



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

**" DETERMINACION DE LOS NIVELES DE HIDROCARBUROS EN
SEDIMENTOS RECIENTES Y EN EL OSTION *Crassostrea virginica*
DE LA LAGUNA MECOACAN, TABASCO, MEXICO "**

TESIS PROFESIONAL

q u e p r e s e n t a

SYLVIA ALICIA CASTRO GESSNER

para optar al título de :

B I O L O G O

ENERO, 1981



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ANTECEDENTES

Actualmente el Centro de Ecodesarrollo A. C., realiza un proyecto de investigación titulado "Evaluación de los impactos sobre el ambiente y la sociedad de desarrollo de la industria petrolera en el sureste de México", y dentro de las actividades de este trabajo se incluye la evaluación de los hidrocarburos del petróleo en los sistemas costeros del Estado de Tabasco, la cual está a cargo del Dr. Alfonso Vázquez Botello, investigador titular del Centro de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Formando parte de este subproyecto se llevó a cabo el presente estudio en la Laguna Meacoacán, Tabasco, dirigido y supervisado por el mencionado investigador. El trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Marina y Contaminación del Centro de Ciencias del Mar y Limnología, en el Laboratorio de Hidrología del Centro de Acuicultura Tropical del Departamento de Pesca en Puerto Ceiba, Tabasco, y en el Laboratorio de Ciencias Marinas de la Universidad de Texas en Port Aransas, EU.

C O N T E N I D O

| | Pág. |
|--|------|
| I. INTRODUCCION | 1 |
| II. GENERALIDADES | 7 |
| 1. LAGUNAS COSTERAS Y CONTAMINACION | 7 |
| 2. NIVELES DE CONTAMINACION | 10 |
| 3. FUENTES, DESTINO Y EFECTOS DE LOS HIDROCARBUROS EN EL AMBIENTE MARINO | 16 |
| 3.1 Fuentes de hidrocarburos | 16 |
| 3.2 Destino de los hidrocarburos | 17 |
| 3.2.1 Introducción de hidrocarburos en la cadena trófica | 18 |
| 3.2.2 Degradación | 20 |
| 3.2.3 Biodegradación | 21 |
| 3.2.4 Metabolismo | 22 |
| 3.3 Efectos en los organismos | 23 |
| 3.3.1 Hidrocarburos tóxicos y carcinógenos | 26 |
| 4. BIOACUMULACION DE HIDROCARBUROS EN MOLUSCOS BIVALVOS | 28 |
| 5. HIDROCARBUROS EN SEDIMENTOS RECIENTES | 32 |
| 6. HIDROCARBUROS DISUELTOS EN EL AGUA | 35 |
| 7. PROPORCION DEL CARBONO ISOTOPICO ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) | 38 |
| 8. HIDROCARBUROS FOSILES Y BIOGENICOS | 41 |
| 8.1 Petróleo | 42 |
| 8.2 Hidrocarburos biogénicos | 44 |
| 8.3 Cromatogramas | 46 |
| 9. CLASIFICACION Y CARACTERISTICAS FISICAS DE HIDROCARBUROS | 47 |
| III. DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO | 51 |
| 1. LOCALIZACION | 51 |
| 2. MORFOLOGIA Y FISIOGRAFIA | 51 |

| | Pág. |
|---|------------|
| 3. CLIMA | 54 |
| 4. SISTEMA FLUVIAL | 55 |
| 5. HIDRODINAMICA | 57 |
| 6. INSTALACIONES PETROLERAS | 58 |
| IV. MATERIALES Y METODOS | 60 |
| 1. COLECTA DEL MATERIAL | 60 |
| 2. PROCEDIMIENTO QUIMICO PARA LA EXTRAC- CION DE HIDROCARBUROS EN SEDIMENTOS Y OSTION | 62 |
| 3. PURIFICACION POR CROMATOGRAFIA DE CO- LUMNA | 65 |
| 4. REMOCION DE SULFUROS | 65 |
| 5. CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS | 66 |
| 6. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES | 66 |
| 7. PROPORCION DEL CARBONO ISOTOPICO | 67 |
| 8. EXTRACCION DE HIDROCARBUROS DISUELTOS EN EL AGUA | 68 |
| 9. ANALISIS POR FLUOROMETRIA | 69 |
| V. RESULTADOS Y DISCUSION | 71 |
| 1. CONCENTRACIONES DE HIDROCARBUROS | 71 |
| 1.1 Sedimentos | 71 |
| 1.2 Ostiones (<i>Crassostrea virginica</i>) | 75 |
| 1.3 Agua | 77 |
| 2. CROMATOGRAMAS (Sedimentos y Ostión) | 81 |
| 3. PROPORCION DEL CARBONO ISOTOPICO, $\delta^{13}\text{C}$ (Sedimentos y Ostión) | 105 |
| VI. CONCLUSIONES | 111 |
| VII. RECOMENDACIONES | 113 |
| BIBLIOGRAFIA | 114 |

FIGURAS Y TABLAS

| | | Pág. |
|-----------------|--|-------------|
| Fig. 1 | Procesos involucrados en el destino del petróleo después de un derrame. | 17 |
| Fig. 2 | $\delta^{13}\text{C}$ de algunos reservorios de carbono. | 40 |
| Fig. 3 | Hidrocarburos saturados | 49 |
| Fig. 4 | Hidrocarburos aromáticos | 49 |
| Fig. 5 | Mapa del área de estudio | 53 |
| Fig. 6 | Estaciones de muestreo | 61 |
| Fig. 7 | Técnica para la extracción de hidrocarburos en sedimentos y ostiones. | 63 |
| Figs. 8 a 23 | Cromatogramas | 85 a 103 |
| Tabla 1 | Concentraciones de hidrocarburos en sedimentos recientes de la Laguna Mecoacán, Tabasco, México. | 72 |
| Tabla 2 | Concentraciones de hidrocarburos en <i>Crassostrea virginica</i> de la Laguna Mecoacán, Tabasco, México. | 76 |
| Tabla 3 | Concentraciones de hidrocarburos disueltos en la Laguna Mecoacán, Tabasco, México. | 79 |
| Tabla 4 | Valores de carbono isotópico para sedimentos y ostiones de la Laguna Mecoacán, Tabasco, México. | 108 |

I. INTRODUCCION.

Las lagunas costeras y estuarios actúan como reservorios acumulando los contaminantes en los sedimentos y en los organismos, disueltos en el agua o adheridos a partículas en suspensión, provocando así la introducción y distribución de sustancias tóxicas en la red alimenticia, que finalmente afectan la salud y la economía de la población humana. Las lagunas costeras son áreas de importancia económica por la explotación comercial de algunas especies, como criaderos naturales de especies marinas, como sitios de recreación, y frecuentemente se utilizan como depósitos de desechos. Por lo tanto, es menester conocer la dinámica de estas áreas, así como los niveles actuales de contaminación de las zonas que pueden ser afectadas, con objeto de evaluar las alternativas disponibles para evitar la contaminación, conservando la productividad natural de tan importantes ecosistemas.

Hoy en día el incremento de la explotación de petróleo y el desarrollo de la industria petroquímica en el estado de Tabasco, puede provocar serios problemas

ambientales, entre los cuales se cuenta el de la contaminación de cuerpos de agua. Los desechos industriales, los derrames de petróleo causados por la perforación de nuevos pozos y los derrames accidentales producidos en la explotación y transporte de petróleo, son conducidos a través de la extensa red hidrológica del estado a las lagunas costeras y estuarios.

Las lagunas costeras del Estado de Tabasco son centros de gran productividad ostrícola que se encuentran en peligro por la contaminación del petróleo, según estudios realizados por Botello (1978) y Bravo *et al*, (1978), sobre niveles de contaminación por hidrocarburos fósiles en lagunas costeras del Golfo de México, (incluyendo los estados de Tamaulipas, Veracruz, Tabasco y Campeche), se demostró que el área más contaminada se encuentra en el litoral de Tabasco y corresponde al sistema lagunar Carmen-Machona. Dicho sistema se encuentra afectado por las actividades de explotación petrolera y refinerías en áreas cercanas. Sin embargo, los niveles de contaminación, aparentemente no afectan la producción ostrícola, por lo que se le ha llamado "contaminación en niveles subletales". (Botello, 1978).

La laguna Mecoacán es otro importante centro ostrícola de Tabasco que no ha sido objeto de estudios sobre contaminación. En áreas cercanas se realizan obras de explotación de petróleo y la construcción de un gran puerto petrolero denominado "Dos Bocas", que contará con instalaciones para almacenamiento y procesamiento del crudo, así como para el tratamiento de desechos. Los aportes de hidrocarburos fósiles a la Laguna Mecoacán pueden provenir del campo petrolero "Mecoacán" que se encuentra al sureste de la laguna o de las actividades relacionadas con el transporte y almacenamiento de petróleo que se realiza actualmente en el puerto Dos Bocas (al noroeste de la laguna) y eventualmente pueden ser introducidos a la laguna hidrocarburos de petróleo derramado en el mar. El movimiento de las embarcaciones y desechos domésticos son también, una fuente de introducción de hidrocarburos en la laguna.

Esto hace suponer que la Laguna Mecoacán soporta muy probablemente, descargas de hidrocarburos fósiles, que serán incrementados con el desarrollo petrolero de las zonas cercanas, en un futuro próximo.

El presente trabajo es un estudio básico sobre la concentración actual de hidrocarburos fósiles en la Laguna Mecoacán, que servirá para la evaluación del grado de contaminación del área en un futuro, así como para complementar estudios sobre impacto ambiental de actividades petroleras.

Es evidente la importancia de realizar estudios en diversos aspectos en la laguna y en otras áreas amenazadas por el desarrollo petrolero de Tabasco. Estos serán un valioso apoyo en la decisión de las medidas que deben tomarse en el control de la contaminación, especialmente en la distribución de los desechos.

Las concentraciones de hidrocarburos en sedimentos, ostiones y agua pueden determinar el nivel de contaminación por petróleo que exista en éstos ecosistemas.

Se consideró adecuado el análisis de hidrocarburos en ostiones, ya que son organismos "índice" de contaminación por su gran capacidad para bioacumular compuestos extraños, lo cual se debe al tipo de alimentación (filtrador) y a su poca movilidad.

El análisis de la concentración de hidrocarburos disueltos en el agua es de interés ya que éste es el medio de transporte y distribución de los hidrocarburos que son introducidos en los ambientes acuáticos. Asimismo el análisis del contenido de hidrocarburos en sedimentos es de gran importancia, ya que éstos compuestos son acumulados en éstas zonas.

Con objeto de determinar las concentraciones de hidrocarburos aromáticos y saturados se extrajeron y purificaron los hidrocarburos de 59 muestras de sedimento, y 29 --- muestras de ostiones (*Crassostrea virginica*) colectadas en cuatro períodos, de octubre de 1979 a mayo de -- 1980; en 69 muestras de agua colectadas de enero a noviembre de 1980 se analizaron las concentraciones de hidrocarburos aromáticos.

Análisis por cromatografía de gases en 16 muestras de sedimentos y ostión, así como la determinación de la proporción de carbono isotópico ($\delta^{13}C$) en 22 muestras de sedimentos y ostión, proporcionaron valiosa información sobre el origen de los hidrocarburos y las fuentes de carbono en el ecosistema, respectivamente.

La extracción de los hidrocarburos de las muestras de sedimento y organismos se realizó por medio de un cui-

dadoso procedimiento químico y luego de purificar y separar las fracciones saturada y aromática se obtuvo la concentración gravimétricamente. Los extractos así obtenidos se enviaron al laboratorio de Ciencias Marinas de la Universidad de Texas en Port Aransas (EU), para su análisis cromatográfico. Así mismo las muestras para determinar carbono isotópico se trataron químicamente para eliminar los carbonatos y fueron enviadas a - éste mismo laboratorio para su análisis por espectrometría de masas. Los hidrocarburos en el agua se determinaron por el método espectrofluorométrico que cuantifica hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular.

II GENERALIDADES

1. LAGUNAS COSTERAS Y CONTAMINACION

Las lagunas costeras pueden encontrarse en todos los continentes y en diferentes latitudes. Son ambientes de transición entre el ecosistema marino y terrestre, donde la interacción de procesos continentales, marinos y climáticos produce características ecológicas únicas.

Los procesos químicos y biológicos que operan en estas áreas son el resultado de la geomorfología y procesos físicos que se describen a continuación.

Las lagunas costeras son sistemas someros, semi-cerrados, con comunicación efímera o permanente con el mar, que se encuentran protegidos de éste por algún tipo de barrera, y se encuentran en relación directa con los sistemas hidrológicos continentales. La conexión con el mar y los ríos son de gran influencia tanto en la dinámica de éstas lagunas como en las tasas de sedimentación, lo que da lugar a que sean áreas

de cambios morfológicos relativamente rápidos. La marea, los ríos y el viento son fuentes de energía que tienen una gran importancia en la circulación y turbulencia de éstas área, así como en la salinidad y la temperatura del agua.

El balance hidrológico está en función de la cantidad de agua aportada por los ríos y la tasa de evaporación, lo cual es variable en las diferentes estaciones del año.

Los ríos son la fuente principal de sedimentos, nutrientes, elementos traza y otros, provenientes de reservorios continentales movilizados por acción del intemperismo, procesos biológicos y actividades humanas (agricultura, industria, centros urbanos). La gran cantidad de material orgánico disuelto y particulado que provee de nutrientes a éstos ecosistemas y el rápido reciclamiento de éstos, son los factores básicos que determinan la alta productividad de éstas áreas, lo que permite que sean importantes criaderos de especies marinas y desde un

punto de vista antropocéntrico se refleja en la producción de especies comerciales.

Los mecanismos que permiten a estas áreas ser trampas eficientes de nutrientes, también contribuyen como trampas de contaminantes, lo cual es muy significativo (Odum, 1970).

Las características de variabilidad cíclica en éstos ecosistemas, da lugar a que sean sistemas ecológicamente inmaduros y de alta productividad primaria, lo que marca una estructura de cadenas tróficas cortas y de organismos con hábitos poco especializados y baja diversidad; algunos organismos viven cerca del límite de sus rangos de tolerancia y pueden ser extinguidos por cualquier presión ecológica adicional. La eliminación o aumento de poblaciones de algunas especies por cambios ambientales o presencia de contaminantes puede ser negativo para el equilibrio cíclico del ecosistema.

La armonía de los procesos físicos, químicos y biológicos en lagunas costeras, es muy vulnerable a los cambios ambientales provocados por las actividades humanas: Procesos de dragado y relleno provocan turbu-

lencia, causando abatimiento en la concentración del oxígeno disuelto y disminución en la cantidad de luz que penetra, afectando los ciclos normales de los nutrientes y las poblaciones de organismos; la construcción de presas y diques elimina aportes de agua dulce cambiando el régimen hidrológico y las concentraciones salinas; la introducción de fertilizantes y detergentes aporta nutrientes que aumentan las concentraciones naturales pudiendo provocar eutroficación en dichas áreas; la destrucción de la vegetación circundante, puede reducir indirectamente la productividad natural; la introducción de contaminantes (como hidrocarburos, metales pesados, pesticidas, desechos de ingenios, etc.), puede tener efectos tóxicos o letales en los organismos.

La conservación del equilibrio en los ecosistemas mantiene la armonía entre el hombre y la naturaleza, lo que permite un máximo aprovechamiento de los recursos naturales.

2. NIVELES DE CONTAMINACION.

En la última década se ha incrementado el interés por la contaminación de petróleo debido a la cantidad de accidentes petroleros y a las altas concentraciones detectadas en el agua, en los organismos y en los sedi-

mentos. Se han hecho estudios y recopilaciones de información a nivel mundial para tener una visión general del grado de contaminación alcanzado en los diferentes mares y océanos, para tomar medidas en el control de ésta. Las zonas de derrames accidentales, las rutas de transporte del crudo y las áreas costeras son las que han alcanzado mayores niveles de contaminación por petróleo (NAS, 1975).

Esta contaminación es visible en las playas en forma de breas y alquitranes y sobre la superficie del mar como manchas de aceite. Así mismo es posible encontrar los hidrocarburos disueltos en la columna de agua o en forma de pequeñas partículas, o adsorbidos sobre material en suspensión, que son las formas más accesibles a los organismos. Y por último se les encuentra acumulados en los sedimentos, mientras son intemperizados y biodegradados.

La contaminación marina se define como: "La introducción directa o indirecta por el hombre, de sustancias o energía en el medio ambiente marino (incluyendo estuarios y lagunas costeras), que resulten en efectos deletéreos y daños a los recursos vivos, peligro a la salud humana, alteración de las actividades marinas,

incluyendo la pesca, menoscabo a la calidad del agua y la reducción del valor recreativo" (GESAMP, 1972).

El petróleo cabe muy bien en esta definición y dependiendo básicamente de la cantidad introducida y del ecosistema particular, será la magnitud de los efectos, daños, peligro, alteración, etc., que pueda ocasionar su presencia en el ambiente.

La complejidad de interacción de los hidrocarburos con el ambiente y los organismos de cada ecosistema particular, tanto espacial como temporalmente, dificulta el establecimiento de un patrón o una clasificación general de la contaminación. Usualmente se emplean términos como "contaminación crónica" que indica una introducción continua de hidrocarburos en niveles letales o subletales, y el término "contaminación aguda" que da idea de un grado extremo de contaminación letal o casi letal. No hay una clara distinción entre los límites y alcances de los niveles de contaminación.

Clark y Finley (1973) definen tres niveles de contaminación en base al aspecto externo de la superficie del agua:

- 1) Nivel alto. Gran cantidad de petróleo como en el caso de derrames.

- 2) Nivel moderado. Se observan manchas de aceite sobre la superficie por largos períodos de tiempo.
- 3) Nivel bajo-persistente. Cuando provienen los hidrocarburos de diversas fuentes, pero no son continuamente visible películas de aceite sobre la superficie.

En forma general, los derrames pueden ser, desde aquellos que causan la muerte de las comunidades biológicas y la desolación del área (que son más comunes en zonas litorales), hasta derrames de menor impacto que afectan parcialmente las comunidades biológicas. Estos efectos son directos, es decir, el petróleo actúa mecánicamente causando la muerte de los organismos, y efectos indirectos en las áreas adyacentes, no permitiendo la sucesión ecológica hasta que los hidrocarburos han sido intemperizados, biodegradados o transportados (Blumer y Sass, 1972).

La introducción continua de hidrocarburos en bajas dosis a los ecosistemas, es otra forma de contaminación no tan evidente como un derrame. Las concentraciones de hidrocarburos pueden ser tales, que no permitan la vida en las áreas afectadas (crónica-letal) o

por el contrario pueden ser concentraciones bajas de hidrocarburos que no afectan de una manera evidente a las poblaciones (crónica-subletal) pero que sin embargo permiten la acumulación de sustancias tóxicas en los organismos, cuyos efectos son notorios a largo plazo, y en los que se incluye la transmisión de éstas sustancias a la población humana. Estos casos de contaminación subletal son especialmente importantes en la zona costera.

La determinación de las concentraciones de hidrocarburos en los ecosistemas que no están visiblemente afectados, pero que se sospecha que existe cierto aporte de hidrocarburos, es de gran valor para conocer las dosis subletales que soporta el ecosistema y para la evaluación y control futuro de la contaminación.

Generalmente los estudios sobre contaminación por petróleo que se realizan en las áreas afectadas se enfocan básicamente en la evaluación del daño a las comunidades biológicas y la alteración de algunos parámetros ambientales, así como a la determinación de las concentraciones de hidrocarburos en el agua, en los sedimentos y en los organismos. Complementando dichas investigaciones en el laboratorio se realizan bioensa-

yos sobre dosis tóxicas y efectos subletales en los organismos, así como experimentos sobre intemperismo, biodegradación y otros, de los componentes del petróleo.

Debido a que los resultados de los diferentes investigadores generalmente no son comparables por la variación de técnicas, condiciones y parámetros experimentales durante los bioensayos sobre dosis tóxicas y efectos subletales, no se han determinado patrones de niveles letales y subletales para los organismos de los diferentes ambientes (Moore y Dwyer, 1974; Anderson, 1977).

No se ha establecido un patrón general de grados de contaminación por petróleo, sin embargo en zonas costeras, la determinación de la concentración de hidrocarburos en moluscos bivalvos, ha despertado gran interés, ya que son de ayuda para determinar el estado actual de éstas áreas en relación con la contaminación por hidrocarburos (Clark y Finley, 1973; Farrington y Quinn, 1973; Fossato, 1974; Di Salvo, 1975; Dunn, 1976; Anderson, 1977; Foster y Bates, 1978). Los moluscos bivalvos son organismos "índice" de contaminación en general, ya que tienen la capacidad de acumular los contaminantes en concentraciones subletales.

3. FUENTES, DESTINO Y EFECTOS DE LOS HIDROCARBUROS EN EL AMBIENTE MARINO.

3.1. Fuentes de hidrocarburos

Los hidrocarburos en el ambiente marino y océano-costero pueden provenir de dos fuentes principales: Los hidrocarburos de petróleo (y sus derivados) y los hidrocarburos de origen biológico. Los hidrocarburos de petróleo o fósiles pueden ser introducidos al ambiente marino por filtraciones naturales de petróleo en los fondos oceánicos, por desechos y accidentes de las actividades petroleras en la zona costera o a través de los ríos y transporte atmosférico de partículas. Los hidrocarburos biogénicos se encuentran en los ambientes acuáticos en los detritos orgánicos de plantas y animales en descomposición, tanto marinos, como terrestres acarreados por los ríos.

La National Academy of Science (1975), reporta una introducción anual de hidrocarburos de 5.11 tma (toneladas métricas anuales) debido a actividades humanas; 0.6 tma por filtraciones naturales, y de 3 a 6 tma de hidrocarburos biogénicos.

3.2 Destino de los hidrocarburos

El destino y efectos de los hidrocarburos en los distintos ecosistemas acuáticos depende de la dinámica del área y de las características biológicas del ambiente, así como de la concentración, tipo de hidrocarburos y frecuencia de las descargas. Las características ecológicas de las lagunas costeras y su cercanía a las descargas continentales demanda un mayor cuidado de estas áreas.

Con objeto de esquematizar en forma general el destino de los hidrocarburos en un ambiente acuático, a continuación se describen los procesos físicos, químicos y biológicos a partir de un derrame de petróleo en el mar. (Fig. 1).

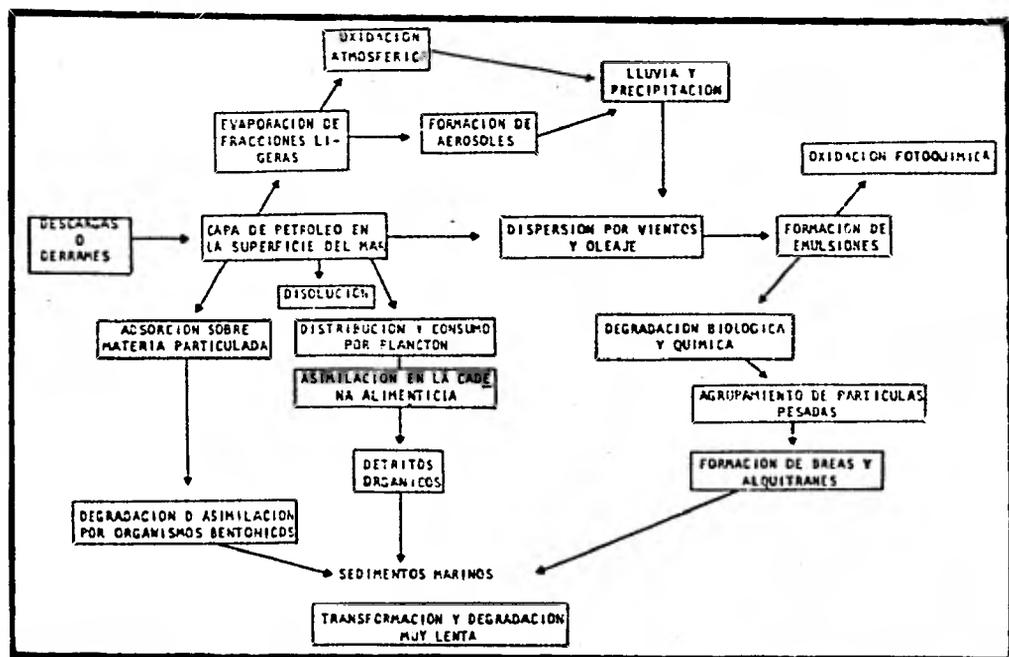


FIG. 1

(Botello, 1979).

La película de petróleo formada en la superficie del mar después de un derrame es dispersada por las corrientes y vientos dominantes. Las fracciones más ligeras se evaporan y el resto penetra a la columna de agua o se mantiene en la superficie. Esto puede formar emulsiones con el agua o partículas coloidales dispersas de diferentes tamaños que al ser intemperizadas forman breas y alquitranes. Pequeñas fracciones de petróleo pueden ser adsorbidas sobre partículas en suspensión o disolverse en el agua. Todas estas fracciones sufren procesos subsecuentes de intemperización, entre los que destacan la oxidación química y fotoquímica y la degradación biológica. Finalmente llegan a depositarse en playas, sedimentos y organismos, donde serán más lentamente degradados (McAuliffe, 1977; Botello, 1979).

3.2.1. Introducción de hidrocarburos en la cadena trófica.

A pesar de la pérdida por factores físicos, transformaciones químicas y degradación biológica, gran parte de los componentes del petróleo permanecen inalterados en el medio, siendo dispersados y consumidos por el plancton y otros organismos, penetrando de esta manera en la cadena alimenticia.

Los copépodos se alimentan de fitoplancton a la vez que consumen partículas de petróleo y materia orgánica contaminada. Estos organismos forman la mayor parte del zooplancton que es el alimento principal de muchos peces y organismos marinos, que de esta manera adquieren los hidrocarburos. Se ha visto que los copépodos vuelven a liberar el petróleo consumido a través de las heces fecales, las cuales se hunden y están disponibles para consumirse por otros organismos pelágicos y bentónicos (Parker *et al.*, 1970)

La asimilación de hidrocarburos en peces y otros organismos puede ser a través del epitelio branquial o por vía digestiva en la ingestión de agua y alimento, o a través de la piel (Lee *et al.*, 1977), pasando al sistema circulatorio y de ahí a otros órganos como el hígado, riñones, músculos y cerebro (Anderson, 1977).

Los peces y organismos que se desplazan libremente en el agua, son capaces de escapar a manchas de petróleo (Michael, 1977), por lo que es más factible que adquieran algunos componentes del petróleo a través del alimento contaminado o de las fracciones disueltas en el agua.

Las comunidades que se ven más afectadas por las descargas de hidrocarburos son el plancton y el bentos, ya que están representadas por organismos que tienen poca o ninguna movilidad (Michael, 1977). Las comunidades bentónicas en lagunas costeras están representadas principalmente por moluscos bivalvos, cuyo tipo de alimentación (filtrador) les permite la acumulación de hidrocarburos en los tejidos, pero no su degradación, (Lee et al., 1972).

3.2.2. Degradación.

Los hidrocarburos que están disueltos o dispersos en el agua están expuestos a sufrir cambios químicos como la oxidación, que consiste en reemplazar un hidrógeno de la molécula del hidrocarburo por un oxígeno para formar un alcohol. La oxidación de los hidrocarburos puede ser mediante la energía de la luz (fotooxidación), energía química o una oxidación biológica con ayuda de ciertas enzimas.

Los productos de la oxidación son compuestos más solubles que los originales y más susceptibles a la biodegradación (McAuliffe, 1977).

Entre los hidrocarburos del petróleo, los aromáticos son más solubles y más fácilmente oxidados por factores del intemperismo, que los saturados (Goldberg, 1976), lo cual es una ventaja en la eliminación de estos compuestos tóxicos.

El oxígeno es un factor limitante para la oxidación de los hidrocarburos en el mar, ya que el uso de éste establece una competencia con los organismos, razón por la cual la oxidación sólo es posible en la capa superficial del mar, asimismo la foto-oxidación requiere luz y oxígeno por lo que sólo se lleva a cabo en este nivel.

En lagunas costeras el oxígeno y la luz no son factores limitantes por lo que la oxidación foto-química debe ser uno de los procesos más importantes en el inicio de la degradación de hidrocarburos en estas áreas.

3.2.3. Biodegradación.

La biodegradación de hidrocarburos por microorganismos como bacterias, levaduras y hongos es otro factor importante en la eliminación de estos compuestos en los ecosistemas (Gibson, 1977).

Las tasas de biodegradación de hidrocarburos decrecen en el orden de: n-alcanos, isoalcanos, naftenos y aromáticos (Perry y Cerniglia, 1973).

La biodegradación en el mar se encuentra fuertemente limitada por la disponibilidad de nutrientes y por la falta de sustratos para el desarrollo de las colonias (NAS, 1975; Goldberg, 1976), así como por la demanda del oxígeno. Estos factores no son limitantes en lagunas - costeras.

3.2.4. Metabolismo.

La absorción de hidrocarburos extraños en los tejidos de organismos como peces, crustáceos, moluscos, les enfrenta con problemas fisiológicos en el metabolismo, almacenamiento y excreción. Las enzimas metabólicas responsables de la oxidación de compuestos extraños son llamadas oxidasas de funciones mixtas (OFM) que han sido descritas *in vitro* en algunos mamíferos, insectos, invertebrados de agua dulce y en peces marinos y de agua dulce. Los productos oxidados por las OFM, son más polares que el sustrato lipídico en que se encuentran y pueden ser eliminados del cuerpo por difusión a través de las membranas y conjugación con compuestos del suero para ser excretados. (Burns, 1976).

La degradación de hidrocarburos saturados es conocida en relación con el metabolismo de los ácidos grasos en algunos invertebrados y peces (Blumer y Thomas, 1965; Lee *et al.*, 1972; Botello, 1975; Farrington, 1978).

En algunos peces o invertebrados se han detectado vías metabólicas para la oxidación de ciertos hidrocarburos aromáticos que involucran la enzima aril-hidrocarburo-hidroxilasa, formada en los microsomas de las células del hígado de vertebrados y en el órgano homólogo de invertebrados (hepatopáncreas) (Lee *et al.*, 1972; Malins, 1977).

Las ostras, mejillones y otros moluscos bentónicos remueven los hidrocarburos de la columna de agua y los bioacumulan, pero parece ser que carecen de la capacidad para metabolizar estos compuestos (Lee, *et al.*, 1972).

3.3. Efectos en los organismos.

Entre los efectos del petróleo se consideran los de tipo mecánico; la adherencia del crudo sobre el cuerpo de los organismos, que al depositarse sobre las branquias no permite el intercambio de gases y los peces

mueren de asfixia (Mironov, 1970); los organismos pueden ser envueltos por el petróleo o su hábitat o sustrato - ser afectado, teniendo que migrar a otras áreas geográficas o morir. Asimismo el petróleo sobre la superficie del agua no permite el paso de luz, ni el intercambio de gases con la atmósfera, lo cual también causa migración y mortalidad.

Además de los efectos mecánicos en los organismos y en el ambiente, los efectos tóxicos sobre los organismos son de gran importancia.

La cantidad de sustancias con el amplio rango de propiedades físicas, químicas y efectos biológicos que tiene el petróleo, así como la diferente sensibilidad entre las especies y estadios de vida a los diversos compuestos del petróleo, implican un amplio espectro de estudios que no es fácil de abordar. Sin embargo, a pesar de que el petróleo tienen muchos compuestos y algunos que no son hidrocarburos, virtualmente todos los efectos biológicos se pueden atribuir a la fracción aromática (Moore y Dwyer, 1974).

Se han realizado estudios sobre dosis letales y efectos subletales en más de 100 especies, sin embargo de-

bido a las diferencias en métodos, parámetros y condiciones experimentales de cada investigador, es difícil enlistar los rangos exactos de sensibilidades para cada especie y sus efectos (Anderson, 1974).

En forma muy general se puede decir que la fracción aromática en concentraciones mayores a 1 ppm (ug/ml) en el agua, produce muerte de gran cantidad de organismos fitoplanctónicos, así como de larvas y huevecillos de peces e invertebrados que flotan en el plancton; concentraciones menores de 0.1 ppb (ug/l), retardan la división celular y el crecimiento del plancton (Mironov, 1970).

En la mayoría de especies marinas adultas, la exposición de 1 a 100 ppm de la fracción de aromáticos solubles, produce la muerte de los organismos en un periodo de varias horas o menos; asimismo los estados larvarios son sensibles a concentraciones menores de 0.1 ppm de la fracción de aromáticos solubles. Los efectos tóxicos subletales pueden ser causados por concentraciones menores de 0.1 a 1 ppm, (Moore y Dwyer, 1974).

Algunos de los efectos subletales reportados, causados por distintos hidrocarburos (especialmente de la frac-

ción aromáticas) en estudios con moluscos bivalvos en el laboratorio, describen alteraciones en la fisiología de los organismos en el consumo de oxígeno, en el presupuesto de carbono, en procesos bioquímicos, en el desarrollo larvario, en la reproducción, en el comportamiento, en las tasas de filtración y se han hecho observaciones de mortalidad y de aberraciones histológicas (Stainken, 1976).

A pesar de que no se conocen muchos de los mecanismos de intervención de los hidrocarburos en la fisiología y comportamiento de los organismos, es un serio problema que ciertamente causa perturbaciones en las comunidades marinas.

3.3.1. Hidrocarburos tóxicos y carcinógenos.

Estos compuestos nocivos los encontramos en la fracción de hidrocarburos aromáticos del petróleo, Los compuestos de bajo peso molecular (los más volátiles) como el benceno, xileno y tolueno son venenos agudos para el hombre y los organismos (Anderson *et al.*, 1974). Los fenantrenos y los naftalenos especialmente los derivados metilados, son más tóxicos para los peces que los anteriores (Anderson y Neff, 1974).

Algunos hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular pueden actuar como potentes iniciadores de tumores carcinógenos (Zobell, 1971).

En seguida se enlista en orden de potencialidad decreciente, según Zobell (1971), los hidrocarburos poliaromáticos carcinógenos más activos:

20 -metilclorantreno

9,10 -dimetil 1,2,5,6, -dibenzoantraceno

9,10 -dimetil 1,2, -benzoantraceno

3,4 -benzopireno

Benzo(a)pireno

1,2 -benzoantraceno

10 -metil 1,2, -benzoantraceno

1,2,5,6 -dibenzoantraceno

4. BIOACUMULACION DE HIDROCARBUROS EN MOLUSCOS BIVALVOS

Las comunidades bentónicas de lagunas costeras están representadas principalmente por moluscos bivalvos - que se alimentan por filtración del agua donde obtienen partículas alimenticias, ingiriendo los hidrocarburos disueltos y adsorbidos sobre partículas en suspensión. La capacidad de éstos organismos para acumular hidrocarburos ha sido demostrada por muchos autores (Cahnmann y Kuratsune, 1957; Clark y Blumer, 1967; Blumer, 1979; Burns y Teal 1971; Lee *et al.*, 1972; Farrington y Quinn, 1973; Ehrhardt, 1972; Stegeman y Teal, 1973; Clark y Finley, 1973; Anderson 1973; Fossato, 1974; Anderson y Neff, 1974; Shaw *et al.*, 1976; Fucik y Neff, 1977; Anderson, 1977; Botello, 1978; Clement *et al.*, 1980), lo cual es de gran importancia en lagunas costeras con un tipo de contaminación crónica donde se practica la explotación comercial de algunas especies como el ostión, almejas y mejillones.

En zonas de contaminación crónica se ha encontrado que estos moluscos poseen concentraciones de hidrocarburos de varios órdenes de magnitud mayor que los del agua que les rodea y reflejan el patrón de hidrocarburos del petróleo con que han sido contaminados (Blumer,

1970; Ehrhardt, 1972; Fossato, 1974; Clark y Finley, 1973).

Se ha reportado en la literatura que estos organismos pueden bioacumular cientos de ppm de hidrocarburos fósiles, sin embargo las dosis letales (LD_{50}) de hidrocarburos aromáticos solubles permiten un rango de bioacumulación de 5 a 50 ppm (ug/g de peso húmedo) (50 - 500 ppm de peso seco) (Moore y Dwyer, 1974).

Blumer *et al.*, (1970) ha indicado que moluscos bivalvos expuestos a la fracción de petróleo disuelta en el agua, pueden retener durante meses o indefinidamente, hidrocarburos aromáticos.

Lee, Sauerheber y Benson (1972) demostraron que la almeja *Mytilus edulis* acumula diferentes fracciones de hidrocarburos de petróleo, pero si es colocada en agua limpia, libera más del 90% de éstos en un periodo de dos semanas. Lee, Sauerheber y Benson (1972) demostraron que la almeja *Mytilus edulis* acumula diferentes fracciones de hidrocarburos de petróleo, pero si es colocada en agua limpia, libera más del 90% de éstos en un periodo de dos semanas. Lee, Sauerheber y Dobbs (1972) demostraron que hidrocarburos poliaromáticos son ingeridos y metabolizados por peces marinos, descargando los productos en la orina;

lo cual no ha sido posible demostrar en moluscos bivalvos.

Stegeman y Teal (1973), en estudios con *Crassostrea virginica* (ostión), confirman la liberación de más del 90% de los hidrocarburos acumulados después de un mes de haber sido transferidos a agua limpia, y el resto que queda, es más lentamente eliminado. Además de esto, encuentran una correlación entre la cantidad bioacumulada de hidrocarburos y el contenido de lípidos en los organismos.

Anderson y Neff (1974) demuestran que los hidrocarburos que bioacumulan los ostiones y almejas en mayores concentraciones, independientemente del tipo de petróleo con que sean contaminados, son los naftalenos, principalmente el dimetil-naftaleno.

Fucik y Neff, (1977) concluyen que a mayor temperatura y mayor salinidad la tasa de bioacumulación es menor, sin embargo la tasa de depuración de los hidrocarburos no es afectada por la salinidad y temperatura del agua. Estos experimentos se hicieron con las almejas *Rangia cuneata* (de zona cálida) y *Protothaca staminea* (de zona boreal).

Clement *et al.*, (1980) en estudios con la almeja *Macoma balthica*, señalan que la acumulación preferencial de hidrocarburos aromáticos en estos moluscos, se deba posiblemente a una selección metabólica, lo cual implica que los hidrocarburos saturados son biodegradados por estos organismos. Sin embargo no se ha demostrado la degradación de hidrocarburos por moluscos bivalvos.

Numerosas investigaciones más, han sido realizadas en este aspecto, siendo los moluscos bivalvos los organismos más estudiados. De estos estudios se deduce que las tasas de bioacumulación son determinados por múltiples factores tanto del ambiente como de los organismos y asimismo el metabolismo de los hidrocarburos fósiles en estos moluscos, no se conoce con certeza.

La capacidad de depuración de estos organismos, puede ser una gran ventaja en zonas donde la introducción de hidrocarburos no es continua y es en dosis subletales, sin embargo las dosis mínimas de hidrocarburos aromáticos que permanece en los tejidos de estos organismos, siguen representando un peligro potencial para la población humana.

5. HIDROCARBUROS EN SEDIMENTOS RECIENTES.

El sedimento es el receptáculo de materiales y sustancias dispersados en la columna de agua, por lo que su análisis químico es de gran utilidad para detectar la presencia de algunos contaminantes en ecosistemas acuáticos.

Los hidrocarburos de origen biológico se encuentran en todos los organismos y en todos los sedimentos recientes. Afortunadamente existen diferencias de composición y estructura entre estos hidrocarburos indígenas y los derivados de petróleo que permiten distinguirlos (Clark y Blumer, 1967).

En los sedimentos recientes no contaminados se refleja la composición de los organismos que han contribuido con materia orgánica, y entre los hidrocarburos se exhibe una marcada predominancia de los n-alcanos de número impar de átomos de carbono (Stevens, *et al.*, 1965; Bray y Evans, 1961; Clark y Blumer, 1967; Anderson *et al.*, 1974; Farrington y Quinn, 1973).

Se han reportado concentraciones naturales de hidrocarburos biogénicos distribuidas de una manera homogénea: 10-20 ppm en sedimentos del talud continental

y de 40 a 60 ppm en sedimentos de la plataforma continental (Farrington, en: Botello, 1976), y en áreas marinas profundas son de 1 a 4 ppm (NAS, 1975).

En zonas costeras no contaminadas las concentraciones de hidrocarburos biogénicos en sedimentos son menores a 70 partes por millón (ppm) (Blumer y Sass, 1972; NAS, 1975). Esta diferencia se debe a la mayor cantidad de materia orgánica en zonas costeras que en cuencas profundas, lo que demuestra que gran cantidad de hidrocarburos son aportados por los organismos.

En los sedimentos de las zonas contaminadas las concentraciones de hidrocarburos de origen fósil, pueden variar en un amplio rango dependiendo del origen de la contaminación y de las características del ecosistema, pero pueden llegar a ser mucho mayores que las concentraciones de hidrocarburos biogénicos.

La composición de los hidrocarburos fósiles en sedimentos puede ser muy variada, en función del tiempo que tengan en los sedimentos y desde luego de la composición original del crudo.

Los microorganismos del suelo degradan selectivamente hidrocarburos saturados y en menor proporción los aromáticos. Los tiempos de residencia de los hidrocarburos fósiles en los sedimentos pueden ser de 3 a 10 años, dependiendo de la velocidad de degradación de éstos. (Moore y Dwyer, 1974).

En zonas costeras la velocidad de degradación debe ser mayor por la presencia de nutrientes, luz, temperatura, oxígeno y sustrato, que permiten altas tasas de biodegradación por bacterias y oxidación fotoquímica.

Los resultados de las investigaciones realizadas por diversas instituciones y científicos en los últimos años, da idea sobre la cantidad y tipo de hidrocarburos biológicos y antropogénicos que pueden encontrarse en sedimentos y organismos, de los diferentes ecosistemas acuáticos.

La mayoría de estos estudios corresponden a zonas marinas y costeras relacionadas con el tráfico, producción y refinación del petróleo, especialmente áreas de derrames masivos de hidrocarburos.

6. HIDROCARBUROS DISUELTOS EN EL AGUA

El agua no acumula los hidrocarburos, sino que sirve como medio de transporte desde donde son introducidos hasta el lugar donde son sedimentados, bioacumulados o degradados.

Los hidrocarburos de petróleo en el agua se presentan en 2 formas: disueltos y dispersos.

Entre los hidrocarburos dispersos podemos encontrar desde pequeñas agrupaciones coloidales hasta partículas de mayor tamaño como las breas y alquitranes, que se encuentran flotando en el agua y contribuyen con fracciones -- que se disuelven en la columna de agua durante su intemperización (Butler, 1975; Botello, 1980). Los hidrocarburos dispersos están formados por algunas parafinas insolubles (C_{20} en adelante), por asfaltenos (C_{60} en adelante) y algunos compuestos aromáticos, (NAS, 1975).

Los hidrocarburos disueltos comprenden los compuestos -- más solubles como los gases (C_1 a C_4), las parafinas ligeras (C_5 a C_{11} aproximadamente), que son líquidos muy volátiles, y algunos hidrocarburos aromáticos (bencenos, naftalenos y poliaromáticos).

Los hidrocarburos son compuestos no polares (saturados) o de baja polaridad (aromáticos) que son poco solubles en el agua. El término "hidrocarburos disueltos" se refiere más objetivamente a una "dilución o dispersión molecular" de los hidrocarburos en el agua, ya que éstos se encuentran libres en la columna de agua o adsorbidos sobre materia orgánica y partículas inorgánicas en suspensión (Shaw, 1977).

Los hidrocarburos aromáticos son los más solubles y estables químicamente por lo que sus tiempos de residencia son mayores que los otros hidrocarburos. Además éstos compuestos se caracterizan por su toxicidad para los organismos en concentraciones muy bajas (1-100 ppm) y algunos de estos son carcinógenos (Mironov, 1970; Moore y Dwyer., 1974; Anderson, 1974; Zobel, 1971).

En zonas costeras y estuarios la presencia de estos hidrocarburos tóxicos en el agua es muy significativa por encontrarse en relación directa con los organismos, especialmente los moluscos bivalvos que filtran grandes cantidades de agua (200-300 litros por día) para alimentarse (Moore y Dwyer, 1974).

Para estimar la presencia de hidrocarburos fósiles en el agua ha sido de particular interés la determinación de -

las concentraciones de hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular.

La fracción de aromáticos solubles del petróleo puede cuantificarse en la banda del ultravioleta (excitación 310 nm y emisión 360 nm) donde los bencenos sustituidos y poliaromáticos emiten fluorescencia.

No se han reportado datos para zonas costeras, sin embargo la concentración estimada de hidrocarburos aromáticos disueltos en el agua de mar (superficial no contaminada) es de 5 a 10 ppb (ug/l) (UNESCO, 1976).

Los estudios sobre hidrocarburos disueltos en la columna de agua se han realizado principalmente en zonas marinas. Se ha observado que los hidrocarburos se concentran principalmente en la parte inferior a la capa superficial (Gordon, *et al.*, 1974)*.

Oppenheimer *et al.*, (1974)* reporta concentraciones mínimas de 0.03 ug/l de hidrocarburos aromáticos para las costas de Louisiana y Texas; concentraciones máximas de 195 ug/l de hidrocarburos aromáticos se han reportado por Monaghan *et al.*, (1973)* y 26 ug/l el máximo registrado por Zsolnay (1979), para rutas de transporte de tanques en el Mar Mediterráneo; 28 ug/l máximo registrado por Sen Gupta *et al.*, (1980), para el Golfo de Bengala y Mar Árabe;

y para el Golfo de México, Brown *et al.*, (1973)* ha detectado concentraciones de 8 ug/l.

7. PROPORCION DE CARBON ISOTOPICO ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)

La fuente de carbono para los productores primarios es el dióxido de carbono (CO_2) atmosférico. El gas CO_2 presenta cierta proporción estable de carbono 12 y carbono 13, que al ser fijado por los organismos fotosintetizadores, adquieren en su composición una proporción característica del carbono isotópico. Al pasar por la cadena trófica, la proporción $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ se va modificando dependiendo de las fuentes de carbono (fuente de alimentación) asequibles para los organismos.

De esta manera es posible hablar de reservorios de comunidades acuáticas y terrestres que contienen proporciones características de carbono isotópico. Estas proporciones pueden modificarse en una comunidad cuando se introducen otras fuentes de carbono como podría ser el caso del petróleo, aportes de carbonatos o materia orgánica.

La medición de las variaciones en la proporción isotópica del carbono ($\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$) ha sido empleada como una he-

rramienta de gran ayuda en diversas disciplinas científicas como son la geoquímica de los elementos, contaminación de petróleo, la fisiología vegetal, la oceanografía, y para determinar los hábitos alimenticios de los organismos en algunos ecosistemas naturales (Craig, 1953; Silverman y Epstein, 1958; Abelson y Hoering, 1961; Calder y Parker, 1968; Degens, 1969; Calder, 1971; Parker *et al.*, 1972; Fry, 1977; Botello *et al.*, 1980).

Este análisis ($\delta^{13}\text{C}$), ha sido empleado satisfactoriamente en ésta investigación, debido a la importancia bioquímica y geoquímica del carbono y su relación con los hidrocarburos.

Por razones técnicas los resultados de los análisis se reportan en valores δ (delta), es decir la desviación relativa por mil de la muestra con referencia a un estándar de caliza, a partir de la siguiente fórmula:

$$\delta^{13}\text{C}^{\text{‰}} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ muestra} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ estandar}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ estandar}} \times 1000$$

El número se obtiene directamente de la medida de un espectrómetro de masas.

Calder y Parker (1968) recopilan en una tabla (Fig. 2) los rangos de los valores de la proporción isotópica de carbono que se han reportado para diferentes comunidades biológicas, carbonatos y petróleo, la cual puede servir de referencia para determinar, si existe alteración en las fuentes naturales de carbono en un ecosistema.

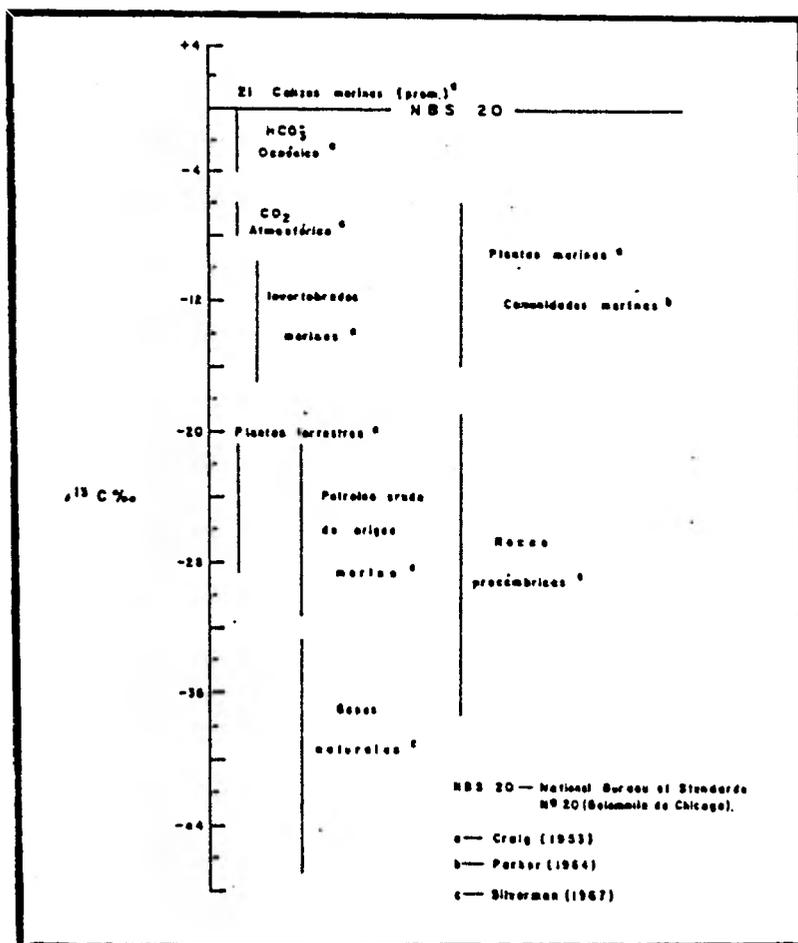


FIG. 2 $\delta^{13}\text{C}$ DE ALGUNOS RESERVORIOS DE CARBONO (CALDER Y PARKER, 1968)

Es importante hacer notar en esta tabla (Fig. 2) que el carbono orgánico es siempre negativo con respecto al carbono inorgánico, es decir contiene menor proporción de carbono 13. Asimismo los reservorios marinos tienen siempre valores menos negativos que los reservorios terrestres. Los carbonatos y el CO₂ son poco negativos en contraste con el petróleo crudo y gases naturales.

Las proporciones de carbono isotópico tienden a mantenerse con valores constantes en el tiempo geológico y en los diferentes reservorios, y cualquier cambio en la composición, probablemente implica un cambio notable en las fuentes de carbono orgánico de un ecosistema (Sackett, 1964; Parker *et al.*, 1972; Fry, 1977; Botello *et al.*, 1980).

8. HIDROCARBUROS FOSILES Y BIOGENICOS

A pesar de que el petróleo se forma a partir de materia orgánica, los procesos diagenéticos a que está sometido durante millones de años hacen que la composición del petróleo sea muy compleja y diferente de los hidrocarburos biogénicos que son sintetizados en rangos limitados de estructura y peso molecular (Blumer, 1976; Farrington y Quinn, 1973). Los hidrocarburos fósiles son todos aquellos que presenta el petróleo crudo en forma natural y no sus productos derivados.

8.1 Petróleo

El petróleo crudo está formado de mezclas de decenas de miles de compuestos, entre los cuales los hidrocarburos pueden alcanzar de un 50 % a un 98 %, los demás son compuestos con nitrógeno, azufre y oxígeno (fracción NSO), y algunos metales en concentraciones traza como vanadio, níquel, fierro, sodio y cinc. La composición del petróleo varía según la región geográfica de donde proviene, esta característica nos permite distinguir el origen de los diferentes crudos (NAS, 1975; Goldberg, 1976).

Los hidrocarburos fósiles se presentan en un amplio rango de estructuras y pesos moleculares, que comprenden en forma general alcanos y aromáticos. La siguiente tabla (Moore · Dwyer, 1974), muestra la composición porcentual estimada en cada una de las fracciones de hidrocarburos de cuatro tipos de petróleo crudo, los cuales forman los llamados hidrocarburos fósiles. En esta tabla no se consideran compuestos de bajo peso molecular ($C_1 - C_5$), probablemente porque son fracciones que se pierden por su volatilidad; asimismo en el petróleo también se encuentran compuestos de más de 26 átomos de carbono, especialmente entre los alcanos, aunque son menos abundantes.

| Fraciones | Crudo pesado % | Crudo medio % | Fuel oil no.2 % | Bunker C % |
|--|----------------|---------------|-----------------|------------|
| Alcanos C ₆ - C ₂₅ | 10 | 35 | 25 | 5 |
| Cicloalcanos C ₆ - C ₂₅ | 10 | 25 | 35 | 5 |
| Aromáticos C ₆ - C ₁₈ | 6 | 16 | 20 | 5 |
| Nafteno-aromáticos C ₉ - C ₂₅ | 10 | 10 | 20 | 5 |
| Residuos | <u>64</u> | <u>14</u> | <u>0</u> | <u>80</u> |
| | 100 % | 100 % | 100 % | 100 % |
| Aromáticos solubles (X) | 0.1-5 | 0.1-10 | 1-10 | 1-5 |

(Moore y Dwyer, 1974)

La fracción de "residuos" comprende principalmente compuestos de alto peso molecular conocidos como "asfaltenos" o "chapototes", formados de moléculas de más de sesenta átomos de carbono. Estos forman gran parte de las breas y alquitranes que se encuentran en las playas y flotando en el mar. Estas fracciones son las menos degradables y son una fuente persistente de hidrocarburos en el mar.

Entre los alcanos del petróleo destacan los n-alcanos -- que son muy abundantes y se encuentran en concentraciones relativas entre sí muy uniformes. Los isoalcanos fitano y pristano son dos isómeros relativamente abundantes en

el petróleo.

Entre los hidrocarburos aromáticos, sus derivados metil-sustituídos son más abundantes que los originales, y entre éstos se encuentran los hidrocarburos tóxicos y carcinógenos. Estos hidrocarburos son los más significativos en cuanto a la contaminación, especialmente la fracción de aromáticos solubles.

8.2 Hidrocarburos Biogénicos

Los hidrocarburos biogénicos son sintetizados por los organismos en rangos limitados de estructura y peso molecular, y comprenden los n-alquenos y los n-alcanos. Sin embargo, Zobell (1971), señala la producción de ciertos hidrocarburos aromáticos por algunos microorganismos, y Blumer (1976) señala que ocasionalmente la materia orgánica sometida a procesos de alta energía (temperaturas pirolíticas), produce hidrocarburos aromáticos.

Los hidrocarburos biogénicos son sintetizados tanto por plantas como animales marinos y terrestres. Pueden obtenerse del alimento o ser convertidos de sus precursores contenidos en los alimentos (Clark, 1966; Blumer, 1967; Lee *et al.*, 1971; Youngblood *et al.*, 1971; Youngblood y Blumer, 1973; Zsolnay, 1974). Entre los estudios reali-

zados se aprecia en forma muy general que el 0.01 % en peso seco de los organismos son hidrocarburos biogénicos (principalmente alquenos), (Zsolnay, 1977).

Los n-alcanos o n-parafinas son los hidrocarburos saturados de cadena lineal de mayor interés en este estudio, debido a que la abundancia relativa y distribución de sus compuestos es muy diferente en el petróleo y en los organismos. Esto nos permite distinguir el origen de los hidrocarburos (fósiles o biogénicos) extraídos de las muestras de sedimentos y ostión.

La distribución de los n-alcanos en los organismos comprende un rango de moléculas de once a treinta y cinco átomos de carbono ($C_{11} - C_{35}$) aproximadamente, con predominancia muy notoria de las cadenas con número impar de átomos de carbono (Blumer y Cooper, 1967; Farrington y Quinn, 1973).

En los organismos marinos son predominantes algunas cadenas impares: en el fitoplancton abundan los n-alcanos de quince (C_{15}) y diecisiete (C_{17}) átomos de carbono, así como C_{19} y C_{21} (Clark, 1966; Blumer *et al.*, 1971); en los pastos marinos predominan las cadenas impares entre C_{15} y C_{21} (Botelho, 1979); en las algas verdes C_{15} y C_{17}

(Clark, 1966; Teal, 1976); y en las plantas terrestres abundan las cadenas de carbono impar entre C_{27} y C_{33} -- (Clark, 1966; Youngblood, 1971). En algunas bacterias se han encontrado n-alcenos de C_{25} a C_{32} , sin predominancia de las cadenas impares (Davis, 1967); algunos corales y esponjas tampoco presentan predominancia de cadenas impares, con n-alcenos de C_{25} a C_{34} (Koons, *et al.*, 1965).

El fitano y el pristano son dos compuestos que se encuentran comunmente en el petróleo, sin embargo en los organismos solo se conoce el pristano. Aunque su papel en la naturaleza no está bien establecido, se ha observado que el zooplancton convierte el fitol de la clorofila en fitano y a su vez en pristano, de donde es distribuido a la cadena trófica. (Blumer y Snyder, 1965; Blumer y Cooper, 1967; Farrington, 1973; Zsolnay, 1977).

8.3 Cromatogramas

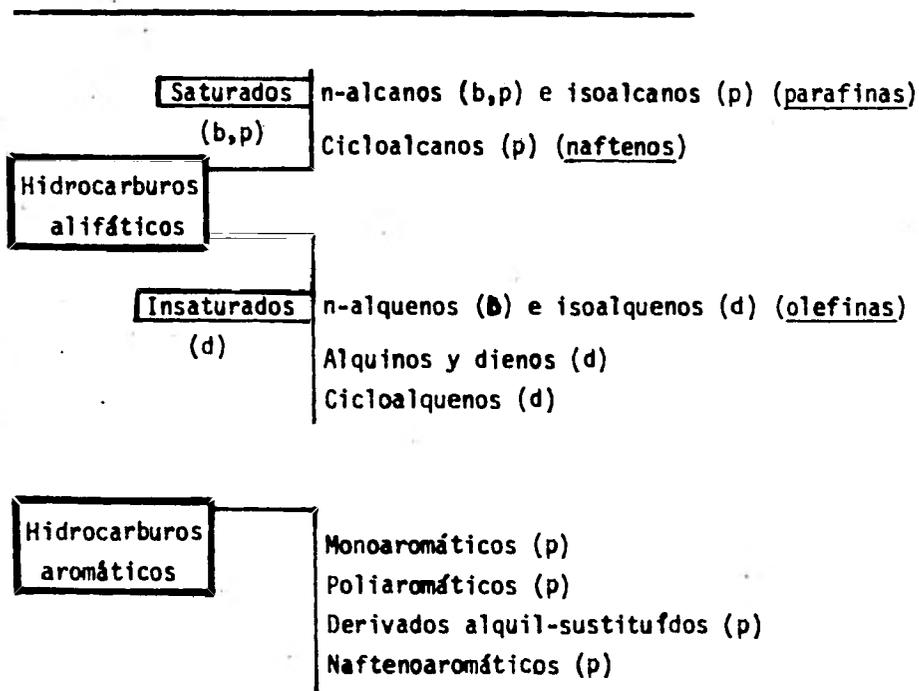
Actualmente, la cromatografía de gases es la técnica con mayor poder de resolución de los compuestos presentes en mezclas complejas de hidrocarburos, especialmente cuando se emplean columnas capilares.

En los cromatogramas de extractos de hidrocarburos se observan los patrones característicos de distribución de hidrocarburos de petróleo o de los hidrocarburos de origen biológico, y en zonas de contaminación los cromatogramas presentan una mezcla de estos dos grupos de hidrocarburos (Farrington y Quinn, 1973; Farrington y Meyers, 1975; Botello, 1978). Los cromatogramas de hidrocarburos fósiles después de un derrame, varían en su aspecto, reflejando el grado de intemperismo que ha actuado sobre estos compuestos (Botello, 1980).

9. CLASIFICACION Y CARACTERISTICAS FISICAS DE HIDROCARBUROS.

Los hidrocarburos son compuestos formados básicamente de dos elementos: carbono e hidrógeno. Forman moléculas de cadenas lineales, ramificadas o cíclicas de átomos de carbono, que pueden ser saturadas (enlace sencillo entre los átomos de carbono) o insaturadas (dobles y triples enlaces).

En las figuras 3 y 4 se indica la estructura molecular de algunos hidrocarburos saturados y aromáticos; la clasificación de los hidrocarburos de acuerdo a su estructura química, es como sigue:



p = Hidrocarburos del petróleo crudo
b = Hidrocarburos biosintetizados
d = Hidrocarburos derivados del crudo

Las características físicas de los hidrocarburos son función del número de átomos de carbono y del arreglo espacial de éstos.

Los n-alcanos son cadenas lineales de átomos de carbono cuya solubilidad disminuye y punto de ebullición aumenta, conforme aumentan los átomos de carbono: Los compuestos

| | | | |
|---|--------------|----------------|------------------|
|  | Ciclopentano | $C_{10}H_{20}$ | Undecano |
|  | Ciclohexano | $C_{18}H_{32}$ | Pentadecano |
| CH_4 | Metano | $C_{20}H_{42}$ | Dodecano |
| CH_3-CH_3 | Etano | $C_{30}H_{62}$ | Triacontano |
| $CH_3-CH_2-CH_3$ | Propano | $C_{38}H_{72}$ | Pentatriacontano |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ | n-butano | | |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | n-pentano | | |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ | n-hexano | | |

FIG. 3 HIDROCARBUROS SATURADOS

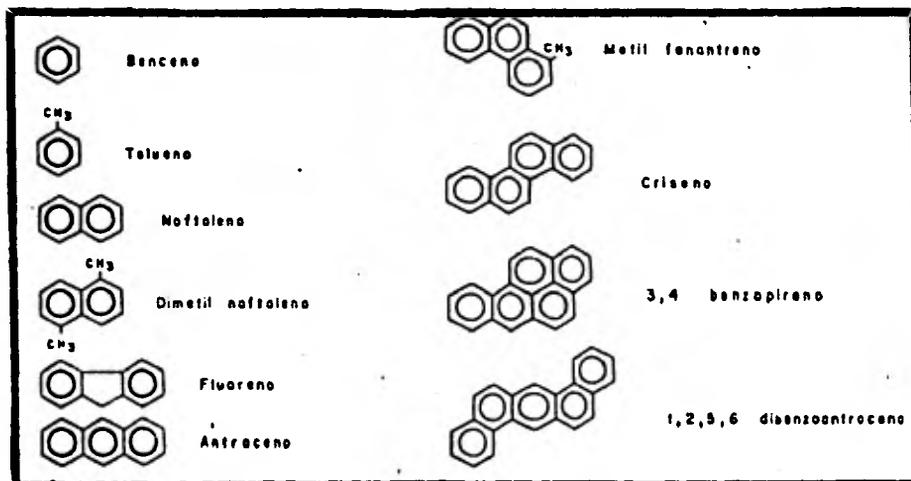


FIG. 4 HIDROCARBUROS AROMATICOS

de un átomo de carbono (metano), hasta diez (C_{10} -decano) son muy volátiles por lo que se evaporan fácilmente, de C_{11} en adelante son líquidos y aceites ligeros cuya densidad e insolubilidad va aumentando (ceras y parafinas) hasta cadenas de más de 60 átomos de carbono (asfaltenos). El comportamiento físico de los hidrocarburos aromáticos depende del número y tipo de sustituciones alquílicas; - en general la solubilidad disminuye al aumentar el peso molecular, aunque no tan uniformemente como en los n-alcanos (Anderson et al., 1974; Shaw, 1977).

Los hidrocarburos son compuestos no polares (saturados) o de muy baja polaridad (aromáticos), por lo que su solubilidad alcanza rangos muy bajos de μg a mg por litro, y en el agua de mar se reduce un 25 % la solubilidad debido a la salinidad (Goldberg, 1976; Shaw, 1977; McAuliffe, 1977).

La mayor solubilidad relativa de los hidrocarburos aromáticos y la estabilidad química frente a la biodegradación en el ambiente, son factores significativos desde el punto de vista ecológico.

III DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO

1. LOCALIZACION

La Laguna Mecoacán se localiza al norte del Estado de Tabasco en el litoral del Golfo de México, entre los paralelos 18°22' y 18°26' de latitud norte y los meridianos 93°04' y 93°11' de longitud oeste.



2. MORFOLOGIA Y FISIOGRAFIA

El área aproximada es de 54 Km², con el eje mayor paralelo a la línea de costa de 12 Km y el eje menor con 9 Km aproximadamente. El cuerpo lagunar se conecta con el

mar a través de un sistema de pequeñas islas y una boca de 300 m de ancho aproximado; esta conexión es permanente a lo largo del año y se le conoce con el nombre de barra "Dos Bocas" (Fig. 5). La laguna es somera con profundidad máxima de 8 m en los canales y mínimas de 0.30 m con un promedio de 1 m.

La presencia de agua salobre dada la mezcla del mar y el aporte fluvial y pluvial, y el clima cálido-húmedo, permiten el desarrollo de manglar como tipo de vegetación dominante en todo el derredor de la laguna, y zonas de inundación y pantanos, así como plantaciones de palmera que se encuentran por detrás del manglar (Fig. 5).

Los mapas del área se obtuvieron de fotografías aéreas y de un mapa proporcionado por DETENAL.

El aporte principal de materia orgánica proviene del manglar y del lirio acuático que es arrastrado por los ríos que desembocan en la laguna; así como el introducido por la marea proveniente de otros ríos que desembocan al mar como el Río González.

Los bancos ostrícolas (especie *Crassostrea virginica*) importantes se localizan hacia el oeste y sur de la laguna, especialmente concentrándose en las áreas cercanas a

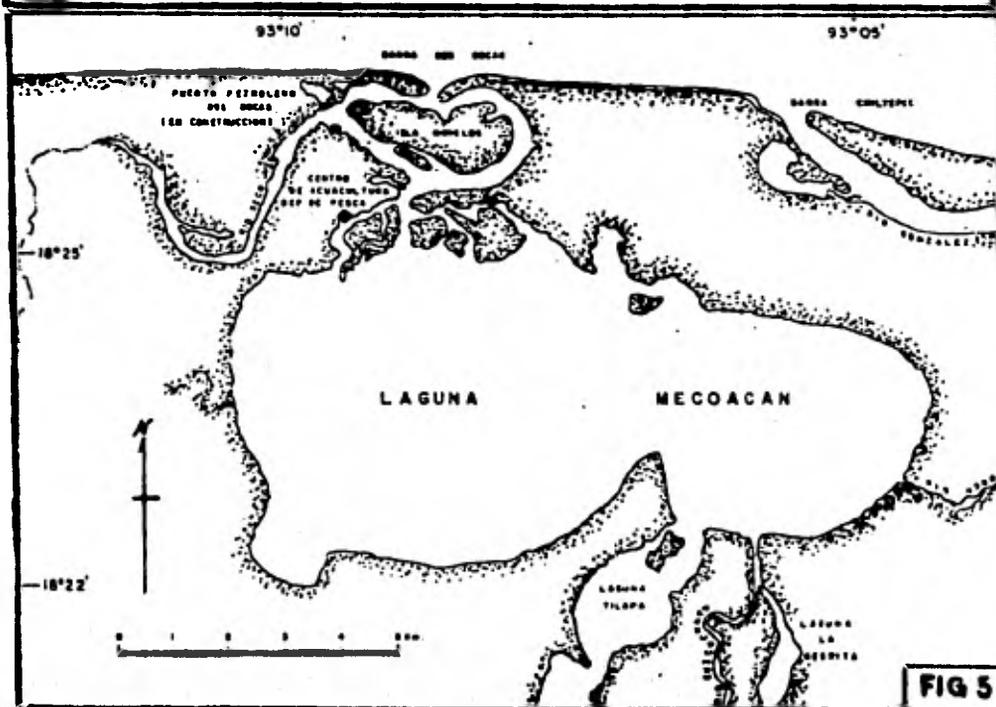
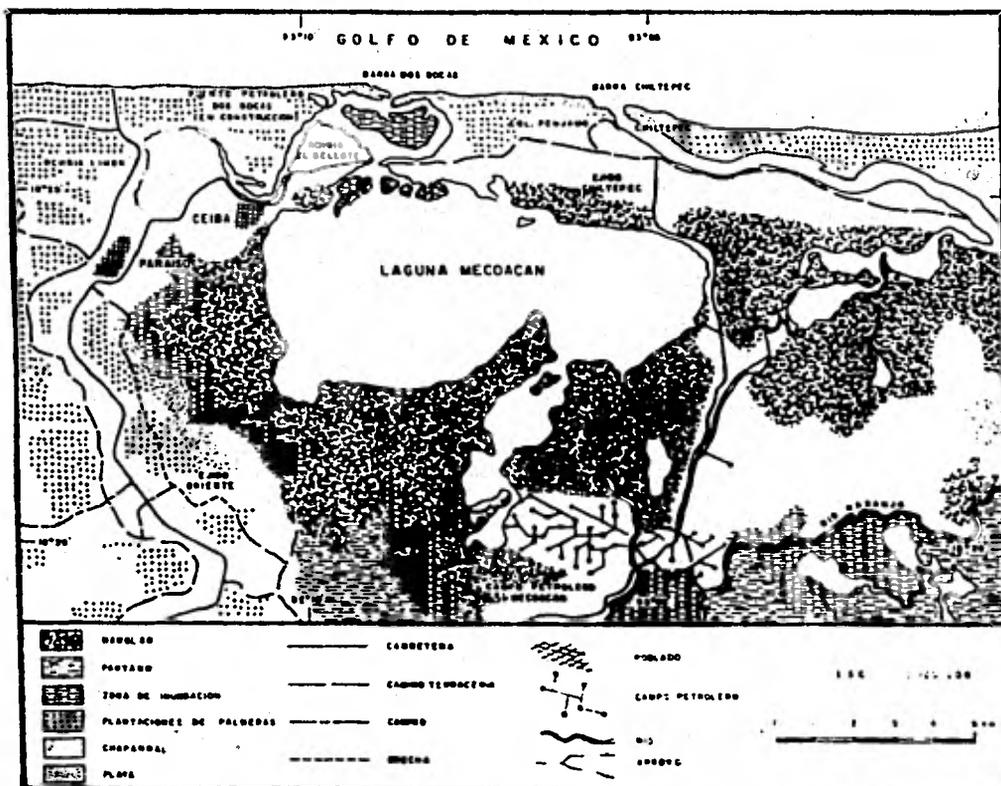


FIG 5

las islas en la boca de la laguna. Otros bancos naturales de menor importancia se encuentran al centro de la laguna. La zona este de la laguna no tiene bancos ostrícolas aunque se pueden encontrar algunos ostiones dispersos en los sedimentos

En esta laguna se practica el semicultivo de ostión instalado al suroeste de la Isla Morelos (Fig. 5), a partir del cual, los bancos naturales son repoblados periódicamente. Dicha actividad está a cargo del Centro de Acuicultura Tropical, del Departamento de Pesca, en Puerto Ceiba, Tabasco.

3. CLIMA

El clima característico del Estado de Tabasco es cálido-húmedo (Koppen, 1936; modificado por García 1964).

La temperatura media anual es de 26°C, siendo su máxima temperatura en el mes de julio con 28°C y su extrema máxima de 42°C, la mínima extrema es de 10°C en el invierno.

La precipitación media anual a lo largo de la costa es del orden de 1800 mm y un promedio de 4000 mm en las es-
tribaciones de la Sierra de Chiapas; la evaporación media anual es de 1600 mm.

Los meses lluviosos son de junio a septiembre con una precipitación media de 240 mm, siendo el mes de septiembre el más lluvioso con una precipitación media de 350 mm. Las lluvias son intensas en casi todo el año y los meses de enero, febrero, marzo y abril constituyen una temporada relativamente seca, que representa solo el 15% de la lluvia total anual. Tiene un escurrimiento medio anual de 300 mm, siendo el máximo en octubre y el mínimo en el mes de abril.

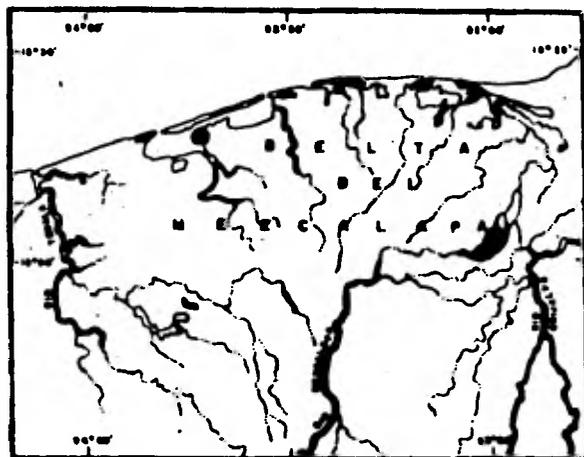
Los vientos dominantes en el área se presentan con rumbo noreste-sureste y tienen una velocidad media de 5 a 8 Km/h. En los meses de octubre y noviembre, es cuando se presentan perturbaciones meteorológicas ("nortes"), con rumbo norte-noreste (Galavtz, 1980).

4. SISTEMA FLUVIAL

En la Laguna Mecoacán drenan tres ríos que se forman en las zonas de inundación y pantanos de las llanuras aluviales del antiguo sistema deltáico del Río Mezcalapa (60-80 Km al sur de la laguna). El Río Seco desemboca al noroeste de la laguna con un ancho aproximado de 100 m; el Río Cuzcuchapa al sur de la laguna; y al este el

Río Hondo o Río Escarbado, los dos con unos 15 m de ancho.

Río Mezcalapa. El Río Mezcalapa fluye al suroeste de Tabasco y drena gran parte de Chiapas y el extremo suroeste de Guatemala; este sistema abarca un área total de -- 36 566 Km² .



Cerca de la entrada del Mezcalapa a los terrenos aluviales, en la población de Cárdenas, el río tiene un volumen anual de 27013 millones de metros cúbicos. Este se bifurca en las inmediaciones de Cárdenas (donde varios distribuidores abandonados irradian al Golfo de México), el Río Carrizal al sur lleva cerca de una tercera parte del volumen del Mezcalapa, dirigiendo unas dos terceras par-

tes por el Rfo González, para desembocar al Golfo de México en la Barra Chiltepec, que se encuentra hacia el este de la Laguna Mecoacán, (Fig. 5). Caracterizado por un voluminoso régimen de descarga de temporada, el Mezcalapa es el sistema fluvial más dinámico de Tabasco. Esta corriente es responsable de la mayor parte de las inundaciones destructoras que, con frecuencia, han desolado la porción central de las llanuras aluviales (Psuty, 1966).

5. HIDRODINAMICA

Algunas observaciones colaterales sobre mareas, dirección de la corriente; dirección del viento, profundidades, y, salinidad y temperatura en la columna de agua, se realizaron con objeto de tener una apreciación general de la dinámica de ésta laguna.

Sin duda la mayor influencia sobre la circulación interna de la laguna se debe a la marea, y en menor escala a los vientos. Los rfos juegan un papel importante en época de lluvias.

La marea penetra al cuerpo lagunar distribuyendose hacia el sur y hacia el sureste de la laguna, con una ligera circulación en sentido de las manecillas del reloj, que se acentúa a medida que transcurre la pleamar, finalmen-

te se pierde esta circulación y la masa de agua toma dirección hacia la boca de la laguna durante la bajamar.

La pleamar provoca un gradiente horizontal y una estratificación vertical de la salinidad en la entrante de la laguna y en el Rfo Seco, que se distribuye en forma radial hacia el cuerpo lagunar, alcanzando salinidades de 20 ‰ en la boca de los rfos al sureste de la laguna. En cambio la bajamar causa salinidades hasta de 30 ‰ en la boca de la laguna, mientras que en la desembocadura de los rfos al sureste llega a ser nula. La máxima amplitud de marea registrada durante el estudio fue de 45 cm.

Los rangos de temperatura del agua, de octubre a mayo variaron entre 24°C y 30°C, con fluctuaciones diarias de $\pm 2^\circ\text{C}$.

6. INSTALACIONES PETROLERAS

Hacia el noroeste de la laguna se realizan las obras de construcción del puerto petrolero Dos Bocas, que actualmente recibe aportes de crudo provenientes de la plataforma de explotación petrolera en la Sonda de Campeche a través de un oleoducto submarino de 14 pulgadas de diámetro.

Hacia el sur del cuerpo lagunar se encuentran las instalaciones del campo petrolero Mecoacán situado entre la Laguna La Negrita que desemboca a Mecoacán a través del Río Cuzcuchapa, y la Laguna Tilapa (Fig. 5).

El campo petrolero Mecoacán tiene unos 25 años de haber sido instalado y según los pobladores de la región, a excepción de las obras de instalación no ha derramado dosis visibles de petróleo a la laguna.

IV MATERIALES Y METODOS

1. COLECTA DEL MATERIAL

Se llevaron a cabo cuatro muestros durante los meses de octubre de 1979, enero, marzo y mayo de 1980, en una red de 15 estaciones distribuidas en las desembocaduras de los ríos, en la boca de la laguna y en bancos ostrícolas (Fig. 6). En cada punto se colectaron muestras de sedimentos, ostiones y agua. Los muestreos de agua se continuaron en los meses de agosto y noviembre de 1980 con objeto de abarcar un ciclo anual.

Los muestreos se realizaron durante la mañana de dos días consecutivos a bordo de una lancha rápida con motor fuera de borda, de 40 cf.

Los sedimentos superficiales se obtuvieron empleando una draga Van Veen de un litro y se colocaron \pm 300 g en -- frascos de vidrio previamente lavados y enjuagados con agua destilada y metanol, se les agregó metanol (5 % v/v) para su conservación y se cubrieron con papel aluminio. En cada estación fueron colectados unos 50 a 100 ostiones según el tamaño, empleando un instrumento artesanal conocido con el nombre de "gafas" o "rasquetas". Posteriormente se eliminaron las valvas y se colocaron en frascos de vidrio limpios tapándose con papel aluminio.

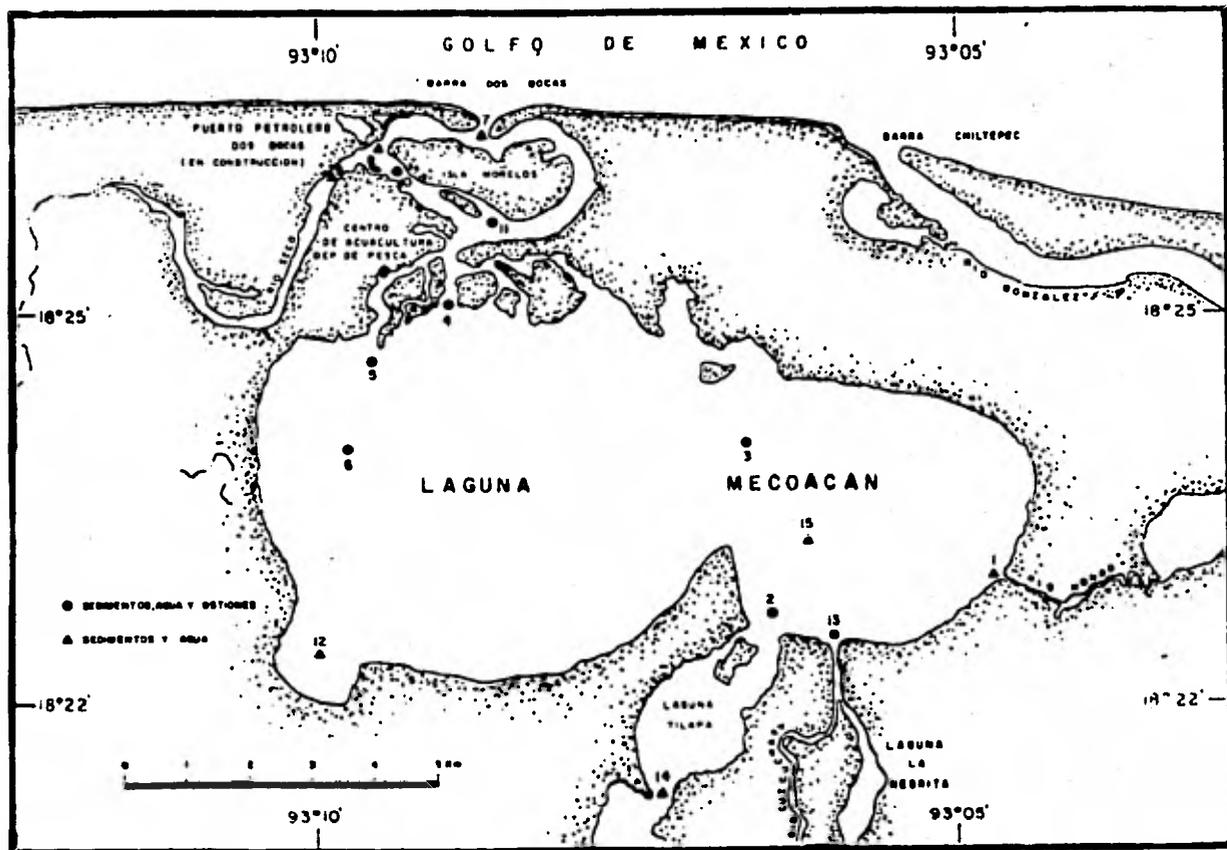


FIG. 6 ESTACIONES DE MUESTREO

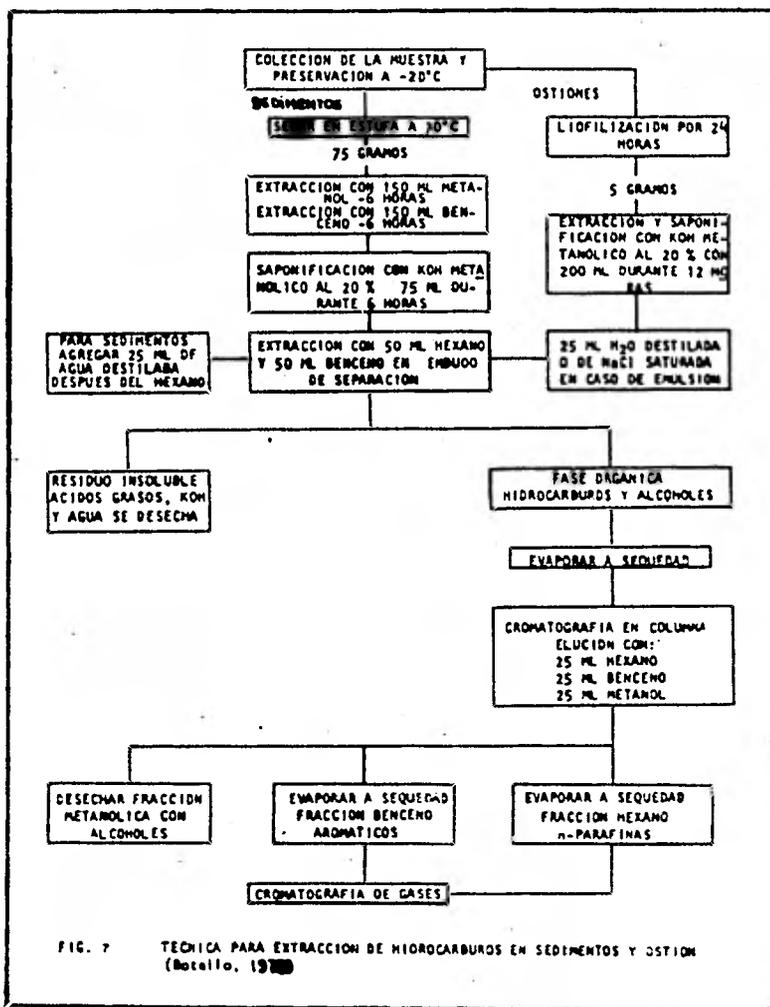
Las muestras de agua (un litro) se colectaron en recipientes de vidrio, unos 10 cm por debajo de la superficie. La extracción de los hidrocarburos se hizo a bordo de la lancha, agitando el agua con 100 ml de CCl_4 (tetracloruro de carbono) y guardando el extracto en recipientes de vidrio color ámbar para evitar la foto-oxidación de los hidrocarburos. El CCl_4 además de extraer los hidrocarburos, sirve como un bacteriostático eficaz.

Las muestras se colocaron en refrigeración a una temperatura de $-20^{\circ}C$ hasta llegar al laboratorio del Centro de Ciencias del Mar y Limnología donde se procedió a su análisis.

2. PROCEDIMIENTO QUIMICO PARA LA EXTRACCION DE HIDROCARBUROS EN SEDIMENTOS Y OSTION.

El método empleado para la extracción de hidrocarburos en sedimentos y organismos, sigue los lineamientos generales propuestos por Botello (1978), que se muestran en el diagrama de la figura 7, las modificaciones se explican en el texto.

El material de cristalería fue lavado con mezcla crómica, jabón libre de fosfatos, agua destilada y metanol, posteriormente se puso en un horno a $100^{\circ}C$ durante 8 horas antes de su uso.



Las muestras de sedimento (200 g) se secan en una estufa a 60°C, y los ostiones (100 g) se deshidrataron en una liofilizadora durante 24 horas. Posteriormente se extrajeron durante 12 horas con 200 ml de metanol y 12 horas con 200 ml de benceno, con refrigerantes espirales

de 50 cm de largo a 5°C de temperatura, interconectadas a un baño de temperatura y circulación constante tipo Lau-da.

Las fracciones metanólica y bencénica conteniendo la fase orgánica se filtraron y se unieron para proceder a -- evaporar los solventes hasta un volumen de 10 ml en un rotovapor conectado a una bomba millipore de vacío y presión.

El residuo obtenido se sometió a saponificación durante 12 horas con objeto de eliminar los lípidos utilizando 175 ml de una solución alcalina de hidróxido de potasio y metanol al 20 % (p/v). Posteriormente se extrajeron los compuestos no saponificables con 100 ml de hexano, 100 ml de benceno y 50 ml de agua destilada en un embudo de separación, y la solución alcalina fue eliminada. La fracción así obtenida hexano-benceno se sometió a concentración en el rotovapor hasta un volumen de 5 ml, el cual se pasó a pequeños recipientes de vidrio para evaporar a sequedad total en una parrilla, a una temperatura no mayor de 70°C.

De este modo se obtuvo la fracción de compuestos no saponificables entre los que se encuentran los hidrocarburos saturados y aromáticos.

3. PURIFICACION POR CROMATOGRAFIA DE COLUMNA

Se utilizaron columnas de 30 cm de largo por 1 cm de diámetro empacadas con sílica-gel y una capa de alúmina en proporción 4 : 1, ambas con grado de actividad 1. Las columnas se lavaron previamente eluyendo 50 ml de hexano el cual fue desechado.

Cada fracción de no saponificables se transfirió a una columna con 5 ml de hexano y se eluyó consecutivamente con 25 ml de hexano, 25 ml de benceno y 25 ml de metanol, con objeto de retener en la capa de alúmina los compuestos que no son hidrocarburos, a la vez de separar los hidrocarburos saturados en la fracción de hexano y los hidrocarburos aromáticos en la fracción bencénica, desechando la fracción metanólica.

4. REMOCION DE SULFUROS

Las muestras de sedimentos contienen generalmente ciertas concentraciones de sulfuros, por lo que es necesario eliminar éstas impurezas. Se empleó una columna de cobre granular activado, en la que se eluyó la fracción de hexano y benceno antes de ser evaporadas en la fase final. Las dimensiones de las columnas utilizadas fue de 10 cm de largo y 1 cm de diámetro.

5. CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS

Las dos fracciones obtenidas de cada muestra (saturados y aromáticos), se evaporaron hasta un ml y se transfirieron a pequeñas cápsulas de vidrio perfectamente limpias y pesadas para evaporar a sequedad total. La concentración de hidrocarburos aromáticos y saturados de cada muestra se obtuvo gravimétricamente con una balanza analítica.

6. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES

De los hidrocarburos separados y purificados de sedimentos y ostión, se seleccionaron algunas muestras para analizar su composición y conocer el origen de éstos hidrocarburos.

La técnica de cromatografía de gases separa cada componente de la muestra en función del punto de ebullición y la afinidad química por la fase líquida, los compuestos se identifican por comparación con los índices de retención de un estándar analizado previamente y las concentraciones se pueden obtener por cálculo del área bajo la curva en los cromatogramas. Los cromatogramas obtenidos de las muestras se comparan con los cromatogramas característicos de petróleo y de hidrocarburos biogénicos.

En ocasiones es necesario verificar la presencia de compuestos específicos, para lo cual las muestras se someten al sistema acoplado de cromatografía de gases y espectrometría de masas, obteniendo los espectros de masa (masa atómica) de cada compuesto y el respectivo cromatograma.

En este estudio se utilizó un cromatógrafo de gases Perkin Elmer, modelo 910, equipado con columnas capilares de 30 m de largo por 0.25 mm de diámetro interno (silicinizadas con OV-101), detector de ionización de flama, con programación lineal de temperatura (de 70° a 225°C, con un incremento de 3°C cada minuto) y nitrógeno como gas acarreador.

7. PROPORCION DEL CARBONO ISOTOPICO

Para la determinación de la proporción de carbono isotópico (6^{13}C) se seleccionaron muestras de sedimentos y de ostiones. Estas fueron deshidratadas y posteriormente se eliminaron los carbonatos mezclando con una solución de ácido clorhídrico al 50 %. Se volvieron a secar las muestras en un horno a una temperatura no mayor de 70°C.

Las muestras así procesadas se someten al análisis espectrométrico. En éste se empleó un espectrometro de masas

THN-204 Nucleide Inc. Modelo 6-60 RMS-26, teniendo como estándar NBS no. 20 (National Bureau of Standards, Isotope Reference Material no. 20) que es una caliza del Terciario.

8. EXTRACCION DE HIDROCARBUROS DISUELTOS EN EL AGUA

El método empleado para la determinación de hidrocarburos en el agua se propone en la GUIA DE PROCEDIMIENTOS OPERACIONALES PARA EL PROYECTO EXPERIMENTAL DE VIGILANCIA DE LA CONTAMINACION DEL MAR (Manual n. 7, UNESCO, 1976).

La extracción de los hidrocarburos en las muestras de agua es un procedimiento relativamente sencillo por lo que se hizo a bordo de la lancha. Se tomó un litro de agua directamente en un embudo de separación y se agregaron 50 ml de tetracloruro de carbono, se agitó mecánicamente durante 5 minutos, después de lo cual se reposó hasta que se separó la fracción de CCl_4 en la parte inferior del embudo. Esta fracción se guarda y se repite la operación agregando 50 ml de CCl_4 ; la muestra de agua se desecha. En el laboratorio se procedió a la preparación del extracto de hidrocarburos para el análisis fluorométrico.

9. ANALISIS POR FLUOROMETRIA

Debido a que el CCl_4 no es un solvente adecuado para la lectura de la emisión fluorescente, es necesario cambiar éste por el n-hexano que no fluoresce. El extracto de CCl_4 se evapora a mínimo volumen (menos de 1 ml), en un rotovapor o en una parrilla (a menos de 70°C) para agregar 5 ml de n-hexano y queda listo para leer en el fluorómetro.

El aparato se calibra contra un blanco de n-hexano, se introduce la disolución y se excitan las moléculas a 310 nm. Se mide la intensidad de la fluorescencia a 360 nm, la cual está dada principalmente por bencenos sustituidos y poliaromáticos.

La intensidad de la fluorescencia se compara con la intensidad emitida por soluciones estándar (de concentración conocida) y se extrapola la concentración de la muestra ajustándola al volumen original de agua. La concentración obtenida corresponde a hidrocarburos aromáticos solubles.

Para la preparación de las soluciones estándar se pueden emplear diluciones del mismo petróleo con que se supone que está contaminada el agua. En este estudio se empleó el criseno (hidrocarburo aromático) ya que es un producto

químico que se ha elegido por las ventajas y aproximación analítica que éste representa (UNESCO, 1976).

En este análisis se utilizó un Espectrofluorómetro Turner Asoc., modelo g.K. y uno Varian, modelo SF-330.

V RESULTADOS Y DISCUSION

1. CONCENTRACIONES DE HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos biogénicos contenidos en sedimentos de zonas costeras no contaminadas alcanzan valores de 70 ppm (NAS, 1975).

Diversos autores han reportado concentraciones de hidrocarburos totales (aromáticos y saturados) en sedimentos que van desde 50 ppm hasta 12000 ppm, en zonas costeras contaminadas por hidrocarburos debida a descargas residuales, derrames accidentales, tráfico y lavado de tanqueros de petróleo, refinerías costeras, plataformas de exploración marina y actividades petroleras en general. Asimismo para moluscos bivalvos en áreas contaminadas se han encontrado concentraciones de 69 a más de 2000 ppm de hidrocarburos en tejido húmedo. (Blumer, 1970; Blumer y Sass, 1972; Ehrhardt, 1972; Farrington y Quinn, 1973; Keizer, 1978; Sammut y Nickless, 1978; Bravo *et al.*, 1978; Botello, 1978).

1.1 Sedimentos

En la tabla 1 se muestran las concentraciones de hidrocarburos de la fracción saturada y de la fracción aromática

T A B L A 1

CONCENTRACIONES DE HIDROCARBUROS EN SEDIMENTOS RECIENTES (ppm - peso seco) DE LA LAGUNA MECOACAN, TABASCO, MEXICO

| ESTACION | OCTUBRE, 1979 | | | ENERO, 1980 | | | MARZO, 1980 | | | MAYO, 1980 | | |
|----------|--------------------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| | SATURADOS ug/gr | AROMATICOS ug/gr | TOTALES ug/gr |
| 1 | 18 | 9 | 27 | 3 | 16 | 19 | 35 | 19 | 54 | 43 | 21 | 64 |
| 2 | 55 | 10 | 65 | 16 | 43 | 59 | 19 | 25 | 44 | 19 | 23 | 41 |
| 3 | 49 | 34 | 83 | 44 | 65 | 108 | 33 | 28 | 61 | 33 | 21 | 55 |
| 4 | 5 | 21 | 26 | 27 | 72 | 99 | 55 | 40 | 95 | 33 | 20 | 53 |
| 5 | 8 | 2 | 11 | 20 | 19 | 39 | 24 | 29 | 53 | 5 | 24 | 29 |
| 6 | 20 | 11 | 31 | 15 | 32 | 46 | 11 | 19 | 29 | 12 | 9 | 21 |
| 7 | 464 | 596 | 1060 | 12 | 17 | 29 | 15 | 19 | 33 | 28 | 19 | 47 |
| 8 | 208 | 97 | 305 | 17 | 107 | 124 | 60 | 19 | 79 | 12 | 3 | 15 |
| 9 | 31 | 17 | 48 | 50 | 21 | 71 | 17 | 19 | 36 | 24 | 19 | 43 |
| 10 | 67 | 23 | 90 | 0 | 24 | 24 | 24 | 33 | 57 | 43 | 5 | 97 |
| 11 | 55 | 12 | 68 | 29 | 37 | 65 | 111 | 103 | 213 | 24 | 20 | 44 |
| 12 | 15 | 17 | 32 | - | - | - | 17 | 23 | 40 | 3 | 12 | 15 |
| 13 | 9 | 16 | 25 | 9 | 64 | 73 | 39 | 25 | 64 | 19 | 4 | 23 |
| 14 | 6 | 29 | 35 | 6 | 32 | 38 | 21 | 21 | 43 | 24 | 16 | 40 |
| 15 | 54 | 19 | 74 | 10 | 40 | 50 | 28 | 25 | 53 | 19 | 20 | 39 |

obtenidas en las muestras de sedimentos. Se observa que la mayoría de los valores (>80 %) se encuentran dentro del rango considerado para áreas costeras no contaminadas (<70 ppm) (NAS, 1975).

La muestra de la estación 7 colectada en octubre de 1979, presentó concentraciones muy altas de hidrocarburos totales (1060 ppm) en sedimento, lo cual fue ocasionado por manchas de petróleo provenientes del derrame del Pozo -- Ixtoc-I que arribaron a la boca de la laguna durante la tormenta tropical provocada por el huracán "Henry" en -- septiembre de 1979. En los subsiguientes muestreos de la estación 7 que se encuentra en la boca de la laguna, los valores cayeron drásticamente a concentraciones menores a 50 ppm.

Las restantes concentraciones de hidrocarburos en sedimentos en octubre, enero, marzo y mayo son muy similares, por lo que se consideró que la única zona que estuvo afectada por la presencia del petróleo del Ixtoc fue la boca de la laguna (estación 7 y 8); sin embargo a los 4 meses del impacto (septiembre a enero) las concentraciones decrecieron a valores considerados para hidrocarburos biogénicos.

Esto refleja la dinámica de las condiciones que operan en la boca de la laguna debido a la corriente y al oleaje (marea y viento) que actúan dispersando e intemperizando los hidrocarburos, y protegiendo a la laguna.

Las diferencias entre los valores de las concentraciones en las muestras de sedimentos no son muy significativas, ya que la concentración de hidrocarburos en cada punto y en cada momento está determinada por diversos factores ambientales como el movimiento del agua (corrientes y marea), el tipo de sedimento, las tasas de degradación bacteriana e intemperismo, la cantidad de materia orgánica, la salinidad, la temperatura, etc.

Asimismo los promedios (\bar{x}) de las concentraciones de hidrocarburos totales para cada muestreo parecen no tener diferencias significativas entre sí, es decir de enero a mayo (época seca) los niveles de hidrocarburos en sedimento se mantuvieron casi constantes y dentro de los valores para hidrocarburos de origen biológico. Los promedios (y la desviación estándar) de hidrocarburos totales en sedimento para los 3 últimos muestreos son: enero = 60 ± 31 ppm; marzo = 53 ± 17 ; mayo = 42 ± 20 ppm.

1.2 Ostiones (*Crassostrea virginica*)

En la tabla 2 se observan los valores obtenidos de las concentraciones de hidrocarburos en la fracción aromática y la fracción saturada en tejidos del ostión (*Crassostrea virginica*). Estos resultados son similares a los obtenidos por Bravo *et al.*, (1978) y Botello (1978) para la misma especie en otras lagunas costeras del Golfo de México que se encuentran afectadas por la presencia de hidrocarburos fósiles. Asimismo concuerdan con los reportados por otros investigadores para moluscos bivalvos de bahías y canales afectadas por tráfico de barcos y tanqueros de petróleo, derrames, y continuas descargas de hidrocarburos (Blumer *et al.*, 1970; Ehrhardt, 1972; Farrington y Quinn, 1973; Sammut y Nickless, 1978).

Las altas concentraciones de hidrocarburos en los ostiones colectados en octubre, puede indicar que estos organismos bioacumularon compuestos o partículas de petróleo. Esto parece confirmar la capacidad de bioacumulación de hidrocarburos por estos organismos y asimismo la capacidad de depuración, ya que en los siguientes muestreos (enero, marzo y mayo) las concentraciones fueron mucho menores, (Blumer, 1970; Lee *et al.*, 1972; Stegeman y Teal, 1973; Anderson y Neff, 1974; Fucik y Neff, 1977; Clement *et al.*, 1980). Esto confirma la importancia --

T A B L A 2.

CONCENTRACIONES DE HIDROCARBUROS EN Crassostrea virginica (% peso seco) DE LA LAGUNA MECOACAN, TABASCO, MEXICO

| ESTACION | OCTUBRE, 1979 | | | ENERO, 1980 | | | MARZO, 1980 | | | MAYO, 1980 | | |
|----------|----------------|-----------------|--------------|----------------|-----------------|--------------|----------------|-----------------|--------------|----------------|-----------------|--------------|
| | SATURADOS % | AROMÁTICOS % | TOYALES % |
| 2 | 0.016 | 0.036 | 0.052 | 0.034 | 0.021 | 0.055 | - | - | - | 0.021 | 0.012 | 0.033 |
| 3 | 0.092 | 0.072 | 0.164 | 0.038 | 0.002 | 0.040 | 0.045 | 0.017 | 0.062 | 0.019 | 0.023 | 0.042 |
| 4 | 3.266 | 0.105 | 3.371 | 0.050 | 0.010 | 0.060 | 0.026 | 0.013 | 0.039 | 0.022 | 0.018 | 0.040 |
| 5 | 2.035 | 0.352 | 2.388 | 0.053 | 0.013 | 0.066 | 0.003 | 0.005 | 0.008 | 0.017 | 0.031 | 0.048 |
| 6 | 0.003 | 0.037 | 0.041 | 0.034 | 0.022 | 0.056 | 0.016 | 0.005 | 0.021 | 0.025 | 0.013 | 0.038 |
| 10 | 0.072 | 0.058 | 0.130 | - | - | - | 0.011 | 0.011 | 0.022 | 0.028 | 0.010 | 0.038 |
| 11 | 0.194 | 0.086 | 0.280 | 0.04 | 0.041 | 0.081 | 0.013 | 0.010 | 0.023 | 0.026 | 0.022 | 0.048 |
| 13 | 0.660 | 0.062 | 0.722 | - | - | - | 0.011 | 0.018 | 0.029 | 0.028 | 0.065 | 0.093 |

ppm (PESO HUMEDO) - % (PESO SECO) $\times 10^3$

T A B L A 2.

CONCENTRACIONES DE HIDROCARBUROS EN Crassostrea virginica (% peso seco) DE LA LAGUNA MECOACAN, TABASCO, MEXICO

| ESTACION | OCTUBRE, 1979 | | | ENERO, 1980 | | | MARZO, 1980 | | | MAYO, 1980 | | |
|----------|----------------|-----------------|-------------|----------------|-----------------|-------------|----------------|-----------------|-------------|----------------|-----------------|-------------|
| | SATURADOS % | AROMATICOS % | TOALES % |
| 2 | 0.016 | 0.036 | 0.052 | 0.034 | 0.021 | 0.055 | - | - | - | 0.021 | 0.012 | 0.033 |
| 3 | 0.092 | 0.072 | 0.164 | 0.038 | 0.002 | 0.040 | 0.045 | 0.017 | 0.062 | 0.019 | 0.023 | 0.042 |
| 4 | 3.266 | 0.105 | 3.371 | 0.050 | 0.010 | 0.060 | 0.026 | 0.013 | 0.039 | 0.022 | 0.018 | 0.040 |
| 5 | 2.035 | 0.352 | 2.388 | 0.053 | 0.013 | 0.066 | 0.003 | 0.005 | 0.008 | 0.017 | 0.031 | 0.048 |
| 6 | 0.003 | 0.037 | 0.041 | 0.034 | 0.022 | 0.056 | 0.016 | 0.005 | 0.021 | 0.025 | 0.013 | 0.038 |
| 10 | 0.072 | 0.058 | 0.130 | - | - | - | 0.011 | 0.011 | 0.022 | 0.028 | 0.010 | 0.038 |
| 11 | 0.194 | 0.086 | 0.280 | 0.04 | 0.041 | 0.081 | 0.013 | 0.010 | 0.023 | 0.026 | 0.022 | 0.048 |
| 13 | 0.660 | 0.062 | 0.722 | - | - | - | 0.011 | 0.018 | 0.029 | 0.028 | 0.065 | 0.093 |

ppm (PESO HUMEDO) = % (PESO SECO) x 10³

que tienen los ostiones como "indicadores de contaminación"

Las concentraciones de hidrocarburos en los ostiones de cada banco ostrícola no son comparables entre sí, ya que las condiciones de bioacumulación de hidrocarburos pueden ser muy variables debido a: Las características propias de los organismos como su tamaño y la cantidad de lípidos que contienen; factores ambientales que influyen en la concentración de hidrocarburos en el agua como las corrientes, la salinidad, la temperatura, etc.; y la explotación y repoblación de los bancos ostrícolas.

Los promedios (\bar{x}) en enero, marzo y mayo, demuestran diferencias entre sí, que muy probablemente se deben a los factores mencionados. Estos promedios (y la desviación estándar) son: enero = 600 ± 120 ppm; marzo = 300 ± 160 y mayo = 420 ± 190 .

1.3 Agua

La mayoría de los compuestos que detecta la técnica empleada, son hidrocarburos aromáticos y poliaromáticos de compleja estructura molecular, cuyo origen es difícil - que sea biogénico (Farrington y Quinn, 1973; Farrington y Meyers, 1975).

Hasta la fecha no hay datos reportados para lagunas costeras o estuarios, sin embargo se han estimado concentraciones de 5 a 10 ppb (ug/l) (UNESCO, 1976) para aguas superficiales del mar no contaminadas.

Las concentraciones de hidrocarburos aromáticos disueltos en el agua se muestran en la tabla 3. Se observa que la mayoría de los valores (95 %), (excentuando los de agosto) son menores a 10 ppb, lo que indica que no hubo introducción de hidrocarburos en los meses de enero, marzo, mayo y noviembre de 1980.

Las concentraciones de aromáticos solubles en el mes de agosto, que representa la época lluviosa, van de 9 a 49 ppb. Los valores más altos (49 ppb y 40 ppb) se presentaron en la laguna Tilapa (estaciones 14 y 2) donde drena el suelo del campo petrolero "Mecoacán"; y en el Río Seco (39 ppb: estación 9) que limita el área del puerto "Dos Bocas". Los restantes valores en agosto van de 9 a 18 ppb.

Las mayores concentraciones registradas en el mes de agosto respecto a los demás meses indican que los aportes fluviales durante la época de lluvias introducen hidrocarburos que provienen muy probablemente del lavado de los suelos de áreas cercanas relacionadas con la explotación de petróleo. Estos hidrocarburos son sedimen-

T A B L A 3

CONCENTRACION DE HIDROCARBUROS DISUELTOS EN
LA LAGUNA MECOACAN, TABASCO, MEXICO.

1980

| ESTACION | ENERO ppb | MARZO ppb | MAYO ppb | AGOSTO ppb | NOVIEMBRE ppb |
|----------|--------------|--------------|-------------|---------------|------------------|
| 1 | 1.6 | 3.0 | 8 | 18.1 | 1.7 |
| 2 | 3.8 | 5.7 | 9 | 40.1 | 2.8 |
| 3 | 4.5 | 4.5 | 2 | 13.8 | 1.8 |
| 4 | 3.3 | 3.2 | 3 | 12.8 | 4.4 |
| 5 | 4.1 | 17.0 | 8.8 | - | 4.1 |
| 6 | 2.6 | 1.7 | 4 | - | 2.3 |
| 7 | 5.0 | 1.6 | 9.5 | 12.8 | 9.6 |
| 8 | 6.0 | - | 2.3 | - | 2.6 |
| 9 | 6.6 | 3.2 | 6.5 | 39 | 4.7 |
| 10 | 4.5 | 2.3 | 10.5 | 15.2 | 1.5 |
| 11 | 1.5 | 7.2 | 9 | 17.4 | 4.9 |
| 12 | 5.6 | 3.1 | 3.5 | - | 6.1 |
| 13 | 6.6 | 0.9 | 6 | 9 | 1.0 |
| 14 | 3.6 | 3.6 | 9.5 | 49 | 3.9 |
| 15 | 1.5 | 8.7 | 11.5 | - | 5.2 |

ppb = ug/l

tados, bioacumulados o degradados rápidamente ya que no se mantienen en la columna de agua como se observa en las concentraciones de noviembre, en que los valores representaron concentraciones para áreas no contaminadas.

Moore y Dwyer (1974), mencionan que los moluscos bivalvos son intoxicados con concentraciones de 5 a 50 ppm de aromáticos solubles en el agua. El valor máximo registrado de este estudio es de apenas 0.05 ppm, lo cual según estos autores no representa peligro de toxicidad para la población ostreícola.

La presencia de estos compuestos en el agua es muy significativa por la capacidad de bioacumulación de los moluscos bivalvos.

2. CROMATOGRAMAS (Sedimentos y Ostión)

El análisis cromatográfico de algunas de las muestras es de gran ayuda en la interpretación del origen de los hidrocarburos (fósiles ó biogénicos), ya que las concentraciones por si solas (a menos que sean demasiado altas), no pueden indicar que existen aportes de hidrocarburos de petróleo.

Algunas muestras, tanto de sedimento como de ostión colectados en octubre se analizaron por este método, obteniendo en los cromatogramas correspondientes, la representación de cada uno de los compuestos (picos) de las fracciones aromáticas y saturadas.

Los cromatogramas de la fracción saturada representan los n-alcanos cuyas concentraciones relativas se denotan por "el tamaño de los picos" (área bajo la curva). Los compuestos identificados son n-alcanos desde 15 a 35 átomos de carbono, así como los isómeros pristano y fitano

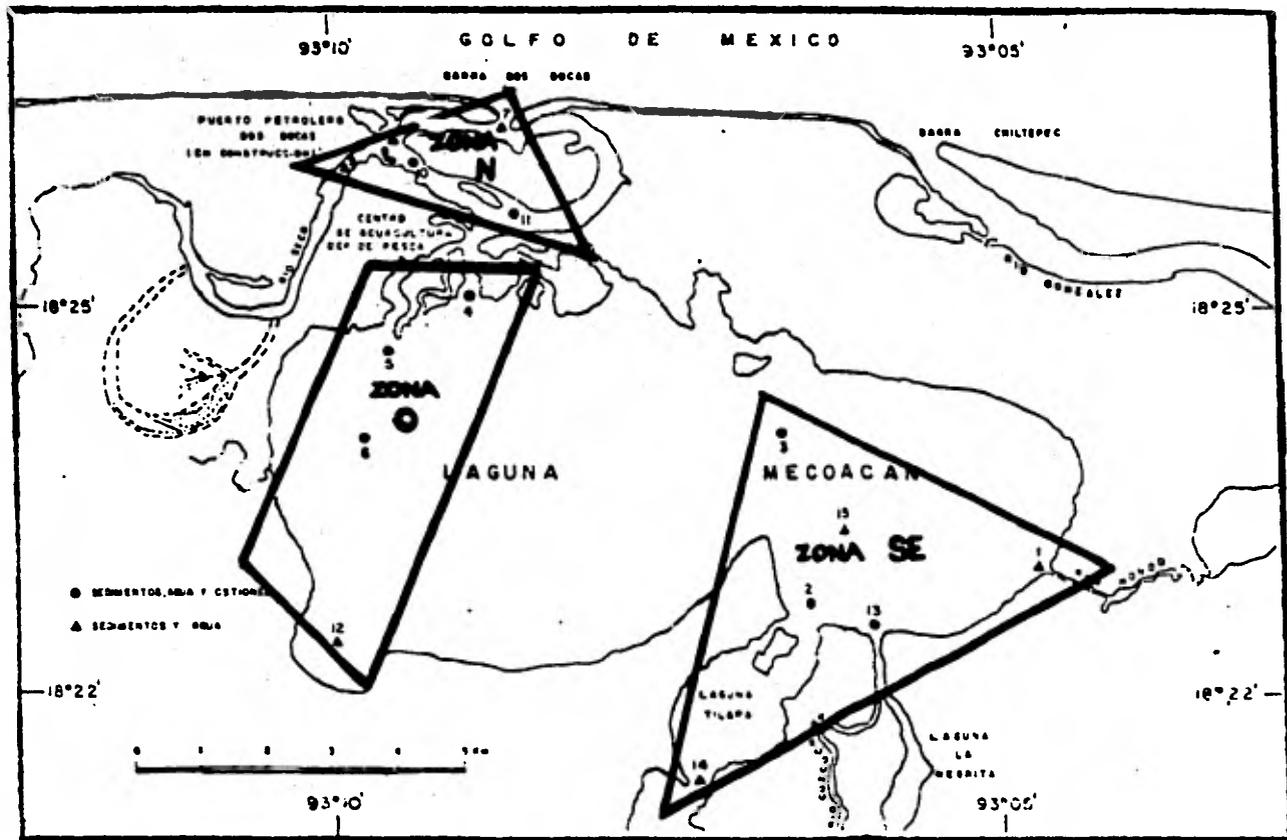
En cuanto a los cromatogramas de la fracción aromática, se identificaron algunos compuestos como: naftaleno(N), dimetil-naftaleno(DMN), trimetil-naftaleno (TMN), dibenzotiofeno (DBT), fenantreno (Phe), metil-fenantreno --

(MPhe), pireno (Py), metil-pireno (MPy), fluoreno (Fl), metil-fluoreno (MFl), antraceno (A), benzoantraceno --- (Be-A), benzo (a) fluoreno (B(a)F).

Las concentraciones relativas de los n-alcanos en los cromatogramas indican el origen de los hidrocarburos presentes: En forma general la predominancia de los n-alcanos de número impar de átomos de carbono indica un origen biológico, y concentraciones relativas uniformes indican que hay hidrocarburos fósiles. El área comprendida entre la línea basal del cromatograma y la base de los picos, en ocasiones forma una "joroba" característica, que representa compuestos no resueltos por la columna cromatográfica empleada, como isoalcanos naftenoaromáticos y algunos aromáticos de origen fósil (UCM = Unresolved Complex Mixture). (Scalan y Smith, 1970; Blumer, 1970; Farrington y Quinn, 1973; Farrington y Meyers, 1975; Clark y Finley, 1973; Keizer, 1978; Botello, 1978).

Con objeto de facilitar la interpretación de los cromatogramas en relación a las estaciones de muestreo, estas se separaron en 3 grupos en base a su localización (Figura siguiente):

- Zona N, al norte, es la boca de la laguna y comprende las estaciones 7, 8, 9, 10 y 11.



- Zona 0, al oeste del cuerpo lagunar con las estaciones 4, 5, 6 y 12.
- Zona SE, al sureste; estaciones 1, 2, 3, 13, 14 y 15.

En la zona N y SE todos los cromatogramas de la fracción saturada de sedimentos y ostión presentan una mezcla de hidrocarburos fósiles y biogénicos; asimismo las fracciones aromáticas muestran compuestos que por su estructura y diversidad, es difícil que sean de origen biológico - (Farrington y Quinn, 1973). En cambio en la zona 0, se distinguen cromatogramas característicos de hidrocarburos de origen biológico (Blumer, 1970; Farrington y --- Quinn, 1973; Farrington y Meyers, 1975).

ZONA "0"

Los cromatogramas de sedimento (Figs. 8 y 9) representan compuestos biogénicos en su mayor parte, que se distinguen por la mayor abundancia relativa de los n-alcános - de número impar de átomos de carbono desde C_{25} a C_{33} . Lo cual puede indicar la contribución de materia orgánica de origen terrestre a los sedimentos (Clark, 1966; - Youngblood, 1971). La fracción aromática de *Crasostrea virginica* en esta zona (Fig. 10), presentó una baja concentración de hidrocarburos aromáticos (10 ppm tabla 2), y en el cromatograma se observar en orden decreciente de

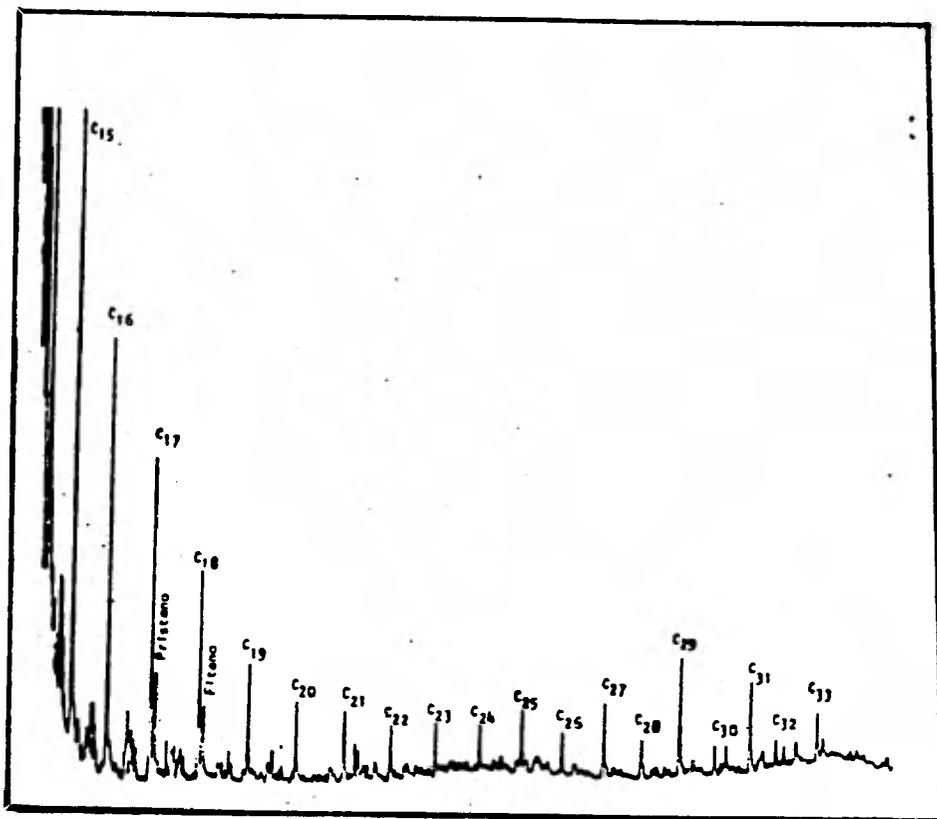


Fig. 8 Cromatograma de la distribución de n-parafinas en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 12 de la Laguna Mecoaacán, Tabasco, México.

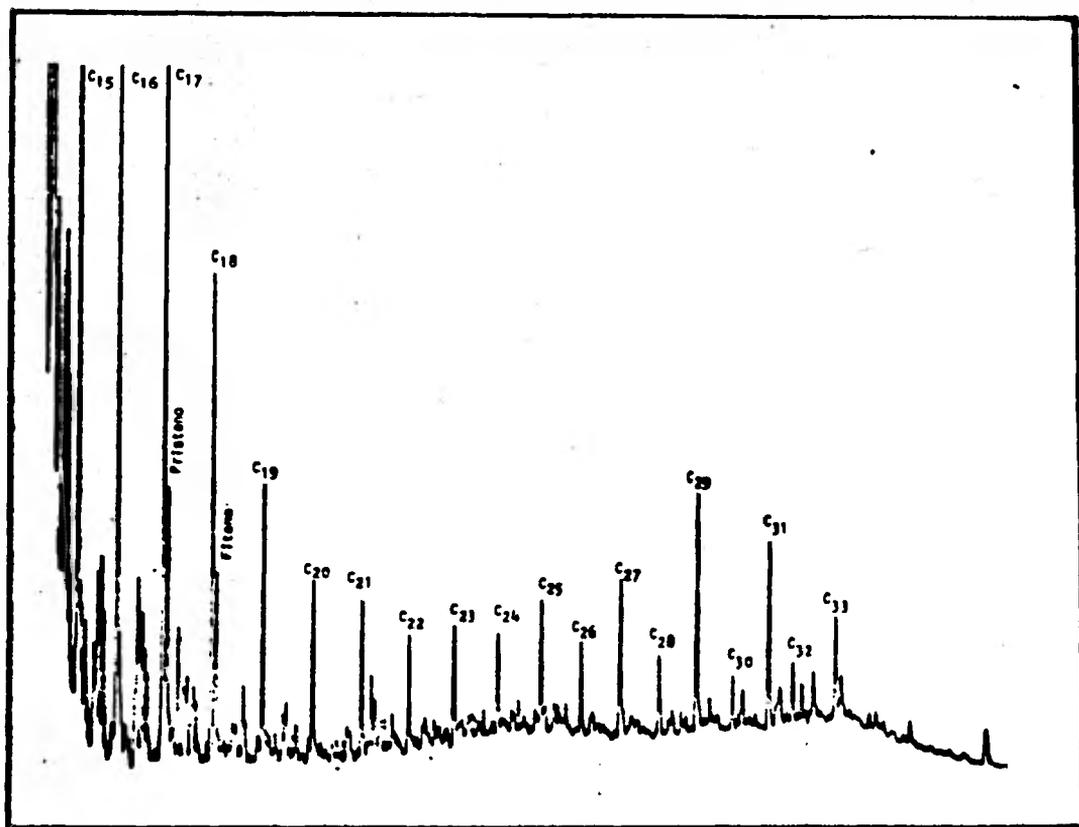


Fig. 9. Cromatograma de la distribución de n -parafinas en los sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 5, de la Laguna Mecoaacán, Tabasco, México.

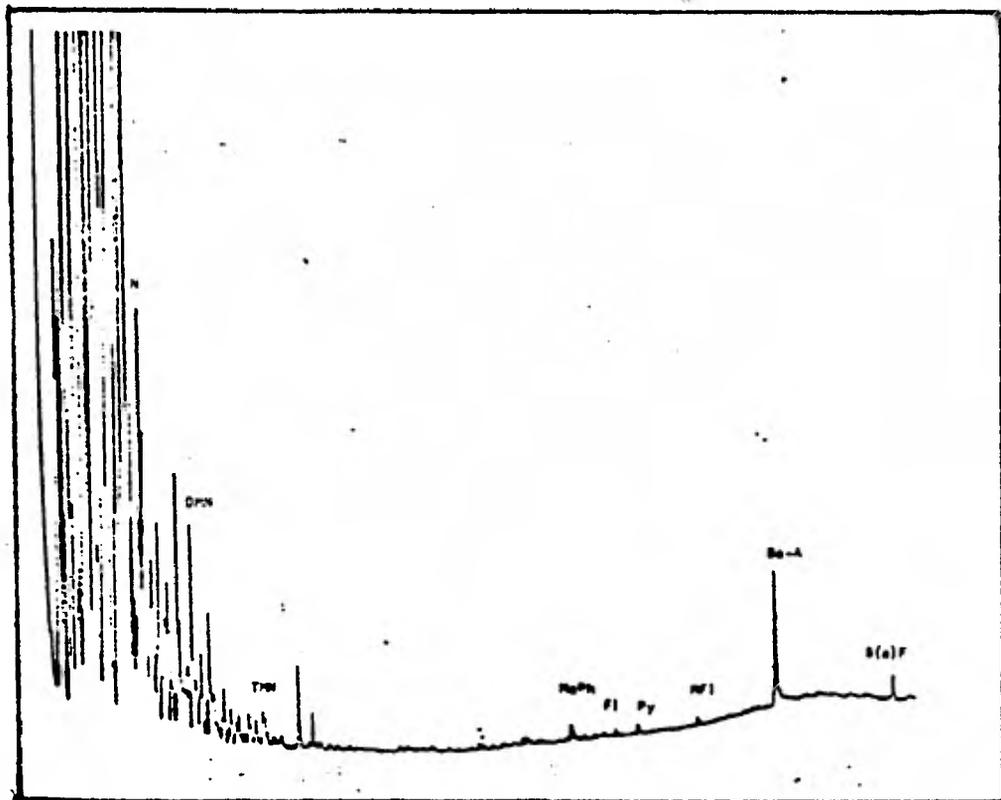


Fig. 10 Cromatograma de la distribución de compuestos aromáticos presentes en Crassostrea virginica de la estación de muestreo no. 5 en la Laguna Mecoacán, Tabasco, México.

concentraciones: naftaleno, dimetil-naftaleno, benzoantraceno, benzo(a)fluoreno y otros menores no identificados, que son compuestos que también se encontraron en la zona N y SE.

ZONA "N"

Esta zona fue afectada por petróleo del Ixtoc, lo cual se refleja en los cromatogramas. Los cromatogramas (Figs. 11 a 14) de la fracción saturada de sedimentos muestran la presencia de hidrocarburos de petróleo mezclados con hidrocarburos biogénicos (Blumer, 1970; Blumer y -- Sass, 1972).

La estación no. 7 (Fig. 11) la cual presentó altas concentraciones de hidrocarburos en sedimentos (provenientes de petróleo del Ixtoc-I) (1060 ppm, tabla 1), refleja en el cromatograma de la fracción saturada, una distribución de n-alcanos típica de petróleo crudo (Botello, 1980); los n-alcanos están en concentraciones muy altas y relativamente uniformes entre sí, además se observa una doble joroba que probablemente representa compuestos de petróleo, (Farrington y Quinn, 1973; Farrington y Meyers, 1975).

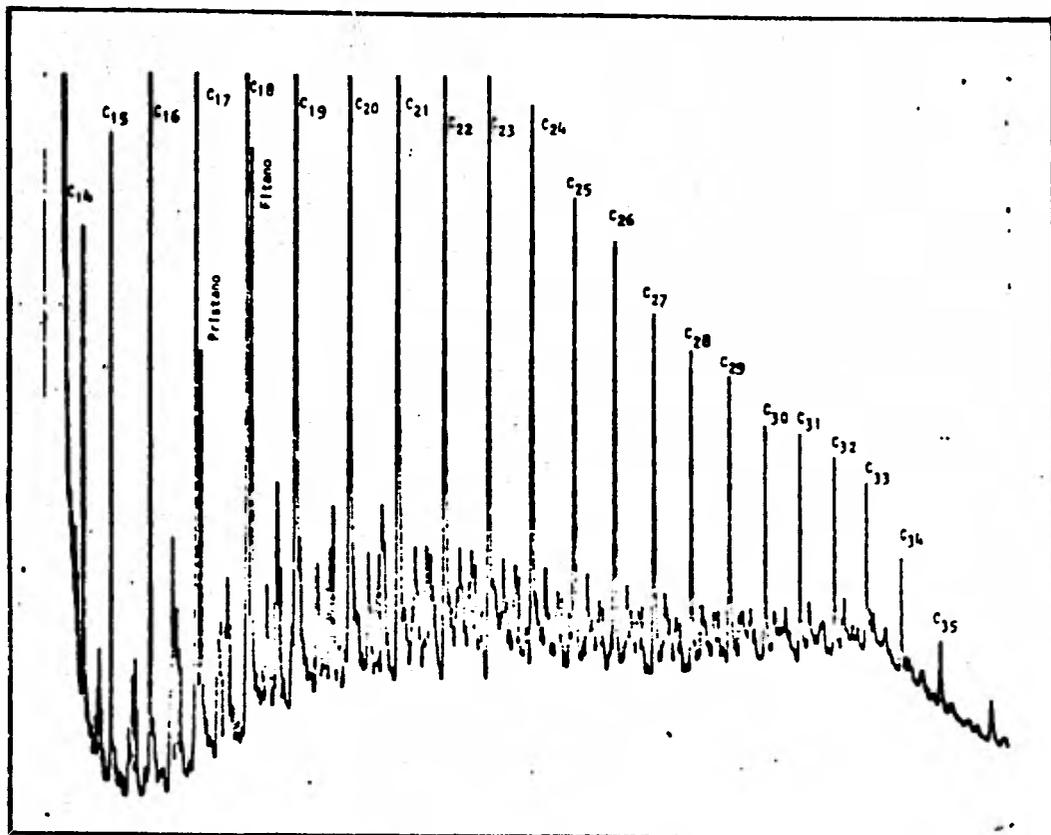


Fig. 11 Cromatograma de la distribución de n-parafinas presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 7 de la Laguna Mecoacán, Tabasco, México.

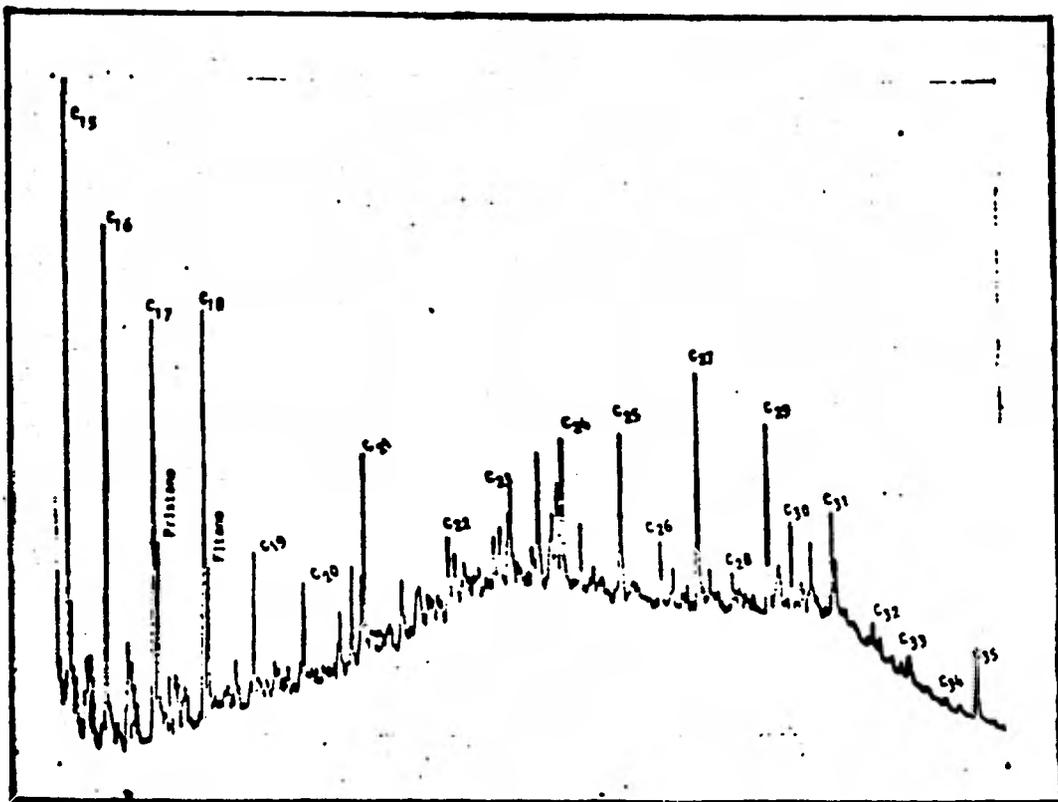


Fig. 12 Cromatograma de la distribución de las n-parafinas presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 9 en la Laguna Mecoaacán, Tabasco, México.

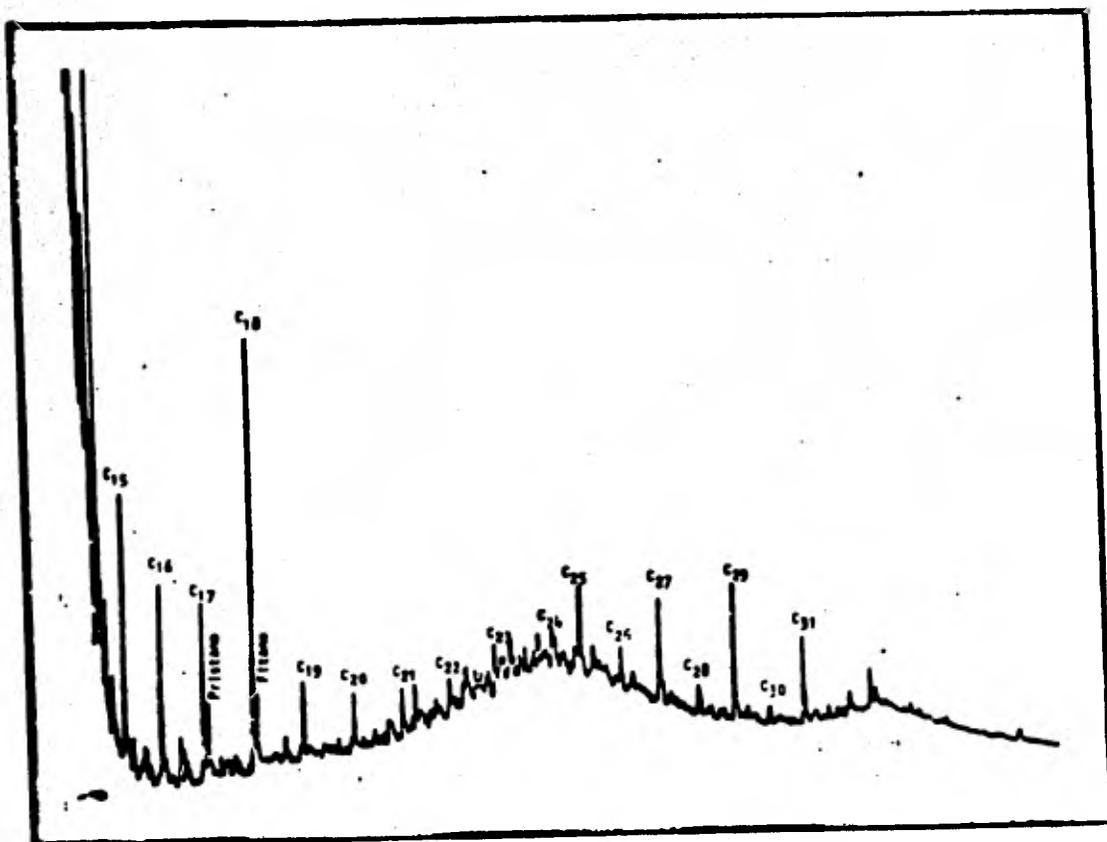


Fig. 13 Cromatograma de la distribución de n-parafinas presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 8, en la laguna Mecoacán, Tabasco, México.

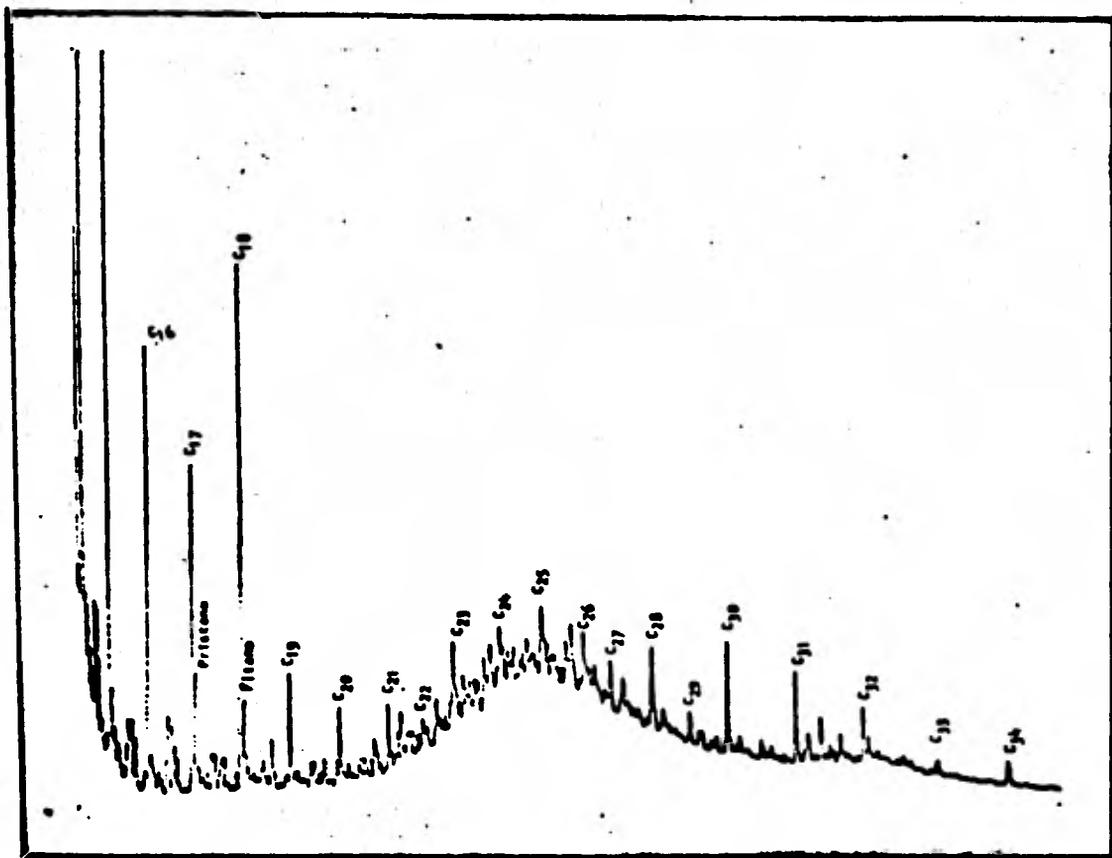


Fig. 14 Cromatograma de la distribución de las n-parafinas presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 11 en la Laguna Mecoaacán, Tabasco, México.

Los cromatogramas de los sedimentos de las estaciones - 8, 9 y 11 (Figs. 12 a 14) muestran una joroba similar a la anterior (Fig.11) con la diferencia de que el área bajo la curva es menor. Esto podría representar fracciones de crudo de difícil degradación que persisten en los sedimentos. De igual manera en éstos cromatogramas --- (Figs. 12 a 14) sobresalen picos de n-alcenos impares, lo cual indica un origen biológico de éstos compuestos (Blumer, 1970; Blumer y Sass, 1972). De manera que éstos cromatogramas indican una mezcla de hidrocarburos - fósiles y biogénicos.

ZONA "SE"

Esta área muestra efectivamente estar afectada por los - hidrocarburos provenientes del campo petrolero Mecoaacán y aunque en bajas concentraciones la mayoría de los compuestos presentes son de origen fósil.

Las fracciones aromáticas tanto de sedimentos como de ostión de las estaciones 2, 3 y 13 (Figs. 15 a 18), mues--tran mezclas complejas de hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular que no pueden ser de origen biológico (Farrington y Quinn, 1973).

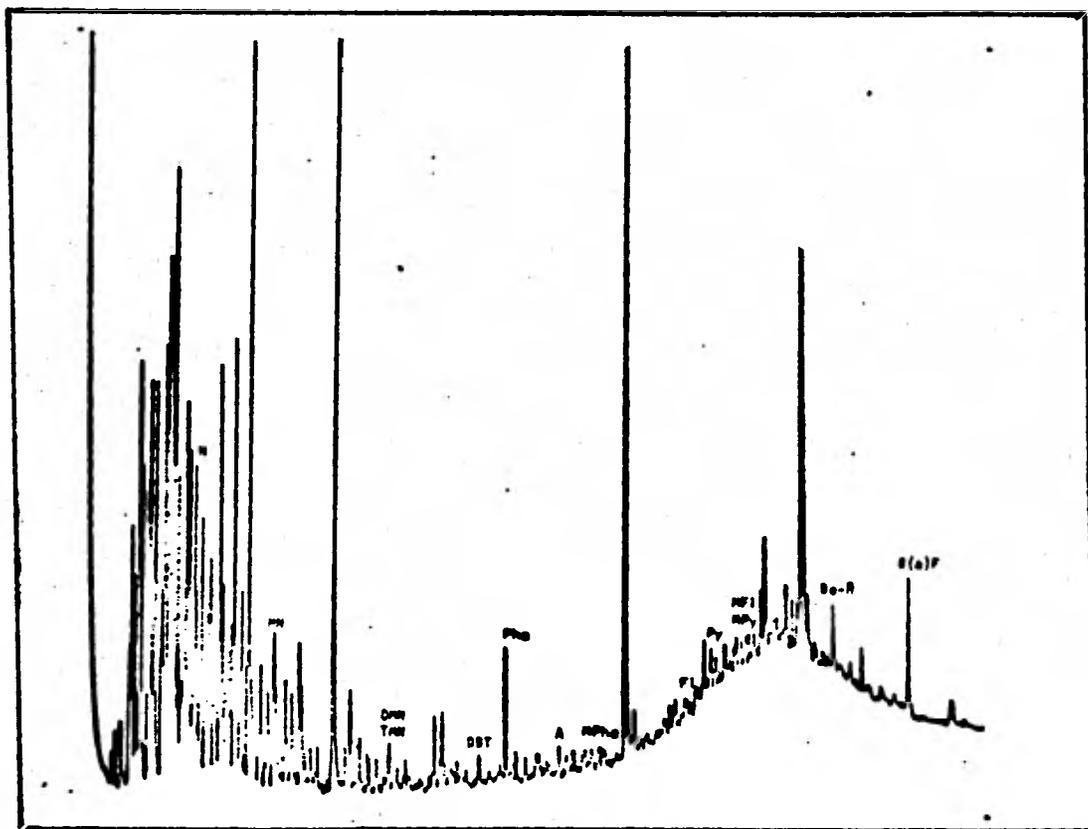


Fig. 15 Cromatograma de la distribución de compuestos aromáticos presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 2 en la Laguna Mecoacán, Tabasco, México.

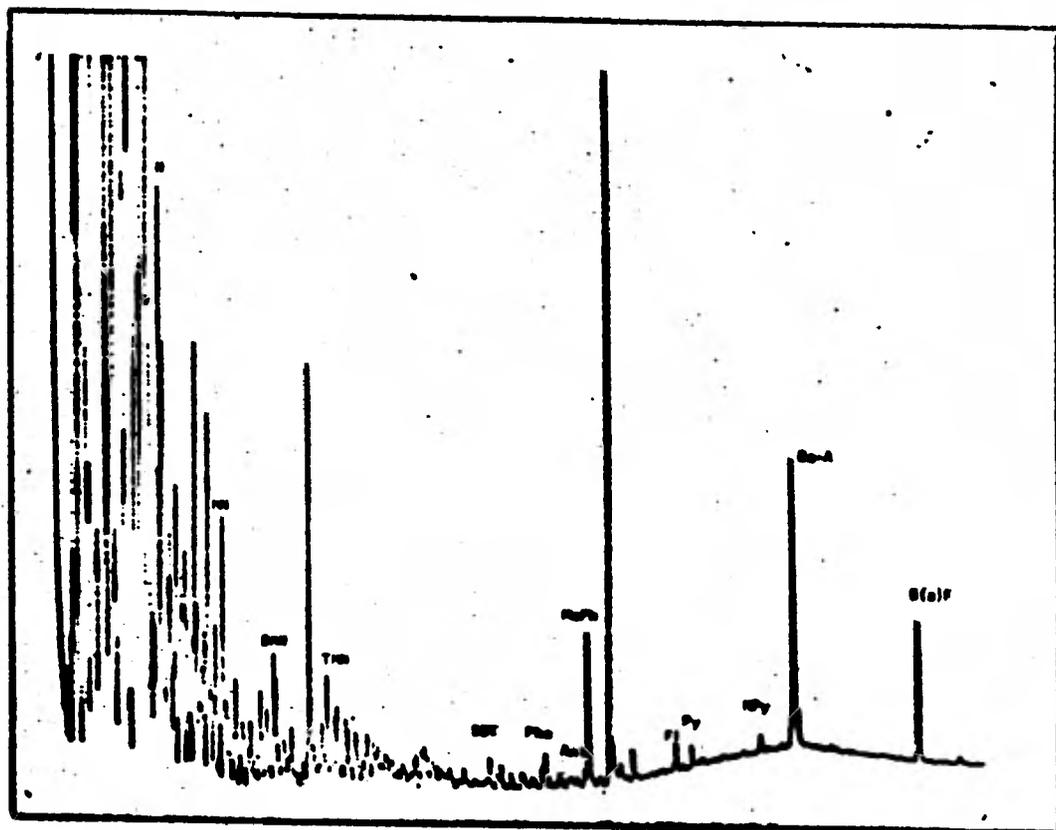


Fig. 26 Cromatograma de la distribución de compuestos aromáticos presentes en Crassostrea virginica de la estación de muestreo no. 3 en la Laguna Necoacán, Tabasco, México.

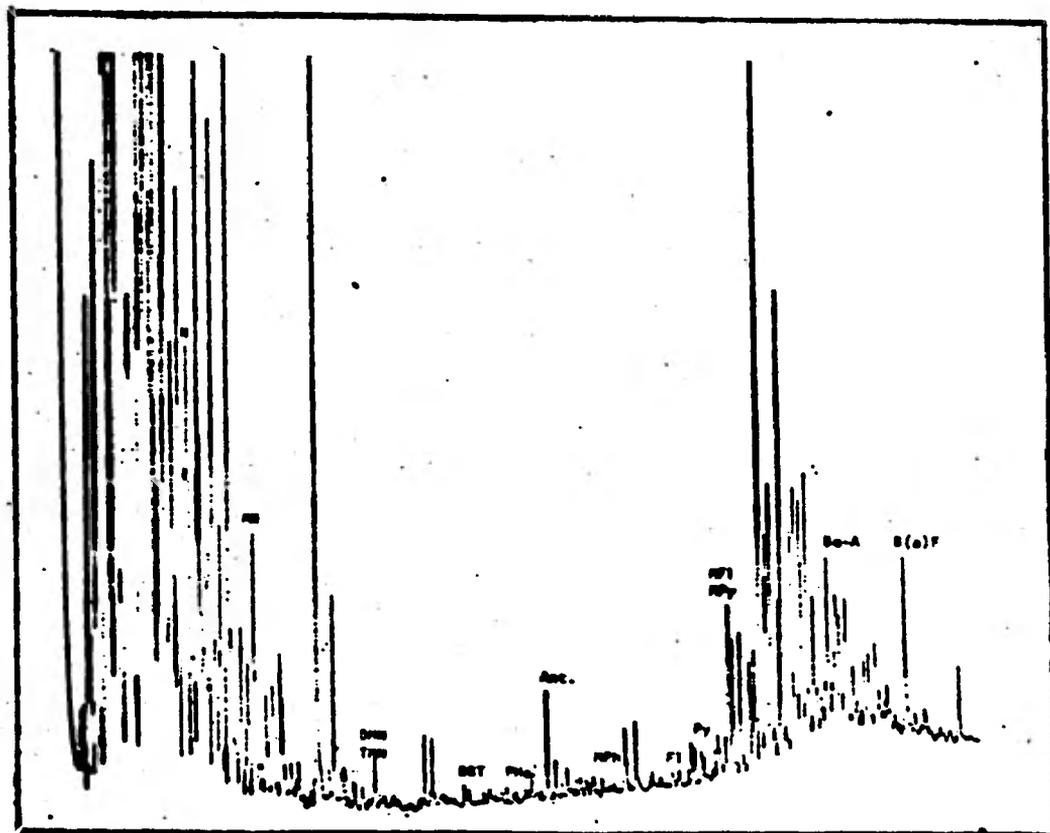


Fig. 17 Cromatograma de la distribución de compuestos aromáticos presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 13 de la Laguna Mecoaçán, Tabasco, México.

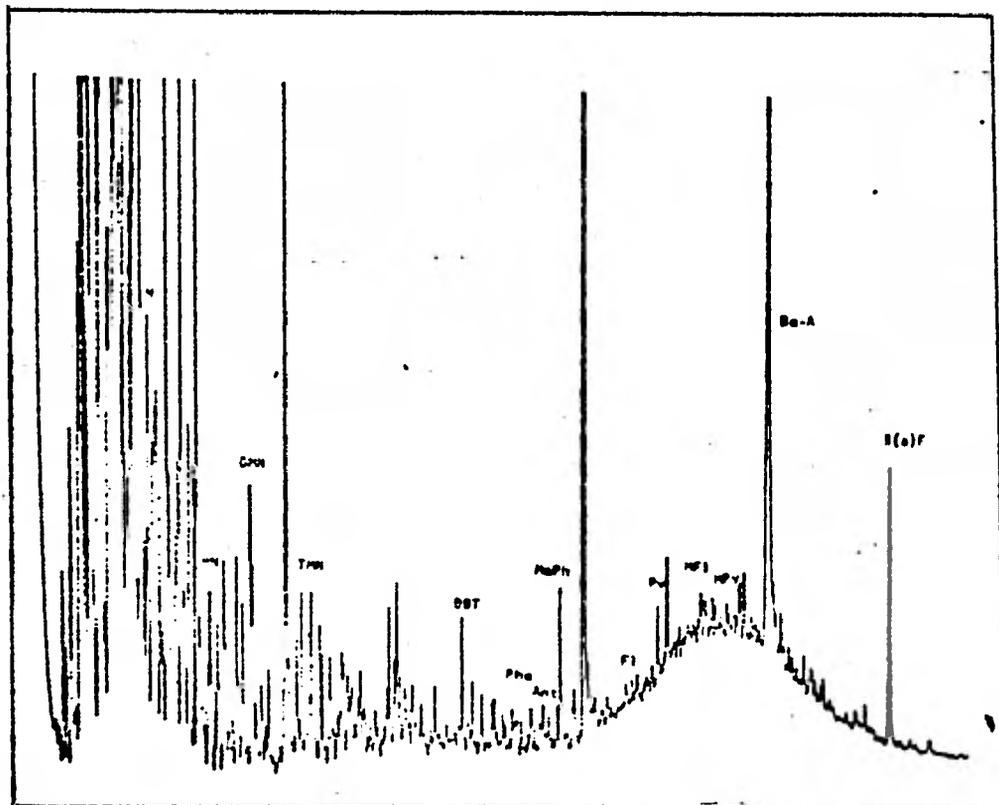


Fig. 18 Cromatograma de la distribución de compuestos aromáticos presentes en Crassostrea virginica de la estación de muestreo no. 13 en la Laguna Mecoacán, Tabasco, México.

Los cromatogramas de la fracción saturada de sedimentos en las estaciones 2 y 15 (Figs. 19 y 20), muestran la joroba (UCM) que según Farrington y Meyers (1975) representa hidrocarburos fósiles. Asimismo se observa una ligera predominancia de las cadenas impares de n-C₂₇ a n-C₃₃, lo que sugiere una mezcla con hidrocarburos biogénicos de plantas terrestres (Clark, 1966; Youngblood, 1971).

Así mismo las muestras de ostión de las estaciones 3 y 13 (Figs. 21 y 22), muestran una curva similar a la UCM (Figs. 19 y 20). En estos cromatogramas (Figs. 21 y 22) no se observa ninguna predominancia de hidrocarburos biogénicos.

Estas características pueden ser indicativas de que existe una contaminación por hidrocarburos fósiles en estos organismos (Clark y Finley, 1973).

La fracción saturada de sedimentos de la estación 13, presentó muy baja concentración de n-alcanos (9.3 ppm, tabla 1), lo cual también es notorio en el cromatograma (Fig. 23), sin embargo no se observa ningún indicio de origen biológico ni tampoco de petróleo, pero la fracción aromática de esa misma estación (13), en sedimentos y ostión (Figs. 17 y 18) indican un origen fósil.

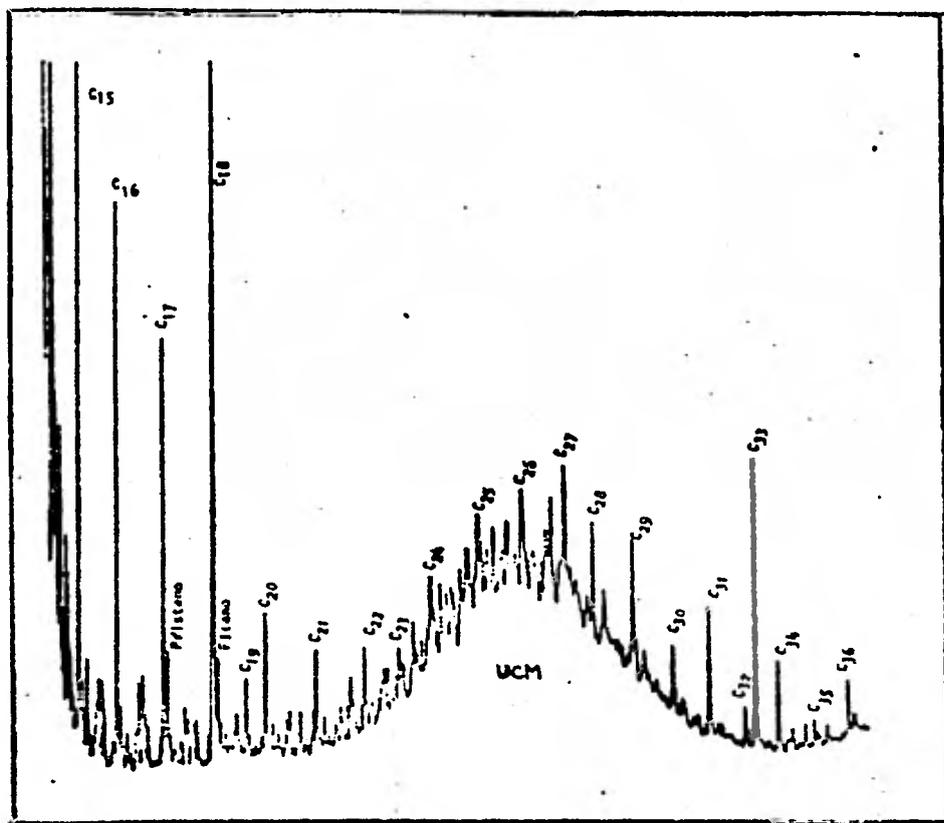


Fig. 19 Cromatograma de la distribución de las n-parafinas presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 2 en la Laguna Mecocán, Tabasco, México.

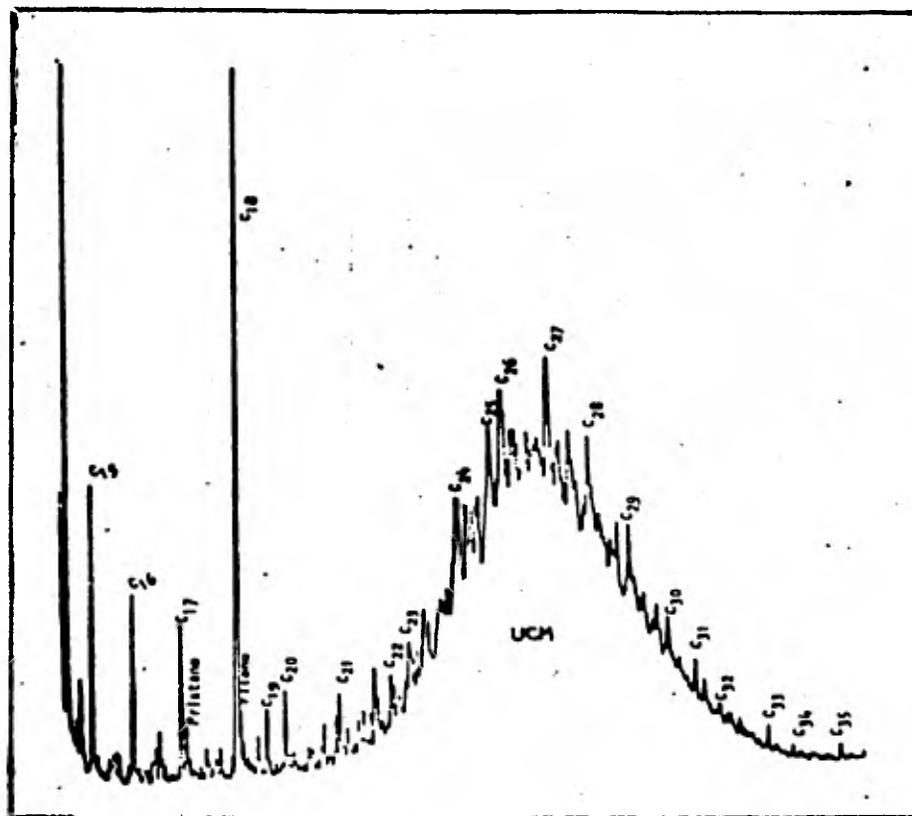


Fig. 120 Cromatograma de la distribución de las n-parafinas presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 15 en la Laguna Mecoaacán, Tabasco, México.

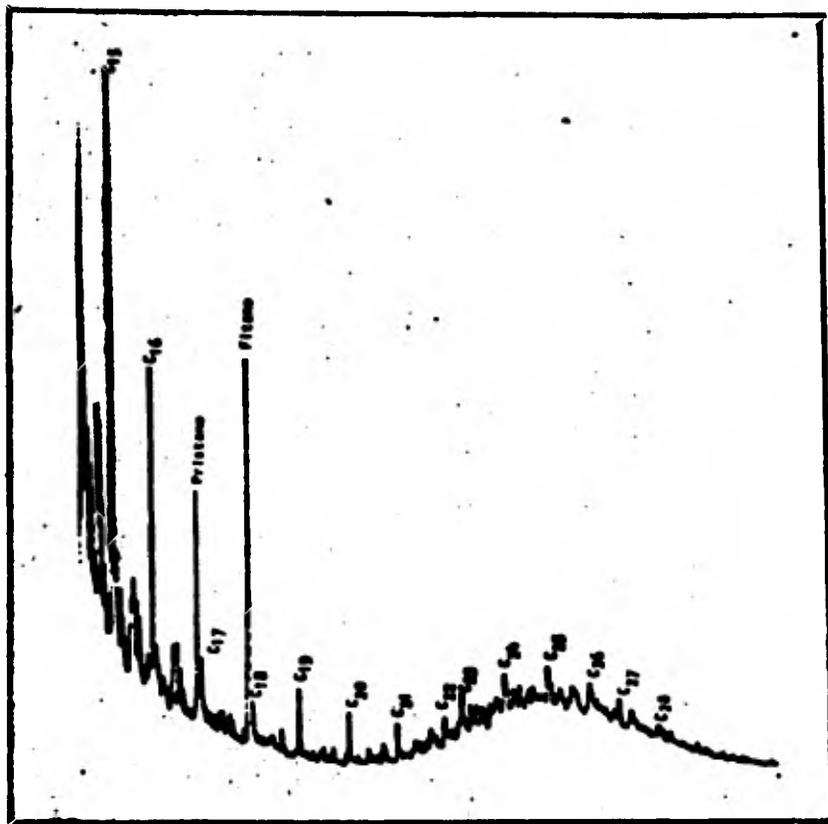


Fig. 21 Cromatograma de la distribución de n-parafinas en Crassostrea virginica de la estación de muestreo no. 3 en la Laguna Mecoaán, Tabasco, México.

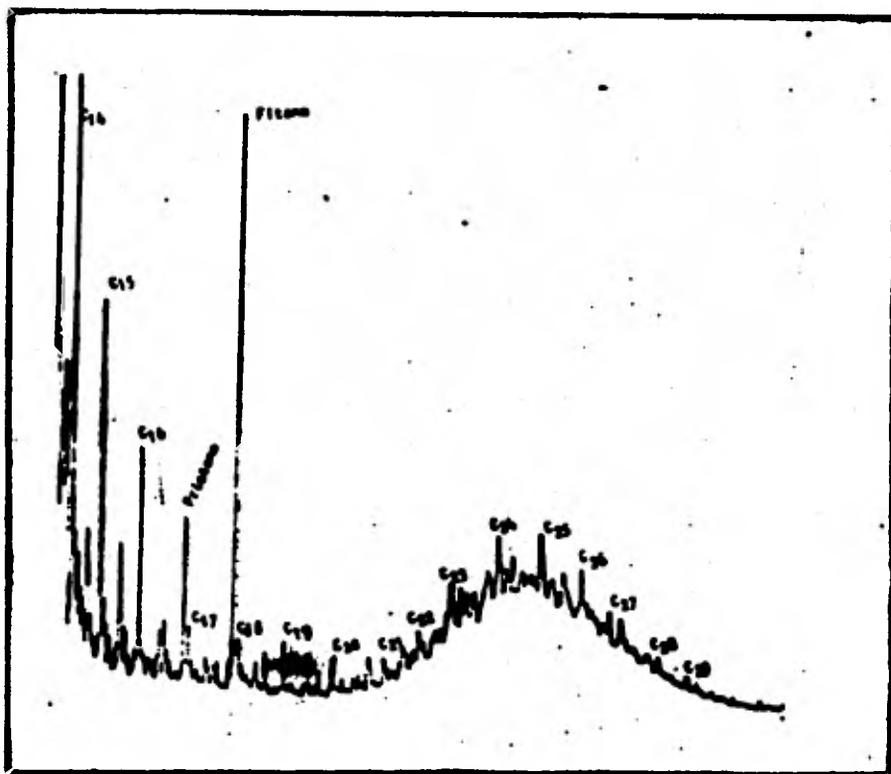


Fig. 28 Cromatograma de la distribución de n-parafinas en Crassostrea virginica de la estación de muestreo no. 13 en la Laguna Meceacán, Tabasco, México.

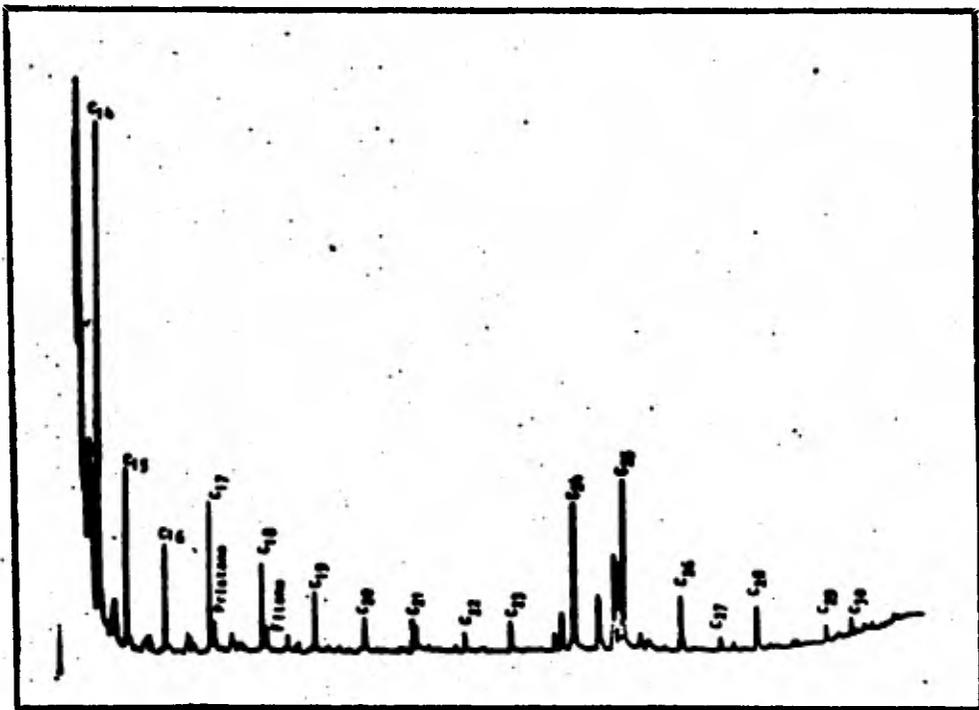


Fig. 23 Cromatograma de la distribución de las n-parafinas presentes en sedimentos recientes de la estación de muestreo no. 13 en la Laguna Mecoaacán, Tabasco, México.

En forma general se observa en los cromatogramas de la fracción aromática de ostiones (Figs. 10, 16 y 18), que destacan algunos de estos compuestos: naftalenos, especialmente dimetil-naftaleno, benzoantraceno y finalmente benzo(a)fluoreno, además de otros no identificados. Esto confirma la bioacumulación selectiva de hidrocarburos aromáticos (Blumer, 1970), especialmente los naftalenos (Anderson y Neff, 1974). Afortunadamente ninguno de los compuestos identificados en los ostiones es reportado como carcinógeno. (Zobell, 1971).

3. PROPORCION DEL CARBONO ISOTOPICO, $\delta^{13}\text{C}$
(Sedimentos y Ostión)

La mayoría de los estudios sobre la composición isotópica del carbono orgánico en el medio marino se han realizado principalmente en sedimentos y organismos de regiones cercanas a la costa del Golfo de México; en especial aquella región perteneciente a los E. U.

Sackett y Thompson (1963) reportan valores para $\delta^{13}\text{C}$ de -27 ‰ en sedimentos provenientes de ríos y de -19 ‰ para sedimentos oceánicos del Golfo de México.

Parker (1964) reporta datos de $\delta^{13}\text{C}$ para vegetación y organismos marinos, así como de material orgánico sedimentario provenientes de Redfish Bay, Texas con valores que van de -6 ‰ a -17 ‰.

Calder (1971) encuentra valores para $\delta^{13}\text{C}$ de -19 ‰ a -20.5 ‰ en sedimentos de la plataforma continental desde el Río Mississippi hasta la porción sureste de Florida

Gearing *et al.*, (1977), en sedimentos colectados en transectos perpendiculares al margen continental desde el -

Delta del Río Mississippi hasta el Estado de Veracruz, encontraron valores $\delta^{13}\text{C}$ de -20 ‰ a -24 ‰, siendo los más negativos aquellos influenciados por los aportes terrestres.

Botello *et al.*, (1980), en sedimentos de 7 lagunas costeras del Golfo de México (Estados de Tamaulipas, Veracruz, Tabasco y Campeche) encontraron valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -20.1 a -23.9 ‰, (muy similares a los de Gearing *et al.*, -- 1977). excepto en 2 lagunas (Pueblo Viejo, Veracruz y - Carmen-Machona, Tabasco) con valores anormales de -26.8 a -29.3 ‰, lo cual se atribuye a la influencia de -- fuentes de carbono diferentes de las naturales. Estas lagunas reciben aporte de desechos domésticos e industriales (Pueblo Viejo) y descargas de actividades petroleras (Lagunas Carmen-Machona), (Botello, *et al.*, 1980). Estos autores también determinaron los valores $\delta^{13}\text{C}$ en tejidos del ostión *Crassostrea virginica* de las lagunas mencionadas, notando que, los datos obtenidos son muy similares a los de los sedimentos, sin embargo en las lagunas de Pueblo Viejo y Carmen-Machona los valores son de -24.7 a -24.9 ‰, que parecen estar diluidos (respecto a los demás valores $\delta^{13}\text{C}$ de ostión) por fuentes - de carbono de valores $\delta^{13}\text{C}$ más bajos.

En la tabla 4 se muestra los resultados de los valores $\delta^{13}\text{C}$ para sedimentos recientes y ostiones *Crassostrea virginica* de las distintas estaciones de muestreo en la Laguna Mecoaacán, colectados en octubre de 1979.

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos en sedimentos fluctúan entre -26.24 ‰ y -23.25 ‰, siendo más bajos que los valores obtenidos por Gearing *et al.*, (1977) y Botello *et al.*, (1980) (-20 ‰ a -24 ‰). Esto puede ser debido a la influencia de fuentes de carbono orgánico de vegetales terrestres cuyos valores $\delta^{13}\text{C}$ son más bajos (< -25 ‰) (Haines *et al.*, 1976; Smith y Epstein, 1970) que las fuentes de carbono de origen marino (> -20 ‰) (Sackett y Thompson, 1963; Parker, 1972; Calder, 1971).

Los 3 valores más negativos (-25.78 a -26.24 ‰) coinciden en el área cercana al campo petrolero Mecoaacán (zona SE). Lo cual sugiere cierta influencia de los desechos residuales de hidrocarburos, en los valores $\delta^{13}\text{C}$ de sedimentos.

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ para sedimentos de las restantes áreas (zona O y zona N) van de -23.25 ‰ a -25.1 ‰, lo cual puede indicar que el petróleo del Ixtoc no contribuyó con hidrocarburos fósiles a la columna de sedimentos (aún en las estaciones que presentaron altas concentra-

T A B L A 4

VALORES DE CARBONO ISOTOPICO PARA SEDIMENTOS Y OSTIONES
DE LA LAGUNA MECOACAN ($\delta^{13}\text{C}$)

| ESTACION | SEDIMENTOS ($^{\circ}/\text{oo}$) | OSTIONES ($^{\circ}/\text{oo}$) |
|----------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | -24.97 | - |
| 2 | -26.23 | -29.71 |
| 3 | -23.32 | -27.47 |
| 4 | -25.13 | -26.96 |
| 5 | -24.97 | - |
| 6 | -23.25 | -25.86 |
| 7 | -24.58 | - |
| 8 | -24.94 | - |
| 9 | -24.12 | - |
| 10 | -24.88 | -26.76 |
| 11 | -24.34 | -26.59 |
| 12 | -24.50 | - |
| 13 | -25.78 | -28.17 |
| 14 | -26.24 | - |
| 15 | -23.82 | - |
| Petr6leo | -27.2 | |

ciones de hidrocarburos) ya que el valor: $\delta^{13}\text{C}$ obtenido, del crudo de la región es de -27.2 ‰, lo cual implicaría valores cercanos a éste, en los sedimentos. Sin embargo, estos valores aún son bajos en relación a los reportados para áreas costeras, lo cual puede atribuirse a 2 cosas: La introducción de descargas residuales de hidrocarburos provenientes de actividades petroleras y gran influencia de los aportes de materia orgánica terrestres, ya que ambos (petróleo y materia orgánica terrestre) presentan valores $\delta^{13}\text{C}$ bajos, (< -25 ‰) -- (Botello *et al.*, 1980; Haines *et al.*, 1976)

Haines *et al.*, (1976) determina que los bajos valores $\delta^{13}\text{C}$ en la materia orgánica particulada en los ambientes costeros, se refleja en la composición de los tejidos de ostiones de cada lugar. Es decir las características propias de cada ecosistema en cuanto a las fuentes de carbono determinan la composición $\delta^{13}\text{C}$ de los organismos. Lo cual implica que los valores $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica en sedimentos sean muy similares a los valores $\delta^{13}\text{C}$ de ostiones en cada lugar (Botello, *et al.*, 1980).

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ determinados en tejidos de ostión de diferentes bancos ostrícolas (tabla 4), varían en un rango de -25.9 ‰ a -29.7 ‰. Estos valores son considerablemente más bajos que los reportados por Botello *et al.*,

(1980) para la misma especie de otras lagunas costeras (-20.8 ‰ a -24.9 ‰).

Los valores más negativos (-29.7, -28.17 y -27.47 ‰) en ostión, igual que los más negativos en sedimento corresponden al área localizada cerca del campo petrolero Mecocacán (zona SE), lo que indica una posible influencia en ésta zona.

Los restantes valores $\delta^{13}\text{C}$ en ostión (zona O y N) van de -26.6 a -27 ‰ (los valores $\delta^{13}\text{C}$ en sedimentos de estas mismas estaciones, son cercanos a -25 ‰), lo que puede deberse a la bioacumulación de hidrocarburos del petróleo del Ixtoc-I por estos organismos que presentan altas concentraciones de hidrocarburos.

VI CONCLUSIONES

1. Las manchas de petróleo crudo provenientes del derrame del pezo Ixtoc-1, que arribaron a la boca de la laguna en septiembre de 1979, no tuvieron un impacto considerable debido a la gran dinámica de las condiciones que operan en la laguna debido a la marea y el viento que no permiten la persistencia de los hidrocarburos en el ambiente.

Sin embargo, altas concentraciones de hidrocarburos fueron acumulados por los ostiones durante la presencia del petróleo del Ixtoc, de lo que se deduce que efectivamente los ostiones *Crassostrea virginica*, sirven como organismos indicadores de contaminación por petróleo ya que las concentraciones acumuladas en los tejidos son proporcionales a la cantidad de hidrocarburos del ambiente que los rodea. Asimismo se confirmó la bioacumulación selectiva de ciertos compuestos aromáticos como los naftalenos.

2. El análisis de la composición isotópica del carbono de las muestras de las distintas estaciones, indica que existen fuentes de carbono en la laguna que provienen de reservorios continentales. En este caso la fuente principal de materia orgánica son los detritos vegetales acarreados por los ríos y la vegetación del mismo

ecosistema. Asimismo, la alteración de los valores en la zona sureste sugiere que hidrocarburos fósiles son introducidos a la laguna, provenientes de los suelos (desperdicios) del campo petrolero Mecoaacán.

3. Las concentraciones de hidrocarburos aromáticos detectados en la columna de agua, indican que existe una in troducción eventual y en concentraciones muy bajas de estos compuestos, provenientes del lavado de los suelos de las áreas adyacentes a la laguna, especialmente en la época de lluvias.

Los niveles de contaminación no alcanzan aún, a poner en peligro la salud humana, ni la producción ostrícola, sin embargo la presencia de hidrocarburos aromáticos es muy significativa por la elevada toxicidad y propiedades carcinógenas de algunos de ellos, aún en concentraciones muy bajas.

VII RECOMENDACIONES

- Vigilar los niveles de contaminación durante el funcionamiento del nuevo puerto petrolero "Dos Bocas".

Establecer un sistema para la autodepuración de los ostiones en casos de bioacumulación de hidrocarburos, como puede ser la instalación de acuarios rústicos para detoxificación de estos moluscos, antes de salir al mercado.

BIBLIOGRAFIA

- ABELSON, P. H. y T. C. HOERING (1961). Carbon Isotope Fractionation in Formation of Aminoacids by Photosynthetic Organisms. Proc. Natl. Acad. Sci., U. S., 47: 623-632.
- ANDERSON, J. W. (1973). Uptake and Depuration of Specific Hydrocarbons from Fuel Oil by the Bivalves Rangia cuneata and Crassostrea virginica, pp. 690-708. En: Workshop on Petroleum in the Marine Environment. National Academy of Sciences, Washington, D. C.
- ANDERSON, J. W., y J. M. NEFF (1974). Accumulation and Release of Petroleum Hydrocarbons by Edible Marine Animals, 3: 1461-1469. En: Proc. of the International Symposium, Recent Advances in the Assessment of the Health Effects of Environmental Pollution, Paris Francia, Junio 1974.
- ANDERSON, J. W., R. C. CLARK, J. J. STEGEMAN (1974). Petroleum Hydrocarbons, pp. 36-75. En: Marine Bioassays Workshop Proceedings, Washington, D. C.

ANDERSON, J. W. (1977). Responses to Sublethal Levels of Petroleum Hydrocarbons: Are they Sensitive Indicators and do they Correlate with Tissue Contamination?, pp. 95-114. En: Wolfe (ed.), Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms. Pergamon Press, New York.

BARDACH, J. E., FUJI A y A. HOLL (1965). Detergents: Effects on the Chemical Sence of the Fish Ictalurus natalis. Science, 148: 1605-1607.

BLACK, J. A. (1977). Water Pollution Technology. Reston Publishing Co. New York, 260 pp.

BLUMER, M. y W. D. SNYDER (1965). Isoprenoid Hydrocarbons in Recent Sediments: Presence of Pristane and Probable Absence of Phytane. Science, 150: 1588-1589.

BLUMER, M. y W. J. COOPER (1967). Isoprenoid Acids in Recent Sediments. Science, 158: 1463-1464.

BLUMER, M. y D. W. THOMAS (1965). "Zamenic" Isomeric C₁₉ mono-olefins from Marine Zooplankton, Fishes and Mammals. Science, 148: 370-371.

- BLUMER, M. (1967). Hydrocarbons in the Digestive tract and Liver of a Basking Shark. Science, 156: 390
- BLUMER, M., G. SOUZA y J. SASS (1970). Hydrocarbon Pollution of Edible Shellfish by an Oil Spill. Mar. Biol., 5: 195-202.
- BLUMER, M., GUILLARD, R. R. L. y CHASE, T. (1971). Hydrocarbons of Marine Phytoplankton. Mar. Biol., 8: 183-189.
- BLUMER, M. y J. SASS (1972). Indigenous and Petroleum Derived Hydrocarbons in a Polluted Sediment. Marine Pollution Bull., 3 (6): 92-94.
- BLUMER, M. y J. SASS (1972). Oil Pollution: Persistence and Degradation of Spilled Fuel Oil. Science, 176: 1120-1122.
- BLUMER, M. y W. W. YOUNGBLOOD (1975). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Recent Sediments. Science, 188: 53-55.
- BLUMER, M., (1976). Polycyclic Aromatic Compounds in Nature. Scientific American, 234: 35-45.

BOTELLO, A. V. (1975). Utilización y Degradación del Petróleo Crudo por Dos Especies de Camarón: Penaeus duorarum y Penaeus aztecus. An. Centro Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nat. Autón México, 2 (1): 67-72.

BOTELLO, A. V., E. HICKS y E. F. MANDELLI (1976). Estudios Preliminares sobre los Niveles de algunos Contaminantes en Laguna de Términos, Campeche, México. II Simposio CICAR, Caracas Venezuela Julio 1976.

BOTELLO, A. V. (1976). Investigación y Vigilancia de la Contaminación por los Hidrocarburos, pp. 143-155. En: Contribuciones a la Reunión Internacional de Trabajo COI/FAO/PNUMA sobre la Contaminación Marina en el Caribe y Regiones Adyacentes, (UNESCO), Supl. n. 11, Puerto España, Trinidad y Tobago, 1976.

BOTELLO, A. V. (1978). Presencia de Hidrocarburos Fósiles en Sistemas Costeros y Estuarinos del Golfo de México. Tesis doctoral, Centro de Ciencias del Mar y Limnología, (UNAM).

BOTELLO, A. V. (1978). Presencia de Hidrocarburos Fósiles en Ecosistemas Estuarinos del Golfo de Mé

xico. Rev. Biol. Trop., 26 (Supl. 1): 135-151.

BOTELLO, A. V. y E. F. MANDELLI (1978). Distribution of n-Paraffins in Seagrasses, Benthic Algae, Oysters and Recent Sediments from Términos Lagoon, Campeche, México. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 19 (2): 162-170.

BOTELLO, A. V. y E. F. MANDELLI (1979). Distribution of Normal Paraffins in the Leaves of Thalassia testudinum from the Gulf of Mexico. Bull. of Mar. Sci., 29 (3): 436-440.

BOTELLO, A. V. (1979). Presencia e Importancia de Hidrocarburos Fósiles en el Medio Ambiente Marino: Nota Científica. An. Centro Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nat. Autón. México, 6 (1): 1-6.

BOTELLO, A. V. y E. F. MANDELLI (1980). Organic Carbon Stable Isotope Ratios of Recent Sediments and Oysters from Coastal Lagoons of the Gulf of México. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 557-563.

BOTELLO, A. V. y S. CASTRO (1980). Chemistry and Natural Weathering of Various Crude Oil Fractions from the Ixtoc-I Oil Spill. En: Proceedings of the Ixtoc-I Researcher/Pierce Cruise, (NOAA), Miami, Junio 1980, (en prensa).

- BRAVO, H., S. SALAZAR, A. V. BOTELLO y E. F. MANDELLI (1978). Polyaromatic Hydrocarbons in Oysters from Coastal Lagoons along the Eastern Coast of the Gulf of Mexico, Mexico. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 19 (2): 171-178.
- BRAY, E. E. y E. D. EVANS (1961). Distribution of n-Paraffins as a Clue to Recognition of Source Beds. Geochim. Cosmochim. Acta, 22: 2-15.
- BURNS, K. y J. TEAL (1971). Hydrocarbon Incorporation into the Salt Marsh Ecosystem from the West Falmouth Oil Spill. Woods Hole Oceanographic Institution. Tech. Rep. no. 71.
- BURNS, K. A. (1976). Hydrocarbon Metabolism in the Intertidal Fiddler Crab Uca pugnax. Mar. Biol., 36: 5-11.
- CAHNMANN, H. J. y M. KURATSUNE (1957). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oysters Collected in Polluted Water. Anal. Chem., 29: 1312-1317.
- CALDER, J. A. y P. L. PARKER (1968). Stable Carbon Isotope Ratios as Indices of Petrochemical Pollution of Aquatic Systems. Environ. Sci. Technol., 2 (7): 535-539.

- CALDER, J. A. (1971). Carbon Isotope Ratios of Shelf Sediments. Presented at 1971 Annu. Meet. AGU, San Francisco.
- CLARK, R. C. (1966). Saturated Hydrocarbons in Marine Plants and Sediments. M. S. Thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- CLARK, R. C. y H. BLUMER (1967). Distribution of n-Paraffins in Marine Organisms and Sediments. Limnol. Oceanogr. 12: 19-87.
- CLARK, R. C. y J. S. FINLEY (1973). Paraffin Hydrocarbon Patterns in Petroleum Polluted Mussels. Mar. Pollut. Bull., 4: 172-176.
- CLEMENT, L. E., M. S. STEKOLL y D. G. SHAW (1980). Accumulation, Fractionation and Release of Oil by the Intertidal Clam Macoma balthica. Mar. Biol., 57: 41-50.
- COPELAND, B. J. y D. E. WOHLSCHLAG, (1968). Advances in Water Quality Improvement. University of Texas Press. Austin, Texas.
- COOPER, J. E. y E. E. BRAY (1963). A Postulated Role of Fatty Acids in Petroleum Formation. Geochim. Cosmochim. Acta, 27: 1113-1127.

- COX, B. A., J. W. ANDERSON y J. C. PARKER (1975). An Experimental Oil Spill: the Distribution of Aromatic Hydrocarbons in the Water, Sediment, and Animal Tissues within a Shrimp Pond. En: Proc. of Conference on Prevention and Control of Oil Pollution.
- CRAIG, H. (1953). The Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 3: 53-92.
- DAVIS, J. B. (1967). Petroleum Microbiology. Ed. Elsevier, Amsterdam, 604 pp.
- DEGENS, E. E. (1969). The Biochemistry of the Stable Carbon Isotops. En: Eglinton y Murphy (ed.), Organic Geochemistry, Springer-Verlag, New York.
- DI SALVO, L. M., H. E. GUARD y L. HUNTER (1975). Tissue Hydrocarbon Burden of Mussels as Potential Monitor of Environmental Hydrocarbon Insult. Environ. Sci. Tech., 9 (3): 247-251.
- DUNN, B. P. y STICH, H. F. (1976). Release of the Carcinogen Benzo(a)pyrene from Environmentally Contaminated Mussels. Bull. Environ. Contam. Toxic., 15 (4): 398-401.
- EHRHARDT, M. (1972). Petroleum Hydrocarbons in Oysters from Galveston Bay. Environ. Pollut., 3: 257-271.

EVANS, E. D., G. S. KENNY, W. G. MEINSCHEN y E. E. BRAY
(1957). Distribution of n-Paraffins and
Separation of Saturated Hydrocarbons from Recent
Marine Sediments. Anal. Chem., 29: 185-1861.

FARRINGTON, J. W. y J. C. QUINN (1973). Petroleum
Hydrocarbons in Narragansett Bay: Survey of
Hydrocarbons in Sediments and Clams. (Mercenaria
mercenaria). Estuarine Coastal Mar. Sci., 1:
71-79-

FARRINGTON, J. W., J. M. TEAL, J. G. QUINN, T. WADE y K.
BURNS (1973). Intercalibration of Analysis
of Recently Biosynthesized Hydrocarbons and
Petroleum Hydrocarbons in Marine Lipids. Bull.
Environ. Contam. and Toxic., 10 (3): 129-136.

FARRINGTON, J. W., TEAL, QUINN, PARKER; WINTERS, WADE y
BURNS (1974). Analysis of Hydrocarbons in
Marine Organisms: Results of IDOE Intercalibra-
tion Exercises.

FARRINGTON, J. W. y B. W. TRIPP (1975). A Comparison
of Analysis Methods for Hydrocarbons in Surface
Sediments. Marine Chemistry in the Coastal
Environment. 18: 267-284.

FARRINGTON, J. W. y G. C. MEDEIROS (1975). Evaluation of some Methods of Analysis for Petroleum Hydrocarbons in Marine Organisms. En: Proceedings of Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills (American Petroleum Institute). San Francisco.

FARRINGTON, J. W. y P. A. MEYERS (1975). Hydrocarbons in the Marine Environment, cap. 5. En: Eglinton (ed.), Environmental Chemistry. Special Report, Chemical Society, Londres.

FARRINGTON, J. W. (1978). An Overview of the Biogeochemistry of Fossil Fuel Hydrocarbons in the Marine Environment. En: Symposium on Analytical Chemistry of Petroleum Hydrocarbons. Miami. Septiembre, 1978.

FOSTER, R.B. y J. M. DATES (1978). Use of Freshwater Mussels to Monitor Point Source Industrial Discharges. Environ. Sci. Tech., 12: 8: 958-962.

FOSSATO, V. V., y E. SIVIERO (1974). Oil Pollution Monitoring in the Lagoon of Venice, Using the Mussel Mytilus edulis. Mar. Biol., 25: 1-6.

FOSSATO, V. U. (1975). Elimination of Hydrocarbon by Mussels. Mar. Poll. Bull., 6: 7-10.

FOYN, E. (1969). Waste Disposal and Pollution in Coastal Lagoons. En: Ayala-Castañares, A. y F. B. Phleger (eds.) *Lagunas Costeras un Simposio*, Mem. Simp. Intern. Lagunas Costeras. UNAM-UNESCO, Nov. 28-30, 1967: 281-290.

FRY, B., R. S. SCALAN y P. L. PARKER (1977). Stable Carbon Isotope Evidence for Two Sources of Organic Matter in Coastal Sediments, Seagrasses and Plankton. Geochim. Cosmochim. Acta, 41: 1875-1877.

FUCIK, K. W., y J. M. NEFF (1977). Effects of Temperature and Salinity of Naphtalenes Uptake in the Temperature Clam Rangia cuneata and the Boreal Clam Prothaca staminea, pp. 305-312. En: Wolfe (ed.), *Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms*, Pergamon Press, New York (1977).

GALAVIZ S., A. (1980). *Geomorfología y Sedimentos Recientes del Sistema Lagunar El Carmen y La Machona, Tabasco, México*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, México.

GARDNER, G. R. (1975). Chemically Induced Lesions in Estuarine and Marine Teleosts, pp. 657-693. En: Ribelin y Migaki (eds.). University of

Wisconsin Press, Madison, U. S. A.

- GEARING, P., F. E. PLUCKER y P. L. PARKER (1977). Organic Carbon Stable Isotope Ratios of Continental Margin Sediments. Marine Chemistry, 5: 251-266.
- GESAMP (1972). Impact of Oil on the Marine Environment
FAO Reports and Studies No. 6.
- GIBSON, D. (1977). Biodegradation of Aromatic Petroleum Hydrocarbons, pp. 36-47. En: Wolfe (ed).
Fate and Effects of Petroleum. Pergamon Press,
New York.
- GOLDBERG, E. D., (1976) The Health of the Oceans. The
Unesco Press, Paris, 172 pp.
- GUNDLACH, R. E. (1977). Oil Tanker Disasters. Environment, 19 (9): 16-27.
- HAINES, E. B., et al. (1976). Stable Carbon Isotope Ratios in the Biota, Soils and Tidal Water of a Georgia Salt Marsh. Estuarine Coastal Marine Science, 4: 609-616.
- HANSEN, W. G., G. BITTON, J. L. FOX, P. L. BREZONIK (1977).
Hydrocarbon Status in Florida Real Estate Canals.
Marine Pollution Bull., 8 (3): 57-62.

- IRACHETA, J. (1975). Ostricultura en el Estado de Tabasco. Tesis de licenciatura, Fac. Ciencias, UNAM.
- KEIZER, P. D., DALE, GORDON (1978) Hydrocarbons in Surficial Sediments from the Scotian Shelf. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 165-172.
- KEIZER, P. D., T. P. AHEARN, J. DALE y J. H. VANDERMEULEN (1978). Residues of Bunker C Oil in Chedabuco Bay, Nova Scotia, 6 years after the Arrow Spill. Jour. Fish. Res. Board. Can., 35 (5): 528-535.
- KOONS, C. B., G. W. JAMIESON y L. S. CIEREZKO (1965): Normal Alkane Distribution in Marine Organisms: Possible Significance to Petroleum Origin. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 49: 301-316.
- LANKFORD, R. R. (1976). Coastal Lagoons of Mexico: Their Origin and Classification, pp. 182-215. Estuarine Research, Federation, Galveston Texas (Eds.), Estuarine Processes, Academic Press, New York.
- LAW, R. J. (1978). Petroleum Hydrocarbon Analysis Conducted Following the Wreck of the Supertanker Amoco-Cadiz. Mar. Poll. Bull., 9 (1): 293-296.

LEE, R. F., R. SAUERHEBER y A. A. BENSON (1972).

Petroleum Hydrocarbons: Uptake and Discharge
by the Marine Mussel Mytilus edulis. Science,
177: 344-346.

LEE, R. F., R. SAUERHEBER y G. H. DOBBS (1972).

Uptake, Metabolism and Discharge of Polycyclic
Aromatic Hydrocarbons by Marine Fish. Marine
Biology, 17: 201-208.

LEE, R. F. (1975). Fate of Petroleum Hydrocarbons in
Marine Zooplankton. En: Proceedings of the
1975 Conference on Prevention and Control of Oil
Pollution, Washington, D. C.

LEE, R. F., 1977. Accumulation and Turnover of Petroleum
Hydrocarbons in Marine Organisms, pp. 60-70.
En: Wolfe (ed.) Fate and Effects of Petroleum
Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms.
Pergamon Press, New York.

MACKO, S. A., P. L. PARKER y A. V. BOTELLO (1981).

Persistence of Spilled Oil in a Texas Salt
Marsh. Environ. Poll., (En prensa)

MAY, W. E., S. P. WASIK, D. H. FREEMAN (1978). Determina-

tion of the Solubility Behavior of Some Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons in Water. En: Symposium on Analytical Chemistry of Petroleum Hydrocarbons in Marine/Aquatic Environment. Miami U.S.A., September, 1978.

MALINS, D. C. (1977). Biotransformation of Petroleum Hydrocarbons in Marine Organisms Indigenous to the Arctic and Subarctic, pp. 47-59. En: Wolfe (ed.) Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms. Pergamon Press, New York.

McAULIFFE, C. D. (1977). Dispersal and Alteration of Oil Discharged on a Water Surface, pp. 19-33. En: Wolfe (ed.) Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms. Pergamon Press, New York.

MICHAEL, A. D. (1977). The Effects of Petroleum Hydrocarbons on Marine Populations and Communities, pp. 129-137. En: Wolfe (ed.) Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms. Pergamon Press, New York.

MIRONOV, O. G. (1970). The Effect of Oil Pollution on the Flora and Fauna of the Black Sea. FAO Tech. Conf. Mar. Poll. Rome. Paper E-92.

- MOORE, S. F. y R. L. DWYER (1974). Effects of Oil on Marine Organisms: A Critical Assessment of Published Data. Water Research, 8: 819-827.
- NAS, 1975. Petroleum in the Marine Environment. National Academy of Science, Workshop on Inputs, Fates and the Effects of Petroleum in the Marine Environment, Washington, D. C. 107 p.
- NEFF, J. M., B. A. COX, D. DIXIT y J. W. ANDERSON (1976). Accumulation and Release of Petroleum-Derived Aromatic Hydrocarbons by Four Species of Marine Animals. Mar. Biol., 38: 279-289.
- ODUM, W. E. (1970). Insidious Alteration of the Estuarine Environment. Trans. Am. Fish. Soc., 99: 836-847.
- PANCIROV, R. J. y R. A. BROWN (1977). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Marine Tissues. Environ. Sci. Tech., 11 (10): 989-992.
- PARKER, C. A., M. FREGARDE y C. G. HATCHARD (1970). The Effect of Some Chemical and Biological Factors on the Degradation of Crude Oil at Sea. Preprint of a paper to be presented at a Seminar on Water Pollution by Oil. Aviemore, Scotland, Mayo 1970.

- PARKER, P. L. y J. A. CALDER (1970). Stable Carbon Isotope Ratio Variations in Biological Systems. Inst. Marine Science, Alaska, Pub. no. 1.
- PARKER, P. L., E. W. BEHRENS, J. A. CALDER y D. J. SHULTZ (1972). Stable Carbon Isotope Ratio Variations in the Organic Carbon from Gulf of México Sediments. Contrib. Mar. Sci., 16: 139-197.
- PARKER, P. L. (1964). The Biogeochemistry of the Stable Isotopes of Carbon in a Marine Bay. Geochim. Cosmochim. Acta, 28: 1155-1164.
- PERRY, J. y CERNIGLIA (1973). Studies of the Degradation of Petroleum by Filamentous Fungi, pp. 89-94. En: Ahearn (ed). The Microbial Degradation of Oil Pollutants. Baton Rouge, New York.
- PHLEGER, F. B., 1969. Some General Features of Coastal Lagoons, pp. 5-26. En: Phleger y Ayala (eds). Lagunas Costeras Un Simposio. UNAM-UNESCO.
- PSUTY, M. P. (1966). The Geomorphology of Beach Ridges in Tabasco, México. Louisiana State Univ. Coastal Studies Inst. Tech., 30: 1-51.
- ROESIJADI, G., ANDERSON, y BLAYLOCK (1978). Uptake of Hydrocarbons from Marine Sediments Contaminated

with Prudhoe Bay Crude Oil. Jour. Fish. Res. Board Can., 35 (5): 608-614.

SACKETT, W. M., y R. THOMPSON (1963). Isotopic Organic Carbon Composition of Recent Continental Derived Clastic Sediments of Eastern Gulf Coast, Gulf of Mexico. Bull. Sci. Assoc. Petrol. Geol., 47: 525-531.

SACKETT, W. M. (1964). The Depositional History and Isotopic Organic Carbon Composition of Marine Sediments. Mar. Geol., 2: 173-185.

SAMMUT, M. y G. NICKLESS (1978). Petroleum Hydrocarbons in Marine Sediments and Animals from the Island of Malta. Environmental Pollution, 16: 17-30.

SANDERS, H. L. (1978). Florida Oil Spill Impact on the Buzzards Bay Benthic Fauna: West Falmouth. Jour. Fish. Res. Board Can., 35 (5): 717-730.

SCALAN, R. S. y J. E. SMITH (1970). An Improved Measure of the odd-even Predominance in the Normal Alkanes of Sediments Extracts and Petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta, 34: 611-620.

SCHNEER, A. y J. CAIRNS (1966). Persistence of Gill Damage in Lepomis gibbosus Following a Brief

Exposure to Alkyl Benzene Sulfonate Notul. Nat. Phila., 391: 1-7

SEN GUPTA, R., S.A. QASIM, S.P. FONDEKAR y R.S. TOPGI (1980). Dissolved Petroleum Hydrocarbons in some Regions of the Northern Indian Ocean.

Mar. Poll. Bull., 11: 65-68.

SHAW, D. G. (1977). Hydrocarbons in the Water Column, pp. 8-18. En: Wolfe (ed.) Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms. Pergamon Press. New York.

SHAW, D. G., y B. A. BAKER (1978). Hydrocarbons in the Marine Environment of Port Valdez, Alaska.

Environ. Sci. Tech., 12 (10): 1200-1205.

SHULTZ D. J. y J. A. CALDER (1976). Organic Carbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Variations in Estuarine Sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 381-385.

SILVERMAN, S. R. y S. EPSTEIN (1958). Carbon isotopic Composition of Petroleum and other Sedimentary Organic Materials. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 42: 998-1012.

SMITH, B. N. y S. EPSTEIN (1970). Biogeochemistry of the Stable Isotopes of Hydrogen and Carbon in Salt Marsh Biota. Plant. Physiol., 46: 738-742.

- SPOONER, M. F. (1978). Amoco-Cadiz Oil Spill. Mar. Poll. Bull., 9: (11):
- STAINKEN, D. M. (1976). A Descriptive Evaluation of the Effects of no. 2 Fuel Oil on the Tissues of the Soft Shell Clam, Mya arenaria. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 16 (6): 730-738.
- STEGEMAN, J. J. y J. M. TEAL (1973). Accumulation of Petroleum Hydrocarbons by the Oyster Crassostrea virginica. Mar. Biol., 22: 37-44.
- STEKOLL, M. S., L. E. CLEMENT Y D. G. SHAW (1980). Sublethal Effects of Chronic Oil Exposure on the Intertidal Clam Macoma balthica. Mar. Biol., 57: 51-60.
- STEVENS, N. P., BRAY y EVANS (1965). Hydrocarbons in Sediments of the Gulf of Mexico. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 40: 975-983.
- TEAL, J. M. (1976). Hydrocarbon Uptake by Deep Sea Benthos, pp. 358-371. En: Sources, Effects and Sinks of Hydrocarbons in the Aquatic Environment. AIBS, Washington, D. C.
- TEAL, J. M. (1977). Food Chain Transfer of Hydrocarbons, pp. 71-77. En: Wolfe (Ed.) Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms. Pergamon Press. New York.

UNESCO (1976). Guía de Procedimientos Operacionales para el Proyecto Experimental de Vigilancia de la Contaminación del Mar. Comisión Oceanográfica Intergubernamental (COI) y Organización Meteorológica Mundial (OMM). Junio, 1976. Guía no. 7, 48 pp.

YOUNGBLOOD, W. W., M. BLUMER, R. L. GUILARD y R. FIORE (1971). Saturated and Unsaturated Hydrocarbons in Marine Benthic Algae. Marine Biology, 8 (3): 130-201.

YOUNGBLOOD, W. W. y M. BLUMER (1973). Alkanes and Alkenes in Marine Benthic Algae. Mar. Biol., 21: 163-172.

ZOBELL, C. E. (1971). Sources and Biodegradation of Carcinogenic Hydrocarbons, pp. 441-451. En: Proc. Joint. Conf. on Prevent. Control Oil Spills. Am. Petrol. Inst., Washington, D. C.

ZSOLNAY, A. (1974). The Transport of Hydrocarbons by the Particulate Material in the Sea. Proc. Est. Res. Fed., 75 (1): 165-170.

ZSOLNAY, A. (1977). Inventory of Nonvolatile Fatty Acids and Hydrocarbons in the Oceans. Mar. Chem., 5: 465-475.

ZSOLNAY, A. (1979). Hydrocarbons in the Mediterranean Sea. Marine Chemistry, 7: 343-352.