15



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXÍGO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

"ZARAGOZA"

DETERMINACION DE LOS NIVELES DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS Y AROMATICOS EN SEDIMENTOS RECIENTES DE LA PLATAFORMA CONTINENTAL DE LOS ESTADOS DE TABASCO Y CAMPECHE, MEXICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
B I O L O G O
P R E S E N T A :
CESAR GONZALEZ ESTRADA

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.





# 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 está 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.

# CONTENIDO

	그 그 그 그는 그는 그는 사람들이 되었다면 그리고 하게 되고 있다. 그는 그는 그는 그는 그는 그는 그는 그는 그는 그를 가지 않는 것이다.	pag.
RE!	SUMEN	(1)
1)	INTRODUCCION	( 3)
2)	GENERALIDADES DE HIDROCARBUROS	
	2.1. Definición y clasificación de hidrocarburos	( 7)
	2.2. Hidrocarburos biogénicos	(8)
	2.3. Caracteristicas de los hidrocarburos biogénicos	( 9)
	2.4. Hidrocarburos antropogénicos 2.5. Aportes y fuentes de origen	(#9)
	2.5. Aportes y fuentes de origen	(*12)
	2.6. Destino de los hidrocarburos	(12)
	2.7. Hidrocarburos en sedimentos	(14)
	2.8. Sedimentos como deposito de vigilancia de la contaminación	
	2.9. Hidrocarburos en organismos marinos	(17)
3)	OBJETIVOS	(18)
4)	AREA DE ESTUDIO	(19)
5)	METODOLOGIA	
	5.1. Extracción (sedimentos)	(23)
	5.2. Cromatografía en columna	( 25)
	5.3. Cromatografía de gases	( 26)
	5.5. Cromatografía en columna	( 28)
	TO THE CONTRACT OF THE PROPERTY OF THE PROPERT	
6)	RESULTADOS Y DISCUSIONES	
	6.1. Identificación y cuantificación de hidrocarburos	
	alifáticos en sedimentos	(31)
	6.2. Hidrocarburos alifáticos totales	(41)

6	i.3.	Identifi									ng, sapa ja Liyahang s		
		aromátic	os en se	ediment					• • • • • •	• • • •		( 44)	i
6	.4.	Hidrocar	buros ar	comátic	os tota	les			• • • • • •	••••		( 52)	ĺ
6	.5.	Hidrocar	buras to	tales	en sedir	nentos			• • • • • •			( 54)	Ė
6	.6.	Identifi	cación y	/ cuant	ificaci	ón de f	idroca	rburo	5				
		Identifi alifátic	os en	organi	smos				• • • • • •			( 56)	Ď
		Identifi	cación v	/ cuant	ificació	ón de f	idroca	rburos	5	1006			
		aromátic	os en oi	ganism	os	• • • • • •			• • • • • •			(62)	
6	.8.	Hidrocar	buros to	tales	en orgai	nismos				ÇW!		( 68)	Ė
6	.9.	Caracter	ización	y cuan	tificac	ián de	hidroc	arbur	os ali	fátic	:os		
		y aromát	icos en	sedime	ntos (co	omparad	ión de	méto	dos) .			( 72)	
				Fracc	ión ali	fáticos						( 73)	5.   1
				Fracc	ión aron	náticos				de Wolfe		( 80 )	g L
										ruito-i onur	rict a		
7) C	ONCL	USIONES										( 89)	ř
8) B	191.	COGRAFIA .										( 92)	
-, -							or collection.		White Vices				
9) A	OFNI	DICE		Alasa.	A Service of the serv							(1 na )	

#### LISTA DE TARLAS

Tabla 1	. Principales categorias de hidrocarburos $\ldots (-8)$ .
Tabla 2	Parámetros adicionales para la detección de contaminación por hidrocarburos del petróleo(11).
Tabla 3	. Situación geográfica, tipo de sedimento y otros parámetros de las estaciones de muestreo
Tabla 4	. Secuencia de elución para la separación de alifáticos y aromáticos en muestras de sedimento(26).
Tabla 5	. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases(27).
Tabla 6	. Secuencia de elución para la separación de alifáticos y aromáticos en una muestra biológica(29).
Tabla 7	Concentración de hidrocarburos alifáticos (ng/g) en sedimento. (Campeche)
Tabla 8	. Resultados de hidrocarburos alifáticos totales y otros parámetros en sedimentos (Campeche)
Tabla 9	Distribución de hidrocarburos alifáticos (ng/g) en sedimento (Tabasco)
Tabla 10	. Resultados de hidrocarburos alifáticos totales y otros parámetros en sedimentos (Tábasco)(39).
Tabla 11	Concentración de hidrocarburos alifáticos (ppm) en sedimentos recientes del presente trabajo y de diferentes localidades.( 42).

Tabla 12.	Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (ng/g) en sedimentos (Campeche)
Tabla 13.	Distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos (ng/g) en sedimentos recientes (Tabasco)
Table 14.	Concentración de hidrocarburos aromáticos (ppm) en sedimentos recientes del presente trebajo comparada con diferentes localidades
Tabla 15.	Concentración de hidrocarburos totales (ppm) en sedimentos del presente trabajo y diversas regiones( 55).
Tabla 16.	Concentración de hidrocarburos alifáticos (ng/g) en organismos( 56).
Table 17.	Resultados de hidrocarburos alifáticos totales (ng/g) y otros parámetros en organismos
Tabla 18.	Concentración de hidrocarburos aromáticos polinucleares (ng/g) en organismos
Tabla 19.	Comparación de los resultados de difentes parámetros entre peces y crustaceos
Tabla 20.	Concentración de hidrocarburos alifáticos (ng/g) en muestres de sedimento (comparación de métodos )(74).
	Concentración de hidrocarburos aromáticos $(ng/g)$ en muestras de sedimento (comparación de mátodos )(80).

ergi i karanga Pengangan	
LISTA DE	FIGURAS
Fig. 1.	Principales procesos involucrados en el destino del petróleo en el
Fig. 2.	Zona de estudio y localización de las estaciones de muestreo (20).
Fig. 3.	Procedimiento químico del análisis de hidrocarburos allfáticos y
	aromáticos en muestras de sedimentos (CARIPOL, 1986)(24).
Fig. 4.	Procedimiento químico del análisis de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de sedimentos (Botello, 1978)(30).
Fig. 5.	Distribución global de hidrocarburos alifáticos (Campeche) .( 33).
Fig. 5.	Cromatogramas de distribución de hidrocarburos alifáticos en sedimentos recientes (Campeche)
Fig. 7.	Distribución global de hidrocarburos alifáticos (Tabasco)(37).
Fig. 8.	Cromatogramas de distribución de hidrocarburos elifáticos en sedimentos recientes (Tabasco)(40).
Fig. 9.	Distribucion de PAH's en sedimento (Campeche)(45).
a can chart	Composición de PAH's en sedimentos, clasificados por número de anillos aromáticos (Campeche)
Fig. 11.	Cromatogramas de distribución de PAH's en sedimentos recientes (Tabasco)
Fig. 12.	Composición de PAH's en sedimentos, clasificados por número de anillos aromáticos (Tabasco)(-51).

+ i g.	13.	Cromatogramas de distribución de la fracción allfatica en organismos
Fig.	14.	Cromatogramas de distribución de la fracción alifática en organismos(58).
Fig.	15.	Oistribución global de hidrocarburos alifáticos en organismos(61 ).
Fig.	16.	Distribución de PAH's en organismos(63).
Fig.	17.	Composición de PAH's por número de anillos (crustaceos)(85).
Fig.	18.	Compusición de PAH's por número de anillos (peces)(65).
Fig.	19.	Cromatogramas de distribución de hidrocarburos arométicos en organismos
Fig.	20.	Distribución global de hidrocarburos alifáticos en sedimento (comparación de métodos)
Fig.	21.	Cromatogramas de la fracción alifática en sedimentos recientes (comparación de métodos)
Fig.	22.	Distribución de hidrocarburos aromáticos (comperación de métodos )
Fig.	23.	Composición de PAH's clasificados por número de anillos aromáticos (comparación de métodos )(82 ).
Fig.	24.	Composición porcentual de hidrocarburos aromáticos por muestra (comparación de métodos )(83).
Fig.		Cromatogramas de las fracción aromática en sedimentos recientes (comparación de métodos )

determinar la presencia caracterizar de ٧ los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y así, evaluar orado de impactación 100 estos. se realizó eì presente estudio a lo largo de la plataforma continental de los Estados de Campeche y Tabasco durante Octubre de 1988 y Enero de 1989 respectivamente. Analizando muestras de sedimentos recientes y organismos marinos: crustaceos (P. aztecus y P. duprarum) y peces (Familias: Gerridae, Carangidae, Siluridae, Mullidae), por la técnica de cromatoorafía de oases capilar. De iqual magera se obtuvieron los resultados de la comparación de los metodos de extracción y purificación de hidrocarburos del petróleo propuesta por Botello (1978) y CARIPOL (1986).

determinó Se una alta dispersion del contenido de hidrocarburos tanto alifáticos coro aromáticos en sedimentos, con un rango de concentraciones de 11 a 326 ng/g para los primeros y de 88 a 3120 ng/g para los segundos. En tanto que los prognismos presentaron concentraciones promedio de 478 ng/o y 11363 ng/q para crustaceos de hidrocarburos alifáticos y de 1095 y 1770 ng/g respectivamente fracción aromática. Se evidenció una caotación primordialmente de los aromáticos, presentandose los compuestos más ligeros con mayor frecuencia en peces, mientras que los de de peso molecular más alto tuvieron una predominancia en crustáceos.

Con base en las estimaciones tanto cuntitativas como cualitativas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, así como en la verificación de otros parámetros como el indice prefencial de carbono (CPI), la relación Pristano/Fitano y la presencia de una mezcla compleja no resuelta ("hump") entre

fué posible determinar los aue hidrocarburgs presentes tanto en sedimentos como en proanismos de la zona origen tanto biogénico (terrigeno y marino), como claramente antropogénico (orincipalmente pirolítico) y que si bien las cifras determinadas este trabajo se encuentran dentro de los valores descritos para áreas costeras no contaminadas (menores a 70 ppm), estas sobrepasan en más de un 80% a los niveles reportados para otras zonas del Colfo de México. De igual forma, que las concentraciones en los organismos analizados comparación con sus sedimentos correspondientes nos refleja un probable proceso de bioacumulación para estos compuestos organicos.

Tambien fué posible estimar que las diferencias entre metodologías propuestas por Botello (1978) y CARIPOL (1986) son de baja significancia, arrojando discrepancias de 7% en aesa por compuesta para alifáticos У de 10% gara Aromáticos coma máximos: con una me ior extracción separación de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (PAH's) de peso molecular bajo la primera y los de peso molecular alto, así como un menor costo y tiemoo de análisis la secunda.

#### 1.- INTRODUCCION

Los oceanos mundiales ocupan una superficie aproximada del 71% de nuestro planeta, motivo por el cual se ha pensado erróneamente que este constituye un gran vertedero de desechos generados por el hombre con una capacidad infinita de dilucion.

Una franja que hasta el borde de la plataforma continental constituye el 10% de la superficie de los oceanos mundiales son las zonas costeras. Estas son sitios extremadamente importantes donde interaccionan el mar, la tierra y la atmósfera creando un medio óptimo rico en recursos naturales por lo que son lugares altamente codiciados por el hombre. Las zonas costeras son sitios de intensa actividad económica debido a que más del 90% de la captura pesquera proviene de la plataforma continental, asimismo, se estima que el 70% de las reservas petroleras del mundo yacen bajo el suelo oceánico costero y como consecuencia un 20% de la producción mundial del petróleo proviene de esta zona (Yañez-Arancibia, 1982).

De esta manera la zona costera es actualmente una de las áreas más impactadas del mundo. El desmedido crecimiento de ciudades cercanas a la costa aunado a un desarrollo industrial intenso y mal planeado, está provocando transformaciones graves a los ecosistemas aledaños, llegando en ocasiones al grado de ser irreversibles.

La contaminación marina ha sido definida como: "<u>la introducción directa o indirecta, de sustancias o energía en el medio marino, incluyendo los estuarios, laqunas, ríos, la cual acaba por dañar los recursos vivos, poner en peligro la salud humana, alterar las actividades marinas y reducir el valor recreativo y calidad del aqua del mar" (Joint Group of Experts on The Scientics of Marine Pollution; GESAMP, 1977).</u>

La introducción de pequeñas cantidades de petróleo a los océanos mundiales debidas a fugas naturales, se ha presentado desde hace cientos o probablemente millones de años.

En la actualidad la influencia del petróleo dentro del medio marino se da a diferente escala, ocurriendo rápidamente y abarcando áreas más extensas. El producto entra a los océanos todos los días, tornándose una influencia crónica y en ocasiones catastrófica.

El estudio de la contaminación por petróleo en el medio acuático plantea dos aspectos potencialmente opuestos en las actividades humanas: por una parte, la contaminación generada por la extracción, transporte, y el uso del petróleo como recurso energético, y por otra la gran necesidad de preservar la vida marina.

En los ultimos años, la contaminación del medio marino ha despertado gran interés entre la comunidad científica, paradójicamente, después de los grandes derrames ocurridos en diversas partes del mundo. Baste mencionar los casos del "Tampico Maru" en las costas de Baja California y del Pozo Ixtoc-I en el Golfo de México, las costas bretonas en Francia por el derrame del Tanquero Arrow y recientemente el accidente ocurrido en las costas de Alaska.

Nuestro país se encuentra situado entre los mayores productores de petróleo crudo y sus derivados en America Latina, presenta zonas tales como la Sonda de Campeche, considerada como uno de los sitios en el mundo más ricos en este recurso. Por esta razón, la situacion actual de nuestro país presenta serios retos dado el acelerado auge industrial v demonráfico que ha traido consecuencia นถ fuerte aumento eΠ 1a explotación como generalizada de nuestros recursos. Este acelerado desarrollo urbanístico e industrial aunado a una mala planeación y en especial en cuanto a ingenieria sanitaria se refiere, ha traído como consecuencia un severo aumento en el orado de contaminación provocando un cambio en algunas zonas de los litorales mexicanos (estuarios , lagunas costeras, babías y toda la franja costera), consideradas de gran importancia comercial debido a su gran potencial como zonas de alta captura pesquera, sitios propicios para la acuacultura, lugar de transporte y por ende de intercambio comercial, riqueza petrolera y zona de recreo. Dichos cambios a las condiciones de equilibrio, pueden ser ejemplificados con el caso del Rio Coatzacoalcos (Botello, 1986) el cual representa un claro ejemplo de los alcances que puede tener un "desarrollo" mal planificado.

Es notorio que el impacto que están teniendo este tipo de contaminantes es aún parcialmente conocido. De lo que si se tiene una certeza es de que la zona costera, así como los ecosistemas de los bordes continentales (bahías, estuarios, pantanos, manglares, etc) son los que se han visto más severamente afectados (Botello, A.V. 1978., Botello <u>et al.</u> 1978., Botello <u>et al.</u> 1987., Botello, et al. 1980., Echaniz, H.V. 1988).

El área de estudio del presente trabajo comprende una franja costera a lo largo de la plataforma continental de los Estados de Tabasco y Campeche, y representa una zona importante de monitorear debido principalmente a:

- Altas probabilidades de aportes de contaminación antropogénica, debido a la cercanía que ésta tiene con el área de plataformas de extracción petrolera de la Sonda de Campeche.
- Por ella cruzan varios ductos provenientes de las plataformas marinas de extracción y que conectan con el continente (e.g., terminal de Dos Bocas, en el Estado de Tabasco).
- Area de intensa actividad de navegación, tanto petrolera como comercial.
- Cuenta con varios afluentes fluviales de importancia, en cuanto
- a aporte volumétrico se refiere, y por ende con posibles aportes de contaminantes generados en tierra (e.g., desembocadura del sistema Grijava Usumacinta).

Hasta la fecha, en nuestro país no se cuenta con estudios sistemáticos que realizen la vigilancia de los niveles de hidrocaburos fósiles en sus costas, cabe aclarar que se han efectuado estudios esporádicos de la determinación y cuantificación de estos contaminantes en el área de estudio. La principal fuente de conocimientos en esta región corresponde a

los estudios efectuados por Botello y sus colaboradores (1980) y Castro (1983). Así como durante el desarrollo del programa coordinado de estudios ecológicos de la Sonda de Campeche, efectuado en el año de 1981, por parte del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM (Botello <u>et al. 1981).</u>

Sin embargo, la información sobre los hidrocarburos fósiles y en especial de los PAH's es muy escasa, aspecto poco menos marcado en otros tipos de contaminantes tales como: Metales Pesados, Plaquicidas y PCB's, estos al igual que los primeros son determinados ya en gran número de muestras pero de otras regiones. En zonas tropicales y subtropicales como la nuestra, este tipo de trabajos son mucho más limitados debido primordialmente al alto costo de estudio, secundado por la complejidad en el metodo analítico dada la composición del petróleo, lo que hace difícil su interpretación. Trabajos como el presente se dan a la tarea de minimizar la carencia de información en este campo.

De tal forma, en el presente trabajo se pretende identificar las posibles fuentes de aportes de hidrocarburos, tanto Alifáticos como Aromáticos, evaluar el grado de deterioro que presenta esta zona de nuestro mar patrimonial y ampliar el conocimiento en cuanto a métodos de extracción y purificación de hidrocarburos.

Es posible vislumbrar que son inevitables los estudios integrales que determinen el impacto y la extensión que estan teniendo todos estos contaminantes sobre el medio acuático, así como la generación de información que sugiera medidas preventivas, que favorezcan la protección y explotación racional de esta zona altamente productiva. Asignando la responsabilidad a los sectores causantes de los deterioros, teniendo como objetivo final su minimización, que redundará en una mejor calidad de vida para nuestros contemporáneos y las futuras generaciones.

#### 2.- GENERAL TDADES DE HIDROCARBUROS

#### 2.1 Definición y clasificación de Hidrocarburos.

Los hidrocarburos son compuestos formados primordialmente por átomos de carbono e hidrógeno. Dada la estructura electronica del átomo de carbono, este posee una gran versatilidad para combinarse, formando un gran número de compuestos al enlazarse de manera covalente.

De acuerdo con el arreglo de sus átomos, los hidrocarburos pueden ser clasificados en alifáticos, alicíclicos y aromáticos (Clark y Brown, 1977).

Los hidrocarburos alifáticos o parafinas, consisten en cadenas lineales y ramificadas, tanto saturados como insaturadas. Son ejemplos el gas butano domestico y el octano de la gasolina.

Los hidrocarburos alicíclicos o cicloparafinas, tienen algunos o todos sus átomos de carbono dispuestos en anillos saturados o insaturados (Hunt. 1979).

Los hidrocarburos aromáticos tienen por lo menos un anillo de benceno en su estructura.

En los sedimentos recientes libres de contaminación, los aromáticos tienen una baja concentración y poca diversidad de compuestos; en cambio, el petróleo crudo y los sedimentos antiguos contienen una gran variedad de hidrocarburos mono, di, tri y poliaromáticos (Tissot y Welte, 1978).

En la siguiente tabla se muestran las principales categorias de hidrocarburos

IABLA No.: Frincipales categorias de hidrocarcuros.

A: ALCANOS: Tambien himmados parafilms: saturados, su formula general es fin82n-2 com n en un rosco de la 40, sunque man sido reportados compuestos hasta con 60 carbonos (Albaiges, 1986).

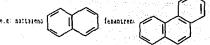
e.g: CH4 (metano) . CH3-CH3 (etano).

Bristen algunos compuestos ramificados ios quales se agrupan dentro de la ciasificación de isoalcanos los mas abundantes son el pristano y el fitano

B) CICLOPABAPIMAS: faminen limadas cicloalcanos o naftenos, estan constituidos por antilos saturados. Ai igual que aigunos isoprencides tienen un precursor específico (animal o vegetal) (Dastilling 7 Albrecot. 1915)



C: ANOMATICUS Son miss, mente menos somminantes que los higrocarburos saturados, contien uno o más anillos aromáticos lusigandos.



La presencia de hidrocarburos en el medio marino pueden tener diferentes origenes entre los cuales destacan:

# 2.2 Hidrocarburos Biogénicos.

Hasta los últimos años, los conocimientos sobre los hidrocarburos de orígen biogénico eran escasos. Ahora se sabe que éstos son sintetizados por casi todas las plantas, animales merinos y terrestres incluyendo la microbiota (Han y Calvin, 1969), Fitoplancton (Blumer et al., 1971), Zooplancton (Blumer et al., 1969), Algas bentónicas (Younblood and Blumer., 1973), Peces (Blumer et al., 1969).

La sintesis de este tipo de hidrocarburos está controlada por rutas metabólicas, lo cual trae como resultado mezclas de compuestos de limitada complejidad estructural relacionada directamente con la función biológica específica.

#### 2.3 Caracteristicas de los Hidrocarburos Biogénicos.

- a) Los formados recientemente exhiben una alta predominancia de n-alcanos de número impar.
- b) Los aportes por detritus de plantas terrígenas se caracterizan por nalcanos de número impar en la región de C23-C33.
- c) Los aportes biogénicos marinos se ven marcados por la presencia de los siguientes n-alcanos C15, C17 y C19.
- d) Contribuciones biogénicas notan la predominancia de un isoprenoide usualmente pristano.
- e) Los de tipo Aromático no se presentan fracuentemente o al menos en proporciones significativas.

## 2.4 Hidrocarburos Antropogénicos.

Dentro de esta clasificación caen todos aquellos hidrocarburos que son generados por cualquier tipo de actividad humana.

Los procesos de combustion industrial, las aguas municipales, las actividades de transporte y los derrames son algunas de las principales fuentes de estos contaminantes. (Grown y Patrick., 1976; Herbes <u>et al.</u>, 1980; Osterroht y Petrick., 1982).

Los hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's) constituyen una de las clases más severas de contaminantes orgánicos relacionados con las actividades humanas. Su importancia como contaminantes dentro del medio marino está relacionada con su movilidad, debida a su peso molecular (número de anilios), presentantándose en un rango de 128.15 a 300.36 para el naftaleno y coroneno respectivamente. Los PAH's de alto peso molecular son relativamente inmoviles y por ende de baja volatilidad y solubilidad.

Mediante experimentos desarrollados durante los últimos veinte años se han presentado evidencias de que los PAH's pueden ser formados por diferentes vias:

- Por biosíntesis directa por parte de los microorganismos y plantas (Gerarde and Gerarde, 1962; Thompson, 1971; Rose, 1977).
- Por diagénesis de materia orgánica sedimentada, a bajas o moderadas temperaturas, la cual da origen a combustible fósil. (Guerin, <u>et al.</u>, 1978; Anderson, <u>et al.</u>, 1974).
- Por pirólisis de materia orgánica a altas temperaturas (Suess, 1976; Badger, et al., 1960).

Actualmente se sabe que la viabilidad de síntesis de PAH's por parte de los organismos es cuestionable. Cuantitativamente hablando, los aportes de hidrocarburos aromáticos por biosíntesis son de pequeña importancia en el ciclo de éstos en el ambiente marino.

Por otra parte, las actividades domésticas producen oportes significativos de PAH's, tales actividades incluyen el uso de méquinas de combustión interna y la incineración de basura entre otros. En cuanto a los aportes industriales, éstos contribuyen con niveles mucho más altos, debido principalmente al humo generado por el uso del carbón, combustibles fósiles y petróleo refinado.

Recientemente un buen número de trabajos concernientes a la determinación de las concentraciones de Alifaticos y PAH's en aguas marinas y sedimentos han sido publicados. Es difícil hablar de contaminación por hidrocarburos contando únicamente con datos de concentraciones, ya que su presencia en el medio como se puntualizó es debida a numerosos factores. Es por tanto necesaria la determinación de una serie de parámetros adicionales que han sido sugeridos como indicadores de contaminación, (Herbes, et al.,1980; Wise, et al.,1980; Eganhouse y Kaplan., 1982) los cuales se muestran en la tabla siquiente:

Tabla No.2 Parámetros adicionales para la detección de contaminación por hidrocarburos del petróleo.

PARAMETRO	ABREVIATURA	uso	REFERENCIA
INDICE DE CARBON PREFENCIAL	CPI	Permite conocer de manera indirecta el tipo de hidrocarburos que reciben los sedimentos, con base en la proximidad a la unidad.	Eichmann <u>et al</u> (1979). Farrington y Tripp (1977). Bray y Evans (1961).
		∑ H.impares n=15	
		CPI= 1/2	
PRISTANO/FITANO	PRIS/FIT	Proporciona la relación existente entre un com- puesto de origen blogénico (pris) y otro derivado del petróleo (fit).	Blumer <u>et al</u> . (1973). Osterroht y Patrick (1982).
ALCAND/ISOPRENCIOE	ALC/ISO	Ayuda a seguir de manera indirecta la tasa da de - gradación microbiana en los hidrocarburos.	Boehm <u>et al</u> . (1981). Atlas <u>et al</u> . (1981). Blumer, M. (1973).
CONCENTRACION TOTAL DE · BENZO(a)PIRENO	т-в(а)р	Denota la concentración de uno de los compuestos con más alta agresividad carcinogénica sobre los organismos.	Lamparczyk <u>et al</u> . (1988),
CONCENTRACION TOTAL DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS	T-A	Describe la cantidad de de una fracción importante de los hidrocarburos del petróleo, pero que en los organismos son constitu - yentes traza.	Boehm <u>et al</u> . (1981). Boehm y Flest (1980). Clark y Brown (1977).
CONCENTRACION TOTAL DE HIDROCARBUROS AROMATICOS	T-PAH's	Denota la concentración total de una fracción característica de los hidrocarburos del petró- leo.	Boehm <u>et al</u> . (1981). Hites <u>et al</u> . (1980). Suess, M.J. (1976).

#### 2.5 Aportes y fuentes de origen

Las estimaciones de la "International Tanker Owners Pollution Federation" de Londres, realizadas en 1986, indican que el total de aportes de petróleo al medio marino por todas las fuentes es de aproximadamente 3.2 millones de toneladas (mt) por año, siendo introducido éste al océano y a zonas costeras de diversas maneras:

- Descargas industriales y u	rbanas	379
- Operaciones de transporte		339
- Accidentes petroleros		129
- Atmosféricos		99
- Fuentes naturales		79
- producción / exploración		25

Se puede notar que la fuente principal de contaminación la costituyen las descargas industriales y urbanas, así como las operaciones relacionadas con el transporte. Esta consideración es importante para zonas costeras las cuales tienen un intenso tráfico de buques petroleros así como desarrollos importantes de centros urbanos e industriales.

#### 2.6 Destino de los hidrocarburos

Los principales procesos involucrados en el destino del petróleo en el mar y en zonas costeras, se ejemplifican en la Figura No 1.

Después de la descarga o del derrame petrolero se forma una delgada película en la superficie del mar o de los estuarios, misma que se dispersa por acción del oleaje, los vientos y las mareas. Sobre esta película actuan factores físicos, químicos y biológicos que resultan en la pérdida por las siguientes razones:

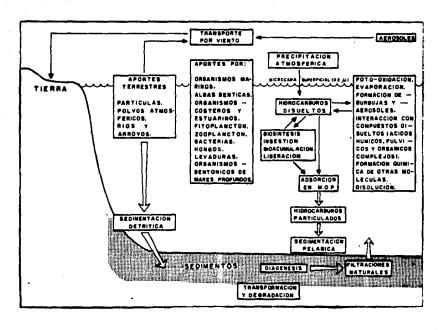


Fig.1 Principales procesos involucrados en el destino del petróleo en el mar (Farrington, 1985).

- a) Evaporación (Sivaider y Mikolaj, 1973; Cripps y Watkinson, 1978).
- b) Emulsificación (Berridge <u>et al.</u>, 1968, Mackay <u>et al</u>., 1973).
- c) Disolución de las fracciones ligeras (Boylan y Tripp, 1971).
- d) Adsorción sobre materia orgánica particulada (Meyers y Quinn, 1973).
- e) Hundimiento de residuos no flotantes (Meyers y Quinn, 1973).
- f) Acción de microorganismos (Bartha y Atlas, 1977; Atlas y Bartha, 1981)

Sin embargo, y a pesar de la pérdida por factores físicos y las transformaciones químicas, en su gran mayoría los componentes del petróleo permanecen inalterados en el medio marino, siendo dispersados y así consumidos por el plancton. De esta forma pasan a la red trófica llegando hasta los organismos bentónicos, que los bioacumulan, o bien van a los sedimentos, donde permanecen por largo tiempo, dado que su transformación y degradación son muy lentas (Atlas y Bartha, 1981).

#### 2.7 Hidrocarburos en sedimentos

Los sedimentos son el receptáculo de materiales y sustancias dispersas en la columna de agua, por lo que su análisis químico es de gran utilidad para detectar algunos contaminantes en ecosistemas acuáticos. Los hidrocarburos de origen biológico se encuentran en gran parte de los organismos marinos y en todos los sedimentos recientes. Afortunadamente, existen diferencias de composición y estructura entre los hidrocarburos indígenos y los derivados del petróleo, de esta manera es posible distinguirlos claramente (Clark y Blumer, 1967).

En los sedimentos de las zonas contaminadas, las concentraciones de hidrocarburos de origen fósil pueden variar en un amplio rango, según el origen de la contaminación y las características del ecosistema, de tal forma que la composición de los mismos se ve influenciada directamente por el tiempo que estos tengan en los sedimentos y desde luego de la composición original del petróleo de donde provengan.

Los tiempos de residencia de los hidrocarburos fósiles en los sedimentos pueden ser de 3 a 10 años, según la velocidad de degradación de éstos (Moore y Dwyer, 1974). Cabe decir que en las zonas costeras tropicales la velocidad de degradación es mayor debido a factores como la cantidad de nutrientes, luz, temperatura, oxígeno y sustrato, lo cual permite altas tasas de biodegradación por bacterias así como de oxidación fotoquímica (Zieman, 1975).

#### 2.8 Sedimentos como deposito de vigilancia de la contaminación

Las características geoquímicas de los sedimentos hacen de éstos un valloso dispositivo de vigilancia frente a problemas de contaminación; ya que tales sedimentos constituyen el más grande y estable depósito y recurso para la existencia de una amplia variedad de elementos orgánicos e inorgánicos en el ambiente marino. El empleo de ellos como indicadores de contaminación ha sido muy amplio, aunque su uso presenta de manera general las siquientes ventajas y desventajas:

#### venta jas

- 1.- Concentran contaminantes por períodos más largos que los organismos.
- 2.- Son más estacionarios que los proanismos.
- 3.- Son más fáciles de analizar que los organismos.
- 4.- Representan el habitat de muchos organismos.
- 5.- Representan la base alimenticia para muchos organismos.
- 6.- Son fáciles de obtener, muestrear y repetir muestreos en los mismos sitios que nos señalen tendencias de contaminación.
- 7.- Dan información más precisa sobre áreas pequeñas y distribución regional de ciertos contaminantes que la biota.
- 8.- Brindan información en escala de tiempo, aún en etapas previas a la introducción de un contaminante "BASELINE".
- 9.- En regiones de gradientes físicos altos (estuarios) son el mejor medio para obtener datos comparables aún sobre el alto rango de variación de las condiciones ambientales.

### desventajas

- I.- Los niveles reales o potenciales de contaminantes en sedimentos son algunas veces el producto de una compleja interacción y transformación antes de que el contaminante este finalmente incorporado en ellos.
- II.- En algunas áreas, la erosión y sedimentación alternada da como resultado un registro geológico fragmentado. En áreas de baja depositación, la "bioturbación" puede alterar la historia deposicional de los contaminantes.
- III.-Los sedimentos usualmente no concentran contaminantes del mismo grado que lo hacen los organismos, lo cual dificulta la detección de aportes antropogénicos a cierta distancia del origen del aporte.

En los últimos veinte años, varios estudios se han dado a la tarea de tratar de comprender los factores físico-químicos que controlan la distribución y el destino de sustancias de origen natural o antropogénico; éstos se apoyan principalmente en minuciosas técnicas analíticas, útiles para la determinación precisa de constituyentes inorgánicos y orgánicos presentes en sedimentos.

#### 2.9 Hidrocarburos en organismos marinos

Una vez que el petróleo y sus derivados se han dispersado, actúan y producen efectos nocivos en grado diferente sobre los organismos marinos dependiendo de algunos factores tales como:

- Características intrinsecas del organismo (edad,peso,talla)
- Concentración del contaminante.
- Tiempo de exposición.

En concentraciones menores de 0.1 ppb retardan la división celular y el crecimiento del plancton (Mironov,1970). En concentraciones mayores a 1 ppm producen muerte en gran cantidad de especies fitoplanctónicas, así como de larvas y huevecillos de peces los cuales flotan junto con el plancton (Capuzzo, 1981).

En peces adultos el petróleo parece tener efectos de tipo mecánico, ya que al depositarse sobre las branquias las cubre no permitiendo el intercambio de gases con lo cual los peces mueren por asfixia (Mironov,1970). También el grado de toxicidad de estos contaminantes es muy variable según la especie de que se trate, pero por lo general en concentraciones de 0.5 a 10.00 ppm dañan los órganos de los sentidos produciendo además erosión y destrucciónde las células que forman el epitelio branquial (Bardach et al., 1965; Scheier,A. y Cairns, 1966).

De igual manera la presencia del petróleo causa daños en la vegetación marina, ya que en concentraciones de 10 a 100 ppm inhibe la fotosíntesis. Esto es de singular importancia ya que los vegetales son productores primarios en los cuales se basa la economía energética del ecosistema marino (Odum, 1972).

Algunos de los hidrocarburos ingeridos con el alimento o tomados del agua son almacenados en los diferentes tejidos de los animales marinos; quizá debido a su alto contenido de lípidos, son ejemplos el hígado en los peces y el hepatopáncreas de los invertebrados (Lee, et al., 1972).

#### 3.- OBJETIVOS

Los objetivos generales del presente trabajo fueron:

- Determinar y cuantificar los niveles de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en dos áreas del Golfo de México, analizando muestras de sedimentos y organismos marinos.
- Comprobar si esta zona se encuentra impactada y en que medida por la presencia de hidrocarburos del petróleo.
- Determinar cuales son las principales fuentes de estos contaminantes.
- Comparar dos métodos analíticos de extracción y purificación de hidrocarburos saturados y aromáticos en sedimentos, a fin de poder determinar las posibles ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

#### 4.- AREA DE ESTUDIO

La zona de estudio (figura 2) corresponde a la plataforma continental de los estados de Tabasco y Campeche, México. Entre los meridianos 91º59¹ 09¹¹y 93 06¹00¹¹ de longitud ceste y los paralelos 18º28¹08¹¹ y 20º11¹08¹¹ la latitud norte. Dicha zona de muestreo fué cubierta a bordo del 8/0 JUSTO SIERRA de la UNAM, durante los cruceros oceanográficos 0GMEX V y VII que se efectuaron en los meses de Octubre de 1988 y Enero de 1989 respectivamente. En la Tabla No 3, se aprecia la situación geográfica y algunos otros parámetros de las estaciones de muestreo.

Hidrografía: La gran masa de agua que llena la cuenca del Golfo de México proviene del Mar Caribe y está constituida en su mayoría por restos de agua intermedia antártica, se presenta también agua subtropical, la cual está definida por la capa de máxima salinidad a profundidades de 100 a 200m (Armstrong y Grady, 1967); segun Capurro (1969), el núcleo de esta masa de agua presenta una salinidad de 36.8 %, y una temperatura próxima a los 22.5 °C.

Cabe aclarar que el término Banco de Campeche se aplica a la plataforma continental de los Estados de Yucatan, Campeche y Tabasco; mientras que la bahía de Campeche se considera el área situada entre la plataforma y el paralelo 21ºN. Esta zona tiene influencia directa de la rama occidental de la corriente del Mar Caribe, además de que no se presenta una corriente única, sino varios giros ciclónicos, en los cuales están relacionadas las zonas de afloramiento de aguas profundas (Rossou, 1967). Aunado a lo anterior, se ve afectada fuertemente por sistemas fluviales y fluvio-lagunares que contribuyen a la dinámica y heterogeneidad del área.

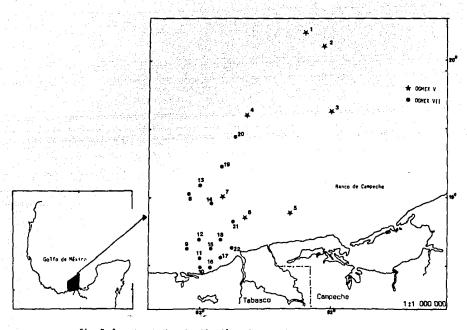


fig. 2 Zona de estudio y localización de las estaciones de muestreo en la plataforma continental de los Estados de Tabasco y Campeche, Méx.

Clima: Como lo señalan Vasili'ev y Torin (1969), en la mayor parte del Golfo de México el clima es tropical. Siendo en la parte sur predominante cálido subhúmedo con lluvias en verano ( $A\omega$ ), (Garcia, 1973).

Los vientos la mayor parte del año, a excepción del período de nortes donde presentan una velocidad alrededor de 50 a 72 nudos en direccion N-ND, son de una intensidad máxima próxima a los 8 nudos, predominantemente con dirección E-SE (Gutierrez-Estrada, 1977). Tales nortes, se presentan en el período de octubre a febrero (Bessonov et.al., 1971), lo mismo que ciclones y huracanes (Olvera-Limas, et al., 1975).

Sedimentos: Las principales fuentes de sedimentos provienen del sistema fluvial Grijalva-Usumacinta y de la descarga de la Laguna de Términos (Gutierrez-Estrada, 1977), existiendo una área de sedimentos terrígenos sobre la plataforma continental entre el Río Coatzacoalcos y las lagunas del Carmen y Machona (Lecuanda y Ramos, 1985).

La provincia carbonatada del Este se encuentra formando la plataforma continental de la porción este del Golfo, en ella hay sistemas arrecifales como Cayo Arcas (20°10' lat N y 95°57' long O) y los Triángulos Sur, Este y Oeste (20°55' lat N y 92°10' long O), además existe una área de transición sedimentológica entre estas dos provincias, la cual se encuentra frente a la Laguna de Términos.

Tabla No.3 Situación geográfica y tipo de sedimento de las estaciones de muestreo.

ESTACI	ON LATITUD (N)	I_ONGITUD	PROFUNDIDAD (m)	SEDIMENTO	≴co
<b>D</b> 1	20 11.8	92 12.5	217	lado	n.d =
02	20 07.3	92 04.5	90	lodo fino	n.d -
03	19 35.9	91 59.9	60	lado	n.d
04	19 19.3	92 37.6	135	lodo	n.d
05	18 52.0	92 17.7	21	lodo	n.d
06	18 50.5	92 38.5	24	lodo	n.d
07	18 59.6	92 49.3	69	lodo	n.d
08	19 01.0	93 05.0	172	lodo limoso	1.22
09	18 37.5	93 06.0	30	lado limoso	0.195
10	18 28.9	92 59.5	21	lodo limoso	0.488
. 11	18 33.0	92 59.8	24	lodo limoso	0.488
12	18 40.8	93 OO•Ó	32	lada limoso	0.829
13	19 05.0	93 00.0	175	lodo arenoso	0.390
14	18 57.0	92 55.0	75	lodo limoso	0.341
15	18 37.1	92 55.0	22	lodo	0.439
16	18 28.8	92 55.1	18	lodo	0.683
17	18 33.0	92 50.0	16	lodo arenoso	0.829
18	18 40.9	92 49.9	23	lodo	0.488
19	19 13,0	92 50.0	160	lodo	0.780
20	19 25.9	92 44.0	186	arenas calc.	0,732
21	18 49.1	92 44.9	27	lodo	0,683
22	18 38.0	92 45.0	13	lodo	1.073

n.d no determinado

#### 5.- METODOLOGIA

La identificación y cuantificación de hidrocarburos se basa en cuatro pasos generales (Clark y Brown, 1977): recolección y preservación de la muestra; extracción de la materia orgánica a partir de la matriz inorgánica del sedimento, organismos o agua; separación de los hidrocarburos a partir de su matriz orgánica (lípidos); e identificación y cuantificación de los hidrocarburos.

El método utilizado en el procesamiento de las muestras fué tomado del Manual de CARIPOL (1986), y se resume en la figura No. 3.

#### Análisis de sedimentos

La muestra de sedimento de cada estación se colectó empleando una draga Van Veen; la cual proporciona muestras de sedimento superficial, siendo mínima la pérdida por lavado durante su recuperación. Del total de la muestra se tomaron 500 g de sedimento, se almacenaron en recipientes de vidrio lavados y enjuagados con hexano y acetona, congelandose hasta el momento de su análisis.

#### 5.1. Extracción

El análisis de las muestras se realizó en el Laboratorio de Contaminación Marina del Instituto de Ciencias del Mar y timnologia (UNAM). Las muestras se descongelaron, se colocó el sedimento en charolas de papel aluminio y se seco a una temperatura de 50 °C durante 48 hrs. Una vez secas las muestras, se molieron en un mortero y el producto se pasó a través de un tamiz con abertura de malla de 0.250 mm. Se pesó una submuestra de 20 g de sedimento seco y homogenizado y se colocó en un matraz de fondo redondo de 500ml, se agregaron 100ml de metanol, 3g de KOH y cuentas de

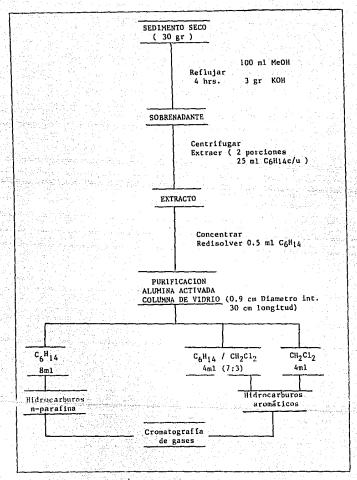


Fig. 3 Procedimiento químico del análisis de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de sedimentos (CARIPOL, 1986).

ebullición. A una muestra del lote, tomada al azar, se le agregaron 100 ul del patrón de C28 (octacontano), como estandar interno.

La muestra se llevó a reflujo durante 4 hrs. En cada lote de muestras a analizar se incluyó un blanco de reactivos, sometido al mismo proceso descrito para las muestras.

Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se trasvasó la fase alcohólica a un embudo de separación teniendo cuidado de no arrastrar sedimento. (Nota: si el sedimento es muy fino, se decanta la fase alcohólica hasta donde sea posible, se le agregan 10 ml de metanol al matraz, se agita y se transfiere a un tubo de centrífuga. Se centrifuga durante cinco minutos y el sobrenadante se añade al embudo de separación. Se repite esta operación una vez más). La muestra en el embudo de separación se extrajo con 2 porciones de 25 ml cada una de hexano, la fase orgánica de hexano (50ml) se seco sobre sulfato de sodio anhidro, se filtro y concentrú en un rotavapor hasta aproximadamente 0.5 ml.

### 5.2. Cromatografía en Columna

Se empacó una columna de vidrio provista con un tapón de lana de vidrio, con alúmina activada (3.0 g), sobre ésta se agregó una pequeña capa de sulfato de sodio anhidro. Se lavó tres veces con 2 ml de hexano. Se agregó cuidadosamente a la columna con ayuda de una pipeta Pasteur el extracto concentrado de la muestra. Se dejó que el nivel de la disolución bajara hasta la superfície del sulfato de sodio y se inició el proceso de elución como se indica en el tabla 4. (La adición sucesiva del eluyente se realizó una vez que el anterior alcanzó la superfície de la columna).

				<b>学的</b> 的是是一个
	labia No.4 Sei	neucia de e	lución para la se	paracion de
	al	fáticos v aro	máticos en muestra c	e sedimento.
			er er sekter bligtet kan ke	Waller Williams
া			Ten velik element i Berken verbier i.	
V.	orden de 🕠	olumen de	disolvente	Fracción
10	化氯化 医海绵管动物 化四烷化合物	化水油 化乙酰甲烷乙酰		
1	adición e	uyente (ml)		resultante
-				
				-110/11
1		4	hexano	alifáticos
1	2	4	hexano	disolvente
	고체 나타다는 현재 기업을			
1	3		hex-CH2CL2 7:3	aromáticos
100	4	4	diclorometano	aromáticos

Se colectó la fracción 1 y 2, que contienen los alifáticos en un solo matraz bola de 125 ml y se llevó a sequedad usando un rotavapor. Se reconstituyó con 100 ul de hexano y se analizó por cromatografía de gases.

Se colectarón las fracciones 3 y 4, que contienen los compuestos aromáticos, y se llevóron a sequedad usando un rotavapor. Se recontituyó con 100 ul de hexano y se analizó por cromatografía de gases.

# 5.3. Cromatografía de Gases

El análisis de las fracciones se realizó empleando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890 equipado con columna capilar de 25 metros de longitud por 0.25 mm de diametro interno, con 0.52 um de grosor de capa (sílice fundido, fenilmetil silicona al 5 %), y de acuerdo con las condiciones indicadas en el tabla 5. 1 ul de muestra reconstituída como fué indicado anteriormente, usando una microjeringa Hamilton y la técnica de inyección sin división de flujo (splitless). Para este efecto, se limpió la microjeringa con hexano y se introdujo, en orden. 1 ul de

hexano, 1 ul de aire, 1 ul de muestra, y 1 ul de aire. Esta técnica de llenado asegura que no quede muestra en la aguja, con lo que evita su evaporación prematura, y la porción del solvente permite el lavado de la jeringa y la transferencia cuantitativa de la muestra al inyector.

Tabla No.5 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

Detector: Ionización de llama (FID)

Columna: Capilar 25m x 0.25 mm, 0.52 um de

grosor de capa, sílice fundido

fenilmetil silicona al 5%

Gas de Acarreo: Nitrógeno, 99% de pureza, 1 ml/min

Gas auxiliar: Nitrógeno, 99% de pureza, 30ml/min

Gases para detector: Aire 300ml/min.

Hidrógeno 30 ml/min.

Temp. de Inyector: 280°C

Temp. de Detector: 280°C (alifáticos), 300°C (aromáticos)

Programa de temp: Temp. Inicial: 100°C (alifáticos)

40°C (aromáticos)

Tiempo Inicial: 2 min.

Pampa: 15°C/min. (alifáticos)

6ºC/min. (aromáticos)

Temp. Final: 280°C (alif), 380°C (arom)

Tiempo Final: 20 min (alif), 40 min (arom)

Tiempo de purga: 0.5 min.

#### Análisis de organismos

Se homogenizó una muestra compuesta por secciones no especificas de los organismos (cada muestra fué separada previamente en peces y crustáceos) colectados por cada estación.

#### 5.4. Extracción

Se pesaron dos submuestras de 8 gramos en peso humedo por cada estación y colocaron en vasos de precipitados, posteriormente se les agregó 15 ml de NaOH 6 N, y a una de las submuestras se le adicionó 200 ul de la disolución patrón de n-C28. Después de cerrar los frascos, éstos fueron agitados durante dos minutos y mantenidos a 30 °C por 18 horas. Por cada lote de muestras, fué necesario preparar un blanco de reactivos sometido al procedimiento descrito para la muestra.

Cada mezcla se extrajo 5 veces con 10 ml de eter étilico, estos extractos fueron recibidos en matraces Erlenmeyer. Se llevaron a sequedad en un baño de maría a 50 °C, despues de ser redisueltos en hexano, se trasvasaron a viales de Sml y se concentraron a 1 ml.

# 5.5. Cromatografía en Columna

Se empacó una columna cromatográfica de vidrio, de 50 cm x 1 cm de diámetro interno, primero con 8 g de gel de silice desactivada seguida de 8 g de alúmina desactivada cada una en suspensión con 20 ml de hexano, se introdujo la muestra reconstituida a 1 ml con hexano y se inicio el procedimiento de elución como se muestra en el Tabla 5.

Tanto la fracción 1 como la 2 y 3 se llevaron a sequedad en un rotavapor, posteriormente se reconstituyeron con 50 ul de hexano y se analizaron por cromatografía de dases bajo las condiciones ya descritas en la tabla 5.

Tabia No. 6		elución para la sep	ENVERSED OF THE PARTY
	de Alifáticos	y Aromáticos en u	na muestra
	- Biológica .		
arden de	volumen de	disolvente	fracción
elución	eluyente (ml).		resultamte
1	20	hexano	alifáticos
2	20	hexano:CH2CLZ 9:1	aromáticos
3	40	hexano:CH2CL2 8:2	aromáticos

La identificación y determinación de la concentración de cada componente tanto de la fraccion alifática como aromática fue determinada por comparación con cromatogramas obtenidos por la inyección de estándares de compuestos (n-alcanos en un rango de n-C18 a n-C32 para el caso de alifaticos y una mezcla compuesta por Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Benzo (ghi)perileno, Indeno(1,2,3-cd)pireno y Benzo(a,h)antraceno para aromáticos), con tiempo de retención y concentración conocidos.

En el caso particular de los cromatogramas correspondientes alifática tanto de sedimentos como de fracción oruanismos la siquientes cuantificaciones adicionales citadas efectuaron parámetros complementarios en la detección de hidrocarburos de origen antropopénico: Indice Preferencial de Carbono (CPI). relaciones Pristano/Fitano, n-C17/n-C18, n-C17/Pristano y n-C18/Fitano.

Finalmente, el método para la extracción / purilicación de hidrocarburos en sedimentos aquí descrito (CARIPOL 1986), fué comparado experimentalmente con el método de Botello (1978), el cual se muestra en la fig 4; con el objeto de que la información generada ayude en la determinación de un método de análisis que permita obtener mejores resultados.

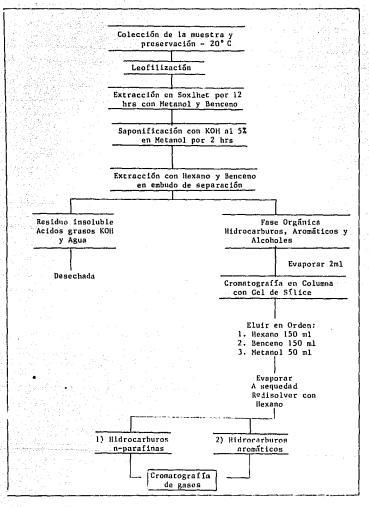


Fig. 4 Procedimiento químico del análisis de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en muestras de sedimentos (Botello, 1978).

#### 6.- RESULTADOS

### 6.1. Hidrocarburos alifáticos en sedimento Plataforma Continental frente al Estado de Campeche.

En la Tabla No.7 se muestra la distribución de los n-alcanos detectados (ng/g base seca), para los sedimentos de la plataforma continental frente al Estado de Campeche, apreciándose una gran diversidad de n-parafinas resueltas, en un rango de n-C14 hasta n-C27. Las concentraciones totales de alifáticos para el área fluctuaron entre 11 y 326 ng/g con una concentración media de 120 ng/g y una desviación estándar de 103 ng/g (Tabla No.8).

STACTUM	
. N.D N.D N.D S.2 N.D S. N.D 23.1 29.3 N.D N.D T.6 N.D N.D 57.6 2 N.D N.D N.D N.D N.D 2.6 N.D 6.5 55.8 N.D N.D 36.6 N.D N.D	
	N.D
4 6.4 6.5 10.2 14.7 9.4 27.4 18.1 8.0 28.8 32 9 26.9 54.6 N.D 56.6 N.D 5 N.D N.D N.D 16.6 11.9 39.5 7.8 45.5 21.1 33.5 27 1 2 3 N.D N.D N.D N.D	8.1
***	49.4
7 NO NO NO NO NO 78 NO NO 36 NO NO NO NO NO	N.D

ſ		la	5	3		i	۶.	ó		ı	le	s	u	i	La	d	0	5	d	e	1	lí	d	r	0:	: 4	r	b	u.				A	1	i	i	t	10	0	5	•	n	ï	ż	4	i	16	1	t	٥	٠,	-					į				2		10			Ċ			,	400	1	1	7	l
			1	ı.	ļ	į.	1	•	•				•	•			١		ť	!	7	į	3	2	:			•		•	1	i	i		•			2	ŀ							•														•		į,	,	ì			1		Ī				i	
Į	ij		7									1	٠				-			6	!	1		_					_			_								1	•																		7															
i	Ċ	į									`., .,							. :	,										ì		έ.									į		e e	,			ĸ	٠			7										j												Ž.	-	
1	Ġ	-		•		1	1						,		ì				1	ì	d	•			,													8						ĵ		9	į		1				1000		-	Á		Ÿ		1				e T		è	1							
l	1			:	Ġ							-			:		-	- 3		o	2	•					1				•	,,						١.					_	Š		1								1				í	i.		,	ď.									7	ì	i	
1	3	1	1	-			Ž				100		Υ.		. 3	1	- 1			-											•	•						•••	•													7					1		- 5			;	1	1	,	7	3	1						
							٠				•		•			•	•		-	•		-	٠	•				•						١	•		•	•		•	- 1				••	•			•	•				•	•			•	. :	٠		•			٠	٠	-			•	•	-	ú	
Į	:	٠.	•		•		,	-	٠	=1		1		•	1	,	•										į						1			ĺ,					:												-			_	ď	_							_		1	Ġ		1				

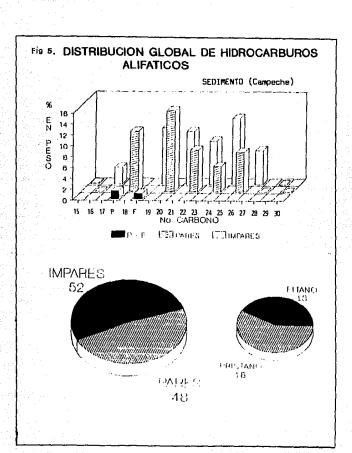
Como se puede apreciar en la gráfica (Figura No. 5), los máximos fueron para nC-19, 21, 23, 25 y 27, en el caso de los impares y n-C18, 20, 22 y 26 para los pares. Esta no predominancia global, generó una relación de nC impares / nC pares bastante homogénea, con un 52ª para los impares y un 48% para los pares. Se estima que éste resultado sólo puede ser atribuíble a algunas estaciones como la 5 y 3, por presentar valores de CPI (Indice Prefencial de Carbono) próximos a la unidad (1.3 y 1.5 respectivamente), presumiblemente debidos a aportes de tipo petrogénico (Farrington et al. 1973). En tanto que en las demás muestras, el CPI fluctuo entre 0 y 3.9, lo cual pone de manifiesto que los aportes de hidrocarburos pueden también tener un origen biogénico, tanto terrígeno como marino (Saliot, 1981).

Es importante mencionar que las únicas estaciones donde fué posible detectar los isoprenoides pristano y fitano, fué en la 4 y 5, con valores de relación Pristano / Fitano iguales a 1 y 1.5 respectivamente, siendo la estación No. 4 la que presentó la mayor concentración de hidrocarburos alifáticos totales para el área (326 ng/g), seguida de la 5 (201 ng/g).

Cabe decir que el pristano no es raro encontrarlo en el medio marino, ya que éste ha sido detectado (por síntesis propia o captación) en algunos grupos de organismos como bacterias anaerobias (Han y Calvin, 1969) y zooplancton (Blumer et al. 1964), estos últimos descritos por Sanvicente A.L (1990) en niveles altos para esta área.

En tanto que el fitano no se describe como un producto formado por biosíntesis, es considerado como un indicador de posibles contribuciones antropogénicos (Venkatesan et al., 1980).

En los trabajos donde se describe contaminación por hidrocarburos petrogénicos en los sedimentos recientes se incluye, por lo regular, la relación Pristano/Fitano siendo ésta próxima a la unidad. Baste mencionar el ejemplo de la Bahía Buzzards, Masachusetts, donde después de 2 años de ocurrido un derrame petrolero, se detectaron valores de la relación Pristano / Fitano de 1 y 1.4 (Blumer y Sass, 1972).



La cuantificación de la relación nC17/P y nC18/F sólo pudo ser efectuada en dos de las estaciones pertenecientes a esta área, mostrando valores en ambos casos mayores a la unidad, lo que nos habla de una baja velocidad de degradación, ya que según estimaciones hechas (Boehm et al., 1981 y Atlas et al., 1981), los n-alcanos son más faciles de degradar que los isoprenoides dada la constitución ramificada de estos últimos.

Por lo que respecta a la relación C17/C18, ésta pudo ser cuantificada en el 58 % de las muestras, siendo en la mitad de éstas superior a la unidad, presentando una concentración media de 0.9 ng/g. Lo anterior reafirma los posibles aportes tanto biogénicos como antropogénicos, dado que la presencia del nC18 junto con la del nC20 (siendo éste último el alcano con concentraciones máximas en esta área), probablemente estén relacionadas con una contribución al sistema marino por actividades humanas (Botello y Villanueva, 1987), mientras que el nC17 está vinculado (Blumer et al., 1971) con aportes biogénicos del propio sistema marino.

Un parámetro que no llegá a ser cuantificado, pero que se detecto en los cromatogramas (Fig.No.6), fué la presencia de un "hump" (Muzcla Compleja No Resuelta); el cual está constituído por hidrocarburos cíclicos saturados, algunos aromáticos simples y ciertas olefinas, los cuales no llegan a ser resueltos en compuestos individuales por la columna cromatográfica. Este parámetro fué criticado por considerarse que estaba en función de las condiciones cromatográficas utilizadas (Gearing et al., 1976). Actualmente con el uso extendido de las columnas capilares se ha demostrado que la presencia del "hump" es un buen indicador de posibles aportes antropogénicos (Venkatesan et al., 1980).

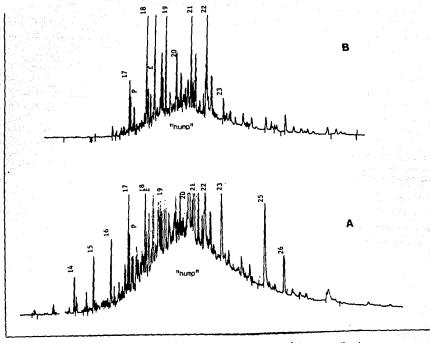


Fig. 6 Cromatogramas de distribución de hidrocarburos alifáticos en sedimentos recientes correspondientes a las estaciones 4(A) y 5 (B), colectados en Octubre 1988. (Campeche).

Plataforma Continental frente al Estado de Tabasco.

En la Tabla No.9 se expone la distribución de los n-alcanos para las muestras pertenecientes a la plataforma continental del Estado de Tabasco. En estas se aprecia al igual que en las muestras pertenecientes a los sedimentos de la plataforma del Estado de Campeche, la detección de un amplio rango de n-alcanos (n-C17 a n-C31). Con concentraciones totales por muestra que fluctuaron entre 14.9 y 254.5 ng/g base seca, con un promedio de 135 ng/g y una dispersión de 76 ng/g (Tabla No.10).

En éstas muestras no se detectó la presencia de los alcanos nC14, 15 y 16 como lo sucedido en la área de Campeche, pero fueron detectados otros con peso molecular más alto como el n-C28, 29, 30 y 31.

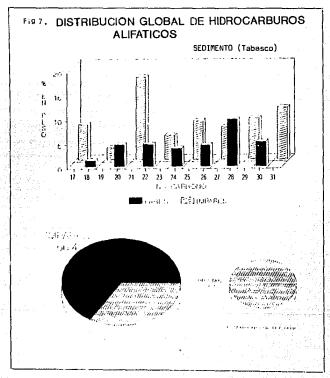
Tabla No.9 Distribución de hidrocarburos alifáticos (ng/g) en sedimento del Estado de Tabasco.

ESTACIO	DN 							No. CA	BONO							• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
	17	P	18	19	28	21	22	23	24	25	26	27	28	29	38	31
8	8.D	K.D	N.D	H.D	N.D	H.D	N.D	N.D	H.D	23.1	H.D	N.9	N.D	N.D	Ħ.D	N.D
9	M.D	N.D	M.D	N.D	N.D	12.7	2.2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	M.D	N.D	K.D	H.D
18	11.5	17.0	3.2	3.3	4.9	13.4	4.7	8.4	5.8	13.4	13.2	13.8	28.9	N.D	M.D	N.D
11	6.3	9.7	N.D	7.9	18.0	22.1	31.0	H.D	N.D	7.4	H.D	7.8	H.D	H.D	M.D	N. Ú
12	N.D	N.D	¥.D	N.D	N.D	15.5	N.D	N.D	H.D	12.0	9.3	22.6	8.4	78.1	N.D	56.6
13	10.6	H.D	6.3	14.7	5.₽	68.6	3.0	14.8	19.3	1.3	9,5	15.0	22.6	#.D	N.D	27.0
14	N.D	H.D	N.D	7.2	4.9	33.4	7.8	13.8	15.2	1.7	19.3	14.9	14.8	H.D	24.6	N.D
15	9.9	11.2	N.D	N.D	1.0	23.₽	1.8	9.5	9.9	17.5	18.2	17.1	6.8	N.D	46.5	N.D
16	19.6	14.9	2.4	9.1	24.1	11.9	3.9	12.3	8.8	16.4	7.5	N.D	15.7	55.4	R.D	N.D
17	15.1	22.0	5.7	H.D	8.1	36.1	4.8	11.4	13.6	2.8	7.0	15.1	24.5	#.D	N.D	34.0
18	9.5	13.6	N.D	N.D	N.D	17.8	9.4	H.D	N.D	N.D	N.D	N.D	28.3	N.D	N.D	#.D
is	1.0	h.ú	N. il	N.D	8.5	N. Ú	N.U	N.D	8.5	16.4	N. 2	8.5	N.D	S D	N.D	8.1
28	· N.d	N.d	H.d	N.d	N.d	N.d	N.d	#.d	N.d	N.d	₩.d	₩.d	N.d	H.d	₩.d	N.d
21	7.9	3.3	3.5	1.7	3.1	9.9	1.7	1.9	2.8	6.4	11.3	14.3	8.1	26.1	18.7	N.D
22	39.9	23.0	R.D	N.D	8.2	41.0	8.5	13.7	N.D	22.9	N.D	N.b	24 U	N.D	H.D	11.4

N.D. No Detectado.

M.d No determinado.

En la figura No.7, se gráfica el porcentaje en peso de los n-alcanos, denotandose a diferencia de lo sucedido en el área de Campeche, una marcada prefencia cuantitativa hacia los n-alcanos con número de carbonos impar (C17, 21, 25, 27, 29 y 31), con resultados de 56.4% y 33.6% para los nC impares y nC pares respectivamente. Asímismo se aprecia otra característica importante, a diferencia de los sedimentos de Campeche, las muestras de esta área no presentaron en ningún caso detección del isoprenoide fitano, citado como compuesto indicador de aportes de tipo antropogénico (Berridge <u>et al.</u>, 1968).



La ausencia del isoprenoide fitano, produjo que las relaciones P/F y nC18/F, no fueran cuantificadas (Tabla No. 10).

Por lo que se refiere al Indice Prefencial de Carbón (CPI), éste acusó un rango de valores bastante amplio, desde 0.5 para la muestra No.18, hasta 10 para la No.12, con una media aritmética de 2.6 y una dispersión bastante amplia (2.6), tal sesgo, fué en parte generado por la muestra número 12. Sin tomar en cuenta esta muestra, se determino un CPI promedio de 1.9, el cual sigue sindo un valor alto, es decir, con una marcada prefencia para los n-alcanos impares.

La inclinación hacia los alifáticos con número de carbonos impares en sedimentos recientes, ha sido descrita para la zonas con aporte de hidrocarburos de tipo biogénico marino (menores a n-C23), como algas (Youngblood et al. 1971), pastos marinos (Botello y Mandelli. 1978) y fitoplancton (Blumer et al. 1971), asícomo aportes biogénicos terrestres (mayores a n-C23), tales como planteas superiores (Hunt, 1979 y Eglinton et al. 1963), además de que en este rango de n-alcanos se han reportado contribuciones por parte de peces (Corner et al. 1976).

De forma específica, el nC17 y el nC29 han sido descritos (Clark <u>et al.</u>, 1967) como alifáticos característicos de aportes biogénicos marinos y terrestres, respectivamente.

En la misma Tabla 10, se apunta la relación n-C17/n-C18, la cual solo pudo ser cuantificada en cinco de las quince muestras del área, dados los bajos ó ausentes niveles de n-C18. Los valores fueron en todos los casos muyores a la unidad, en un rango de 1.7 para la muestra 13 a 3.3 para la 15. Lo anterior resalta la predominancia de un alcano de origen biogénico sobre otro de posible origen antropogénico.

La relación C17/p se presentó en concentraciones menores a la unidad en el 751 de los casos en que pudo ser cuantificada, lo que da indicios de una aunque ligera, mayor velocidad de degradación de estos compuestos en el ambiente marino.

Tabla No.10 Resultados de Hidrocarburos Alifáticos en Sedimentos (Tabasco). ESTACION T-A (C17-31) CPI P/F C17/P C1B/F C17/C18 (ng/g) 8. 23.1 N.D N.D 9 14.9 5.8 N.D N.D 10 133.5 1.0 0.7 3.6 11 109.4 0.9 0.7 10.0 12 194.5 N.D N.D 2.5 13 208.1 1.7 14 146.9 0.9 N.D N.D 15 169.6 0.8 0.9 1.3 201.7 1.7 8.3 16 0.7 2.7 17 199.4 1.6 18 78.6 0.5 0.7 N.D 28.3 N.D 19 N.d 20 N.d N.d N.d N.d N.d 21 122.2 1.3 2.4 2.3 3.7 22 254.6 1.3 1884.8 X= 135.0 \$ = 76.0 N.D No Detectado., N.d No determinado.

Los cromatogramas de algunas de estas muestras (Figura No.8), corroboran lu amplia distribución de n-parafinas detectadas en esta área, además de mostrar características importantes, tales como la presencia en forma general un "hump" pequeño, lo cual muy probablemente sugiere que existe alguna contaminación por petróleo, y que sea muy reciente, ya que como fué demostrado por Macko y sus colaboradores (1981), la magnitud del "hump" en los sedimentos contaminados se va incrementando conforme se intempericen los hidrocarburos fósiles a través del tiempo. Otro aspecto importante en estos cromatogramas es la ausencia total del isoprenoide fitano, característica al igual que la de la magnitud del "hump", son contrarias a lo sucedido en las muestras del área de Campeche.

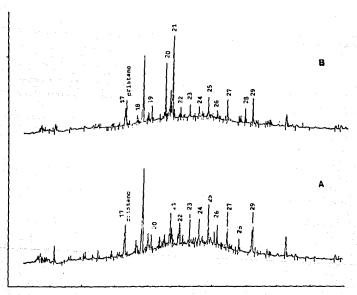


Fig.8 Cramatogramus de distribución de hidrocarburos alifáticos en semimentos recientes de las estaciones 15(A) y 16 (B), coloctados en la plataforma de labasco.

#### 6.2. Hidrocarburos alifáticos totales

En la tabla No. 11 se proporcionan valores de hidrocarburos alifáticos en diversos ambientes sedimentarios, apreciándose zonas libres de contaminación, las cuales acusan concentraciones que oscilan entre 0.1 y 100 ppm, dependiendo del ambiente donde se encuentren.

Tales niveles de alifáticos pueden estar influenciados por varios factores, como es el caso de tres Lagunas costeras del pacífico mexicano analizadas por Botello y Macko (1990). Estos autores consideran que la mayor concentración en la laguna Mitla (2.6 - 37.8 ppm) se debe a que está incomunicada con el mar en forma permanente, aunado a su avanzado estado de eutroficación. En contra, las Lagunas Chautengo (1.8 - 4.1 ppm) y Superior -Inferior (1.0 - 1.8 ppm) al ser abiertas, y gracias a la hidrodinámica, se evita la sedimentación de este tipo de compuestos.

Otro tipo de ambientes, por ejemplo con un aporte continental menor y/o condiciones oxidantes en el sedimento o columna de agua se reflejan en valores relativamente bajos de hidrocarburos alifáticos. En el caso de Mar Muerto, prevalecen condiciones reductoras pero el aporte de materia orgánica es primordialmente autóctono (e.g., bacterias, cianofitas, clorofitas), por lo que sólo se reportan concentraciones de 16 ppm en sedimentos reductores profundos y 2 ppm en sedimentos oxidantes someros (Aizenshtat et al., 1973). Por otra parte, en la plataforma continental de Nueva Escocia, Keizer y sus colaboradores (1976) citan un máximo de 2.3 ppm de alifáticos, aún en sitios de explotación petrolera anterior; aparentemente el aporte continental en ésta extensa plataforma es menor que en otras regiones. En tanto, los niveles de hidrocarburos alifáticos reportados para las Islas Arrecifales de Veracruz (4.5 - 8.0 ppm) por Echaniz (1988), son generados principalmente por aportes de tipo biogénico, tanto terrestre como marino, sin excluir las contribuciones de tipo antropocénicas.

TABLA No.11 Concentración de hidrocarburos alifáticos (ppm) en sedimentos recientes de diferentes localidades.

Localidad	concentración referencia
Lagunas del Pacífico Mexicano	1:0 - 37.8 BM
Mar Báltico	0.6 - 23.0 LA
Mar Muerto	2.0 - 16.0 AE
Islas Arrecifales de Veracruz	4.6 - 8.D EC
NE del Golfo de México	1.2 - 3.2GE
Sur del Mar Baltico	13E-3 - 1.7 LA
Plataforma de Nueva Escocia	59E-3 - 0.2
Plateforma de Tabasco y Campech	ne 20E-3 - 0.4 ET
1	"在一个大型,我们就是一个大型,我们就是一个大型,我们就是一个大型,我们就是一个大型,我们就是一个大型,我们就是一个大型,我们就是一个大型,我们就是一个大型,就

BM: Botello y Macko (1980); LA: Lamparczyk et al. (1988).

AE: Aizenshtat et al. (1973); EC: Echaniz H.V (1988).

GE: Gearing et al. (1976); KE: Keizer et al. (1976).

ET: Este trabajo.

Los niveles de hidrocarburos alifáticos de la plataforma continental de los Estados de Campeche y Tabasco, se encuentran en el intervalo de valores de zonas de poco aporte de materia orgánica, tales niveles de materia orgánica se ajustan a los descritos para la mayoría de los sedimentos oceánicos los cuales esta entre 0.1 - 1.0 % (Hunt, 1379), éste comportamiento se mantuvo a excepción de algunos sitios con mayores niveles, probablemente producidos por la desembocadura del Sistema Grijalva - Usumacinta y la exportación del material de plantas de la Laguna de Términos, así como por la intensa actividad biogénica intrínseca de la parte costera de la plataforma.

Asímismo, dichos niveles tanto de materia orgánica como de los propios hidrocarburos alifáticos pudieron verse reducidos por las condiciones oxidantes que presenta la zona.

Con estos niveles de hidrocarburos alifáticos, probablemente se evidencia una nula influencia de hidrocarburos de tipo antropogénico, los cuales tenderían a producir valores más altos. Cabe destacar que lo anterior no es un comportamiento general, ya que como fué demostrado por Boehm (1981), los productos de la combustión de hidrocarburos fósiles poseen pequeñas ó nulas concentraciones de hidrocarburos saturados, por lo que la identificación de este tipo de compuestos requiere de la información basada en la composición de la fracción aromática de las mismas.

Factores como el anterior generaron la necesidad de efectuar una corroboración cualitativa de la fraccion alifática, partiendo de la premisa de que es más importante el tipo de alcanos que la concentración de los mismos (Blumer et al., 1971). Hecho esto, se puso manifiesto que si bien el intervalo de valores detectados es bajo (20 E-3 a 0.4 ppm), las muestras evidenciaron aportes de tipo biogénico tanto terrestre como marino, siendo de igual forma apreciable la influencia de compuestos antropogénicos, principalmente en plataforma de Campeche y sitios localizados en la de Tabasco, sólo afirmando lo anterior, hasta su posterior ratificación por medio del análisis de la fracción aromática.

## 6.3. Identificación y cuantificación de hidrocarburos eromáticos e sedimento

Plataforma continental frente al Estado de Campeche.

Las concentraciones de hidrocarburos para la fracción aromática, pertenecientes a sedimentos recientes de la plataforma continental frente al Estado de Campeche, se aprecian en la Tabla No.12, siendo detectados al 2-metilantraceno, 9-metilantraceno, fluoranteno y criseno.

Las concentraciones individuales fluctuaron en un rango de 8 a 455 ng/g, en tanto que las totales por muestras se presentaron en un rango de 88 ng/g para la muestra No.6 a 473 ng/g para la No.4, con una media aritmética de 248 ng/g y una desviación de 151 ng/g.

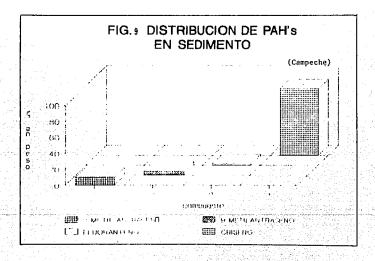
Según clasificaciones hechas (Jones, et al., 1978 y Harrison, et al., 1975), tanto los compuestos metilados del antraceno como el fluoranteno son inactivos dentro de la escala de carcinogenicidad. Sin embargo son importantes de considerar ya que como señala Lamparczyk y sus colaboradores (1988), éstos tres compuestos tienen la propiedad de ser altamente solubles en el agua. Mientras que el criseno ha sido calificado como un fuerte carcinógeno, junto con compuestos como el benzo(a)pireno (Lamparczyk et al., 1988).

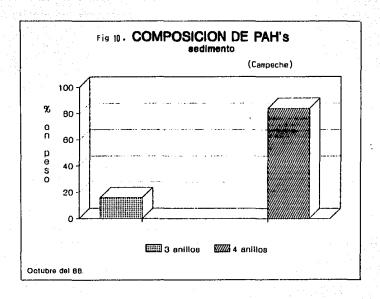
Tabla No.12 Concent en sedi			carbur	os arom		policíc Campeche	1
COMPUESTO			ES	TACION		e da V <sub>ers</sub> ales	
	1	2	3	4	5	6	7
2 metil antraceno 9 metil antraceno	17	14 N.D		10.00	11 <sub>2</sub>	4.6	16 11
fluoranteno	N.D	N.D 455	N.D	23	N.D	10 mg	N.D
criseno	134				ar english Water	inggeria. Treepris	
T-PAH's	177	469	128	473	276		127
N D No Detectado.							

La distribución porcentual en peso de los cuatro compuestos aromáticos (Figura No.9), se vió desplazada de manera notoria hacia el criseno (más del 80%), seguido en forma decreciente por el 2-metilantraceno, 9-metilantraceno y finalmente el fluoranteno.

En la Figura No.10, se grafican los aromáticos detectados, clasificados por número de anillos contra su porciento en peso. Se advierte que éstos, caen en la catagoria de aromáticos constituidos por 3 y 4 anillos, dándose un desplazamiento claro hacia estos últimos (84%).

Según estimaciones hechas por T. Wade y sus colaboradores (1988) en el Golfo de México, desde el sur de Texas hasta el sur de Florida, los PAH's formados por 3 y 4 anillos presumiblemente tienen su origen en la combustión incompleta de los hidrocarburos fósiles (pirólisis).





Plataforma continental frente al Estado de Tabasco.

En la Tabla No.13 se puede advertir la distribución de PAH's en sedimentos colectados durante Enero del 89 frente a las costas del Estado de Tabasco, en tal distribución es notorio observar la marcada inclinación cuantitativa (en forma decreciente) para los siguientes compuestos: benzo(a)antraceno (75-562 ng/g), fluoranteno (41-1296 ng/g), antraceno (45-262 ng/g) y criseno (52-356 ng/g), tratándose el primero y el último de PAH's fuertemente carcinógenos y los restantes inactivos en esta misma clasificación (Lamparczyk et al., 1988).

Tabla No.13 Distribución de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en sedimentos recientes (ng/g peso seco), colectados en la plataforma de Tabasco.

						ESTA	CION	ES						. * -	
Compuestos	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Naftalero	N.D.	N.D.													
2,6 Dimetilantomoeno	N.D.	34	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.									
Acereftilero	N.D.	39	N.D.												
Acerefteno	N.D.	N.D.													
Fluoreno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	84	68	N.D.	N.D.	87	61	66	64	69	158
Ferentrero	N.D.	24	N.D.	N.D.	N.D.	89									
Anthracero	149	101	100	45	158	253	262	172	112	201	128	101	50	190	79
Fluoranteno	87	151	251	305	633	98	54	70	319	310	62	61	145	41	1296
Pizero	72	44	54	57	91	67	86	61	53	58	90	49	94	65	79
Banzo(a)antraceno	120	118	139	215	340	251	424	250	250	283	190	84	75	235	562
Oriseno	76	57	83	81	55	356	110	134	121	90	94	93	73	84	62
Berzo(b)fluorantero	N.D.	67	N.D.	N.D.	N.D.	144									
Benzo(k)fluorantieno	N.D.	N.D.	N.D.	129	162	77	92	129	137	145	121	N.D.	N.D.	141	264
Berzo(a)pirero	N.D.	735	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.									
Banzo(ghi)parillano	N.D.	147													
Indo(1,2-0d)pireno	N.D.	103	N.D.	N.D.	N.D.	240									

M.D. . Vo detectable

Aún los compuestos inactivos antes citados, son importantes de considerar, dada su alta solubilidad en el agua, lo que los hace potencialmente tóxicos (Neff et al., 1979).

Cabe señalar que el benzo(a)pireno, citado como uno de los más agresivos carcinógenos por su alta actividad (Jones, 1978; Lamparczyk <u>et al.</u>, 1988 y Futoma <u>et al.</u>, 1981), además de ser considerado como un muy buen parámetro caracterizante de contaminación por hidrocarburos de origen antropogénico en el medio marino (Lamparczyk <u>et al.</u>, 1989), fue detectado con un valor de 735 ng/g para la estación No. 18. Por otra lado, compuestos como el naftaleno y acenafteno, no fueron detectados para la área de estudio.

En esta misma Tabla se manifiesta que la relación entre fenantreno y antraceno es muy amplia, lo cual según Spostol y sus colaboradores (1983) indica que el aporte de PAH's puede deberse a un origen petrogénico, éste comportamiento se mantiene a excepción de las estaciones 22 y 10, las cuales sustentan una relación cuantitativa estrecha, que evidencia presumiblemente un origen de tipo pirolítico (Pruell et al. 1986, Sporstol et al. 1983).

Las concentraciones totales por muestra oscilaron entre 455 y 3120 ng/g, con un valor promedio de 1052 ng/g y una desviación estandar de 582 ng/g. Los máximas niveles correspondieron a las estaciones 22 (3120 ng/g), 18 (1709) y 12 (1439), mismas que como se aprecia en el mapa de la zona (Fig.2), se localizan frente (estacion 22) y próximas a la desembocadura del Sistema Grijalva-Usumacinta, considerado como uno de los de mayor aporte volumétrico en el país.

La máxima concentracion de hidrocarburos aromáticos totales detectada fué para la estación número 22, presuntando de igual forma un segundo máximo en concentración de Carbono Orgánico cuantificado para el íros (1.323). Al tratar de establecer un posible vínculo entre las concentraciones de Carbono Orgánico y las concentraciones de hidrocarburos detectados, se pudo determinar como lo han demostrado otros estudios en áreas tropicales y subtropicales (Herbes, 1977 y Van Vleet et al., 1984), que no existe una relación directa significativa entre ellas (r=0,28).

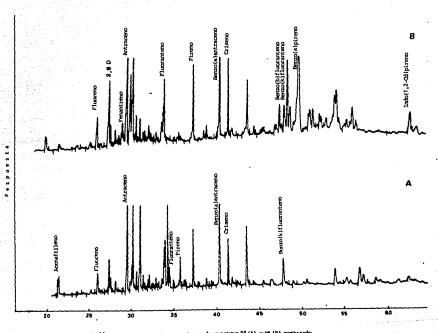
Cabe señalar que las fuentes de materia orgánica en el ecosistema bentónico del Banco de Campeche, están dadas por la exportación de material formado por plantas acuáticas y terrestres de la Laguna de Términos, y del Sistema Grijalva-Usumacinta (Flint, 1980).

Bessonov y sus colaboradores (1971) determinaron que la acumulación de materia orgánica en el Oeste del Banco de Campeche tiene su origen primario en la desembocadura del Sistema Grijalva-Usumacinta. De esta forma, se asume que la riqueza de materia orgánica aportada por la Laguna de Términos y el Sistema Grijalva-Usumacinta, genera la alta productividad prevaleciente en la zona (Soto, L.A., 1979).

La Figura 11, expone los cromatográmas de la fracción aromática pertenecientes a las estaciones 21 (A) y 18 (B); apreciándose que éstos sedimentos poseen una gran variedad de hidrocarburos aromáticos, desde los más ligeros como el fluoranteno y el acenaftileno ( con 2 anillos aromaticos), hasta los más pesados como el benzo(a)pireno y el indeno(1,2,3-cd)pireno (con 5 anillos aromáticos). Otra característica importante de considerar, es la ausencia casi total de "hump" en estas muestras. Lo anterior, como lo señalan algunos autores (Macko et al., 1981) posiblemente es ocasionado por un aporte antropogénico reciente al medio marino.

Si bien, el rango de compuestos es amplio (Figura No.12), la predominancia de los aromáticos con tres anillos (fenantreno, antraceno y fluoranteno) y cuatro (pireno, benzo(a)antraceno y criseno), provenientes muy probablemente como ya se citó, de la combustión incompleta de los hidrocarburos fósiles.

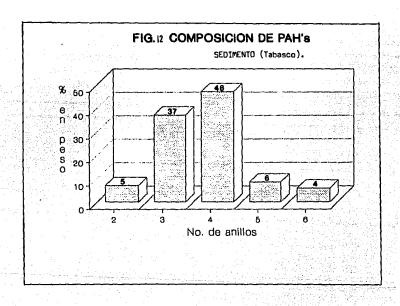
La entrada de este tipo de compuestos puede tener varias vías, según Lee y sus colaboradores (1977) la materia particulada del aire urbano contiene hidrocarburos aromáticos formados durante la pirólisis de combustible fósil (petróleo, carbon, madera) a altas temperaturas. Por lo que su entrada inclusive puede ser por medio de precipitación pluvial o bien llevada hacia la superficie del mar por escurrimientos de estas.



 $f(\underline{g},1)$  Cromatogramas de las estaciones de muestreo 27 (A) y 18 (B) mostrando la distribución de los PAH's en sedimentos recientes.

Una vez en la superficie de mar, muchos de éstos compuestos dada su baja solubilidad y carácter hidrofóbico, pueden ser adsorbidos sobre la materia particulada (May et al., 1978).

Actualmente la comunidad científica considera a los PAH's como compuestos ubicuos, presentes en todos los sistemas marinos del mundo (Laflamme e Hites, 1978; Pancirov y Brown, 1977; Yongblood y Blumer, 1975; Windsor e Hites, 1979; Brown y Weiss, 1978).



#### 6.4. Hidrocarburos aromáticos totales

En la Tabla No. 14 se muestra la concentración de hidrocarburos aromáticos en diversos sedimentos recientes, siendo los niveles datectados en el presente trabajo, semejantes a los de ambientes como el del Sur del Mar Baltico, el cual presenta un rango entre 0.4 y 3.4 ppm como máximo, y que segun Lamparczyk y sus colaboradores (1988) asumen corresponde a muestras vecinas a áreas industriales.

De igual forma, valores descritos por Echaniz (1988) para tres Islas Arrecifales del Estado de Veracruz, confirman que éste ambiente con concentraciones del orden de 56 E-2 a 5.3 ppm, presenta evidencias de aportes por hidrocarburos de tipo antropogénico.

En la region Noroeste del Golfo Arábigo, investigaciones efectuadas por Al-Saad en el año de 1987, demustran que aún con concentraciones entre 2 E-4 y 0.08 ppm, esta zona se encuentra impactada por hidrocarburos de tipo antropogénico, debidos muy probablemente a factores como desechos de refinerias y áreas portuarias, así como a posibles aportes por operaciones de buques tanque e incluso fugas naturales. A conclusiones similares para esta misma zona llegaron Zarba y sus colaboradores en en el año de 1985.

En esta tabla también es posible apreciar el rango de valores detectado para la plataforma continental de los E.U, el cual oscila entre 5 E-3 y 36 ppm, con un valor promedio de 0.507 ppm, tales valores corresponden a un total de 51 estaciones localizadas desde Texas hasta el Sur de Florida, mustreadas y analizadas en el año de 1988 por Wade y sus colaboradores, dicho trabajo fué en parte efectuado con el fin de compararlo con los análisis hechos en el año de 1986 por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) en esta misma zona, los que en este caso presentaron un valor promedio de 0.183 ppm, por lo que fué posible concluir que si bien los niveles detectados en ambos estudios son bajos, en comparación con otras zonas, se presentan indicios de posible acumulación de estos contaminantes.

TABLA No.14 Concentración de hidrocarburos aromáticos (ppm) en sedimentos recientes del presente trabajo comparada con diferentes localidad.

Localidad	Concentración Referencia
Golfo de México (Plata	orma de E.U) 5E-3 - 36 WA
Mar Baltico	0.4 - 3.4 LA
Islas Arrecifales de V	racruz 56E-2 - 5.3 EC
Region Noroeste del Go	fo Arabigo 2E-4 - 0.08 AL
Plataforma de Tabasco	Campeche 9E-2 - 3.1 ET
WA: Wade <u>et al</u> .(1988); EC: Echaniz H.V (1988)	LA: Lamparczyk <u>et al</u> . (1988). ; AL: Al-Saad H (1987); ET: Este trabajo.

Finalmente, se muestra el rango de valores detectados para la zona de estudio, siendo este del orden de 9 E-2 y 3.1 ppm con una media de 0.800ppm, el que aunque bajo, es superiores en concentración media hasta en más del 57% a los reportados para la parte Norte del Golfo de México, asímismo superiores hasta en dos ordenes de magnitud a los citados para el Golfo Arábigo, similares a los del Mar Báltico y ligeramente inferiores a los de algunas Islas Arrecifales de Estado de Veracruz.

Se estima que los resultados de la fracción aromática arrojados por el presente estudio son importantes de tumarse en consideración, ya que como ha sido señalado (Neff, 1979), los niveles más usuales en agua marina, ríos no contaminados, aguas epicontinentales y aguas potables se presentan en concentraciones menores a 0.1 ppb.

#### 6.5. Hidrocarburos totales en sedimento

En la tabla 15, se muestran los niveles (ppm) de hidrocarburos totales en sedimentos recientes de diversas regiones, incluyendo la del presente estudio. Se puede apreciar que los valores de la plataforma continental de los Estados de Tabasco y Campeche, se encuentran dentro del intervalo propuesto por Tissot y Welte (1978), para cuencas oceánicas y costeras libres de contaminación (menor a 70 ppm).

Las concentraciones detectadas en este trabajo (0.1 - 3.4 ppm), fluctúan en el rango de las reportadas (Van Vleet et al. 1984; Van Vleet y Reinhardt, 1983; Gearing et al. 1976 y Pierce 1983) para el Norte del Golfo de México, especificamente en el área Suroeste de Florida, considerada como un sitio de grandes acentamientos humanos y por ende con aportes de hidrocarburos de tipo antropogénico, pero que dadas las temperaturas que prevalecen en esta, aunado a la intensa degradación microbiana, los niveles por este tipo de contaminantes son bajos.

Otras zonas, donde los niveles de hidrocarburos pueden ser bajos, es en regiones oceánicas con escasa influencia continental, tal es el caso de la planicie del Oceáno Atlántico (30 N, 60 W) con un rango entre 1.2 y 2.9 ppm (Farrington y Tripp, 1975), y el mar de Noruega con 10-11 ppm (Clark y Macleod). En estas zonas pelágicas el aporte de hidrocarburos se debe fundamentalmente a los desechos de organismos marinos (NAS, 1975). Los bajos niveles de estos desechos, junto con condiciones de alta oxigenación del agua, que favorece la degradación de dicha materia, redunda en las concentraciones determinadas.

Por otra parte, regiones como el Golfo de Batabanó en Cuba y algunas Islas Arrecifales del Estado de Veracruz, deben sus altas concentraciones a grandes aportes de tipo terrígeno en el caso de la primera (Hunt, 1961) y a la combinación de fuentes terrígenas y antropogénicas la segunda (Echaniz, 1988).

Tabla No.15 Concentración de hidrocarburos totales (ppm) en sedimentos recientes del presente trabajo y de diversas regiones.

Localidad	Concentración Referencia
Islas arrecifales de Veracruz	35 - 104 EC
Golfo de Batabanó (Cuba)	15 - 85 HU
Charlotte Harbor, Florida	O.B - 88 VV
Mar de Noruega	10 - 11 CM
Tampa Bay, Florida	0.3 - 10.5 VR
Deste de la Plataforma de Florida	1.2 - 7.3 GE
Planicie del Océano Atlántico	1.2 - 2.9 FT
Golfo de México	1.3 VV
Surceste de la Plataforma de Florida	0.1 - 1.2 PI
Plataforma de Tabasco y Campeche	0.1 - 3.4 ET

FT: Farrington y Tripp (1975); CM: Clark y Macleod (1977).

EC: Echaniz H.V (1988); VV: Van Vlett et al. (1984).

VR: Van Vleet y Reinhardt (1983); GE: Gearing et al. (1976).

HU: Hunt (1961); PI: Pierce (1983); ET: Este trabajo.

## 6.6 Identificación y cuantificación de hidrocarburos alifáticos organismos

La distribución de n-alcanos en las muestras de organismos seleccionadas, siendo la 3 y 7 de custáceos (P. aztecus y P. duorarum) y la 4 y 6 de peces (Gerridae, Caragidae, Millidae y Siluridae), se muestra en la Tabla No.16, presentando alifáticos con un tamaño de cadena en un intervalo de n-C10 a n-C30, el cual es más amplio que el detectado para los sedimentos correspondientes.

Cabe destacar que fué en los peces (estación No. 4) donde unicamente fueron cuantificados los n-alcanos mas ligeros (nC10, 11, 12, 13 y 14). Así mismo que los más pesados (nC25, 26, 27, 28, 29 y 30), sólo se presentaron en las muestras de crustáceos.

Tal diferencia es ratificada por los cromatográmas (Figuras. 13 y 14), los que además destacan un "hump" casi nulo, en el caso de peces, pero bien definido para las muestras de crustáceos.

												1	io. I	CARBO	010								
	10	11	12	13	14	15	16	17	P	18	Ī	19	26	21	22	23	24	25	26	27	28	29	39
3	1.D	M.D	H.D	K.D	N.D	75	138	153	76	202	101	52	53	86	93	376	618	994	1486	1726	1234	1571	1.D
4	128	96	54	12	31	51	48	66	56	47	24	H. D	231	#.D	193	H.D	N.D	H.D	N.D	M.D	B.D	H.D	ı.D
6	H.D	H.D	N.D	M.D	H.D	34	29	81	77	61	26	H.D	58	M.D	61	35	51	M.D	N.D	M.D	H.D	N.D	M.D
	N.D	H.D	N.D	1.D	H.D	34	29	81	71	61	28	H.D	58	1. D	61	35	51	M.D	N.D	M.D	H.D		N.D 1411

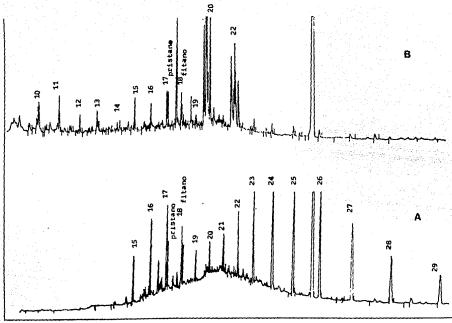


Fig.13 Cromatogramas de distribución de la fraccion alifática en organismos correspondientes a las estaciones 3(A) (crustáceos) y 4(B)(peces).

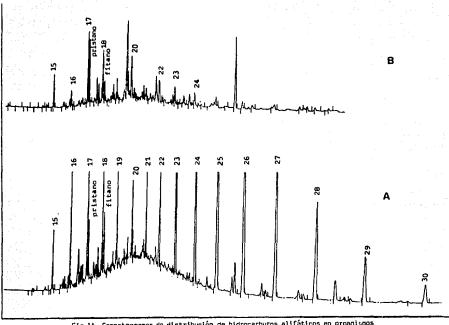


Fig.14 Cromatogramas de distribución de hidrocarburos alifáticos en organismos correspondientes a las estaciones 7 (A) (crustáceos) y 6 (B) (peces).

Las concentraciones totales de n-alcanos, expresada en ng/g fluctuaron entre 451 y 13178 para las muestras 6 y 7 respectivamente, siendo distintiva la concentración para las muestras de peces, en las cuales se detectó un valor promedio de 478 ng/g, y las de crustáceos con un valor promedio de 11353 (Tabla No.17).

Lo anterior es algo importante de considerar, ya que refleja una captación selectiva de hidrocarburos por parte de los diferentes organismos, siendo más accesibles los más pesados, por su mayor velocidad de sedimentación (Meyer y Quinn, 1973), para los organismos bentónicos, contrario a lo que sucede con los organismos pelágicos, en los que es más viables de captación los hidrocarburos con menor peso molecular, dada la factibilidad de que estos sean "tomados" de la columna de agua antes de ser degradados o perderse por factores como evaporación (Cripps y Watkinson, 1978). Lo anterior se puede corroborar con la ausencia de los alifáticos nC10, 11, 12 y 13 en el sedimento de la misma estación.

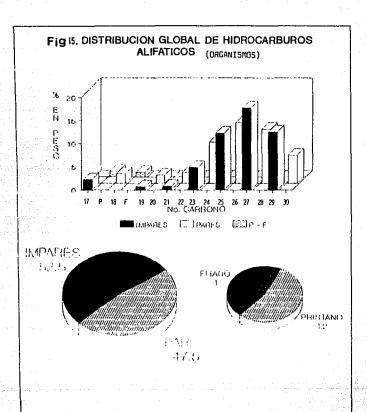
Tabla No.	17 Resul	Ltados de i	lidrocarbu	uros Alif	áticos	teler
		ganismos				
ESTACION	Ţ	A (C10-30 (ng/g)	) CPI	Г <u>Р</u> ,	/F.	
* 3 + 4		9548 505 —	1.2	<b>可能够多的</b>	Service of the first	
+ 6 * 7		451 13178	0.2 1.2	MARKET PER		
* crustác	eos, +	oeces.				

En la Figura No.15, se grafica la distribución de n-alcanos con respecto al porcentaje en peso con que fueron registrados, siendo notorio el desplazamiento que se da hacia los alifáticos con cadenas más largas (n-C23 a n-C30). Este sesgo en la gráfica es debido a los altos niveles de alcanos en este rango que se detectaron para las muestras de crustáceos.

En esta misma, se denota la composición porcentual de alifáticos, clasificados en n-parafinas con número de carbonos impares y pares, teniéndose una distribución bastante homogénea (impares 52.5% y pares 47.5%), lo cual como se muestra en la Tabla No. 17, es debido únicamente a las muestras 3 y 7, ya que estas poseen valores de Indece Prefencial de Carbono muy próximo a la unidad, en tanto que las muestras 4 y 6 al denotar valores de CPI mucho menores a la unidad, nos indican una prefencia hacia los n-alcanos de cadenas con número de carbonos pares.

La presencia de los isoprenoides pristano y fitano fué cuantificable para todas las muestras, en un rango de concentraciones entre 56 y 77 ng/g para el pristano y de 24 a 101 ng/g para el fitano.

La relación pristano/fitano, arrojó diferencias marcadas entre las muestras de peces y crustáceos, siendo altos para las primeras (2.3 y 2.7) y muy próximos a la unidad para las segundas (0.7 y 0.8). Lo anterior reflaja una mayor presencia de un isoprenoide de tipo biogénico (Blumar et al., 1973), para las muestras de peces, asícomo la predominancia de un isoprenoide de origen antropogénico (Osterroht y Petrick, 1982) en las de crustáceos.



# 6.7. Identificación y cuantificación de hidrocarburos aromáticos organismos

En la Tabla No.18 se muestran las concentraciones de hidrocarburos aromáticos Policíclicos en organismos. La fluctuación de estas se presentó en un rango de 17 ng/g para el fenantreno en la muestra 4 a 1998 ng/g para el criseno en la estacion 3, en tanto que las concentraciones totales por muestra oscilaron entre 535 para la estacion 6 y 2111 ng/g para la 3.

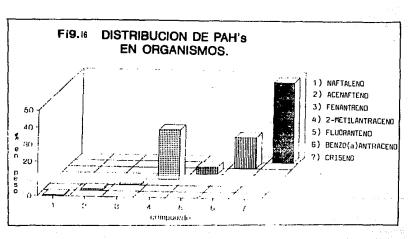
Es importante hacer notar que mientras las muestras de organismos presentaron los PAH's naftaleno (23ng/g), acenafteno (21-30 ng/g), fenantreno (17-27 ng/g), 2-metilantraceno (302-1339 ng/g), fluoranteno (44-125 ng/g), benzo(a)antraceno (113-899 ng/g) y criseno (429-1998 ng/g), los sedimentos correspondientes mostraron una menor diversidad de compuestos así como niveles más bajos, siendo el 2-metilantraceno, el fluoranteno y el criseno los compuestos detectados tanto en las muestras de sedimento como de organismos, mientras que el 9-metilantraceno solo fué registrado para sedimento.

COMPUESTO		ESTA	CION	
	3 *	4 +	6 +	7 *
NAFTALENO	N.D	23	N.D	N.D
ACENAFTENO	N.D	N.D	21	30
FENANTRENO	- N.D	17	N.D	27
?-METILANTRACENO	N.D	1339	302	N.O
FLUORANTENO	N.D	72	125	44
BENZO(A)ANTRACENO	113	N.D		899
CRISENO	1998	204	88	429
T-PAH's	2111	1555	535	1429

La mayor concentración de PAH's en organismos con respecto a los sedimentos correspondientes fué clara, presentando la estación No. 3, 128 ng/g para sedimento y 2111 ng/g para organismos, la 4, 423 ng/g contra 1555 ng/g, la 6, 88 ng/g contra 535 ng/g y la 7, 127 ng/g contra 1429 ng/g, respectivamente.

El gráfico del porcentaje en peso que presentó cada uno de los PAH's detectados, se muestra en la Figura No.16, evidenciando un máximo para el criseno seguido en forma decreciente por el 2-metilantraceno, el benzo(a)antraceno y el fluoranteno.

Siendo el criseno y el benzo(a)antraceno clasificados por Lamparczyk y sus colaboradores (1988) como fuertes carcinógenos, mientras que el 2-metilantraceno y el fluoranteno son catalogados como compuestos con carcinogenicidad nula por estos mismos autores, pero que debido a su alta solubilidad son utilizados en estudios de monitoreo de contaminación.

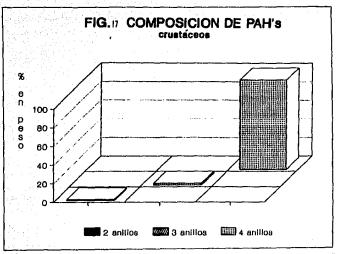


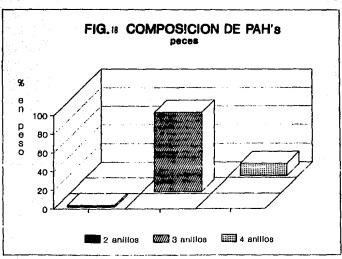
Al efectuar una clasificación de los PAH's por número de anillos, predominan de los constituidos por 4 anillos bencénicos (benzo(a)antraceno y criseno) con un 65% en peso, seguidos de los de 3 (fenantreno, 2- metilantraceno y fluoranteno) con un 34% en peso y finalmente los formados por 2 (naftaleno y acenafteno) con el 1%.

Se considera que dicha distibución global, resulta ser un tanto engañosa, ya que como se aprecia en la Tabla No. 18 y se corrobora en las Figuras No.17 y 18, la selectividad de los PAH's es diferente para las muestras de peces y crustáceos. Son predominantes (85% en peso) los de 3 anillos aromáticos en los primeros, y los de 4 (97% en peso) para los segundos.

Esta selectividad concuerda con lo expuesto por Wade y sus colaboradores (1988), ya que los compuestos constituídos por dos anillos aromáticos como el naftaleno y el acenafteno, así como los formados por 3 anillos, son más solubles en el agua, y por lo tanto más accesibles para los organismos como los peces o los moluscos. De igual forma estos compuestos, presentan menor probabilidad de llegar hasta los sedimentos, por ser atacados previamente por factores como la degradación microbiana y la evaporación en la columna de agua (Lee et al, 1978; Lee y Ryan, 1983), siendo así poco disponibles para organismos como los crustáceos.

En el caso contrario los PAH's de alto peso molecular, constituidos por 4 anillos (benzo(a)antraceno, criseno), 5 anillos (benzo(a)pireno) o hasta 6 anillos aromáticos (benzo(ghi)perileno), presentan baja solubilidad en el agua, por lo que tienen mayor factibilidad de ser removidos de esta columna por sedimentación, depositándose en el piso marino donde pueden establecer alguna relación con los organismos bentónicos y principalmente con aquellos que mantienen hábitos alimenticios de tipo detritívoro como el camarón.





Es posible que si bien, los niveles de PAH's en estos organismos excedenhasta en un 800% el de los sedimentos correspondientes, éstas concentraciones no resultan ser tan altas como las descritas para otros organismos como es el caso de <u>Crassostrea virginica</u> (Echaniz, 1988; Lee et al., 1978).

Lo anterior puede responder a varias razones como son: A que en el medio circundante, los niveles de estos compuestos sean menores. A que los habitos alimenticios de los organismos analizados en este trabajo son diferentes, o bien a que como lo señalan algunos autores (Hansen et al., 1978; Botello, 1975; Cox y Anderson, 1973; Neff et al., 1976), tanto camarones como peces, tienen la capacidad de metabolizar hidrocarburos del petróleo, y que después de un período de tiempo de estar sujetos a la acción de estos contaminantes, son descargados de sus tejidos a través de enzimas asociadas con la destoxificación, cosa que no sucede con organismos como los moluscos, quienes los bioacumulan.

Los cromatográmas que ofrecen la distribución de los PAH's en los organismos analizados se muestran en la Figura No.19. Apreciándose que un compuesto ligero (bajo peso molecular) como el naftaleno, solo fué detectado en la muestra No. 4 (peces), y que los compuestos más pesados como el benzo(a)antraceno y el criseno se presentaron en niveles mucho mayores en las muestras de crustáceos (cromatograma c), siendo el benzo(a)antraceno unicamente detectado en estos organismos.

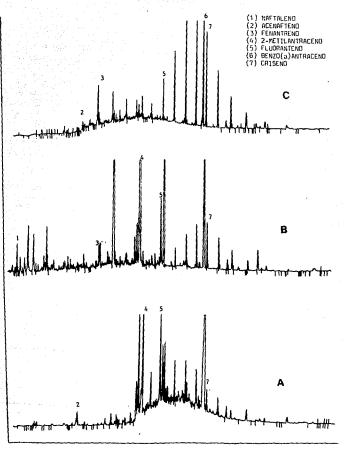


Fig. 19 Cromatogramas de distribución de hidrocarburos aromáticos en organismos correspondientes a las estaciones 6 (A) (peces), 4 (B) (peces) y 7 (C) (crustaceos).

### 6.8 Hidrocarburos totales en organismos

Tanto en la fracción alifática como aromática, fué apreciable la diferencia existente entre las muestras de peces y crustáceos desde el punto de vista cuantitativa como cualitativa, tales difencias tratan de ser resaltadas en el siguiente cuadro comparativo:

Tabla No.19 Comparación de los resultados de diferentes parámetros entre peces y crustáceos.

PARAMETRO	PECES	CRUSTACEOS
CONCENTRACION MEDIA DE HC ALIFATICOS (ng/g)	478 <u>+</u> 27	11 363 ± 1815
RANGO DE 11-ALCANOS DETECTADOS	C10 - C24	C15 - C30
INDICE PREFERENCIAL DE CARBONO	0.2 ± 0	1.2 ± 0
RELACION P/F	2.5 <u>+</u> 0.2	0.75 <u>+</u> 0.05
MEZCLA COMPLEJA NO RESUELTA	NULA	BIEN MARCADA
CONCENTRACION MEDIA DE HC. AROMATICOS (ng/g)	1095	1770
PREFERENCIA DE PAH'S	3 ANILLOS	4 ANILLOS
CONCENTRACIONES TOTALES (ng/g)	1573	13 133

En la fracción alifática se evidenció una gran diferencia cuantitativa, excediendo las concentraciones detectadas en crustáceos hasta en más de 20 veces a los niveles presentes en peces.

En tanto que para la fracción aromática, las concentraciones detectadas sólo fueron mayores en un 39% para las muestras de crustáceos.

Tal discrepancia como ya se anotó, puede tener su origen en la diferente disponibilidad de estos compuestos para ambos organismos, ya que como ha sido señalado por Neff (1979), los habitats donde se desarrollan éstos, pueden poseer marcada diferencia en concentración, pudiendo los sedimentos exceder hosta en un 300° a los de la columna de agua, de igual forma, tal difencia puede ser remarcada por el propio metabolismo de los organismos.

En el caso particular de peces y crustáceos, estudios efectuados (Lee et al., 1972 y Anderson et al., 1974), han demostrado que tienen una velocidad de metabolismo diferente, siendo mayor y más rápidamente liberados estos compuestos al medio acuático por los peces. Es la piel de estos organismos un sitio importante de acumulación y eliminación de hidrocarburos del petróleo, especificamente de PAH's (Varanasi et al., 1978).

Al efectuar un estudio sobre contaminación por hidrocarburos es necesario el análisis cualitativo, dada la importante información que nos proporciona sobre las probables fuentes de origen, por lo que una vez efectuado el análisis en este sentido, fué posible determinar como lo señala el mismo cuadro comparativo, que para el caso de peces, el poseer n-alcanos de cadena más corta y con desplazamiento cuantitativo hacia los de cadenas pares (CPI= 0.2), así como la predominancia del isoprenoide pristano (p/f=2.5), probablemente esté vinculado con la presencia de hidrocarburos con un origen biogénico de tipo marino como el del zooplancton, siendo esté el mayor componente de los copépodos y consecuentemente de los peces (Blumer et al. 1967).

Lo antes señalado, no excluye la contribución por fuentes antropogénicas, ya que al verificar la fracción aromática en estas muestros, se determinó como ya se dijo, la presencia de compuestos como el naftaleno, fenantreno, 2-metilantraceno, fluoranteno y criseno, teniendo todos ellos, muy probablemente un origen pirolítico (Wade et al., 1988).

A excepción del criseno, que constituyó el 13% en peso del total de PAH's detectados en estos organismos, los demás aromáticos fueron compuestos con mucho mayor solubilidad (May, 1980), lo que probablemente se explica dada su mayor disponibilidad para los peces por permanecer durante más tiempo en la columna de agua antes de ser sedimentados, o lo que es más factible, ser degradados por factores como la evaporación y la acción microbiana en la propia columna de agua (Wade y Quinn, 1980).

Por otra parte, las muestras de crustáceos trabajadas, evidenciaron un comportamiento muy distinto, reflejando la presencia de n-alcanos con cadenas más largas (mayor peso molecular), así como la ausencia de una dominancia de n-parafinas impares sobre pares (CPI=1.2), una ligera preferencia del isoprenolde fitano (p/f=0.75) y la presencia bien marcada de un "hump". Tanto la presencia de este último parámetro como la de concentraciones próximas o iguales a la unidad del CPI y de la relación p/f han sido reportadas (NAS, 1975) como parámetros indicadores de contaminación por hidrocarburos del petróleo.

- Al efectuar la revición de la fracción aromática de las mismas, se observó, una captación selectiva de compuestos, predominando (97% en peso) los más pesados y por tanto menos solubles (benzo(a)antraceno y criseno), presentando por esta característica, como lo señalan algunos autores (Lee et al. 1978; Lee y Ryan 1983), más facilidad de sedimentación y por ende más disponibilidad para organismos bentónicos con hábitos alimenticios detritívoros como los crustáceos.
- Si bien los niveles de hidrocarburos totales presentes en las muestras de organismos analizados en el presente estudio (1573 ng/g para peces y 13 133 ng/g para crustáceos), son similares a los descritos para organismos de zonas libres de contaminación antropogénica, tal aseveración debe tomarse con precaución, ya que como ha sido señalado por autores como Meff en el año de 1977, para el caso específico de hidrocarburos aromáticos, niveles en el intervalo de 0.2 a 10 ppm, en el cual caen las muestras analizadas en este trabajo, producen una toxicidad aguda en los organismos acuáticos, más aún,

que concentraciones del orden de 5 a 100 ppb producen ya una respuesta deleterea subletal.

Concentraciones en el intervalo de ppm de aromáticos, producen toxicidad aguda en plantas acuáticas, reduciendo la división celular, inhibiendo la fotosíntesis o incluso matando completamente la célula. Así, los compuestos con mayor peso molecular ( cuatro o más anillos aromáticos, como los detectados en crustáceos), son los causantes de problemas de toxicidad más severos (Hutchinson et al., 1980).

Es importante señalar que otras investigaciones concluyen que el mecanismo de toxicidad más común producido por los hidrocarburos aromáticos, ésta dado por los de peso molecular bajo (menos de tres anillos aromáticos), el cual consiste en la interferencia con el adecuado funcionamiento de la membrana celular y el sistema enzimático asociado con la misma. Por lo antes expuesto, es posible vislumbrar la gran nocividad que revisten compuestos como los hidrocarburos aromáticos en toda sus gama, aún en concentraciones mucho menores a las detectadas en los organismos analizados en este trabajo.

# 6.9. Caracterización y cuantificación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en sedimentos recientes (comparación de métodos).

Grandes avences en la metodología de la cromatografía de gases se han reportado durante los últimos años, efectuándose detecciones a nivel de ng, y mejor resolución en la composición de hidrocarburos en muestras marinas (Lee y Wright, 1980; Cram y Yang, 1980; Grob y Grob, 1976 y 1977; Schomburg et al., 1977).

Esta excelente resolución producida por la cromatografía de gases, deriva en gran medida de la utilización de las columnas capilares introducidas desde hace algunas décadas por Golay (1958), las cuales vienen a terminar con las limitaciones de las columnas de acero y vidrio empacadas. Esto aunado a la introducción de sistemas de automatización tanto de inyección como de integración han revolucionado tanto la sensitividad como la rapidez de análisis.

Una vez, contándose con medios instrumentales más eficientes, se ha abordado en la investigación de métodos analíticos cada vez más eficientes, y la reducción en la sofisticación, originando el abatimiento de tiempo y costos.

Se han hecho múltiples trabajos sobre métodos de caracterización del petróleo, por ejemplo Reed (1977) sobre muestras de breas en aguas, Reed y Kaplan (1977) sobre derrames petroleros en el mar, y Overton et al. (1980) en el petróleo del Ixtoc I.

La comparación de los métodos de extracción y purificación propuestos por CARIPOL en 1986 (Fig.3) y Botello en 1978 (Fig.4) fué efectuada mediante el procesamiento de 5 muestras de sedimentos recientes, colectados durante Enero de 1989. Es importante aclarar que el procesamiento de las muestras por el método de Botello, estuvo a cargo del propio autor.

métodos tienen como características comunes, el uso de la cromatografía de gases capilar, y la utilización de la detección por ionización a la flama. Este tipo de equipo y detector, proporcionan información considerable, sobre la composición de hidrocarburos en una muestra, para un intervalo de punto de ebullición dado, siendo uno de las más poderosos para una amplia caracterización de hidrocarburos (Crowley et al. 1980; Rasmussen, 1976; Clark y Jurs, 1979) y productos refinados del petróleo (Ury. 1981). De igual forma, al estar acoplado a un integrador, proporciona la composición relativa de compuestos saturados y aromáticos en muestras problema (Patton et al., 1981, Atlas et al., 1981; Boehm y Fiest, 1980).

## Hidrocarburos Alifáticos.

Los resultados de las concentraciones de hidrocarburos alifáticos en sedimento, expresadas en ng/g para los dos métodos en cuestión, se aprencian en la Tabla No.20. Presentándose concentraciones totales promedio de 160 ng/g con una desviación estandar de 79 ng/g para el método de Botello y de 148 ng/g con una desviación de 37 ng/g para el de CARIPOL.

Las muestras trabajadas mediante la metodología propuesta por CARIPOL acusaron mayores niveles para hidrocarburos con número de carbonos igual a 17, 20, 21 y del 27 al 31 (exceptuando al n-C30), asícomo del isoprenoide pristano, siendo el alcano con n-C31 solo detectado por este método. Las concentraciones de los hidrocarburos alifáticos con número de carbonos intermedios (C22-C26), junto con el C18, 19 y 30 fueron mayores por el método de 90tello.

Tabla No.20 Concentración de Hidrocarburos AllFáticos (ng/g) en muestras de sedimento (comparación de métodos )

IUESTRA	C17	_P	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C25	C27	C28	C29	C30	C31	
18.	13	14	6	5	4	14	6	12	9	15	N.D	. 9	26 -	16	N.D	N.D.	147
1C	12-	17	3	3	5	13	5	8	6	13	.13	14	21	N.D	N.D	N.O	133
28	3	N.D	Ü	6	; <b>3</b>	11	15	7	10	14	44	8	N.D.	N.D	.N.D	N.D	.129
2C	15.,	22	6	N.D.	.∵8∵.	36	5	11	14	2	7	15	- 25	N.D	N.D	34	200
3B	11	N.D	5	6	N.O	-14	7.,	- 6	7	13	202	7	N.D	N.O	N.D.	N.D	278
3C	6	10	N.D	8	18	22	31	. N.D	N.D	. 8	N.D	7	N.D	N.D	N.D	N.D	111
4B	N.D	N.D	13	N.D	8	19	22	26	20	43	N.D	N.D	N.D	N.D	32	N.D	183
4C	В	3, ,		::2:	3	9	2	5,	3	6	111	14	В .	26	19	N.D	123
58	N.D	N.D	N.D	5	4	8	5	. 4	3	8	17	8	N.D	N.D	N.D	N.D	62
5C	10	11	N.O	N.D	4	23	-4	10	.10	18	_10	17	7	47	N.D	N.D	171
	41148	1. 79% 1. 79%				alegy, sy Status											$\overline{X}B = 1$ $\overline{X}C = 1$
9	27	14	32	22	-19	64	55	55	49	93	263	32	26	16	32	N.D	
<b>≴</b> P	3.4	1.8	4.0	2.8	2.4	8.0	6.9	6.9	6.1	11.6	32.9	4.0	3.2	2.0	4.0	N.D	
C	61	63	13	13	38	103	47	34	33	47	41	67	61	73	19	34	
<b>(</b> P	8.2	8.4	1.7	1.7	5.1	13.8	6.3	4.5	4.4	6.3	5.5	9.0	8.2	9.8	2.5	4.6	

Los resultados de porcentaje en peso individuales, expresados en esta misma tabla, asícomo la distribución global de hidrocarburos alifáticos para los dos métodos, expuesta en forma gráfica en la Figura No.20, acusan una gran homogeneidad en cuanto a compuestos y concentraciones detectadas. Con excepción del n-C31, el cual únicamente fué registrado por el método de CARIPOL, los alcanos restantes fueron detectados por ambos métodos con discrepancias menores al 8% en peso, registrándose el caso excepcional del n-C26, que presentó una gran disimilitud. Cabe destacar que ésta diferencia en concentración detectada para el n-C26, es debida fundamentalmente a los altos niveles de este en la muestra 3 por el método de Botello, por lo que no se excluye la posibilidad de contaminación.

Los cromatogramas (Fig.21) corroboran la similitud en los n-alcanos detectados en sedimentos de las muestras 1,2,3 y 5. Es importante destacar la presencia de una mayor área perteneciente a la Mezcla Compleja No resuelta en todas las muestras analizadas por el método de Botello.

Por comunicación directa con el propio autor, se supone que el mayor "hump" presente en sus muestras, es debido a problemas durante la cromatografía en columna, fundamentalmente por arrastre de compuestos que no es posible resolver posteriormente o bien por contaminantes del propio empaque. Se excluye definitivamente la posibilidad de que esta característica en los cromatogramas sea producida por factores de la cromatografía de gases capilar, dado que las condiciones de operación del equipo fueron las mismas para ambos análisis.

Por lo que queda abierto para posteriores estudios la determinación con toda exactitud del factor o factores que produjeron tal característica en los cromatogramas.

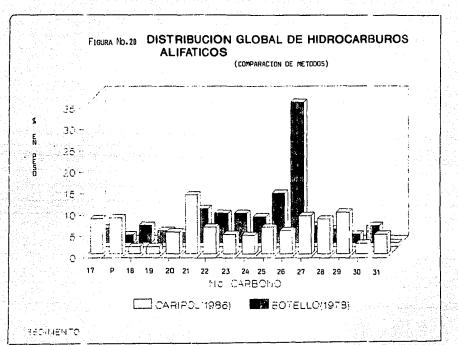
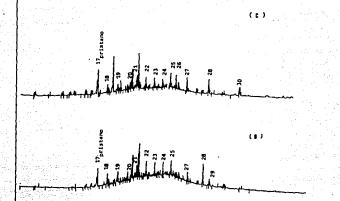
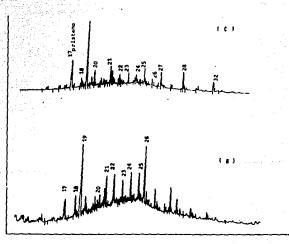


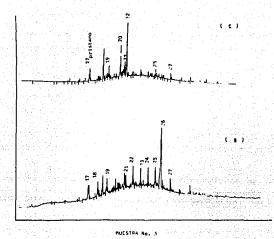
Figura No.21 CROMATOGRAMAS DE LA FRACCION ALIFATICA EN SEDIMENTOS RECIENTES
CORRESPONDIENTES A LA COMPARACION DE LOS METODOS DE EXTRACCION
Y PURIFICACION PROPUESTOS POR BOTELLO, 1978 (B) Y CARIPOL,
1986 (C).

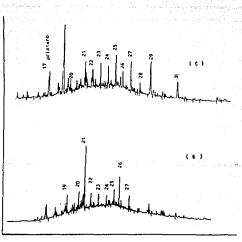






MUESTRA No. 2





ESTA TESIS NO DE

#### Hidrocarburos aromáticos

Las concentraciones totales por compuesto detectadas mediante los métodos comparados, expresadas en ng/g, se presentan en la Tabla No.21, siendo la concentración media por muestra de 641 ng/g y 865 ng/g para la de Botello y CARIPOL respectivamente.

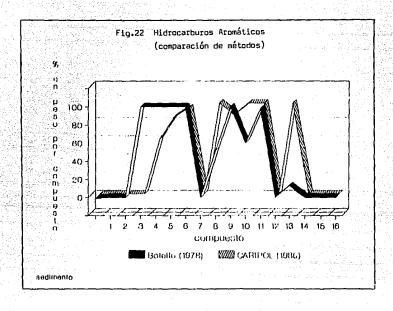
Se aprecia que compuestos como el naftaleno, acenafteno, 2,6 dimetilantraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno no fueron detectados por ambos métodos, en tanto que el acenaftileno fué el único aromático que se determinó por uno solo de ellos (el de Botello).

Los compuestos, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno y benzo(k)fluoranteno estuvieron presentes en las muestras analizadas por ambos métodos, con diferencias máximas en promedio de 114 ng/g para el fluoranteno, 95 ng/g para el benzo(k)fluoranteno y 91 ng/g para el benzo(a)antraceno. El comportamiento por compuesto se expone en forma gráfica en la fig.22.

Tabla No.21 Concentracion de Hidrocarburos hromaticos (ng/g) en muestras de sedimento.

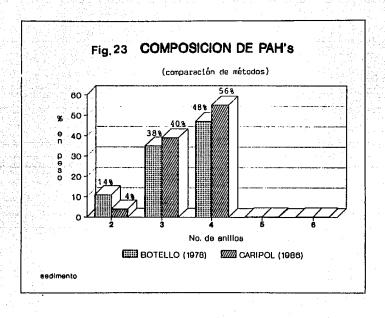
(comparación de métodos)

		•		•	•••••	•••••	•	• • • • • •						••••	• • • • • •	•••••	. (1) DAFTALENO
																	(2) ACRUAFTERO
TECHICA		COMPRESTO														(3) ACEMARTICANO	
		•									• • • • • •	****					(4) FLOORERO
	ı	Z	3	4	5	6	7	8	,	10	11	12	13	14	15	16	(5) PERAPTERO
2022:10					•	• • • • • •			•								(6) APTRACENO
BOTELLO																	(7) 2,6 DIMETILANTRACENO
(1978)	W.D	F.D	196	258	66		a.D	484	342	664	164	A.D	72	H.D	H.D	8.0	(8) FLUORANTENO
, I			39	50	13	149	ŧ	81	66	133	93	8	14		8		(9) PIRENO
x P		•	5	7.8	2.1	23.2	•	12.6	10.6	28.7	11.5		2.2	8		£	(10) BEDIO(2)ANTRACENO
*******																	(11) CRISENO
CARIPAL																	(12) PENZOEBIPEDORANTENO
(1986)	I.D	M.D		155	49		N.D	977	295	1122	472	F.D	544	n, D	H.D	#.D	113) BENZULEJELUORANTENO
I	•	•	•	31	18	142		195	59	224	94	Ð	189		6	Ħ	(14) BENZO(a)PIBENO
1 P				3.1	1.2	16.5	8	22.7	6.9	26	11	8	12.5	ě	8	Ā	(15: 1#DENO(1,2,3-cd)f1@ENO
				••••				•••••		• • • • • •							(16) BENZO(ghi)PERILENO
	# D	no n	HECT	 400	*P		ecn	•••••		• • • • • •	•	•		• • • • •	• • • • •	•	(16) BENZO(ehl)PERILENO



Al efectuar la clasificación por número de anillos de los PAH's presentes en las muestras, se determinó como lo expone la Figura No.23, que los compuestos detectados por los dos métodos siguen una gran homogeneidad, exhibiendo niveles 10% en peso mayores los de dos anillos por la de Botello, pero 2% y 8% en peso menores los de 3 y 4 anillos respectivamente por esta misma.

En tanto que compuestos constituídos por cinco y seis anillos aromáticos, no se presentaron en ninguna de las muestras analizadas por ambos métodos.



La Figura No.25, expone los cromatogramas de la fracción aromática en sedimentos recientes correspondientes a la comparación de los métodos en cuestión, reflejando aspectos interesantes de considerar tales como el hecho de que los compuestos de peso molecular bajo (entre 154 y 178) como el acenaftileno, el fluoreno y el fenantreno, fueron detectados en mayor número de muestras por el método propuesto por Botello (1978). Siendo el primero de estos compuestos únicamente cuantificado por éste.

En tanto que los hidrocarburos aromáticos de peso molecular más alto (entre 202 y 252) como el fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno y el benzo(k)fluoranteno (este último detectado únicamente en una muestra, por el método de Botello), se manifestaron con mayor frecuencia en las muestras trabajadas por el método de CARIPOL (1986). La única excepción a este comportantamiento, dentro del rango de pesos moleculares antes citado fué el pireno, el cual se cuantificó en niveles más altos por la metodología propuesta por Botello. Lo anterior se expresa en forma gráfica en la siguiente figura.

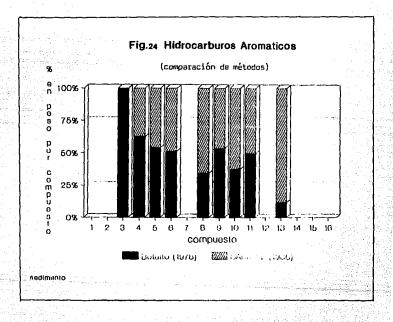
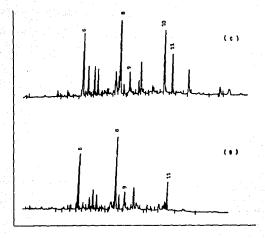


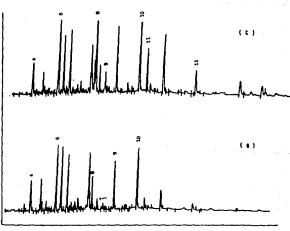
FIG.25 CROMATOGRAMAS DE LA FRACCION AROMATICA EN SEDIMENTOS RECIENTES

CORRESPONDIENTES A LA COMPARACION DE LOS METODOS DE EXTRACCION Y
PURIFICACION PROPUESTOS POR BOTELLO, 1978 (B) Y CARIPOL, 1986 (C).

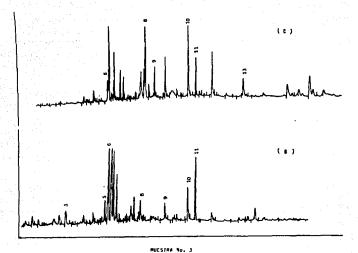
(3) ACENAFTENO
(9) PIRENO
(4) FLUORENO
(10) BENZO(a)ANTRACENO
(5) FENANTRENO
(11) CRISENO
(6) ANTRACENO
(13) BENZO(k)FLUORANTENO
(8) FLUORANTENO

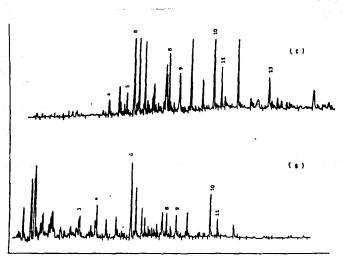


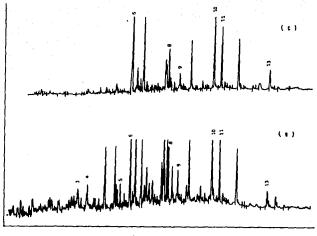
MUESTRA No. 1



MUESTRA No. 2







MUESTRA NO. 5

Despues de haber observado que aunque las diferencias cuantitativas entre los dos métodos comparados fueron de baja significancia, se consideró necesario efectuar un análisis, con base en diferentes aspectos, con el fin de retomar las ventajas de cada uno de ellos.

Desde el punto de vista toxicológico como es claro, seria más provechoso abarcar con un solo análisis, todo el rango tanto de saturados como de aromáticos existentes en una muestra problema. Aspecto que como ya fué apuntado, no es posible cubrir con el empleo de uno solo de los métodos expuestos aquí.

Ya que como lo señala Gehrs (1978), la toxicidad aguda de los hidrocarburos aumenta conforme aumenta el peso molecular (y decrece la solubilidad), siendo los PAH's más pesados altamente nocivos, pero que dada su baja solubilidad rara vez llegan a causar respuesta por parte de los organismos. Lo anterior no excluye la capacidad como tóxicos agudos para los organismos acuáticos de los PAH's en un intervalo de 128 (e.g. naftaleno) a 202 (e.g. fluoranteno y pireno) producida primordialmente por su alta solubilidad en el aqua.

Al compararlos desde el punto de vista de tiempo, se pudo determinar que el método propuesto por CARIPOL(1986), emplea un tiempo de análisis próximo a las 5 horas por muestra, en tanto que el de Botello requiere de un periodo mucho mayor (alrededor de 15 horas). La gran diferencia estriba en que la metodología seguida por este último autor emplea 12 horas de extracción con metanol y benceno, seguida de una saponificación con KOH al 5% en metanol durante 2 horas. En tanto que la de CARIPOL unicamente realiza la saponificación con potasa metanolica al 3% por un periodo de 4 horas.

Los resultados cuantitativos que arrojó la presente comparación, demuestran que el beneficio al efectuar una extracción tan prolongada resulta ser nulo.

En cuanto a costo, es notoria la diferencia existente entre las ambas metodologías, siendo substancial el requerimiento de rectivos por la de Botello.

Se estima que el costo actual por muestra por el método de Botello, sobrepasa hasta en un 100% al de CARIPOL.

Lo hasta aquí expuesto evidencia, que si bien las diferencias cuantitativas entre los dos métodos comparados es de baja significancia, desde el punto de vista de costo y tiempo es necesario tener en consideración las discrepancias existes entre ambas.

Se estima que seria de gran utilidad en análisis posteriores proponer un método alterno que conjugara las ventajas de ambos: mejor extracción y resolución de los PAH's de peso molecular bajo el de Botello, y una mejor extracción y resolución de los PAH's de peso molecular alto, asícomo un menor costo y mayor rapidez el propuesto por CARIPOL.

#### 7.- CONCLUSIONES

Gracias al análisis tanto cuantitativo como cualitativo se evidenció la presencia de hidrocarburos de tipo tanto biogénico como antropogénico (primordialmente pirolítico y petrogénico) en los sedimentos provenientes de la plataforma continental de los Estados de Tabasco y Campeche, durante los muestreos efectuados.

El análisis de la fracción alifática mostro los siguientes resultados:

- a) Un amplio rango de n-alcanos (14 a 31).
- b) Bajas concentraciones de n-alcanos (concentración media de 134 ppb).
- c) La no predominancia de alifáticos impares sobre pares para las muestras de Campeche (CPI 1), contrario a lo sucedido en Tabasco, donde se dió una preferencia por los impares (CPI 1).
- d) Presencia de pristano en proporciones similares a las de fitano para Campeche, en tanto que para Tabasco solo fué detectado el fitano.
- e) Verificación de un "hump" bien marcado para las muestras de Campeche, y ligero para el caso de Tabasco.

En tanto que para la fracción aromática evidenció:

- a) Una amplia distribución de compuestos, constituídos desde 2 hasta 6 anillos aromáticos.
- b) Mayor diversidad de compuestos detectados en los sedimentos de Tabasco.
- c) Predominancia en toda la zona de compuestos formados por 4 y 3 anillos.
- d) Concentración promedio superior a 800 ppb.
- e) Detección de compuestos altamente carcinogénicos como el Benso(a)pireno, Benso(a)antraceno y Criseno entre otros.

Con base en lo anterior es posible percatarse de la complejidad en la delimitación de una influencia específicamente biogénica e antropogénica, siendo notoraias algunas caracteristicas tales como valores del indice prefencial de carbono próximo a la unidad, la presencia de niveles de pristano y fitano muy similares o bien, la detección únicamente de fitano, la verificación de un "hump" bien marcado, así como la importante información proporcionada por la fracción aromática, los cuales son parámetros originados por un aporte antropogénico.

Cabe destacar que la comparación de los resultados del presente estudio con algunos reportes de niveles de PAH's para sedimentos del Golfo de México (Gearing et al., 1976; Guiam y Chan, 1978; Litle y Litle, 1977; Bedinger, 1979), son difíciles de interpretar, debido básicamente a la diferencia de propósitos y al uso de diferentes técnicas analíticas. Sin embargo, estos caen dentro de los valores reportados por el programa "Museel Watch" (Farrington y Quinn, 1973; Farrington et al., 1980, 1982, 1983), el cual emplea técnicas analíticas muy parecidas, además de presentar intereses compartidos.

Por lo que respecta a los niveles de hídrocarburos totales detectados en peces y crustáceos, éstos fueron de 1 y 2 órdenes de magnitud superiores respectivamente a los detectados en los sedimentos correspondientes. Evidenciando una captación selectiva primordialmente de la fracción aromática, siendo los compuestos más ligeros captados con mayor frecuencia por peces (tres anillos aromáticos), mientras que los de peso molecular más alto tuvieron una predominancia en crustáceos (cuatro anillos aromáticos). Teniendo estos dos tipos de compuestos muy probablemente un origen pirolítico.

Las diferencias entre la comparación de los métodos de extracción y purificación propuetas por Botello (1978) y CARIPOL (1986) presentaron discrepancias de baja significancia (menor al 8% en peso por compuesto para la fracción alifática, y menores al 10% para la aromática); aunque se considera que sería de gran utilidad proponer en estudios posteriores una metodología alterna que conjugara las ventajas de ambos; primordialmente la major extracción y separación de los PAH's de peso molecular bajo el primero y los de peso molecular alto, así como menor costo y tiempo de análisis el segundo. Liegando de esta manera a un método eficiente en la resolución de toda la gama de estos compuestos, a un menor costo y empleando un tiempo de análisis mucho más reducido.

Es por tanto, que si bien los niveles detectados por el presente estudio se encuentran dentro de los valores reportados para áreas costeras libres de contaminación antropogénica, estos sobrepasan en más de un 80% a los valores registrados para otras zonas del Golfo de México. De igual forma, que las altas concentraciones en los organismos analizados en comparación con las determinadas en sedimentos nos refleja un posible preceso de bioacumulación, existiendo reportes de que aún niveles más bajos a los presentes causan ya respuestas nocivas en la biota marina.

Finalmente, se nuede concluir que la completa comprensión e interpretación de los resultados aquí expuestos requieren de una continuidad de análisis durante los siquientes años.

#### 0.- BIBLIOGRAFIA

Aizenshatat, Z., M.J. Baedecker, e I.R. Kaplan., 1973; Distribution and diagenesis of organic compouds in joides sediment from Gulf of Mexico and western Atlantic. <u>Geochim. Cosmochim. Acta</u>, 37; 1881-1898.

Albaiges, J., 1990; Fingerprinting Petroleum Pollutants in the Mediterranean Sea, pp. 59-81. En J. Albarges, ed. Analytical Techniques in Environmental Chemistry. Pergamon Press, New York.

Al-Saad H.T. 1987; Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Surficial Sediments from Shatt Al-Arab River and the North-West Region of the Arabian Gulf. Marine Pollution Bulletin. Vol.18 No.5: 248-251.

Anderson, W.J.; J.M. Neff; B.A. Cox; H.E. Tatem; G.M. Hightower, 1974; "Effects of oil on estuarine animals: Toxicity, uptake and depuration, respiration". In: Pollution and Physioligy of Marine Organisms, edited by FJ Vernberg, W@ Vernberg. New York; Academic, 285-310 pp.

Atlas, R.M. y R. Bartha, 1981; "Microbiol Ecology". Fundamentals and Applications. Addison-Wesley, Reading, Mass.

Atlas, R.M., P.D. Boehm, y J.A. Calder. 1981; Chemical and biological weathering of oil from the <a href="Manage-Gadiz">Manage-Gadiz</a> oil spillage, within the littoral zone. <a href="Estuarine Coastal Mar. Sci">Estuarine Coastal Mar. Sci</a>. 12: 589-608.

Badger, G.M.; R.W.L. Kimber; T.M. Spotswood, 1960; "Mode on formation of BP in human environment". <u>Nature</u> (London) 187: 663-665 pp.

Barbier, M.; O. Jolv, A. Saliot, D. Tourres, 1973; "Hydrocarbons from sea water". <u>Deep-Sea Res.</u> 20: 305-314 pp.

Bardach, J.E., M. Fujiya y A. Holl., 1965; Detergents: effects on the chemical senses of the fish Ictalurus natalis. <u>Science</u> 148: 1605-1607.

Bartha, R. y R.M. Atlas, 1977; "The microbiology of aquatic bilspills". Adv. Appl. Microbiol. 22: 225-225 pp.

Bedinger, Jr., C.A., 1979; "Ecological investigations of petroleum production platforms in the central Gulf of Mexico: Preliminary findings". Proc. 1979 Offshore Technology Conference, DTC 3605, Houston, 2149-2157 pp.

Berridge, S.A; R.A. Dean, R/G/ Fallows y A. Fish, 1958; "The properties of persistent oil at sea". Scientific Aspects of Pollution of the Sea by Gil, Institute of Petroleum, London, 2 - 11 pp.

Bessonov, N.O., González y A. Elizarov., 1971; Resultados de las investigaciones Cubano-Sovieticas en el Banco de Campeche. In UNESCO (Ed). Coloquio sobre inv. y recursos del Mar Caribe y regiones advacentes. Willemstand. Curacao, Antillas Holandesas, 18-26 nov. 1968, 317-323 p.

Blumer, M. y D. W. Thomas. 1964; Pristane in the marine environment. Helgolaender Wiss. Meeresun. Tersuch., 10: 187-201.

Blumer, M. y D.W. Thomas. 1955; Phystadienes in zooplankton. <u>Science</u>, 147; 1148-1149.

Blumer, M., J. Gordon, J.C. Robertson, y J. Sass., 1969; Phytol-derived C19 and di- and tri-pliefinic hydrocarbons in marine zooplankton and fishes. Biochem. 8:4067-4074.

Blumer, M., R. R. L. Guillard, y T. Chase., 1971; Hydrocarbins of marine phytoplankton. Mar. Biol. 8:183-189.

Blumer, M. y J. Sass., 1972; Oil Pollution: Persistence and degradation of spill fuel oil. <u>Science</u>., 176: 1120-1122.

Blumer, M., Ehrhardt, M y Jones, J., 1973; The environmental lare of stranded crude oil. <u>Qeep-Sea.Res.</u>, 20: 239-259.

Boehm, P.D., y D.L. Fiest., 1980; Determine hydrocarbons composition and concentration in major components of the marine ecosystem. Vol. VI. En W.B. Jackson y G.M.Faw, eds. Biological/Chemical Survey of Texoma and Capline sector Salt Dome Brine Disposal Sites off Louisiana, 1978-1979. NOAA, Technical Memorandum, NMFSSEFC-30, available from NTIS, Springfield, Virginia, 135pp.

Bookm, P.D. y D.L. Fiest. 1990; Surface water column transport and weathering of petroleum hydrocarbons during the <u>Ixtoc I</u> blowout in the Bay of Campeche and their relation to surface oil and microlayer compositions, pp. 159-185. <u>En Proceedings of the Conference on the Preliminary Scientific Results from the <u>Researcher Pierce</u> Cruise to the Ixtoc I blowout. NDAA Ofice of Marine Pollution Assessment, Rockville, Maryland.</u>

Boehm, P.D., D.L. Fiest, D.Mackay, y S.Paterson., 1981; Physical-chemical weathering of petroleum hydrocarbons from the <a href="Ixtoc">Ixtoc</a> I blowout-chemical measurements and a weathering model. <a href="En-Proceedings">En-Proceedings</a>, 1981 011 Spill Conference. American Petroleum Institue Publ. 4334. API, Washington, D.C.

Botello,A.V. 1975; Utilización y degradación del petroleo crudo por dos especies de camarón: Penaeus duorarum y Penaeus aztecus. An. Centro Cienc. Mar. Limnol. Univ. Nal. Auton. México. 2: 67-72.

Botello, A.V., 1978; "Presencia de hidrocarburos fósiles en ecosistemas estuarinos del Golfo de México". Rev. Biol. Trop. 26 (5upl 1): 135-151 pp.

Botello, A.V. y E.F. Mandelli., 1978; Distribution of n-parafins in seagrasses, benthic, algae, oysten and recent sediments from Terminos Lagoon, Campeche, Mexico. <u>Bull. Environ. Contam. Toxicol.</u>, 19(2):162-170.

Botello, A.V., y S.A. Macko., 1980; Presencia de hidrocarburos fósiles (nparafinas) en sedimentos recientes de lagunas costeras en el Pacífico de México. <u>An</u>. Centro Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Auton. México, 7: 159-158. Botello, A.V., C. Alvarez, L. Celis, J. Mejia, R. Salas y F. Ponce., 1981; Cuantificacion de hidrocarburos fosiles y metales pesados y organismos marinos de la Sonda de Campeche. Reporte Tecnico. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Auton. México.

Botello, A.V., S. Villanueva y M. Mendelewicz., 1986; Programa de Vigilancia de los hidrocarburos fósiles en sedimentos del Golfo de México y Caribe Mexicano: 1978-1984. Carib. J. Sci., 23(1); 29-39.

Botello, A.V., y S. Villanueva., 1987; Evaluación geoquímica del Río Calzadas: los impactos del petroleo. En: Toledo, A., A.V. Botello y M. Herzing. El pantano: una riqueza que se destruye. Serie Medio Ambiente en Coatzacoalcos. Centro de Ecodesarrollo. México.

Boylan, D.B. y 8.W. Tripp., 1971; "Determination of hidrocarbons in sea water extract of crude oil and crude oil fractions". Nature (London) 230: 44-47 pp.

Bray, E.E., y E.D. Evans., 1961; Distribution of n-parafinas as a clue to recognition of source beds. <u>Geochim. Cosmochim. Acta</u>, 22: 2-15.

Brown, R.A., y F.T. Weiss., 1978; Fate and effects of polynuclear aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. API, Environmental Affairs Department, Publication No. 4297.

Capurro, A.L., 1969; La circulación oceanica en el Golfo de México. Mem. IV Congreso Nacional Oceanográfico (Mex), 3-12p

CARIPOL, 1986; "Programa para el análisis de hidrocarburos del petróleo en sedimentos y organismos marinos". Taller de Entrenamiento para el Análisis de Hidrocarburos del Petroleo en Organismos y Sedimentos Marinos. Puerto Morelos, México 25 pp.

Castro, S., 1983; Hidrocarburos disueltos en costas mexicanas 1980-1983. Trabajo presentado para obtener creditos de investigación en la Maestria de Ciencias del Mar del ICMyL, CCH, UNAM., México.

Clark, R.C., Jr. y M. Blumer., 1967; "Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediments". <u>Limnol. Oceanogr</u>. 12: 79-87 pp.

Clark, R.C., y D.W.Brown., 1977; Petroleum: Properties and analyses in biotic an abiotic systems. <u>En</u>: D.C:Malins. (Ed). Effects of Petroleum on Arctic and Subarctic MarineEnvironments and Organisms. Vol.1. <u>Nature and fate of petroleum</u>. Academic, N.Y. pp 1-89.

Clark, R.C., y W.D. MacLeod., 1977; Inputs, transport mechanisms, and observed concentrations of petroleum in the marine environment. <u>In</u>: D.C. Malins (Ed). Effects of Petroleum on Arctic and Subarctic Marine Environments and Organisms. Vol. 1. <u>Nature and fate of petroleum</u>. Academic, N.Y. p 91-223.

Clark, H.A., y P.C. Jurs. 1979; Clasification of crude oil gas chromatograms by pattern recognition techniques. Anal. Chem. 51(69: 616-622.

Cooper, J.E., y E.E. Bray. 1963, A postuled role of fatty acids in petroleum formation. Geochim. Cosmochim. Acta, 27: 1113-1127.

Corner, E.D., Harris, R.P., Whittle K.J., Mackie, P.R. 1976; Hydrocarbons in marine zooplankton and fish. En: Effects of Pollutants on Aquatic Organisms, edited by APM Lockwoo, pp. 71-105. Cambridge, England: Cambridge Univ. Press.

Cox, 8.A y J.W. Anderson. 1973; Some effects of No. 2 fuel oil on the brown shrimp Penaeus aztecus, Am. Zool. 13: 262.

Cram, S.P., y F.J. Yang. 1980; High resolution gas chromatography: an overview, pp. 105-121. En L. Petrakis y F.T Weiss, eds. Petroleum in the Marine Environment. American Chemical Society. Advances in Chemistry Series No. 185.

Cripps, R.E. y R.J. Watkin, 1978; "Polycyclic aromatic hidrocarbons: metabolism and enviromental aspects". R.J. Watkin, ed. Developments in Biodegradation of Hidrocarbons. <u>Applied Science Publishers</u>, London. 113-134.

Crowley, R.J., S. Siggia y P.C. Uden. 1980; Class separation and characterization of shale oil by liquid cromatography and capillary column gas cromatography Anal. Chem. 52: 1224-1228.

Dastillung, M., y P. Albrecht., 1976; Molecular test for oil pollution in surface sediments. Mar. Poll. Bull. 7: 13-15.

Echaniz, H.V., 1988; Determinación de los niveles de hidrocarburos en agua, sedimentos recientes y hojas de pasto marino <u>Thalassia testudinum</u> (Konong, 1805) en tres islas arrecifales del puerto de Veracruz, Ver. Tesis Licenciatura, Facultad de Ciencias, Univ. Nal. Auton. México. 81pp.

Eganhouse, R.P. y Kaplan, I.R. 1982; Estractable organic matter in minicipal wastewater. 2. Hydrocarbons: Molecular characterization. <u>Environ. Sci. Technol. 16</u>, 541-551.

Eglinton, G., y R.J. Hamilton. 1963; The distribution of alkanes, pp. 187-217. En T. Swain, ed. Chemical Plant Taxonomy Academic Press, New York.

Eichmann,R., Neuling, P., Ketseridis, G., Hahn,R., Jaenicki,R y Junge C., 1979; n-Alkane studies in the troposphere-I. Gas and particulate concentrations in North Atlantic air. <u>Atmos. Environ</u>. 13, 587-599.

Farrington, J.W. y J.G. Quinn, 1973; "Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay. I. Survey of hydrocarbons in sediments and clams (Mercenaria mercenaria)". <u>Estuarine Coast Mar. Sci</u>. 1: 71-79 pp.

Ferrington, J.W., y B.W. Tripp. 1975. A comparison of analysis methods for hydrocarbons in surface sediments. <u>ACS Symposium Series. No. 18. Marine Chemistry in the Coastal Environment.</u> p 267-284.

Farrington, J.W. y B.W.Tripp., 1977; Hydrocarbons in western north Atlantic surface sadiments. Geochim. Cosmochim. Acta, 41:1627-1641.

Farrington, J.W.; J. Albaiges, K.A. Burns, B.P. Dunn, P. Eaton, J.L. Parker y S. Wise, 1980; "Fossil fuels". The International Mussel Watch: Report of a Workshop Sponsored by the Environmental Studies Board Commission on Natural Resources. National Research Council, 7-77 pp.

Farrington, J.W., R.W. Risebrough, P.L. Parker, A.C. Davis, B. Delappe, J.K. Winters, O. Boatwright y N.M. Frew; 1982; "Hydrocarbons polychlorinated biphenyls, and DDE in mussels and oysters from the U.S. Coast, 1975-1978, The Mussel Watch". WHOI Tech. Report, WHOI-92-42, 106 pp.

Farrington, J.W.; E.D. Goldberg, R.W. Risebrough, J.H. Martin, T. Bowen, 1983; U.S. "Mussel Watch" 1976-1978: An overview of the trace metal, DDE, PCB, hydroarbon and artificial ratio-nuclide data. <u>Environ. Sci. Technol.</u> 17: 490-495 pp.

Farrington, J.W., 1985; Oil in the sea. Imputs, fates, and effects. National Academy Press. Washington, D.C. 110pp.

Flint, W. 1980; Ecology of the Texas Gulf of Mexico Shelf. Pages. 123-145 En: P.L. Fore and R.D. Peterson, eds. Proceedings of the Gulf of Mexico Coastal Ecosystems Workshop. U.S. Fish and Wildlife Service, Alburquerque, New Mexico, FWS/ obs- 80/30. 214pp.

Futoma, J.D., Smith, R.S., Smith, E.T y Tanaka, J. 1981: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Systems. CRC Press. 190.

Garcia, E., 1973; Modificaciones al sistema de Koppen (para adaptarlo a las condiciones de la Republica Mexicana). UNAM. Instituto de Geografía. 246p.

Gearing, P.J.; N. Gearing, T.F. Lytle, J.S. Lytle, 1976; "Hydrocarbons in 60 northeast Gulf Mexico shelf sediments: A preliminary survey". <u>Geochim.</u> Cosmochim. Acta 40: 1005-1017 pp.

cehrs. C.W. 1978; Environmental implications of caalconversion technologies: Organic contaminants. En Energy and Environmental Stress in Aquatic Systems, edited by J.H. Thorp, j w Gibbons, pp. 157-175. CONF -771114, Springfield, Va.: National Technical Information Center.

Gerarde, E.H.; D.F. Gerarde, 1962; "The ubiquitous hydrocarbons". Assoc. Food Droug Offic US, 25-26; 1-47 pp.

GESAMP., 1977; Joint group of experts on the scientifics of marine pollution "Impact of oil on the marine environment". Report and studies, No. 6. 255 pp

Giam, C.S. y H.S. Chan, 1978. "Heavy molecular weight hydrocarbons in macroepifauna and macronekton samples". Environmental Studies, South Texas Outer pared by the Univ. Texas for the Bureau of Land Management, Contract AA550-CT7-11, 5-23 pp.

Golay, M.J. 1958; Gas chromatography. V.J. Coates, H.J. Noebels, e I.S. Fagerson, eds. Academic Press, New York.

Grob, K., y G. Grob. 1976; Glass capillary gas chromatography in water analysis. How to initiate use of the method. En L.H. Keith, ed. Identification and Analysis if Organic Pollutants in Water. Ann Arbor Scientific, Ann Arbor, Michigan.

Grob, K., y G. Grob. 1977; Practical capillary gas chromatography - a systematic approach. J. High Res. Chromatography. J. Chromatog. 142: 87-102.

Guerin, MR, J.L. Elper, WH. Gries, BR. Clark y TK. Rao. 1978; "Policyclic aromatic hydrocarbons from fossil fuel conversion processes". Carcinogenesis. A Comprehensive Survey, vol. 3, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Second International Symposium on Analysis, Chemistry, and Biology, edited by PW Jones, RI Freudenthal, New Yok: Raven, 21-34 pp.

Gutierrez-Estrada, M., 1977; Sedimentologia del área de transición entre las provincias terrigena y carbonatada del sureste del Golfo de México. Tesis de M en C. Fac. de Ciencias. UNAM. 1750.

Hall, C. A. S., R. Howarth, B. Moore and C.J. Vorosmarty. 1978; Environmental impact of industrial energy systems in the coastal zone. Ann. Rev. Energy 3: 395-475.

Han, J y M. Calvin., 1959; Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments, pp. 436-443. <u>Proceedings National Academy of Sciences</u>. Vol. 54.

Hansen N. Jensen V.B, Appelquist H. Morch E. 1978; The uptake and release of petroleum hydrocarbons by the marine mussel Mytilus edulis. Prog. <u>Water Technol</u> 10: 351-359.

Harrison, R.M. R. Perry y R.A. Wellings, 1975; "Polynuclear aromatic carbons in raw, potable and waste waters". Water Res. 9: 331-346 pp.

Herbes, S.E. 1977; Partitioning of policyclic aromatic hydrocarbons between dissolved and particulate phases in natural waters. Water Res 11:493-495.

Herbes, S.E., Southworth, G.R., Shaeffer, O.L., Griest, W.H. and Maskarinec, M.P., 1980; Critical pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments. En The Scientific Basis of Toxicity Assessments (H.Witschi, ed.), pp. 113-128. Elsevier, North Holland Biomedical Press.

Hites, R.A., R. E. Laflamme, y J.G. Windsor, Jr., 1980; Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine/aquatic sediments, pp. 289-311. En L. Petrakis y F.T. Wiess, eds. Petroleum in the Marine Environment. Advances in Chemistry Series No. 185. American Chemical Society, Washington, D.C.

Hunt, J.M. 1961; Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. <u>Geochim.</u> <u>Cosmochim. Acta</u>, 22: 37-49. Hunt, J.M. 1979; Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman, San Francisco. 617  $\rho$ .

International Tanker Dwners Pollution Federation LTD, 1986; Response to Marine Oil Spills. Ed. Witherby & Co. Ltd., London, ECI. 3-11 pp.

Jones, P.W. and R. Freudenthal, Eds., 1978; "Polynuclear aromatic hydrocarons". Chemistry, Metabolism and Carcinogenesis, Raven Press, New York.

Keizer, P.D., J. Dale, y D.C. Gordon. 1978; Hydrocarbons in surficial sediments from the Scotian Shelf. <u>Geochim. Cosmochim. Acta</u>, 42: 165-172.

Kerer, P.D., J. Dale, y D.C. Gordon. 1978; Hidrocarbons in surficial sediments from the Scotlan Shelf. <u>Geochim. Cosmochim. Acta</u>, 42: 165-172.

Laflamme, R.E., y R.A. Hites. 1978: The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments <u>Geochim. Cosmichim. Acta</u>, 42: 289-303.

Lamparczyk. H, Ochocka. R.J., Gryzbowski.J., Halkiewicz. J y Radecki. A., 1988; Parameters Related to Pollution by n-Alkanes and PAH in Baltic Water and Sediments., <u>Marine Pollution Bulletin</u>, Volume 19, 5: 222-225.

Lee, R.F., R. Sauerheber, and G.H. Dobbs. 1972. Uptake, metabolism, and discharge of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine fish. <u>Mar. Biol</u>. 17:201.

Lee, R.F., W.S. Gardner, J.W. Anderson, J.W. Blaylock y J. Barwell-Clarke. 1978; Fate of polycyclic Aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures. <u>Env. Sci. Tech.</u> 12: 832-838.

Lee, M.L., y 8.W. Wright. 1980; Capillary column gas chromatography of polycyclic aromatic compounds: a review. J. Cromatog. Sci. 18:345-358.

Lee, R.F., y C. Ryan. 1983; Microbial and photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine waters and sediments. <u>Can. J. Fish. Aquat. Sci.</u> 40: 86.

Lecuanda C.R y L.R. Ramos., 1985; Distribución de sedimentos de la parte sur del Golfo de México. Informe técnico 2. Laboratorio de sedimentología del ICMyL. UNAM. 19p.

Lytle, J.S. and T.F. Lytle, 197?; "Sediment hydrocarbons as environmental indicators in the northeast Gulf of Mexico". D.A. Wolfe (ed.), Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Organisms and Ecosystems. Pergamon, 404-412 pp.

Mackay G.D. A.Y. McLean, O.J. Betancourt y B.D Johnson, 1973; "The formation of water in oil emulsions subsequent to and oil spill". J. Inst. Petrol. 59 568: 164-172 pp.

Macko, S.A., P. L. Parker y A.V. Botello., 1981; Persistence of spilled oil in a Yexas salt marsh. <u>Environ. Pollut</u>. (Serie B): 119-128.

May W.E., Wasik SP, Freeman DH. 1978; Datermination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatographic technique. Anal Chem 50: 175-179.

May W.E, 1980; The solubility behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous systems. <u>En</u>: Petroleum in the Marine Environment, edited by L Petrakis, FT Weiss, pp. 143-192. Washington, O.C.: American Chemical Society, 1980.

Meyers P.A. y J.G. Quinn, 1973; "Association of hydrocarbons and mineral particles in saline solution", <u>Nature</u> (London) 244: 23-24 pp.

Mironov, O.G. 1970; The effect of all pollution on the flora and fauna of the Black Sea. FAO <u>Tech. Conf. Mar. Poll</u>. Rome. Paper E-92.

Moore, S.F. y R.L. Dwyer, 1974; Effects of Oil on Marine Organisms: A critical assessment of published data. <u>Water Research</u>, 8, 819-827 pp.

National Academy of Sciences. 1975; Petroleum in the marine environment. Workshop on inputs, fates, and effects of petroleum in the marine environment. NAS. Washington, D.C. 107 p.

Neff, J.W., 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.

Neff, J.W., 1979; Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. <u>Applied Science Publishers</u>, London. 262pp.

Olvera-Limas, R.M.T. Castro-Cabrera y E.F. Villanueva-Urrutia., 1975; Identificación y Distribución de larvas de Mugil cephalus (Mugilidae), Thunnus atlanticus y Auxis thazard en el Colfo de México. En. Secretaria de Marina. (Ed). Resultados finales sobre la identificación y distribución de larvas en los cruceros VU/71-02, 71-04 y 71-20. Reporte de Ciencias Marinas (17). 17p.

Osterroht,C. y Petrick, G. 1982; Aliphatic Hydrocarbons in particulate matter from the Baltic Sea. <u>Mar. Chem.</u> 11: 55-70.

Overton, E.G., L.W. McCarthy, S.W. Mascarella, M.A. Maberry, S.R. Antoine, J.L. Laseter, y J.W. Farrington. 1980; Detailed chemical analysis of <u>Ixtoc I</u> crude oil and selected environmental saples from the Researcher and Pierce Cruises, pp. 439-480. <u>En</u> Results from the Conference on the Preliminary Scientific Results from the <u>Researcher/Pierce</u> Cruise to the Ixtoc I Blowout. NOAA, Office of Marine Pollution Assessment, Rockville, Maryland.

Pancirov, R.J., y A. Brown. 1977: Polynuclear aromatic hydrocarbons in marine tissues. <u>Environ. Sci. Tech</u>. 11: 989-992.

Patton, J.S., M. W. Rigles, P.O. Boehm, y O.L. Fiest. 1981; The Ixtoc I oil spill: floking of surface mousse in the Gulf of Mexico. Nature 290: 235-238.

Pierce R.H., 1983; Hydrocarbon analysis of surficial sediment. En Southwest Florida Shelf Ecosystems Study, Year I, pp. 8-23. Final Report submitted to the U.S. Department of Interior Mineral Management Service, Meteriere, LA.

Pruell, R.J., J.L. Lake, W.R. Davis, and J.G. Quinn, 1986; Uptake and depuration of organic contaminants by blue musels (Mytilus edulis) exposed to environmentally contaminated sediment. <u>Mar.Biol.</u> 91:497-507.

Rasmussen, D.V. 1976; Characterization of oil spills by capillary column gas chromatography. Anal. Chem. 48: 1562.

Reed, W.E. 1977. Molecular compositions of wathered petroleum and comparison with its possible source. <u>Geochim. Cosmochim. Acta.</u> 41:237-247.

Reed, W.E., y I. R. Kaplan. 1977; The chemistry of marine petroleum seeps.

J. Geochem. Explor. 7:255-293.

Rose, F.L., 1977; "Tissue lesions of tiger salamnders (Ambystoma tigrium): Relationship to sewage effluents", Aquatic Pollutants and Biologic Effects with Emphasis on Neoplasia, edited by HF Kraybill, CJ Dawe, J C Harshbarger, RG Tardiff, Ann. NY Acad. Sci. 298: 270-279 pp.

Rossou, V.V., 1957; Sobre el sistema de corrientes del Mediterraneo Americano. Academia de Ciencias de Cuba. Inst. de Oceanología. 2(1): 31-49.

Saliot, A., 1981; Natural hydrocarbons in sea water. En: Dursma, E.K. y R. Dawson (eds.). Marine Organic Chemestry, Evolution, Composition, Interactions and Chemistry of Organic Matter in Seawater. Ensolvier. Oceanography Series.

Sanvicente, A.L. 1990; Comunidades ictioplanctonicas en el suroeste del Golfo de México. Tesis Maestria. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Univ. Nal. Auton. México. 58pp.

Schomburg, G., H. Behlau, R. Dielmann, F. Weeke, y H. Husman. 1977; Sampling techniques in capillary gas chromatography. <u>J.</u> Chromatog. 142; 87-102.

Sivaider, H.O y P.G. Mikolaj, 1973; "Measurement of evaporation rates from oil slicks on the open sea". Proceeding of the joint EPA, RPI, USCG Conference on Prevention and Control of Oil Spills, Washington D.C March 13-15: 475-484 pp.

Soto, L.A. 1979; Decapad crustacean shelf fauna of the Campeche Bank: Fishery Aspects and ecosogy, Gulf Carib. Fish. Inst. 32: 66-81.

Sporstol, S., N. Gjos, R.G. Lichtenthaler, K.O. Gustaven, 1983; Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. <u>Environ. Sci. Technol</u>. 17:282-286.

Suess, M.J., 1976; "The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons", Sci. <u>Tox. Environ</u>. 6: 239-250 pp.

Tissot, 8.P, y D.H. Welte., 1978; Petroleum Formation and Ocurrence. Springer, Berlin. 538 p.

Toledo, A., 1988; Energía, Ambiente y Desarrollo. Centro de Ecodesarrollo. Vol. XV 382 pp.

Ury, G.B. 1981; Automated gas chromatographyc analysis of gasolines for hydrocarbon tipes. Anal. Chem. 53: 481-485.

Vanarasi U. Uhler M, Stranshan SU. 1978; Uptake and releasa of naphtalene and its metabolites in skin and epidermal mucus of salmonids. <u>Toxical Appl Pharmacol</u> 44:277-289.

Van Vleet, E.S., y J.G. Quinn, 1978; Contribution of chronic petroleum imputs to Narragansett Bay and Rhode Island Sound sediments. J. Fish. Res. Board. Can., 35: 536-543.

Van Vleet, E.S. y Reinhardt S.B. 1983; Imputs and fates of petroleum hydrocarbons in a subtropical marine estuary. <u>Environ</u>. <u>Int</u>. 9, 19-26.

Jun Vleet, C.J. R.M. Pierce, R.C. Brown y S.B. Reinhardt., 1984; Sedimentary hydrocarbons from a subtropical marine estuary. <u>Org. Geochim.</u> Vol.5 No.4: 1-9.

Vasili'ev. D. y A. Torin., 1969; Oceanographic and fishing biological caracteristics of the Gulf of Mexico and the Caribbean, Sea. <u>En</u>: Bodganov. (Ed). Soulet-Cuban Research: 225-250.

Venkatesan, M.I., P. Mankiewicz, W.K., R.E. Sweeney, e I.R. Kaplan. 1980; Determination of petroleum contamination in marine sediments by organic geochemical and stable sulfur isotope analyses. En: G.W. Ernst, ed. Ruby Colloquium on Marine Processes. In press.

Wade, T.L. y J.G. Quinn. 1980; Incorporation, distribution and fate of saturated petroleum hydrocarbons in sediments from a controlled marine ecosystem. Mar. Environ. Res. 3:15-33.

Wade, T.L., E.L. Atlas., J.M. Brooks., M.C. Kennicutt II. y R.G. Fox., 1988; . NOAA Gulf of Mexico Status and Trends Program: Trace Organic Contaminant Distribution in Sediments and Oysters. <u>Estuaries</u>, 11:171-179.

Windsor, J.G., Jr., y R.A. Hites. 1979; Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Marine sediment and Nova Scotia soils. <u>Geochim. Cosmochim. Acta</u> 31: 1303-1314.

Wise, S.A., Chesler, S.N., Guenther, F.R., Hertz, H.S., Hilpert, L. R., May, W.E. y Parris, R.M., 1980; Interlaboratory comparison of determinations of trace level hydrocarbons in mussels. Anal. Chem. 52, 1828-1833.

Yañez-Arancibia,A., 1982; "Usos, recursos y ecología de la zona costera". <u>Ciencia y De</u>sarrollo. CONACyT Marzo-Abril, No. 43, año VIII, pp 58-63.

Youngblood, W.W., M. Blumer, R.L. Guillard, y F. Fiore. 1971; Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. Mar. Biol. 8: 190-201.

Youngblood, W.W., y M. Blumer., 1973; Alkanes and alkenes in marine bethic algae. Mar. Biol. 21:163-172.

Youngblood, W.W., y M. Blumer. 1975; Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 31: 1303-1314.

Zarba, M. A., Mohammad, O.S., Anderlini, V.C., Literathy, P.'y Shunbo, F. 1985; Petroleum residues in surface sediments of Kuwait. Mar. Pollut. Bull. 16, 209-211.

Zieman, J.C., 1975; Tropical seagrass ecosystems and pollution. <u>En</u>: Tropical marine pollution. E.H. Ferguson and R.E. Johones (eds.) Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.

