

CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA EN AGUA SUBTERRÁNEA DEL VALLE DE TOLUCA MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA 3D

Rosa María FUENTES RIVAS^{1*}, José Alfredo RAMOS LEAL¹,
María del Carmen JIMÉNEZ MOLEÓN² y Mario ESPARZA SOTO²

¹ Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT) Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4a. Sección. San Luis Potosí, S.L.P., México, C.P. 78216

² Centro Interamericano de Recursos del Agua, Universidad Autónoma del Estado de México, (CIRA-UAEMEX). Carretera Toluca-Atlacomulco, km 14.5, Toluca, Estado de México, México, C.P. 50200

*Autor de correspondencia: rmrivas48@yahoo.com.mx

(Recibido agosto 2014; aceptado febrero 2015)

Palabras clave: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, proteínas aromáticas, demanda química de oxígeno

RESUMEN

La materia orgánica en el agua está compuesta por miles de componentes: partículas macroscópicas, coloides o macromoléculas disueltas. Caracterizar la materia orgánica disuelta en el agua para abastecimiento humano es esencial para establecer sus condiciones físicas y los índices de contaminación del agua. La materia orgánica disuelta en 49 muestras de agua subterránea cercanas a la zona industrial Toluca-Lerma (Valle de Toluca, Toluca, Estado de México) fueron caracterizadas a través de la demanda química de oxígeno (DQO) y por espectroscopia de fluorescencia 3D. De acuerdo con los datos, el 100 % de las muestras alcanzó valores de DQO entre 1 y 35 mg/L. Se asume la posible interferencia de material inorgánico oxidable sobre las medidas de DQO. Aproximadamente el 60 % de las muestras de fluorescencia mostró contaminación por materia orgánica de origen antrópico.

Key words: humic acids, fulvic acids, aromatic proteins, chemical oxygen demand, anthropogenic pollution

ABSTRACT

Organic matter in water consists of thousands of components, including macroscopic particles, colloids or dissolved macromolecules. Characterization of dissolved organic matter in drinking water is essential to establish its physical-chemical properties and water pollution index. In this work, the dissolved organic matter from 49 groundwater sources from the Toluca-Lerma industrial area (Toluca Valley, Toluca, Estado de México) were characterized by chemical oxygen demand (COD) and by 3-D fluorescence spectrophotometry. According to the results, 100 % of the samples had COD values between 1 and 35 mg/L. It was assumed the possible interference from inorganic material on the COD results. Approximately 60 % of the fluorescence samples showed organic matter contamination from anthropogenic origin.

INTRODUCCIÓN

La materia orgánica disuelta (MOD) es una compleja mezcla heterogénea de macro-moléculas, cuyos principales componentes en las aguas dulces son sustancias húmicas, carbohidratos y aminoácidos (Steinberg y Münster 1985, Volk *et al.* 1997, Baker 2001, Engelhaupt y Bianchi 2001, Baker y Spencer 2004). La MOD en las aguas naturales puede ser originada por la descomposición del material biológico procedente de animales, plantas y microorganismos (Spence *et al.* 2011).

La degradación de la calidad del agua subterránea en México es un problema cada vez más común en acuíferos urbanos o cercanos a actividades antrópicas, y en muchos de los casos aún se desconoce la calidad química del agua (Esteller y Ordaz 2002).

La contaminación del agua por materia orgánica puede generarse por vertidos urbanos, actividades ganaderas, así como por escurrimientos agrícolas e industriales. La materia orgánica consiste en millares de componentes, como partículas macroscópicas, coloides o macromoléculas disueltas que pueden causar color, olor, sabor, el desarrollo de microorganismos patógenos o implicar la presencia de materia no biodegradable (USEPA 2004). Los principales grupos de sustancias orgánicas presentes en el agua residual son proteínas (40-60 %), carbohidratos (25-50 %) y aceites y grasas (10 %) (Mostofa *et al.* 2007, Chandrappa y Das 2014).

La concentración de materia orgánica en el agua se determina directamente con la medida del carbono orgánico total (COT) e, indirectamente, midiendo la capacidad reductora del carbono existente con la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Sin embargo, no es posible obtener un resultado exacto del tipo de compuestos que se encuentra en ella.

La técnica usada para caracterizar la materia orgánica disuelta es la fluorescencia 3D. La fluorescencia es la propiedad de algunas moléculas orgánicas e inorgánicas de liberar energía en forma de luz cuando son excitadas por una fuente de alta energía luminosa, la cual eleva los niveles de energía de los electrones dentro de la molécula (Baker y Genty 1999). La fluorescencia de aguas superficiales o subterráneas sin contaminar es generada de forma predominante por ácidos orgánicos (húmicos y fúlvicos) y en menor grado por el grupo amino aromático de proteínas del material orgánico residual de flora y fauna (Baker y Genty 1999). La MOD tiene características espectrofotométricas distintivas por lo que, para tratar de

caracterizarla, la luz fluorescente que despiden ha sido investigada durante muchos años (Mopper y Schultz 1993, Coble 1996, Mcknight *et al.* 2001, Newson *et al.* 2001, Westerhoff y Esparza 2001).

En el análisis por fluorescencia de una muestra de materia orgánica disuelta se genera una matriz de excitación-emisión (MEE) que cubre longitudes de onda de 200 nm (longitud de onda corta UV) a 500 nm (luz azul verde visible). Esto debido a que la muestra puede contener centros de fluorescencia que se atribuyen a grupos naturales tales como material húmico, fúlvico y proteínas fluorescentes (Coble 1996, Westerhoff y Esparza 2001). Aunque se desconoce cómo estos centros de fluorescencia se relacionan con la estructura química de la MOD, se reconoce que la fluorescencia es generada por los núcleos aromáticos altamente sustituidos y por los compuestos de peso molecular alto (Senesi *et al.* 1989).

Las intensidades de los picos proteínicos y de los ácidos húmicos correspondientes a la materia orgánica natural podrían utilizarse para identificar el origen de la MOD ya que el agua natural sin contaminar tiene una relación 1:3 (picos proteínicos: picos húmicos) (Baker *et al.* 2004). Mientras que relaciones mayores podrían indicar la presencia de contaminación antrópica.

En la década de los setenta, en el curso alto del río Lerma se propició un gran asentamiento de industrias. Desde entonces, el Valle de Toluca es una zona industrialmente activa y con un acelerado crecimiento urbano e industrial. Actualmente, el número de industrias sobrepasa las 2500, lo que ha provocado una explotación excesiva del agua en los acuíferos, así como la contaminación de sus cuerpos de agua superficial por el vertido de aguas residuales y escurrimientos agrícolas (Jiménez-Moleón *et al.* 2010).

En esta región se encuentran los acuíferos del alto Lerma, que corresponden al Valle de Toluca y al Valle de Ixtlahuaca-Atlacomulco. En 1970 se perforaron 230 pozos para cubrir la demanda de agua en el Valle de Toluca y el déficit de agua en la Ciudad de México. Sin embargo, la sobreexplotación de los acuíferos ha causado efectos negativos, tales como hundimientos, agrietamientos, reducción de los niveles freáticos y desequilibrio hidrológico de la cuenca (Jiménez-Moleón *et al.* 2010).

Como consecuencia de las descargas industriales y domésticas municipales, el agua superficial del Valle de Toluca se encuentra contaminada. Debido a las características que presenta el subsuelo en esta zona, puede esperarse un deterioro importante en

la calidad del agua subterránea por la presencia de MOD. Sin embargo, dado su heterogeneidad, la caracterización estructural y funcional de la MOD es extremadamente difícil.

La técnica de fluorescencia tiene la ventaja de analizar una mezcla de fluoróforos de propiedades espectrales desconocidos en un amplio rango de longitudes de onda de excitación-emisión, además de ser una metodología confiable, rápida y de bajo costo, no requiere largos tratamientos previos y sólo se necesita un pequeño volumen de muestra.

El objetivo de este trabajo fue identificar el tipo de MOD en el agua subterránea y la posible contaminación antrópica, utilizando espectroscopia de fluorescencia 3D.

MATERIALES Y MÉTODOS

Zona de estudio

El Valle de Toluca se localiza en el centro-oeste del Estado de México (**Fig. 1**). Está separado de la cuenca de México por la Sierra de las Cruces. Forma parte de la cuenca del curso del alto del río Lerma y está rodeado de altas montañas, como el Nevado de Toluca (4690 msnm).

La zona de estudio pertenece a la provincia fisiográfica Faja Volcánica Transmexicana, que se caracteriza por la presencia de basaltos fracturados con alta permeabilidad, intercalados con material escoráceo,

así como por la presencia de derrames de lava con tubificaciones.

El acuífero del Valle de Toluca está formado por materiales detríticos con predominio de gravas, arenas y conglomerados con matriz arcillo limosa, aunque también se pueden diferenciar intercalaciones de horizontes de piroclastos y tobas. Estos materiales detríticos reposan sobre un basamento constituido por material volcánico consolidado cuya naturaleza es variable (Velázquez y Ordaz 1994).

En los valles, estas rocas volcánicas fracturadas están cubiertas por depósitos lacustres y aluviales, cuya permeabilidad es muy variable, por lo que se convierten en acuíferos confinados o semiconfinados con un coeficiente de almacenamiento bajo. El material piroclástico tiene alta porosidad, pero su permeabilidad es baja, en tanto que los depósitos lacustres del Plioceno Tardío se caracterizan por su poca permeabilidad (Velázquez y Ordaz 1994).

Muestreo y análisis

Se localizaron 49 fuentes de abastecimiento de la zona del Valle de Toluca en los municipios de Toluca, Metepec, Lerma, Ocoyoacac, San Mateo Atenco, Temoaya y Xonacatlán (**Fig. 1**). El muestreo se realizó entre los meses de mayo y junio de 2006, en temporada de estiaje. La toma de muestras para materia orgánica (DQO), así como su preservación, se realizaron siguiendo los procedimientos establecidos por la APHA-AWWAWFPC (1992).

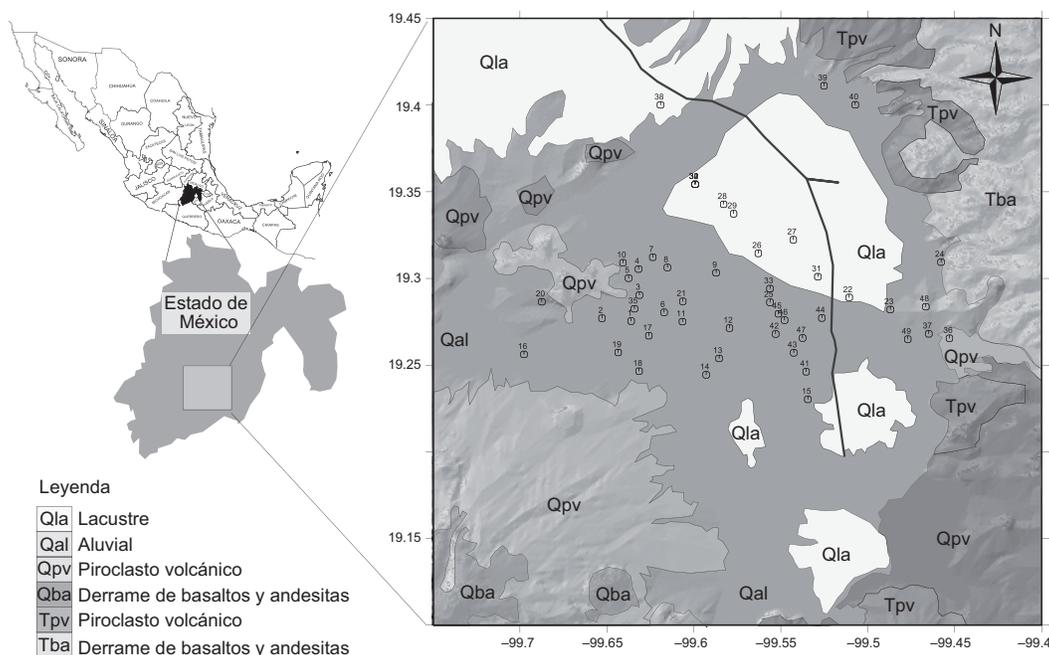


Fig. 1. Localización del área de estudio y ubicación puntos de muestreo

Para la toma de muestras se utilizaron frascos de polietileno previamente sumergidos en una solución de ácido nítrico durante 24 h y enjuagados con agua destilada. Después de su recolección y transporte, las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4 °C hasta su procesamiento en el laboratorio (APHA-AWWAWFPC 1992).

Parámetros *in situ*

A cada una de las muestras se le determinaron los siguientes parámetros fisicoquímicos *in situ*: pH, temperatura (T), oxígeno disuelto (OD) y conductividad eléctrica (CE). Se realizaron tres medidas por parámetro en forma consecutiva y se reportó el valor promedio de las lecturas.

Análisis de DQO

El análisis de cada una de las muestras se realizó por duplicado. La DQO se determinó siguiendo el procedimiento marcado por APHA-AWWAWFPC (1992): Método de reflujó cerrado /Método Espectrofotométrico.

Análisis de fluorescencia

El análisis de fluorescencia se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Westerhoff *et al.* (2001) y se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo LS55. En la caracterización de las muestras se obtuvieron 45 espectros de emisión individuales, los cuales fueron registrados a las longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) entre 200 nm y 450 nm y longitudes de onda de emisión (λ_{em}) entre 280 y 550 nm. Además, se obtuvieron tres tipos de análisis de fluorescencia: el primero pertenece al perfil de MEE, el segundo corresponde a los espectros de emisión y el tercero a los espectros sincronizados.

Los perfiles de la MEE, así como los de exploración de la emisión, fueron hechos sobre un rango de longitudes de onda de excitación ($\lambda_{exc} = 540$ nm) y de emisión ($\lambda_{em} = 200$ nm). Las muestras de agua se analizaron a una concentración de 2 mg/L de DQO (ajustada por dilución) y con un valor de pH de 3, el cual se ajustó mediante la adición de ácido clorhídrico. A 290 nm, se colocó un filtro que se utilizó en todos los análisis con el fin de eliminar las interferencias de la luz del pico denominado Raleigh de segundo orden (segunda de Raleigh). Los perfiles de las MEE fueron corregidos, al restar a todos los espectros la MEE del agua destilada (factor de corrección blanco) medida durante el análisis de las muestras con la finalidad de eliminar la interferencia que provocan los picos de Raman.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros *in situ*

Los parámetros fisicoquímicos *in situ* de T y pH, no mostraron gran variación espacial (**Fig. 2**). Los valores bajos de temperatura y de pH se identificaron cerca de la zona de recarga (Sierra de las Cruces y Nevado de Toluca) y se incrementa en dirección al flujo del agua subterránea (**Fig. 2a** y **2b**). De acuerdo con los valores de pH estimados, el agua analizada es neutra a levemente alcalina. Los valores máximo y mínimo de pH fueron 8.25 y 6.74, alcanzando un valor promedio de 7.12 (**Fig. 2a**). El valor máximo de temperatura fue de 25.8 °C, el mínimo de 14.3 °C y el promedio de 19.9 °C (**Fig. 2b**). Respecto al oxígeno disuelto (OD), los valores localizados en la zona estuvieron en el rango de 1.22 mg/L a 7.8 mg/L y se observó que los valores altos se ubican cerca a la Sierra de las Cruces (**Fig. 2c**).

Con relación a la conductividad se observan significativas diferencias espaciales. El valor más alto de conductividad se encontró en el pozo 33 (598 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ubicado en la zona industrial Lerma, lo que indica un mayor contenido de sólidos disueltos y muestra que el agua se encuentra más mineralizada en esta zona. El valor mínimo se presentó en el pozo 40 (147 $\mu\text{S}/\text{cm}$), mientras que el valor medio de dicha conductividad fue de 299 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los pozos en los que se observaron los valores mayores de conductividad se encuentran localizados dentro de los límites del municipio de Lerma (**Fig. 2c**) y corresponden a los pozos de menor profundidad. Por el contrario, los valores bajos se observaron en los límites del municipio de San Mateo Atenco y en parte de los municipios de Metepec y Xonacatlan, en los pozos más profundos (**Fig. 2c**). Los valores de conductividad aumentan hacia la parte central de la zona de estudio, de forma paralela al flujo de agua subterránea (**Fig. 2c**), indicando que la mineralización aumenta con el tiempo de contacto en el acuífero.

Con la medida de la conductividad se evaluó el grado de mineralización del agua en la zona estudiada, por lo que, de acuerdo con lo especificado por Rodier (1998), el 10 % de las muestras mostró una mineralización débil, el 33 % mineralización media y el 57 % mineralización media acentuada. Los pozos en los que se observaron valores mayores de conductividad se encuentran localizados dentro de los límites del municipio de Lerma y corresponden a los pozos de menor profundidad; además de que la mayor mineralización se encontró en los pozos sujetos a mayor explotación.

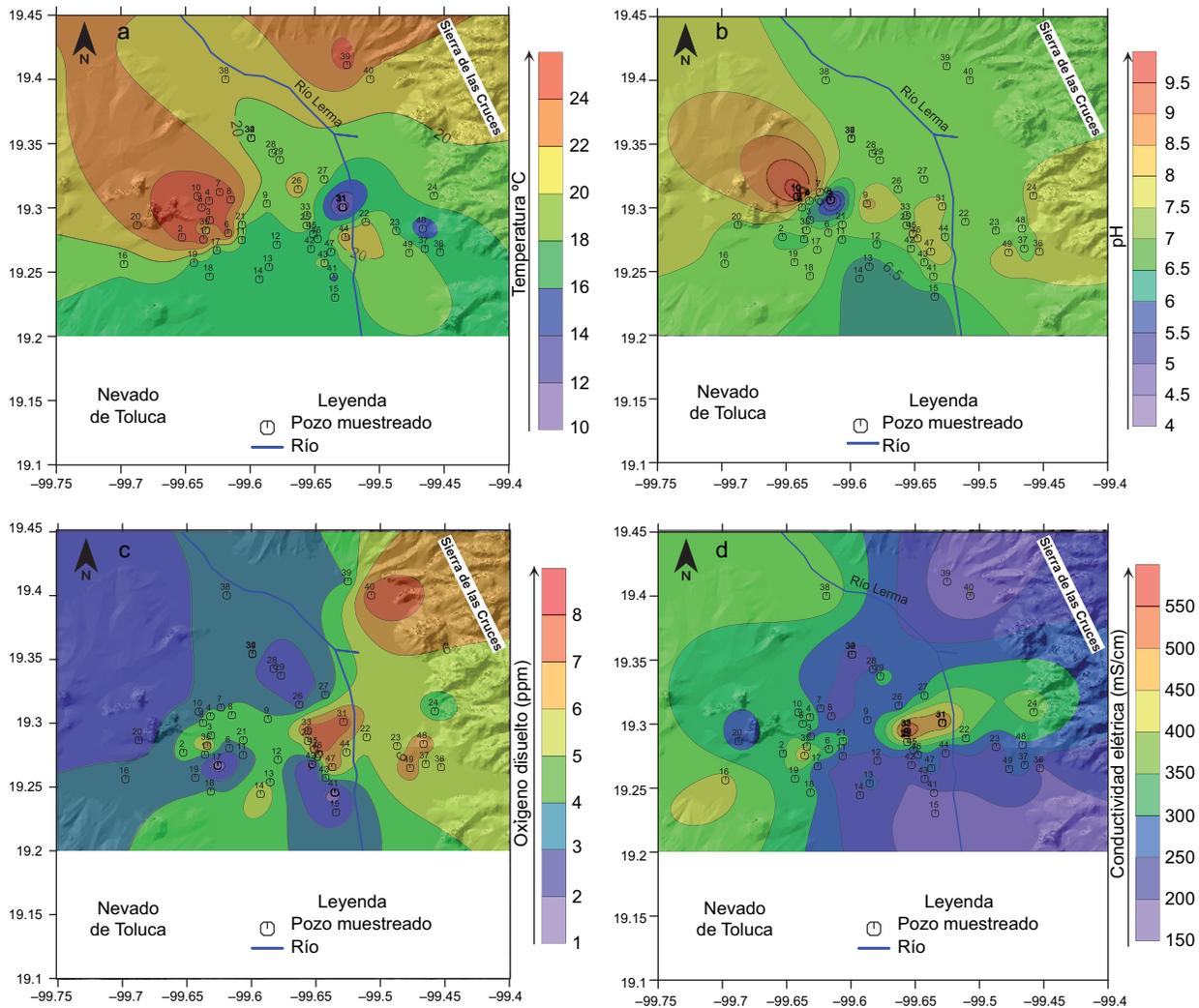


Fig. 2. Comportamiento espacial de los parámetros *in situ*: a) temperatura, b) pH, c) oxígeno disuelto, d) conductividad eléctrica

Demanda química de oxígeno (DQO)

La Norma Oficial Mexicana para agua potable no establece una concentración máxima permitida de DQO en el agua. Sin embargo, la OMS (1998) lo fija en 20 mg/L. Así, el 51 % de las muestras (14 pertenecientes al municipio de Toluca, cinco al de Lerma, tres al de Metepec y dos al de San Mateo Atenco) presentó concentraciones superiores a los 20 mg/L, mientras que el resto de las muestras cumplieron con el límite de la OMS (Fig. 3). La concentración de DQO mostró un valor promedio de 16.0 mg/L y fluctuó en un rango de 1 mg/L a 35 mg/L.

La figura de distribución de DQO en el Valle de Toluca (Fig. 3) evidencia que las mayores concentraciones de DQO se localizan en la zona industrial de Lerma, Toluca y el municipio de Temoaya, disminuyendo hacia las zonas de recarga. Esto revela la influencia de las zonas de recarga sobre los valores de

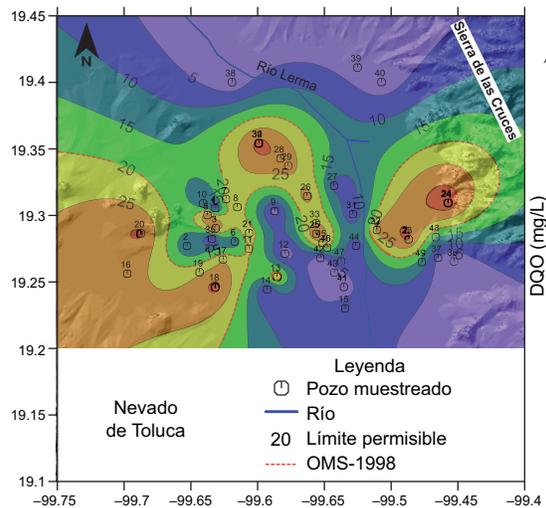


Fig. 3. Distribución de la demanda química de oxígeno (DQO) en el Valle de Toluca

DQO encontrados, ya que se percibe una dilución de las concentraciones de DQO desde la zona de recarga, aumentando hacia el centro del valle y en dirección al flujo de agua subterránea y al curso del río Lerma.

Fluorescencia 3D

La espectroscopia por fluorescencia ha sido utilizada recientemente para tratar de caracterizar la MOD debido a la simplicidad y facilidad para distinguir entre ciertas clases de materia orgánica, por lo que en este estudio se consideró la aplicación de esta técnica. Con los espectros obtenidos se intentó establecer el origen antrópico de la MOD utilizando las medidas de fluorescencia, según la metodología presentada por Westerhoff (2001). Con base en la MEE, en la intensidad máxima relativa entre cada par de picos y en la presencia o ausencia de MOD, las 49 muestras se clasificaron en cinco tipos:

Tipo I: muestras con dos picos proteínicos (A y B) de alta intensidad de fluorescencia (**Fig. 4a**), observado en el 26 % de las muestras.

Tipo II: muestras con dos picos proteínicos (A y B) de alta intensidad de fluorescencia y un pico húmico (C) a su derecha (**Fig. 4b**), observado en el 14 % de las muestras.

Tipo III: muestras con dos picos húmicos (C y D) de alta intensidad de fluorescencia (**Fig. 4c**), en el 8 % de las muestras.

Tipo IV: muestras con dos picos proteínicos (A y B) de alta intensidad de fluorescencia y dos picos húmicos (C y D) a su derecha (**Fig. 4d**), en el 32 % de las muestras.

Tipo V: muestras con un pico proteínico (B) de alta intensidad de fluorescencia, en el 20 % de las muestras (**Fig. 4e**).

Los resultados obtenidos en las muestras tipo I, II y V serían indicativos de contaminación antrópica en el agua subterránea, debido a que en dichas muestras predominan los picos proteínicos A y B de alta intensidad y por lo tanto la relación de intensidades entre estos y los picos húmicos para aguas no contaminadas 1:3, no se cumple (Baker y Genty 1999, Baker *et al.* 2004 y Mostofa *et al.* 2007; **Cuadro I**).

Las MEE, que se observan en la **figura 5**, fueron obtenidas con las muestras de las fuentes antes mencionadas. En los diagramas MEE, sobre el eje "X" se representa la longitud de onda de emisión de 250 a 600 nm, y sobre el eje de las "Y", la excitación, a longitudes de onda de 200 a 420 nm; las líneas de contorno y los números representan la intensidad de

la fluorescencia (en tercera dimensión, 3D) siendo para este análisis 50 en cada MEE.

En el **cuadro II** se presentan las propiedades generales de la fluorescencia del agua de los pozos con DQO mayor a 20 mg/L, pozos 13, 23, 24, 25, 41 y 45 (**Fig. 5a, b, c, d y f**). Los perfiles de la MEE de estos pozos se muestran en la **figura 5**. Con base en los mapas obtenidos por fluorescencia se identificaron cuatro picos (**Cuadro II**). El pico A fue identificado a longitudes de onda de $Ex/Em = 205-210/308-314$; de acuerdo con la posición en la que se encuentra el pico, la presencia de proteínas se considera como de posible origen antrópico (relacionado con las aguas residuales municipales). El pico B, al igual que el A, corresponde a la presencia de proteínas (Leenheer y Croué 2003, Baker *et al.* 2004) ya que las aristas del espectro de fluorescencia para estos compuestos fueron de $Ex/Em = 220-275/340-350$ nm (Westerhoff y Esparza 2001, Baker *et al.* 2004). Por otro lado, el pico C tiene valores de longitud de onda de $Ex/Em = 205/434.5$; este pico, según Wen y Westerhoff (2003) correspondería a la región de ácidos fúlvicos. Finalmente, el pico D, localizado alrededor de $Ex/Em = 320-360/415-420$, corresponde a compuestos húmicos (Coble 1996).

La relación de intensidades de los picos proteínicos y los correspondientes a materia orgánica natural (húmicos y fúlvicos) se asocian con un posible origen antrópico de dicha materia orgánica, ya que en el agua natural sin contaminar la relación de estos picos es 1:3 (Baker y Genty 1999, Mostofa *et al.* 2007), como se observa en la muestra 41. Mientras que relaciones de intensidad de los picos proteínicos mayores podrían indicar la presencia de contaminación antrópica, como ocurre en el resto de las muestras.

En la **figura 6** se representa la distribución de la intensidad de fluorescencia de cada pico en la zona de estudio. En el diagrama del pico A (proteínas) la intensidad de la fluorescencia es mayor en la zona industrial de San Mateo Atenco-Lerma y disminuye en dirección al flujo de agua subterránea (**Fig. 6a**). Los valores máximo y mínimo de intensidad encontrados en el valle fueron 820 nm (pozo 15) y 45 nm (pozo 19). El 74 % de los pozos se ubican entre los valores de intensidad del pico B de 0 a 250 nm (tonos azules), el 26 % restante entre 250 y 820 nm (tonos verde, amarillo, naranja y rojo).

La mayor intensidad del pico B (proteínas) se localizó en las zonas industriales Toluca, Lerma y Ocoyoacac (**Fig. 6b**), en los pozos 4 (490 nm), 31 (540 nm) y 44 (620 nm). La intensidad del pico B, específicamente en la muestra 41, respecto a su correspondiente en el pico C es menor, por lo que cumple con la relación 1:3 establecida para agua no contaminada. El 78%

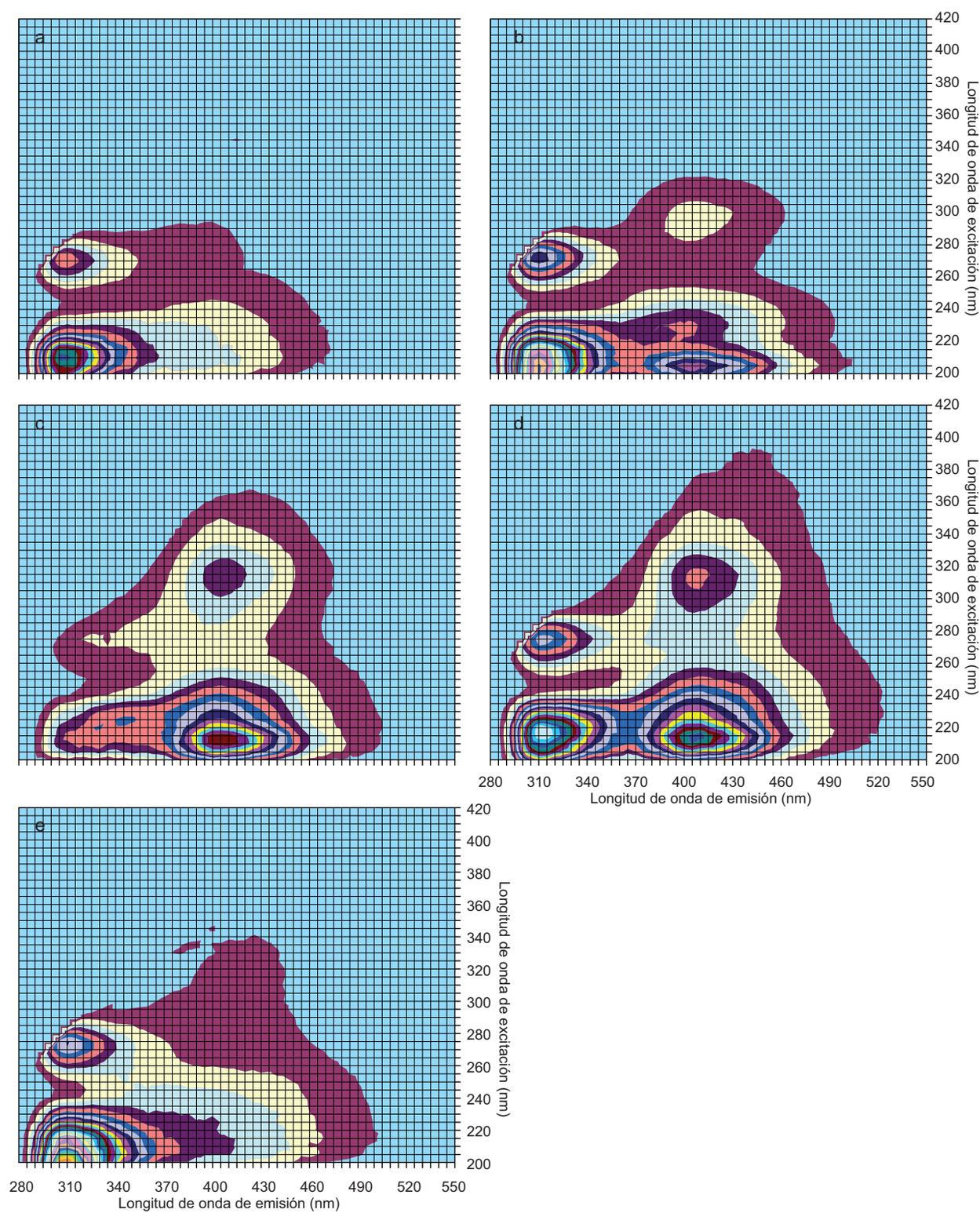


Fig. 4. Tipos de fluorescencia en 3D encontrados en muestras de agua subterránea del Valle de Toluca: a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV, e) Tipo V

CUADRO I. PROFUNDIDAD, PARÁMETROS *in situ*, DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) Y FLUORESCENCIA 3D DE LAS MUESTRAS DE AGUA SUBTERRÁNEA DEL VALLE DE TOLUCA

Pozo	Profundidad m	<i>in situ</i>				DQO mg/L	Intensidad de fluorescencia (mn)			
		T(°C)	pH	CE (µS/cm)	OD (mg/L)		Pico A	Pico B	Pico C	Pico D
Pozos municipio Toluca										
1	200	25.80	6.74	453	3.80	13	150	320.00	323	302.00
2	200	25.00	6.81	337	4.40	10		51.00		
3	200	25.00	6.38	278	4.00	31	290	80.00		
4	200	25.00	7.02	364	4.80	6		490.00	270	250.00
5	200	25.00	7.09	340	4.20	30	180	118.00		
6	200	25.00	7.35	358	3.20	11				
7	200	25.00	8.29	265	3.70	23		358.00		
8	200	25.00	4.18	222	4.80	22		338.00		
9	200	25.00	8.25	272	4.20	2			45	
10	200	18.10	9.90	334	3.20	10	90	62.00	91	25.00
16	250	18.40	7.46	422	3.60	26	240	118.00	100	
19	*	17.40	7.36	325	3.37	24	45	152.00		
20	251	22.90	7.35	269	2.25	31	200	98.00		
21	250	18.30	7.32	325	4.60	24	60	52.00		
25	150	18.70	7.26	394	5.20	31	60	52.00		
26	*	20.80	7.36	245	2.73	28	210	110.00		
27	*	19.20	7.40	308	3.45	8	160	82.00	200	62.00
28	*	18.60	7.22	250	1.98	29		78.00		
29	90	18.90	7.15	334	2.68	27	65	310.00	75	25.00
30	*	19.00	7.15	233	3.65	32		111.00	120	
35	175	20.70	7.65	397	7.00	2	189	152.00		
Pozos municipio Metepec										
11	110	18.00	6.82	241	3.20	21	50			
12	*	17.00	6.84	213	4.50	1		137.00	123	
13	300	16.50	6.28	282	4.90	25		60.00		
14	*	17.00	6.07	209	5.80	4	440	395.00	990	980.00
15	300	17.50	6.26	177	2.60	7	820	305.00		
17	*	17.40	7.32	249	1.22	25	350	115.00		
18	*	17.40	7.36	325	4.22	32		84.00		
Pozos municipio Lerma										
22	200	20.30	7.22	341	5.00	27	130	71.00	65	
23	25	17.90	6.97	226	5.50	31	60	171.60		12.89
24	4	19.70	7.60	380	4.50	34	171	61.70		9.90
31	175	19.00	7.55	502	7.80	5		540.00		
32	280	21.00	7.66	415	5.50	28	90	60.00	100	
33	150	19.20	7.46	598	7.80	25		50.00		
34	210	22.10	7.50	389	3.80	25	65	50.00		
Pozos municipio Ocoyoacac										
36	300	17.00	7.62	195	5.60	1	440	170.00	410	92.00
37	200	17.60	7.20	287	5.60	4	120	50.00	138	
48	150	14.30	7.48	294	6.60	15	300	120.00		
49	180	20.00	7.85	257	6.80	13	420	620.00	320	320.00
Pozos municipio San Mateo Atenco										
41	68	15.50	7.33	196	1.43	13	400	133.00	373	
42	*	17.50	7.10	203	1.36	2	360	149.00	397	100.00
43	*	18.90	7.15	216	4.03	3		335.00	455	
44	*	22.70	7.40	213	5.19	6	620	270.00	650	
45	122	17.02	7.72	265	7.50	35		99.00	147	62.00
46	175	17.01	7.70	278	6.50	20	248	95.00	250	65.00
47	190	16.50	7.93	289	7.00	9	325	155.00		
Pozos municipio Temoaya										
38	200	20.10	7.04	391	3.20	1	360	145.00	360	98.00
Pozos municipio Xonacatlan										
39	210	24.60	7.16	166	4.00		201	105.00	152	48.00
40	220	21.00	7.07	147	8.00	2	320	139.00	645	115.00

*no se tiene valor

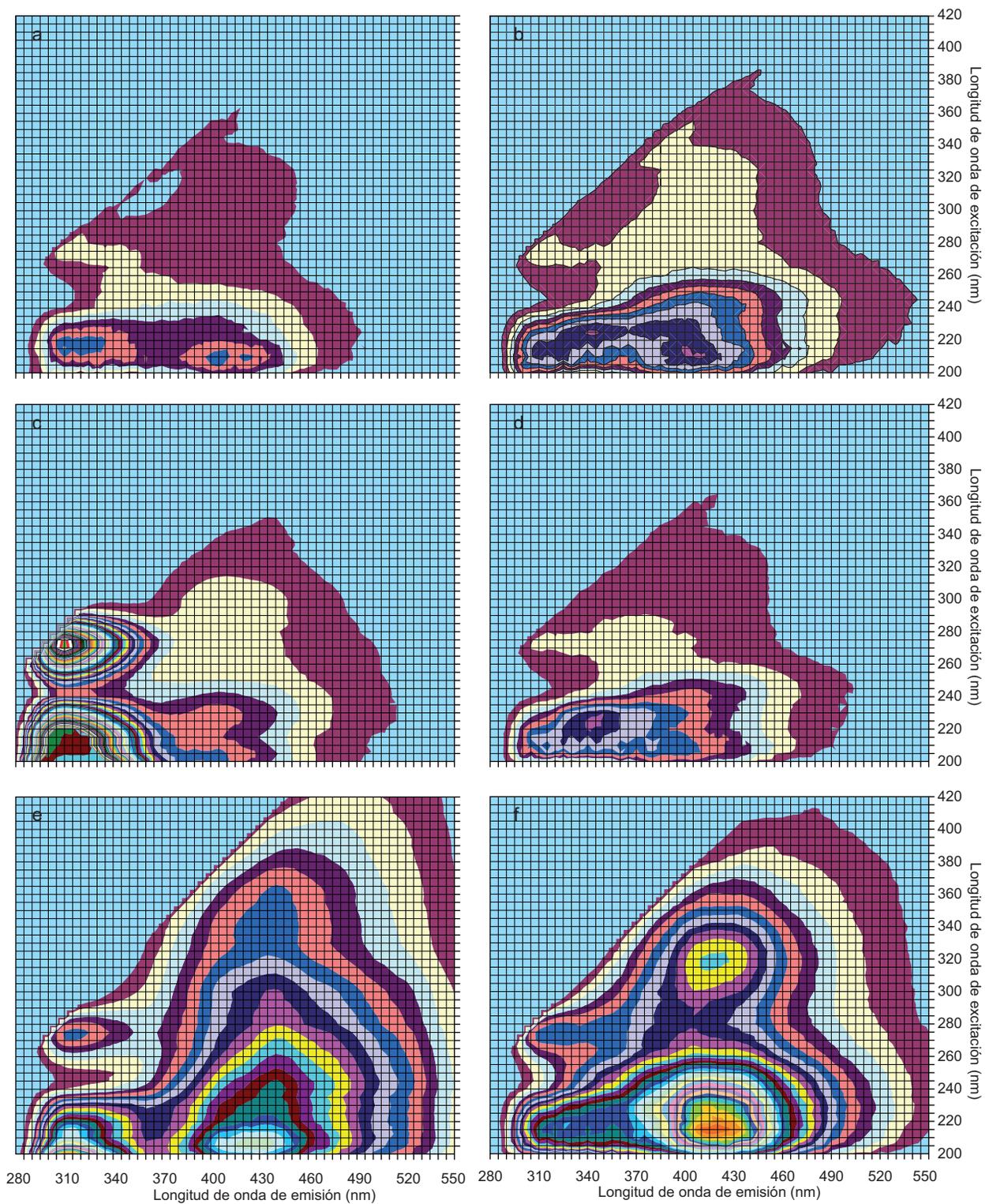


Fig. 5. Matriz de excitación-emisión de las muestras con demanda química de oxígeno mayor a 20 mg/L: a) pozo 13 b) pozo 23, c) pozo 24, d) pozo 25, e) pozo 41 y f) pozo 45

CUADRO II. FLUORESCENCIA 3D DE LAS MUESTRAS DE AGUA CON MAYOR VALOR DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Propiedades generales	Pozos				
	Lerma		Toluca	San Mateo Atenco	
	23	24	25	41	45
Carbono orgánico total (mg/L)	19.41	15.14	15.33	9.53	7.93
pH	7.3	8.5	8.2	7.9	7.5
Propiedades de fluorescencia intensidades/coordenadas (excitación/emisión (nm))					
Pico A	60.00(210/311)	171.7(210/308)	60.5(205/314)	133.8(275/318.5)	99.5(270/309)
Pico B	17.23(270/314)	61.76(270/309)	16.2(275/325)	373.6(205/434.5)	
Pico C					
Pico D	12.9(320/408)	9.9(345/415.5)			

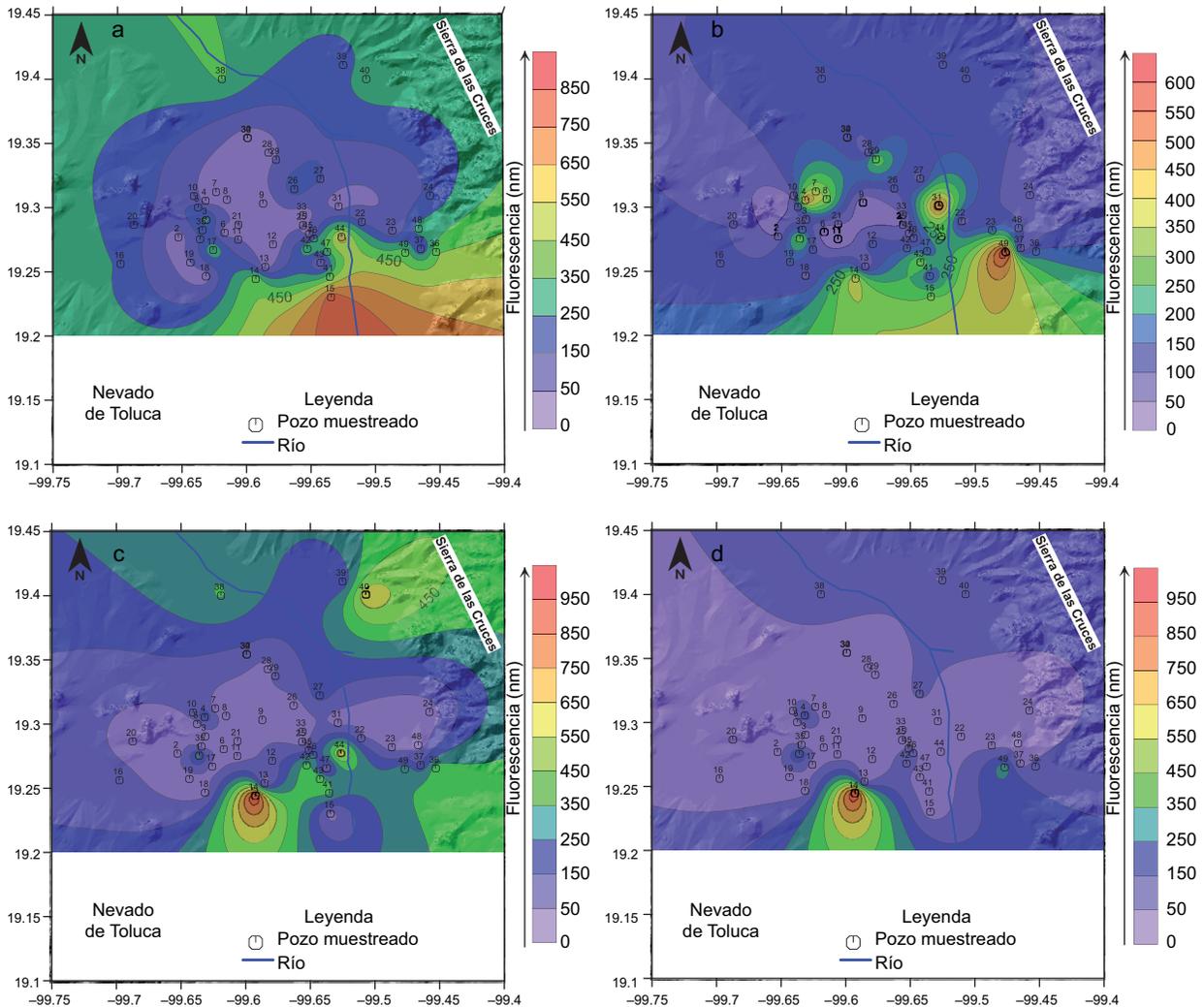


Fig. 6. Distribución de la intensidad de fluorescencia de los picos a) Pico A, b) Pico B, c) Pico C y d) Pico D en la zona de estudio

de las muestras cae dentro del rango de intensidad de fluorescencia entre 0 a 200 nm, el 22 % restante entre 200 y 620 nm. Al igual que el pico A, la intensidad del pico B disminuye en dirección al flujo de agua subterránea y al curso del río Lerma.

La mayor intensidad de fluorescencia de picos C, asociada a la presencia de ácidos fúlvicos, se observó en los pozos 14 (990 nm), ubicado en el municipio de Metepec, 44 (650 nm), en la zona industrial San Mateo Atenco-Lerma y 40 (645 nm), en Xonacatlan. Este último muy cercano a la zona de recarga Monte de la Cruces (**Fig. 6c**).

El 75.5 % de las muestras analizadas (37 en total) se encuentran entre 0 y 250 nm de intensidad de fluorescencia, mientras el 24.5 % (12 de 49) entre 250 nm y 990 nm. Respecto a la intensidad de fluorescencia de los picos D, el valor mayor de intensidad se observó en las muestras 14 (980 nm), 49 (320 nm) y 1 (302 nm). La primera ubicada en el municipio de Metepec, la segunda en Ocoyoacac y la tercera en Toluca (**Fig. 6d**). De acuerdo con estos resultados, la mayor intensidad de los picos identificados se observa en las zonas industriales San Mateo Atenco-Lerma, Toluca y el municipio de Metepec, específicamente en la zona centro del área de estudio.

CONCLUSIONES

Los parámetros fisicoquímicos T y pH no mostraron gran variación espacial, aunque para CE y OD, el rango de variación espacial fue bastante amplio. Solo la CE excede el límite máximo establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (42 % de las muestras). El 33 % mostró mineralización media y el 57 % mineralización media acentuada.

El 51 % de las muestras sobrepasó el límite de DQO para agua potable que establece la OMS (20 mg/L). Por análisis de fluorescencia se identificó la presencia de material proteínico y de origen natural en el agua subterránea.

Con base en la MEE y en la intensidad máxima relativa entre cada par de picos, así como por la presencia o ausencia de material orgánico disuelto, las 49 muestras analizadas se clasificaron en cinco tipos de fluorescencia 3D.

El pico A, asociado a proteínas se distribuye en la zona industrial de San Mateo Atenco-Lerma.

El pico B, asociado a proteínas se distribuye en la zona industrial de Toluca, Lerma y Ocoyoacac.

El pico C, asociado a ácidos fúlvicos se presenta en la zona de Metepec y zona industrial de San Mateo Atenco-Lerma.

El pico D, asociado a ácidos húmicos se encontró puntualmente en Metepec, Ocoyoacac y Toluca.

La relación de intensidades 1:3 entre picos proteínicos: húmicos, indica la posible contaminación antrópica en el 60 % de las muestras.

AGRADECIMIENTOS

Esta publicación ha sido posible gracias al apoyo financiero de la Universidad Autónoma del Estado de México, a través de la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados, proyectos 2005/2005 y 2506/2007U.

REFERENCIAS

- APHA-AWWA y WPCF (1992). Standard methods for examination of water and wastewater. 17va. edición, American Public Health Association and Water Pollution Control Federation. Washington, D.C., EUA, 1714 pp.
- Baker A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage impacted rivers. *Environ. Sci. Technol.* 35, 948-53.
- Baker A., Ward D., Lieten S.H., Periera R., Simpson E.C. y Slater M. (2004). Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer. *Wat. Res.* 38, 2934-2938.
- Baker A. y Genty D. (1999). Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *J. Hyd.* 217, 19-34.
- Baker A. y Spencer R.G.M. (2004). Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 333, 217-232.
- Chandrappa R. y Das D.B. (2014). Sustainable water engineering: Theory and practice. Jhohn Wiley and Sons. New Delhi, India, 432 pp.
- Coble P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 4, 325-346.
- Engelhaupt E. y Bianchi T.S. (2001). Sources and composition of high-molecular-weight dissolved organic carbon in a southern Louisiana tidal stream (Bayou Trepagnier). *Limnol. Oceanogr.* 46, 917-926.
- Esteller M.V. y Díaz-Delgado C. (2002). Environmental effects of aquifer overexploitation: A case study in highlands of Mexico. *Environ. Manage.* 29, 266-278.
- Jiménez-Moleón M.C., Fuentes R.M., Mota-González M.T. e Islas-Espinoza M. (2010). Groundwater hydrochemistry of an overexploited aquifer: the case of the Toluca Valley, Mexico. *Water Pollution X. WIT Transactions on Ecology and the Environment* 135, 27-37.

- Leenheer J.A. y Croué J.P. (2003). Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A-26A.
- McKnight D.M., Boyer E.W., Westerhoff P.K., Doran P.T., Kulbe T. y Andersen D.T. (2001). Espectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46, 38-48.
- Mopper K. y Schultz C.A. (1993). Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar. Chem.* 41, 229-238.
- Mostofa K.M.G., Yoshioka T., Konohira E. y Tanoue E. (2007). Dynamics and characteristics of fluorescent dissolved organic matter in groundwater, river and lake water. *Water Air and Soil Pollut.* 184, 157-176.
- Newson M., Baker A. y Mounsey S. (2001). The potential role of freshwater luminescence measurements in exploring runoff pathways in upland catchments. *Hydrol. Process.* 15, 989-1002.
- Senesi N.T.M., Miano M.R., Provenzano y Brunetti G. (1989). Spectroscopic and compositional comparative characterization of IHSS reference and Standard fulvic and humic acids of various origin. *Sci. Total Environ.* 82, 143-156.
- Spence A., Simpson A.J., McNally D.J., Moran B.W., McCaul M.V., Hart K., Paull B. y Kelleher B.P. (2011). The degradation characteristics of microbial biomass in soil. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2571-2581.
- Steinberg C.E.W. y Münster U. (1985). Geochemistry and ecological role of humic substances in lakewater. En: *Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry, isolation and characterisation* (G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw y P. MacCarthy, Eds.). Wiley, Nueva York, EUA, pp. 105-145.
- USEPA (2004.) EPA-822R04005. Drinking water standards and health advisories. National Primary Drinking Water Standards. United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C., EUA, 20 pp. [en línea] <http://water.epa.gov/drink/standardsrisk-management.cfm>.
- Velázquez L. y Ordaz A. (1994). Provincias hidrogeológicas de México Boletín de la sociedad geológica mexicana 52, 15-32.
- Volk C.J., Volk C.B. y Kaplan L.A. (1997). Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in stream water. *Limnol. Oceanogr.* 42, 39-44.
- Wen C. y Westerhoff P. (2003) Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectral for Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701-5710.
- Westerhoff P., Chen W. y Esparza M. (2001). Fluorescence analysis of a Standard Fulvic Acid Tertiary Treated Wastewater. *J. Environ. Qual.* 30, 2037-2046.