anormales de metales pesados en los suelos se pueden deber a dos tipos de causas: causas naturales y causas antropogénicas (originadas por el hombre). Entre las causas naturales se tienen las erupciones volcánicas, la erosión, terremotos, tsunamis, etc., mientras que las causas antropogénicas pueden ser los vertidos industriales, minería, aplicación de productos químicos agrícolas, lodos residuales, gases de combustión, emisión de partículas por los automóviles y los residuos sólidos de origen doméstico. La dispersión de los contaminantes está influenciada por las condiciones meteorológicas tales como el viento y la lluvia, así como también por la intensidad del tráfico.

Los metales pesados están presentes en el suelo en forma de cationes y por lo tanto pueden mostrar una baja disponibilidad incluso a altas concentraciones; sin embargo, pueden combinarse como resultado de cambios en las condiciones ambientales o por la saturación de la capacidad de amortiguación de un suelo.

Debido a las características tóxicas, algunos metales pesados están prohibidos en la manufactura de productos y equipos electrónicos en concentraciones mayores a 1000 mg kg^{-1} tales como el Pb, Hg, Cd y Cr hexavalente.

Los metales pesados han ocasionado grandes daños al planeta como son la contaminación de suelos, aguas superficiales y subterráneas. Debido a sus características tóxicas y persistencia en el medio ambiente, los metales pesados se han investigado en distintas partes del mundo y en

diferentes matrices tales como suelo, aire, agua y sedimentos (Pastrana-Corral et al., 2017; Samara y Voutsas, 2005; Tansel y Rafiuddin, 2016; Wakida et al., 2008).

2.2.2. Fuentes de metales pesados en el medio ambiente

Los metales pueden ser encontrados de forma natural en la corteza terrestre y estos son emitidos al ambiente mediante diversos fenómenos tales como la erupción de volcanes, incendios forestales, meteorización de las rocas, entre otros. Sin embargo, la industrialización, el desarrollo tecnológico y las actividades antropogénicas han contribuido en gran manera a que las concentraciones de metales pesados en la superficie terrestre aumenten en las últimas décadas. Dentro de dichas actividades se encuentran la agricultura, la minería, la industria farmacéutica, la industria manufacturera y las actividades en zonas urbanas tales como el uso de automóviles y el desgaste de sus partes, así como la quema de combustibles fósiles. Las actividades antropogénicas son las principales responsables de la introducción de altos niveles de metales pesados al medio ambiente. Por ejemplo, las emisiones de los vehículos y el desgaste de sus partes liberan al ambiente plomo, cobre, cromo, níquel, vanadio, mercurio, entre otros; las fundiciones liberan cobre, zinc y arsénico. Así mismo, el Cd se ha utilizado en la producción de aleaciones de metales, de baterías y de pigmentos. Por otro lado, las actividades de agricultura como la aplicación de fertilizantes y pesticidas introducen arsénico, plomo, zinc y cadmio al ambiente. Lo anterior resalta que las fuentes de los metales pesados en el medio ambiente son diversas y el efecto que provocan en el medio ambiente puede variar según el metal y la concentración de este. Así mismo, la vía que estos contaminantes sigan dependerá de la matriz en la que sean liberados.

2.2.3 Propiedades tóxicas, ecotoxicológicas y efectos en la salud de los metales pesados

La preocupación por la toxicidad de los metales pesados en los seres humanos y en el medio ambiente ha ido en aumento en los últimos años debido principalmente a que estos se bioacumulan y pueden provocar problemas de salud de los seres vivos. Se han realizado diversos estudios con el propósito de conocer los efectos que producen los metales pesados en las plantas y en la salud humana (De Burbure et al., 2003; Goyer et al., 2004; Harrison, 2014; Hossny et al., 2001; Ma y Singhirunnusorn, 2012; Nriagu, 2007; Sah et al., 2019; OMS, 2018). Por ejemplo, el cadmio ha sido relacionado con alteraciones en el metabolismo del calcio, provocando principalmente osteoporosis, así como cáncer de próstata y de pulmón (Sarkar, 2002); en las plantas se ha encontrado que interfiere con los procesos metabólicos y con la absorción de nutrientes. Así mismo, se ha encontrado que el cadmio, el cobalto, el mercurio, el plomo y el níquel reducen la fotosíntesis en las plantas (Bradl, 2005; Jaishankar et al., 2014). Además, se ha demostrado que el plomo provoca daños a la salud tales como retraso en el desarrollo fetal, daños al sistema nervioso central y en especial los niños, quienes son más susceptibles a la toxicidad de este metal. Así mismo, se ha reportado que el plomo actúa inhibiendo la actividad enzimática, interfiere con la síntesis de la hemoglobina y provoca daño renal (Bradl, 2005; Meza-Figueroa et al., 2007; Nava-Martínez et al., 2012). Por otra parte, se ha encontrado que si los peces se exponen a bajas concentraciones de níquel por un periodo prolongado de tiempo, este reduce la calcificación y puede provocar asfixia. Además, la inhalación de níquel y cromo pueden provocar asma, cáncer en los pulmones y en el tracto respiratorio; estos dos metales han sido asociados a problemas en la piel como dermatitis (Bradl, 2005). La contaminación por cromo, especialmente en estado hexavalente, ha sido uno de los temas de mayor interés, en décadas recientes, debido a su toxicidad en los seres vivos y se encuentra clasificado en el grupo 1 de cancerígenos en los humanos (IARC, 2006). En las plantas,

el cromo produce una reducción en el crecimiento de las raíces y en la producción de clorofila, inhibe la germinación de las semillas y puede producir necrosis; mientras que en los humanos ha sido asociado a cáncer en distintos órganos tales como el hígado y los pulmones, así como en el esófago y la cavidad nasal, así como daño renal (Bradl, 2005; Sah et al., 2019; Sarkar, 2002). El cobre, por otra parte, es un metal esencial para los seres vivos, sin embargo diversos estudios han encontrado que la deficiencia o el exceso de este metal pueden provocar alteraciones en los organismos; por ejemplo, el exceso de cobre en los peces interfiere con sus actividades enzimáticas, con sus parámetros hematológicos y con la concentración de iones plasmáticos en las células branquiales; en los humanos, la deficiencia de este metal puede causar anemia, deterioro en el sistema nervioso central, desórdenes cardiovasculares, entre otros y en exceso ha sido asociado a tumores en los testículos (Bradl, 2005; Sarkar, 2002). Al igual que el cobre, el zinc también es un metal esencial para los seres vivos y su deficiencia ha sido relacionado con anemia, dermatitis y disfunciones neuropsicológicas, sin embargo, el exceso de este metal puede afectar el metabolismo del colesterol en los humanos y se ha relacionado también con cáncer testicular (Sah et al., 2019; Sarkar, 2002). Por su parte, el hierro en los ambientes acuáticos provoca que los peces tengan dificultad para respirar e inhibe el crecimiento de las plantas acuáticas, además se ha reportado que las alteraciones en los niveles normales de hierro en los seres vivos pueden resultar en daño celular, mutaciones y malformaciones; así mismo, este metal ha sido asociado a daño pulmonar en los seres humanos (Jaishankar et al., 2014; Sarkar, 2002). El cobre, el cromo, el hierro, el níquel y el zinc tienen la habilidad de intercambiar electrones y producir radicales libres, los cuales son cancerígenos (Knaapen et al., 2004; Sah et al., 2019). En la Tabla 2.1 se resumen los efectos que los metales pesados provocan a la salud humana de acuerdo a las investigaciones reportadas.

Tabla 2.1. Efectos a la salud provocados por metales pesados.

Metales pesados	Efecto nocivo a la salud
Cadmio	Problemas en el sistema renal, pulmones y alteración en el metabolismo del calcio (osteoporosis), cáncer de próstata y de pulmón
Cromo	Problemas en la piel tales como dermatitis, cáncer de pulmón, problemas en el tracto respiratorio tales como bronquitis, neumonía y úlceras nasales
Cobre	Problemas renales, desórdenes cardiovasculares, molestias gastrointestinales, anemia, deterioro en el sistema nervioso central
Níquel	Problemas respiratorios, cáncer de pulmón y garganta, tumores en la cavidad nasal y dermatitis
Plomo	Retardo en el desarrollo físico o mental del feto, daño al sistema nervioso central, desórdenes de atención, hipertensión, anemia y problemas renales, cáncer de estómago y riñón
Zinc	Anemia, daño hepático, hipertensión, afectaciones al sistema respiratorio, cáncer en testículos

2.2.4. Metales pesados en sedimentos de ríos y drenes

Como se mencionó en la sección 2.2.1, diversos estudios se han realizado en relación a la presencia de metales pesados en sedimentos de drenes y ríos. En la Tabla 2.2 se muestran algunos de los resultados de dichos estudios.

Tabla 2.2. Concentración de metales pesados en sedimentos de ríos y drenes (mg kg⁻¹).

Lugar	Fuente Contaminante	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Fe	Zn	Referencia
Río Ganges, India	Río urbano con descarga de aguas negras y desechos domésticos	0.14-114.8	115-817	33-1204	14-856	35-538	28700-61100	90-1974	Singh et al., (2002)
Honolulu, Hawái	Dren urbano que conduce escurrimientos pluviales y descargas de drenaje pluvial	1.3	NR	225	212	195	10.43	353	De Carlo y Spencer (1995)
Delft, Países Bajos	Canales urbanos, conducen escurrimientos pluviales y descargas domésticas e industriales	4.13	NR	71	196	NR	21900	350	Kelderman (2012)
Florida, Estados Unidos	Canales para el control de inundaciones, conducen escurrimientos pluviales hacia estuarios costeros	1.13	35	55	105	20	NR	228	Rand y Schuler (2009)
Río Maba, Shaoguan, China	Río urbano, descargas industriales de fundición y escurrimientos pluviales	15	50	345	540	24	NR	1133	Liao et al., (2017)
Río Tigris, Turquía	Río urbano, descargas de aguas residuales de la industria metalúrgica	3	136	1334	380	284	NR	510	Varol y Şen (2012)
Cairo, Egipto	Drenes con descarga de aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas	125.75	34.13	97.5	12.88	30	23527.5	1733.5	Lasheen y Ammar (2014)
Distrito de Allahabad, India	Ríos con descarga de aguas residuales domésticas e industriales	0.86	3.84	2.48	6.12	NR	NR	14.62	Gupta et al., (2009)
Río Tecate, México	Recubrimientos metálicos, desmanteladoras de autos y fábricas de muebles	1.23	5	NR	4.5	3.3	NR	NR	Wakida et al., (2008)

NR: No reportado

Es posible apreciar que las concentraciones de los metales pesados varían considerablemente dependiendo principalmente del uso que se le da a los drenes y ríos, ya que algunos conducen descargas de aguas residuales provenientes de industrias, mientras que otros conducen únicamente escurrimientos pluviales. Sin embargo, se debe resaltar que la mayoría de los estudios reportan la presencia de los metales pesados en altas concentraciones.

2.2.5. Metales pesados en agua de drenes

Afzal et al., (2000), realizaron un estudio en el dren Hudiara, el cual es un dren compartido entre Pakistán y la India. Los habitantes de los poblados ubicados a las riberas del dren utilizan el agua para riego de cultivos y abrevaderos de ganado. Los autores recolectaron 33 muestras del dren en dos muestreos, el primer muestreo se realizó en abril de 1998 y el segundo, en junio del mismo año. Se analizaron As, Cu, Cd, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, Se y Zn por espectrometría de absorción atómica encontrando que las concentraciones para As y Hg fueron mayores a los límites máximos sugeridos por la Organización Mundial de la Salud, los cuales son de 0.01 mg L⁻¹ para As y de 0.001 mg L⁻¹ para Hg (OMS, 1993). Los autores recomiendan realizar una limpieza al dren y el tratamiento previo de los efluentes que se descargan a este. De acuerdo a los resultados, el agua del dren es apta para usos agrícolas de acuerdo al Consejo Pakistaní de Investigación en Recursos Hídricos.

Hamid et al., (2013) analizaron en Pakistán muestras de agua proveniente de ocho drenes con el objetivo de cuantificar cobre, cromo, hierro y níquel presentes en estos. Los resultados obtenidos fueron para Fe, un rango de 1.3 a 5.5 mg L⁻¹, para Cu de 0.03 a 3.75 mg L⁻¹, para Ni de 0.11 a 2.65 mg L⁻¹ y para Cr se detectó únicamente en un sitio con una concentración de 1.37 mg L⁻¹. Según las Normas Nacionales de Calidad Ambiental de Pakistán (NEQS por sus siglas en inglés), los límites máximos permisibles de metales son para Fe 8.0 mg L⁻¹, mientras que para Cu, Cr, Ni y Pb

es de 1.0 mg L^{-1} . Los autores señalaron que sólo un sitio de muestro (Sattu Kattla) rebasó los límites máximos permisibles de la norma para todos los metales pesados analizados, indicando que en este dren se tienen descargas industriales y domésticas. Para el Cu, las fuentes probables indicadas fueron la actividad industrial, la deposición atmosférica y el estiércol de animales. La presencia del cromo se atribuye principalmente al uso de fertilizantes y a la deposición atmosférica causada por la industria metalúrgica. El cromo es también generado por la industria de las tintas, curtido de pieles, electroplatinado, industria de preservación de maderas y cerámicas.

López-Ríos y Lechuga-Anaya (2001) estudiaron la contaminación en los cuerpos de agua del sur del estado Sonora, México. En su reporte indican que el agua del dren El Dátil presentó concentraciones de $0.00001 \text{ mg L}^{-1}$ para arsénico, cadmio y zinc, y de $0.00003 \text{ mg L}^{-1}$ para cromo, cobre, níquel y plomo; los autores sugieren que estos metales provienen de la producción de fertilizantes y pesticidas en la región. La OMS sugiere que las concentraciones de metales en agua apta para consumo humano no superen lo siguiente: arsénico (0.01 mg L^{-1}), cadmio (0.03 mg L^{-1}), zinc (3 mg L^{-1}), cromo (0.05 mg L^{-1}), cobre (2 mg L^{-1}), níquel (0.02 mg L^{-1}) y plomo (0.01 mg L^{-1}). De acuerdo a las concentraciones encontradas en este estudio, ninguna supera las concentraciones sugeridas por la OMS, por lo que puede decirse que el agua del dren El Dátil no está contaminada.

Yadav and Yadav (2014) analizaron concentraciones de metales pesados disueltos en tres drenes del distrito de Allahabad, India que desembocan en el río Ganges. Los drenes fueron el dren Mori gate, Mawaiya y Bairagiya. Este último conduce principalmente escurrimientos pluviales y descargas de aguas residuales domésticas. Los autores indican que los resultados obtenidos revelaron mayores concentraciones de metales pesados en el dren Mori gate y el Bairagiya mostrando el siguiente orden $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$ and Pb y en el dren Mawaiya fueron $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu}$. Las concentraciones más altas se encontraron en el dren Mori gate, cuyas

concentraciones promedio fueron para Fe $0.493 \pm 0.006 \text{ mg L}^{-1}$, Cd de $0.005 \pm 0.001 \text{ mg L}^{-1}$, Pb de $0.005 \pm 0.001 \text{ mg L}^{-1}$, Zn de $0.094 \pm 0.001 \text{ mg L}^{-1}$ y para Cu de $0.007 \pm 0.001 \text{ mg L}^{-1}$. De igual manera, las concentraciones de los metales fueron menores en la temporada de monzón y mayores durante el verano para todas las muestras analizadas. Las concentraciones de los metales en el dren Bairagiya fueron las más bajas, las cuales no excedieron los valores establecidos por Pescod, (1992) y la Organización Mundial de la Salud (2007), que indican para Fe y Zn un límite máximo permisible en agua de 2.0 mg L^{-1} . En el caso del Cd, se identifica como fuente probable a las baterías y de acuerdo a la OMS (2007) el valor máximo permisible en agua es de 0.01 mg L^{-1} . Para Pb, la OMS (2007) indica que un límite máximo de 0.5 mg L^{-1} y para Cu de 0.2 mg L^{-1} . Las concentraciones de Pb y Cu se atribuyen a las actividades antropogénicas. De acuerdo a lo anterior, ninguno de los sitios analizados rebasan los límites máximos permisibles señalados por la OMS y los autores concluyen que no existe ningún riesgo debido a la concentración de metales pesados. Sin embargo, sugieren que es importante realizar un monitoreo constante de los drenes que descargan al río, con la finalidad de evitar que las concentraciones de metales pesados alcancen niveles que puedan ser dañinos para las plantas y animales.

Sahu et al., (2007) estudiaron el impacto de los efluentes que descargan las curtidoras de pieles y otras industrias a un dren sin revestimiento, que se formó naturalmente debido al escurrimiento de las lluvias. En el estudio se identificaron aproximadamente treinta industrias que descargan sus aguas residuales sin tratar y tratadas a dicho dren. El dren está ubicado en Unnao, Uttar Pradesh en la India. El agua de este dren es utilizada para el riego de cultivos, sin que los agricultores tengan conocimiento de su toxicidad o del impacto negativo que puede traer a sus tierras. Los autores tomaron muestras de agua de dos sitios (estación I y estación II). Los metales pesados analizados fueron Cu, Ni, Cr, Pb y Cd encontrando que para la estación I la concentración promedio anual fue de $0.20 \pm 0.08 \text{ } \mu\text{g/L}$ para Cu, $0.05 \pm 0.01 \text{ } \mu\text{g/L}$ para Ni, $1.55 \pm 0.09 \text{ } \mu\text{g/L}$ para

Cr, de $0.50 \pm 0.06 \mu\text{g/L}$ para Pb y de $0.07 \pm 0.03 \mu\text{g/L}$ para Cd. En la estación II, el promedio anual de concentración de Cu fue de $0.07 \pm 0.04 \mu\text{g/L}$, para Ni de $0.03 \pm 0.01 \mu\text{g/L}$, para Cr de $1.48 \pm 0.10 \mu\text{g/L}$, para Pb de $0.44 \pm 0.07 \mu\text{g/L}$ y para Cd de $0.05 \pm 0.03 \mu\text{g/L}$. Los autores indican que las concentraciones encontradas en el este estudio, a excepción del Pb, fueron menores a las establecidas por la Secretaría de Estándares de la India (IS: 2490, 1999), la cual recomienda una concentración no mayor a 3.0 mg L^{-1} para Cu y Ni, 2.0 mg L^{-1} para Cr y Cd y de 0.1 mg L^{-1} para Pb. Una variación temporal en las concentraciones de los metales fue observada, siendo las concentraciones más bajas en la temporada de monzón y post monzón, asociando esto a las fuertes lluvias que provocaron un efecto de dilución. La continua descarga de los efluentes de la industria de curtido en el dren, han provocado que el agua sea inadecuada para cualquier uso y producen malestar a los residentes por sus malos olores.

Ilyas y Sarwar (2003) estudiaron el agua residual del dren Palosi en áreas cercanas a zonas residenciales. Los autores indican que se detectó la presencia de metales pesados como Cd, Pb, Ni, Cu, Fe, Zn y Mn. En el caso del Cd, Pb y Ni, mencionan que este no es un problema ya que no se detectaron. Lo mismo sucedió con el Cu, ya que tampoco se detectó la presencia de este en el agua del dren, sin embargo los autores opinan que este pudo haber precipitado hacia el sedimento. Para Fe encontraron un rango de concentración de 0.37 a 0.75 mg L^{-1} con un promedio de 0.63 mg L^{-1} , el cual es significativamente menor al valor establecido por los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental (NEQS). Las concentraciones de Zn y Mn se encontraron dentro de los límites establecidos por la OMS y la NEQS, presentando el Mn un rango de concentración de 0.02 a 0.24 mg L^{-1} con un promedio de 0.14 mg L^{-1} .

Shekhar y Sarkar (2013) analizaron algunos metales presentes en el dren Najafgarh, que es el más grande del territorio de la Capital Nacional de Delhi (NCT por sus siglas en inglés). Este

dren tiene un flujo de 287.5 millones de litros por día, los cuales se descargan al río Yamuna contribuyendo con un 60% del total de aguas residuales que ingresan a este. Este dren se caracteriza por no estar revestido y conduce principalmente escurrimientos pluviales y aguas residuales sin tratar. Durante su recorrido ingresan a este alrededor de 40 drenes pequeños. Los autores tomaron muestras de agua subterránea adyacente al dren a diferentes distancias de este y analizaron As, Mn, Fe, Cd, Pb, Cu, Ni, Zn y Cr mediante espectroscopía de absorción atómica, cromatografía de iones y por titulación. Se observó que la concentración de metales disminuía con respecto a la distancia del dren. Los autores compararon los resultados obtenidos con los límites máximos permisibles de la Agencia de Estándares de la India (BIS, 1991) y de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011). El 88% de las muestras mostraron una concentración de Fe mayor a los límites establecidos por la BIS (1 mg L^{-1}). Así mismo, el 23% de las muestras presentaron concentraciones de Mn mayores a las establecidas por esta Agencia (0.3 mg L^{-1}). Alrededor del 3% de las muestras presentaron concentraciones de As mayores a los límites máximos permisibles para agua potable de la BIS y de la OMS que es de 0.01 mg L^{-1} . Para Cd, según los estándares de la BIS, un 3% de las muestras presentaron concentraciones por encima de los límites (0.01 mg L^{-1}), mientras que según los estándares de la OMS un 69% de los sitios rebasan sus límites máximos permisibles (0.003 mg L^{-1}). Así mismo, según lo establecido por la OMS, se encontró que para Cr un 12% de las muestras superaron los límites (0.05 mg L^{-1}), mientras que para la BIS todas las muestras se encontraban dentro de los límites establecidos (0.1 mg L^{-1}). Para Pb, alrededor del 69% de las muestras excedieron los valores máximos establecidos por la OMS (0.01 mg L^{-1}). En la mayoría de las muestras no se detectaron concentraciones de Ni. Los autores encontraron que en los sitios en los que se detectó Ni, este presentó altas correlaciones con Fe, Cr y Zn. Esto supone que dichos metales pudieran provenir de desechos de la industria metalúrgica. Los autores concluyen que la calidad del agua del dren ha contaminado las aguas subterráneas adyacentes a este.

Hussain et al., (2015) estudiaron los contaminantes presentes en un dren urbano y en un dren rural en Dinga, Gujrat, Pakistán. En ambos drenes se descargan aguas residuales municipales y domésticas, además del uso indiscriminado de agroquímicos. Se obtuvieron 5 muestras de agua de forma aleatoria y se analizó Cr, Cu, Ni, Zn, As y Fe. Las concentraciones de los metales analizados se muestran en la Tabla 2.3. Se encontró que las muestras tomadas del dren urbano presentaron niveles más altos de contaminación por metales pesados, comparados con los del dren rural. Sin embargo, las concentraciones de los metales analizados presentaron concentraciones menores a los límites máximos permisibles por la NEQS. Los autores observaron mayores concentraciones para el Cu, Zn, Fe y As en el dren urbano con respecto al dren rural ($p > 0.05$). En el estudio no se detectó la presencia de Hg, Se, Ag, Ba, Mn y B en ambos drenes.

Tabla 2.3. Contenido de metales pesados en agua de drenes rurales y urbanos (mg L^{-1}).

Metal	Dren Rural		Dren Urbano		Límites NEQS
	Media \pm DS	Rango	Media \pm DS	Rango	
Cr	0.01 \pm 0.001	0.01-0.02	0.06 \pm 0.005	0.03-0.09	1
Cu	0.13 \pm 0.003	0.11-0.15	0.17 \pm 0.006	0.13-0.21	1
Ni	0.01 \pm 0.002	0.01-0.03	0.03 \pm 0.002	0.01-0.04	1
Zn	0.03 \pm 0.003	0.02-0.05	0.07 \pm 0.004	0.04-0.09	5
As	0.007 \pm 0.000	0.00-0.01	0.008 \pm 0.000	0.00-0.01	1
Fe	0.60 \pm 0.013	0.51-0.69	1.25 \pm 0.012	1.15-1.32	8
Total de metales tóxicos	0.02 \pm 0.001	0.01-0.02	0.04 \pm 0.003	0.02-0.06	2

2.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son un grupo de 100 sustancias químicas distintas, las cuales se forman principalmente durante la combustión incompleta de combustibles fósiles como petróleo, gasolina, diésel y gas, por pirólisis de basura y otras sustancias orgánicas, así como por procesos industriales a altas temperaturas. Son una clase importante de contaminantes que persisten en suelos, sedimentos y material particulado suspendido en el aire. Los HAPs son compuestos naturales que se encuentran presentes en el medio ambiente, son semivolátiles y contienen dos o más anillos de benceno enlazados entre sí. Generalmente, los HAPs se encuentran como una mezcla compleja (por ejemplo el hollín) y no como compuestos simples. Algunos de estos compuestos pueden ser producidos de forma sintética. Estas sustancias, en su forma pura, son generalmente sólidos que pueden ser incoloros, blancos o amarillo-verde pálido. Algunos de los HAPs son utilizados para la fabricación de tintas, plásticos, pesticidas y medicinas; por otra parte, algunas de las sustancias en las que se pueden encontrar HAPs son el alquitrán de la hulla, el petróleo crudo, la creosota y el alquitrán para techos (ATSDR, 1996). La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) ha designado como contaminantes prioritarios a los siguientes HAPs:

- Acenafteno (ACE)
- Acenaftileno (ACY)
- Antraceno (ANT)
- Benzo[a]antraceno (BaA)
- Benzo[a]pireno (BaP)
- Benzo[b]fluoranteno (BbF)
- Benzo[g,h,i]perileno (BghiP)
- Benzo[k]fluoranteno (BkF)
- Criseno (CRY)
- Dibenzo[a,h]antraceno (DahA)
- Fluoranteno (FL)
- Fluoreno (FLO)
- Indeno[1,2,3-c,d]pireno (IcdP)
- Fenantreno (PHEN)
- Naftaleno (NAP)
- Pireno (PYR)

En la Figura 2.1 se observan las estructuras moleculares de los HAPs previamente antes mencionados.

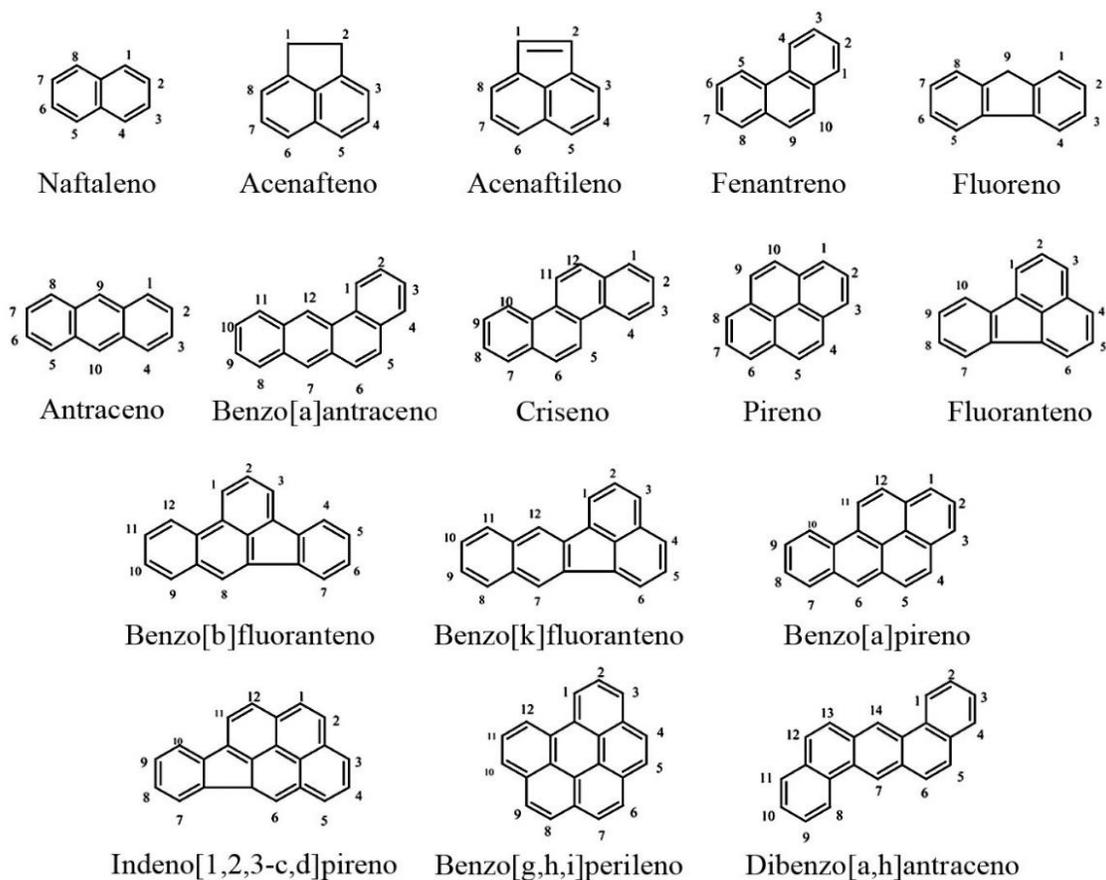


Figura 2.1. Estructuras moleculares de los hidrocarburos aromáticos policíclicos prioritarios (Modificado de: Yan et al., (2004)).

El estudio de los HAPs es importante debido a su persistencia en el medio ambiente, así como por los daños a la salud que provocan. Estas sustancias pueden entrar al organismo por diversas vías, una de ellas es mediante la respiración de aire contaminado, humo de cigarro o humo de fogatas; también pueden ingresar al organismo mediante la ingesta de bebidas o alimentos contaminados con HAPs o por contacto con productos que contengan estas sustancias como tierra o partículas de polvo. Es práctico medir la cantidad total de hidrocarburos presentes en una muestra, ya que esto nos sirve como un indicador del grado de contaminación de un sitio.

2.3.1. Propiedades físicas y químicas de los HAPs

Los HAPs pueden ser encontrados de diversas formas; algunos son líquidos claros que se evaporan con facilidad, mientras que otros son líquidos espesos, oscuros y semisólidos que no se evaporan. Pueden tener un olor característico a gasolina o a aceites. Los HAPs tienen dos o más anillos aromáticos simples o fusionados con un par de átomos de carbono que se comparten entre los anillos en sus moléculas. Las características generales de los HAPs son los altos puntos de ebullición y de fusión, baja presión de vapor y baja solubilidad en agua. La baja presión y la baja solubilidad en agua tienden a disminuir conforme el peso molecular aumenta, mientras que la resistencia a la oxidación y la reducción aumentan. La solubilidad en agua de los HAPs va disminuyendo por cada anillo adicional.

Aunque su solubilidad acuosa no es buena, los HAPs sí son altamente solubles en solventes orgánicos debido a que son lipofílicos. Así mismo, estos compuestos son sensibles a la luz y tienen resistencia a las altas temperaturas. La mayoría de los HAPs son fluorescentes, emitiendo longitudes de onda características de la luz cuando se excitan (cuando las moléculas absorben la

luz) (Abdel-Shafy y Mansour 2016). Debido a su lipofilicidad, los hidrocarburos aromáticos policíclicos tienden a bioacumularse. Como se mencionó previamente, la resistencia del compuesto incrementa al aumentar su peso molecular, por lo que los compuestos con mayor peso molecular son altamente persistentes y bioacumulables, por ejemplo el benzo[a]pireno, el cual se ha encontrado que tiene una vida media de entre 229 y más de 1400 días en suelos y sedimentos, mientras que el fenantreno mostró una vida media de 16 a 126 días en la misma matriz (Kanaly y Harayama, 2000). La principal vía de degradación de los HAPs es por medio de microorganismos como las bacterias, sin embargo estos compuestos también pueden degradarse mediante procesos químicos y la fotodescomposición (Kanaly y Harayama 2000; Fasnacht y Blough 2003).

2.3.2. Fuentes de HAPs en el medio ambiente

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos entran al medio ambiente por medios naturales y también mediante actividades antropogénicas. Los HAPs se originan naturalmente de los depósitos de carbón y de petróleo, así como del alquitrán, de las emisiones volcánicas y de incendios forestales, sin embargo esto no contribuye significativamente a las emisiones de estos compuestos (Harris et al., 2011; Kordybach-Maliszewska, 1999). Por otra parte, las actividades antropogénicas que generan HAPs son todos los procesos de combustión incompleta de materia orgánica, como son la quema de madera, carbón, gas, aceite, así como las emisiones de los automóviles y camiones. La producción de los HAPs se ve favorecida por la deficiencia de oxígeno durante la combustión a temperaturas de entre 650 y 900°C. Además de las fuentes antropogénicas ya mencionadas, los HAPs también pueden provenir de la industria, principalmente del procesamiento de petróleo, sinterización de aluminio y producción de carbón, de la quema de

combustibles fósiles como diésel y gasolina, así como las centrales de generación de energía y calor. Por otra parte, los HAPs pueden generarse también en los hogares mediante el uso de hornos, chimeneas y estufas, así como de fuentes móviles tales como los automóviles y camiones, los cuales liberan partículas por el desgaste de los neumáticos y del asfalto. Otra fuente importante de HAPs en el medio ambiente es la incineración de residuos sólidos municipales y las quemas de tierras agrícolas (García-Flores et al., 2013; Kordybach-Maliszewska, 1999; Sun et al., 2017; Yunker et al., 2002). Algunos HAPs se evaporan a la atmósfera proveniente de las aguas superficiales y de los suelos; sin embargo, la mayoría se adhiere a las partículas sólidas y se depositan en el fondo de los cuerpos de agua, como sedimentos (Enrique García-Flores, 2012).

La mayoría de los HAPs se pueden encontrar en el medio ambiente en mezclas complejas y no como compuestos simples. Aunque como ya mencionó, las fuentes de los HAPs en el ambiente pueden ser muy diversas, estos pueden clasificarse básicamente en tres categorías:

- Fuentes pirogénicas: La combustión incompleta de materia orgánica a altas temperaturas (350-1200°C).
- Fuentes petrogénicas: El petróleo y sus derivados, se forman a partir de la combustión a temperaturas relativamente bajas durante largos periodos de tiempo. Incluyen derrames de petróleo, fugas de tanques de almacenamiento, derrames de aceite de motor y gasolina.
- Fuentes diagenéticas/biogénicas: Degradación de materia orgánica por medio de bacterias y sintetización por algunas plantas.

Los procesos pirogénicos generan mezclas de HAPs muy distintas a las que generan los procesos petrogénicos. Las mezclas provenientes de procesos pirogénicos tienen como

característica principal un alto peso molecular (HMW por sus siglas en inglés); mientras que los procesos petrogénicos producen mezclas de bajo peso molecular (LMW por sus siglas en inglés). Diversos autores han utilizado relaciones entre los HAPs para determinar las posibles fuentes de estos compuestos en una muestra (Yunker et al., 2002; García-Flores et al., 2013; Sun et al., 2017). Los HAPS de bajo peso molecular (LMW) son aquellos que en su estructura tiene dos o tres anillos aromáticos fusionados; mientras que los HAPS de alto peso molecular (HMW) son aquellos con cuatro o más anillos fusionados.

Las relaciones entre los HAPs de bajo peso molecular (LMW) y los de alto peso molecular (HMW) se pueden utilizar para identificar sus orígenes, es decir si estos provienen de fuentes petrogénicas o fuentes pirogénicas. Ésta relación ha sido ampliamente utilizada para la identificación de fuentes de los HAPs (Brown y Peake 2006; Liu et al., 2009; Tao et al., 2010). Generalmente, si en una muestra predominan los HAPs de bajo peso molecular (LMW), esto indica que su fuente es petrogénica, mientras que una mayor presencia de HAPs de alto peso molecular (HMW) sugiere que estos provienen de fuentes pirogénicas (Harris et al., 2011). Relaciones LMW/HMW menores a 1 indican que los HAPs derivan de fuentes pirogénicas, mientras que relaciones LMW/HMW mayores a 1 indican fuentes petrogénicas. Las fuentes pirogénicas pueden ser la combustión incompleta de combustibles fósiles o madera, mientras que las fuentes petrogénicas pueden ser derrames de diésel, petróleo, aceite de motor sin usar, gasolina, entre otros. En la Tabla 2.4 se presentan algunas de las relaciones más utilizadas para la identificación de fuentes de HAPs.

Tabla 2.4. Relaciones de HAPs para la identificación de fuentes (Modificado de: Bucheli et al., 2004).

Relación	Valor	Fuente
$\frac{\text{LMW}}{\text{HMW}}$	> 1	Petrogénica
	< 1	Pirogénica
$\frac{\text{BaA}}{(\text{BaA}+\text{CRY})}$	< 0.2	Petrogénica/Petróleo
	0.2 – 0.35	Mezcla petrogénica y pirogénica (petróleo o combustión)
	> 0.35	Pirogénica (combustión)
$\frac{\text{ANT}}{(\text{ANT}+\text{PHEN})}$	< 0.1	Petrogénica (petróleo)
	> 0.1	Pirogénica (combustión)
$\frac{\text{FL}}{(\text{FL}+\text{PYR})}$	< 0.4	Petrogénica (petróleo)
	0.4 – 0.5	Combustión de gasolina o diésel
	> 0.5	Pirogénica (combustión de materia orgánica como pasto, madera, carbón)
$\frac{\text{IcdP}}{(\text{IcdP}+\text{BghiP})}$	< 0.2	Petrogénica (petróleo)
	0.2 – 0.5	Combustión de combustibles líquidos como gasolina o diésel
	> 0.5	Pirogénica (combustión de materia orgánica como pasto, madera, carbón)

2.3.3. Propiedades tóxicas de los HAPs y efectos en la salud

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos pueden entrar al organismo a través de cualquier tejido que contenga grasa y se almacenan principalmente en los riñones y el hígado, y en menor frecuencia en el bazo, los ovarios y las glándulas suprarrenales (ATSDR, 1996). Los HAPs tienden a irritar la piel y sus efectos tóxicos en ésta están asociados con dermatitis aguda y crónica, con síntomas de picor y quemazón, así como pigmentación de la piel si se está expuesto de manera prolongada. También es sabido que algunos HAPs poseen propiedades mutagénicas, teratogénicas y cancerígenas. Los HAPs que se han identificado como posibles agentes cancerígenos son: el benzo[a]antraceno, el criseno, el benzo[b]fluoranteno, el benzo[k]fluoranteno, el benzo[a]pireno, el indeno[1,2,3-c,d]pireno, el benzo[g,h,i]perileno y el dibenzo[a,h]antraceno (Menzie et al., 1992). Es sabido que en los humanos, la vía respiratoria es la principal entrada de contaminantes, seguida de la vía dérmica y los HAPs pueden entrar al organismo a través de la respiración de polvo o partículas que tienen adheridos estos compuestos. Así mismo, se ha encontrado que el humo de tabaco puede ser una de las fuentes más importantes de HAPs cancerígenos, por lo que las personas que fuman, especialmente cigarros sin filtro, son quienes están más expuestas a estos compuestos y por ende al desarrollo de enfermedades provocadas por los HAPs (Menzie et al., 1992). Sin embargo, los no fumadores también se pueden ver expuestos a éstas sustancias al respirar aire contaminado. El Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH por sus siglas en inglés) concluyó que la exposición ocupacional a los productos de carbón puede aumentar el riesgo de cáncer de pulmón y piel en los trabajadores y estableció el límite de exposición ocupacional recomendado promedio de 0.1 mg de HAPs por m³ de aire para productos de alquitrán de hulla para una jornada laboral de 10 horas en una semana laboral de 40 horas. Así mismo, la

Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA por sus siglas en inglés), estableció un límite de 0.2 mg de HAPs por m³ de aire (ATSDR, 1996).

Entre los HAPs más peligrosos destacan el benzo[a]pireno y el dibenzo[a,h]antraceno. La Unión Europea ha elaborado regulaciones para proteger a las personas de los efectos causados por los HAPs, entre los cuales se incluye el establecimiento de límites máximos de benzo[a]pireno en alimentos, el cual es de 1 µg kg⁻¹ en alimentos ahumados y de 0.03 µg kg⁻¹ en alimentos sin preparación. Así mismo, la USEPA ha desarrollado un listado del potencial cancerígeno de algunos HAPs tomando como referencia al benzo[a]pireno por ser el de mayor potencial (Tabla 2.5).

Tabla 2.5. Potencial cancerígeno de ciertos HAPs con respecto al benzo[a]pireno.

HAP	Potencial cancerígeno
Benzo[a]pireno	1.0
Benzo[a]antraceno	0.14
Benzo[b]fluoranteno	0.17
Benzo[k]fluoranteno	0.02
Criseno	0.004

Fuente: García-Flores (2012)

Se ha demostrado que los HAPs aumentan el riesgo de cáncer de mama a través de una variedad de mecanismos. Uno de ellos, se encuentra comúnmente en nuestro medio ambiente en los gases del escape de motores diésel, la carne asada al carbón, el humo del tabaco y el aceite de cocina sobrecalentado (Rengarajan et al., 2015). Rajendran et al., (2014) informaron que el BaP tiene el potencial de causar cáncer de pulmón en animales de experimentación.

Debido a su naturaleza lipofílica, los HAPs tienen un alto potencial de biomagnificación a través de la cadena trófica (Kanaly y Harayama, 2000) y se ha encontrado que también tienen efectos tóxicos en los organismos acuáticos y en las aves. Algunos efectos encontrados en peces incluyen malformaciones, daño genético, disminución en el crecimiento, reducción en la capacidad de nado y la muerte (Harris et al., 2011). Las plantas pueden absorber estos compuestos a través de sus raíces y transportarlos hacia otras áreas de ella; mientras que los mamíferos, pueden absorber los HAPs mediante la inhalación, la ingesta o el contacto directo con la piel. Algunos efectos encontrados en mamíferos son anemia, incremento en el consumo de oxígeno (Ben-David et al., 2000), neurotoxicidad, mutagénesis y carcinogénesis (Harris et al., 2011).

2.3.4. HAPs en sedimentos de ríos y drenes

Sun et al., (2017) analizaron los 16 HAPs prioritarios para la USEPA en sedimentos de la cuenca del río Yinma en la provincia de Jilin, China, el cual es la fuente principal de agua para el suministro doméstico de los residentes locales y para el riego de las tierras agrícolas en la región. Ellos encontraron la presencia de 11 de los 16 HAPs analizados, siendo el naftaleno el que presentó la concentración más alta con una concentración promedio de 0.83 mg kg^{-1} . Además reportaron que los HAPs de bajo peso molecular fueron los que predominaron en los sedimentos, ocupando un 86.98% del total de HAPs; sin embargo, señalan que el origen de los HAPs es mixto (petróleo y combustión) de acuerdo a los resultados de las relaciones entre los HAPs, por lo cual recurrieron a la identificación de las posibles fuentes de acuerdo a las características de los sitios y a lo observado en ellos. Los HAPs pirogénicos fueron atribuidos a las descargas industriales, la combustión de carbón y residuos agrícolas, y a las descargas industriales principalmente. Mientras que los HAPs petrogénicos fueron atribuidos a las actividades petroleras y a los derrames de

petróleo producidos por las actividades pesqueras. Liu et al., (2009) aplicaron análisis estadísticos multivariados y relaciones entre HAPs con la finalidad de identificar el origen de estos en los sedimentos superficiales del río Huangpu en Shanghái, China. Sus resultados indicaron que los HAPs provienen tanto de fuentes pirogénicas como petrogénicas, identificando que la combustión de carbón contribuye con un 40%, las actividades de tráfico con un 36% y los derrames de productos derivados del petróleo con un 24%. Así mismo, las relaciones entre HAPs mostraron que las fuentes pirogénicas son la principal fuente de HAPs, contribuyendo con un 76% de los HAPs antropogénicos en los sedimentos de Shanghái. Además encontraron que la contaminación por HAPs es significativamente mayor en primavera, atribuyendo esto a que en esa época del año la combustión de carbón es significativamente más alta y a que la mayoría de las plantas de generación de energía eléctrica queman carbón para producirla.

2.4. pH

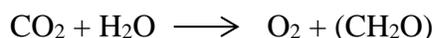
El potencial hidrógeno, conocido como pH es una medición de la concentración de los iones hidrógeno presentes en una solución, es decir la acidez o alcalinidad de una solución, en este caso el suelo. Por lo anterior en 1908, el bioquímico danés Sören Peter Lauritz Sørensen propuso que en lugar de concentraciones de iones hidrógeno (H^+) se usaran sus logaritmos negativos. Este índice logarítmico se representa por el símbolo pH y su definición establece que $pH = -\log_{10}[H^+]$ (Guerrero y Pujol 2006). El pH se expresa en términos de una escala que va de 0 a 14 (Figura 2.2), lo anterior implica que un pH bajo indica una alta concentración de iones hidrógeno. El pH determina también el número de hidrógenos reemplazables en la muestra, lo cual es un indicador de que existe la presencia de metales pesados. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a valores de pH ácido, excepto el arsénico, el selenio, el molibdeno y el cromo, ya que estos tienden a movilizarse a valores de pH alcalinos.



Figura 2.2. Escala de pH.

2.5. Materia Orgánica

El término materia orgánica del suelo es utilizado para todo el material orgánico incluyendo el humus (Rowell, 1994). La materia orgánica del suelo (MO) proviene de la descomposición de seres vivos que mueren sobre este y de la actividad biológica de los organismos vivos que contiene el suelo. El contenido de MO depende de varios factores como la humedad, la temperatura y la textura del suelo. La fuente primaria de la materia orgánica son los restos de plantas. Las fuentes de los elementos en la materia orgánica del suelo provienen principalmente de la fotosíntesis de las plantas, la cual combina el CO₂ de la atmósfera con el agua del suelo y produce carbohidratos, que son moléculas que contienen carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O) con una relación de CH₂O; en el proceso el O₂ es liberado a la atmósfera. La reacción neta se representa de la siguiente manera:



Los suelos de textura fina suelen tener un mayor contenido de materia orgánica que aquellos suelos de textura gruesa. Al contenido de materia orgánica también se le conoce como contenido de carbono orgánico, y este nos indica la calidad que tiene un suelo. En general, las propiedades fisicoquímicas del suelo que ejercen un efecto en la adsorción de metales son el pH, la materia orgánica y por último la capacidad de intercambio catiónico.

Diversos estudios han encontrado que los metales pesados y los contaminantes orgánicos hidrofóbicos (como los HAPs) tienen una alta afinidad con la materia orgánica, lo cual implica que el contenido de materia orgánica en los sedimentos desempeña un rol importante en la distribución de estos contaminantes, así como en su biodisponibilidad. Así mismo, también se ha reportado que el origen de la materia orgánica puede influir en la adsorción de los HAPs, siendo estos mayormente adsorbidos por partículas con un alto contenido de materia orgánica de origen vegetal (Li et al., 2009; Sun et al., 2017; Wang et al., 2001; Yang et al., 2010).

El método estándar para la determinación de materia orgánica es una técnica indirecta, en la cual el carbono de los materiales orgánicos es oxidado a CO₂ y ácidos orgánicos. La cantidad de agente oxidante utilizado es medida y la masa de carbono es determinada. En base al contenido de materia orgánica se calcula la masa de ésta, es por ello que en ocasiones se le conoce como contenido de carbono orgánico. El contenido de materia orgánica en suelos se presenta en un rango que varía desde 1.65 hasta 29% dependiendo el tipo de suelo y las características de este.

2.6. Textura

Los suelos son una mezcla de partículas minerales y material orgánico de distintos tamaños, su distribución por tamaño se denomina textura. El término textura se utiliza para representar la composición granulométrica del suelo, el cual está compuesto por distintos tamaños de partículas, cuya distribución es importante conocer en cualquier estudio de suelo que se realice. Los términos para clasificación de textura o granulometría de un suelo son: arcilla, limo y arena. Cada una de estas clasificaciones corresponde con una determinada composición de arena, de limo y de arcilla. La textura del suelo juega un papel importante en la dinámica de los metales, debido a que la presencia de macroporos puede causar una rápida infiltración y redistribución del agua y solutos del suelo, con lo cual se modifica el pH y por tanto también la disponibilidad de los metales.

Saeki et al., (1993) mencionan que existe un incremento en la concentración de metales pesados en las fracciones gruesas a las finas. Por tal, son las arcillas quienes contienen mayores cantidades de metales pesados. Por otro lado, los suelos que presentan textura fina tienen una capacidad de adsorción de metales mayor que aquellos suelos con textura arenosa. Los términos texturales se definen de forma gráfica utilizando un diagrama triangular de clasificación de textura de suelos, el cual representa los valores de las tres fracciones. Los valores de los porcentajes de

cada fracción se intersectan en el diagrama triangular y se obtiene de él, el nombre de la clasificación textural., En la Figura 2.3 se muestra el diagrama triangular para la clasificación de la textura del suelo de acuerdo a su contenido granulométrico propuesto por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA por sus siglas en inglés).

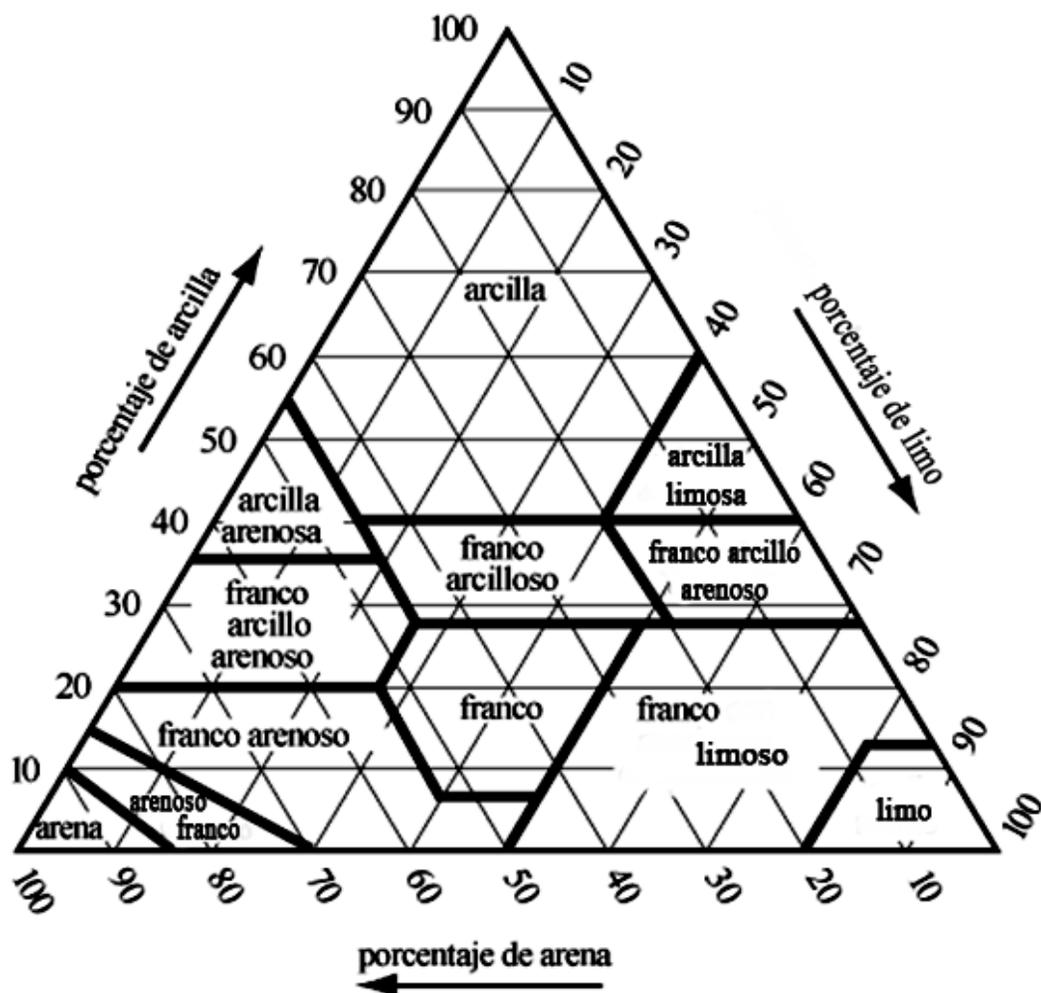


Figura 2.3. Diagrama triangular de clasificación de suelos de acuerdo a su textura (USDA).

3. DESCRIPCIÓN DE SITIOS DE MUESTREO

3.1. Ubicación geográfica del área de estudio

El estudio se realizó en el municipio de Mexicali, capital del estado de Baja California. El municipio de Mexicali se ubica al norte de estado de Baja California, en las coordenadas al norte 32° 43', al sur 30° 52' de latitud norte; al este 114° 42' y al oeste 115° 56' de longitud oeste. El estado de Baja California se localiza en la región noroeste de la república mexicana y limita al norte con la frontera de Estados Unidos de América, al este por el río Colorado y el mar de Cortés, al sur por el paralelo 28 y al oeste por el océano Pacífico. Mexicali es la segunda ciudad más poblada del estado de Baja California con una población de 988 417 habitantes (INEGI, 2015), con una extensión territorial que representa el 18% de la superficie del estado (Gobierno de Baja California, 2015).

3.2. Cuerpos de agua de Mexicali

Los principales cuerpos de agua del municipio de Mexicali son el Río Colorado, el Río Hardy y el Río Nuevo; existe también una extensa cantidad de canales y drenes que atraviesan el valle y la ciudad de Mexicali. Los principales cuerpos de agua y canales pueden observarse en la Figura 3.1.

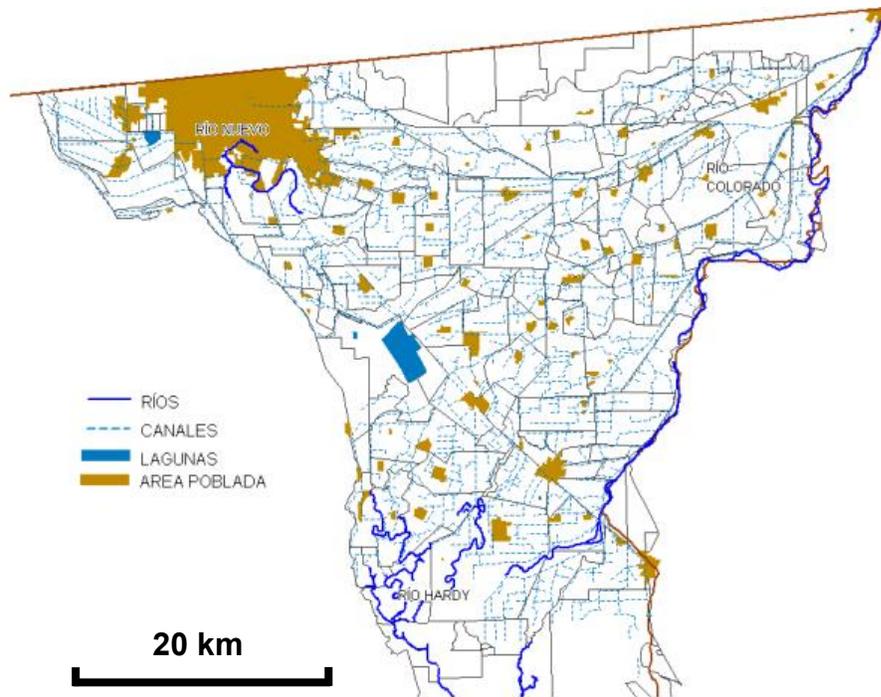


Figura 3.1. Localización de los principales cuerpos de agua en Mexicali (Ayuntamiento de Mexicali, 2011).

Es importante señalar, que las lagunas México, Xochimilco y Campestre reciben el aporte de agua de drenes agrícolas; mientras que el dren Mexicali, transporta aguas residuales de corrales de engorda de ganado, domésticas e industriales hacia el Río Nuevo (IMIP, 2017).

Las Figuras 3.2 y 3.3 son fotografías tomadas en algunos drenes de la zona urbana de Mexicali. En ellas se puede apreciar la gran cantidad de basura que es arrojada a estos, ocasionando taponamientos y en consecuencia la muerte de animales, así como el ambiente perfecto para el desarrollo de moscos y organismos patógenos.



Figura 3.2. Basura en dren de Mexicali.



Figura 3.3. Dren saturado de residuos sólidos en Mexicali.

Debido a lo anterior grandes volúmenes de agua, que contiene contaminantes, es descargada hacia los principales cuerpos de agua de la región sin ningún tratamiento previo, lo cual provoca contaminación ambiental y en ocasiones daños a la flora y a la fauna que habitan estos cuerpos.

3.3. Descripción de sitios de muestreo

Treinta y un sitios fueron muestreados para la recolección de sedimentos de drenes, así como dos canales revestidos con cemento, los cuales conducen agua limpia. Las concentraciones obtenidas de estos dos canales fueron utilizadas como blancos. Las ubicaciones de los sitios y sus características son mostradas en la Tabla 3.1. Así mismo, en la Figura 3.4 se ilustran dichas ubicaciones.

Durante el muestreo, fue posible apreciar que una gran parte de los sitios de estudios se encuentran rodeados de zonas habitacionales y comerciales, así como de una mezcla entre los antes mencionados y zonas industriales, lo cual podría favorecer la presencia de descargas clandestinas de aguas domésticas y/o residuales en estos drenes.

Tabla 3.1. Localización geográfica y características de los sitios de muestreo de sedimentos.

Sitio	Coordenadas geográficas	Características generales
S1	32°36'15" N 115°31'23" O	Situado en los límites del área urbana; rodeado de casas de bajo nivel socioeconómico así como de calles sin pavimentar y lotes baldíos. Vegetación espesa en las laderas del dren.
S2	32°39'19.01" N 15°26'43" O	Adyacente a una carretera principal de alto tráfico y un centro de transferencia de residuos domésticos centro de transferencia de basura (Unidad de Transferencia Xochimilco), abundante basura y mal olor.
S3	32°35'42.24" N 115°27'37" O	El sitio está rodeado por un nuevo desarrollo habitacional, adyacente a un parque y una carretera, se observaron algunos desechos plásticos en el sitio, así como actividades de pesca.
S4	32°34'55" N 115°22'26" O	El sitio está ubicado en un área industrial. El color del sedimento era negro y con un olor fétido. Se observaron algunos autos quemados y basura. Situado aguas abajo de un depósito de chatarra. Adyacente a la Carretera Federal no. 2.
S5	32°35'41.98" N 115°21'19" O	Este sitio se encuentra a 40 m del Boulevard Anillo Periférico cerca de áreas residenciales y rodeadas de lotes baldíos.
S6	32°39'09.78" N 115°22'41.27" O	El dren contenía agua estancada y se observó basura en los lados de este. El sedimento tenía un olor a solvente y un color negro. Ubicado en una zona comercial, al lado de un almacén de muebles, calzado y ropa.
S7	32°34'56.17" N 115°35'2.52" O	El sitio está ubicado en un área suburbana llamada El Progreso. Se observó una vegetación espesa en las orillas del dren. Está rodeado principalmente por áreas sin pavimentar y a un costado de la carretera de acceso a la calle Abelardo L. Rodríguez
S8	32°35'57.30" N 115°34'24.46" O	El dren se encuentra junto a una zona residencial semi abandonada. Se observó basura y vegetación espesa en los bancos del dren; fluye a través de áreas agrícolas.
S9	32°36'22.86" N 115°34'27.84" O	El sitio está ubicado en una zona suburbana, rodeada principalmente por campos agrícolas y al lado de una intersección de carreteras. Este dren fluye a través de áreas urbanas.
S10	32°36'49.49 N 115°34'25.28 O	El dren está ubicado al lado de una carretera y de casas, rodeado principalmente por áreas agrícolas y áreas sin pavimentar.

Continuación Tabla 3.1

S11	32°38'19.90" N 115°34'24.97" O	El sitio está rodeado de casas y al lado de la calle Camino Nacional, que se utiliza también como carretera hacia el centro de Mexicali. Se observó vegetación espesa y basura dentro del dren. La muestra fue tomada de un puente peatonal de metal oxidado.
S12	32°36'10.40" N 115°24'12.10" O	El sitio está ubicado aproximadamente a 60 m de un depósito de chatarra. Poca basura y vegetación se observaron en las orillas. Se observaron almejas de río en los sedimentos durante el muestreo.
S13	32°36'10.49" N 115°29'22.45" O	Dren semi seco con maleza, junto a un tiradero de chatarra y una escuela primaria.
S14	32°35'49.90" N 115°28'44.84" O	Maleza y basura se observaron en las orillas del dren, ubicado al lado de una zona habitacional y un estacionamiento, así como de una carretera. Durante el muestreo el nivel del agua era bajo.
S15	32°35'47.43" N 115°27'21.73" O	El sitio está ubicado adyacente a un área escolar, rodeado de áreas sin pavimentar y lotes baldíos. Se observaron derrames de basura y aceite en las orillas del dren.
S16	32°39'9.70" N 115°22'41.11" O	El mismo sitio de muestreo que S6 en un período diferente. Se observó que limpiaron el dren y eliminaron la vegetación y la basura. El dren contenía agua estancada como en el muestreo anterior. El olor del solvente no estaba presente ese momento.
S17	32°36'16" N 115°26'48" O	Adyacente a un centro de transferencia de basura (Unidad de Transferencia Xochimilco) y cerca de una carretera principal con alto tráfico. El sedimento tenía un olor fétido.
S18	32°36'10" N 115°26'31" O	El sitio está ubicado junto al estacionamiento en un área industrial. Basura y desechos de construcción como ladrillo, concreto y escombros de demolición se observaron en los lados y dentro del dren, así como derrames de aceite.
S19	32°35'51" N 115°26'55" O	El dren está ubicado a 70 m del centro de transferencia de basura (Unidad de Transferencia Xochimilco). Se observó espuma en la superficie del agua y vegetación densa en las orillas. El sedimento tenía mal olor.
S20	32°35'47" N 115°25'52" O	El sitio está adyacente a un cementerio, rodeado de áreas sin pavimentar y lotes baldíos. El dren contenía agua estancada y basura. Se observó que la maleza se eliminó recientemente.
S21	32°35'21" N 115°25'35" O	El dren está adyacente a un cementerio, 160 m río abajo del sitio S20, rodeado de áreas sin pavimentar. Se observó basura en las orillas y recientemente se eliminó la vegetación.

Continuación Tabla 3.1

S22	32°32'51" N 115°25'3" O	El sitio está adyacente a un pequeño granero y a la autopista # 5. Está rodeado principalmente por áreas sin pavimentar y cercano a zonas habitacionales.
S23	32°33'28" N 115°24'50" O	El dren se encuentra a 500 m río arriba del sitio S22, en los límites del área urbana. Está rodeado de establos de ganado y con vegetación espesa en las orillas del dren. El sedimento tenía olor a estiércol.
S24	32°34'8" N 115°25'36" O	El sitio está ubicado en una zona de viviendas, rodeada principalmente por caminos pavimentados. Se observó basura en las orillas del dren.
S25	32°34'42" N 115°22'31" O	El dren está ubicado en un área residencial. Se observó que el dren se ha utilizado como un vertedero clandestino. En las orillas y dentro del dren se observó basura como plásticos, televisores, fragmentos de vidrio y madera, así como una vegetación espesa.
S26	32°34'27" N 115°22'39" O	El dren se encuentra junto a una zona de viviendas semi abandonada y junto a las vías del ferrocarril. Basura y vegetación fueron observadas en las orillas del dren.
S27	32°35'3" N 115°22'21" O	El sitio está ubicado en un área industrial. Está al lado de un depósito de chatarra y de la Carretera Federal no. 2.
S28	32°35'2" N 115°21'11" O	El dren está ubicado en un área residencial, adyacente a un terreno baldío que se usa como campo de fútbol. Se observó basura como llantas y contenedores vacíos en las orillas de dren y vegetación.
S29	32°39'3" N 115°22'37" O	El sitio está adyacente a un almacén de muebles y ropa. La vegetación de las orillas había sido removida recientemente. El sitio está ubicado a 200 m de los sitios S6 y S16.
S30	32°39'3" N 115°22'26" O	El dren se encuentra adyacente a un área residencial, 330 m río arriba del sitio S29. Basura y vegetación fueron observadas en las orillas del dren.
S31	32°35'46" N 115°22'54" O	El dren está ubicado en un área que tiene una mezcla comercial y residencial. Se observó que el sotobosque había sido eliminado recientemente. Los sedimentos tenían un color oscuro.
B1	32°38'30" N 115°20'58" O	Canal de riego agrícola, revestido de cemento, conduce agua limpia y está ubicado a las afueras de la zona urbana.
B2	32°38'40" N 115°38'50" O	Canal de riego agrícola, revestido de cemento, conduce agua limpia y está ubicado a las afueras de la zona urbana.

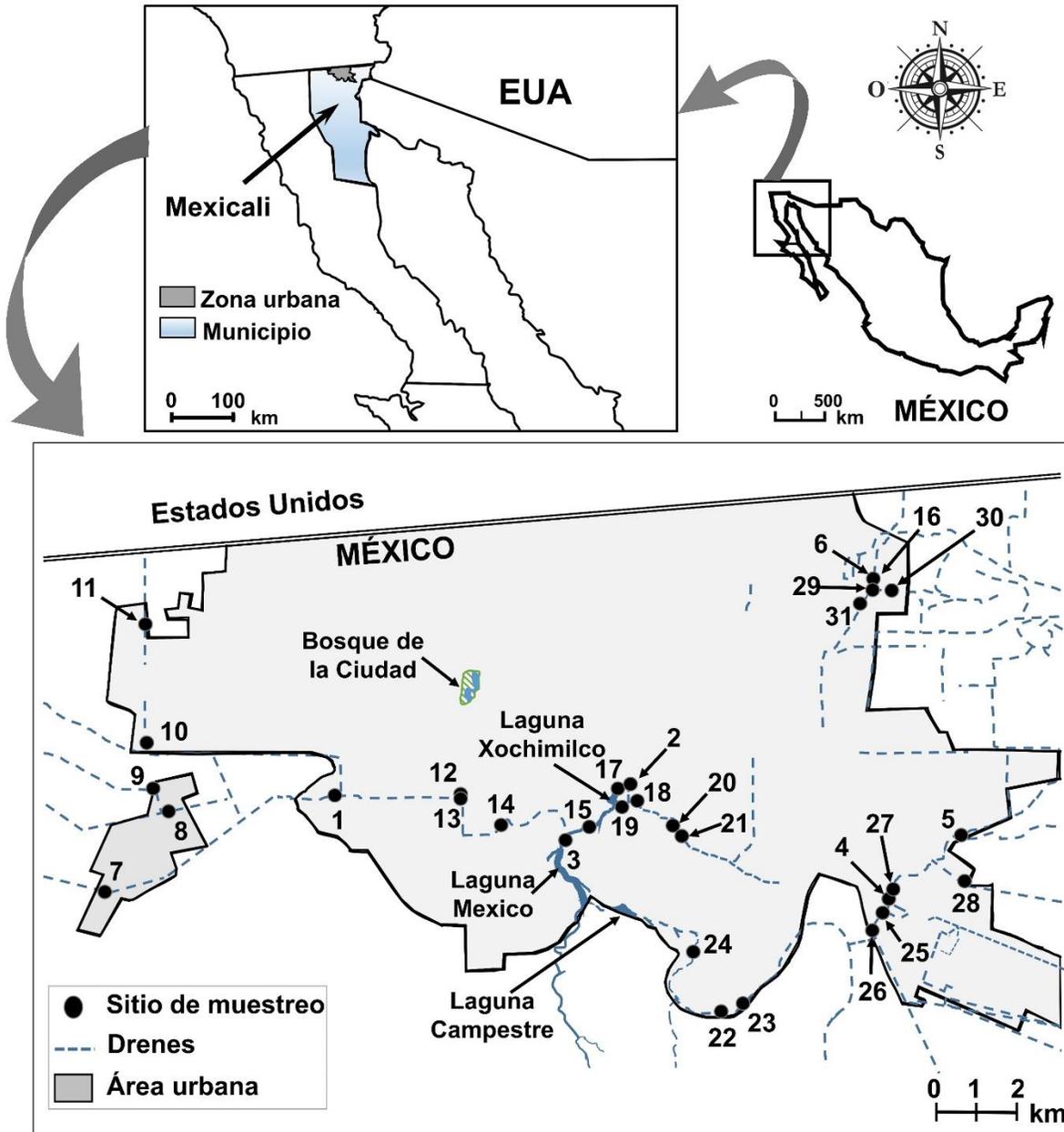


Figura 3.4. Mapa de ubicación de los sitios de muestreo (Fuente: Elaboración propia).

3.4. Fotografías de sitios de muestreo de sedimentos de drenes

Las Figuras 3.5 a la 3.12 muestran los drenes elegidos para el muestreo de sedimentos.

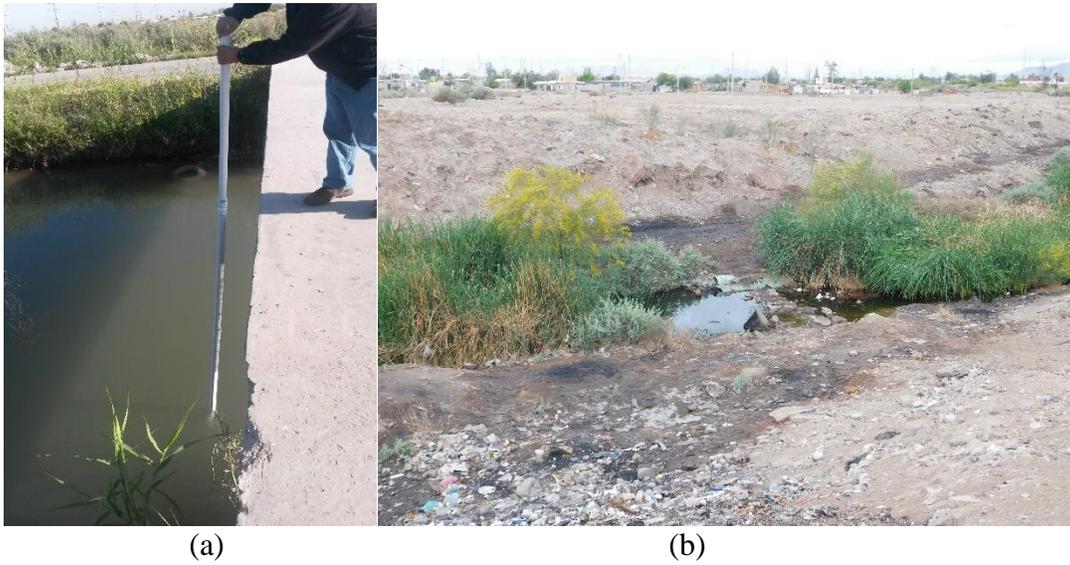


Figura 3.5. Sitios de muestreo (a) Sitio denominado S1 (b) Sitio denominado S18.



Figura 3.6. Sitio S4 denominado Ej. Puebla.



(a)

(b)

Figura 3.7. Sitios de muestreo (a) Sitio S3 (b) Sitio S6 y S16 denominado Coppel.



Figura 3.8. Toma de muestra sitio S7.



Figura 3.9. Sitios de muestreo (a) Sitio S14 (b) Colección de muestra de sedimentos.



(a)



(b)

Figura 3.10. Sitios de muestreo (a) Sitio S20 (b) Sitio S23.



Figura 3.11. Sitio denominado S26.



Figura 3.12. Sitio denominado S27.

4. METODOLOGÍAS

4.1. Muestreo

Se colectaron 31 muestras de sedimentos de distintos drenes ubicados en la zona urbana de Mexicali. Además, dos muestras de sedimento fueron tomadas en drenes a las afueras de la zona urbana con el fin de utilizar sus concentraciones de metales como valores de referencia. Para el análisis de los metales, se realizaron tres muestreos, siendo el primero en el mes de abril y el segundo en octubre del 2015, mientras que el tercer muestreo fue en el mes de abril del 2016. Por otra parte, para la extracción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se realizaron tres muestreos, los dos primeros en junio y agosto del 2017 y el tercero en mayo de 2018.

Los sedimentos fueron colectados mediante un muestreador de sedimentos de fondo de PVC de elaboración propia (Figura 4.1). Se tomaron alrededor de 500 g de sedimento, los cuales fueron colocados en recipientes de vidrio color ámbar con tapa previamente lavados con una solución de HNO_3 al 5% para las muestras de metales y con n-hexano para las muestras de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Durante el muestreo y transporte hacia el laboratorio, las muestras se mantuvieron en una hielera con contenedores de gel refrigerante manteniendo una temperatura aproximada de 4°C para asegurar su conservación.



Figura 4.1. Muestreador de PVC.

Los sitios de muestreo fueron seleccionados de acuerdo a las siguientes características: accesibilidad al sitio, condiciones del dren y sus alrededores, seguridad y localización.

4.2. Análisis

En la Tabla 4.1 se enuncian los parámetros que se analizaron en las muestras y las metodologías que siguieron para cada uno de ellos.

Tabla 4.1. Metodologías para el análisis de parámetros físicoquímicos, metales y HAPs.

Parámetro de análisis	Unidades	Metodología empleada
Potencial Hidrógeno (pH)		<ul style="list-style-type: none"> Método potenciométrico (NMX-AA-25-1984)
Materia orgánica	%MO	<ul style="list-style-type: none"> Método de Walkley and Black
Textura	% Arena	<ul style="list-style-type: none"> Método de la pipeta
	% Limo	
	% Arcilla	
	Clase textural	
Metales pesados	mg kg ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Método 3050B USEPA (digestión) Método 7010 USEPA (análisis mediante GFAAS) Método para Fe total (INECC 2006) Método Extracción Ultrasónica (Acetona/hexano 1:1 v/v) de acuerdo a la NMX-AA-146-SCFI-2008
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	µg kg ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> Cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS)

Previo a los análisis, las muestras recibieron un pretratamiento. En el caso de los sedimentos para la extracción y el análisis de los metales pesados, el pretratamiento consistió en homogenizar en húmedo cada una de las muestras, posteriormente tomar una parte de ésta y colocarla en una estufa a 40°C durante 24 h para su secado. Una vez secas, las muestras se trituraron de forma individual utilizando un mortero de porcelana y se hicieron pasar por un tamiz de 2 mm de tamaño de malla para finalmente homogenizarlas en seco dos veces.

Las fracciones de tamaño de partícula (% de arena, arcilla y limo) se obtuvieron mediante el método de la pipeta y las clases texturales fueron estimadas de acuerdo al triángulo de clases texturales propuesto por la USDA. El contenido de materia orgánica (% MO) de los sedimentos se cuantificó mediante el método de Walkley y Black y el análisis del pH se llevó a cabo mediante el método potenciométrico (NMX-AA-25-1984).

La digestión para el análisis de metales pesados fue llevada a cabo siguiendo dos metodologías diferentes según el metal de interés. El primer método de digestión fue para Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn, y se llevó a cabo siguiendo el método 3050B USEPA y, posteriormente, esas muestras se analizaron utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito modelo GF-5000 de la marca GBC. El segundo método utilizado fue para la extracción y análisis de Fe total, siguiendo la metodología propuesta por el Instituto Nacional de Ecología en el manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados (INECC, 2006).

En el caso de los sedimentos para la extracción y análisis de HAPs, las muestras fueron homogenizadas en húmedo, posteriormente una masa conocida de ésta fue puesta a secar a temperatura ambiente durante 7 días. Una vez secas las muestras, se procedió a triturarlas utilizando un mortero de porcelana y posteriormente cada una de ellas se hizo pasar por un tamiz con tamaño de malla de 2 mm. Los métodos previamente mencionados para la extracción y el análisis se describen a detalle en los siguientes apartados:

4.2.1. Método potenciométrico (pH)

La determinación del pH de los sedimentos se realizó con la siguiente metodología:

1. Calibrar el potenciómetro con las soluciones amortiguadoras de pH=4, pH=7 y pH=11.
2. Pesar 10 g de la muestra previamente cernida y tamizada a un tamaño de partícula de < 2 mm.
3. Colocar la muestra en un vaso de precipitados de 250 mL.
4. Agregar 90 mL de agua destilada y mezclar mediante un agitador durante 10 minutos.
5. Dejar reposar la solución por 30 minutos.
6. Medir el pH de cada muestra con el potenciómetro, lavando con agua destilada los electrodos entre cada muestra.

4.2.2. Materia orgánica

Para la cuantificación de materia orgánica en los sedimentos se utilizó el método de Walkley and Black (1934), el cual es descrito a continuación:

1. Pesar 1.5 g de muestra previamente tamizada y transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
2. Añadir 10 mL de una solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) con una concentración 1 N al matraz, agitar y dejar reposar.
3. Agregar 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.
4. Dejar reposar por 10 minutos.
5. Añadir 100 mL de agua desionizada y mezclar.
6. Medir la absorbancia de la muestra mediante un espectrofotómetro UV visible
7. Utilizando una curva estándar construida con soluciones de concentración conocida y transmitancia, calcular el porcentaje de materia orgánica (Figura 4.2).

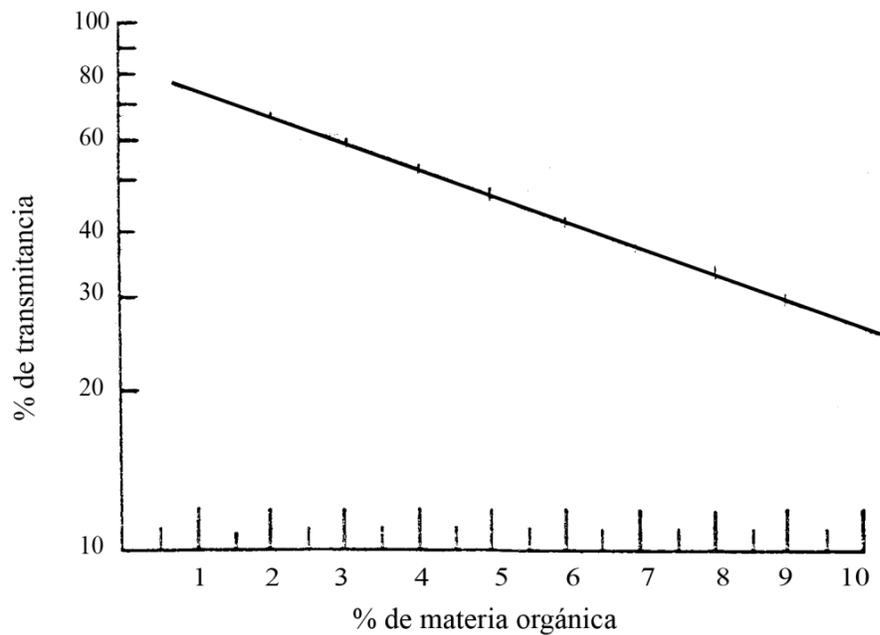


Figura 4.2. Curva estándar para cálculo de % de materia orgánica.

4.2.3. Textura de los sedimentos

Para clasificar la textura de los sedimentos es necesario cuantificar el porcentaje de arena, arcilla y limo presentes en estos, la metodología es descrita a continuación:

1. Pesar 10 g de sedimento y colocarlos en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
2. Añadir 10 mL de H₂O₂ al 30%, continuar agregando hasta que se observe que ya no hay reacción (burbujeo).
3. En una parrilla, calentar los matraces hasta que haya un cambio de coloración de negro a café claro y dejar enfriar.
4. Agregar 100 mL de agua desionizada y agitar hasta que se forme una suspensión.
5. Agregar 30 mL de una solución de oxalato de sodio saturada y agitar por 20 minutos.
6. Transferir la solución del matraz a una probeta de 500 mL limpia y seca

7. Añadir agua desionizada hasta llevar a un volumen de 500 mL.
8. Medir la temperatura de la suspensión y calcular la velocidad de sedimentación de las partículas mediante la Ley de Stoke.
9. Con el dato de la temperatura, determinar la profundidad a la que se debe tomar cada muestra y marcar en una pipeta graduada dicha profundidad.
10. Tapar perfectamente la boca de la probeta y agitar bien, cuidando no derramar solución, hasta que se forme una mezcla homogénea.
11. Coloque la probeta sobre una superficie plana y mida un tiempo de 40 segundos y tome la muestra con la pipeta graduada marcada en el paso número 9.
12. Agregue la muestra obtenida con la pipeta en un vaso de precipitados de 250 mL previamente tarado mediante una balanza analítica, se debe conocer la masa de cada vaso a utilizar.
13. Coloque el vaso de precipitados con la muestra en una estufa por 24 horas para evaporar el agua.
14. Deje transcurrir un periodo de 3 horas y repita los pasos del 10 al 13, pero en esta ocasión la profundidad debe ser a una tercera parte de la profundidad en que se tomó la muestra la primera vez.
15. Realizar los pasos del 10 al 14 para cada una de las muestras.
16. Pasadas las 24 horas, pesar los vasos con las muestras secas en la balanza analítica y determinar gravimétricamente la diferencia.
17. De acuerdo al porcentaje de arena, arcilla y limo de las muestras, revisar a que clasificación de suelo pertenece cada una mediante el triángulo de clase textural.

4.2.4. Metales pesados

Para la digestión de los sedimentos para la extracción de los metales (excepto Fe) se utilizó el método 3050B descrito por la USEPA. El método se describe a continuación:

1. Pesar 1 g de muestra pretratada y colocar en matraz Erlenmeyer de 250 mL.
2. Añadir 10 mL de una solución 1:1 HNO₃ y mezclar.
3. Cubrir la boca del matraz y calentar a $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por un lapso de 10 a 15 minutos (sin ebullición).
4. Dejar enfriar.
5. Agregar 5 mL de HNO₃ concentrado y cubrir la boca del matraz y dejar el reflujo por 30 minutos (si continúan generándose vapores café, agregar alícuotas de 5 mL de HNO₃ hasta que no se generen).
6. Evaporar hasta 5 mL a $95 \pm 5^{\circ}\text{C}$ sin ebullición por 2 h.
7. Dejar enfriar y agregar 2 ml de H₂O destilada.
8. Agregar 3 ml de H₂O₂ al 30% y cubrir la boca del matraz.
9. Calentar hasta que la efervescencia se detenga y dejar enfriar.
10. Continuar agregando alícuotas de 1 mL de H₂O₂ hasta que la efervescencia sea mínima (no más de 10 mL en total).
11. Continuar con el calentamiento hasta reducir el volumen a 5 mL durante 2 h.
12. Dejar enfriar y filtrar con filtro no. 41.
13. Aforar a 50 ml con H₂O destilada.

Para el análisis del contenido de Fe total en las muestras se utilizó la metodología propuesta por el Instituto Nacional de Ecología en el manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados, la cual es una determinación por colorimetría mediante espectrofotometría ultravioleta visible (INECC, 2006). Dicha metodología se describe a continuación:

1. En un tubo para centrifuga de 15, colocar 0.1 g de suelo.
2. Adicionar 5 ml de solución de HCl 0.5M.
3. Agitar intermitentemente durante una hora en vórtex.
4. Centrifugar por 10 minutos a 6000 rpm.
5. Tomar 0.2 ml del sobrenadante de la centrifugación.
6. Agregar 1 ml de solución de hidroxilamina hidrociorada 0.25 M ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) y esperar 1 hora.
7. Adicionar 1 ml de solución de o-fenantrolina.
8. Añadir 1 ml de solución buffer (buffer de acetato de sodio al 10% a pH 4).
9. Completar a 10 ml con agua destilada.
10. Agitar vigorosamente en vórtex y permitir el desarrollo del color (15 a 20 minutos).
11. Leer absorbancia a 510 nm.

Con la finalidad de realizar controles de calidad, se preparó una solución estándar con los metales a analizar a una concentración de 100 ppb de cada metal. De dicha solución se tomaron alícuotas de 0.5 mL y se agregaron a dos matraces distintos con muestras. Posteriormente se les realizó el método de digestión, descrito anteriormente. Así mismo, se preparó un blanco del método por duplicado, ambos sin adición de estándar. Las recuperaciones fueron del 95%.

4.2.5. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

4.2.5.1.Extracción

Para la extracción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se utilizó la metodología descrita en la Norma Mexicana NMX-AA-146-SCFI-2008, empleando el método de extracción por baño ultrasónico utilizando acetona/hexano (1:1, v/v) como disolvente de extracción. La metodología se describe a continuación:

1. Pesar 30 g de sedimentos secos de cada sitio con una precisión de 0.1 g y colocarlos en un vaso de precipitados de 500 mL.
2. Pesar 30 g de sulfato de sodio anhidro previamente activado.
3. Agregar 0.5 mL de surrogado a la muestra a fin de obtener una concentración final de 5 µg/mL.
4. Agregar el sulfato de sodio anhidro a la muestra y mezclar, agregar más sulfato de sodio si es necesario, con el fin de adsorber cualquier exceso de humedad.
5. Añadir 100 mL de disolvente de extracción, tapar y colocar en el baño ultrasónico (Ultrasonic L&R T-14).
6. Realizar una extracción durante un total de 15 minutos (intervalos de 5 minutos en funcionamiento y 5 minutos de pausa).
7. Filtrar por decantado utilizando un filtro de papel Whatmann no. 41, con un lecho de sulfato de sodio anhidro activado.
8. Repetir los pasos 5 al 7 por triplicado.
9. Reducir el volumen de la solución obtenida del filtrado hasta un volumen aproximado de 10 mL mediante un evaporador rotativo (Rotavapor R-210 Buchi) a una temperatura entre 15 y

20°C arriba del punto de ebullición del disolvente, retirar el matraz del baño y permitir que se enfríe.

10. Concentrar los extractos a un volumen de 1 mL mediante una corriente de nitrógeno y un tubo Kuderna-Danish.
11. Transferir a un vial con tapa y cubierta interna de PTFE y refrigerar para el análisis por cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS), los detalles del equipo y del método de análisis se describen en el siguiente apartado.

4.2.5.2. Análisis

Para el análisis de los HAPs fue utilizado un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 6890 Series con Detector Selectivo de Masas marca Agilent modelo 5973 Network con automuestreador modelo 7683 series de la marca Agilent. La columna del cromatógrafo de gases es una columna capilar de sílica fundida de 30 metros de longitud, un diámetro interno de 0.25 mm y un grosor de membrana de 0.25 μm , químicamente unida con 5% metil silicón, J & W (DB-5MS).

4.2.5.3. Cuantificación

La cuantificación de cada uno de los HAPs fue confirmada utilizando un estándar de la mezcla de los HAPs (Ultra Scientific PAH Mixture) con una concentración de 2000 $\mu\text{g/mL}$ en diclorometano:benzoceno 1:1, conteniendo los 16 HAPs: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno, benzo[a]pireno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, naftaleno, fenantreno y pireno.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Características fisicoquímicas de los sedimentos de drenes

Las propiedades fisicoquímicas que fueron analizadas en los sedimentos fueron pH, materia orgánica y textura. En los siguientes apartados se muestran los resultados obtenidos.

5.1.1. pH, materia orgánica y textura

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados de pH, materia orgánica (MO) y textura de las muestras analizadas. Los resultados de pH presentan una media (\pm DS) de 7.86 ± 0.6 mientras que el porcentaje de materia orgánica (%MO) tienen una media de 3.92 ± 2.44 . Por su parte, la mayoría de los sitios analizados presentó la textura denominada “franco” según la clasificación del triángulo textural, la cual tiene un mayor contenido de limo y arena (Figura 5.1). El 26% de las muestras (8 sitios) presentó una textura franca, seguido de un 19% de textura franco limoso, un 16% presentaron textura franco arenoso y finalmente un 13% presentó una textura arcillosa. La importancia de la clase textural y del porcentaje de materia orgánica de los sitios muestreados radica en que se ha encontrado que los metales pesados presentan una fuerte afinidad con los suelos arcillosos y con los altos contenidos de materia orgánica (Méndez-Romero et al., 2003), por tanto contar con esta información nos brinda una idea previa de lo que se podría encontrar en las muestras con lo que respecta al contenido de metales pesados.

Tabla 5.1. Resultados de análisis de pH y materia orgánica en sedimentos de drenes.

Sitio	pH	% MO	Textura	Sitio	pH	% MO	Textura
S1	8.23	1.28	Franco	S18	7.78	3.72	Franco
S2	8.29	1.08	Arcilla	S19	8.27	1.47	Franco arenoso
S3	8.37	0.99	Arcilla	S20	8.64	2.72	Franco arcilloso
S4	7.89	7.20	Franco	S21	8.28	9.19	Limo
S5	8.14	1.80	Arcilla	S22	8.05	4.58	Limo
S6	8.05	5.52	Arcilla	S23	8.23	3.69	Limo
S7	5.56	4.27	Franco	S24	7.76	2.35	Franco arcillo limoso
S8	7.0	3.38	Franco limoso	S25	7.70	5.82	Franco limoso
S9	7.48	3.15	Franco arenoso	S26	8.57	3.36	Franco arcillo limoso
S10	7.36	5.86	Franco	S27	7.35	11.40	Franco limoso
S11	7.53	5.39	Franco limoso	S28	8.60	2.41	Franco arcillo arenoso
S12	7.5	1.82	Franco	S29	7.86	5.05	Franco
S13	8.09	0.70	Franco arenoso	S30	8.49	2.26	Franco
S14	7.3	5.89	Franco limoso	S31	7.23	5.65	Franco arcilloso
S15	8.07	0.67	Franco arenoso	B1	8.08	4.32	Franco
S16	7.62	5.98	Franco arenoso	B2	7.99	4.04	Franco limoso
S17	8.52	2.92	Franco arenoso				

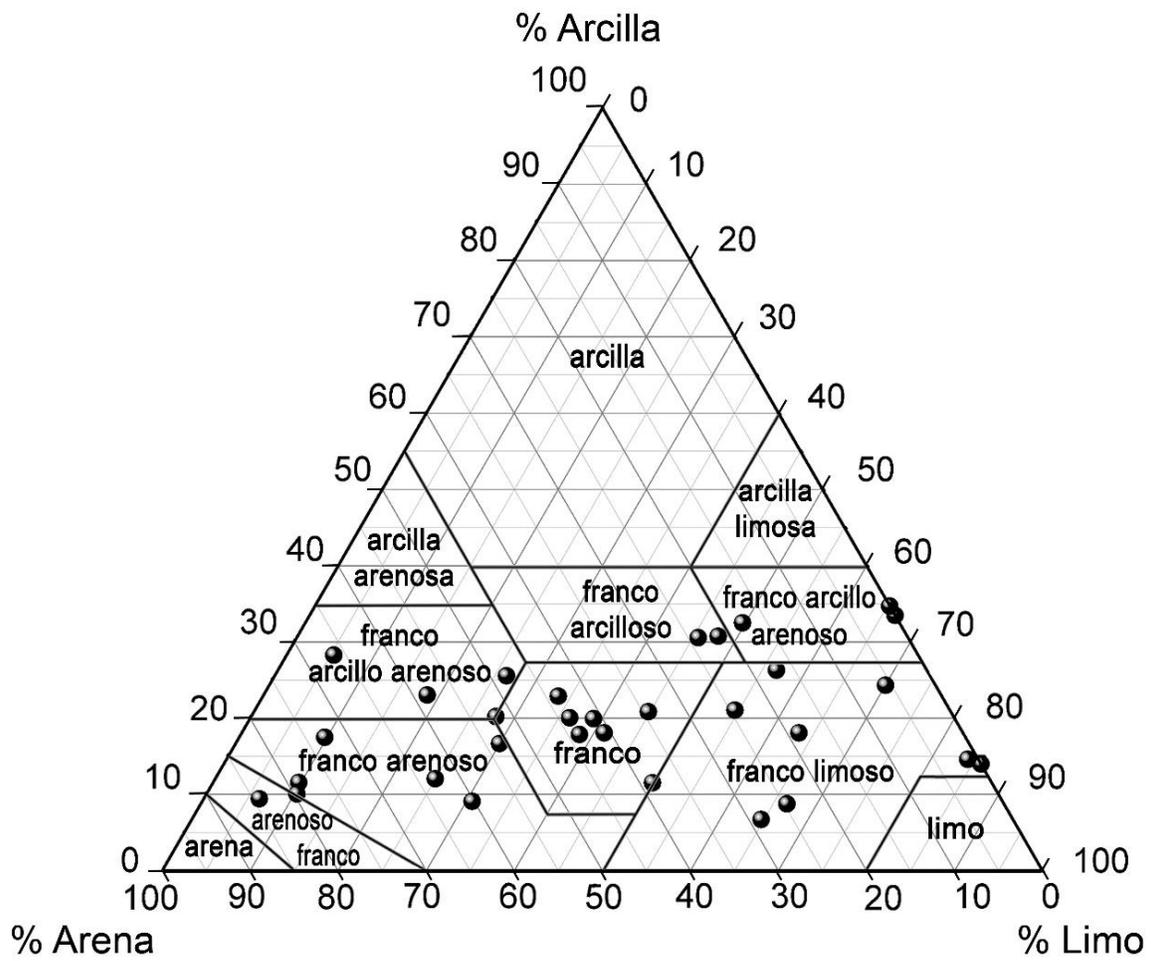


Figura 5.1. Distribución de los resultados obtenidos para el % de arcilla, arena y limo en el triángulo de clases texturales.

5.2. Metales pesados

Los resultados del análisis de metales pesados se observan en la Tabla 5.2. Los sedimentos presentaron las siguientes concentraciones promedio. Para Cd $0.28 \pm 0.19 \text{ mg kg}^{-1}$ con un rango de 0.03 a 0.8 mg kg^{-1} ; para Cu un promedio de $69.95 \pm 200.62 \text{ mg kg}^{-1}$ con un rango de 1.72 a $1152.22 \text{ mg kg}^{-1}$; para Cr la concentración promedio fue de $16.98 \pm 14.95 \text{ mg kg}^{-1}$ con un rango de 1.65 a 49.33 mg kg^{-1} ; para Fe la media fue de $44836.65 \pm 21745.25 \text{ mg kg}^{-1}$ con un rango de 12901.46 a $85992.20 \text{ mg kg}^{-1}$; para Ni la concentración promedio fue de $13.50 \pm 6.68 \text{ mg kg}^{-1}$ con un rango de 2.49 a 32.09 mg kg^{-1} , para Pb una media de $32.27 \pm 91.52 \text{ mg kg}^{-1}$ con un rango que fue desde ND hasta $530.97 \text{ mg kg}^{-1}$ y finalmente para Zn una media de $228.76 \pm 165.63 \text{ mg kg}^{-1}$ con un rango de 75.43 hasta $923.23 \text{ mg kg}^{-1}$. Por otra parte, los sitios control (B1 y B2) presentaron una media de 0.10 mg kg^{-1} para Cd, 6.04 mg kg^{-1} para Cu, 9.72 mg kg^{-1} para Cr, $27484.24 \text{ mg kg}^{-1}$ para Fe, 10.17 mg kg^{-1} para Ni, 13.10 mg kg^{-1} para Pb y $151.71 \text{ mg kg}^{-1}$ para Zn. Estos valores fueron comparados con las concentraciones encontradas en la corteza terrestre de sitios no contaminados los cuales se muestran en la Tabla 5.3 (Essington, 2004) y se puede observar que las medias obtenidos para los blancos en este estudio están dentro de los valores normales para suelos no contaminados. Por tanto, los valores promedio de los blancos se utilizaron en los análisis estadísticos e índices de contaminación que se presentan más adelante.

La prueba de Kolmogorov-Smirnov fue aplicada para evaluar si las concentraciones de metales se ajustaban a una distribución normal utilizando el software MiniTab 17® obteniendo que estos no siguen una distribución normal (p-valor > 0.05), con excepción del Fe (p-valor = 0.1). La gráfica de las distribuciones se muestra en los anexos.

Tabla 5.2. Concentración de metales en los sedimentos analizados (en mg kg⁻¹).

Sitio	Cd	Cu	Cr	Fe	Ni	Pb	Zn
S1	0.18	9.76	2.59	22370.96	10.50	2.54	93.63
S2	0.24	8.50	8.84	26520.90	10.62	20.42	282.34
S3	0.15	7.61	1.89	18768.95	2.49	2.11	78.73
S4	0.12	179.93	1.81	39474.46	13.68	9.45	252.10
S5	0.17	6.36	24.79	23872.31	10.29	14.87	230.86
S6	0.28	28.44	32.58	60818.20	13.56	15.96	287.59
S7	0.35	14.52	3.54	25406.69	11.09	5.31	106.56
S8	0.26	13.47	41.19	53459.47	32.09	15.79	241.45
S9	0.11	10.29	17.29	20670.90	10.33	12.48	206.87
S10	0.40	22.67	4.31	59879.65	18.98	38.59	134.45
S11	0.25	19.32	3.29	49057.64	18.30	-1.51	118.71
S12	0.16	8.01	1.72	33619.06	7.99	3.72	80.16
S13	0.23	8.08	1.81	12901.46	6.51	2.96	84.04
S14	0.08	1.72	3.56	55848.01	17.73	24.60	322.50
S15	0.18	6.08	1.65	15602.39	4.63	2.52	75.43
S16	0.03	17.07	2.65	85992.20	16.44	22.70	184.07
S17	0.50	82.21	8.23	33846.00	10.73	16.90	346.37
S18	0.75	87.77	29.65	76468.71	30.11	530.97	923.23
S19	0.22	1152.22	3.05	17680.43	8.04	33.18	285.63
S20	0.21	50.31	38.32	54286.66	11.63	20.52	258.40
S21	0.30	41.71	14.70	66836.44	13.05	16.22	335.94
S22	0.20	30.75	13.20	81693.24	10.67	16.49	243.91
S23	0.30	30.52	13.59	73638.63	12.50	19.94	146.40
S24	0.11	27.02	38.84	63842.26	10.36	18.39	135.11
S25	0.45	64.17	49.33	70286.37	17.92	27.25	517.73
S26	0.26	43.26	44.34	48272.13	16.51	21.17	195.47
S27	0.59	69.31	20.19	72451.91	28.57	28.54	414.29
S28	0.09	22.59	29.80	20050.64	8.82	14.68	115.68
S29	0.27	36.98	32.13	39288.35	13.26	15.38	144.75
S30	0.80	24.75	25.76	36251.29	9.35	12.91	105.12
S31	0.56	43.15	11.80	30779.72	11.79	15.45	143.92
Mínima	0.03	1.72	1.65	12901.50	2.49	ND	75.43
Máxima	0.80	1152.22	49.33	85992.20	32.09	530.97	923.23
Media	0.28	69.95	16.98	44836.70	13.50	32.27	228.76
DS	0.19	200.62	14.95	21745.25	6.68	91.52	165.63
Mediana	0.24	24.75	13.20	39474.46	11.63	15.96	195.47
B1	0.05	7.31	8.88	26048.43	6.70	12.58	192.10
B2	0.15	4.78	10.56	28920.05	13.64	13.63	111.31
B media	0.10	6.04	9.72	27484.24	10.17	13.10	151.71

ND: No detectado; DS: Desviación estándar; B1: Blanco 1; B2: Blanco 2; B media: Promedio de blancos

Tabla 5.3. Contenido de metales en suelos no contaminados alrededor del mundo en la corteza terrestre (mg kg^{-1}).

Elemento	Suelo (mediana y rango)	Corteza terrestre (media)	ER
Cd	0.35 (0.01-2)	0.11	3.2
Cu	30 (2-250)	50	0.60
Cr	70 (5-1500)	100	0.70
Fe	40000 (2000-550000)	41000	0.96
Hg	0.06 (0.01-0.5)	0.05	1.2
Ni	50 (2-750)	80	0.63
Pb	35 (2-300)	14	2.5
V	90 (3-500)	160	0.57
Zn	90 (1-900)	75	1.2

ER es la relación de enriquecimiento y es igual a la mediana de concentración de un elemento contenido en suelo dividido entre el contenido promedio de la corteza terrestre.

A pesar de que en México no se tiene registro de normas que regulen los límites máximos permisibles de metales en sedimentos, países con políticas ambientales más estrictas como Holanda y Canadá han implementado concentraciones objetivo o criterio para establecerlas como indicador de suelos no contaminados, así como concentraciones máximas de metales en las que sería necesaria la intervención para la remediación del sedimento (VROM, 2000). Las concentraciones objetivo se muestran en la Tabla 5.4 y se hace una comparación con las concentraciones promedio obtenidas en este estudio. Es posible observar que las concentraciones de Cd, Cr y Ni del presente estudio se encuentran dentro del rango de valores criterio de Holanda y de Canadá, aun considerando la desviación estándar. Así mismo, la concentración promedio de Pb en este estudio se encuentra dentro ambos valores criterios, pero al considerar la desviación estándar, este metal

estaría sobrepasando las concentraciones criterio tanto de Holanda como de Canadá. Por otra parte, el Cu excede el valor objetivo holandés y si se considera la desviación estándar estaría además excediendo el valor criterio canadiense. Lo anterior sugiere que algunos de los sitios analizados en el presente estudio se podrían clasificar como contaminados por Cu y Pb de acuerdo a las normas previamente mencionadas.

Tabla 5.4. Comparativo entre los valores de este estudio, la norma holandesa y la norma canadiense (en mg kg⁻¹).

Metal	Media	DS	Min	Max	Objetivo	Criterios
					Holandés	Canadá
Cd	0.28	0.19	0.03	0.80	0.80	2.2
Cu	69.95	200.62	1.72	1152.22	36.0	120.0
Cr	16.98	14.95	1.65	49.33	100.0	56.0
Ni	13.50	6.68	2.49	32.09	35.0	-----
Pb	32.27	91.52	ND	530.97	85.0	57.0

DS: Desviación estándar; Min: Mínimo; Máx: Máximo

5.2.1. Índice de geoacumulación de Müller (I_{geo})

El índice de geoacumulación (I_{geo}) fue propuesto por Müller en 1969 y se utiliza como un indicador cuantitativo de la contaminación por metales pesados en suelos y sedimentos que permite conocer el nivel de contaminación al comparar la concentración del metal en una muestra con la concentración de fondo del elemento. El I_{geo} se expresa de la siguiente forma:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 B_n} \right) \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde C_n es la concentración del metal analizado en el sedimento y B_n es el valor de fondo del metal en sedimento. El índice de geoacumulación consiste de 7 clases, los cuales se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Clasificación de índice de geoacumulación y grado de contaminación (Fuente: Loska et al., 1997).

Valor de I_{geo}	I_{geo}	Grado de contaminación
0	$I_{geo} \leq 0$	No contaminado
1	$0 < I_{geo} \leq 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} \leq 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 < I_{geo} \leq 3$	Moderado a fuertemente contaminado
4	$3 < I_{geo} \leq 4$	Fuertemente contaminado
5	$4 < I_{geo} \leq 5$	Fuertemente a muy fuertemente contaminado
6	$I_{geo} > 5$	Muy fuertemente contaminado

Los valores promedio de los metales analizados en los sitios B1 y B2 se usaron como valores de fondo para los índices de contaminación. Esta práctica ha sido respaldada por otros autores, que sugieren que la elección de las concentraciones de fondo necesita una base mineralógica y de textura similar a las muestras analizadas. Asimismo, estimaron que el uso de la corteza terrestre podría causar variaciones en los índices de hasta 50% para algunos metales (Loring y Rantala 1992; Covelli y Fontolan 1997).

El rango de los valores del I_{geo} fue el siguiente, para Cd (-2.54 a 2.40); para Cu (-2.40 a 6.99); para Cr (-3.15 a 1.76); para Pb (-3.22 a 4.76); para Ni (-2.61 a 1.07); para Fe (-1.68 a 1.06) y para Zn (-1.59 a 2.02) (Tabla 5.6). Los resultados mostraron que para la mayoría de los metales

analizados, los sedimentos están dentro de la categoría de no contaminados (Clase 0) a moderadamente contaminados (Clase 2), excepto Pb, Cd y Cu. Un sitio clasificado fuertemente a muy fuertemente contaminado (Clase 5, Sitio S18) por Pb. Dos sitios clasificados como moderados a fuertemente contaminados (Clase 3, Sitios S18 y S30) por Cd. Finalmente, para Cu, 7 sitios fueron clasificados como ligeramente contaminados fuertemente (Clase 3), dos sitios como fuertemente contaminados (Clase 4, S17 y S18), dos sitios como fuertemente y muy fuertemente contaminados (Clase 5 y 6, S4 y S19).

Tabla 5.6. Índices de geoacumulación calculados para los sedimentos de drenes urbanos.

Sitios	I _{geo}						
	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Fe	Zn
S1	0.24	0.11	-2.49	-2.95	-0.54	-0.88	-1.28
S2	0.66	-0.09	-0.72	0.06	-0.52	-0.64	0.31
S3	-0.05	-0.25	-2.95	-3.22	-2.61	-1.14	-1.53
S4	-0.35	4.31	-3.01	-1.06	-0.16	-0.06	0.15
S5	0.16	-0.51	0.77	-0.40	-0.57	-0.79	0.02
S6	0.88	1.65	1.16	-0.30	-0.17	0.56	0.34
S7	1.21	0.68	-2.04	-1.89	-0.46	-0.70	-1.09
S8	0.77	0.57	1.50	-0.32	1.07	0.37	0.09
S9	-0.47	0.18	0.25	-0.66	-0.56	-1.00	-0.14
S10	1.38	1.32	-1.76	0.97	0.32	0.54	-0.76
S11	0.71	1.09	-2.15	NC	0.26	0.25	-0.94
S12	0.07	-0.18	-3.09	-2.40	-0.93	-0.29	-1.51
S13	0.62	-0.17	-3.01	-2.73	-1.23	-1.68	-1.44
S14	-0.95	-2.40	-2.03	0.32	0.22	0.44	0.50
S15	0.22	-0.58	-3.15	-2.96	-1.72	-1.40	-1.59
S16	-2.54	0.91	-2.46	0.21	0.11	1.06	-0.31
S17	1.73	3.18	-0.82	-0.22	-0.51	-0.28	0.61
S18	2.30	3.28	1.02	4.76	0.98	0.89	2.02
S19	0.53	6.99	-2.26	0.76	-0.92	-1.22	0.33
S20	0.50	2.47	1.39	0.06	-0.39	0.40	0.18
S21	0.99	2.20	0.01	-0.28	-0.23	0.70	0.56
S22	0.37	1.76	-0.14	-0.25	-0.52	0.99	0.10
S23	0.98	1.75	-0.10	0.02	-0.29	0.84	-0.64
S24	-0.49	1.58	1.41	-0.10	-0.56	0.63	-0.75
S25	1.58	2.82	1.76	0.47	0.23	0.77	1.19
S26	0.79	2.25	1.60	0.11	0.11	0.23	-0.22
S27	1.96	2.93	0.47	0.54	0.91	0.81	0.86
S28	-0.81	1.32	1.03	-0.42	-0.79	-1.04	-0.98
S29	0.85	2.03	1.14	-0.35	-0.20	-0.07	-0.65
S30	2.40	1.45	0.82	-0.61	-0.71	-0.19	-1.11
S31	1.88	2.25	-0.31	-0.35	-0.37	-0.42	-0.66
Promedio	0.58	1.45	-0.59	-0.44	-0.35	-0.07	-0.27
Máximo	2.40	6.99	1.76	4.76	1.07	1.06	2.02
Concentraciones de fondo	0.10	6.04	9.72	13.10	10.17	27484.24	192.10

NC: No calculado

5.2.2. Factor de enriquecimiento (EF)

El factor de enriquecimiento (EF) es un indicador del grado de contaminación de origen antropogénico en suelos y sedimentos. Se utiliza como referencia para identificar la fuente de contaminación de acuerdo a una escala numérica preestablecida. Al calcular el factor de enriquecimiento de un metal es posible determinar si su concentración está enriquecida en comparación a su concentración natural. Los EF se calculan normalizando las concentraciones con un elemento abundante en la corteza terrestre que puede ser aluminio o hierro; en este caso se trabajó con Fe como elemento de referencia. El factor de enriquecimiento se define matemáticamente de la siguiente forma:

$$EF = \frac{(C_x/C_{Fe})_{muestra}}{(C_x/C_{Fe})_{corteza}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde $[C_x]_{muestra}$ es la concentración del metal de interés en la muestra, $[C_{Fe}]_{muestra}$ es la concentración de Fe en la muestra, $[C_x]_{corteza}$ es la concentración promedio del metal de interés en la corteza terrestre y $[C_{Fe}]_{corteza}$ es la concentración promedio de Fe en la corteza terrestre. Se han reconocido cinco categorías para clasificar los resultados del factor de enriquecimiento: si $EF < 2$ indica enriquecimiento mínimo; si $EF = 2-5$ enriquecimiento moderado; si $EF = 5-20$ enriquecimiento significativo; si $EF = 20-40$ altamente enriquecido y si $EF > 40$ extremadamente enriquecido (Lu et al., 2009).

Los factores de enriquecimiento se calcularon para tener una mejor comprensión de los orígenes de los metales pesados en los sedimentos (litogénicos o antropogénicos), usando Fe como un normalizador (Tabla 5.7). Los resultados mostraron que los sedimentos de drenes no están enriquecidos con Ni. Sin embargo, dos sitios mostraron estar ligeramente enriquecidos con Zn (S18 y S19). Así mismo, hubo nueve sitios (29%) ligeramente enriquecidos por Cr. Hay

un sitio ligeramente enriquecido (S19) y otro significativamente enriquecido (S18) por Pb y dos sitios (S18 y S19) ligeramente enriquecidos por Zn. Sin embargo, para Cd once sitios (35%) resultaron ligeramente enriquecidos y un sitio enriquecido significativamente. Además, doce sitios (39%) estaban ligeramente enriquecidos, cuatro sitios enriquecidos significativamente, un sitio enriquecido (S4) y otro muy enriquecido con Cu (S19). Estos hallazgos indican que los sedimentos urbanos están enriquecidos con metales pesados, especialmente Cu, Cd y Cr. En la Tabla 5.7 se observan los valores de EF obtenidos para los sitios de este estudio.

Tabla 5.7. Factores de enriquecimiento (EF) en los sedimentos.

Muestra	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
S1	2.2	2.0	0.3	0.2	1.3	0.8
S2	2.5	1.5	0.9	1.6	1.1	1.9
S3	2.1	1.8	0.3	0.2	0.4	0.8
S4	0.8	20.7	0.1	0.5	0.9	1.2
S5	1.9	1.2	2.9	1.3	1.2	1.8
S6	1.2	2.1	1.5	0.6	0.6	0.9
S7	3.8	2.6	0.4	0.4	1.2	0.8
S8	1.3	1.1	2.2	0.6	1.6	0.8
S9	1.4	2.3	2.4	1.3	1.4	1.8
S10	1.8	1.7	0.2	1.4	0.9	0.4
S11	1.4	1.8	0.2	-0.1	1.0	0.4
S12	1.3	1.1	0.1	0.2	0.6	0.4
S13	4.9	2.8	0.4	0.5	1.4	1.2
S14	0.4	0.1	0.2	0.9	0.9	1.0
S15	3.1	1.8	0.3	0.3	0.8	0.9
S16	0.1	0.9	0.1	0.6	0.5	0.4
S17	4.0	11.0	0.7	1.0	0.9	1.9
S18	2.7	5.2	1.1	14.6	1.1	2.2
S19	3.4	296.3	0.5	3.9	1.2	2.9
S20	1.1	4.2	2.0	0.8	0.6	0.9
S21	1.2	2.8	0.6	0.5	0.5	0.9
S22	0.7	1.7	0.5	0.4	0.4	0.5
S23	1.1	1.9	0.5	0.6	0.5	0.4
S24	0.5	1.9	1.7	0.6	0.4	0.4
S25	1.7	4.2	2.0	0.8	0.7	1.3
S26	1.5	4.1	2.6	0.9	0.9	0.7
S27	2.2	4.3	0.8	0.8	1.1	1.0
S28	1.2	5.1	4.2	1.5	1.2	1.0
S29	1.9	4.3	2.3	0.8	0.9	0.7
S30	6.0	3.1	2.0	0.7	0.7	0.5
S31	4.9	6.4	1.1	1.1	1.0	0.8
Promedio	2.1	13.0	1.1	1.3	0.6	1.0
Máximo	6.0	296.3	4.2	14.6	1.6	2.9
Concentraciones de fondo (mg kg ⁻¹)	0.1	6.1	9.7	13.1	10.2	151.7

5.2.3. Factor de contaminación (CF) e Índice de Carga de Contaminantes (PLI)

El factor de contaminación (CF por sus siglas en inglés) fue primero sugerido por Hakanson (1980) y es una relación utilizada para evaluar la contaminación de un metal pesado individualmente en una muestra. El CF se puede obtener mediante la división de la concentración de metal en la muestra de sedimento y la concentración del metal en el sedimento de fondo. Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$CF = \left(\frac{C_m}{CB_n} \right)_{muestra} \quad \text{Ec. (3)}$$

donde C_m es la concentración de metal en la muestra y CB_n es la concentración de fondo del metal. El resultado se puede interpretar de la siguiente manera: $CF < 1$ indica baja o nula contaminación; $1 \leq CF < 3$ una contaminación moderada; $3 \leq CF < 6$ indica una contaminación considerable y $CF \geq 6$ indica una contaminación muy alta.

El índice de carga de contaminantes (PLI) combina los factores de contaminación de cada metal y permite conocer la carga de contaminación por metales pesados que tiene esta muestra, lo que permite clasificarlo como contaminado o no contaminado. Si el valor de PLI es mayor que 1, la muestra está contaminada, pero si el PLI es inferior a 1, indica que no está contaminado. Se calcula con la siguiente ecuación:

$$PLI = (CF_1 * CF_2 * CF_3 * \dots * CF_n)^{1/n} \quad \text{Ec. (4)}$$

donde CF es el factor de contaminación y n es el número de metales (en este estudio $n = 7$).

Los valores de CF mostraron que 18 sitios (58%) están moderadamente contaminados por Cd, 7 sitios (23%) tienen una contaminación considerable y dos sitios (S18 y S30) se clasificaron como muy contaminados (Tabla 5.8). Por otro lado, los valores de CF para Cu mostraron que el

35% de los sitios están muy contaminados (especialmente S4, S18 y S19), estos sitios también se clasificaron como muy fuertes y muy contaminados según sus valores de Igeo. El resto de los sitios se puede considerar entre la contaminación moderada y considerable por Cu. En el caso de Cr, los valores de CF mostraron que el 55% de los sitios se clasificaron como moderadamente a considerablemente contaminados y el 45% de los sitios se consideraron como no contaminados por este metal. Para el resto de los metales analizados (Fe, Ni y Pb), solo en algunos sitios se observaron valores de CF superiores a tres; para Fe y Ni, dos sitios se clasificaron como considerablemente contaminados (S16 y S22 y S8 y S18, respectivamente). Un sitio (S18) mostró estar muy contaminado por Pb y considerablemente contaminado por Zn y al igual que el sitio (S25). Según los resultados de la CF, el sitio S18 fue identificado como contaminado por Cd, Cu, Cr, Pb y Zn y esto podría deberse a su ubicación en un área industrial y a la basura, desechos de construcción y derrames de petróleo observados en las orillas del dren. Los valores de PLI obtenidos mostraron que la mayoría de los sitios de muestreo (77%) se clasificaron como contaminados, especialmente el sitio S18 (PLI=6.8) seguido del sitio S25 y S27 (PLI = 3.6) (Tabla 5.8). Paramasivam et al., (2015) reportaron altos valores de PLI (rango: 4-8.46) y declararon que los desechos sólidos y los efluentes del tráfico son responsables de liderar la contaminación por metales pesados. Los resultados de los índices de contaminación sugieren que las actividades en los alrededores de los sitios están afectando la calidad del sedimento y, por lo tanto, algunos de ellos podrían clasificarse como contaminados.

Tabla 5.8. Factor de contaminación e índice de carga de contaminantes (PLI) en los sedimentos de drenes urbanos.

Sitios	CF							PLI
	Cd	Cu	Cr	Fe	Ni	Pb	Zn	
S1	1.8	1.6	0.3	0.8	1.0	0.2	0.6	0.7
S2	2.4	1.4	0.9	1.0	1.0	1.6	1.9	1.4
S3	1.5	1.3	0.2	0.7	0.2	0.2	0.5	0.5
S4	1.2	29.08	0.2	1.4	1.3	0.7	1.7	1.5
S5	1.7	1.1	2.6	0.9	1.0	1.1	1.5	1.3
S6	2.8	4.7	3.4	2.2	1.3	1.2	1.9	2.3
S7	3.5	2.4	0.4	0.9	1.1	0.4	0.7	1.0
S8	2.6	2.2	4.2	1.9	3.2	1.2	1.6	2.2
S9	1.1	1.7	1.8	0.8	1.0	1.0	1.4	1.2
S10	4.0	3.8	0.4	2.2	1.9	2.9	0.9	1.8
S11	2.5	3.2	0.3	1.8	1.8	-0.1	0.8	-1.0
S12	1.6	1.3	0.2	1.2	0.8	0.3	0.5	0.7
S13	2.3	1.3	0.2	0.5	0.6	0.2	0.6	0.6
S14	0.8	0.3	0.4	2.0	1.7	1.9	2.1	0.9
S15	1.8	1.0	0.2	0.6	0.5	0.2	0.5	0.5
S16	0.3	2.8	0.3	3.1	1.6	1.7	1.2	1.1
S17	5.0	13.6	0.8	1.2	1.1	1.3	2.3	2.2
S18	7.5	14.5	3.1	2.8	3.0	40.5	6.1	6.8
S19	2.2	190.6	0.3	0.6	0.8	2.5	1.9	2.3
S20	2.1	8.3	3.9	2.0	1.1	1.6	1.7	2.4
S21	3.0	6.9	1.5	2.4	1.3	1.2	2.2	2.2
S22	2.0	5.1	1.4	3.0	1.0	1.3	1.6	1.9
S23	3.0	5.0	1.4	2.7	1.2	1.5	1.0	2.2
S24	1.1	4.5	4.0	2.3	1.0	1.4	0.9	2.0
S25	4.5	10.6	5.1	2.6	1.8	2.1	3.4	3.6
S26	2.6	7.2	4.6	1.8	1.6	1.6	1.3	2.7
S27	5.9	11.5	2.1	2.6	2.8	2.2	2.7	3.6
S28	0.9	3.7	3.1	0.7	0.9	1.1	0.8	1.4
S29	2.7	6.1	3.3	1.4	1.3	1.2	1.0	2.2
S30	8.0	4.1	2.7	1.3	0.9	1.0	0.7	2.2
S31	5.6	7.1	1.2	1.1	1.2	1.2	0.9	2.1

5.2.4. Coeficientes de correlación

Se calcularon los coeficientes de correlación de Spearman para las concentraciones de los metales en los sedimentos (Tabla 5.9). Esta es una prueba estadística que permite medir el grado de asociación entre dos variables cuando éstas presentan rangos amplios. De acuerdo a la clasificación descrita por Hinkle et al., (2003), los valores de correlación puede ser interpretados de la siguiente manera: valores de 0.00 a 0.30 indican no correlación, de 0.30 a 0.50 indican una baja correlación; de 0.50 a 0.70 indican una correlación moderada; de 0.70 a 0.90 indican una fuerte correlación y de 0.90 a 1.00 indican una muy fuerte correlación.

Varios autores han indicado una relación directa entre la materia orgánica y los metales pesados en los sedimentos (Lin y Chen 1998; Pradit et al., 2010; El-Mashali et al., 2015). Los valores de correlación de Spearman mostraron que la mayoría de los metales pesados analizados se correlacionaron con el %MO, excepto Cd y Cr. Se observó una correlación muy fuerte entre el Ni y el %MO ($r_s = 0,80$) y una fuerte correlación entre el Fe y el %MO ($r_s = 0,72$). El cobre, el plomo y el zinc también se correlacionaron moderadamente con el %MO. Algunos autores han indicado que el valor %MO podría usarse como indicador de contaminación, debido a su afinidad y su alta capacidad de almacenamiento de metales pesados (Lin y Chen 1998; Marchand et al., 2011; Taghinia Hejabi et al., 2011). El níquel y el hierro también mostraron una fuerte correlación con el % de limo en los sedimentos, lo que indica que estos metales quedaron atrapados en los sedimentos más finos, ricos en contenido de materia orgánica, que tienen una gran capacidad de intercambio de cationes. Por otro lado, Cd, Cu, Cr, Pb y Zn mostraron una correlación débil positiva con la fracción de limo, implicando que hay otros factores que afectan estas concentraciones de metales en los sedimentos, es decir, fuentes antropogénicas (Nguyen et al., 2016).

Se encontró una correlación positiva entre Fe y el resto de los metales pesados. La correlación de Fe fue fuerte con Ni ($r_s = 0.73$) y con Pb ($r_s = 0.62$), mientras que con Cu y Cr fue moderada ($r_s = 0.43$ y $r_s = 0.42$, respectivamente). Estos resultados concuerdan los reportados en otros estudios sobre sedimentos (Baptista-Neto et al., 2000; Yang et al., 2012; Zhu et al., 2017). La correlación moderada y fuerte entre el Fe y los demás metales pesados del estudio, podría indicar que el Fe atrae estos metales pesados (Cu, Cr, Pb, Ni y Zn), esto debido a su alta capacidad para adsorberlos y formar enlaces covalentes (Gadde y Laitinen 1974). Además, estas correlaciones indican que estos metales pueden tener fuentes en común, las cuales pueden ser de origen natural o antropogénico (Baptista-Neto et al., 2000). De Saedeleer et al., (2010) analizaron los datos de 105 sedimentos de río de Flanders, Bélgica y reportaron valores similares de correlación positiva para Pb, Cu, Ni y Cr con Fe. Según sus hallazgos, ellos sugieren que el contenido de Fe puede ser un parámetro importante para predecir las concentraciones de metales pesados en los sedimentos. Por otra parte, en el presente estudio se observó una fuerte correlación entre Zn y Pb ($r_s = 0.72$), una correlación moderada entre Zn y Cu ($r_s = 0.59$), de igual manera para Zn y Ni ($r_s = 0.57$) y para Zn y Fe ($r_s = 0.54$). Lo anterior podría sugerir que estos metales (Cu, Pb, Ni, Fe y Zn) tienen una fuentes en común y esto también fue identificado al analizar los coeficientes de correlación del Fe con el resto de los metales pesados estudiados. Estos resultados indican además que podría tratarse de fuentes diversas de contaminación. De acuerdo con Suresh et al., (2011) un valor alto del coeficiente de correlación entre los elementos, indica que los metales tienen fuentes comunes, pero además indica que tienen dependencia mutua y el mismo comportamiento durante su transporte. Resultados similares han sido reportados por otros autores (Sindern et al., 2007; Suresh et al., 2012). El plomo fue el metal que está más correlacionado con los otros metales analizados y esto podría indicar que Cu, Cr, Ni, Fe, Zn y Pb pueden tener una fuente común.

Tabla 5.9. Coeficientes de correlación de Spearman para metales pesados en los sedimentos de drenes urbanos.

	Cd	Cu	Cr	Pb	Ni	Fe	Zn	%MO	Limo %	Arcilla %
Cd	1.00									
Cu	0.51*	1.00								
Cr	0.32**	0.38*	1.00							
Pb	0.29	0.53**	0.44*	1.00						
Ni	0.40*	0.41*	0.40*	0.54**	1.00					
Fe	0.26	0.43*	0.42*	0.62**	0.73**	1.00				
Zn	0.29	0.59**	0.45*	0.72**	0.57**	0.54**	1.00			
OM (%)	0.27	0.44*	0.21	0.42*	0.80**	0.72**	0.51**	1.00		
Limo (%)	0.23	0.31	0.37*	0.27	0.69**	0.72**	0.31	0.71**	1.00	
Arcilla (%)	0.04	0.12	0.43*	0.03	-0.07	0.10	-0.02	-0.22	0.14	1.00

* Correlación significativa a 0.05 (dos colas)

** Correlación significativa a 0.01 (dos colas)

5.2.5. Análisis de componentes principales (ACP)

Los datos composicionales son aquellos que se componen de elementos que a su vez forman parte de un todo, por ejemplo las concentraciones, las cuales pueden expresarse en partes por billón (ppb), partes por millón (ppm), miligramos por litro (mg L^{-1}) o miligramo por kilogramo (mg kg^{-1}). Los datos composicionales están además limitados por la restricción de la suma constante, lo que implica que al sumar todos los elementos que componen una muestra, estos deben sumar el 100% del contenido. En el caso de los metales pesados, esto significa que si la concentración de un metal disminuye, la concentración de otro metal debe aumentar, debido a la restricción de la suma constante (Pawlowsky-Glahn y Buccianti 2011). Los datos composicionales son también conocidos como datos cerrados debido a la restricción de la suma constante; por ello se ha propuesto la aplicación de transformaciones log-cociente o log-ratio para “abrir” estos datos cerrados y con ello

permitir el uso de métodos estadísticos clásicos (Aitchison, 1982, 1984, 1986). Algunos autores han resaltado la importancia de aplicar transformaciones log-ratio al conjunto de datos previo a la realización de un análisis de componentes principales, con la finalidad de evitar interpretaciones engañosas (Kucera y Malmgren 1998; Buccianti y Pawlowsky-Glahn 2005; Faith 2015; Gallo et al., 2016; Kirkwood et al., 2016; Sierra et al., 2017). En el presente estudio, se identificó que las concentraciones de metales pesados son datos composicionales, por lo que se les aplicó una transformación log-ratio centrada (CLR) a cada una de las concentraciones de metales pesados (Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb y Zn) en los sedimentos de drenes; el objetivo de dicha transformación fue evitar el efecto de cierre de los datos antes mencionado. La transformación CLR se llevó a cabo utilizando el software CoDaPack versión 2.02.21. Posteriormente, se realizó un análisis factorial utilizando componentes principales como método de extracción y rotación VARIMAX para todos los datos transformados. De acuerdo al criterio de Kaiser, los factores con eigenvalores mayores que 1 fueron seleccionados y los resultados del análisis se muestran en la Tabla 5.10. Se extrajeron tres factores, los cuales representaron el 76.7% de la varianza total. El primer factor (F1) explicó el 32.9% de la varianza total y estaba compuesto por Ni, Fe y Zn. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la correlación de Spearman, que indican una fuente común de Ni y Fe, el cual se identificó como de origen litogénico debido a que los valores obtenidos en los índices de contaminación mostraron que la mayoría de los sitios no se encuentran contaminados por estos metales. El segundo factor (F2) representó el 23.3% de la varianza total, siendo el Cd la carga principal del factor. Las posibles fuentes de Cd son combustión de aceite, fertilizantes debido al anterior uso agrícola de la tierra en el área de estudio, desgaste de neumáticos y corrosión de metales galvanizados presentes en la basura observada en el dren. (Alloway, 1995; Makepeace et al., 1995; Sutherland, 2000). El tercer factor (F3) explicó el 20.5% de la varianza total y resalta al Cu como carga principal. La posible fuente de Cu en los drenes podría ser las descargas de aguas residuales industriales debido a que las

concentraciones más altas de este metal fueron observadas en los sitios ubicados en los alrededores a zonas industriales. Además, otra posible fuente de Cu, en los sedimentos de los drenes, podría ser las aguas de retorno agrícola, ya que se ha reportado que los fertilizantes, los fungicidas y los protectores de cultivos contienen cobre (Acosta et al., 2010; Alloway, 1995). Por otra parte, los sitios S22 y S23 están ubicados junto a establos de ganado y las muestras de estos sitios tenían olor a excremento. Estos sitios mostraron concentraciones similares de Cu que sugieren que el estiércol podría ser otra fuente de metales pesados en los sedimentos, el cual ha sido identificado como fuente de metales pesados en diversos estudios (Cang et al., 2004; Hamid et al., 2013; McBride y Spiers, 2001)

Tabla 5.10. Análisis de factores con ACP como método de extracción y rotación varimax.

Variable	F1	F2	F3
Cd	-0.03	0.82	0.05
Cu	-0.42	0.25	0.76
Cr	-0.28	0.05	-0.86
Pb	-0.39	-0.84	-0.05
Ni	0.85	0.32	-0.06
Fe	0.81	0.21	-0.11
Zn	0.72	-0.17	0.31
Eigenvalor	2.31	1.63	1.43
Var (%)	32.9	23.3	20.5
Var acum (%)	32.9	56.2	76.7

5.3. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

5.3.1. Concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos

Las concentraciones de HAPs en los sedimentos de drenes se muestran en la Tabla 5.11. Los cromatogramas pueden ser consultados en la sección de anexos. La concentración promedio de la $\Sigma 16$ HAPs en los sitios fue de $160 \mu\text{g kg}^{-1}$, con un rango de 9.6 a $487.3 \mu\text{g kg}^{-1}$. El valor más alto de la $\Sigma 16$ HAPs se encontró en el sitio S6 ($487.30 \mu\text{g kg}^{-1}$), y la mayor parte de estos fueron HAPs de alto peso molecular (HMW). El sitio S6 está ubicado en una zona comercial, adyacente a un almacén de ropa y calzado. El dren tenía agua estancada y los sedimentos de dicho sitio presentaron una coloración oscura, así como un fuerte olor a solventes. Este sitio volvió a ser muestreado en una fecha distinta (S16) y se encontró que el dren había sido limpiado y la vegetación removida, aunque al igual que en el primer muestreo, el agua se encontraba estancada pero el olor a solvente ya no se detectó. La concentración de $\Sigma 16$ HAPs para dicho sitio en el segundo muestreo fue la segunda concentración más alta ($472.56 \mu\text{g kg}^{-1}$) entre todos los sitios analizados, y al igual que en el primer muestreo, los HAPs presentes en la muestra fueron mayormente HMW. Estos resultados nos indican que a pesar de la limpieza realizada en dicho sitio, ésta no disminuyó la concentración de HAPs; en cambio, hubo un incremento en los HAPs de alto peso molecular. Así mismo, el sitio denominado S4 también presentó un alto valor de la $\Sigma 16$ HAPs ($346.03 \mu\text{g kg}^{-1}$), siendo mayoría los de HMW. La concentración de los HAPs se debe principalmente a las características observadas en este sitio, como fue la presencia de autos y basura quemados adyacente al sitio de muestreo, además de que este lugar se ubica unos 20 m aguas abajo de un depósito de chatarra. La concentración más baja se encontró en el sitio S12 ($9.6 \mu\text{g kg}^{-1}$), el cual conduce principalmente agua limpia, incluso se encontraron almejas de río en los sedimentos de este dren durante el

muestreo, por lo que la concentración de HAPs en este sitio se le atribuye a su cercanía con una avenida.

Maliszewska-Kordybach, (1996) propuso cuatro categorías para clasificar la contaminación de suelos en base a su concentración \sum HAPs. Las cuatro categorías son: no contaminado ($<200 \mu\text{g kg}^{-1}$); ligeramente contaminado ($200-600 \mu\text{g kg}^{-1}$); contaminado ($600-1000 \mu\text{g kg}^{-1}$) y muy contaminado ($>1000 \mu\text{g kg}^{-1}$). Ocho sitios (26%) fueron clasificados como ligeramente contaminados (S4, S6, S16, S18, S24, S25, S27 y S28), mientras que el resto de los sitios fueron clasificados como no contaminados ($<200 \mu\text{g kg}^{-1}$). Los sitios clasificados como ligeramente contaminados se encuentran principalmente en zonas industriales y comerciales o con uso mixto, aunque los sitios S24, S25 y S28 se ubican en zonas mayormente habitacionales, en ellos se observó la presencia de mucha basura, así como rastros de quemaduras realizadas en las orillas de los drenes. La mayoría de los sitios incluidos en la categoría de no contaminados se encuentran en zonas habitacionales y en áreas suburbanas, con poca actividad comercial y alejados de las zonas industriales. El PHEN estuvo presente en todos los sitios analizados, lo cual indica que en todos los drenes estudiados se tiene presencia de sustancias relacionadas al petróleo tales como, la gasolina, el keroseno y otros combustibles (Jinshu et al., 2004). El PHEN entra generalmente al ambiente como producto del alquitrán de hulla, de emisiones vehiculares, derrames de petróleo o de sus derivados, es persistente en el medio ambiente y puede ser tóxico para los organismos acuáticos (USEPA).

Tabla 5.11. Concentración de HAPs en sedimentos de drenes urbanos ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

Sitio	NAP	ACY	ACE	FLO	PHEN	ANT	FL	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	$\Sigma 16$
S1	4.76	3.17	17.46	7.94	23.81	6.35	12.70	44.44	25.40	25.40	ND	ND	ND	ND	ND	ND	171.4
S2	4.76	ND	ND	ND	11.11	ND	ND	3.17	ND	19.1							
S3	6.35	ND	ND	22.22	58.72	ND	76.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	163.5
S4	6.35	ND	ND	15.87	50.79	ND	52.38	65.08	23.81	23.81	38.10	ND	ND	20.63	ND	49.21	346.0
S5	3.17	9.52	17.46	26.98	11.11	7.93	7.93	19.04	9.52	11.11	ND	ND	ND	17.46	12.70	22.22	176.2
S6	7.94	ND	ND	23.81	107.94	ND	92.06	26.98	11.11	11.11	55.56	58.73	ND	19.05	ND	73.02	487.3
S7	ND	ND	ND	7.94	11.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	19.1
S8	9.52	ND	ND	6.35	23.81	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	39.7
S9	7.92	ND	ND	ND	6.33	ND	6.33	17.42	11.09	7.92	ND	ND	ND	12.67	ND	ND	69.7
S10	7.93	ND	ND	11.11	9.52	ND	6.35	ND	6.35	4.76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	46.0
S11	9.52	ND	ND	12.70	30.16	ND	12.70	17.46	12.70	12.70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	107.9
S12	7.94	ND	ND	ND	1.67	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.6
S13	11.11	ND	ND	9.52	15.87	ND	7.94	30.15	ND	74.6							
S14	17.46	ND	ND	9.52	19.05	ND	ND	31.75	ND	114.28	192.1						
S15	ND	ND	ND	ND	6.35	ND	ND	17.46	ND	23.8							
S16	3.17	15.86	ND	22.20	31.72	ND	42.82	136.38	50.74	77.70	ND	ND	ND	34.89	ND	57.09	472.6
S17	6.35	ND	ND	ND	15.87	ND	ND	1.59	ND	23.8							
S18	14.29	ND	ND	55.55	141.27	3.17	41.27	58.73	3.17	ND	1.59	ND	ND	ND	ND	ND	319.0
S19	ND	ND	7.94	ND	9.52	ND	ND	ND	14.29	14.29	ND	ND	ND	11.11	ND	ND	57.1
S20	4.76	ND	ND	9.52	11.11	ND	12.70	31.75	ND	69.8							
S21	ND	ND	ND	ND	19.05	ND	25.40	50.79	22.22	22.22	ND	ND	ND	20.63	ND	36.51	196.8
S22	1.59	11.11	7.94	7.94	9.52	6.35	20.63	39.68	7.94	9.52	15.87	9.52	7.94	17.46	12.70	11.11	196.8
S23	3.17	4.76	19.05	14.28	7.94	4.76	6.35	17.46	7.94	9.52	12.70	6.35	12.70	14.28	12.70	7.94	161.9
S24	3.17	11.11	9.52	30.16	15.87	7.94	19.05	79.36	19.05	26.98	22.22	11.11	14.29	20.63	ND	17.46	307.9
S25	3.17	4.76	7.94	14.29	9.52	4.76	46.03	79.37	12.70	26.98	19.05	ND	ND	19.05	ND	14.29	261.9
S26	1.59	ND	6.35	0.48	6.35	1.59	4.76	ND	7.94	9.52	ND	ND	ND	ND	12.70	1.59	52.9
S27	3.17	9.52	12.70	17.46	12.70	ND	61.89	101.56	15.87	39.67	23.80	ND	ND	19.04	ND	15.87	333.3
S28	4.76	6.35	11.11	19.05	17.46	ND	17.46	100.00	15.87	22.22	ND	ND	ND	19.05	ND	34.92	268.2
S29	1.59	ND	ND	7.94	6.35	ND	20.63	34.92	12.70	19.05	14.29	ND	ND	20.63	ND	12.70	150.8
S30	3.17	6.35	4.76	7.94	6.35	ND	ND	ND	6.35	ND	ND	ND	ND	14.29	ND	19.05	68.3
S31	7.94	4.76	ND	6.35	11.11	ND	ND	ND	11.11	11.11	ND	ND	ND	7.94	ND	ND	60.3

ND: No detectada

5.3.2. Relaciones de HAPs para identificación de fuentes

En la Tabla 5.12 se muestran los resultados obtenidos de las relaciones entre HAPs de los sedimentos de los drenes urbanos, los cuales fueron utilizados para la identificación del posible origen de los HAPs. La interpretación de los valores y las posibles fuentes de acuerdo al valor obtenido se describen en la Tabla 2.4. La relación $ANT/(ANT+PHEN)$ no fue incluida en los resultados mostrados debido a que en 24 de los 31 sitios no se detectó la presencia del ANT, por lo cual ésta relación no pudo ser calculada.

De acuerdo a los resultados de la relación entre HAPs de LMW y HMW (LMW/HMW), en diecinueve sitios (61.2%) se obtuvieron valores < 1 , lo cual indica que las fuentes pirogénicas predominan en la mayoría de los sitios analizados. Algunos autores han señalado que la presencia de HAPs de origen pirogénico puede atribuirse a la combustión incompleta del combustible en los automóviles y camiones y a la quema de madera o vegetación (Abdel-Shafy y Mansour 2016). Estos podrían ser las fuentes principales de los HAPs en estos sitios, ya que la mayoría de ellos se ubican en zonas adyacentes a caminos o carreteras, y a que en la mayoría de los drenes se observaron rastros de quemaduras de basura y quemaduras de chatarra.

Por otra parte, la relación $BaA/(BaA+CRY)$ pudo ser calculada para 20 de los 31 sitios analizados. Dieciocho sitios (58%) obtuvieron valores > 0.35 , lo cual indica que provienen de origen pirogénico (combustión), lo que concuerda con los resultados de la relación LMW/HMW . Únicamente dos sitios tuvieron valores de 0.3 (S25 y S27), lo que indica que los HAPs presentes en esos sitios provienen de la combinación de fuentes pirogénicas y petrogénicas.

Los valores de la relación IcdP/(IcdP +BghiP) encontrados en este estudio estuvieron en su mayoría en el rango de 0.2 a 0.5, lo que indica que la combustión de combustibles líquidos como el diésel o la gasolina son la fuente principal de los HAPs en los sedimentos, seguido de fuentes pirogénicas como la combustión de materia orgánica como madera, carbón o pasto (Yunker et al., 2002).

Tabla 5.12. Relaciones de HAPs en los sedimentos de los drenes urbanos analizados.

Sitio	LMW	BaA	IcdP
	HMW	(BaA+CRY)	(IcdP +BghiP)
S1	0.8	0.5	NC
S2	5.0	NC	NC
S3	NC	NC	NC
S4	0.6	0.5	0.3
S5	0.9	0.5	0.4
S6	0.9	0.5	0.2
S7	NC	NC	NC
S8	NC	NC	NC
S9	0.4	0.6	1.0
S10	3.1	0.6	NC
S11	1.5	0.5	NC
S12	NC	NC	NC
S13	1.5	NC	NC
S14	0.3	NC	NC
S15	0.4	NC	NC
S16	0.3	0.4	0.4
S17	14.0	NC	NC
S18	4.0	NC	NC
S19	0.4	0.5	1.0
S20	1.2	NC	NC
S21	0.3	0.5	0.4
S22	0.5	0.5	0.6
S23	0.6	0.5	0.6
S24	0.5	0.4	0.5
S25	0.5	0.3	0.6
S26	0.7	0.5	NC
S27	0.5	0.3	0.5
S28	0.4	0.4	0.4
S29	0.3	0.4	0.6
S30	0.7	1.0	0.4
S31	1.0	0.5	NC

NC: Relación no calculada por ausencia de HAPs

5.3.3. Análisis de componentes principales (ACP)

Al igual que para los metales pesados, el uso del análisis de componentes principales es una herramienta para la identificación de fuentes de HAPs. Los mismos criterios para la extracción de los datos y la selección de los factores que fueron utilizados para los metales pesados se aplicaron también para los HAPs. Debido a que las concentraciones del ACY, ACE, ANT, BbF, BkF, BaP y DahA fueron inferiores a los límites de detección en más del 50% de las muestras, sus concentraciones fueron removidas antes del ACP (Fakhradini et al., 2019). Los resultados de la aplicación del ACP para todos los sitios se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. ACP para HAPs en sedimentos de drenes urbanos.

Variable	PC1	PC2
NAP	-0.439	0.637
FLO	0.210	0.821
PHEN	-0.039	0.916
FL	0.433	0.672
PYR	0.832	0.311
BaA	0.916	0.029
CRY	0.953	0.030
IcdP	0.901	0.041
BghiP	0.391	0.422
Eigenvalor	4.13	2.35
Var (%)	45.9	26.1
Var acum (%)	48.9	72.0

El análisis de componentes principales explicó el 72% de la varianza total. Se extrajeron dos factores. El primer factor (F1) explicó el 45.9% de la varianza total y se compone de PYR, BaA, CRY e IcdP. En este grupo predominaron los HAPs de alto peso molecular, lo cual indica que estos compuestos provienen de procesos pirogénicos, lo cual coincide con los resultados obtenidos por las relaciones entre HAPs y las posibles fuentes son la combustión incompleta de materia orgánica o combustibles fósiles como el diésel, ya que el PYR, el CRY y el BaA han sido relacionados a la ceniza presente en los escapes de motores que trabajan con este combustible (Fakhradini et al., 2019; E. García-Flores et al., 2013). El segundo factor (F2) explicó el 26.1% de la varianza y tuvo como componentes principales con mayor carga al FLO y al PHEN, acompañados del NAP y el FL con una carga menor. En este grupo predominaron los HAPs de bajo peso molecular, lo que podría indicar que también hay contribución de los procesos petrogénicos en la presencia de HAPs en los sedimentos de los drenes urbanos de Mexicali. Estos compuestos podían derivarse de derrames de aceite o de contenedores de aceite vacíos que son arrojados como basura en los drenes, así como de diésel y gasolina productos de la combustión incompleta provenientes de los gases de escape.

6. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo indican que las actividades antropogénicas están contribuyendo al enriquecimiento de metales pesados en los sedimentos de drenes urbanos de Mexicali y que estos se encuentran contaminados por metales pesados de acuerdo a los índices de contaminación (Igeo, EF, CF y PLI), principalmente de Cu, seguido de Cd.

Las concentraciones más altas (sin considerar el Fe) se observaron para Cu (1152.22 y 179.93 mg kg⁻¹). Además, los resultados de Igeo y EF indicaron que los sedimentos fueron de no contaminados a ligeramente contaminados para la mayoría de los sitios. Sin embargo, los valores del PLI mostraron que el 77% de los sitios, y tres sitios en particular, fueron clasificados como contaminados por metales pesados. De acuerdo a los resultados de los Igeo y los EF, los sedimentos de drenes urbanos de Mexicali no se encuentran contaminados por Cr, sin embargo, los factores de contaminación (CF) indican que estos sí se encuentran moderadamente enriquecidos por este metal. Al realizar una comparación entre las concentraciones de metales pesados de los sedimentos de drenes y los sitios elegidos como blancos de referencia, se observó que las concentraciones de todos los metales analizados fueron mayores en los drenes, lo cual sugiere que la presencia de estos contaminantes no se debe a causas naturales como la geología de la zona, sino que se le atribuyen a las actividades humanas.

Por otra parte, las correlaciones de Spearman y el análisis de componentes principales sugieren que las posibles fuentes de estos metales pesados en los sedimentos de los drenes urbanos de Mexicali podrían ser la corrosión de metales, la basura y las quemadas clandestinas que se realizan en los sitios, así como la disposición inadecuada o clandestina de aceite de motor usado, las descargas de aguas residuales sin tratar o pobremente tratadas.

Así mismo, los resultados muestran que los HAPs están presentes en los sedimentos de los drenes urbanos de Mexicali. La concentración promedio de HAPs tuvieron un rango de 9.6 a 487.3 $\mu\text{g kg}^{-1}$. El valor más alto de la $\Sigma 16$ HAPs se encontró en el sitio S6 (487.30 $\mu\text{g kg}^{-1}$), y la mayor parte de estos fueron HAPs de alto peso molecular (HMW), lo que indica que los HAPs tienen su origen principalmente en fuentes pirogénicas, siendo en su mayoría provenientes de la quema de combustibles como el diésel y la gasolina. La presencia del PHEN en todos los sitios, indica que también existe la presencia de HAPs de origen petrogénico, aunque en una menor proporción. La mayoría de los sitios (55%) presentaron una concentración de HAPs de entre 107.9 y 487.3 $\mu\text{g kg}^{-1}$, con las concentraciones más altas en sitios ubicados principalmente en zonas industriales y comerciales o con uso mixto. De acuerdo a las relaciones entre HAPs y al ACP, los procesos pirogénicos son la fuente principal de HAPs en los sedimentos de drenes urbanos de Mexicali. Sin embargo, existe también una contribución HAPs derivados de procesos petrogénicos, aunque en menor proporción

De manera general, las concentraciones de metales pesados y de HAPs encontradas en este estudio se asociaron con descargas de aguas residuales domésticas e industriales, actividades relacionados con el tráfico, a los escombros de construcción, a la quema de residuos sólidos, a la inadecuada o clandestina disposición de aceite de motor usado, así como a las actividades relacionadas con el centro de transferencia de residuos domésticos centro de transferencia de basura (Unidad de Transferencia Xochimilco).

Los resultados obtenidos son de gran utilidad para una correcta planeación de los procesos de saneamiento de los drenes localizados en la zona urbana de Mexicali. Así mismo, queda abierta la posibilidad de más estudios que permitan evaluar los riesgos ambientales y a la salud que estos drenes generan.

7. REFERENCIAS

- Abdel-Shafy, H. I., Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Acosta, J. A., Faz, A., Martinez-Martinez, S. (2010). Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 169, 519–530. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1194-0>
- Afzal, S., Ahmad, I., Younas, M., Zahid, M. D., Khan, M. H. A., Ijaz, A., Ali, K. (2000). Study of water quality of Hudhara drain, India-Pakistan. *Environment International*, 26, 87–96. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(00\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(00)00086-6)
- Aitchison, J. (1982). The Statistical Analysis of Compositional Data. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 44(2), 139–177.
- Aitchison, J. (1984). The Statistical Analysis of Geochemical Compositions. *Mathematical Geology*, 16(6), 15–18.
- Aitchison, J. (1986). *The Statistical Analysis of Compositional Data. Monographs on Statistics and Applied Probability*. (D. R. Cox, D. V. Hinkley, D. Rubin, & B. W. Silverman, Eds.). London: Chapman and Hall.
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy metals in soils* (3rd ed.). Berlin Heidelberg: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1344-1>
- ATSDR. (1996). Toxicological Profile For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *U.S. Department of Health and Human Services*, (August), 1–487.

<https://doi.org/10.3109/15569529909037564>

Ayuntamiento de Mexicali. (2011). *Atlas de Riesgos del Municipio de Mexicali*.

Baptista-Neto, J. A., Smith, B. J., McAllister, J. J. (2000). Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. *Environmental Pollution*, 109(1), 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00233-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00233-X)

Ben-David, M., Williams, T. M., Ormseth, O. A. (2000). Effects of oiling on exercise physiology and diving behavior of river otters: a captive study. *Canadian Journal of Zoology*, 78(8), 1380–1390. <https://doi.org/10.1139/z00-059>

BIS (Bureau of Indian Standards). (1991). Indian Standard Specifications for drinking water, B.S. 10500.

Bong, C. H. J., Lau, T. L., Ghani, A. A. (2014). Sediment size and deposition characteristics in Malaysian urban concrete drains - a case study of Kuching City. *Urban Water Journal*. Taylor & Francis. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2012.750371>

Bradl, H. (2005). *Heavy Metals in the Environment: Origin. Interaction and Remediation*, Elsevier/Academic Press, London.

Brown, J. N., Peake, B. M. (2006). Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*, 359(1–3), 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2006.01.031>

Buccianti, A., Pawlowsky-Glahn, V. (2005). New perspectives on water chemistry and compositional data analysis. *Mathematical Geology*, 37(7), 703–727. <https://doi.org/10.1007/s11004-005-7376-6>

- Bucheli, T. D., Blum, F., Desaulles, A., Gustafsson, Ö. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*, 56(11), 1061–1076. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.002>
- Cang, L., Wang, Y., Zhou, D., Dong, Y. (2004). Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China. *Journal of environmental Sciences*, 16(3), 371–374.
- Covelli, S., Fontolan, G. (1997). Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30(1–2), 34–45. <https://doi.org/10.1007/s002540050130>
- De Burbure, C., Buchet, J. P., Bernard, A., Leroyer, A., Nisse, C., Haguenoer, J. M., ... Mutti, A. (2003). Biomarkers of renal effects in children and adults with low environmental exposure to heavy metals. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A*, 66(9), 783–798. <https://doi.org/10.1080/15287390306384>
- De Carlo, E. H., Spencer, K. J. (1995). Records of lead and other heavy metal inputs to sediments of the Ala Wai Canal, O’ahu, Hawai’i. *Pacific Science*, 49(4), 471–491.
- De Saedeleer, V., Cappuyns, V., De Cooman, W., Swennen, R. (2010). Influence of Major Elements on Heavy Metal Composition of River Sediments. *Geologica Belgica*, 13(3), 257–267.
- El-Mashali, H. A., Badran, H. M., Elnimr, T. (2015). Metal concentrations in irrigation canals and the Nile River in an intensively exploited agricultural area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(3), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4357-1>

- Essington, M. E. (2004). *Soil and Water Chemistry: An integrative approach*. CRC Press.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Faith, M. (2015). Centered Log-Ratio (clr) Transformation and Robust Principal Component Analysis of Long-Term NDVI Data Reveal Vegetation Activity Linked to Climate Processes. *Climate*, 3, 135–149. <https://doi.org/10.3390/cli3010135>
- Fakhradini, S. S., Moore, F., Keshavarzi, B., Lahijanzadeh, A. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment of Hoor Al-Azim wetland, Iran: a focus on source apportionment, environmental risk assessment, and sediment-water partitioning. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(4), 233. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7360-0>
- Fasnacht, M. P., Blough, N. V. (2003). Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution. *Aquatic Sciences*, 65(4), 352–358. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0680-7>
- Gadde, R. R., Laitinen, H. A. (1974). Studies of Heavy Metal Adsorption by Hydrous Iron and Manganese Oxides. *Analytical Chemistry*, 46(13), 2022–2026. <https://doi.org/10.1021/ac60349a004>
- Gallo, M., Trendafilov, N. T., Buccianti, A. (2016). Sparse PCA and investigation of multi-elements compositional repositories: theory and applications. *Environmental and Ecological Statistics*, 23(3), 421–434. <https://doi.org/10.1007/s10651-016-0346-y>
- García-Flores, E., Wakida, F. T., Espinoza-Gomez, J. H. (2013). Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Storm Water runoff in. *International Journal of Environmental*

Research, 7(2), 387–394.

García-Flores, Enrique. (2012). *Evaluación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en diferentes matrices ambientales en la ciudad de Tijuana, B. C. (Tesis de doctorado)*. Universidad Autónoma de Baja California.

Gobierno de Baja California. (2015). Mexicali. Recuperado el 3 de mayo de 2019, a partir de http://www.bajacalifornia.gob.mx/portal/nuestro_estado/municipios/mexicali/clima.jsp

Goyer, R. A., Liu, J., Waalkes, M. P. (2004). Cadmium and cancer of prostate and testis. *BioMetals*, 17(5), 555–558. <https://doi.org/10.1023/B:BIOM.0000045738.59708.20>

Guerrero, H., Pujol, C. (2006). El pH. Recuperado a partir de <http://academic.uprm.edu/gonzalezc/HTMLobj-862/maguaph.pdf>

Gupta, A., Rai, D. K., Pandey, R. S., Sharma, B. (2009). Analysis of some heavy metals in the riverine water, sediments and fish from river Ganges at Allahabad. *Environmental Monitoring and Assessment*, 157(1–4), 449–458. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0547-4>

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)

Hamid, A., Zeb, M., Mehmood, A., Akhtar, S., Saif, S. (2013). Assessment of wastewater quality of drains for irrigation. *Journal of Environmental Protection*, 4(9), 937–945. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.49108>

Harris, K. A., Yunker, M. B., Dangerfield, N., Ross, P. S. (2011). Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environmental Pollution*, 159(10),

2665–2674. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.05.033>

Harrison, R. M. (2014). *Pollution: Causes, Effects and Control* (5th ed.). Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.

Hinkle, D. E., Wiersma, W., Jurs, S. G. (2003). *Applied statistics for the behavioral sciences* (5th ed.). Boston: Houghton Mifflin Co.

Hossny, E., Mokhtar, G., El-Awady, M., Ali, I., Morsy, M., Dawood, A. (2001). Environmental exposure of the pediatric age groups in Cairo City and its suburbs to cadmium pollution. *Science of the Total Environment*, 273(1–3), 135–146. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00848-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00848-2)

Hussain, M., Mumtaz, M. W., Hussain, S. M., Abbas, M. N., Mehmood, S., Imran, M. (2015). Comparative physico-chemical characterization and spatial distribution of pollutants in rural and urban drains water. *Soil and Environment*, 34(1), 51–64.

IARC(International Agency for Research on Cancer). (2006). *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* (Vol. 87).

Ilyas, A., Sarwar, T. (2003). Study of trace elements in drinking water in the vicinity of Palosi Drain, Peshawar. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 6(1), 86–91.

IMIP. (2017). Mexicali en números “Mexicali in numbers”. Recuperado el 1 de enero de 2015, a partir de <http://imipmexicali.org.mx/mexicali-numeros>

INECC. (2006). *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados* (*Manual of soil analysis techniques applied to the remediation of contaminated sites*). (SEMARNAT, Ed.). Mexico, D.F.: SEMARNAT.

- INECC. (2011). El estado de la calidad del aire en México: 18 ciudades. *Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas (2000-2009)*, 1, 223–236. Recuperado a partir de http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id_pub=652
- INEGI. (2015). Número de habitantes. Recuperado el 26 de septiembre de 2017, a partir de <http://cuentame.inegi.org.mx/poblacion/habitantes.aspx?tema=P>
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Janse, J. H., J.T.M., P., Puijenbroek, V. (1998). Effects of eutrophication in drainage ditches. *Environmental Pollution*, 102(SUPPL. 1), 547–552. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)80082-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80082-1)
- Jinshu, Z., Richardson, B. J., Shouming, O., Jianhua, Z. (2004). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in marine environment of China. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 22(2), 136–145. <https://doi.org/10.1007/BF02842584>
- Kanally, R. A., Harayama, S. (2000). Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria MINIREVIEW Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. *Journal of Bacteriology*, 182(8), 2059–2067. <https://doi.org/10.1128/JB.182.8.2059-2067.2000>.Updated
- Kelderman, P. (2012). Sediment pollution, transport, and abatement measures in the city canals of Delft, the Netherlands. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(7), 4627–4645.

<https://doi.org/10.1007/s11270-012-1223-4>

Kirkwood, C., Everett, P., Ferreira, A., Lister, B. (2016). Stream sediment geochemistry as a tool for enhancing geological understanding: An overview of new data from south west England. *Journal of Geochemical Exploration*, 163, 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.01.010>

Knaapen, A. M., Borm, P. J. A., Albrecht, C., Schins, R. P. F. (2004). Inhaled particles and lung cancer. Part A: Mechanisms. *International Journal of Cancer*, 109, 799–809. <https://doi.org/10.1002/ijc.11708>

Kordybach-Maliszewska, B. (1999). Sources, Concentrations, Fate and Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Environment. Part A: PAHs in Air. *Polish Journal of Environmental Studies*, 8(3), 131–136.

Kucera, M., Malmgren, B. A. (1998). Logratio transformation of compositional data. *Marine Micropaleontology*, 34(1–2), 117–120. [https://doi.org/10.1016/S0377-8398\(97\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0377-8398(97)00047-9)

Kumwimba, M. N., Zhu, B., Dong, Z., Tang, J., Wang, T., Xiao, L., Kavidia Muyembe, D. (2017). Assessing Nutrient, Biomass, and Sediment Transport of Drainage Ditches in the Three Gorges Reservoir Area. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 45(1). <https://doi.org/10.1002/clen.201501012>

Kumwimba, M. N., Zhu, B., Wang, T., Muyembe, D. K. (2016). Distribution and risk assessment of metals and arsenic contamination in man-made ditch sediments with different land use types. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7690-1>

- Lara-Ruiz, D. (2005). *Evaluación de metales pesados en sedimentos del río Tecate*. Universidad Autónoma de Baja California.
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S. (2014). Speciation and stabilization of some heavy metals in the sediments from drains, Egypt. *Desalination and Water Treatment*, 52(16–18), 3271–3279. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.806225>
- Li, L. Y., Hall, K., Yuan, Y., Mattu, G., McCallum, D., Chen, M. (2009). Mobility and bioavailability of trace metals in the water-sediment system of the highly urbanized brunette watershed. *Water, Air, and Soil Pollution*, 197(1–4), 249–266. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9808-7>
- Liao, J., Chen, J., Ru, X., Chen, J., Wu, H., Wei, C. (2017). Heavy metals in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: Distribution, enrichment and source apportionment. *Journal of Geochemical Exploration*, 176, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.013>
- Lin, J. G., Chen, S. Y. (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*, 24(3), 345–352. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00012-9)
- Liu, Y., Chen, L., Huang, Q., Li, W., Tang, Y., Zhao, J. (2009). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 407(8), 2931–2938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.046>
- López-Ríos, O., Lechuga-Anaya, M. (2001). Contaminantes en los cuerpos de agua del Sur de

Sonora. *Salud Pública de México*, 43(4), 298–305.

Loring, D. H., Rantala, R. T. T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32(4), 235–283. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(92\)90001-A](https://doi.org/10.1016/0012-8252(92)90001-A)

Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechula, D., Kwapulinski, J. (1997). Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, 93(1–4), 347–365. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1022121615949>

Lu, X., Wang, L., Lei, K., Huang, J., Zhai, Y. (2009). Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 1058–1062. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.052>

Ma, J., Singhirunnusorn, W. (2012). Distribution and health risk assessment of heavy metals in surface dusts of Maha Sarakham municipality. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 50, 280–293. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.08.034>

Makepeace, D. K., Smith, D. W., Stanley, S. J. (1995). Urban stormwater quality: Summary of contaminant data. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 93–139. <https://doi.org/10.1080/10643389509388476>

Maliszewska-Kordybach, B. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, 11, 121–127. Recuperado a partir de <http://dx.doi.org/10.1080/15320383.2016.1113497>

- Marchand, C., Allenbach, M., Lallier-Vergès, E. (2011). Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). *Geoderma, Elsevier*, 160(3–4), 444–456. <https://doi.org/10.1021/es0200084>
- McBride, M. B., Spiers, G. (2001). Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32(1–2), 139–156. <https://doi.org/10.1081/CSS-100102999>
- Méndez-Romero, F., Gisbert-Blanquer, J., García-Díaz, J., Marqués-Mateu, Á. (2003). Relación estadística entre metales pesados y propiedades de suelos de cultivo regados con aguas residuales no depuradas. *Interciencia*, 28(5), 281–286. Recuperado a partir de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442003000500007&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Menzie, C. A., Potocki, B. B., Joseph, S. (1992). Exposure to Carcinogenic PAHs in The Environment. *Environmental Science and Technology*, 26(7), 1278–1284. <https://doi.org/10.1021/es00031a002>
- Meza-Figueroa, D., De la O-Villanueva, M., De la Parra, M. L. (2007). Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, Mexico. *Atmospheric Environment*, 41(2), 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.034>
- Middleton, G. V. (2003). *Encyclopedia of sediments & sedimentary rocks*.
- Nava-Martínez, E. C., Flores-García, E., Espinoza-Gomez, H., Wakida, F. T. (2012). Heavy metals pollution in the soil of an irregular urban settlement built on a former dumpsite in the city of Tijuana, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 66(4), 1239–1245.

<https://doi.org/10.1007/s12665-011-1335-y>

Navarro-Aviñó, J. P., Aguilar Alonso, I., López-Moya, J. R. (2007). Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas*, 16(2), 1–17.

Nebel, B. J., Wright, R. T. (1999). Ciencias ambientales: ecología y desarrollo sostenible (6th ed., pp. 211–225). Pearson/Prentice Hall.

Nguyen, T. T. H., Zhang, W., Li, Z., Li, J., Ge, C., Liu, J., ... Yu, L. (2016). Assessment of heavy metal pollution in Red River surface sediments, Vietnam. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1–2), 513–519. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.030>

Nriagu, J. (2007). Zinc Toxicity in Humans. En *Encyclopedia of Environmental Health* (pp. 1–7). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-52272-6.00675-9>

OMS. (2011). Guidelines for drinking water quality, 4th Edition, World Health Organization.

OMS. (2018). Lead poisoning and health. Recuperado el 22 de abril de 2019, a partir de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/#.V6ORzdZF7hU.email>

Paramasivam, K., Ramasamy, V., Suresh, G. (2015). Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 397–407. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.056>

Pastrana-Corral, M. A., Wakida, F. T., Temores-Peña, J., Rodríguez-Mendivil, D. D., García-Flores, E., Piñon-Colin, T. D. J., Quiñonez-Plaza, A. (2017). Heavy metal pollution in the soil surrounding a thermal power plant in Playas de Rosarito, Mexico. *Environmental Earth*

Sciences, 76, 583. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6928-7>

Pawlowsky-Glahn, V., Buccianti, A. (2011). *Compositional Data Analysis: Theory and Applications*. United Kingdom: Wiley.

Pescod, M. B. (1992). *Wastewater treatment and use in agriculture- FAO irrigation and drainage. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS Rome* (Vol. 47). <https://doi.org/M-56>

Pradit, S., Wattayakorn, G., Angsupanich, S., Baeyens, W., Leermakers, M. (2010). Distribution of trace elements in sediments and biota of Songkhla Lake, Southern Thailand. *Water, Air, and Soil Pollution*, 206(1–4), 155–174. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0093-x>

Rajendran, P., Rengarajan, T., Nishigaki, I., Ekambaram, G., Sakthisekaran, D. (2014). Potent chemopreventive effect of mangiferin on lung carcinogenesis in experimental Swiss albino mice. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*, 10(4), 1033. <https://doi.org/10.4103/0973-1482.137966>

Rand, G. M., Schuler, L. J. (2009). Aquatic risk assessment of metals in sediment from south Florida canals. *Soil and Sediment Contamination*, 18(2), 155–172. <https://doi.org/10.1080/15320380802659919>

Rengarajan, T., Rajendran, P., Nandakumar, N., Lokeshkumar, B., Rajendran, P., Nishigaki, I. (2015). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5(3), 182–189. [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(15\)30003-4](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30003-4)

Rowell, D. L. (1994). *Soil Science: Methods and Applications* (1st ed.). Harlow, Essex: Longman

Scientific and Technical. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01061.x>

Rudnick, R. L., Gao, S. (2014). *4.1 - Composition of the Continental Crust. Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>

Saeki, K., Okazaki, M., Matsumoto, S. (1993). The chemical phase changes in heavy metals with drying and oxidation of the lake sediments. *Water Research*, 27(7), 1243–1251.

Sah, D., Verma, P. K., Kandikonda, M. K., Lakhani, A. (2019). Pollution characteristics, human health risk through multiple exposure pathways, and source apportionment of heavy metals in PM10 at Indo-Gangetic site. *Urban Climate*, 27(November 2018), 149–162. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2018.11.010>

Sahu, R. K., Katiyar, S., Tiwari, J., Kisku, G. C. (2007). Assessment of drain water receiving effluent from tanneries and its impact on soil and plants with particular emphasis on bioaccumulation of heavy metals. *Journal of Environmental Biology*, 28(3), 685–690.

Samara, C., Voutsas, D. (2005). Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere*, 59(8), 1197–1206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.061>

Sarkar, B. (2002). *Heavy Metals in the Environmeny*.

Shekhar, S., Sarkar, A. (2013). Hydrogeological characterization and assessment of groundwater quality in shallow aquifers in vicinity of Najafgarh drain of NCT Delhi. *Journal of Earth System Science*, 122(1), 43–54. <https://doi.org/10.1007/s12040-012-0256-9>

Sierra, C., Flor-Blanco, G., Ordoñez, C., Flor, G., Gallego, J. R. (2017). Analyzing coastal

- environments by means of functional data analysis. *Sedimentary Geology*, 357, 99–108.
<https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.06.008>
- Sindern, S., Lima, R. F. S., Schwarzbauer, J., Petta, R. A. (2007). Anthropogenic heavy metal signatures for the fast growing urban area of Natal (NE-Brazil). *Environmental Geology*, 52(4), 731–737. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0510-z>
- Singh, M., Müller, G., Singh, I. B. (2002). Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1–4), 35–54.
- Sun, C., Zhang, J., Ma, Q., Chen, Y., Ju, H. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin: sediment–water partitioning, source identification and environmental health risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 39(1), 63–74. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9807-3>
- Suresh, G., Ramasamy, V., Meenakshisundaram, V., Venkatachalapathy, R., Ponnusamy, V. (2011). Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide concentrations in the river sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(10), 1466–1474.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.05.020>
- Suresh, G., Sutharsan, P., Ramasamy, V., Venkatachalapathy, R. (2012). Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.06.027>
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii.

Environmental Geology, 39(6), 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>

Taghinia Hejabi, A., Basavarajappa, H. T., Karbassi, A. R., Monavari, S. M. (2011). Heavy metal pollution in water and sediments in the Kabini River, Karnataka, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 182(1–4), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1854-0>

Tansel, B., Rafiuddin, S. (2016). Heavy metal content in relation to particle size and organic content of surficial sediments in Miami River and transport potential. *International Journal of Sediment Research*, 31(4), 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.05.004>

Tao, J., Huggins, D., Welker, G., Dias, J. R., Ingersoll, C. G., Murowchick, J. B. (2010). Sediment contamination of residential streams in the metropolitan kansas city area, USA: Part I. distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon and pesticide-related compounds. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(3), 352–369. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9497-2>

Toulumne County Historical Society. (2013). Summary of Gold Mining Techniques in Western United States.

USEPA. (s/f). *Phenanthrene fact sheet*.

Varol, M., Şen, B. (2012). Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena*, 92, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.11.011>

VROM. (2000). Circular on target values and intervention values for soil remediation. *Netherlands Government Gazette*, 2000, 1–12.

Wakida, F. T., Lara-Ruiz, D., Temores-Peña, J., Rodriguez-Ventura, J. G., Diaz, C., Garcia-Flores,

- E. (2008). Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico. *Environmental Geology*, 54(3), 637–642. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0831-6>
- Walkley, A., Black, I. A. (1934). An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the acid titration method. *Soil Science*, 37(1), 29–38.
- Wang, X. C., Zhang, Y. X., Chen, R. F. (2001). Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin*, 42(11), 1139–1149. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00129-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00129-1)
- Yadav, A., Yadav, P. K. (2014). Heavy metal status in different drains discharge into the River Ganga and accumulation in land and plant at Allahabad , Uttar Pradesh Pelagia Research Library Arti Yadav and Pawan Kumar Yadav Pelagia Research Library, 4(5), 53–57.
- Yan, J., Wang, L., Fu, P. P., Yu, H. (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 557(1), 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2003.10.004>
- Yang, X., Xiong, B., Yang, M. (2010). Relationships among heavy metals and organic matter in sediment cores from lake nanhu, an urban lake in wuhan, China. *Journal of Freshwater Ecology*, 25(2), 243–249. <https://doi.org/10.1080/02705060.2010.9665074>
- Yang, Y., Chen, F., Zhang, L., Liu, J., Wu, S., Kang, M. (2012). *Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. Marine*

Pollution Bulletin (Vol. 64). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.04.024>

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002).

PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4), 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)

Zhu, L., Liu, J., Xu, S., Xie, Z. (2017). Deposition behavior, risk assessment and source

identification of heavy metals in reservoir sediments of Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142(December 2016), 454–463.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.04.039>

8. ANEXOS

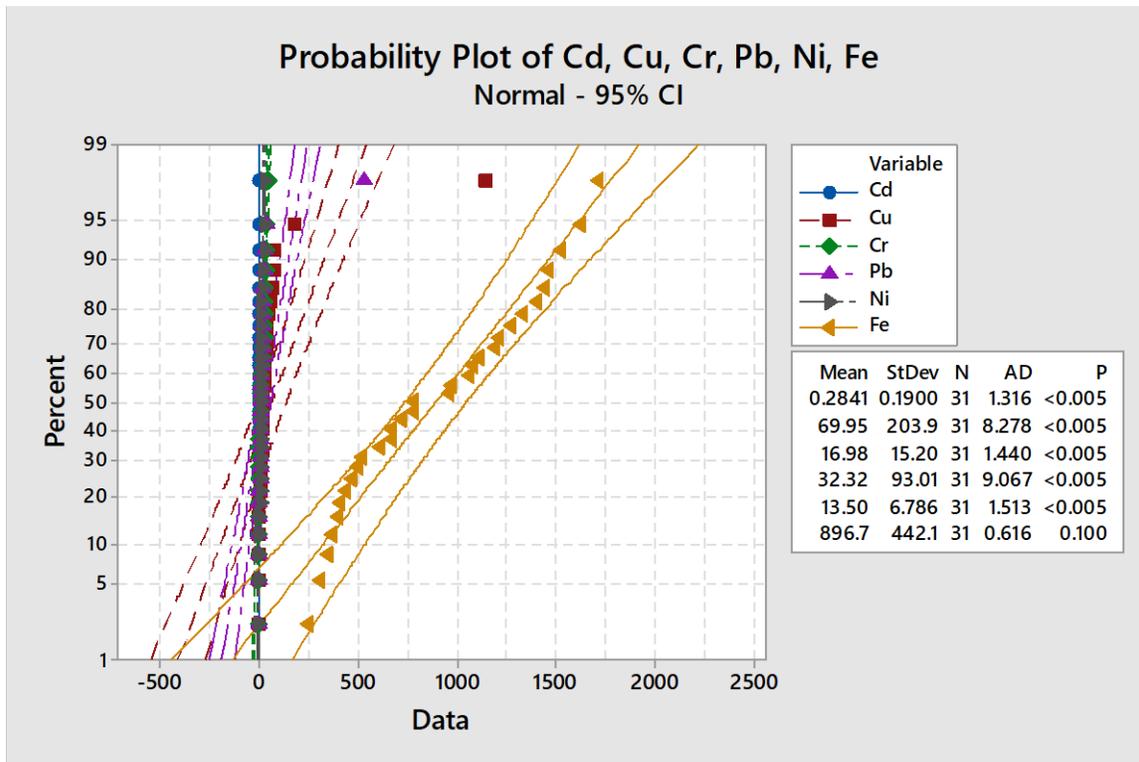


Figura A1. Gráficas de distribución de probabilidad de los metales analizados.

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\DPHA181117\
 Data File : 0800008.D
 Acq On : 22 Nov 2018 8:19 pm
 Operator : EGF/RGM/SIGMA
 Sample : M21
 Misc :
 ALS Vial : 8 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Dec 07 15:22:19 2018
 Quant Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\PASIMDR10.M
 Quant Title : BNA CALIBRATION: BNA 070705
 QLast Update : Thu Nov 22 11:20:00 2018
 Response via : Initial Calibration

Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
1) 1,4-dichlorobenzene-d4	7.35	152	18662m	1.00	ng/uL	-0.01
2) naphthalene-d8	8.89	136	66230	1.00	ng/uL	0.00
5) acenaphthene-d10	11.29	164	46124	1.00	ng/uL	0.00
10) phenanthrene-d10	15.53	188	83508	1.00	ng/uL	-0.03
14) chrysene-d12	20.32	240	18943	1.00	ng/uL	0.00
19) perylene-d12	24.10	264	107156m	1.00	ng/uL	-0.01
System Monitoring Compounds						
3) nitrobenzene-d5	8.03	82	88036m	1.55	ng/uL	-0.02
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	31.00%	
6) 2-fluorobiphenyl	10.22	172	77174m	1.03	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	20.60%	
16) p-terphenyl-d14	18.58	244	160706	2.51	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	50.20%	
Target Compounds						
4) naphthalene	8.92	128	5404m	0.02	ng/uL	
7) acenaphthylene	11.06	152	10333m	0.10	ng/uL	
8) acenaphthene	0.00	154	0	N.D.	d	
9) fluorene	12.43	166	11695m	0.14	ng/uL	
11) phenanthrene	15.61	178	31512	0.20	ng/uL	72
12) anthracene	0.00	178	0	N.D.	d	
13) fluoranthene	18.05	202	56229	0.27	ng/uL	76
15) pyrene	18.37	202	88430m	0.86	ng/uL	
17) benzo[a]anthracene	20.32	228	28812m	0.32	ng/uL	
18) chrysene	20.36	228	51229m	0.49	ng/uL	
20) benzo[b]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
21) benzo[k]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
22) benzo[a]pyrene	0.00	252	0	N.D.	d	
23) indeno(1,2,3-c,d)pyrene	28.76	276	8588m	0.22	ng/uL	
24) dibenzo[a,h]anthracene	0.00	278	0	N.D.	d	
25) benzo[g,h,i]perylene	30.21	276	41082	0.36	ng/uL#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

Figura A2. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M21.

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\DPHA181117\
 Data File : 0800008.D
 Acq On : 22 Nov 2018 8:19 pm
 Operator : EGF/RGM/SIGMA
 Sample : M21
 Misc :
 ALS Vial : 8 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Dec 07 15:22:19 2018
 Quant Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\PASIMDR10.M
 Quant Title : BNA CALIBRATION: BNA 070705
 QLast Update : Thu Nov 22 11:20:00 2018
 Response via : Initial Calibration

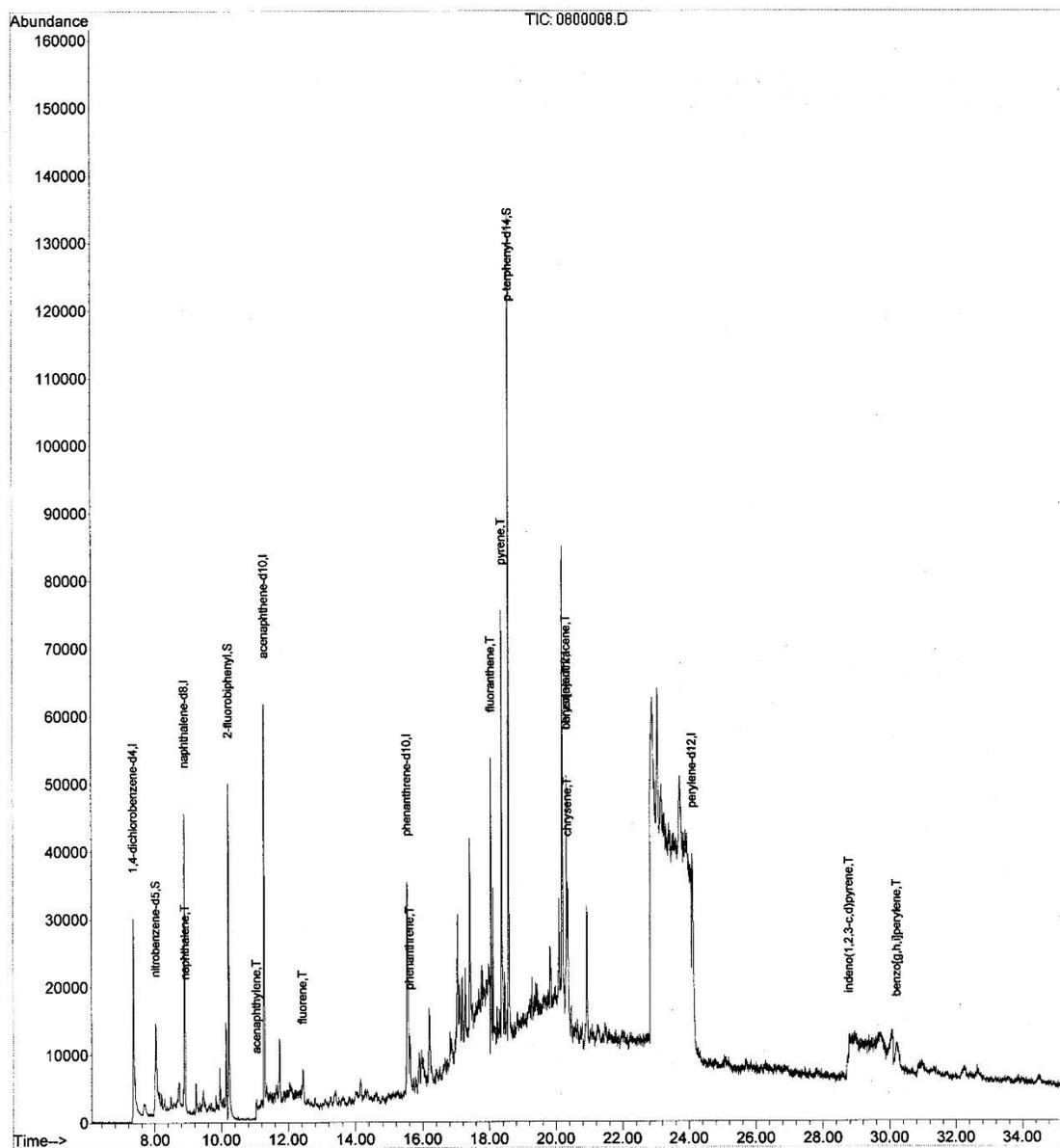


Figura A3. Cromatograma de la muestra M21.

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\DPHA181117\
 Data File : 0900009.D
 Acq On : 22 Nov 2018 9:04 pm
 Operator : EGF/RGM/SIGMA
 Sample : M22
 Misc :
 ALS Vial : 9 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Dec 07 15:25:24 2018
 Quant Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\PASIMDR10.M
 Quant Title : BNA CALIBRATION: BNA 070705
 QLast Update : Thu Nov 22 11:20:00 2018
 Response via : Initial Calibration

Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
1) 1,4-dichlorobenzene-d4	7.35	152	7476m	1.00	ng/uL	0.00
2) naphthalene-d8	8.90	136	52860	1.00	ng/uL	0.00
5) acenaphthene-d10	11.29	164	40977	1.00	ng/uL	0.00
10) phenanthrene-d10	15.54	188	76333	1.00	ng/uL	-0.03
14) chrysene-d12	20.32	240	17203	1.00	ng/uL	0.00
19) perylene-d12	24.10	264	87668m	1.00	ng/uL	-0.01
System Monitoring Compounds						
3) nitrobenzene-d5	8.04	82	12883m	0.28	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	5.60%	
6) 2-fluorobiphenyl	10.22	172	51519m	0.78	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	15.60%	
16) p-terphenyl-d14	18.58	244	124645m	2.14	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	42.80%	
Target Compounds						
4) naphthalene	8.93	128	2613m	0.01	ng/uL	
7) acenaphthylene	0.00	152	0	N.D.	d	
8) acenaphthene	0.00	154	0	N.D.	d	
9) fluorene	12.44	166	3819m	0.05	ng/uL	
11) phenanthrene	15.62	178	6240m	0.04	ng/uL	
12) anthracene	0.00	178	0	N.D.	d	
13) fluoranthene	18.05	202	24186m	0.13	ng/uL	
15) pyrene	18.38	202	20166m	0.22	ng/uL	
17) benzo[a]anthracene	20.32	228	6712	0.08	ng/uL#	1
18) chrysene	20.36	228	10844m	0.12	ng/uL	
20) benzo[b]fluoranthene	22.87	252	7041	0.09	ng/uL#	1
21) benzo[k]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
22) benzo[a]pyrene	0.00	252	0	N.D.	d	
23) indeno(1,2,3-c,d)pyrene	28.76	276	3942m	0.13	ng/uL	
24) dibenzo[a,h]anthracene	0.00	278	0	N.D.	d	
25) benzo[g,h,i]perylene	30.22	276	7953m	0.08	ng/uL	

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

Figura A4. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M22.

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\DPHA181117\
 Data File : 0900009.D
 Acq On : 22 Nov 2018 9:04 pm
 Operator : EGF/RGM/SIGMA
 Sample : M22
 Misc :
 ALS Vial : 9 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Dec 07 15:25:24 2018
 Quant Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\PASIMDR10.M
 Quant Title : BNA CALIBRATION: BNA 070705
 QLast Update : Thu Nov 22 11:20:00 2018
 Response via : Initial Calibration

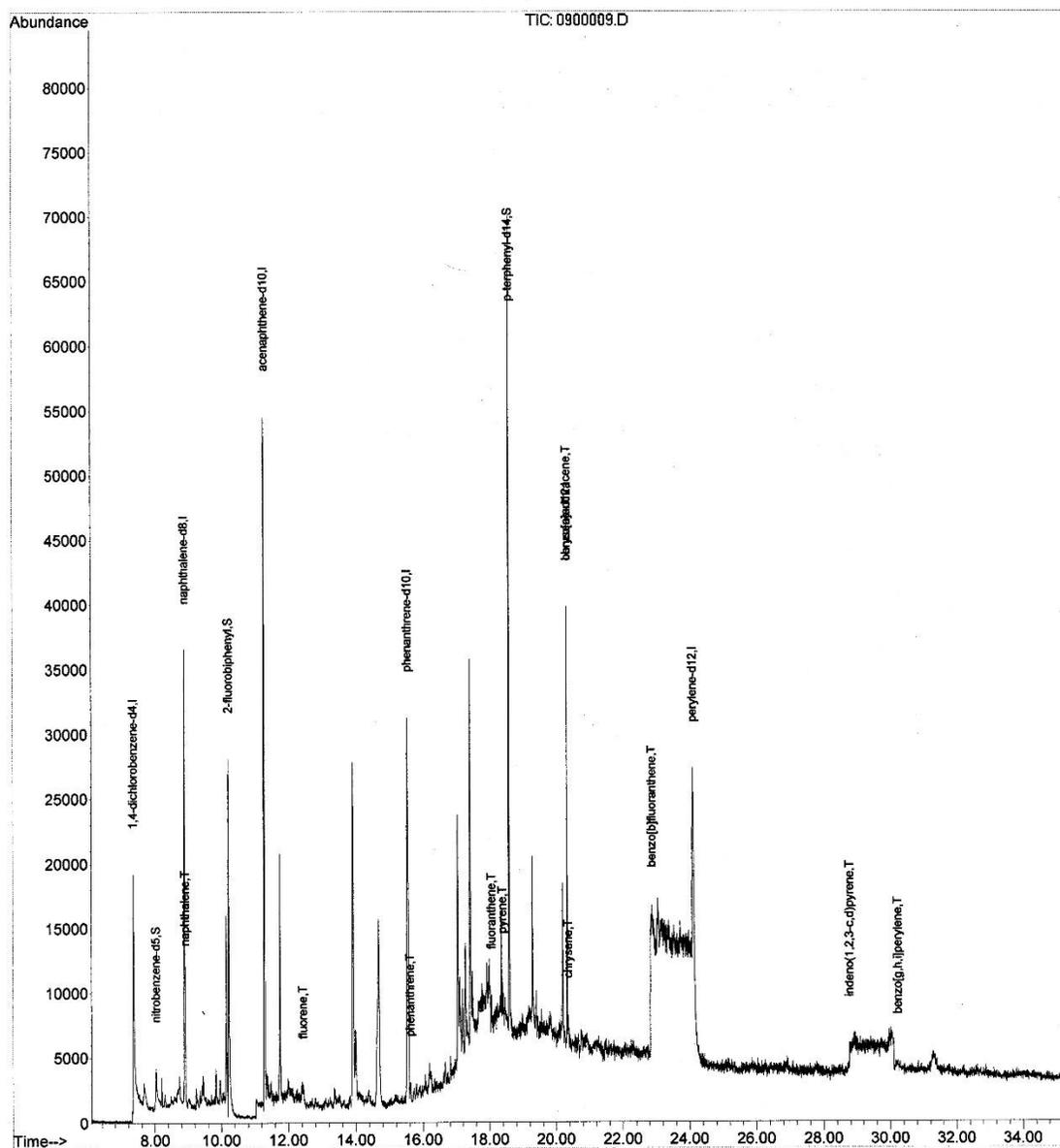


Figura A5. Cromatograma de la muestra M22.

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\DPHA181117\
 Data File : 1000010.D
 Acq On : 22 Nov 2018 9:48 pm
 Operator : EGF/RGM/SIGMA
 Sample : M23
 Misc :
 ALS Vial : 10 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Dec 07 15:27:37 2018
 Quant Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\PASIMDR10.M
 Quant Title : BNA CALIBRATION: BNA 070705
 QLast Update : Thu Nov 22 11:20:00 2018
 Response via : Initial Calibration

Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
1) 1,4-dichlorobenzene-d4	7.36	152	13168m	1.00	ng/uL	0.00
2) naphthalene-d8	8.90	136	32364	1.00	ng/uL	0.00
5) acenaphthene-d10	11.29	164	36237	1.00	ng/uL	0.00
10) phenanthrene-d10	15.54	188	72160	1.00	ng/uL	-0.03
14) chrysene-d12	20.32	240	23738	1.00	ng/uL	0.00
19) perylene-d12	24.12	264	79819m	1.00	ng/uL	0.00
System Monitoring Compounds						
3) nitrobenzene-d5	8.48	82	21440m	0.77	ng/uL	0.43
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	15.40%	
6) 2-fluorobiphenyl	10.22	172	12094m	0.21	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	4.20%	
16) p-terphenyl-d14	18.59	244	126540m	1.58	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	31.60%	
Target Compounds						
4) naphthalene	8.93	128	2523m	0.02	ng/uL	
7) acenaphthylene	11.06	152	3643m	0.04	ng/uL	
8) acenaphthene	11.35	154	1758m	0.03	ng/uL	
9) fluorene	12.44	166	3004m	0.05	ng/uL	
11) phenanthrene	15.62	178	4982	0.04	ng/uL#	54
12) anthracene	0.00	178	0	N.D.	d	
13) fluoranthene	0.00	202	0	N.D.	d	
15) pyrene	0.00	202	0	N.D.	d	
17) benzo[a]anthracene	20.32	228	3986	0.04	ng/uL#	1
18) chrysene	0.00	228	0	N.D.	d	
20) benzo[b]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
21) benzo[k]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
22) benzo[a]pyrene	0.00	252	0	N.D.	d	
23) indeno(1,2,3-c,d)pyrene	28.72	276	2618	0.09	ng/uL#	1
24) dibenzo[a,h]anthracene	0.00	278	0	N.D.	d	
25) benzo[g,h,i]perylene	30.20	276	10231	0.12	ng/uL#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

Figura A6. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M23.

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\DPHA181117\
 Data File : 1100011.D
 Acq On : 22 Nov 2018 10:33 pm
 Operator : EGF/RGM/SIGMA
 Sample : M24
 Misc :
 ALS Vial : 11 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Dec 07 15:30:09 2018
 Quant Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\PASIMDR10.M
 Quant Title : BNA CALIBRATION: BNA 070705
 QLast Update : Thu Nov 22 11:20:00 2018
 Response via : Initial Calibration

Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
1) 1,4-dichlorobenzene-d4	7.35	152	9689m	1.00	ng/uL	0.00
2) naphthalene-d8	8.90	136	48788	1.00	ng/uL	0.00
5) acenaphthene-d10	11.29	164	35400	1.00	ng/uL	0.00
10) phenanthrene-d10	15.54	188	72376	1.00	ng/uL	-0.03
14) chrysene-d12	20.32	240	16949	1.00	ng/uL	0.00
19) perylene-d12	24.11	264	66932m	1.00	ng/uL	0.00
System Monitoring Compounds						
3) nitrobenzene-d5	8.74	82	40149m	0.96	ng/uL	0.69
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	19.20%	
6) 2-fluorobiphenyl	10.21	172	43482	0.76	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	15.20%	
16) p-terphenyl-d14	18.58	244	93717	1.63	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	32.60%	
Target Compounds						
4) naphthalene	8.93	128	2866m	0.02	ng/uL	
7) acenaphthylene	11.20	152	4965m	0.06	ng/uL	
8) acenaphthene	11.36	154	5429m	0.11	ng/uL	
9) fluorene	12.43	166	10573	0.17	ng/uL#	40
11) phenanthrene	15.61	178	9306	0.07	ng/uL	78
12) anthracene	15.80	178	8159m	0.05	ng/uL	
13) fluoranthene	18.05	202	9903m	0.05	ng/uL	
15) pyrene	18.37	202	10800m	0.12	ng/uL	
17) benzo[a]anthracene	20.32	228	4718	0.06	ng/uL#	4
18) chrysene	20.36	228	6705m	0.07	ng/uL	
20) benzo[b]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
21) benzo[k]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
22) benzo[a]pyrene	0.00	252	0	N.D.	d	
23) indeno(1,2,3-c,d)pyrene	28.77	276	2574m	0.11	ng/uL	
24) dibenzo[a,h]anthracene	28.91	278	5716	0.08	ng/uL#	1
25) benzo[g,h,i]perylene	30.25	276	9881	0.14	ng/uL#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

Figura A7. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M24.

Quantitation Report (QT Reviewed)

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\DPHA181117\
 Data File : 1200012.D
 Acq On : 22 Nov 2018 11:17 pm
 Operator : EGF/RGM/SIGMA
 Sample : M25
 Misc :
 ALS Vial : 12 Sample Multiplier: 1

Quant Time: Dec 07 15:32:27 2018
 Quant Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\PASIMDR10.M
 Quant Title : BNA CALIBRATION: BNA 070705
 QLast Update : Thu Nov 22 11:20:00 2018
 Response via : Initial Calibration

Internal Standards	R.T.	QIon	Response	Conc	Units	Dev(Min)
1) 1,4-dichlorobenzene-d4	7.35	152	21335	1.00	ng/uL	-0.01
2) naphthalene-d8	8.90	136	56059	1.00	ng/uL	0.00
5) acenaphthene-d10	11.29	164	39003	1.00	ng/uL	0.00
10) phenanthrene-d10	15.53	188	75381	1.00	ng/uL	-0.03
14) chrysene-d12	20.32	240	18926	1.00	ng/uL	0.00
19) perylene-d12	24.12	264	83020m	1.00	ng/uL	0.00
System Monitoring Compounds						
3) nitrobenzene-d5	8.75	82	67988m	1.42	ng/uL	0.70
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	28.40%	
6) 2-fluorobiphenyl	10.22	172	35614m	0.56	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	11.20%	
16) p-terphenyl-d14	18.58	244	105583m	1.65	ng/uL	0.00
Spiked Amount	5.000		Recovery	=	33.00%	
Target Compounds						
4) naphthalene	8.93	128	4858m	0.03	ng/uL	
7) acenaphthylene	11.06	152	3806m	0.04	ng/uL	
8) acenaphthene	11.35	154	4014	0.07	ng/uL#	1
9) fluorene	12.43	166	7913m	0.12	ng/uL	
11) phenanthrene	15.61	178	15865	0.11	ng/uL#	5
12) anthracene	0.00	178	0	N.D.	d	
13) fluoranthene	18.05	202	21423m	0.11	ng/uL	
15) pyrene	18.37	202	64463m	0.63	ng/uL	
17) benzo[a]anthracene	20.29	228	8742	0.10	ng/uL#	1
18) chrysene	20.36	228	14384m	0.14	ng/uL	
20) benzo[b]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
21) benzo[k]fluoranthene	0.00	252	0	N.D.	d	
22) benzo[a]pyrene	0.00	252	0	N.D.	d	
23) indeno(1,2,3-c,d)pyrene	28.71	276	3633	0.12	ng/uL#	1
24) dibenzo[a,h]anthracene	0.00	278	0	N.D.	d	
25) benzo[g,h,i]perylene	30.11	276	19295	0.22	ng/uL#	1

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

Figura A8. Reporte de cuantificación de HAPs en la muestra M25.