



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

“CONTAMINACIÓN HISTÓRICA POR
HIDROCARBUROS EN EL PUERTO DE ABRIGO DE
SISAL, YUCATÁN”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciatura en Manejo Sustentable de
Zonas Costeras

P R E S E N T A:

Raquel Aidé Iturria Dawn



DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Flor Elisa Árcega Cabrera

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

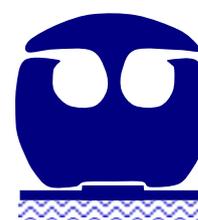
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Comité del Jurado Tutorial:

Directora de Tesis	Dra. Flor Elisa del Rosario Árcega Cabrera	Unidad de Química, Sisal-UNAM
Tutor Auxiliar	M.C. Santiago Capella Vizcaíno	Unidad de Química, Sisal-UNAM
Tutora Auxiliar	Dra. Elsa Noreña Barroso	Unidad de Química, Sisal-UNAM
Suplente 1	Dr. Xavier Chiappa Carrara	UMDI, Sisal-UNAM
Suplente 2	Dr. Rodolfo Rioja Nieto	UMDI, Sisal-UNAM

El presente trabajo de tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Flor Elisa Árcega Cabrera y supervisión de la Dra. Elsa Noreña Barroso, en el laboratorio de Biogeoquímica y Calidad Ambiental, Edificio B en la Unidad de Química Sisal de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.



"La práctica debe siempre ser edificada sobre la
buena teoría."

Leonardo Da Vinci

Dedico este primer logro de mi vida profesional a mis padres (lo que era, soy y seré es gracias al esfuerzo y trabajo de ustedes) y a mis hermanos, gracias por su apoyo y cariño.

Este trabajo es por ustedes y para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

A todos mis seres queridos, a los que me brindaron apoyo en las buenas y malas y a todos aquellos que compartieron el camino hacia esta meta, sabiendo que aún hay más por conseguir...

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación-Sisal por la oportunidad de pertenecer a la Máxima Casa de Estudio y por la educación que me brindo en mi formación profesional.

A la Dra. Flor Árcega Cabrera por ser tutora y directora de tesis, por la paciencia y apoyo a lo largo de la realización de la tesis y por los supuestos maltratos en el inframundo para el beneficio de mi vida profesional.

A la Dra. Elsa Noreña Barroso por la asesoría, orientación, confianza a lo largo de mi estancia, servicio social y la realización de la tesis, en el Laboratorio B de Biogeoquímica y Calidad Ambiental de la Unidad de Química de la UMDI-Sisal UNAM y a la Dra. Gabriela Rodríguez Fuentes por el apoyo y revisiones de esta tesis.

Al M. en C. Santiago Capella Vizcaíno por el apoyo y puntos de vista a lo largo de muchos seminarios de titulación, para mejorar la tesis y por los aventones a casa con todo y gato.

Al Dr. Walter Daesslé del Instituto de Investigaciones Oceanológicas en el Campus Ensenada de la Universidad Autónoma de Baja California por el apoyo en la realización de secado y análisis del carbono y nitrógeno de las muestras.

Al M. en C. Joel Loera Pérez por acompañarme y auxiliarme en la recolecta de los núcleos, por la fuerza empleada para sacar los núcleos y por meterse en aguas dominadas por lagartos y basura.

A los miembros del jurado, por las correcciones realizadas a esta tesis.

A todos los profesores involucrados con la LMSZC, de quienes he aprendido y han compartido sus conocimientos conmigo de manera incondicional, entre

otros a los Doctores: Carlos Rosas, Gilberto Jerónimo[†], Cristina Pascual, Sergio Rodríguez y a la M. en C. Korynthia López, por la educación y amistad que me brindaron en mi formación profesional, al Dr. Lane Fargher por sus revisiones del abstract.

A Magdalena y Bárbara Arreola por apoyar, aconsejar y tratarme como una más de su familia, por los momentos de risas, tristezas y desahogos de la vida. A Erick Mendoza y Janet... por la amistad brindada.

A mis compañeros de la LMSZC. A mis amigas del laboratorio b de Química: Hada "La Capitana tormenta", Dianichus "La Chococapitana", Naty "Naty" y Lili; gracias por el apoyo, consejos y por las chocoaventuras (acompañadas con las tamborichelas, juegos de mesa, salidas a correr y clases de zumba) durante este proceso de mi vida. A María y Ana Kiel por momentos compartidos en laboratorio.

A toda mi familia (tías, tíos, primas y primos) por creer y confiar en mis cualidades y por el apoyo emocional para seguir adelante.

A mi familia adoptiva en el Puerto de Sisal, Alondra y familia por compartir su tiempo, fiestas y momentos buenos y malos de la vida. Por el apoyo incondicional y momentos de alegría...siempre los recordare.

En especial agradezco de todo corazón:

¶ A mis padres:

Nadie nos enseña a ser padres en esta vida, aun así ustedes son los mejores, por luchar día a día en un mundo cambiante, para apoyarme y cumplir cada capricho que les pido, por ello, agradezco el tenerlos a mi lado. Mami eres un gran ejemplo a seguir, eres un todo en un solo cuerpo y eres muy (muy) especial. Papi eres otro gran ejemplo a seguir, sigues adelante suceda lo que suceda, eso me enorgullece de ti. Estoy orgullosa de tenerlos a mi lado. Este logro es por ustedes, por los buenos y malos momentos y por el cariño incondicional que me dan...al igual que por las enseñanzas de seguir luchando por mis metas.

¶ A mis hermanos:

Mis insupportables hermanos (cuando quieren), con diferentes ideologías...pero nos apoyamos en buenos y malos momentos. En este camino que he recorrido han estado a mi lado, ofreciéndome sus opiniones, momentos (aunque cortitos, pero ahí están) y su cariño. Pau (mi hermano), te agradezco la confianza y consejos (aunque a veces difíciles de descifrar) que me brindas; Davi (mi sapita) te agradezco el gran apoyo que me das en cada momento que lo necesito y por estar a mi lado (este o no este) para ser mi fuerte; y Dieguito (mi peque) eres grande, te agradezco que seas tú mismo y que cumplas tu parte de hermanito, fastidiando cada que puedes y por apoyarme.

¶ A mi chiquitín Honorio:

Chiquitín, te agradezco el estar a mi lado, el ser mi amigo y que me hables con la verdad cuando es su debido momento, por demostrarme el apoyo a lo largo de todo este tiempo...gracias.

ÍNDICE

RESUMEN.....	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUCCIÓN	17
2 ANTECEDENTES	19
2.1 Zona Costera	19
2.2 Hidrocarburos	19
2.2.1 Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (PAH's)	23
2.2.1.1 Toxicidad de los PAH's	26
2.2.2 Hidrocarburos Alifáticos (LAH's)	29
2.3 Indicadores de fuentes de contaminación por hidrocarburos	31
2.3.1 Índice de Preferencia del Carbono (IPC)	31
2.3.2 Indicadores de fuentes de PAH's	32
2.4 Estudios de hidrocarburos realizados en México	35
2.5 Estudios realizados en la península de Yucatán sobre hidrocarburos	37
2.6 Materia Orgánica	38
2.7 ²¹⁰ Pb “Marcador geocronológico”	40
3 JUSTIFICACIÓN	43
4 HIPÓTESIS	43
5 OBJETIVOS	44
5.1 Objetivo General	44
5.2 Objetivos Particulares	44
6 METODOLOGÍA	45
6.1 Área de Estudio	45
6.2 Obtención de muestras	47
6.3 Conservación de las muestras	48
6.4 Análisis de PAH's	49
6.4.1 Preparación de Estándar de PAH's Deuterados	49
6.4.2 Extracción en Soxhlet	50
6.4.3 Saponificación	52
6.4.4 Separación por cromatografía en columna	53
6.4.5 Identificación y Cuantificación de hidrocarburos por CG-EM	55

7 ANÁLISIS DE DATOS	58
8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
8.1 Variación del porcentaje de Carbono Orgánico Total (COT) en relación a la profundidad.....	59
8.1.2 Contenido de Carbono Orgánico Total y Nitrógeno Orgánico Total para estimar el origen probable de la Materia Orgánica presente en la zona.....	62
8.2 Determinación de las concentración de los C7-C40 LAH's	68
8.2.1 Concentración total de los LAH's (Σ LAH's)	68
8.2.2 Concentraciones de los LAH's en los núcleos sedimentarios	69
8.3 Determinación de las concentración de los 16 PAH's en núcleos sedimentarios.....	71
8.3.1 Concentraciones totales de los PAH's	71
8.3.2 Concentraciones de los PAH's en los núcleos sedimentarios.....	73
8.4 Estimación del origen (biogénico, pirogénico y/o petrogénico) de los hidrocarburos determinados.	92
8.4.1 Tipo de aporte, fuente y origen de LAH's:.....	92
8.4.2 Fuente u origen de los PAH's:.....	95
8.5 Determinación de la temporalidad de los eventos sedimentarios predominantes en los núcleos obtenidos utilizando $^{210}\text{Pb}/^{214}\text{Pb}$	98
8.6 Comparación histórica de las concentraciones de PAH's en el PS	98
9 CONCLUSIONES	101
10 BIBLIOGRAFÍA	103
11 ANEXOS	117

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pág.
1	Origen de los PAH's.....	25
2	Valores críticos de PAH's por la NOAA en sedimentos.....	27
3	Dieciséis PAH's prioritarios.....	28
4	Clasificación de PAH's por la ATSDR.....	29
5	LAH's utilizados como indicadores del origen de la M.O.	32
6	Marcadores específicos de diferentes fuentes de contaminación por hidrocarburos.....	33
7	Relaciones de PAH's para diagnosticar fuentes de combustión y petróleo y/o combustibles.....	34
8	Relaciones de PAH's para determinar el origen biogénico.....	35
9	Dragados realizados en el PS.....	46
10	Tiempo de retención e iones moleculares de los PAH's.....	57
11	Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$ de LAH's en el PS.....	68
12	Concentraciones en ng g^{-1} de PAH's en el PS.....	72
13	Máximos, mínimos, desviaciones estándares y medias de las concentraciones de PAH's individuales.....	74
14	Σ LAH's pares e impares e IPC.....	94
15	Valores característicos de proporciones moleculares de PAH's para cada origen.....	95
16	Valores proporcionales de Fen/Ant, Fluoran/Pir, Per/ Σ PAH's y BPM/APM para el PS.....	97
17	Comparación histórica de las concentraciones en ng g^{-1} de PAH's en el PS.....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pág.
1	Estructura de los hidrocarburos.....	21
2	Flujo de hidrocarburos en el ambiente costero.....	22
3	Clasificación de PAH's.....	23
4	Área de estudio.....	45
5	Dragado en la dársena del PS.....	47
6	Mapa del área de estudio y recolecta de muestras.....	48
7	Análisis de muestras.....	50
8	Partes del soxhlet.....	51
9	Extracción por soxhlet durante 12 horas.....	52
10	Columnas Snyder.....	52
11	Saponificación de las muestras.....	53
12	Columnas cromatográficas empacadas.....	54
13	Cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas.	55
14	Variaciones espaciales del %COT en relación a la profundidad (cm).....	61
15	Porcentaje de COT/NT por profundidad (cm) de la E1.....	62
16	Porcentaje de COT/NT por profundidad (cm) de la E2.....	63
17	Porcentaje de COT/NT por profundidad (cm) de la E3.....	64
18	Porcentaje de COT/NT por profundidad (cm) de la E4.....	65
19	Porcentaje de COT/NT por profundidad (cm) de la E5.....	66
20	Porcentaje de COT/NT por profundidad (cm) de la E6.....	67
21	Variación espacial de la suma total de LAH's en relación a la profundidad de las estaciones muestreadas en el PS.....	70
22	Variación espacial del Acenaffileno y Acenaffeno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo del PS.....	77
23	Variación espacial del Fluoreno, Fenantreno y Antraceno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo del PS.....	80
24	Variación espacial del Fluoranteno, Pireno, Criseno y B(a)antraceno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo del PS.....	83
25	Variación espacial del B(b)fluoranteno, B(K)fluoranteno, B(a)pireno y Db(a,h)antraceno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo del PS.....	87
26	Variación espacial del Ind(1,2,3-cd)pireno y B(g,h,i)perileno en	89

	relación a la profundidad de las estaciones de muestreo del PS.....	
27	Variación espacial del Perileno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo del PS.....	91
28	Variación en el tamaño de sedimento de la E5 del PS.....	99

ABREVIATURAS, FÓRMULAS Y SÍMBOLO

µg microgramos	Fluoran Fluoranteno
Ac Acenaftileno	H₂O Agua
Ace Acenafteno	hp horse power
Ant Antraceno	IARC International Agency for Research on Cancer
B(a)pir Benzo(a)pireno	Ind(1,2,3-cd)pir Indeno(1,2,3-cd)pireno
B(b)fluoran Benzo(b)fluoranteno	INEGI Instituto Nacional de Estadística y Geografía
B(g,h,i)per Benzo(g,h,i)perileno	IPC Índice de Preferencia de Carbono
B(k)fluoran Benzo(k)fluoranteno	km kilómetros
Bi Bismuto	KOH Hidróxido de Potasio
C Carbono	L Litros
CG-EM Cromatógrafo de Gases acoplado al Espectrómetro de Masas	LAH's Hidrocarburos Alifáticos
CH₂Cl₂ diclorometano, cloruro de metileno	m metros
CH₃(CH₂)₄CH₃ Hexano	M.O Materia Orgánica
cm centímetros	m³ metros cúbicos
COT Carbono Orgánico Total	Máx Máximo
Cris Criseno	min minutos
DDT's Dicloro Difenil Tricloroetano	Min Mínimo
DS Desviación Standar	mL mililitros
Eh Potencial redox	mm milímetros
EPA Environmental Protection Agency	Na₂SO₄ Sulfato de sodio
Est, E Estación	NaCl Cloruro de Sodio
Fen Fenantreno	Naf Naftaleno
Fluo Fluoreno	ng nanogramos

NOAA National Oceanic and Atmospheric Administration

NT Nitrógeno Total

OMS Organización Mundial de la Salud

PAH's Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares)

Pb Plomo

PCB's bifenilos policlorados

Per Perileno

Pir Pireno

POP's Persistent Organic Pollutants

Prof Profundidad

PS Puerto de abrigo de Sisal

PVC Policloruro de vinilo

Ra Radio

Rn Randon

U Uranio

UE Unión Europea

UMDI Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación

UNAM Universidad Nacional Autónoma de México

UNECE United Nations Economic Commission for Europe

UNEP United Nations Environment Programme

USEPA United States Environmental Protection Agency

Σ Sumatoria

RESUMEN

CONTAMINACIÓN HISTÓRICA POR HIDROCARBUROS EN EL PUERTO DE ABRIGO DE SISAL, YUCATÁN

El uso de combustibles derivados del petróleo, se ha convertido en un problema ambiental para las zonas costeras. Los hidrocarburos tienen efectos tóxicos y/o carcinogénicos sobre los organismos, y producen cambios estructurales y funcionales en los ecosistemas. No obstante, se conoce muy poco acerca de la contaminación histórica por hidrocarburos en los principales puertos pesqueros de Yucatán, incluyendo el Puerto de abrigo de Sisal (PS). Este puerto tiene programas de dragados (aproximadamente cada 2 años). El material dragado del puerto es usado para el relleno de playas a lo largo de la costa, sin que hasta el momento se haya determinado si hay residuos peligrosos presentes. Considerando esto, en septiembre de 2009 fueron colectados 6 núcleos para reconstruir la depositación histórica de hidrocarburos alifáticos (LAH's) y de hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH's) en el puerto abrigo de Sisal. Se determinaron compuestos alifáticos (alcanos entre un rango de C7 a C40), los 16 PAH's prioritarios para la EPA y el perileno. Se detectaron LAH's de C15 a C34 a diferentes profundidades de las seis núcleos sedimentarios. Los resultados indicaron concentraciones de LAH's totales con un rango de 8.46 a 67.98 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estos compuestos tienen un origen alóctono con una mezcla de contaminantes petrogénicos. Los niveles de PAH's detectados en los sedimentos, estuvieron en un intervalo de 48.18 a 273.67 ng g^{-1} , registrándose entradas de contaminantes petrogénicos y pirolíticos. De acuerdo con la NOAA (1999), el puerto de abrigo de Sisal presenta niveles bajos de contaminación por hidrocarburos, sin embargo tras comparar las concentraciones de hidrocarburos totales en los estratos profundos correspondientes a antes de la creación del puerto de abrigo vs las concentraciones en estratos superficiales que representan las condiciones actuales, se muestra un incremento que indica un impacto por las actividades antropogénicas sobre la zona. Este estudio puede ser útil para justificar futuros estudios, programas de monitoreo, acciones de mitigación que puede contribuir al desarrollo sustentable en las zonas costeras de Yucatán.

Palabras Claves: contaminación, hidrocarburos, puerto de Sisal.

ABSTRACT

HISTORIC HYDROCARBON POLLUTION IN THE INNER HARBOR OF SISAL, YUCATAN

The use of petroleum-derived fuels has become an environmental problem for coastal areas. Hydrocarbons have toxic and carcinogenic effects on organisms and produce structural and functional changes in ecosystems. Unfortunately, little is known about historic hydrocarbon pollution in the main fishing harbors of Yucatan, including the inner harbor at Sisal, Yucatan (PS). This harbor experiences a periodical dredging program (approximately every two years), which involves use of dredged material as beach fill along the coast. Yet, no studies have been conducted to determine if dangerous residues are present and being redistributed throughout the region. Correspondingly, in September 2009, six sediment cores were collected in order to reconstruct the historic deposition of aliphatic hydrocarbons (LAH's) and polinuclear aromatic hydrocarbons (PAH's) in Sisal's inner harbor. Aliphatic compounds (alkanes ranging from C7 to C40), 16 EPA priority PAH's, and perylene were measured. LAH's from C15 to C34 were quantified at different depths in the six sample cores. Results indicate concentrations of total LAH's ranging from 8.46 to 67.98 $\mu\text{g g}^{-1}$. These compounds have an allochthonous origin with a mixture of petrogenic pollutants. Levels of PAH's, ranging from 48.18 to 273.67 ng g^{-1} , were found in the sediments, indicating both petrogenic and pyrolytic pollutant inputs. Based on NOAA (1999), Sisal's inner harbor currently presents low levels of hydrocarbon pollution. Nevertheless, comparison of total hydrocarbon concentrations in deep layers, which were deposited prior to the construction of the inner harbor, with concentrations in surface layers, which represent actual conditions, revealed an increase. These data imply that recent anthropogenic activities in the region are having an impact. Consequently, this work may help justify future studies, monitoring programs, and mitigation in an effort to increase resiliency as a step toward more sustainable development along Yucatan's littoral.

Key Words: pollution, hydrocarbons, Sisal Harbor.

1 INTRODUCCIÓN

La zona costera constituye una interfase entre la tierra y el mar que abarca estuarios, bahías, lagunas, etc. Es un área que presenta una gran dinámica biogeoquímica, pero con una capacidad limitada para soportar las alteraciones antrópicas como son los intensos procesos de captura-producción-transformación, consumo y contaminación, que afectan directamente las condiciones ecológicas de la zona.

Entre los contaminantes que pueden afectar la zona costera, se encuentran los hidrocarburos que, desde una perspectiva ambiental, son compuestos orgánicos de gran interés debido a sus características fisicoquímicas (persistencia y capacidad de acumulación en sedimentos y en organismos) y a su toxicidad potencial para los organismos acuáticos (Neff, 2002).

Los hidrocarburos se pueden originar por la combustión incompleta de la materia orgánica en los motores de lanchas, automóviles y de procesos industriales, también hay emisiones petrogénicas derivadas de procesos no relacionados con la combustión como los derrames petroleros, chapopoterías naturales, derrames accidentales de gasolina y/o aceites (Notar *et al.*, 2001).

Los hidrocarburos tienden a adsorberse a las partículas suspendidas y a depositarse en los sedimentos (Santschi *et al.*, 2001), especialmente en aquellos de tamaño fino (< 2 mm) (Árcega-Cabrera *et al.*, 2005 y 2009). Los sedimentos funcionan como reservorios de materia y energía en el ambiente acuático por lo que tienen un papel importante en los ciclos biogeoquímicos.

Las columnas sedimentarias (núcleos) pueden ser utilizadas para estimar la historia y el alcance de la contaminación en estuarios y áreas costeras (Santschi *et al.*, 1999, Valette-Silver, 1993). Estos núcleos de sedimento permiten llevar a cabo la reconstrucción histórica de entradas de contaminantes a la zona costera, debido a la estratificación que presentan con respecto al tiempo. La reconstrucción histórica de los contaminantes químicos

antropogénicos es una herramienta que ha demostrado ser importante para mejorar las estrategias de manejo y conservación de las zonas costeras (Santschi *et al.*, 2001).

Bajo este enfoque, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la presencia, concentración y variación espacial e histórica de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en núcleos sedimentarios del Puerto de abrigo de Sisal (PS), Yucatán.

2 ANTECEDENTES

2.1 Zona Costera

Las zonas costeras interactúan entre los sistemas denominados oceánicos y aquellos sistemas con variables correspondientes a los continentales (como los cenotes, ríos, lagunas, etc.). Presentan una gran diversidad biológica y una interacción entre los componentes marinos, litorales y costeros (Ponce *et al.*, 2005).

En México la zona costera es un ecosistema de importancia social, económica y ecológica; siendo uno de los sistemas con mayor riesgo de impacto por las presencia de contaminantes antropogénicos (Ponce *et al.*, 2005).

La contaminación de las zonas costeras puede tener diversas fuentes, como los desechos de aguas residuales (urbanas, industriales y agrícolas) que son vertidos a la costa en forma accidental o a través de descargas subterráneas (Cupul-Magaña *et al.*, 2006). Asociados a estos vertidos se encuentran una gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Preston y Raymundo, 1991; Botello *et al.*, 2005).

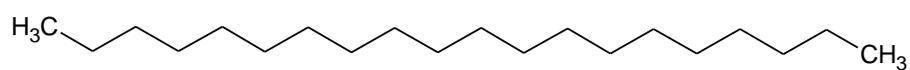
En la península de Yucatán, debido a la naturaleza cárstica del suelo (Alonzo S. L. *et al.*, 2006), las descargas residuales se filtran o lixivian llegando al acuífero, el cual transporta y descarga contaminantes en la zona costera (Herrera-Silveira y Comín, 2000).

2.2 Hidrocarburos

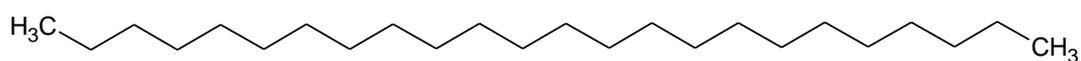
Chappín (1998), describió a los hidrocarburos como compuestos orgánicos formados por átomos de hidrógeno y carbono. Los hidrocarburos se pueden encontrar dentro del petróleo como una mezcla compleja de gases, líquidos y sólidos, con cantidades combinadas de nitrógeno, oxígeno, azufre y compuestos de hierro, níquel, vanadio y otros metales (Wood, 1974; PEMEX 1988).

Los hidrocarburos se clasifican según su estructura en alifáticos y aromáticos, pueden ser lineales o ramificados. Los alifáticos se subdividen en alcanos, alquenos, alquinos y sus análogos cíclicos. Los aromáticos están conformados por anillos bencénicos, en este grupo se encuentran los 16 hidrocarburos prioritarios para la EPA (Calva, 1997) (Fig.1).

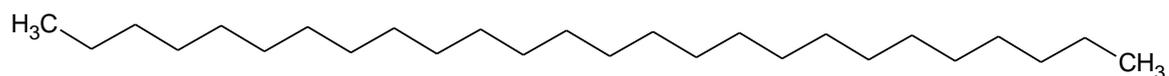
a)



Eicosano

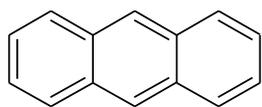


Tetracosano

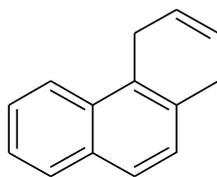


Hexacosano

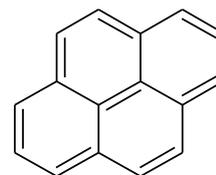
b)



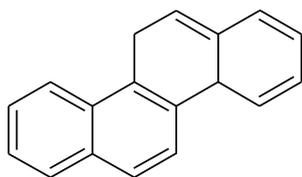
Antraceno



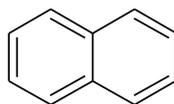
Fenantreno



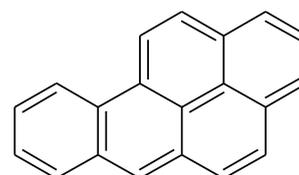
Pireno



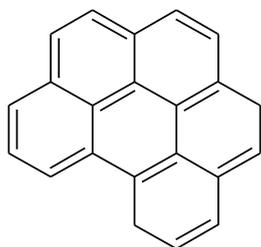
Criseno



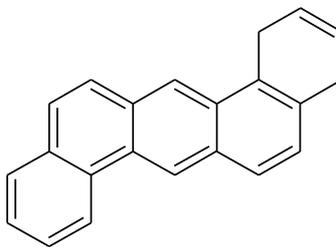
Naftaleno



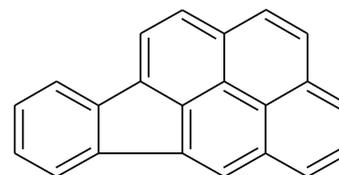
Benzo(a)pireno



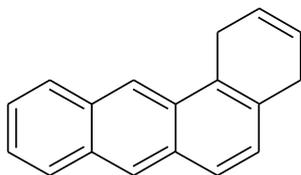
Benzo(g,h,i)perileno



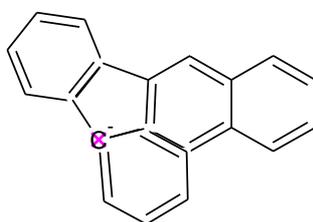
Dibenzo(a,h)antraceno



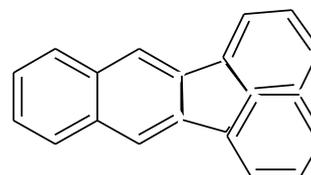
Indeno(1,2,3-cd)pireno



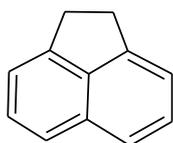
Benzo(a)antraceno



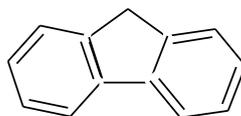
Benzo(b)fluoranteno



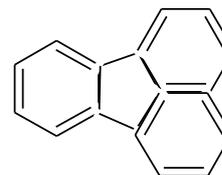
Benzo(k)fluoranteno



Acenafteno



Fluoreno



Fluoranteno

Fig.1. Estructura de los hidrocarburos, a) Alifáticos y b) Aromáticos.

Los hidrocarburos se encuentran en casi todas partes: en el aire, en la tierra y en el medio marino, por lo tanto también en zonas someras de la zona costera (lagunas, estuarios, etc.), procedentes de fuentes naturales o antropogénicas (McBride, 1994). Se pueden acumular en sedimentos y en la biota, debido a que son relativamente insolubles en agua y presentan una fuerte absorción con la materia particulada (Calva, 1997).

La introducción de hidrocarburos en ambientes costeros se debe a varios factores entre los que se encuentran: el mal manejo en las actividades antropogénicas que ocasionan descargas accidentales o derrames de gasolinas y aceites y el mantenimiento de lanchas en puertos y en zonas aledañas sin tener cuidado con los residuos generados. En la figura 2 se presenta un modelo conceptual de los flujos de hidrocarburos en el ambiente costero.

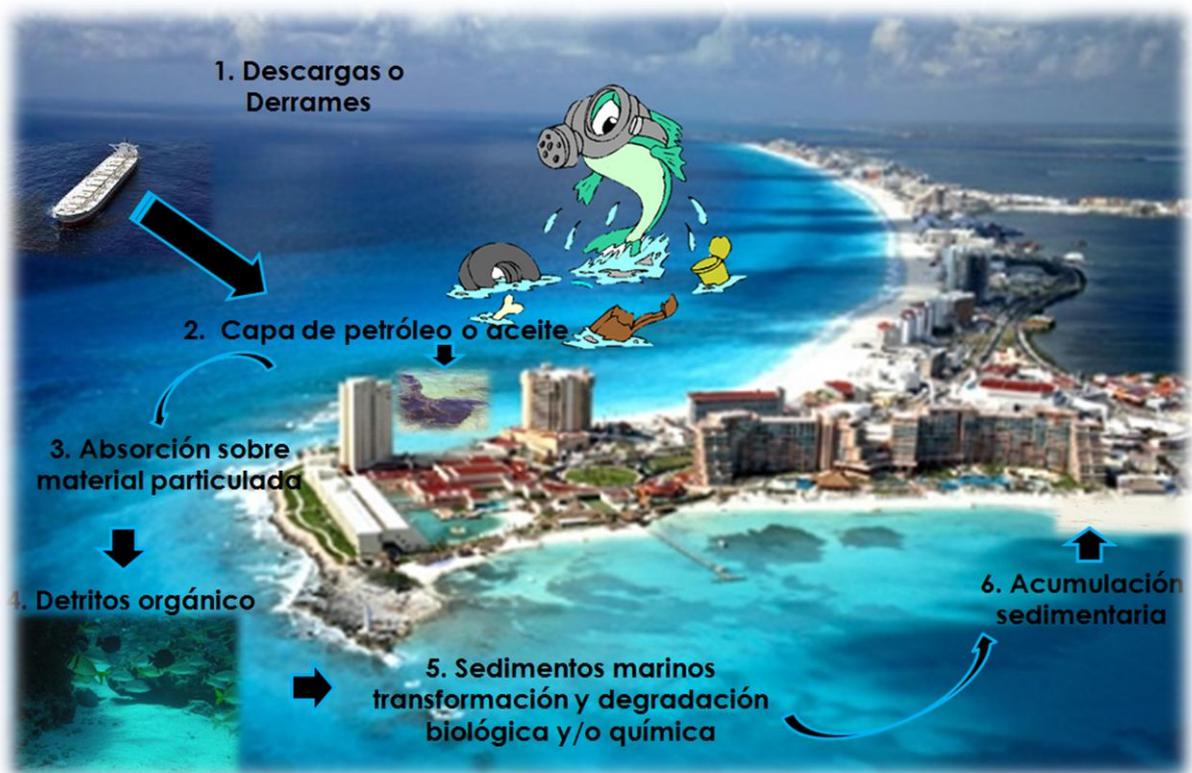


Fig.2. Flujo de hidrocarburos en el ambiente costero (modificado de Botello, 1979^o).

La fuente de hidrocarburo más importante es la combustión incompleta de cualquier material orgánico que contenga carbono e hidrógeno (Mastral y Callen, 2000). En ambientes costeros y marinos, las descargas de sistemas

fluviales son otra fuente importante de hidrocarburos encontrándose niveles mayores en la desembocadura de los ríos que los encontrados en mar abierto con valores de entre 0.024 y 0.045 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el agua de mar (Desiderie *et al.*, 1984).

2.2.1 Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (PAH's)

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH's, por sus siglas en inglés) son contaminantes comunes en el ambiente, los cuales pueden derivarse de procesos antropogénicos y naturales (figura 3), así como de la combustión incompleta de la materia orgánica (Wakeham *et al.*, 1980).

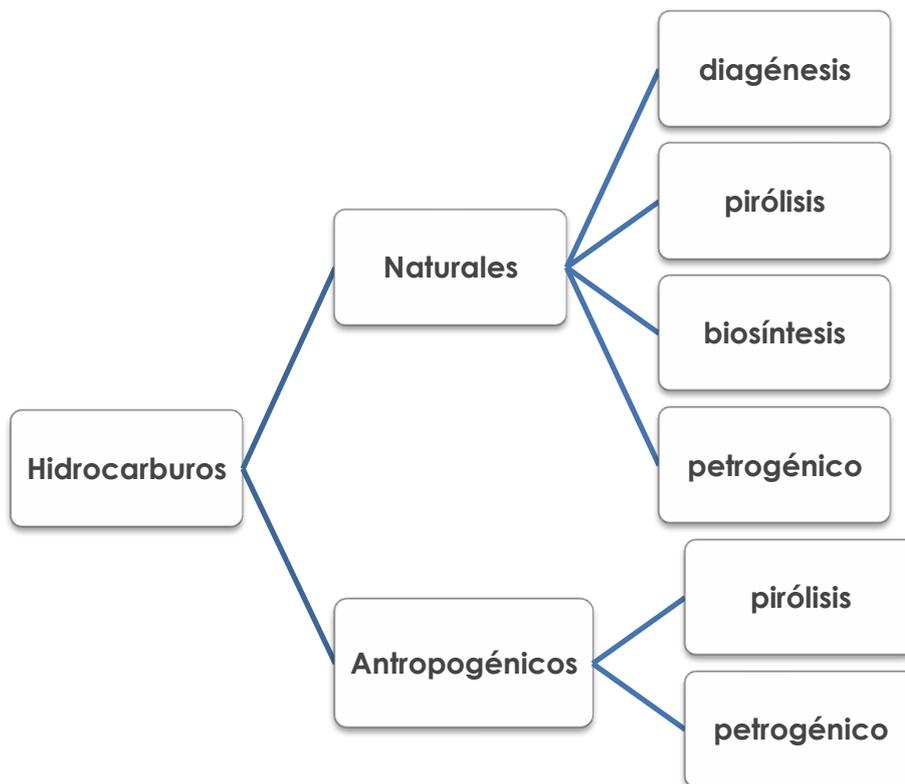


Fig.3. Clasificación de PAH's (tomado de Wakeham *et al.*, 1980).

Los PAH's en el medio marino son representados por una mezcla compleja constituida por compuestos de 2 o más anillos aromáticos fusionados que pueden presentar un arreglo lineal, angular y de racimo (Boitsov *et al.*, 2009). Como ejemplo podemos mencionar compuestos conformados por dos anillos aromáticos como el naftaleno, anillos insaturados como el acenafileno, de tres

anillos como el fenantreno y el antraceno, y aquellos con más de tres anillos como el pireno, fluoranteno, criseno, entre otros (GESAMP, 1989).

Los PAH's pueden variar su grado de alquilación, de tal manera que en muchos estudios ambientales se distinguen las concentraciones de compuestos padre y de sus derivados alquilados, así como de PAH's de bajo peso molecular (2 y 3 anillos) y de alto peso molecular (4 a más anillos), como una forma para identificar el origen de estos compuestos (Fig.1).

En general, la solubilidad de los PAH's disminuye conforme aumenta el número de anillos bencénicos que forman la molécula (Harvey, 1997). PAH's ligeros, como el naftaleno, son más solubles en agua y más volátiles que los compuestos pesados, por lo tanto persisten menos en el ambiente (Page *et al.*, 1999). Los PAH's se pueden formar por varios procesos:

- Combustión: Los PAH's pirogénicos son principalmente compuestos no-alquilados, frecuentemente dominados por hidrocarburos de 4 a 6 anillos. La fuente de estos compuestos puede ser natural (erupciones volcánicas, incendios forestales, etc.) y antropogénicas (actividades industriales, hornos de madera, etc.). En el medio marino, los hidrocarburos pirogénicos son posiblemente originados por emisiones de embarcaciones (Dalsøren *et al.*, 2007), instalaciones y/o transportes que queman petróleo en alta mar y en zonas costeras.
- Formación de petróleo: Los PAH's petrogénicos varían fuertemente en su composición, cada tipo de petróleo tiene un perfil específico. En el medio marino, las fuentes de estos hidrocarburos pueden ser naturales (como las filtraciones y/o chapopoteras de reservas petroleras) y/o antropogénicos debido a derrames petroleros (Page *et al.*, 1996).
- Procesos biológicos: Los PAH's biogénicos formados en procesos biológicos recientes tales como la actividad microbiana en restos de plantas o por las primeras etapas de la diagénesis de los sedimentos marinos.

Los PAH's en el ambiente costero pueden provenir de diversas fuentes (UNEP/IOC/IAEA, 1991):

- Entradas de petróleo al océano.

- Liberación de hidrocarburos como resultado de la combustión parcial de combustible como gas, carbón, petróleo y madera, para transporte, calefacción y generación de electricidad.
- Formación de PAH's a partir de incendios forestales y que son transportados al ambiente acuático por procesos aéreos y pluviales.
- Biosíntesis de ciertos compuestos por organismos marinos o terrestres.
- Transformaciones de diagénesis temprana que tienen como resultado la formación de hidrocarburos a partir de compuestos naturales biosintetizados que no son hidrocarburos.

Los PAH's se producen por diferentes orígenes (pirogénicos, petrogénicos y biogénicos), fuentes; se pueden presentar en una misma zona con diferentes concentraciones (Tabla 1).

Tabla 1. Origen de los PAH's

Origen	Tipo de PAH's	Proceso o fuente	Referencia
Pirogénico	Altos porcentajes de PAH's con 4 o 6 anillos aromáticos	<ul style="list-style-type: none"> • Combustión incompleta de combustibles fósiles y otros materiales orgánicos. • Emisiones vehiculares, lanchas, etc. • Incineración de desechos 	Benner <i>et al.</i> , 1990. McCready <i>et al.</i> , 2007.
Petrogénicos	Altos porcentajes de PAH's con 3 o menos anillos aromáticos	<ul style="list-style-type: none"> • Derrames de petróleo crudo, productos refinados y/o derivados 	Benner <i>et al.</i> , 1990.
Diagénicos y Biogénicos	Perileno	<ul style="list-style-type: none"> • Derivado de precursores biológicos incluyendo restos de plantas en condiciones reducidas o anóxicas durante el proceso de diagénesis. • Por acción microbiana. 	Bouloubassi y Saliot, 1993.

Una predominancia de homólogos alquilados de naftaleno y fenantreno sobre los compuestos padre correspondientes indican un origen petrogénico de los PAH's (Budzinski *et al.*, 1997). Los contenidos relativos de PAH's térmicamente menos estables en relación a los más estables, por ejemplo la relación fenantreno/antraceno, es usada para diferenciar entre hidrocarburos pirogénicos y otros PAH's. La relación fenantreno/antraceno por debajo de 10 corresponde a entradas de hidrocarburos pirogénicos, indicando temperaturas más altas de formación (Gschwend y Hites, 1981; Budzinski *et al.*, 1997). La presencia de ciertos PAH's indican posibles fuentes, tal es el caso del perileno como un predecesor biogénico (Venkatesan, 1988).

La concentración de PAH's en sedimentos puede variar en intervalos de varios órdenes de magnitud (desde $\mu\text{g}/\text{kg}$ hasta g/kg), dependiendo de la proximidad de actividades industriales, corrientes y aguas de descarga (Juhasz y Naidu, 2000).

2.2.1.1 Toxicidad de los PAH's

Diversos autores han reportado PAH's en sedimentos considerados no contaminados. Por ejemplo Aizenshtat, (1973), Overton y Laseter, (1978) y Anderson y Gossett, (1986), citados por López-Veneroni, (1989), GESAMP, (1993) y por Valenzuela *et al.* (2005), sugirieron una concentración de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ (5000 ng g^{-1}) de PAH's totales como límite permisible en sedimentos marinos. La NOAA (Buchman, 1999) establece guías que proponen una clasificación de valores para PAH's en sedimentos marinos (Tabla 2).

Tabla 2. Valores críticos ($\mu\text{g g}^{-1}$) de PAH's propuestos por la NOAA para sedimentos

PAH's	TEL	ERL	ERM	PEL	AET
Naftaleno	-	-	-	-	-
Acenaffileno	0.005	0.044	0.64	0.128	0.071 E
Acenaffeno	0.006	0.016	0.5	0.088	0.13 E
Fluoreno	0.021	0.019	0.54	0.144	0.12 E
Antraceno	0.046	0.085	1.1	0.245	0.28 E
Fenantreno	-	-	-	-	-
Fluoranteno	0.113	0.6	5.1	1.494	1.3 E
Pireno	0.153	0.665	2.6	1.398	2.4 E
Benzo[a]antraceno	0.074	0.261	1.6	0.693	0.96 E
Criseno	0.108	0.384	2.8	0.846	0.95 E
Benzo[b]fluoranteno	-	-	-	-	1.8 E I
Benzo[k]fluoranteno	-	-	-	-	1.8 E I
Benzo[a]pireno	0.088	0.43	1.6	0.763	1.1 E
Dibenzo[ah]antraceno	0.006	0.063	0.26	0.135	0.23 OM
Indeno[1,2,3cd]pireno	-	-	-	-	0.6 M
Benzo[g,h,i]perileno	-	-	-	-	0.67 M

TEL.- Efecto en el nivel del umbral (amenaza no potencial); **ERL.**- Intervalo efecto bajo; **ERM.**- Intervalo efecto medio (concentración media); **PEL.**- Niveles probables de efectos; **AET.**- Efectos aparentes en el umbral. **E:** Larvas de equinodermos; **O:** Larvas de ostras; **M:** Bioensayo Microtox y **I:** Impacto en comunidades faunísticas.

Los PAH's de alto peso molecular (4 a más anillos) pueden ser tóxicos para los organismos marinos, debido a propiedades mutagénicas y carcinogénicas (Farrington, 1991; Neilson, 1998; Neff, 2002). El PAH mejor estudiado desde el punto de vista ecotoxicológico es el benzo[a]pireno, ya que tiene un alto potencial cancerígeno (Collins *et al.*, 1991).

Los PAH's pueden incorporarse al organismo por ingestión, inhalación o absorción dérmica. Como consecuencia de su baja solubilidad en agua se acumulan en los organismos y en la materia orgánica de partículas y sedimentos, permaneciendo así por largos periodos de tiempo.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), la Organización Mundial de la Salud (OMS, por sus siglas en inglés) y la Unión Europea (UE) debido a sus efectos carcinogénicos considera como contaminantes prioritarios a dieciséis PAH's (Menzie *et al.*, 1992).

Los 16 PAH's señalados por la USEPA como contaminantes prioritarios (National Atmospheric Emissions Inventory, 2004) mostrados en la tabla 3, también son

importantes para otras instituciones, por ejemplo, la Agencia Internacional para la Búsqueda sobre Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) identifica a seis de los 16 PAH's como probables o posibles carcinogénicos humanos (IARC, 1987), Borneff seis de los 16 PAH's dentro de su compilación de inventario de emisiones. Así mismo, la Comisión Económica de las Naciones Unidas de Europa (UNECE, por sus siglas en inglés) selecciona a cuatro de los 16 PAH's con fines de uso como indicadores para las emisiones inventariadas dentro del Protocolo de Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPs, por sus siglas en inglés).

Tabla 3. PAH's prioritarios como contaminantes (NOAA, 2004)

PAH's	USEPA	IARC	Borneff	UNECE
Naftaleno	X			
Acenaftileno	X			
Acenafteno	X			
Fluoreno	X			
Antraceno	X			
Fenantreno	X			
Fluoranteno	X		X	
Pireno	X			
Benzo[a]antraceno	X	X		
Criseno	X	X		
Benzo[b]fluoranteno	X	X	X	X
Benzo[k]fluoranteno	X	X	X	X
Benzo[a]pireno	X	X	X	X
Dibenzo[a,h]antraceno	X	X		
Indeno[1,2,3-cd]pireno	X	X	X	X
Benzo[g,h,i]perileno	X		X	

La Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR por sus siglas en inglés) del departamento de salud y servicios humanos de los Estados Unidos de Norte América clasifica 17 PAH's (Tabla 4) como especialmente peligrosos.

Tabla 4. Clasificación de los PAH's (ATSDR, 1995) como peligrosos.

17 PAH's
Acenafteno
Acenaftileno
Antraceno
Benzo(a)antraceno
Benzo(a)pireno
Benzo(b)fluoranteno
Benzo(e)pireno
Benzo(g,h,i)perileno
Benzo(j)fluoranteno
Benzo(k)fluoranteno
Criseno
Dibenzo(a,h)antraceno
Fenantreno
Fluoranteno
Fluoreno
Indeno(1,2,3-cd)pireno
Pireno

Los PAH's pueden causar efectos agudos y crónicos en el sistema nervioso central. La intoxicación aguda produce náuseas, mareos, desorientación, etc., la exposición aguda a dosis altas puede provocar pérdida de consciencia y depresión respiratoria.

Los efectos que pueden llegar a producir los PAH's en la biota costera y marina son diversos y están sujetos a una serie de factores ambientales como son la composición misma del contaminante, la concentración y el tiempo a los cual los organismos están expuestos, el intemperismo del contaminante y la forma en que se presenta el contaminante (solución, emulsión, suspensión, disperso o adsorbido), entre otros (Burns *et al.* 1997; Page *et al.*, 1999; Nishigima F. N *et al.*, 2001 y Calva B. L. G., *et al.*, 2005).

2.2.2 Hidrocarburos Alifáticos (LAH's)

Los hidrocarburos alifáticos ó n-alcános son estructuras hidrocarbonadas, es decir, compuestas de carbono e hidrógeno. Los átomos de C e H se unen entre sí por medio de enlaces simples C-C, formando cadenas lineales (se les denomina, hidrocarburos de cadena abierta o acíclicos).

Los LAH's constituyen una fracción dominante en los sedimentos superficiales (Nishigima *et al.*, 2001), sus principales fuentes (Chester, 1999) son:

- a) Origen natural marino.
- b) Ingreso desde el continente de origen natural.
- c) Formación diagenética (bacterias) y migración desde fuentes de hidrocarburos de la corteza profunda.
- d) Residuos de actividades industriales y antropogénicas.

La fuente industrial de los n-alcanos es el petróleo, gas natural y la quema de combustibles fósiles (ejemplo, el carbón). Entre los productos del petróleo refinado se encuentran la gasolina, aceites lubricantes, diesel, ceras, asfaltos, entre otros. Estos productos son transportados, usados e introducidos al ambiente marino y estuarino sin un buen manejo (Connel y Miller, 1984).

Los hidrocarburos de origen biogénico, presentes de forma natural en ambientes marinos, provienen principalmente de la biosíntesis de micro y macroalgas, bacterias y de la descomposición y condensación de la materia orgánica. Entre estos hidrocarburos predominan los LAH's que han sido identificados en muchas especies de animales y plantas. Los organismos marinos y terrestres sintetizan las cadenas de carbonos impares.

Los n-alcanos y sus indicadores se usan para distinguir entre aportes petrogénicos y biogénicos (Pelletier *et al.*, 1991). Las cadenas de carbonos impares tienden a prevalecer en los materiales de origen biogénico, mientras que los carbonos pares tienen una preferencia por materiales petrogénicos (Snedaker *et al.*, 1995).

Los LAH's se utilizan como indicadores del origen de la materia orgánica depositada en el sedimento a través del número de carbonos de los hidrocarburos y el índice de preferencia de carbono (Commendatore y Esteves, 2004).

2.3 Indicadores de fuentes de contaminación por hidrocarburos

Un indicador de contaminación ayuda a definir características específicas de los contaminantes en el medio ambiente; la aplicación de los indicadores es utilizada para (Green y Trett, 1989; Wang *et al.*, 2001):

- a) Identificar el origen o fuente del contaminante.
- b) Determinar del tipo de intemperización del contaminante.
- c) Definir la dinámica del contaminante a través del ecosistema.

2.3.1 Índice de Preferencia del Carbono (IPC)

El IPC es la proporción de las longitudes de las cadenas de carbonos impares y pares de los LAH's (UNEP, 1992). La importancia de evaluar el IPC en sedimentos es para conocer de forma indirecta y general, el tipo de aporte de los hidrocarburos que se acumulan en los sedimentos, para este caso en los sedimentos del PS.

El IPC (Ecuación 1) se estima como la razón entre la suma de las concentraciones de C impar y la suma de las concentraciones de C par, permitiendo diferenciar entre los hidrocarburos de origen biogénico o de origen petrogénico (Pinto *et al.*, 2002).

Ecuación 1: Fórmula propuesta en 1989 por Nevenzel:

$$IPC = \frac{\sum LAH's \text{ Impares}}{\sum LAH's \text{ Pares}}$$

Donde IPC es índice de preferencia de carbono, \sum LAH's impares es la suma total de los hidrocarburos alifáticos impares y \sum LAH's pares es la suma total de los hidrocarburos pares.

La presencia o dominancia de algunas moléculas y/o tipos de hidrocarburos, permiten una identificación más específica del origen de la materia orgánica (tabla 5).

Tabla 5. LAH's utilizados como indicadores del origen de la materia orgánica (tomada de Ahumada *et al.*, 2008)

Fuente	Dominancia de alcano individual	Rango	IPC	Referencia
Fitoplancton	C15 o C17	C14 – C32	Impar	Saliot, 1981
Algas bentónicas y pelágicas	Rojas: C17 Cafés: C15	C20 – C30	Impar	Saliot, 1981
Bacterias	C18	C14 – C31	Par	Elias <i>et al.</i> , 2000

Bouloubassi y colaboradores sugirieron en 1995 que los valores de IPC donde predominen los n-alcamos de cadenas de carbono impares sobre los pares se atribuye a un aporte importante de materiales alóctonos (plantas vasculares, ceras cuticulares de plantas terrestres).

Saliot (1981) señala que cuando sobresalen los n-alcamos de cadenas de carbonos pares puede interpretarse como una consecuencia de la actividad microbiana en el área, pero hay poblaciones de diatomeas que contienen un intervalo de n-alcamos (C15 al C31) con dominio de cadenas de carbono impares.

2.3.2 Indicadores de fuentes de PAH's

Existen una gran variedad de métodos para trazar las fuentes de contaminación por PAH's que incluyen la comparación de las relaciones de hidrocarburos aromáticos individuales de cada fuente específica y métodos estadísticos como son: análisis de componentes principales y agrupaciones empleados en análisis de suelo y aire (Bucheli *et al.*, 2004).

En general, los indicadores sirven para identificar compuestos o elementos de diferente origen (Douglas *et al.*, 1996; Stout *et al.*, 2001b; Daling *et al.*, 2002). La presencia de compuestos individuales se basa en el hecho de que existen ciertos compuestos aromáticos muy específicos para cada una de las posibles fuentes de contaminación (Tabla 6).

Tabla 6. Marcadores específicos de diferentes fuentes de contaminación por hidrocarburos

Compuesto	Indicativo	Referencia
n-alcanos C20 al C37	Ceras de plantas (quema)	Simoneit, 2002
n-alcanos C15 al C37	Combustión de gasolina	Simoneit, 2002
Naf y Fen	Petróleo	Botello, 1996
Cris	Ceras de plantas (degradación)	Bucheli <i>et al.</i> , 2004; Yan <i>et al.</i> , 2005
Per	Origen vegetal terrestre y/o acuático bajo condiciones anaeróbicas	Gui Peng, 2000; Wilcke <i>et al.</i> , 2000
Ind(1,2,3-cd)pir	Combustión de materia vegetal	Schulz y Emeis, 2000
Acen, Fluo y Fen	Combustión de combustóleo	Daling <i>et al.</i> , 2002
B(g,h,i)per, B(k)fluoran e Ind(1,2,3-cd)pir	Emisiones por quema de combustibles	Wilcke <i>et al.</i> , 1999; Stout <i>et al.</i> , 2001; Daling <i>et al.</i> , 2002
Fluoran, Pir, Cris, B(b)fluoran, B(k)fluoran, B(a)pir, Ind(1,2,3-cd)pir y B(g,h,i)per	Combustión de materia orgánica, procesos industriales de carbón y hornos de producción de acero	Yunker <i>et al.</i> , 1999; Page <i>et al.</i> , 1999; Atanassova y Brummer, 2004, y Yan <i>et al.</i> , 2005

Naf=Naftaleno, **Ace**=Acenafteno, **Fluo**=Fluoranteno, **Fen**=Fenantreno, **Fluoran**=Fluoranteno, **Pir**=Pireno, **Cris**=Criseno, **B(b)fluoran**=Benzo(b)fluoranteno, **B(k)fluoran**=Benzo(k)fluoranteno, **B(a)pir**=Benzo(a)pireno, **Per**=Perileno, **Ind(1,2,3-cd)pir**=Indeno(1,2,3-cd)pireno y **B(g,h,i)per**=Benzo(g,h,i)perileno.

En la tabla 7 se pueden observar las principales relaciones de compuestos aromáticos que se aplican para distinguir las fuentes de combustión en general del petróleo y pirolisis, destacando el Ant, Fen, Pir y Fluoran como los más utilizados para los estudios ambientales (citado por Rehwagen *et al.*, 2005).

Tabla 7. Relaciones de PAH's para diagnosticar fuentes de combustión y petróleo/combustibles.

Fuente	Indicador	Valor	Referencia
Petróleo o derivado	Ant/Ant + Fen	< 0.1	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
Combustión		> 0.1	
Petróleo	Fen/Ant	> 15	Gui Peng, 2000 Peña-Mendez <i>et al.</i> , 2001
Combustión		< 15	
Combustión	Asociación Fen/Ant y Fluoran/Pir	< 10 y > 1	Gui Peng, 2000 Guadalupe <i>et al.</i> , 2002
Petróleo	Asociación Fen/Ant y Fluoran/Pir	> 15 y < 1	Guadalupe <i>et al.</i> , 2002
Combustión	Fluoran/Pir	> 1	Gui Peng, 2000 Peña-Mendez <i>et al.</i> , 2001
Petróleo		< 1	
Petróleo o derivado	Fluoran/Fluoran + Pir	< 0.4	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
Emisiones por quema de combustibles		0.4 - 0.5	
Combustión de madera, pasto y carbón	B(a)Ant/B(a)Ant + Cris	> 0.5	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
Petróleo o derivado		< 0.2	
Petróleo o derivado	Ind(1,2,3-cd)pir/Ind(1,2,3-cd)pir + B(g,h,i)per	< 0.020	Bucheli <i>et al.</i> , 2004
Combustión de combustible fósil		0.20 – 0.35	
Vegetación incendiada	B(g,h,i)per	0.2 – 0.5	Wilcke <i>et al.</i> , 1999

Para el caso de PAH's de origen biogénico, también existen relaciones diagnósticas para la distinción de dicho de origen. La actividad biogénica es un factor importante de formación de compuestos aromáticos en suelos anaeróbicos (perileno) o por organismos aeróbicos (antraceno). Por lo tanto se han establecido asociaciones para la identificación del origen biogénico de otros como el petróleo y la combustión (tabla 8).

Tabla 8. Relaciones de PAH's para determinar el origen biogénico.

Fuente	Indicador	Valor	Referencia
Petróleo	B(a)ant	0 a 0.4	Stella <i>et al.</i> , 2002
Biogénico		> 0.4	
Combustión	Pir/Per	> 0.8 – 15	Schulz y Emeis, 2000
Diagénesis		< 0.8	Migaszewski <i>et al.</i> , 2002

El perileno es un hidrocarburo aromático polinuclear que contiene cinco anillos, se puede encontrar en sedimentos de ambientes marinos y de aguas dulces.

2.4 Estudios de hidrocarburos realizados en México

En 1981 Castro determinó niveles de hidrocarburos en muestras de agua, sedimentos y de ostión en la laguna de Mecoacán, Tabasco. Considera que los niveles de contaminación encontrados no son peligrosos para la salud humana ni la producción ostrícola.

En 1989 De Jesús evaluó niveles de hidrocarburos totales en sedimentos de la Sonda de Campeche y su posible efecto en la población de nemátodos bénticos. Considera que las concentraciones encontradas no indican un nivel de contaminación aguda, pero si un principio de alteración con aportes contantes al medio.

En 1990 Molina cuantificó niveles de hidrocarburos en sedimentos marinos de la Sonda de Campeche en el Golfo de México, detectando hidrocarburos petrogénicos.

Gold-Bouchot *et al.*, (1992) encontró concentración relativamente bajas de hidrocarburos en muestras sedimentarias y en el ostión *Crassostrea virginia* de las lagunas de Mecoacán, Carmen y Machona en Tabasco.

Gonzales *et al.*, (1992) evaluaron la presencia de hidrocarburos alifáticos en sedimentos y organismos del Banco de Campeche, durante octubre de 1988 y enero de 1989. En este estudio encontraron concentraciones de n-alcános de

C₁₄ a C₃₁ de fuentes biogénicas y antropogénicas con un intervalo de 11 ng g⁻¹ a 326 ng g⁻¹.

En 1992 Botello y colaboradores en un estudio a nivel nacional encontraron concentraciones más altas de hidrocarburos en agua, sedimentos y organismos en los ríos Tonalá y Coatzacoalcos en Veracruz y concentraciones más bajas en la laguna Nichupté en Quintana Roo.

En 1996 Gutiérrez-Galindo y colaboradores determinaron concentraciones de PAH's y PCB's en sedimentos de la Bahía de San Quintín, Baja California, México para evaluar el nivel de contaminación orgánica. Encontraron bajas concentraciones totales para ambos contaminantes orgánicos (< 50 ng g⁻¹ para los PAH's y < 10 ng g⁻¹ para los PCB's), concluyendo que las concentraciones no son nocivas para la biota.

En 2002 Macías-Zamora y colaboradores analizaron las concentraciones de 16 PAH's prioritarios de la EPA, en muestras superficiales en la bahía de Todos Santos, Baja California, México; encontrando concentración total de PAH's con intervalos entre 7.3 y 816 ng g⁻¹, con un promedio de 96 ng g⁻¹.

En 2003 Partida-Gutiérrez determinó concentraciones bajas para LAH's de 0.30 a 3.38 µg g⁻¹ de origen alóctono biogénico y concentraciones altas para PAH's entre 0.99 y 673 ng g⁻¹ en núcleos sedimentarios de la región sur de la Cuenca de las Californias.

En 2004 García-Ruelas y colaboradores analizaron la concentración de PAH's desde Guaymas, Sonora hasta Cuyutlán, Colima en la costa del Pacífico mexicano. Encontrando intervalos de concentraciones totales de PAH's para Sonora entre 0.2 y 7.5 ng g⁻¹ y Sinaloa entre 0.01 y 55.3 ng g⁻¹; Nayarit entre 0.5 y 26.6 ng g⁻¹, Jalisco entre 1 y 38.7 ng g⁻¹ y Colima entre 1.9 y 42.9 ng g⁻¹; concluyendo que el origen principal de los PAH's es pirolítico y que el promedio de las concentraciones de PAH's encontrado (6.9 ng g⁻¹) es suficientemente alto para causar efectos biológicos adversos.

En 2005 Calva y colaboradores encontraron concentraciones de hidrocarburos totales en sedimentos superficiales con intervalos de 0.12 a 12.75 $\mu\text{g g}^{-1}$ y en los núcleos sedimentarios de 1.33 hasta 32.01 $\mu\text{g g}^{-1}$; predominando cadenas de carbonos pares en casi todas las muestras.

En 2011 Mellado evaluó los intervalos de concentraciones de la $\Sigma\text{PAH}'\text{s}$ para el río Papagayo y río Santiago entre 258-409 ng g^{-1} y 115-374 ng g^{-1} , indicando una contaminación moderada para el medio ambiente.

2.5 Estudios realizados en la península de Yucatán sobre hidrocarburos

En un estudio realizado en 1993 De Jesús-Navarrete encontró concentraciones de hidrocarburos totales en sedimentos de la sonda de Campeche, en octubre de 1986 encontró un intervalo de 0.8 – 22.55 $\mu\text{g g}^{-1}$ para hidrocarburos alifáticos y un intervalo de 3.15 – 56.73 $\mu\text{g g}^{-1}$ para hidrocarburos aromáticos y en enero de 1987 encontró un intervalo de 17.76 - $\mu\text{g g}^{-1}$ para hidrocarburos alifáticos y un intervalo de 34.74 – 79.59 $\mu\text{g g}^{-1}$ para hidrocarburos aromáticos.

En 1998 Noreña-Barroso y colaboradores encontraron concentraciones promedio de PAH's de 2.34 $\mu\text{g g}^{-1}$ en sedimentos de la bahía de Chetumal, México.

En 2005 Valenzuela Sánchez y colaboradores determinaron concentraciones promedio de hidrocarburos totales en sedimentos de la temporada de nortes de 169.76 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la laguna Chelem y para Progreso de 10.42 $\mu\text{g g}^{-1}$. En la temporada de secas los hidrocarburos totales en sedimentos fue 544.07 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Chelem y de 16.62 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Progreso. En temporada de lluvias los hidrocarburos totales en sedimentos para Chelem fue de 254.53 $\mu\text{g g}^{-1}$ y de 23.25 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Progreso.

En 2007 Noreña-Barroso y colaboradores encontraron concentraciones promedio de PAH's totales en sedimentos de la temporada de lluvias de 0.03 a 0.97 $\mu\text{g g}^{-1}$ Chetumal, México.

En 2009 Gold-Bouchot y colaboradores determinaron hidrocarburos en sedimentos de la Ría de Celestún, para LAH's se obtuvieron concentraciones mínimas de $0.441 \mu\text{g g}^{-1}$, una máxima de $11.118 \mu\text{g g}^{-1}$ y para la mezcla compleja no resuelta se presentó un rango de 11.491 a $39.919 \mu\text{g g}^{-1}$. Para los PAH's detectaron 9 compuestos los cuales integraron en dos grupos: BPM (de 2 anillos: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno; de 3 anillos: Fluoreno, Fenantreno, Antraceno) y APM (de 4 anillos: Fluoranteno, Pireno, B(a)antraceno, Criseno; de 5 anillos: B(a)pireno, Perileno, Db(a,h)antraceno) dependiendo del número de anillos. El primer grupo presentó una concentración mínima no detectada (n.d), una máxima de $0.057 \mu\text{g g}^{-1}$; para el segundo, la menor concentración fue de $0.198 \mu\text{g g}^{-1}$ y la mayor de $2.795 \mu\text{g g}^{-1}$.

2.6 Materia Orgánica

La Materia Orgánica (MO) está compuesta por residuos animales o vegetales, los compuestos que constituyen la MO son diversos en estructura, peso molecular y composición química. La MO es un constituyente fundamental de la biósfera y es producida principalmente por los organismos.

Algunos compuestos orgánicos, llamados biomoléculas, son sintetizados directamente por organismos. Otros, tal como los materiales húmicos, son creados por la fragmentación biomolecular abiótica. Los elementos más abundantes en estos compuestos orgánicos son carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre, y también se presentan pequeñas cantidades de metales traza.

En la zona costera la MO es el resultado de una mezcla compleja de procesos naturales derivados de la productividad primaria y de material proveniente de la actividad biológica y antropogénica (descargas industriales y residuales) del continente (Commendatore y Esteves, 2004).

La mayor parte de la MO en el océano es producida *in situ* por el fitoplancton, las fuentes relativamente menores son las entradas de ríos, la atmósfera, emisiones hidrotermales y fuentes por impacto de meteoros.

La acumulación de sedimentos en el fondo marino se debe a la asociación de las moléculas de mayor persistencia que resultan de la degradación de la MO, constituyendo un registro de la historia evolutiva (pasado y presente) de los sistemas en respuesta a cambios biogeoquímicos (Bodineau *et al.*, 1998).

La MO se deposita entre los estratos de sedimentación proporcionando un sumidero a largo plazo para disminuir la cantidad de carbono en el océano (Bemer, 1982; Hedges, 1992). En el caso de la península de Yucatán los ojos de agua que afloran en las zonas costeras proveen MO terrígena, que termina depositándose junto con otras partículas en los sedimentos marinos (Hedges *et al.*, 1997), a tal grado que muchas entradas adicionales de carbono en el mar deben requerir el reciclaje de MO terrígena en el océano.

Hedges *et al.*, (1997) destacaron que el “conjunto geoquímico”, de la MO de origen marino aparentemente persiste en los registros sedimentarios, mientras que las fuentes refractarias de origen terrestre constituyen una menor proporción de MO sedimentaria.

Recientes estudios proporcionan evidencias de que la MO terrestre tiene una composición heterogénea, de por lo menos dos distintas fuentes, incluyendo suelos y residuos de plantas (Hedges *et al.*, 1986; Prahl *et al.*, 1994; Goñi *et al.*, 1998; Gordon y Goñi, 2003).

Otros estudios, por ejemplo, el realizado por Haas y colaboradores (2002), sugieren que el transporte de MO de la zona costera al mar es un proceso para la acumulación de MO en el océano.

Bemer (1982) estimó que la tasa a la que se deposita el carbono en sedimentos marinos es de 130 Mt/año (toneladas métricas por año), se presume que el 80% se acumula en sedimentos deltáicos y en la plataforma costera.

Gordon y colaboradores (2004) informaron un alto contenido de carbono orgánico (1.3-1.5%) sobre el interior de la plataforma costera del Mississippi y los márgenes del río Atchafalaya (<10m de profundidad) y una pendiente (>200m

de profundidad) y, con medidas bajas de carbono orgánico (0.8%) sobre el exterior de la plataforma (10-200m de profundidad).

Los residuos de plantas componen una parte de la mezcla de sedimentos cercanos a la costa (< 10% en sedimentos deltáicos), la MO de los suelos está compuesta por materiales deltáicos (50-90%; Gordon y Goñi, 2003) en sedimentos interiores y exteriores de la dentro y fuera de la plataforma costera.

2.7 ²¹⁰Pb “Marcador geocronológico”

La geocronología isotópica trata de determinar cuantitativamente, la distribución vertical de un radioisótopo contenido en una columna de sedimento. Los sedimentos se acumulan en el fondo del ecosistema, actuando como un reservorio que va registrando el cambio ambiental (Valette-Silver, 1993). Si la tasa de sedimentación es confiable (constante), los registros proveen datos acerca de las tasas de acumulación del sedimento y los flujos de contaminantes (Bertine *et al.*, 1978; Axelsson y El-Daoushy, 1989).

El estudio de las tasas de sedimentación y datación de los sedimentos se realiza usando isótopos radiactivos. Entre estos isótopos se encuentra el ²¹⁰Pb que es reconocido como una poderosa herramienta para estimar las tasas de sedimentación. Este isótopo se encuentra de forma natural en sedimentos de sistemas acuáticos, como resultado del decaimiento del ²³⁸U o ²²⁶Ra.

El ²¹⁰Pb tiene un tiempo de vida media de 22.3 años (Hohndorf, 1969), su actividad en cada estrato de sedimento, declina con su profundidad y edad de acuerdo con la ley de decaimiento radiactivo. Por lo tanto puede ser utilizado para fechar cada estrato (Eakins, 1983).

La cronología del ²¹⁰Pb está basada en que el ²¹⁰Pb es producido en la serie de decaimiento del ²³⁸U, incluyendo el elemento hija de radio (²²⁶Ra), radón (²²²Rn), plomo (²¹⁰Pb), bismuto (²¹⁰Bi), y últimamente un isótopo estable de plomo (²⁰⁶Pb). En anexos se presenta la esquematización del decaimiento del ²³⁸U.

La importancia del ^{210}Pb en la geocronología es que:

1. Tiene una vida media de 22.3 años (Hohndorf, 1969).
2. Es producido en la atmósfera y en la tierra.
3. Se puede encontrar en todos los sedimentos.
4. Se cree que muchos ambientes sedimentarios son sistema cerrados para el ^{210}Pb .

En 1963 Golberg demostró que la distribución del ^{210}Pb en diversos cuerpos de agua (océanos, mares, lagunas, estuarios, etc.) proporciona mediciones a escala de tiempo en los procesos geoquímicos que se desarrollan en el curso de aproximadamente 100 años.

Appleby y Oldfield (1978) describieron y aplicaron el método geocronológico del ^{210}Pb para calcular la edad sedimentaria derivada de los perfiles del ^{210}Pb , donde se demuestra que los cambios en la tasa de acumulación afectaron la concentración inicial del ^{210}Pb .

En 1978 Robbins proporcionó diferentes aplicaciones y modelos para fechar sedimentos, usando ^{210}Pb como herramienta geocronológica para estudios en ambientes acuáticos.

Valette-Silver (1993) demostró que estudiar las tendencias históricas de contaminación en sedimentos estuarinos y costeros, pueden demostrar las concentraciones de contaminantes en la zona.

En el 2001 Santschi y colaboradores realizaron la reconstrucción histórica con ^{210}Pb de la contaminación por PAH's, PCB's, DDT's y metales pesados en núcleos sedimentarios recolectados en 3 áreas costeras a lo largo del golfo de E. U. A.

Estudios realizados por Ruiz-Fernández y colaboradores (2002, 2003, 2004, 2005, 2007 y 2009) usaron el ^{210}Pb como método geocronológico en núcleos sedimentarios de diferentes sitios a fin de reconstruir historias de cambios ambientales.

Giuliani y colaboradores (2008), mediante el método de fechado con ^{210}Pb evaluaron la historia de la contaminación por PAH's, las fuentes y su potencial tóxico en núcleos sedimentarios recolectados en 9 lagunas centrales de Vietnam.

3 JUSTIFICACIÓN

Se conoce muy poco sobre la contaminación histórica por hidrocarburos en los principales puertos pesqueros de Yucatán y aún menos en el puerto de abrigo de Sisal. El PS tiene un programa de dragado aproximadamente cada 2 años donde el material recolectado es utilizado para el relleno de playas a lo largo de la costa sin que hasta el momento se haya determinado si es un residuo peligroso.

Realizar la determinación de la contaminación histórica de los PAH's en sedimentos del PS, es importante como ya se ha mencionado anteriormente, por ser acumulativos o adherirse a partículas sedimentarias y por su actividad carcinogénica. Los resultados pueden aportar información valiosa para la comunidad científica ya que constituye una línea base para los futuros planteamientos de proyectos de investigación en la zona.

Los resultados obtenidos pueden ser útiles para la toma de decisiones (por ejemplo evaluar la calidad del sedimento antes de utilizarlo para el relleno de playas) y así para justificar futuros estudios, programas de monitoreo, acciones de mitigación, etc., que permitan un desarrollo sustentable en la zona costera del estado de Yucatán.

4 HIPÓTESIS

Es probable que debido a las características ambientales y/o a las actividades antropogénicas realizadas en el PS, existan variaciones espacio-temporales de PAH's y que éstas puedan ser determinadas en núcleos sedimentarios.

Es probable que los niveles de PAH's presentes en los estratos superiores de los núcleos sedimentarios sean mayores que los niveles detectados en los estratos más profundos, lo que mostraría el probable impacto de la creación del PS y de sus actividades.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Determinar la contaminación histórica por hidrocarburos en núcleos sedimentarios del puerto de abrigo de Sisal (PS), Yucatán.

5.2 Objetivos Particulares

- Determinar la concentración de hidrocarburos alifáticos (alcanos del C7 al C40) y de los 16 hidrocarburos aromáticos prioritarios para la EPA, en núcleos sedimentarios del PS para evaluar los niveles de contaminación.
- Estimar el origen (biogénico, pirogénico y petrogénico) de los hidrocarburos determinados.
- Determinar la temporalidad de los eventos sedimentarios predominantes en los núcleos obtenidos utilizando $^{210}\text{Pb}/^{214}\text{Pb}$, y relacionarla con las variaciones de concentración de los PAH's para obtener la contaminación histórica del PS.
- Analizar el contenido de carbono orgánico total (COT) y nitrógeno orgánico total (NT) para estimar el origen de la materia orgánica presente en la zona.
- Analizar la relación entre el tipo y concentración de materia orgánica, tamaño de grano, temporalidad de eventos sedimentarios y concentraciones de hidrocarburos para determinar los factores directrices de la contaminación histórica en el PS.

6 METODOLOGÍA

6.1 Área de Estudio

El área de estudio se localiza al noroeste del Estado de Yucatán. El PS pertenece y se encuentra a 25 km del municipio de Hunucmá y a 55 km de la ciudad de Mérida, colinda al sur y al poniente con la reserva estatal de “El Palmar” y al noreste con el Puerto de Chuburná (Fig.4).

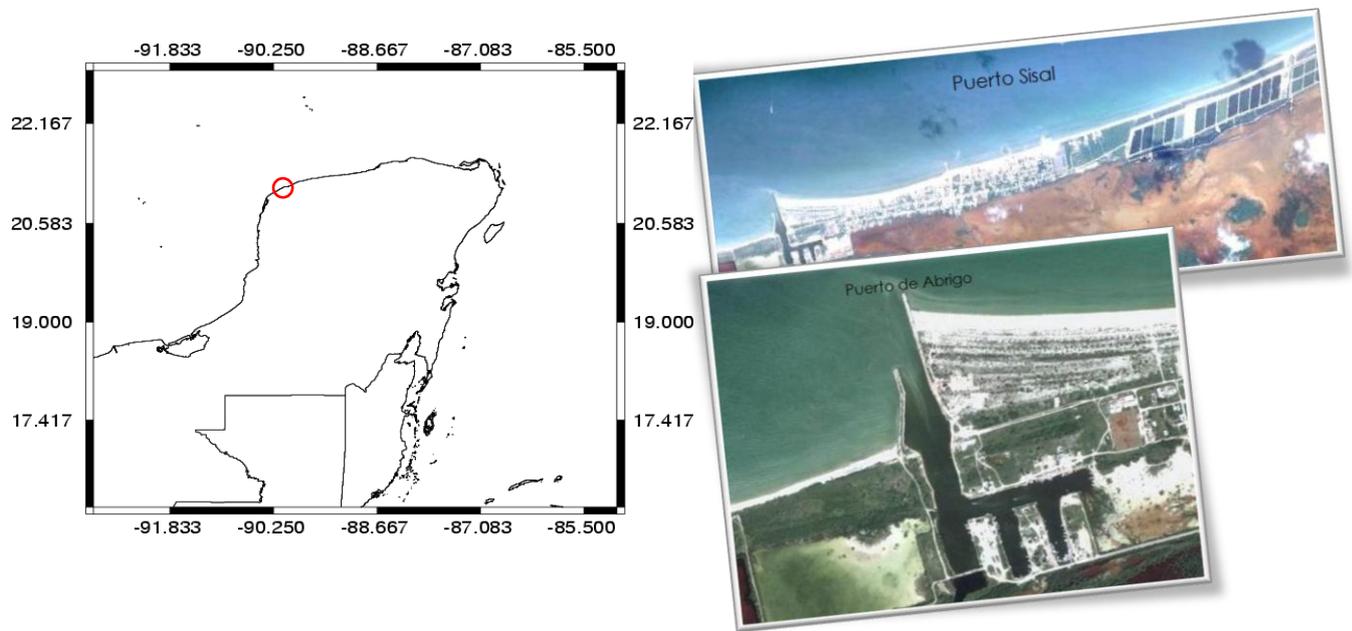


Fig.4. Localización del Puerto de Sisal y área de Estudio en el estado de Yucatán.

En el PS las actividades económicas de importancia son la pesca marina y la cacería de patos. El poblado cuenta con 1 672 habitantes de los cuales 872 son hombres y 800 son mujeres (INEGI, 2005). Según el capitán de puerto hay aproximadamente 436 habitantes del PS y de la ciudad de Hunucmá que se dedican a la pesca.

De acuerdo con la información proporcionada por la capitánía de puerto, la actividad pesquera se realiza con 468 embarcaciones de fibra de vidrio de tipo escameras menores (es importante notar que la diferencia entre el número de pescadores y lanchas se debe a que una lancha puede transportar tres o cuatro pescadores) y un poco menos de la mitad (48.21%) cuenta con embarcación propia, y la tercera parte (35%) tiene embarcaciones prestadas

por familiares o amistades. Las embarcaciones tienen de eslora un mínimo de 17 pies hasta un máximo de 27, cuenta con motores de 12 y de 75 hp.

Considerando que una embarcación de motor en general de 2 tiempos (mezcla del aceite con la gasolina) realiza un proceso de combustión utilizando 50 y 1 L de gasolina y aceite, respectivamente, al día el consumo aproximado de gasolina para las 468 embarcaciones es de ~ 725,400 L/año y el consumo de aceite es de ~ 14,508 L/año. La manipulación de los 50 L de gasolina se realiza a lo largo del día, esto puede ser dentro del PS o mar adentro y por lo tanto vertiendo contaminantes al mar.

Es importante señalar, para fines del análisis de la movilidad histórica de los hidrocarburos asociados a la matriz sedimentaria, que el PS cuenta con una historia de dragados que se remonta a 1987, con un registro aproximado de 13 dragados hasta la fecha (Tabla 9). Es una zona donde los tiempos de residencia de los compuestos presentes pueden estar determinados por las mareas, corrientes superficiales inducidas por vientos y finalmente por eventos meteorológicos.

Tabla 9. Dragados realizados en el Puerto de Abrigo de Sisal (Grupo IMPSA)

Sector	Obra	Mes y año
Gobierno del estado de Yucatán	Construcción de escollera y dragado en el puerto pesquero Sisal, Yucatán	Octubre 1987
Gobierno del estado de Yucatán	Construcción del puerto pesquero en Sisal, Yucatán	Octubre 1988
Secretaría de Pesca	Dragado en la dársena del puerto de Sisal, Yucatán	Agosto 1989
Gobierno del estado de Yucatán	Dragado en refugio pesquero del Sisal, Yucatán	Septiembre 1992
Secretaría de Pesca	Dragado en Sisal, Yucatán	Septiembre 1992
Secretaría de Pesca	Dragado federal en Sisal, Yucatán	Noviembre 1992
Secretaría de Pesca	Dragado en escollera de Sisal, Yucatán	Diciembre 1992
Secretaría de Pesca	Dragado de mantenimiento de refugio pesquero de Sisal, Yucatán	Junio 1994
Secretaría de Pesca	Dragado en escollera de Sisal, Yucatán	Septiembre 2007
Secretaría de Pesca	Dragado en escollera y dársena del puerto de Sisal, Yucatán	Septiembre 2009

La Secretaría de Obras Públicas del gobierno del estado de Yucatán, se encarga del mantenimiento y conservación del canal de acceso y dársena del refugio pesquero (dragado de 36,880 m³ en el canal de acceso, y dragado de 4,051 m³ en la dársena) en el PS. El último dragado se llevó a cabo entre el periodo de noviembre 2011 a enero de 2012 (Fig.5).



Fig.5. Dragado en la dársena del Puerto de Abrigo de Sisal

El material dragado es utilizado para el relleno de playas a lo largo de la costa sin que hasta la fecha se haya determinado qué residuos peligrosos contiene y su tamaño de grano, ya que esta variable textural del sedimento afecta la dinámica sedimentaria y por lo tanto al sistema costero.

6.2 Obtención de muestras

Se recolectaron 6 núcleos sedimentarios dentro del PS (Fig. 6a y 6b) en septiembre 2009. Los sedimentos fueron recolectados en tubos de PVC de 1 m de altura y 8 cm de diámetro, las esquinas fueron selladas y los tubos debidamente etiquetados fueron congelados (a -12.1 °C durante una semana y durante 24 horas a -70 °C en un Revco) para su posterior análisis en laboratorio. En el apartado de anexos se presenta el mapa ampliado del área de estudio.



Fig.6. a) Mapa de área de estudio. b) Recolecta de núcleos sedimentarios.

Se tomaron los parámetros fisicoquímicos como temperatura, salinidad, pH y oxígeno disuelto, conductividad y Eh con una sonda multiparámetro Hach HQ40d.

6.3 Conservación de las muestras

Para análisis de MO y ^{210}Pb las muestras (congeladas) se mandaron al Laboratorio de Geoquímica Aplicada y Sedimentación del Instituto de Investigaciones Oceanológicas en el Campus Ensenada de la Universidad Autónoma de Baja California, a cargo del Dr. Luis Walter Daesslé Heuser.

Los núcleos sedimentarios se fraccionaron en estratos de 1-2 mm de espesor, para la determinación de CO se usó un analizador elemental LECO CHNS932 según el método Chang *et al* (1991), mediante un pre-tratamiento por acidificación (HCl al 10%) para eliminar el carbono inorgánico (carbonatos). Con el fin de conocer el efecto de los dragados en el PS, se determinó la granulometría en dos núcleos. Siguiendo el método de Folk (1974), las muestras fueron tamizadas para separar sedimentos finos (< 2 mm) de gruesos (> 2 mm) y obtener la fracción de limos y arcillas (Fig.7). Los 6 núcleos sedimentarios se

dividieron por estratos, se liofilizaron y tamizaron para la determinación de las concentraciones de hidrocarburos alifáticos (LAH's) y aromáticos (PAH's).

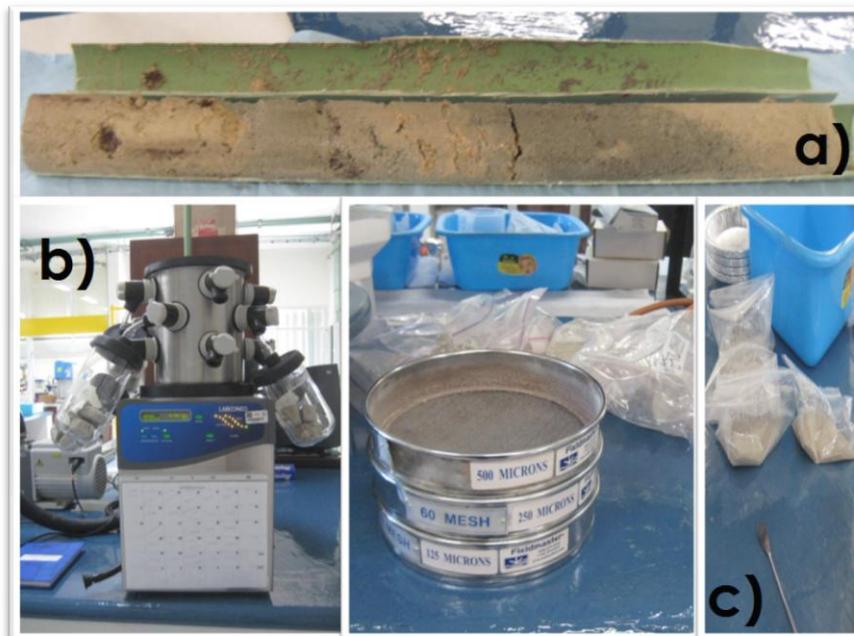


Fig.7. Análisis de muestras recolectadas en el PS, a) Fraccionación de núcleo sedimentario, b) Liofilización y c) Granulometría y tamizado.

Posteriormente las muestras ya secas se enviaron al Laboratorio de Biogeoquímica y Calidad Ambiental de la Unidad de Química-Sisal (Facultad de Química) en la Unidad Académica Sisal de la UNAM, para realizar el análisis de los PAH's.

6.4 Análisis de PAH's

6.4.1 Preparación de Estándar de PAH's Deuterados

Para la estandarización de las técnicas de determinación de PAH's mediante el CG-EM (cromatografía de gases acoplado a masas) se utilizó Naftaleno-d8 (SUPELCO, 2,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ en CH_2Cl_2 y número de catálogo 48715-U) Fenantreno-d10 (SUPELCO, 2,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ en CH_2Cl_2 y número de catálogo 48710-U) y Criseno-d12 (SUPELCO, 2,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ en CH_2Cl_2 y número de catálogo 4-8416) como estándares internos.

Se preparó una solución intermedia de los PAH's deuterados con una concentración de 100 µg/mL, se tomaron 50 µL de cada PAH deuterado (el volumen total utilizado de PAH's deuterados fue de 150 µL) y se le añadieron 850 µL de hexano (J.T. Baker, 95% n-hexano de 4 L, solvente para HPLC) (CH₃(CH₂)₄CH₃).

De la solución intermedia de PAH's deuterados se preparó la solución estándar de PAH's deuterados con una concentración de 1 µg/mL, se tomó 100 µL de la solución intermedia de 100 µg/mL y se aforó a 10 mL con hexano, posteriormente la solución se pasó a un vial de 15 mL y se mantuvo en refrigeración de 4 a 4.5 °C.

La determinación de PAH's se realizó por el método de CARIPOL/IOCARIBE (1986) reportado por Álvarez Regorreta y Sáenz Morales en 2005 y Ortiz R y colaboradores en 2007, siguiendo una técnica modificada de los procedimientos analíticos empleados para medir hidrocarburos. El protocolo realizado consistió de los siguientes pasos:

1. Extracción en soxhlet de la materia orgánica.
2. Saponificación para obtener los compuestos no saponificables.
3. Separación por cromatografía en columna.
4. Identificación y cuantificación de hidrocarburos por CG-EM.

6.4.2 Extracción en Soxhlet

A cada muestra liofilizada y tamizada se le realizó una extracción por soxhlet durante 12 horas con cloruro de metileno (J.T. Baker, 4 L ACS) (CH₂Cl₂); el sistema de extracción por soxhlet realiza extracciones por evaporación de un disolvente y la condensación del mismo a lo largo de ciclos, extrayendo compuestos de la muestra.

El aparato soxhlet está conformado por tres partes, 1) la parte del condensador o refrigerante, 2) el sifón y 3) matraz redondo de fondo plano. (Fig. 8).



Fig.8. Partes del soxhlet, a) Refrigerante, b) Sifón y c) Matraz redondo de fondo plano.

Para la extracción se pesaron 10 g de sedimento (ya tamizado y liofilizado) de cada fracción de las estaciones de muestreo, el sedimento se colocó en cartuchos de extracción de celulosa (cellulose extraction thimbles, espesor sencillo, 25 dedales, con 33 mm de diámetro interno y 80 mm de longitud externo, número de catalogo 2800338, marca Whatman) y se les agregó 100 μL de estándar de PAH's deuterados. En un matraz redondo de fondo plano de 250 mL se agregaron 150 mL de cloruro de metileno (J.T. Baker, 4 L, ACS) (CH_2Cl_2) y cinco cuerpos de ebullición de teflón. Una vez ensamblado el aparato soxhlet se llevó a reflujo durante 12 horas (Fig.9).



Fig.9. Extracción por Soxhlet durante 12 horas.

Finalizada la extracción por soxhlet de todas las muestras, se evaporó el extracto obtenido usando columnas Snyder a baño maría (Fig. 10), del extracto concentrado a un volumen final de 1 mL y se pasó a un vial de 7 mL, se guardó en refrigeración para su posterior análisis.



Fig.10. Columnas Snyder.

6.4.3 Saponificación

Las muestras extraídas fueron evaporadas a sequedad con nitrógeno, se reconstituyeron con 500 μ L de cloruro de metileno (CH_2Cl_2), se les agregó 1 mL de potasa (SIGMA-ALDRICH, 1kg, 90% reactivo) metanol (J.T. Baker, 4 L, HPLC)

(CH₃CH) (KOH/Metanol) al 20% (w/v) a cada muestra, se agitaron en vortex (Barnstead | Thermolyne, type 37600 Mixer) durante 1 minuto y se pusieron en la estufa por 1hr a 80 °C (bien cerradas).

Pasado el tiempo señalado, las muestras se retiraron de la estufa, se esperó a que estuvieran a temperatura ambiente y se les agregaron 5 mL de solución NaCl (J.T. Baker, 2.5 kg, ACS) al 20%, se les agregaron 5 mL de hexano (J.T. Baker, 4 L al 95%, HPLC), se agitaron en el vortex por 1 min, se centrifugaron a 5,000 rpm (revoluciones por minuto) durante 10 min y se dejaron reposar por 10 min para la estratificación (división de la fase hexánica de la fase acuosa)(Fig.11).



Fig.11. Saponificación de las muestras.

Se tomó la fase no acuosa y se depositó en un vial de 15 mL con 1.5 g de sulfato de sodio anhidro (Baker Analyzed, ACS, 500g) para extraer el agua restante de la muestra (el vial de la muestra original, se lavó con 1 mL de hexano, se agitó en el vortex y se dejó reposar, para volver a tomar la fase no acuosa; se repitió el lavado dos veces), la muestra se retiró del vial con Na₂SO₄ anhidro y se depositó en otro vial de 15 mL, se evaporó la muestra a sequedad con Nitrógeno, y se les agregó 1.5 mL de hexano a cada muestra para su posterior análisis.

6.4.4 Separación por cromatografía en columna

La fase no acuosa (no saponificable) fue fraccionada por cromatografía en columna con alúmina (SIGMA-ALDRICH, STD, aproximadamente 150 mesh) y

sulfato de sodio (J.T. Baker, ACS, 2.5 kg). La alúmina se activó en una mufla (FELISA, FE361) a 250°C durante 24 horas. Asimismo, se activó el sulfato de sodio a 250°C durante 24 horas.

Se emplearon pipetas Pasteur (Pipeta desechable de cristal, Paquete a granel de 200 pipetas, no esterilizadas, número de catalogo 7095B-5X, marca CORNING), las cuales fueron empacadas en seco colocando en el fondo lana de vidrio, agregando aproximadamente medio centímetro o un poco menos de sulfato de sodio anhidro, 7 cm de alúmina, y otro medio centímetro de sulfato de sodio anhidro (Fig.12). El producto de la separación por columna cromatográfica son dos fracciones: una de Alifáticos (LAH's) y la otra de Aromáticos (PAH's).

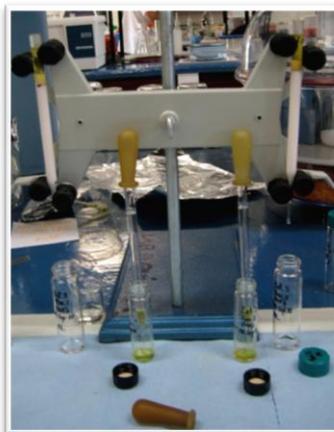


Fig.12. Columnas cromatográficas empacadas con alumina.

Ya empacada la columna, se le agregaron 4 mL de hexano para acondicionarla (el hexano se recicla), después se pasó la muestra a través de la columna y se realizó una elución secuencial con diferentes disolventes para obtener dos fracciones: la fracción de los hidrocarburos alifáticos (LAH's) se obtuvo primero al eluir con 8 mL de hexano; seguidamente, se obtuvo la fracción 2 conteniendo los hidrocarburos aromáticos (PAH's), al eluir con 4 mL de una mezcla 7:3 de hexano:CH₂Cl₂ y 4 mL de CH₂Cl₂. Cada fracción se colectó en viales de 15 mL y fueron guardados en refrigeración para su posterior análisis.

6.4.5 Identificación y Cuantificación de hidrocarburos por CG-EM

Las fracciones de LAH's y PAH's obtenidas de la separación por columna cromatográfica, fueron evaporadas con nitrógeno, se reconstituyeron con 200 μ L de hexano y se pasaron a viales de 2 mL con septum de PTFE/silicón.

Las fracciones fueron identificadas y cuantificadas por cromatografía de gases acoplada espectrometría de masas (CG-EM), empleando un cromatógrafo de gases 6850 marca Agilent y un detector de masas 5975B de la misma marca, con un muestreador automático 7683B Series (Fig.13); con las siguientes características: columna capilar marca Zebron, modelo ZB-5, con 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 μ m de película, límites de temperatura un mínimo de -60° C y un máximo de 360/370° C.



Fig.13. Cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas.

Los analitos individuales se identificaron de acuerdo a su tiempo de retención. El tiempo de retención de cada compuesto se determinó a partir de estándares analíticos, para los LAH's se utilizó un estándar C7-C40 Saturated Alkanes Standard con una concentración de 1000 μ g/mL en hexano, de la marca SUPELCO y número de catálogo 49452-U.

Las condiciones cromatográficas para el análisis de LAH's fueron, para el horno una temperatura inicial de 60° C con una rampa de 6° C/min hasta alcanzar una temperatura final de 300° C durante 35 min, con un tiempo de corrida de

75 min. El volumen que se inyectó de cada muestra fue de 2 μ L en modo splitless, con una temperatura del inyector de 280° C, presión de 5.55 psi, tiempo de purga de 0.50 min y como gas acarreador el Helio. La línea de transferencia se mantuvo a una temperatura de 280° C. El análisis de masas se realizó por ionización por impacto electrónico en modo SCAN con una energía de 70 eV, la temperatura de la fuente fue de 230 ° C y la temperatura de cuadrupolo de 150 ° C, con un intervalo de barrido de 50 a 600 u.m.a., con un tiempo de adquisición de 1.37 ciclos/seg.

Los PAH's se identificaron de acuerdo a su tiempo de retención y sus iones en modo SIM (Monitoreo Selectivo de Iones, por sus siglas en ingles) (Tabla 10), por medio de un estándar PAH Calibration Mix con una concentración de 10 μ g/mL en acetonitrilo, de la marca SUPELCO y número de catalogo 47940-U, conteniendo acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, pireno y acetonitrilo. El PAH Perileno tiene una concentración de 2000 μ g/mL en diclorometano, de la marca SUPELCO y número de catalogo 4-8079.

Las condiciones cromatográficas para el análisis de PAH's fueron, para el horno una temperatura inicial de 60° C con una rampa de 6° C/min hasta alcanzar una temperatura final de 290° C durante 12 min, con un tiempo de corrida de 50 min. El volumen que se inyectó de cada muestra fue de 2 μ L en modo Splitless, con una temperatura del inyector de 280° C, presión de 5.57 psi, tiempo de purga de 1 min y Helio como gas acarreador. La línea de transferencia se mantuvo a una temperatura de 280° C. El análisis de masas se realizó por ionización por impacto electrónico en modo SIM con una energía de 70 eV, la temperatura de la fuente fue de 230 ° C y la temperatura de cuadrupolo de 150 ° C, con un tiempo de adquisición de 4.53 ciclos/seg. para el Naftaleno, Naftaleno-D8, Acenaftileno, Acenafteno, Antraceno, Fenantreno, Fenantreno-D10, Criseno, Criseno-D12, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno y de 8.33 ciclos/seg. para

Fluoreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Perileno. Los iones monitoreados se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Tiempo de retención e Iones moleculares de los PAH's.

Compuesto	Tiempo Ret.	Ion Mol.	Núm. Anillos
Naftaleno-D8 (E.I)	10.565	136	2
Naftaleno	10.630	128	2
Acenaftileno	16.561	152	2
Acenafteno	17.298	154	3
Fluoreno	19.296	166	3
Fenantreno-D10 (E.I)	22.942	188	3
Fenantreno	23.021	178	3
Antraceno	23.201	178	3
Fluoranteno	27.767	202	4
Pireno	28.606	202	4
B(a)antraceno	33.468	228	4
Criseno-D12 (E.I)	33.518	240	5
Criseno	33.627	228	4
B(b)fluoranteno	37.523	252	5
B(k)fluoranteno	37.620	252	5
B(a)pireno	38.607	252	5
Perileno	38.911	252	5
Ind(1,2,3-cd)pireno	43.256	276	6
Db(a,h)antraceno	43.444	278	5
B(g,h,i)perileno	44.497	276	6

7 ANÁLISIS DE DATOS

Se realizó un análisis de correlación de COT/NT y la profundidad en cada estación muestreada, para evaluar las posibles asociaciones entre profundidades y la relación de COT/NT, también se realizó un análisis de agrupamiento usando el método de Ward empleando la correlación de Pearson para conocer la distancia de unión entre grupos. Se trabajó con 95% de confianza para determinar diferencias significativas ($p < 0.05$). Los análisis estadísticos fueron realizados con el programa estadístico STATISTICA versión 7.0.

8 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Variación del porcentaje de Carbono Orgánico Total (COT) en relación a la profundidad.

En la figura 14 se observa la variación del % COT en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo. La distribución del COT a lo largo del núcleo sedimentario de la estación 1 presentó un contenido de 6.4 % a 4 cm y 7.38 % a 10 cm de profundidad. Es importante señalar que esta estación se encuentra en una zona de embarcadero de lanchas de tipo escameras menores y cercana al pueblo. Al observar la tendencia general de los datos se puede notar la uniformidad de los mismos, con excepción de los dos puntos con contenidos menores localizados a los 4 y 14 cm. Esto podría deberse a una homogenización de la columna sedimentaria debido al efecto de algún evento meteorológico y a la poca profundidad presente (30 cm). Los contenidos de MO presentes son en términos generales altos, ya que un ambiente con un contenido mayor al 5% de materia orgánica es considerado rico o elevado (Krissek y Scheidegger, 1983; Pedersen et al., 1992; Hedges y Keil, 1995). La estación 2 presentó contenidos que fluctuaron entre 8.86 % a 30 cm y 9.18 % a 4 cm de profundidad, la estación es un embarcadero de descarga de la pesca de lanchas escameras menores y alrededor de la estación se encuentran las congeladoras y procesadoras de los productos marinos que vierten sus desechos sólidos y líquidos directamente al sistema sin ningún tratamiento previo, por lo que es probable que la MO presente se deba a esta actividad. La estación 3 presentó concentraciones entre 6.96 % a 30 cm y 9.09 % a 6 cm de profundidad, la estación se encuentra fuera del PS, forma parte de la ciénaga de El Palmar. Esta zona no presenta actividad de lanchas, ni de limpia de captura, por lo que es probable que la MO presente se deba a la hojarasca de mangle, el cual es abundante en el área. La estación 4 presentó contenidos entre 6.84 % a 20 cm y 8.31 % a 4 cm de profundidad, la estación forma parte del PS, separada de la estación 3 por una barrera de 2.30 m de ancho, es una zona de acumulación de residuos sólidos (bolsas, botellas, etc.) esto probablemente se deba a su ubicación y forma las cuales afectan la

hidrodinámica del sitio provocando una disminución en el flujo. La estación 5 presentó contenidos entre 8.32 % a 30 cm y 8.52 % a 6 cm de profundidad, es importante notar que en esta estación no existe una diferencia significativa en el contenido de COT lo que sugiere una homogeneidad del ambiente sedimentario, esto puede deberse a que dicha estación es una zona de tránsito portuario intenso y a que se encuentra muy cercana al canal de dragados del PS lo que pudo re-suspender los sedimentos presentes mezclándolos a lo largo de la columna sedimentaria. La estación 6 presentó contenidos entre 5.55 % a 2 cm y 7.13 % a 20 cm de profundidad, dicha estación se encuentra fuera del alcance del tránsito portuario pero dentro del PS lo que permite se lleve a cabo la sedimentación y la formación de la columna sedimentaria. En términos generales el PS es un sistema que presenta contenidos de COT elevados (>5%) siendo la estación 6 la de menor contenido, esto puede deberse a la hidrodinámica en ese sitio la cual puede estar más influenciada por el mar que en la zona interna del PS, y que probablemente esté permitiendo la exportación de la M.O presente hacia el mar adyacente. El sitio con mayor contenido de COT es de 2, en el cual coincidentemente se vierten los desechos líquidos y sólidos de la congeladora y se lleva a cabo actividades de limpia de la captura. En la figura 21 se puede observar la variación espacial del % COT de cada estación con relación a la profundidad.

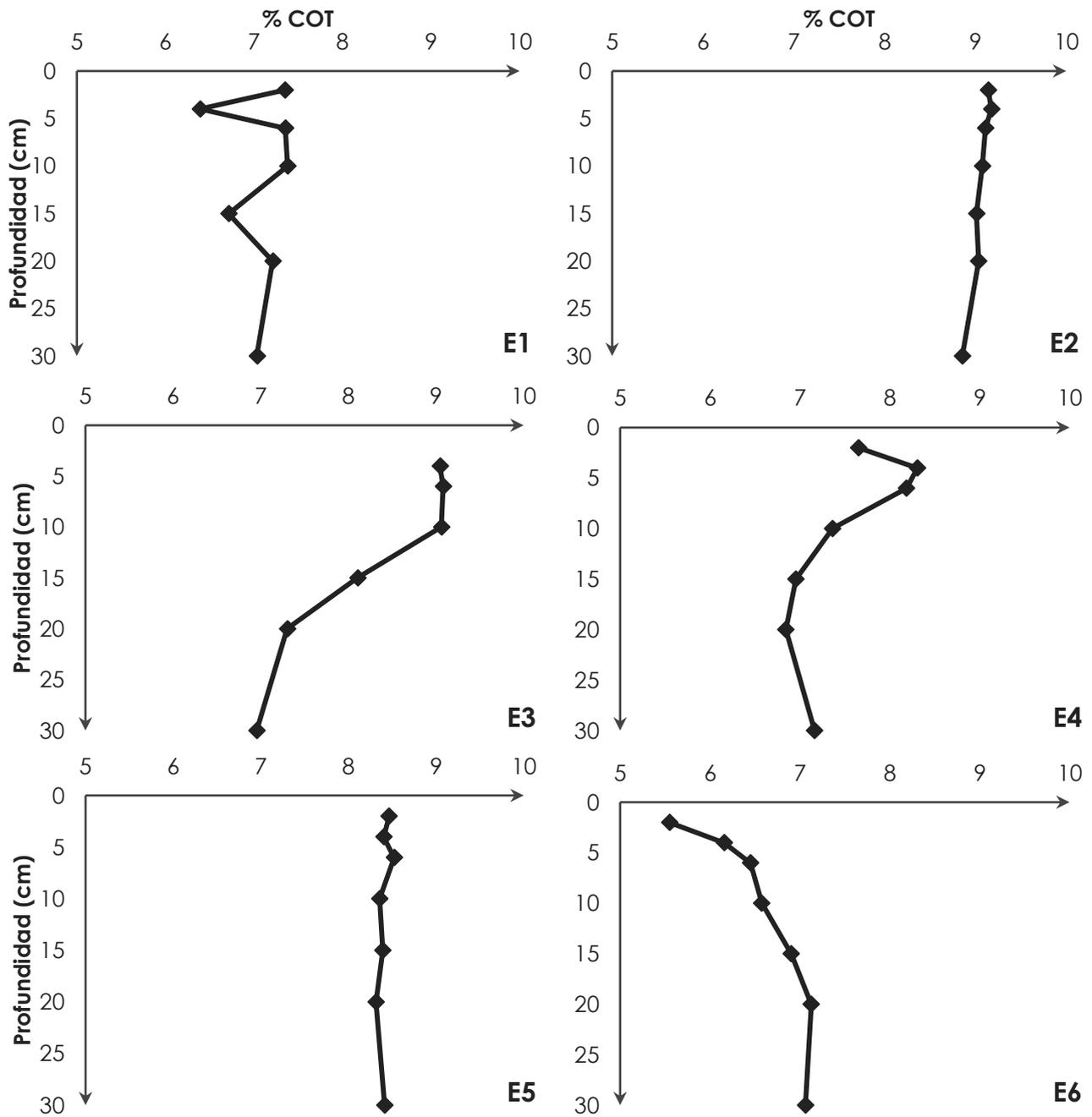


Fig.14. Variaciones espaciales del % COT en relación con la profundidad (cm).

8.1.2 Contenido de Carbono Orgánico Total y Nitrógeno Orgánico Total para estimar el origen probable de la Materia Orgánica presente en la zona.

En la fig.15, se observa la variación de la relación entre COT/NT contra profundidad en la estación 1 del PS. Ya que esta relación es lineal ($p < 0.05$), es posible que la fuente principal de materia orgánica en dicha estación es probablemente autóctona, quizá relacionada con producción primaria. Sin embargo, debido a que la relación existente entre COT y NT es de $r = 0.54$ es probable que también existan fuentes alóctonas con aportes menos significativos. Cabe señalar que a ciertas profundidades dentro del núcleo se presentan puntos fuera del intervalo de confianza (95%), por ejemplo a las profundidades 11, 13 y 27 cm es posible observar un marcado incremento en el contenido del COT presente puede ser principalmente alóctona, inversamente a este, en las profundidades 3, 9, 23 y 31 cm el COT disminuye, sin embargo, se requiere realizar más análisis al respecto para poder concluir en este sentido.

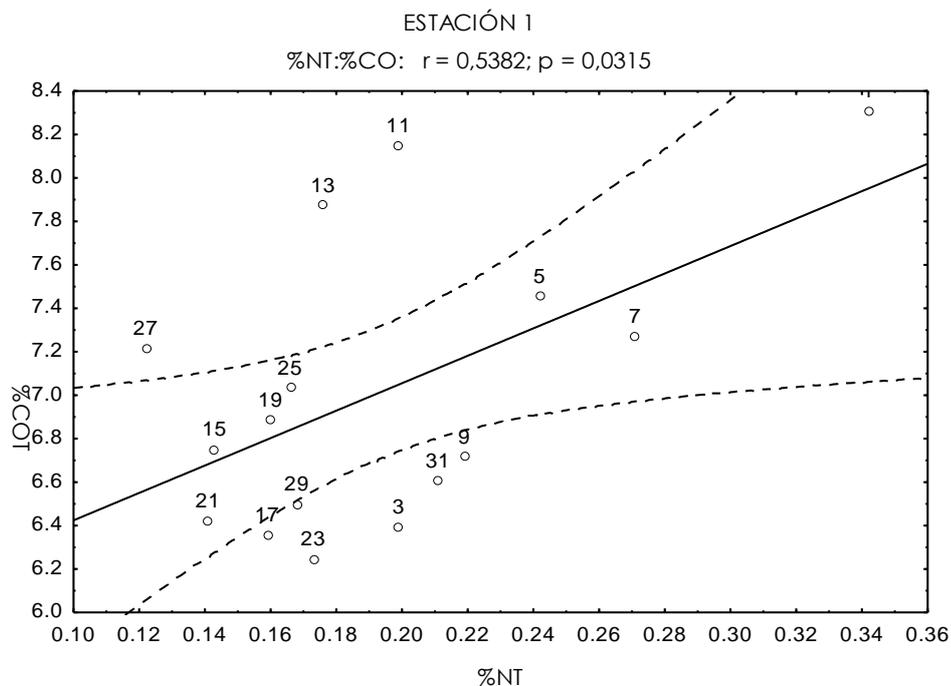


Fig.15. Porcentaje de COT/NT en cada profundidad (cm) de la E1, las líneas punteadas se refieren al 95% del intervalo de confianza.

En la fig.16, se observa la variación de COT/NT contra profundidad en la estación 2 del PS. Esta no presenta una relación lineal ($p > 0.05$) lo que permite estimar que la fuente principal de materia orgánica en dicha estación es alóctona, quizá relacionada con las actividades que se realizan cercanas a la estación (vertidos de desechos, residuos y/o eviscerados de la pesca de las congeladoras). Cabe señalar que existen estratos dentro del núcleo que presentan un comportamiento anómalo con respecto a la tendencia observada en el resto del núcleo. A 21 y 25 cm de profundidad la materia orgánica presente puede ser autóctona, esto podría estar relacionado con algún cambio significativo en los aportes alóctonos.

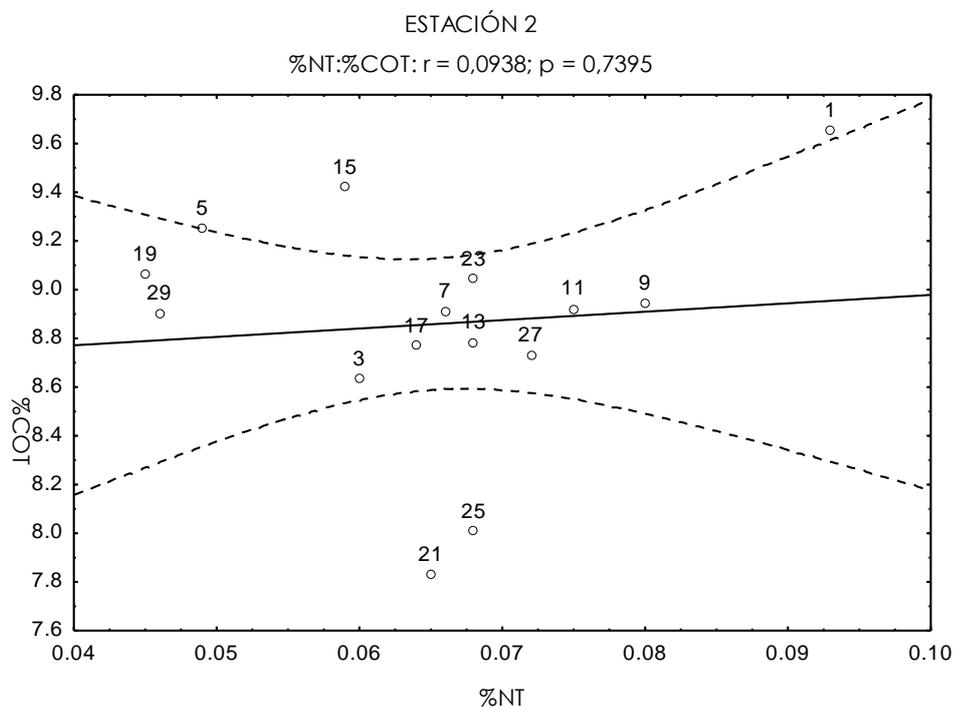


Fig.16. Porcentaje de COT/NT en cada profundidad (cm) de la E2, las líneas punteadas se refieren al 95% del intervalo de confianza.

En la fig.17, se observa la variación de COT/NT en cada profundidad para la estación 3 del PS. Se tiene una relación lineal pero inversamente proporcional ($p < 0.05$). Se observa que los datos se agrupan en dos, los estratos superficiales (1, 3, 5, 7, 9 y 11 cm de profundidad) que tienen un alto contenido de COT en relación al NT relacionado probablemente con la gran cantidad de vegetación presente en la zona y a que los estratos profundos (15, 17, 21, 23, 25 y 27 cm de profundidad) son ricos en NT en comparación con el COT y que pudiera estar relacionado con la degradación bacteriana de la MO.

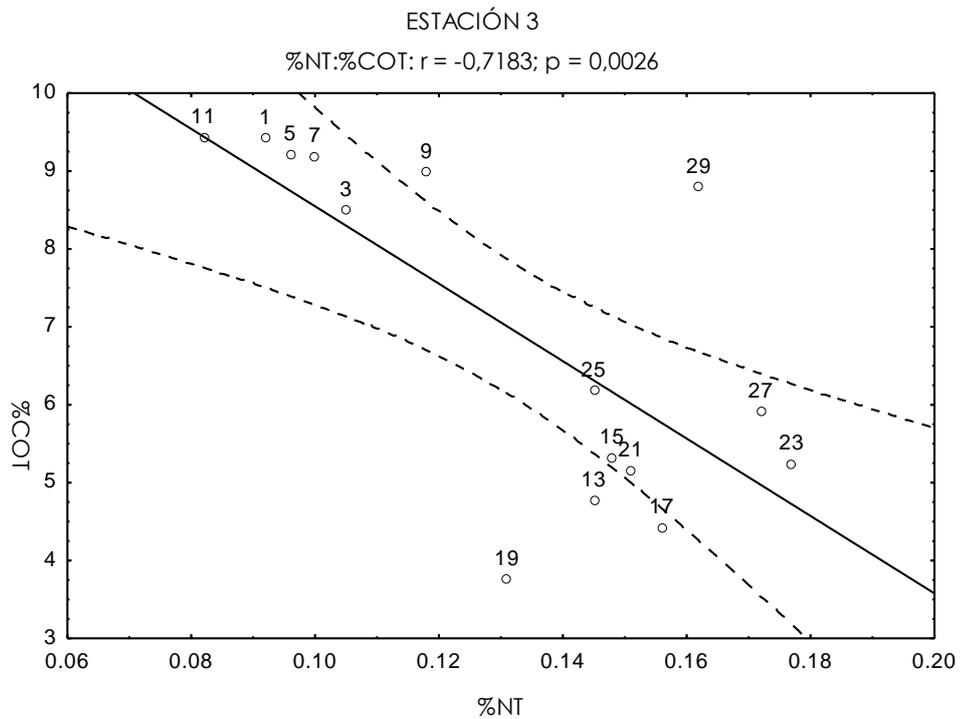


Fig.17. Porcentaje de COT/NT en cada profundidad (cm) de la E3, las líneas punteadas se refieren al 95% del intervalo de confianza.

En la fig.18, se observa la variación por profundidad en la estación 4 del PS, de la relación entre COT/NT. Esta relación no es lineal ($p > 0.05$), lo cual indica que no existe una relación con respecto a la profundidad, posiblemente por variaciones en los volúmenes de entrada y de la composición de MO en el tiempo, quizá relacionada con la degradación de los restos, desechos y/o residuos de organismos (vísceras, peces, etc), escorrentías de tierra adentro, entre otros, que son acumulados por las corrientes en la zona.

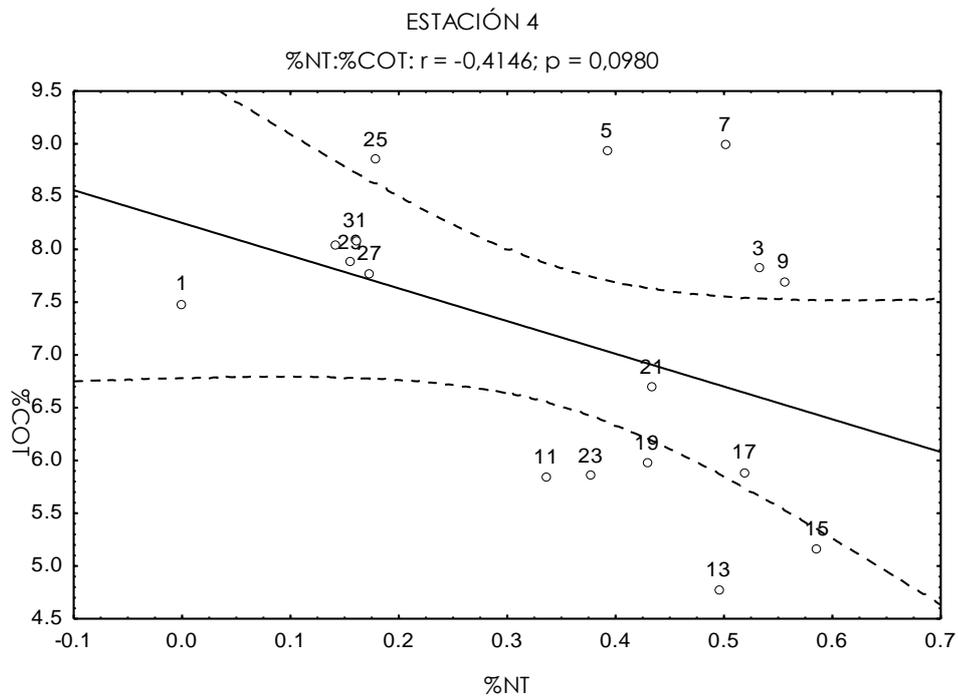


Fig.18. Relación COT/NT en cada profundidad (cm) de la E4, las líneas punteadas se refieren al 95% del intervalo de confianza.

En la fig.19, se observa la variación de la relación entre COT/NT obtenida en cada profundidad de muestreo en la estación 5 del PS. Esta relación no presenta una tendencia lineal ($p > 0.05$) y podemos observar que los datos están aglomerados con excepción del estrato más superficial lo que puede estar indicando una homogenización de la MO presente a lo largo de la columna sedimentaria lo que impide definir una tendencia en el origen. Esto se puede deber a las actividades portuarias que se realizan aledañas a dicha estación ya que se encuentra ubicada frente a la entrada de la zona de embarcadero de las lanchas del PS y además está la presencia de dos ojos de agua, por lo que está influenciada por mareas, corrientes y ojos de agua, lo que permite importación y exportación de la MO presente e impide identificar la tendencia de origen.

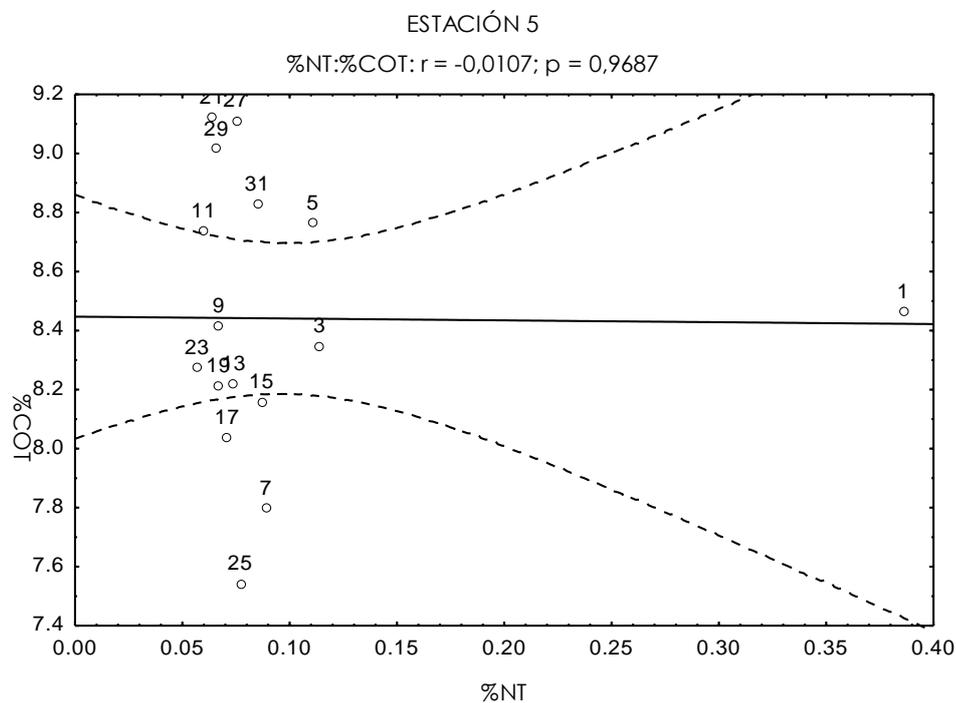


Fig.19. Porcentaje de COT/NT en cada profundidad (cm) de la E5, las líneas punteadas se refieren al 95% del intervalo de confianza.

En la fig.20, se observa la variación por profundidad en la estación 6 del PS, de la relación entre COT/NT. Esta relación no es lineal ($p > 0.05$), no se observa relación con la profundidad, posiblemente por efecto de las mareas en el proceso de sedimentación. Cabe señalar que existen profundidades dentro del núcleo que presentan un comportamiento anómalo (3 y 31 cm) con respecto a la tendencia observada en el resto del núcleo. En estos dos estratos la MO presente puede ser principalmente autóctona. Esto podría estar relacionado con los cambios de mareas en la zona, sin embargo se requiere realizar más análisis para poder concluir en este sentido.

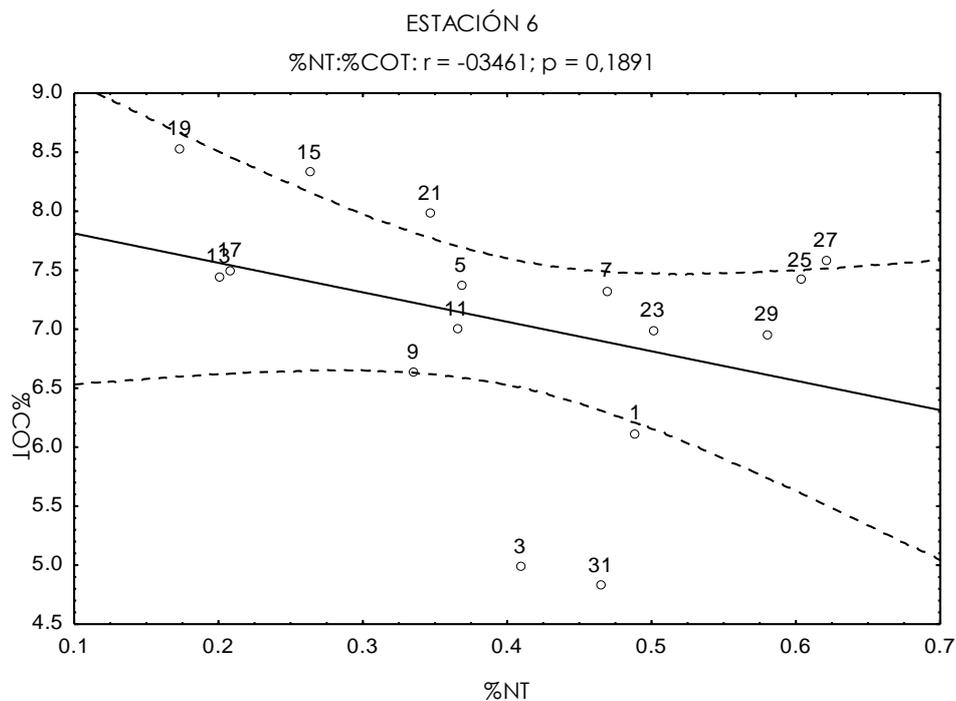


Fig.20. Relación COT/NT en cada profundidad (cm) de la E6, las líneas punteadas se refieren al 95% del intervalo de confianza.

8.2 Determinación de la concentración de los C7-C40 LAH's

8.2.1 Concentración total de los LAH's (Σ LAH's)

Se analizó el contenido de los C7 a C40 LAH's en los 6 núcleos muestreados en el PS. Se considera la concentración total de los LAH's (Σ LAH's) como la sumatoria de los LAH's determinados en los estratos sedimentarios (profundidades de 2 a 30 cm) de cada estación de muestreo (Tabla 11). Se puede observar que la E4 presenta la más alta concentración total de LAH's de $67.91 \mu\text{g g}^{-1}$ en sedimentos, posiblemente por la ubicación que tiene en el PS ya que es una zona de acumulación de sedimentos y desechos sólidos, por la dinámica del transporte del sedimentos y posiblemente por la influencia de corrientes y/o mareas en la zona (Calva B. L. G., *et al.*, 2005). También se pueden observar las concentraciones máximas y mínimas de las estaciones a lo largo del núcleo, donde la E2 presenta las concentraciones más bajas comparada con el resto de las estaciones, presentando un intervalo de $1.24 \mu\text{g g}^{-1}$ a $1.61 \mu\text{g g}^{-1}$. Este resultado es contrario a lo esperado ya que en esta estación es donde existe mayor actividad portuaria; sin embargo, esta misma actividad puede estar resuspendiendo el sedimento y transportándolo hacia otras zonas del PS.

Tabla 11. Concentraciones en $\mu\text{g g}^{-1}$ de LAH's en las seis estaciones de muestreo del PS.

Estación	Máx ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Min ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Media	DS	Σ LAH's ($\mu\text{g g}^{-1}$)
E1	3.98	0.47	2.71	1.16	19.00
E2	1.61	1.24	1.21	0.55	8.45
E3	4.58	2.23	2.37	1.79	16.62
E4	12.25	6.05	9.70	2.00	67.91
E5	4.45	1.57	2.46	1.00	17.25
E6	6.11	0.77	2.85	2.34	19.98

Máx= máximo, Min= mínimo, DS=desviación estándar, Σ LAH's=suma de LAH's

8.2.2 Concentraciones de los LAH's en los núcleos sedimentarios

En la fig.21, se puede observar la variación de los LAH's encontrados en relación a la profundidad (cm). Las concentraciones mayores están en la estación 4, con una concentración alta de $12.25 \mu\text{g g}^{-1}$ y una baja de $6.05 \mu\text{g g}^{-1}$. Estos valores son más altos comparados con los encontrados en otros estudios realizados en sedimentos costeros de Baja California (Partida-Gutiérrez, 2003), sedimentos de la Laguna Chelem (Valenzuela-Sánchez, 2005), y en sedimentos de la Ría Celestún (Gold-Bouchot, 2009), esto de manera indirecta puede estar indicando un flujo bajo en el sitio, el cual permite el asentamiento del material particulado suspendido al cual generalmente se adsorben las moléculas hidrofóbicas como es el caso de los hidrocarburos.

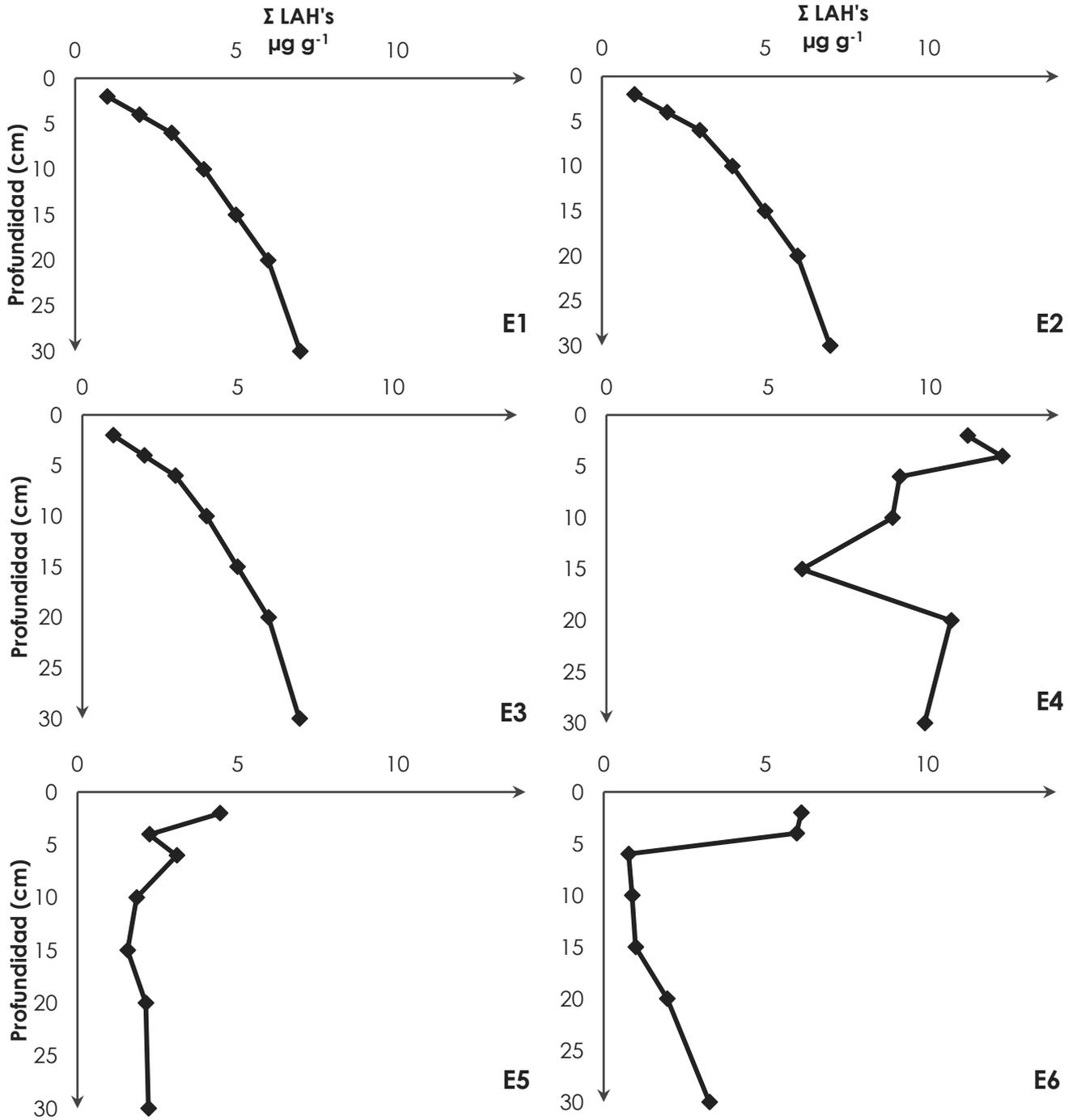


Fig.21. Variación espacial de la suma total de los LAH's en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo del PS.

8.3 Determinación de las concentración de los 16 PAH's en núcleos sedimentarios

8.3.1 Concentraciones totales de los PAH's

Se analizó el contenido de los 16 PAH's (prioritarios para la EPA) en los 6 núcleos muestreados en el PS. Se considera la concentración total de los PAH's (Σ PAH's) como la suma de las sumatorias de los PAH's determinados en los estratos sedimentarios de cada estación de muestreo (Tabla 12). Las concentraciones totales encontradas en las seis estaciones muestreadas en el PS, van de un rango de 48.18 a 273.67 ng g⁻¹, estos valores son más altos comparados con los encontrados en otros estudios realizados en sedimentos costeros de la Ría Celestún (Gold-Bouchot, 2009) y más bajos que los encontrados en la Laguna de Chelem (Valenzuela-Sánchez *et al.*, 2005).

Las concentraciones que se ubiquen entre los 10 a 100 ng g⁻¹ corresponden a niveles de baja contaminación, encontrados en zonas turísticas, por ejemplo paseos en lanchas (Baumard *et al.*, 1998). Por otro lado las concentraciones que se ubiquen entre los 100 a 1000 ng g⁻¹, corresponden a niveles con un moderado impacto antropogénico, valores que son hallados en zonas portuarias y zonas costeras urbanizadas (Long *et al.*, 1995).

Se puede observar que la E4 presenta la concentración total más alta de 273.67 ng g⁻¹ en sedimentos, como en el caso de las concentraciones de LAH's, posiblemente se deba a la acumulación de sedimentos y desechos sólidos, por la ubicación que tiene en el PS, posiblemente por el transporte de sedimentos que se encuentra influenciado por corrientes y/o mareas en la zona; mientras que la E2 presenta una concentración total más baja de 48.18 ng g⁻¹. Esto posiblemente se deba a la actividad portuaria que puede estar removiendo y transportando los sedimentos a otras zonas (Calva B. L. G., *et al.*, 2005).

Tabla 12. Concentraciones de los PAH's (ng g⁻¹) en núcleo sedimentario (0-30 cm)

Est	Ac	Ace	Fluo	Fen	Ant	Fluoran	Pir	B(a)ant	Cris	B(b)fluoran	B(k)fluoran	B(a)pir	Ind(1,2,3-cd)pir	Db(a,h)ant	B(g,h,i)per	ΣPAH's	Per
E1	3.83	3.29	2.47	29.70	4.09	1.20	20.23	1.47	8.38	0.57	1.48	6.66	0.61	0.64	17.14	101.76	15.46
E2	n.d	0.09	0.18	10.33	0.58	6.07	6.78	5.20	2.99	n.d	1.22	2.19	n.d	0.36	12.20	48.18	19.58
E3	n.d	n.d	n.d	29.58	4.02	10.29	10.16	4.95	10.02	n.d	n.d	n.d	n.d	0.29	0.44	69.75	7.39
E4	0.44	0.37	0.81	33.79	7.22	27.25	37.87	24.07	33.97	n.d	9.82	19.05	0.41	12.65	65.95	273.67	25.78
E5	n.d	n.d	0.09	6.97	1.56	14.10	13.74	6.33	9.09	0.54	2.62	8.03	2.74	1.53	16.17	83.49	7.76
E6	0.08	0.28	1.48	33.27	5.43	15.28	20.43	5.20	14.58	10.98	0.19	7.97	8.39	3.88	27.87	155.32	47.38

Ac=Acenaftileno, **Ace**=Acenafteno, **Fluo**=Fluoranteno, **Fen**=Fenantreno, **Ant**=Antraceno, **Fluoran**=Fluoranteno, **Pir**=Pireno, **B(a)ant**=Benzo(a)antraceno, **Cris**=Criseno, **B(b)fluoran**=Benzo(b)fluoranteno, **B(k)fluoran**=Benzo(k)fluoranteno, **B(a)pir**=Benzo(a)pireno, **Per**=Perileno, **Ind(1,2,3-cd)pir**=Indeno(1,2,3-cd)pireno, **Db(a,h)ant**=Dibenzo(a,h)antraceno y **B(g,h,i)per**=Benzo(g,h,i)perileno. **n.d**= no detectado.

8.3.2 Concentraciones de los PAH's en los núcleos sedimentarios

Las concentraciones de los PAH's identificados y cuantificados en sedimentos se presentan en la tabla 13. Para tratar de determinar la concentración de los PAH's en relación a la profundidad, se ordenaron los PAH's individuales tomando en cuenta el peso molecular (ver tabla 10), considerados como bajo peso molecular (BPM) a los PAH's de 2 a 4 anillos bencénicos (dentro de ellos se dividió entre subgrupos por la cantidad de anillos que contienen), y a los de alto peso molecular (APM) de 5 y 6 anillos bencénicos.

La variación de las concentraciones y del tipo de PAH's encontrados en los núcleos sedimentarios, puede relacionarse con diversos factores de la zona de estudio, entre ellos la degradación microbiana, la variación de resuspensión y re-depositación en los sedimentos, intemperismo y la mezcla vertical por procesos biológicos y físicos, entre otros (Björseth *et al.*, 1979; Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003; Boonyatumanond *et al.*, 2006 y Arias *et al.*, 2010).

Tabla 13. Máximos, mínimos, desviaciones estándares (DS) y medias de las concentraciones de los PAH's individuales, expresados en ng g⁻¹

PAH's	Estación 1				Estación 2				Estación 3			
	MAX	MIN	MEDIA	DS	MAX	MIN	MEDIA	DS	MAX	MIN	MEDIA	DS
Ac	0.00	0.00	0.00	0.00	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Ace	0.06	0.06	0.06	0.00	0.05	0.04	0.043	0.00	n.d	n.d	n.d	n.d
Fluo	0.18	0.10	0.14	0.04	0.11	0.07	0.088	0.03	n.d	n.d	n.d	n.d
Fen	13.49	0.26	5.51	5.05	3.29	0.53	1.475	0.97	12.32	1.21	4.929	4.61
Ant	1.70	0.14	0.82	0.70	0.79	0.11	0.367	0.24	1.48	0.15	0.670	0.55
Fluoran	3.51	1.20	2.15	0.81	1.62	0.43	0.867	0.40	3.30	0.86	1.714	0.98
Pir	4.82	1.43	2.89	1.16	1.82	0.24	0.969	0.51	3.31	0.80	1.693	1.00
B(a)ant	1.47	1.47	1.47	0.00	4.95	0.25	2.599	3.32	4.95	4.95	4.952	0.00
Cris	2.05	1.38	1.68	0.28	1.05	0.07	0.598	0.37	3.67	0.33	1.670	1.29
B(b)fluoran	0.57	0.57	0.57	0.00	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
B(k)fluoran	0.59	0.13	0.37	0.23	0.39	0.04	0.203	0.12	n.d	n.d	n.d	n.d
B(a)pir	2.07	0.27	1.11	0.68	0.86	0.02	0.364	0.37	n.d	n.d	n.d	n.d
Per	2.71	1.61	2.21	0.33	4.78	1.33	2.797	1.26	2.08	0.64	1.232	0.54
Ind(1,2,3-cd)pir	0.19	0.12	0.15	0.03	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Db(a,h)ant	0.17	0.10	0.13	0.03	0.12	0.12	0.121	0.00	0.10	0.09	0.098	0.01
B(g,h,i)per	4.01	0.21	2.45	1.39	3.76	0.53	1.742	1.26	0.21	0.01	0.074	0.07

Ac=Acenaffileno, **Ace**=Acenafteno, **Fluo**=Fluoranteno, **Fen**=Fenantreno, **Ant**=Antraceno, **Fluoran**=Fluoranteno, **Pir**=Pireno, **B(a)ant**=Benzo(a)antraceno, **Cris**=Criseno, **B(b)fluoran**=Benzo(b)fluoranteno, **B(k)fluoran**=Benzo(k)fluoranteno, **B(a)pir**=Benzo(a)pireno, **Per**=Perileno, **Ind(1,2,3-cd)pir**=Indeno(1,2,3-cd)pireno, **Db(a,h)ant**=Dibenzo(a,h)antraceno y **B(g,h,i)per**=Benzo(g,h,i)perileno. **n.d**=no detectado.

Continuación tabla 13. Máximos, mínimos, desviaciones estándares (DS) y medias de las concentraciones de los PAH's individuales, expresados en ng g⁻¹

PAH's	Estación 4				Estación 5				Estación 6			
	MAX	MIN	MEDIA	DS	MAX	MIN	MEDIA	DS	MAX	MIN	MEDIA	DS
Ac	0.21	0.01	0.074	0.07	n.d	n.d	n.d	n.d	0.04	0.00	0.017	0.01
Ace	0.16	0.05	0.092	0.05	n.d	n.d	n.d	n.d	0.11	0.04	0.071	0.03
Fluo	0.33	0.13	0.203	0.09	0.09	0.09	0.088	n.d	0.71	0.06	0.247	0.23
Fen	8.32	1.45	4.827	2.77	4.70	0.26	0.996	1.64	12.27	1.72	4.753	3.51
Ant	1.61	0.48	1.032	0.46	1.04	0.05	0.223	0.36	2.16	0.33	0.776	0.64
Fluoran	5.12	2.78	3.893	1.00	11.57	0.22	2.014	4.21	4.74	1.43	2.183	1.16
Pir	7.31	3.95	5.411	1.39	10.50	0.40	1.963	3.77	7.75	1.65	2.918	2.19
B(a)ant	10.19	2.10	4.011	3.11	6.33	6.33	6.325	0.00	2.93	0.33	1.040	1.09
Cris	6.30	2.98	4.853	1.14	7.77	0.30	3.030	4.12	4.52	1.00	2.083	1.20
B(b)fluoran	n.d	n.d	n.d	n.d	0.20	0.05	0.135	0.06	3.97	0.92	2.196	1.23
B(k)fluoran	2.59	0.61	1.402	0.74	2.77	2.77	2.769	0.00	0.19	0.19	0.187	0.00
B(a)pir	5.08	1.54	2.722	1.13	7.16	0.04	1.606	3.11	2.45	0.33	1.139	0.89
Per	5.06	2.45	3.683	0.92	3.11	0.66	1.109	0.89	34.70	1.12	6.769	12.41
Ind(1,2,3-cd)pir	0.24	0.16	0.203	0.06	0.62	0.26	0.456	0.13	2.30	0.32	1.398	0.69
Db(a,h)ant	2.88	1.79	2.529	0.43	0.41	0.12	0.218	0.10	1.21	0.23	0.646	0.37
B(g,h,i)per	12.17	2.72	9.422	3.32	9.63	0.48	2.310	3.25	9.98	2.03	3.982	2.80

Ac=Acenaftileno, **Ace**=Acenafteno, **Fluo**=Fluoranteno, **Fen**=Fenantreno, **Ant**=Antraceno, **Fluoran**=Fluoranteno, **Pir**=Pireno, **B(a)ant**=Benzo(a)antraceno, **Cris**=Criseno, **B(b)fluoran**=Benzo(b)fluoranteno, **B(k)fluoran**=Benzo(k)fluoranteno, **B(a)pir**=Benzo(a)pireno, **Per**=Perileno, **Ind(1,2,3-cd)pir**=Indeno(1,2,3-cd)pireno, **Db(a,h)ant**=Dibenzo(a,h)antraceno y **B(g,h,i)per**=Benzo(g,h,i)perileno. **n.d**=no detectado.

En la fig. 22, se observa la variación espacial del primer grupo de hidrocarburos de acuerdo a su BPM (con solo 2 anillos bencénicos) en relación a la profundidad. Se puede observar que el Acenaffileno solo se presenta en tres estaciones (E1, E4 y E6) y el Acenafteno solo se presenta en cuatro estaciones (E1, E2, E4 y E6) muestreadas (Bjørseth *et al.*, 1979; Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003; Boonyatumanond *et al.*, 2006 y Arias *et al.*, 2010).

La estación 4 es la que presenta mayores concentraciones de ambos hidrocarburos a lo largo del núcleo sedimentario, presentando para el **Acenaffileno** una concentración alta de 0.214 ng g⁻¹ a 30 cm y una baja de 0.006 ng g⁻¹ a 6 cm de profundidad, estas concentraciones son bajas comparándolas con las encontradas en muestras de sedimento de la Laguna de Chelem (Valenzuela-Sánchez *et al.*, 2005), y de acuerdo a los datos de la NOAA (ver tabla 2) la más baja concentración a la que puede haber efectos en los organismos es de 44 ng g⁻¹. Por otro lado, el **Acenafteno** presenta una concentración alta de 0.159 ng g⁻¹ a los 20 cm y una baja de 0.052 ng g⁻¹ a los 10 cm de profundidad (no hay presencia arriba de los 10 cm), estas concentraciones son bajas comparándolas con las encontradas en sedimentos de la Laguna Chelem (Valenzuela-Sánchez *et al.*, 2005). La NOAA reporta que la más baja concentración para provocar daños a los organismos es de 16 ng g⁻¹.

Cabe señalar que en ninguna de las tres estaciones se encontró acenaffileno en los sedimentos superficiales (a los 2 cm de profundidad). Esto se puede deber al bajo peso molecular del compuesto lo que permite su volatilización o a que es rápidamente degradado en el ambiente. Para el Acenafteno se observa que la estación 6 presenta concentraciones de 0.11 ng g⁻¹ en los sedimentos superficiales, esto puede estar indicando que el transporte de dicho hidrocarburo, va del PS hacia el mar adyacente, probablemente debido a la resuspensión de los sedimentos por las actividades portuarias (Bjørseth *et al.*, 1979; Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003; Boonyatumanond *et al.*, 2006 y Arias *et al.*, 2010).

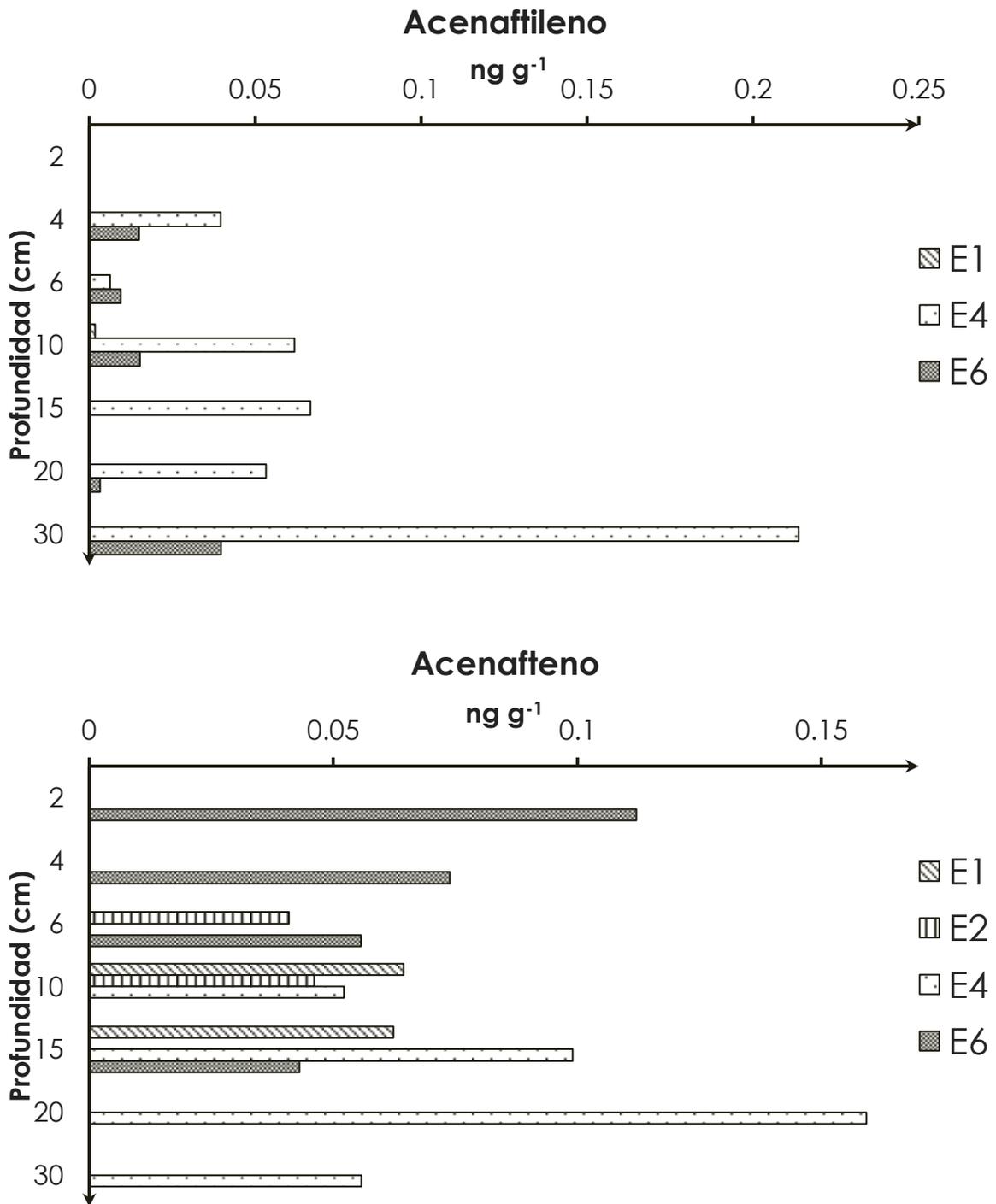


Fig. 22. Variación espacial del Acenafileno y Acenafteno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo del PS.

En la fig. 23, se observa la variación espacial del segundo grupo de hidrocarburos de acuerdo a su BPM (con solo 3 anillos bencénicos) en relación a la profundidad. Se puede observar que el Fenantreno y Antraceno se presentan en las seis estaciones (E1, E2, E3, E4, E5 y E6) muestreadas del PS, mientras que el Fluoreno se presenta en cinco estaciones (E1, E2, E4, E5 y E6) del PS (Björseth *et al.*, 1979; Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003; Boonyatumanond *et al.*, 2006 y Arias *et al.*, 2010).

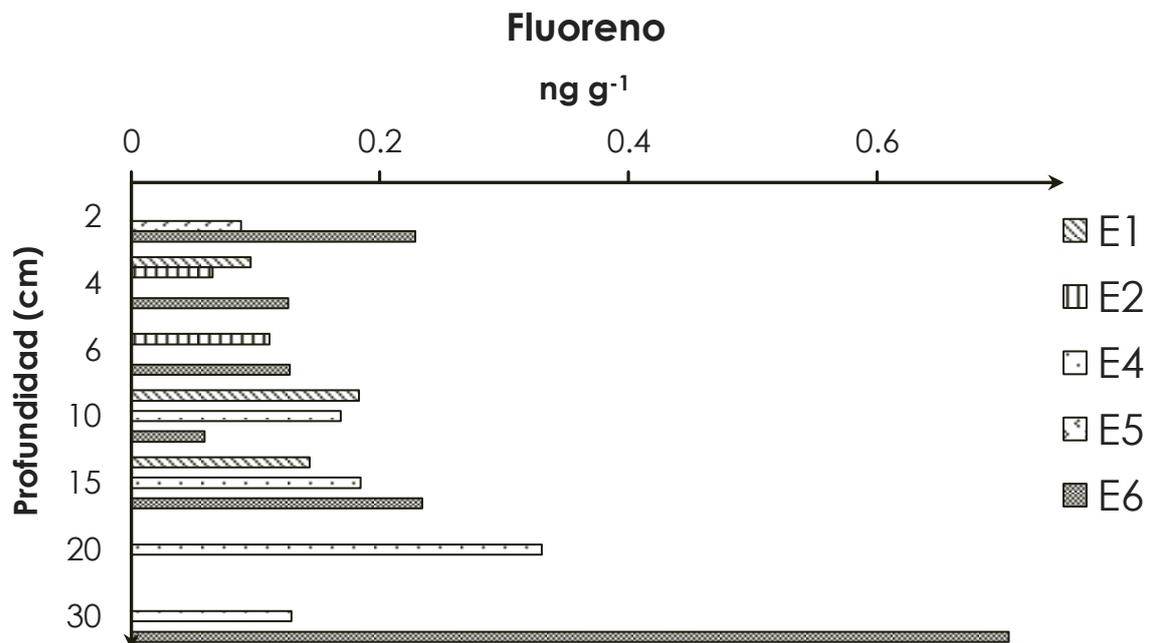
La estación 1 es la que presenta las mayores concentraciones de **Fenantreno** a lo largo del núcleo sedimentario, siendo el más alto de 13.49 ng g⁻¹ a 10 cm y el más bajo de 0.26 ng g⁻¹ a 20 cm de profundidad, estas concentraciones entran en el rango de concentraciones encontradas en sedimentos del Mar Blanco en Rusia (Vladimir M *et al.*, 2000) y son bajas comparándolas con las encontradas en sedimentos costeros de la Isla Sfax en Túnez (Zaghden *et al.*, 2007). Para el **Antraceno** las mayores concentraciones se presentan en la estación 6 a lo largo del núcleo sedimentario, con una concentración alta de 2.16 ng g⁻¹ a 30 cm y una baja de 0.33 ng g⁻¹ a 4 cm de profundidad, estas concentraciones entran en el rango de concentraciones encontradas en sedimentos del Mar Blanco en Rusia (Vladimir *et al.*, 2000), y son bajas a comparación con los sedimentos de la Laguna de Chelem (Valenzuela-Sánchez *et al.*, 2005) y en sedimentos costeros de la Isla Sfax en Túnez (Zaghden *et al.*, 2007).

El **Fluoreno** presento una concentración alta de 0.705 ng g⁻¹ a 30 cm y una baja de 0.059 ng g⁻¹ a 10 cm de profundidad de la estación 6, estas concentraciones entran en el rango de concentraciones encontradas en sedimentos del Mar Blanco en Rusia (Vladimir *et al.*, 2000) y son bajas en comparación con los sedimentos de la Laguna Chelem (Valenzuela-Sánchez *et al.*, 2005), con una concentración de 19 ng g⁻¹ provoca efectos en los organismos según con el criterio de la NOAA.

Cabe señalar que el fenantreno y el antraceno se presentan de forma constante dentro del área de estudio, esto se puede deber a las actividades portuarias que se llevan a cabo en el PS, ya que dichos hidrocarburos son producto de emisiones por combustión y/o derrames (accidentales o no) de

aceites. Así también se observa que existe un incremento de las concentraciones contra la profundidad (2 a 10 cm) lo cual puede deberse al aumento de actividades portuarias, al tipo de partícula y sedimentación a lo largo de la columna sedimentaria (Burns *et al.* 1997 y Page *et al.*, 1999).

La estación 6 presenta un incremento significativo de la concentración de los hidrocarburos contra la profundidad, esto se puede deber a 1) existe un transporte de hidrocarburos asociados a las cubiertas orgánicas del material particulado o 2) los PAH's presentes en el PS pueden tener su origen en el mar adyacente, y son importados con la entrada de la corriente de marea (Nishigima F. N *et al.*, 2001 y Calva B. L. G., *et al.*, 2005) partiendo de estos dos puntos posiblemente que la estación no se encuentra afectada por los dragados realizados en el PS.



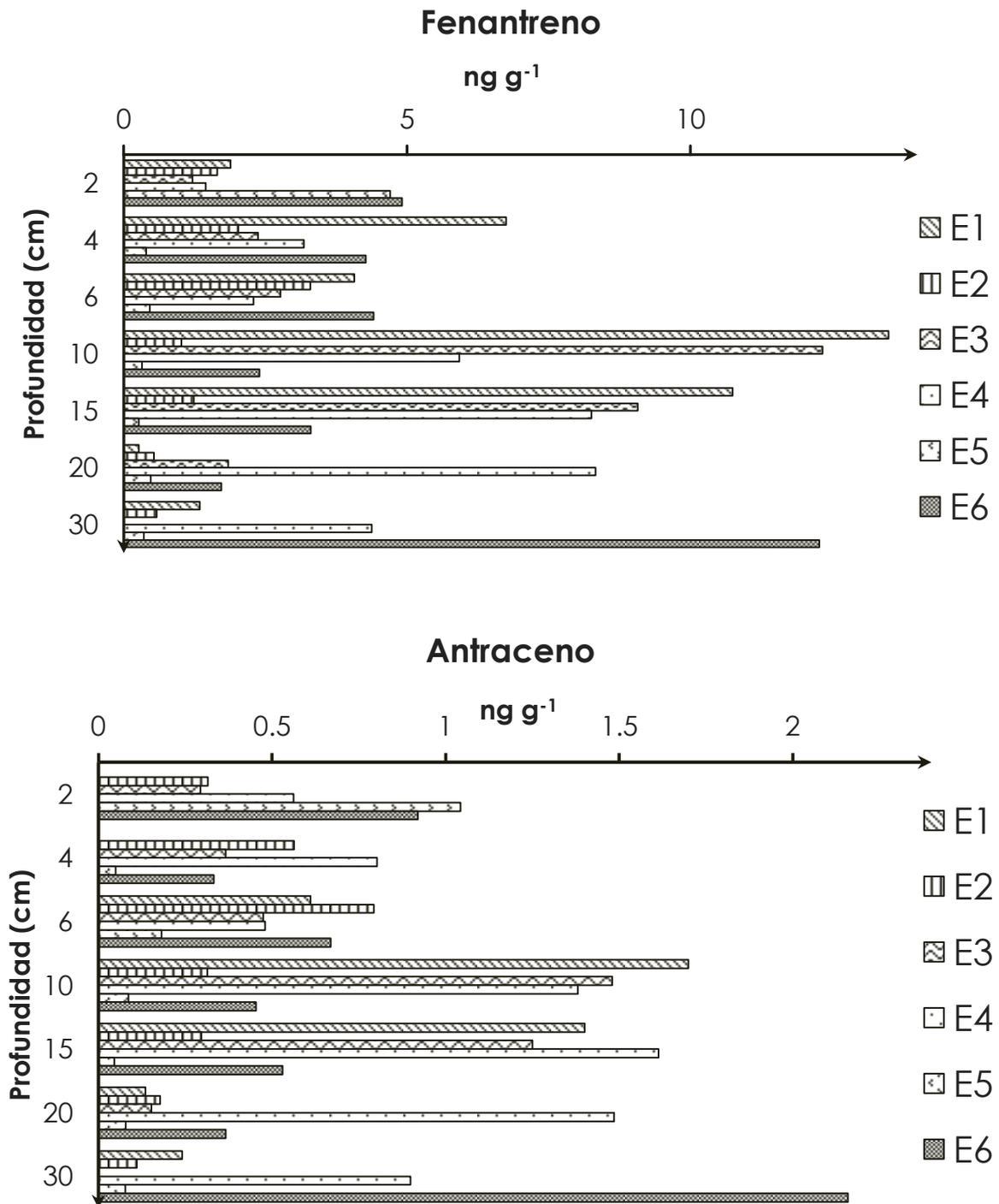


Fig. 23. Variación espacial del Fluoreno, Fenantreno y Antraceno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo en el PS.

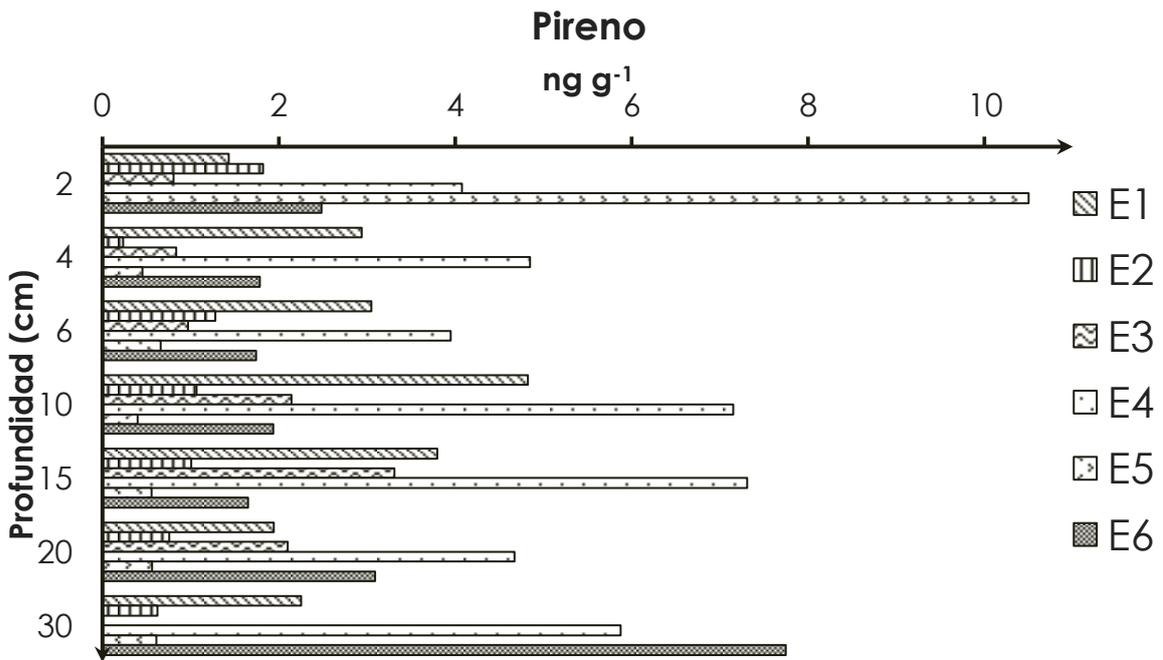
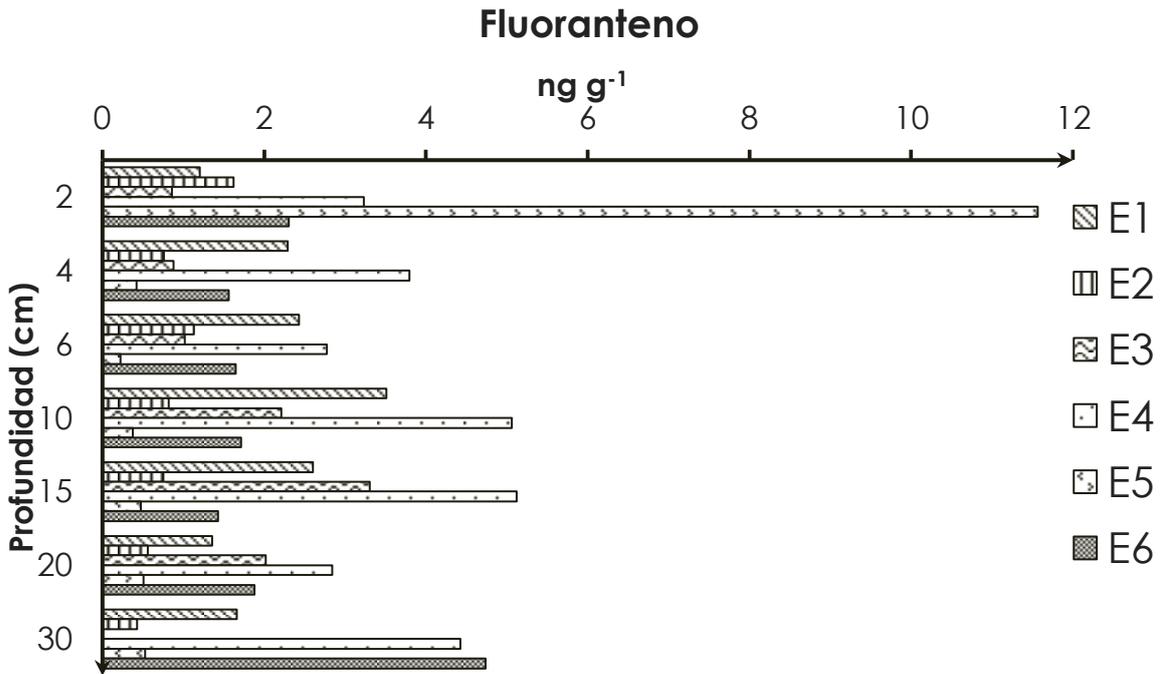
En la fig.24, se observa la variación espacial del tercer grupo de hidrocarburos de acuerdo a su BPM (con solo 4 anillos bencénicos) en relación a la profundidad, se determinaron en las seis estaciones (E1, E2, E3, E4, E5 y E6) muestreadas en el PS.

Se observa que la variación más notoria para estos hidrocarburos se presenta en la E5, para el **Fluoranteno** con una concentración alta de 11.567 ng g⁻¹ a 2 cm y una baja de 0.223 ng g⁻¹ a 6 cm de profundidad, para el **Pireno** una concentración alta de 10.501 ng g⁻¹ a 2 cm y una baja 0.339 ng g⁻¹ a 10 cm de profundidad, para el **Criseno** con una concentración alta de 7.775 ng g⁻¹ a 2 cm y una baja a 0.303 ng g⁻¹ a 4 cm de profundidad, mientras que el **B(a)antraceno** presentó variaciones de concentraciones en relación a la profundidad en la E4, con una concentración alta de 10.191 ng g⁻¹ a 4 cm y una baja de 2.098 ng g⁻¹ a 20 cm de profundidad. Las concentraciones obtenidas se consideran bajas en comparación con otros estudios (Vladimir *et al.*, 2000; Valenzuela-Sánchez *et al.*, 2005 y Zaghdan *et al.*, 2007) y según los criterios de la NOAA nuestras concentraciones del B(a)antraceno están por debajo del límite para ver efectos biológicos en organismos.

Los hidrocarburos Fluoranteno, Pireno y Criseno son considerados contaminantes emitidos durante la quema o combustión de la madera, materia orgánica o por procesos industriales de carbón (Pereira W. E *et al.*, 1999; Vladimir M *et al.*, 2000 y Overton E. B *et al.*, 2004), mientras que el B(a)antraceno por combustión de derivados del petróleo (ejemplos gasolina, aceites, pinturas, etc). Las variaciones presentadas a lo largo del núcleo presentan un incremento de concentraciones contra la profundidad, lo cual podría deberse a la dinámica de sedimentación, por la posible influencia de las corrientes y/o mareas, a que son afectadas por las actividades portuarias (embarcadero) y/o por los dragados (Burns *et al.* 1997; Page *et al.*, 1999; Nishigima F. N *et al.*, 2001 y Calva B. L. G., *et al.*, 2005).

La E6 posiblemente no ha sido afectada por las actividades portuarias y por los dragados, ya que las concentraciones encontradas probablemente se deban a que dichos compuestos de BPM son transportados por las emisiones

atmosféricas o por la hidrodinámica del PS, para asegurar esto se requiere llevar a cabo estudios hidrodinámicos y atmosféricos .



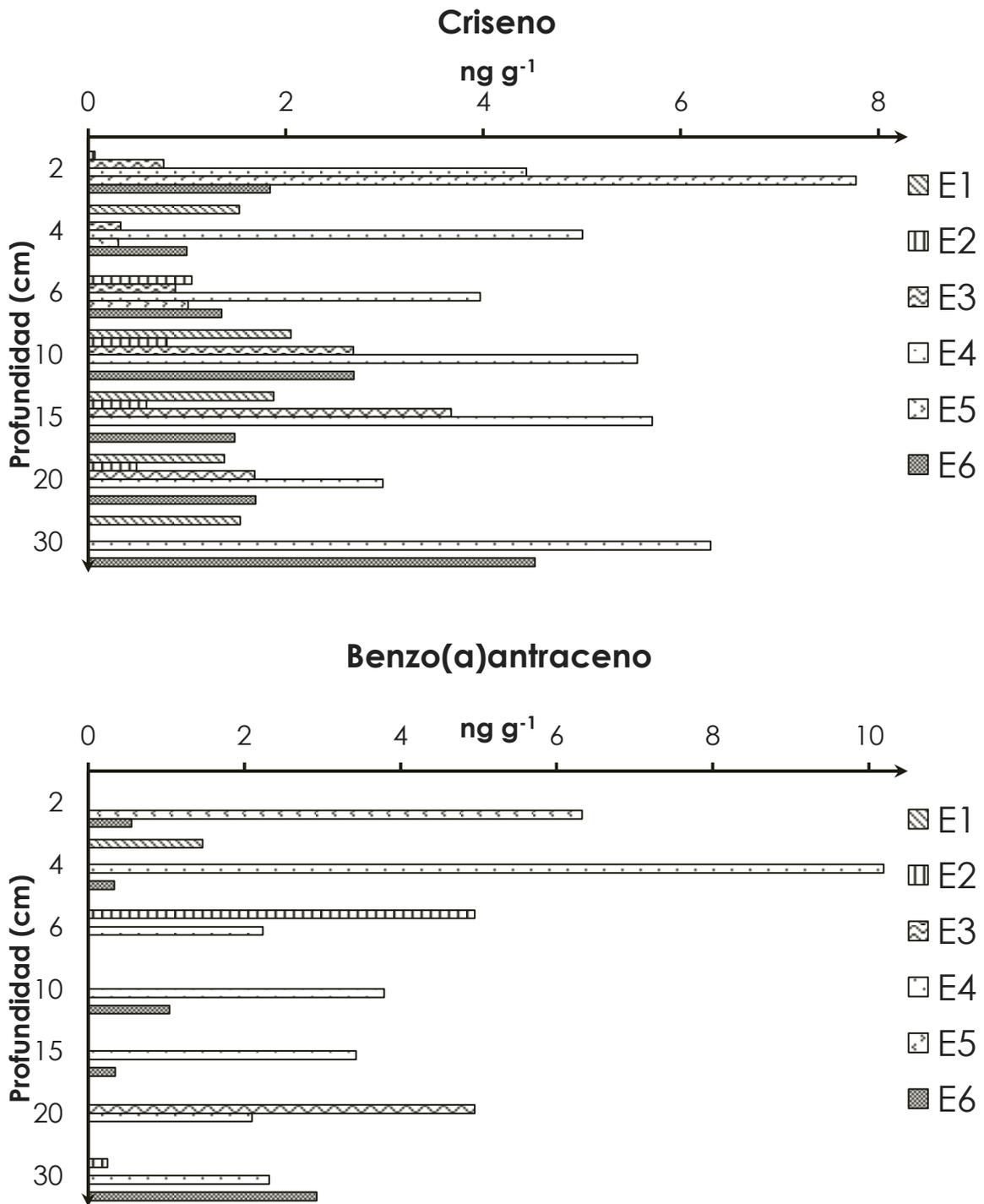


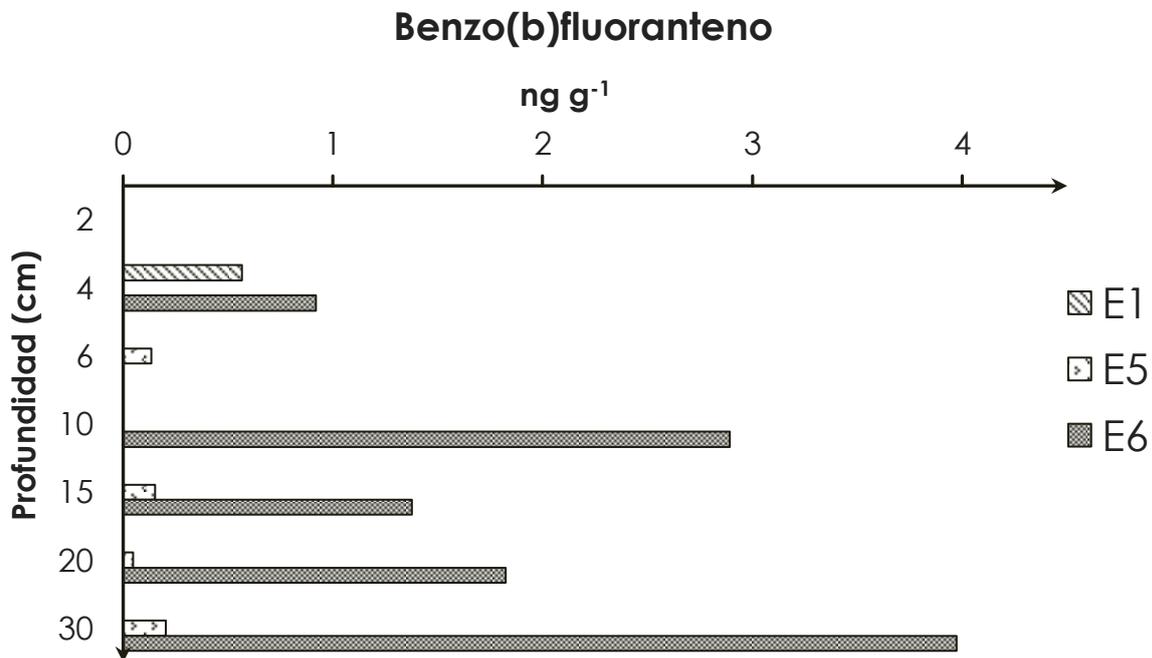
Fig.24. Variación espacial del Fluoranteno, Pireno, Criseno y B(a)antraceno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo en el PS.

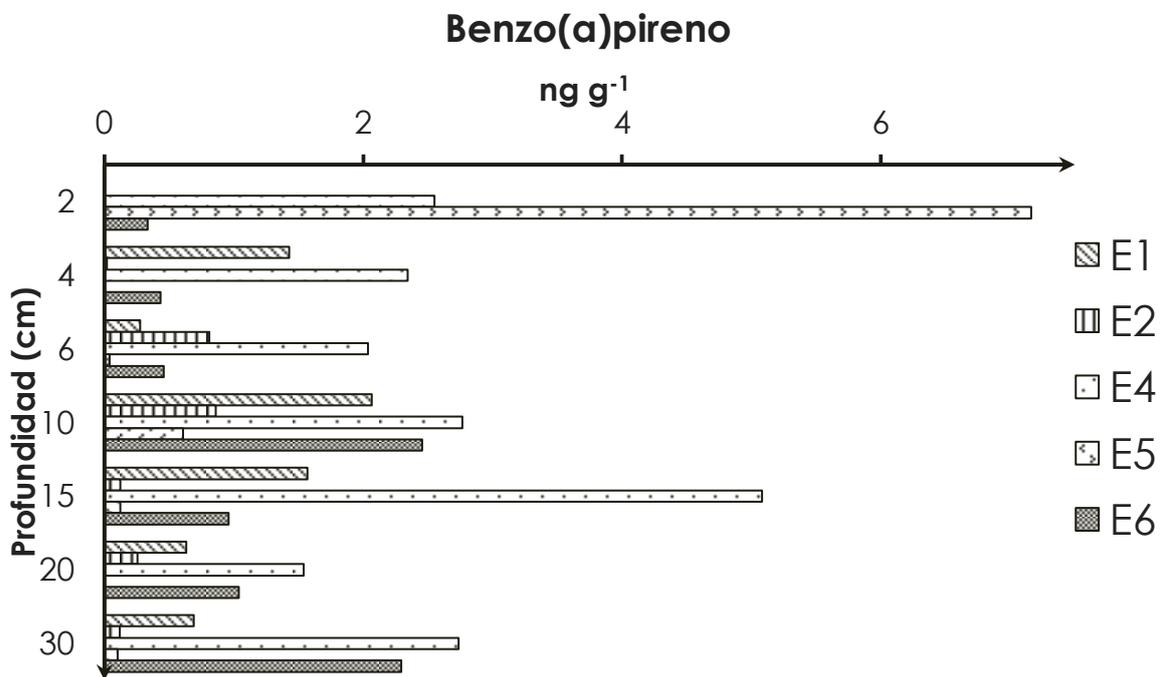
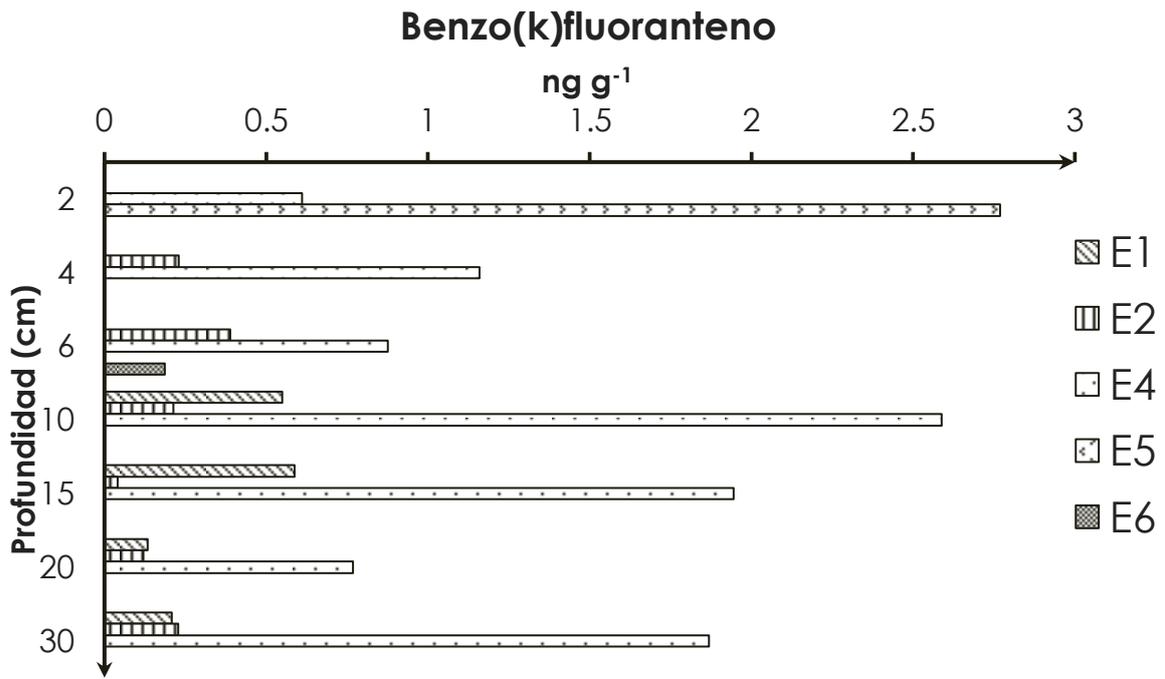
En la fig.25, se observa la variación espacial del primer grupo de hidrocarburos de acuerdo a su APM (con 5 anillos bencénicos) en relación a la profundidad. El **B(b)fluoranteno** se determinó en tres estaciones (E1, E5 y E6) muestreadas en el PS, siendo la E6 la que presentó variaciones en relación a la profundidad, con una concentración alta de 3.971 ng g⁻¹ a 30 cm y una baja a 0.918 ng g⁻¹ a 4 cm de profundidad, estas concentraciones son más bajas que las reportadas en sedimentos de las Bahía Richardson y San Pablo en San Francisco (Pereira W. E. *et al* 1999) y en sedimentos del Mar Blanco en Rusia (Vladimir *et al.*, 2000). El **B(k)fluoranteno** se determinó en cinco estaciones (E1, E2, E4, E5 y E6) del PS, la E4 la que presentó una concentración alta de 2.588 ng g⁻¹ a 10 cm y una baja de 0.610 ng g⁻¹ a 2 cm de profundidad, comparando las concentraciones con otras encontradas en sedimentos de la Bahía Richardson y San Pablo en San Francisco (Pereira W. E. *et al.*, 1999), en sedimentos del Mar Blanco en Rusia (Vladimir M. *et al.*, 2000) y en sedimentos costeros de la Isla Sfax en Túnez (H. Zaghden *et al.*, 2007).

La E5 presentó una concentración de 2.769 ng g⁻¹ en los sedimentos superficiales (2 cm de profundidad), posiblemente se deba a la acumulación de dichos hidrocarburo en los sedimentos, ya que al ser de APM aumenta su insolubilidad en agua y son menos degradables, estos dos hidrocarburos pueden provenir de las emisiones por quema incompleta de la materia vegetal (Björseth *et al.*, 1979; Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003; Calva B. L. G., *et al.*, 2005; Boonyatumanond R. *et al.*, 2006 y Arias *et al.*, 2010).

El **B(a)pireno** se presentó en cinco estaciones (E1, E2, E4, E5 y E6) de las cuales la E5 presentó una concentración alta de 7.161 ng g⁻¹ a 2 cm y una baja de 0.039 ng g⁻¹ a 6 cm de profundidad, estas concentraciones son más altas comparadas con las concentraciones de sedimento del Mar Blanco en Rusia (Vladimir M. *et al.*, 2000) y son más bajas a las encontradas en sedimentos de las Bahías Richardson y San Pablo en San Francisco (Pereira W. E. *et al.*, 1999) son más altos a los encontrados en sedimentos costeros de la Isla Sfax Túnez (H. Zaghden *et al.*, 2007). El **Db(a,h)antraceno** presento una concentración alta de 2.883 ng g⁻¹ a 15 cm y una baja de 1.786 ng g⁻¹ a 4 cm de profundidad, estas

concentraciones entran en el rango de concentraciones encontradas en sedimentos marinos de otros estudios (Pereira W. E. *et al.*, 1999 y Vladimir M. *et al.*, 2000). Estos hidrocarburos provienen de la combustión de madera, materia orgánica, quema de llantas o fibra de vidrio, actividades que se producen en el PS, por lo tanto se puede observar un incremento significativo de la concentración contra la profundidad, ya que el contaminante es transportado por aire, escorrentías o surgencias a la zona costera provocando la acumulación en sedimentos (Burns *et al.* 1997; Page *et al.*, 1999; Nishigima F. N *et al.*, 2001 y Calva B. L. G., *et al.*, 2005); son considerados potencialmente carcinogénicos variando entre una concentración de 3 a 48 ng g⁻¹ (IARC, 1987).





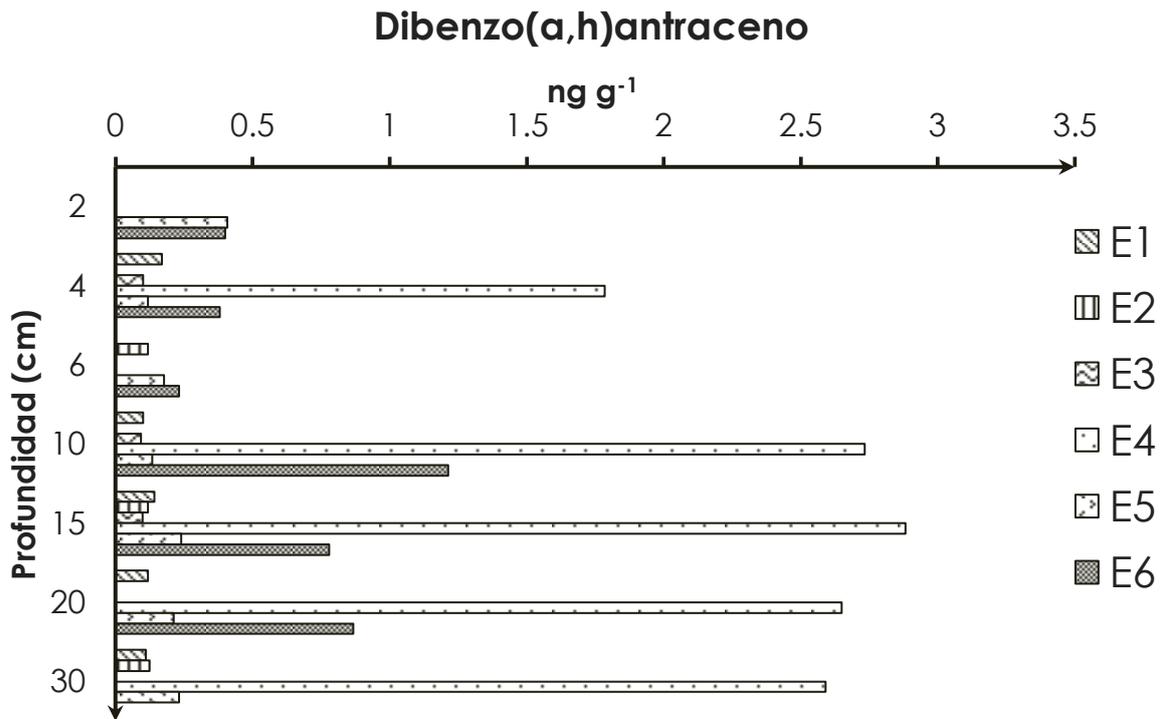
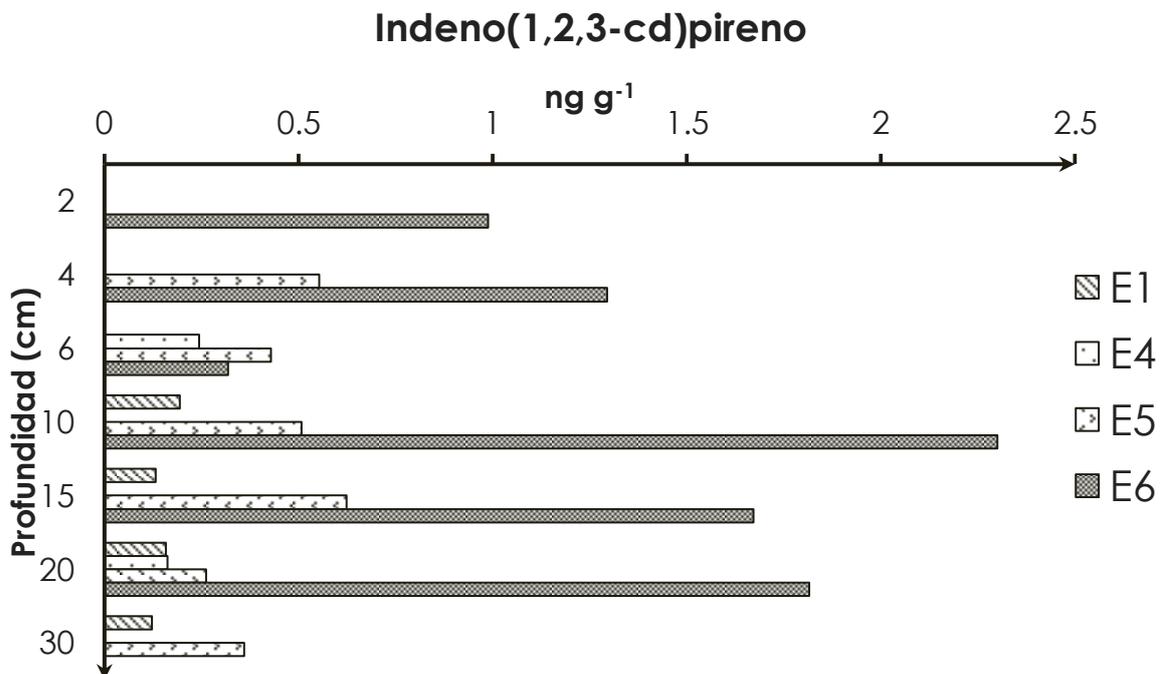


Fig.25. Variación espacial del B(b)fluoranteno, B(k)fluoranteno, B(a)pireno y Db(a,h)antraceno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo en el PS.

La fig.26, presenta la variación espacial del segundo grupo de hidrocarburos de acuerdo a su APM (con 6 anillos bencénicos) en relación a la profundidad.

El **Ind(1,2,3-cd)pireno** se presentó en cuatro estaciones (E1, E4, E5 y E6) del PS, siendo la E6 la que presenta una concentración alta de 2.300 ng g⁻¹ a 10 cm y una baja de 0.319 ng g⁻¹ a 6 cm de profundidad. El **B(g,h,i)perileno** se presentó en las seis estaciones (E1, E2, E3, E4, E5 y E6) del PS, siendo la E4 la que presentó una concentración alta de 12.174 ng g⁻¹ a 15 cm y una baja de 2.721 ng g⁻¹ a 20 cm de profundidad. Las concentraciones obtenidas de estos dos hidrocarburos de APM son bajas comparadas con otros estudios realizados en sedimentos costeros y marinos (Pereira W. E. *et al.*, 1999; Vladimir *et al.*, 2000 y Zaghden *et al.*, 2007).

Estos hidrocarburos son producto de la combustión de materia orgánica y, al ser insolubles en el agua, poco volátiles, y poco biodegradables por condiciones anaeróbicas produce que sean compuestos contaminantes acumulativos a lo largo del tiempo.



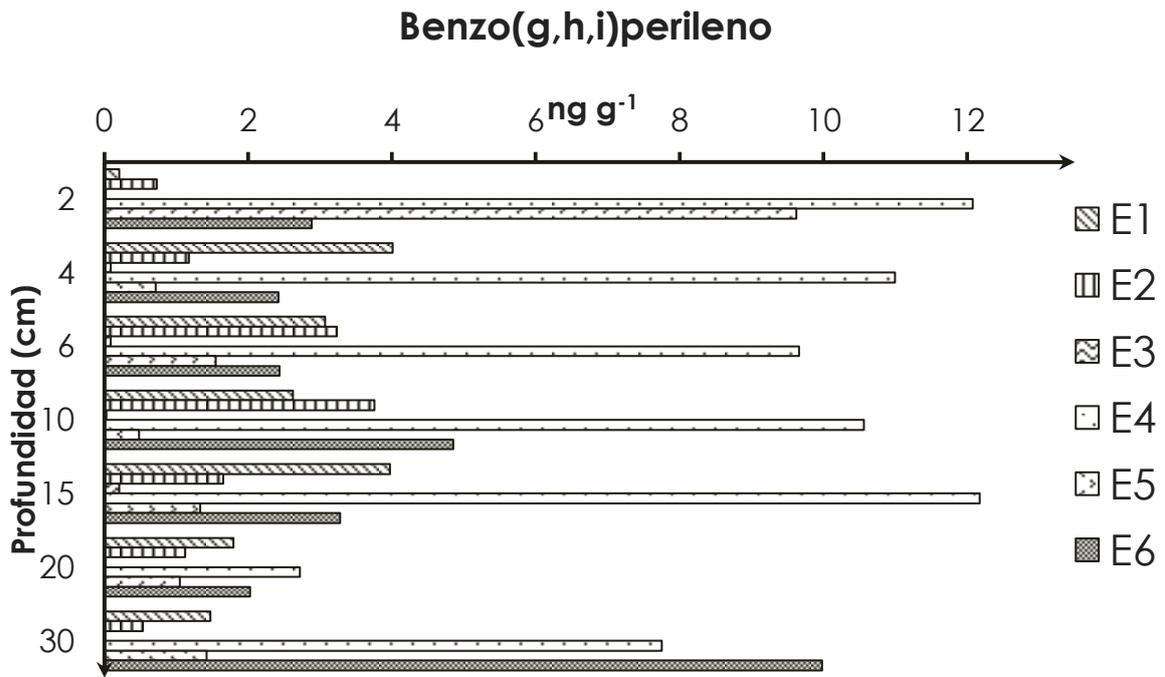


Fig.26. Variación espacial del Ind(1,2,3-cd)pireno y B(g,h,i)perileno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo en el PS.

En la fig.27, se observa la variación espacial del **Perileno** con respecto a la profundidad (cm), presentándose en las seis estaciones (E1, E2, E3, E4, E5 y E6) muestreadas del PS.

La estación 6 es la que presenta las mayores concentraciones a lo largo del núcleo sedimentario, siendo la más alta de 34.70 ng g⁻¹ a 30 cm y la más baja de 1.12 ng g⁻¹ a 6 cm, estas concentraciones se consideran altas comparándolas con las concentraciones encontradas en sedimentos para el Mar Blanco de Rusia (Vladimir *et al.*, 2000) y en núcleos sedimentarios de la Cuenca Sur de las Californias (Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003), son similares a las encontradas en sedimentos de la Isla Sfax en Túnez (Zaghden *et al.*, 2007) y bajas a las encontradas en sedimentos de las Bahía Richardson y San Pablo en San Francisco (Pereira W. E. *et al.*, 1999). Esto se puede deber a que dicha estación no se mayor influenciada por los dragados o por las actividades portuarias, aunque es probable que se encuentre influenciada por los cambios de mareas y corrientes oceánicas que pueden dar aportes de dicho compuesto.

Cabe señalar que el perileno es un compuesto que se produce por la degradación de compuestos de origen vegetal terrestre y/o acuáticos bajo condiciones anaeróbicas producidas por la actividad microbiana, por ello se observa un incremento significativo de la concentración contra la profundidad donde se presentan condiciones anaerobias (Davies *et al.*, 1976; Hites *et al.*, 1980; Wakeham *et al.*, 1980; Venkatesan, 1988 y Jiang *et al.*, 2000).

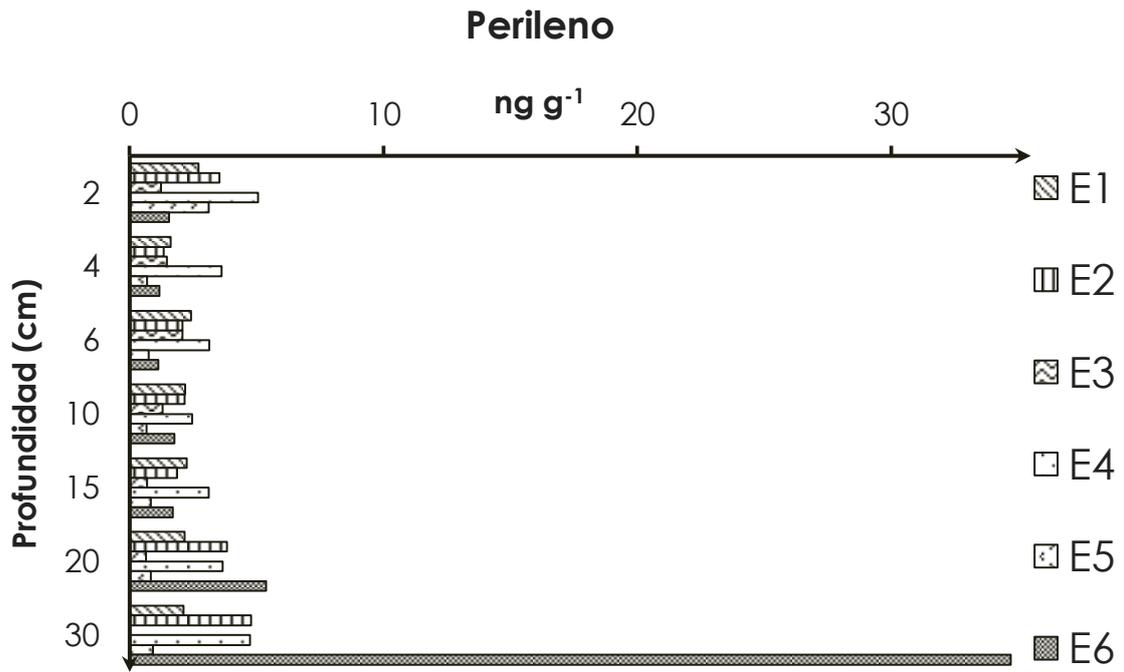


Fig.27. Variación espacial del Perileno en relación a la profundidad de las estaciones de muestreo en el PS.

8.4 Estimación del origen (biogénico, pirogénico y/o petrogénico) de los hidrocarburos determinados.

8.4.1 Tipo de aporte, fuente y origen de LAH's:

El IPC (Índice de preferencia de carbono) radica en conocer de manera indirecta y general el tipo de aporte de hidrocarburos LAH's que se acumulan en sedimentos.

Los LAH's detectados en el PS van de un rango de C15 a C34, siendo de los C17 al C31 los que presentan una significativa variación en relación a la profundidad en las seis estaciones.

El resultado del IPC para cadenas pares > 1 de los LAH's que se encontraron en las seis estaciones del PS, indican que hay una contaminación por petróleo (Snedaker *et al.*, 1995), mientras que para las estaciones E3, E4 y E5 presentan valores > 1 (donde predominan los LAH's de cadenas de carbón impar sobre los pares) sugieren que los aportes de estos hidrocarburos se atribuye a materiales alóctonos (Bouloubassi *et al.*, 2001) que se acumulan en los sedimentos (ver tabla 14).

La presencia proporcional en el PS de los carbonos LAH's pares e impares, sugieren aporte natural así como de emisiones de petróleo, ya que se detectaron carbonos de C16, C25 y C28 en muestras sedimentarias (Echaniz, 1988).

La **E1** y **E2** presentan un IPC > 1 con un predominio de cadenas impares sobre las pares señalan que existe un aporte de materiales alóctonos en el PS, las cadenas impares presentan una concentración alta de $2.55 \mu\text{g g}^{-1}$ a 4 cm y una baja de $1.43 \mu\text{g g}^{-1}$ a 6 cm de profundidad para la E1, y una concentración alta de $0.86 \mu\text{g g}^{-1}$ a 6 cm y una baja 0.53 a 2 cm de profundidad para la E2. Los LAH's encontrados a comparación con otros estudios son similares (Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003), son bajas (Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003 y Gold-Bouchot, 2009); pero, también presentan un IPC > 1 con carbonos pares indicando que estas concentraciones señalan que los LAH's encontrados son por

contaminación de petróleo (Snedaker *et al.*, 1995; Pinto *et al.*, 2002 y Calva B. L. G. *et al.*, 2005), y detectando carbono C25 en los sedimentos, nos confirma que la contaminación es por petróleo, pero los aportes son por emisiones de gasolina, diesel y/o lubricantes (Salazar *et al.*, 1991). Dichas estaciones se encuentra influenciada por actividades portuarias (embarcadero y congeladoras), donde también se realiza mantenimiento de lanchas ocupando combustibles, aceites o lubricantes.

La **E3**, **E4** y **E5** presentan un IPC > 1, con predominio de cadenas impares sobre las pares señalan que existe aportes de materiales alóctonos en dichas estaciones, las cadenas impares presentan una concentración alta de 2.86 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 20 cm y una baja de 1.37 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 10 cm de profundidad para la E3, una concentración alta de 6.88 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 4 cm y una baja de 2.93 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 15 cm de profundidad para la E4, y una concentración alta de 2.35 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 2 cm y una baja de 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 15 cm de profundidad para la E5; comparando las concentraciones de los LAH's con otros estudios son bajos (Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003 y Gold-Bouchot, 2009). Estas estaciones presentan aportes de materiales alóctonos en relación a la profundidad, se puede deber a que tiene aportes importantes de materiales de tierra adentro (ejemplo: plantas vasculares, manglares, etc) (Boehm y Requejo, 1986; Pearson y Eglinton, 2000; Bouloubassi *et al.*, 2001 y Wang *et al.*, 2003, 2006), pero también se puede deber a los aportes de ojos de agua en la zona (la E3 es un manantial que se encuentra fuera del PS) (Ahumada R. *et al.*, 2008).

Dichas estaciones también presentan un IPC > 1 con carbonos pares indicando que los LAH's encontrados son por contaminación de petróleo (Snedaker *et al.*, 1995; Pinto *et al.*, 2002 y Calva B. L. G. *et al.*, 2005) y detectando carbonos C16, C25 y C28 en las estaciones, confirman que hay emisiones por gasolina, diesel y/o lubricantes (Salazar *et al.*, 1991).

Tabla 14. Sumatoria de LAH's pares e impares e Índice de preferencia de carbono por medio de la relación de los carbonos de los LAH's pares e impares.

Est 1			Est 2			
Prof. (cm)	Σ Pares $\mu\text{g g}^{-1}$	Σ Impares $\mu\text{g g}^{-1}$	IPC Impares/Pares	Σ Pares $\mu\text{g g}^{-1}$	Σ Impares $\mu\text{g g}^{-1}$	IPC Impares/Pares
2	0.47	n.d	-	1.08	0.53	0.49
4	1.72	2.55	1.48	0.61	0.63	1.04
6	1.35	1.43	1.06	0.69	0.86	1.25
10	1.41	2.41	1.71	0.58	0.68	1.17
15	1.28	2.19	1.71	0.66	0.70	1.07
20	0.83	1.59	1.92	sm	sm	-
30	0.98	1.55	1.58	0.70	0.74	1.06

Est 3			Est 4			
Prof. (cm)	Σ Pares $\mu\text{g g}^{-1}$	Σ Impares $\mu\text{g g}^{-1}$	IPC Impares/Pares	Σ Pares $\mu\text{g g}^{-1}$	Σ Impares $\mu\text{g g}^{-1}$	IPC Impares/Pares
2	sm	sm	-	4.85	6.32	1.30
4	sm	sm	-	5.37	6.88	1.28
6	1.00	1.76	1.77	3.63	5.45	1.50
10	0.86	1.37	1.60	4.21	4.64	1.10
15	1.22	2.59	2.12	3.13	2.93	0.94
20	1.72	2.86	1.66	5.50	5.16	0.94
30	1.08	2.17	2.02	5.57	4.28	0.77

Est 5			Est 6			
Prof. (cm)	Σ Pares $\mu\text{g g}^{-1}$	Σ Impares $\mu\text{g g}^{-1}$	IPC Impares/Pares	Σ Pares $\mu\text{g g}^{-1}$	Σ Impares $\mu\text{g g}^{-1}$	IPC Impares/Pares
2	2.10	2.35	1.12	3.35	2.77	0.83
4	1.18	1.08	0.92	3.52	2.45	0.70
6	1.13	1.98	1.75	0.59	0.19	0.31
10	0.78	1.07	1.36	0.38	0.50	1.32
15	0.57	1.00	1.74	0.61	0.38	0.62
20	0.94	1.20	1.27	1.68	0.29	0.17
30	1.00	1.22	1.21	2.53	0.75	0.30

IPC= Índice de preferencia de carbono, **sm**= sin muestra y **n.d**= no detectado

La estación 6 presenta un IPC > 1 con predominancia de carbonos pares, lo que indica que los LAH's provienen del petróleo (Snedaker *et al.*, 1995; Pinto *et al.*, 2002 y Calva B. L. G. *et al.*, 2005), detectando carbonos C25 y C28 en los sedimentos se puede confirmar que la contaminación por petróleo se da por las emisiones de gasolina, diesel y/o lubricantes (Salazar *et al.*, 1991), esto es consistente con lo encontrado con respecto a la variación espacial de la mayoría de los hidrocarburos analizados, respecto a la posible resuspensión de

los sedimentos finos recubiertos de MO donde los hidrocarburos están siendo cotransportados del PS al mar adyacente (Chester, 1999).

8.4.2 Fuente u origen de los PAH's:

En el presente estudio se estimaron las proporciones entre **Fenantreno/Antraceno** (Fen/Ant), **Fluoranteno/Pireno** (Fluoran/Pir), **Perileno/ Σ PAH's** (Per/ Σ PAH's) y **Bajo peso molecular/Alto peso molecular** (BPM/APM), que son utilizadas como herramientas para la identificación de fuentes de PAH's (Neff, 1979; Colombo *et al.*, 1989; Benner, 1990; Budzinski *et al.*, 1997; Zhu *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2010 y Mellado-Vázquez, 2011).

En la tabla 15 se presentan los valores característicos de proporciones moleculares de PAH's, establecidos en la literatura para cada origen (Pirogénico, Petrogénico y Diagenético).

Tabla 15. Valores característicos de proporciones moleculares de PAH's para cada origen.

Proporción Molecular	Petrogénico	Pirogénico	Diagenético	Referencia
Fen/Ant	>10	<10	-	Gschwend y Hites, 1981; Wise <i>et al.</i> , 1988
Fluoran/Pir	<1	>1	-	Sicre <i>et al.</i> , 1987
Per/ΣPAH's		1-4 %	>10 %	Readman <i>et al.</i> , 2002; Fang <i>et al.</i> , 2003
BPM/APM	>1	<1	-	Soclo <i>et al.</i> , 2000

Los valores de la proporción de Fen/Ant, Fluoran/Pir, Per/ Σ PAH's y BPM/APM para las seis estaciones del PS en relación a la profundidad se pueden observar en la tabla 16.

Las proporciones de BPM/APM y Fluoran/Pir indican un origen totalmente petrogénico para PAH's en relación a la profundidad del PS. La **E1** presenta un rango de valores de Fen/Ant entre 1.96 a 7.94 y **E2** entre 2.97 a 5.27 indicando que el origen de los PAH's es pirogénico (Gschwend y Hites, 1981; Wise *et al.*, 1988). Mientras que la proporción Fluoran/Pir de la **E1** es de 0.84 y la **E2** presenta

un rango de valores entre 0.74 a 0.89 indicando que el origen de los PAH's es petrogénico (Sicre *et al.*, 1987). La proporción BPM/APM para la **E1** presenta un rango de 1.28 a 4.03 y para la **E2** presenta un rango de 1.68 a 7.08 indicando que el origen de los PAH's es petrogénico (Soclo *et al.*, 2000). Por lo tanto en la **E1** y **E2** existe una mezcla de PAH's de origen petrogénico y pirolítico, esto se puede deber a las actividades portuarias y urbanas que se realizan en la estación.

La **E3** presenta un rango de valores de Fen/Ant entre 4.12 a 8.33 y la proporción Fluoran/Pir presenta un rango de 1 a 1.07 indicando que el origen de PAH's es pirolítico (Gschwend y Hites, 1981; Wise *et al.*, 1988 y Sicre *et al.*, 1987), mientras que con una proporción de BPM/APM de 25.36 a 930.17 indicando que el origen de los PAH's es petrogénico (Soclo *et al.*, 2000). Por lo tanto existe una mezcla de PAH's de origen petrogénico y pirolítico, esto se puede deber a los aportes de materiales alóctonos de tierra adentro y autóctonos (actividad microbiana, actividad portuaria) en la zona.

La proporción de Fen/Ant de la **E4** presenta un rango de 2.57 a 7.25, la **E5** de 2.53 a 7.87 y la **E6** de 5.27 a 6.59, indicando que el origen de PAH's es pirolítico (Gschwend y Hites, 1981; Wise *et al.*, 1988); mientras que la proporción de Fluoran/Pir para la **E4** de 0.61 a 0.79, la **E5** 0.34 a 0.94 y la **E6** de 0.61 a 0.95; y la proporción de BPM/APM para la **E4** de 1.23 a 2.93, la **E5** de 1.03 a 2.10 y la **E6** de 1.12 a 2.90 indican que el origen de los PAH's es petrogénico (Sicre *et al.*, 1987 y Soclo *et al.*, 2000). Esto se puede deber a que las estaciones se encuentran con una mayor interacción con los aportes del transporte de los contaminantes, posiblemente por la ubicación en la que se encuentran en el PS, al tamaño de grano, a la dinámica de transporte y acumulación del sedimento, y por la influencia de las corrientes y/o mareas que se desarrollan en el PS (Burns *et al.* 1997; Page *et al.*, 1999; Nishigima F. N *et al.*, 2001 y Calva B. L. G., *et al.*, 2005)

Tabla 16. Valores proporcionales de Fen/Ant, Fluoran/Pir, Per/ Σ PAH's y BPM/APM para las seis estaciones del PS en relación a la profundidad

Fen/Ant						
Prof (cm)	E1	E2	E3	E4	E5	E6
2	n.d	n.d	sm	2.57	4.51	5.33
4	n.d	n.d	4.12	3.96	7.87	12.83
6	2.72	n.d	6.45	4.77	2.53	6.59
10	7.94	n.d	5.82	4.29	3.78	5.27
15	7.67	4.18	8.33	5.11	5.72	6.23
20	1.96	2.97	7.25	5.60	6.06	4.68
30	5.58	5.27	12.01	4.87	4.54	5.68

Fluoran/Pir						
Prof (cm)	E1	E2	E3	E4	E5	E6
2	0.84	0.89	sm	0.79	1.10	0.93
4	n.d	3.21	1.07	0.78	0.94	0.88
6	n.d	0.89	1.05	0.70	0.34	0.95
10	n.d	0.76	1.05	0.71	0.94	0.89
15	n.d	0.74	1.03	0.70	0.86	0.87
20	n.d	0.74	1.00	0.61	0.90	0.61
30	n.d	0.69	0.96	0.75	0.86	0.61

BPM/APM						
Prof (cm)	E1	E2	E3	E4	E5	E6
2	21.72	7.08	sm	0.90	2.10	2.90
4	1.28	2.17	202.24	1.71	1.32	1.74
6	3.82	2.60	25.36	1.23	1.09	2.76
10	4.03	0.78	68.07	1.56	0.69	0.75
15	2.82	2.01	180.57	1.44	0.54	1.12
20	1.31	1.68	66.79	2.93	1.03	1.16
30	2.06	1.99	930.17	1.64	0.68	2.16

Per/ΣPAH's						
Prof (cm)	E1	E2	E3	E4	E5	E6
2	0.57	0.60	n.d	0.17	0.05	0.09
4	0.11	0.30	0.31	0.08	0.24	0.08
6	0.15	0.13	0.29	0.11	0.15	0.08
10	0.08	0.25	0.34	0.05	0.23	0.07
15	0.09	0.32	0.06	0.06	0.22	0.10
20	0.33	0.95	0.03	0.12	0.26	0.33
30	0.27	1.60	0.05	0.12	0.24	0.68

8.5 Determinación de la temporalidad de los eventos sedimentarios predominantes en los núcleos obtenidos utilizando $^{210}\text{Pb}/^{214}\text{Pb}$.

El fechado y la temporalidad de los eventos sedimentarios predominantes en los núcleos sedimentarios de las 6 estaciones recolectadas en el PS no pudo llevarse a cabo con el método cronológico (datación y fechado) de la relación $^{210}\text{Pb}/^{214}\text{Pb}$, por que las muestras presentaron un alto contenido de carbonatos de calcio. La cronología en sedimentos significativamente carbonatados (> 40 % carbonatos) y con poco contenido de material fino (limos y arcillas < 30 %) se puede complicar o imposibilitar por las mezclas de post-depositación de sedimentos a través de mecanismos físicos, químicos y/o biológicos, que pueden modificar potencialmente la huella original en los sedimentos. A este respecto, a pesar de no contar con la corroboración por ^{210}Pb , pudimos observar variaciones importantes a lo largo de la columna sedimentaria las cuales es probable se deban a eventos climáticos y/o a actividades antropogénicas en los diferentes sitios de muestreo, ya que los compuestos químicos determinados permitieron inferir un patrón sedimentario o una homogenización de la columna sedimentaria. Sin embargo es necesario llevar a cabo análisis más precisos y adecuados a las características del sistema para determinar fechas y eventos en el núcleo.

8.6 Comparación histórica de las concentraciones de PAH's en el PS

En la fig. 28 se puede observar el cambio en el tamaño de partícula de los sedimentos del núcleo de la estación 5 del PS. Se observa que de los 2 a los 10 cm de profundidad el porcentaje de sedimentos finos (limos y arcillas) es de aproximadamente el 10%, y en los siguientes estratos este porcentaje incrementa hasta un 50%. La acumulación de sedimentos finos está directamente relacionada con las condiciones hidrodinámicas de un sistema, si el flujo es mayor y/o turbulento evita la sedimentación de las partículas finas y viceversa. Así también de acuerdo con Arenas y de la Lanza (1980), las tasas de sedimentación promedio que podríamos esperar para la zona serían de

entre 5 y 10 mm anuales, por lo que 15 cm corresponderían en términos generales a aproximadamente 30 años lo que más o menos coincide con la fecha de creación del PS (en octubre de 1987 se construyó la escollera y se realizó el primer dragado, y en octubre de 1988 se construyó el PS). Con base en esto es probable que el cambio de tamaño de partícula observado esté relacionado con la creación y las actividades de dragado bianual del PS.

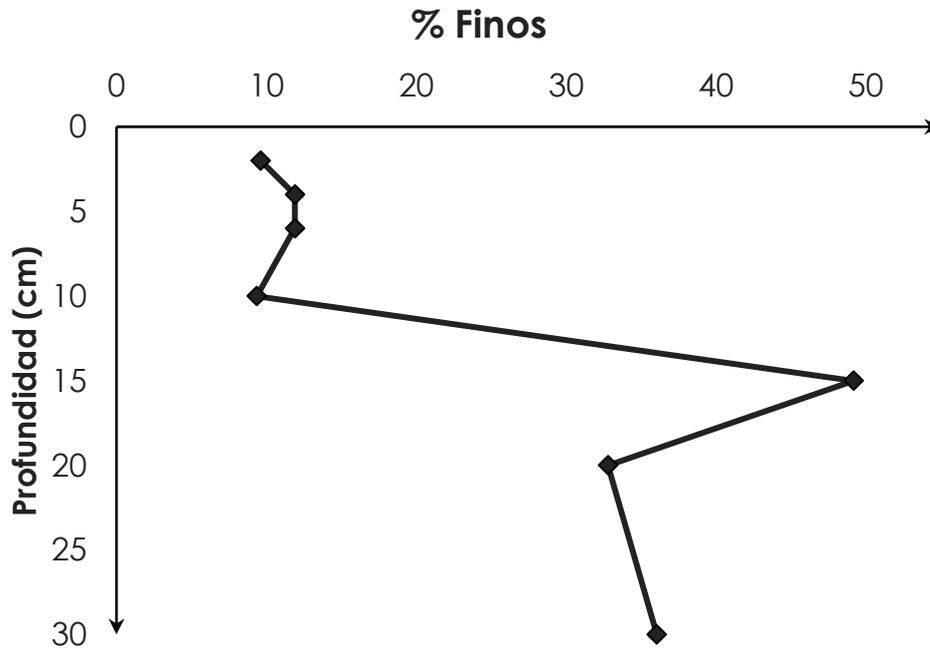


Fig. 28. Variación en el tamaño de sedimento de la E5 del PS.

Teniendo en cuenta esta situación y con el objetivo de identificar un probable impacto de las actividades portuarias a través de la generación de PAH's, se comparan las concentraciones de PAH's totales de los estratos superiores (2-4 cm) contra las de los estratos inferiores (20-30 cm). Como puede observarse en la tabla 17, las concentraciones totales de PAH's en los estratos superiores del núcleo, es decir las concentraciones "actuales" o "recientes" en E1, E2, E4 y E5 son mayores que las encontradas en los estratos inferiores consideradas como "antiguas" o previas a la creación del PS, lo que indica un probable impacto por generación de PAH's en el sistema.

Tabla 17. Comparación histórica de las concentraciones en ng g⁻¹ de PAH's en el PS

	E1	E2	E3	E4	E5	E6
2009	25.970	11.262	8.919	73.132	64.823	32.894
1987	9.637	2.987	12.764	39.550	3.879	51.354

La E3 que es nuestro sitio libre de actividades portuarias directas (tráfico de lanchas) y el origen de los PAH's encontrados fue previamente discutido, en la E6 el decremento de PAH's, posiblemente relacionado con los procesos de diagénesis/degradación de los hidrocarburos presentes, particularmente la formación de perileno.

De acuerdo a Yuan y colaboradores en 2001, se consideró el nivel de contaminación por la Σ PAH's de la siguiente manera:

- Bajo de 0 a 100 ng g⁻¹.
- Moderado de 100 a 1000 ng g⁻¹.
- Alto de 1000 a 10000 ng g⁻¹.
- Muy alto > 10000 ng g⁻¹.

Con esto en cuenta tenemos que las concentraciones de los PAH's en el PS presentan un bajo nivel de contaminación (Yuan *et al.*, 2001), estos valores son menores a los encontrados en sedimentos de la Bay Qingdao China (16 a 2164 ng g⁻¹) (Wang *et al.*, 2006), en sedimentos de sistemas estuarinos (127 ng g⁻¹) y en la zona litoral (177 ng g⁻¹) de Xcalak Quintana Roo (Mendez-Montaña, 2007) y en sedimentos de la zona costera (113.2 a 10720 ng g⁻¹) de la Isla Kerkennah Sfax en Túnez (nivel de contaminación moderado) (Zaghden *et al.*, 2007).

9 CONCLUSIONES

El Puerto Sisal, como en muchas otras zonas costeras, presenta asentamientos urbanos, actividad marítima, pesquera y turística, que contribuyen al deterioro del ambiente costero y marino. En esta tesis se encontró que en el PS existe un alto contenido de materia orgánica la cual tiene orígenes naturales como las hojarasca de mangle, pero también hay aportes antropogénicos significativos provenientes de las actividades portuarias y las descargas urbanas en la zona. Debido a esto los sedimentos del PS pueden actuar como sumideros de contaminantes.

Respecto a la contaminación por hidrocarburos se encontró un predominio de los PAH's de 4 a 6 anillos, con altas concentraciones en los sedimentos para un puerto de menor altura.

Los hidrocarburos en el PS presentan una mezcla de fuentes pirolíticas y petrogénicas, con aportes de 1) materiales alóctonos que provienen de tierra adentro por influencia de ojos de agua y/o escorrentías, 2) de contaminantes de petróleo por las emisiones del tránsito portuario y 3) también por el mal uso y/o derrames de gasolinas, diesel o lubricantes para mantenimiento de lanchas.

Se encontraron PAH's de APM (5 y 6 anillos) en los sedimentos, pero no sobrepasan los criterios establecidos de GESAMP (1993) de 5000 ng g⁻¹ y de la NOAA (Buchman, 1999). El origen de estos PAH's puede ser causado por las diferentes actividades de la zona, principalmente las relacionadas con embarcaciones (Valenzuela-Sánchez et al., 2005).

El análisis de la contaminación histórica mostró que el PS tiene un nivel de contaminación bajo, sin embargo el nivel de contaminación actual presente en los estratos superficiales es significativamente mayor que el antiguo de estratos profundos, lo que indica un impacto en el sistema por los hidrocarburos asociados a actividades antrópicas.

Por lo tanto y con los datos proporcionados con este estudio, se recomienda que se lleve a cabo un estudio de contaminación a los sedimentos dragados de los puertos cuya finalidad sea su utilización como material de relleno de playas.

10 BIBLIOGRAFÍA

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 1995. Reseña Toxicológica de los Hidrocarburos aromáticos policíclicos (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.

Ahumada, R., Jego, M., Rudolph, A.,; Loyola, R., 2008. Hidrocarburos lineales como marcadores en el sedimento de procesos naturales y contaminación. *Ciencia y Tecnología del Mar*, Vol. 31, Núm. 1, pp. 53-65.

Aizenshtat, Z., 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 559-567.

Appleby P.G. y Oldfield F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to the sediment. *Catena* 5, 1-8.

Árcega-Cabrera F., Castillo-Blum S.E, Armienta M.A., 2005. Kinetic study of the release of lead in mine-impacted tropical river. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 75, 523-529.

Árcega-Cabrera, F., Armienta, M. A., Daesslé, L. W., Castillo-Blum, S. E., Talavera, O., Dótor, A., 2009. Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, México: Use of geochemical, isotopic and statistical tools. *Applied Geochemistry*. 24, 162-171.

Arenas, V. y De la Lanza, G., 1980. Organic carbon budget of a coastal lagoon in North West Mexico. In: *Utilization of Science in the decision-making Process. Proceedings of the 6th Annual Conference.* The Coastal Society, pp. 179-195.

Axelsson V., El-Daoushy F., 1989. Sedimentation in the Edsviken bay studied by the X-ray and the Pb-210 methods. *Geograf. Annal.* 71A.

Bedair H. M, y Al-Saad H. T., 1992. Dissolved and Particulate Adsorbed Hydrocarbons in Water of Shatt Al-Arab River, Iraq. *Water, Air, Soil Pollution*. 61: 397-408.

Berner, R. A., 1989. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. *Am. J. Sci.* 282, 451-473.

Bertine K. K., Walander S. J., Koide M., 1978. Chronological strategies and metal fluxes in semi-arid lake sediments. *Geochim. Cosmochim.* 42, 1559–1571.

Boitsov, S., Jensen, H., Klungsøyr, J., 2009. Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea. *Marine Environmental Research* 68: 236-245.

Botello, A., 1996. Características, composición y propiedades del petróleo. In: Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencia. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche, México.

Botello, A.V., 1979a. Presencia e importancia de Hidrocarburos fósiles en el medio ambiente marino: Nota científica. *Análisis del Centro de Ciencias del Mar y Limnología* 6(1): 1-6.

Botello, A.V., 2005. Características, composición y propiedades fisicoquímicas del Petróleo. 261-268 p. In: Botello, A.V., J. Rendón-Von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernandez (Eds.). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnostico y Tendencias, 2da Edición. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Bucheli, T. D., F. Blum, A. Desaulles, and Ö. Gustafsson, 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbón and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere.* 56: 1061-1076.

Buchman, M. F., 1999. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA HAZMAT Report 99-1, Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration.

- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997.** Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58, 85-97.
- Calva, L. G. B., 1997.** Hidrocarburos fósiles en lagunas costeras. *ContactoS, 3ra. Época*, 21:16-22.
- Chang, F. Y., Kao, S. J. y Liu, K. K., 1999.** Analysis of organic and carbonate carbon in sediments. *Acta oceanography. Taiwanica.* 27:140-150.
- Chappin R. G, y Summerlin L. R., 1988.** Química. Publicaciones Cultural, México.
- Chester, R., 1999.** *Marine Geochemistry. Second Edition.* Blackwell Publishing Reino Unido 229 pp.
- Collins, J.F., Brown, J.P., Dawson, S.V., Marty, M.A., 1991.** Risk assessment for benzo[a]pyrene. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 13 (2), 170–184.
- Commendatore, M. G., Esteves, J. L., 2004.** Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin* 48, 910-918.
- Connel, D. W. & G. J., Miller, 1984.** *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution.* John Wiley & Sons. U. S. A., pp. 228-249.
- Cupul-Magaña, L. A., C. Mösso-Aranda, A. Sánchez-Arcilla, J. P. Sierra-Pedrico, J. L. Fermán-Almada, I. Romero y S. Falco., 2006.** Distribución bacteriológica en el agua de mar en la Bahía de Cullera, España. *Ciencias Marinas* 32(2):311-318.
- Daling, P. S., L. G. Faksuess, A. B. Hansen, and S. A. Stout., 2002.** Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. *Environ. Forensics.* 3: 263-278.
- Dalsøren, S.B., Endresen, O., Isaksen, I.S.A., Gravir, G., Sjørgård, E., 2007.** Environmental impacts of the expected increase in sea transportation, with a particular focus on oil and gas scenarios for Norway and northwest Russia. *Journal of Geophysical Research* 112 (D2), D02310.

De Hass, H., van Weering, T. C. E., de Stigler, H., 2002. Organic carbon in shelf seas: sinks or sources, processes, and products. *Cont. Shelf Res.* 22, 691-717.

De Jesús-Navarrete Alberto, 1993. Concentración de hidrocarburos totales en los sedimentos de la Sonda de Campeche, México. *Caribbean Journal of Science*, Vol. 29, No. 1-2, 99-105.

Desiderie P. G, Lepri L, y Heimler D., 1984. Concentration, separation and determination of hydrocarbons in sea water. *Journal of Chromatography*, 284: 167-178.

Douglas, G. S., Bence, A. E., Prince, R. C., McMillen, S. J., Butler, E. L., 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2333-2339.

Duch J., 1988. La conformación territorial del estado de Yucatán. Los componentes del medio físico. Universidad Autónoma Chapingo. Centro Regional de la Península de Yucatán, México.

Eakins J. D., 1983. The ²¹⁰Pb technique for dating sediments and some applications. United Kingdom Atomic Energy Agency. AERE (10821). Harwell, Oxfordshire. England. 22 p.

Elías, VO., J. N. Cardoso & B. R. T. Simoneit, 2000. Acyclic lipids in amazon shelf waters. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 50: 231-243.

Farrington J. W., 1991. Biogeochemical processes governing exposure and uptake of organic pollutant compounds in aquatic organisms. *Environmental Health Perspectives*, 90: 75-84.

Faure G., 1986. Principles of Isotope Geology. Ed. Wiley and Sons. New York.

Fernández P, Vilanova R, Grimalt J., 1999. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environmental Science & Technology*. 33 (21): 3716-22.

GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WMO/IAEA/UNEP JOINT GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE POLLUTION), 1993. Impact of oil and related

chemicals and wastes on the marine environment. Report Studies, GESAMP 50, 180 p.

GESAMP., 1989. (IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution), long-term consequences of low-level marine contamination: An analytical approach. Rep. Std. GESAMP, 46: 56 p.

Giuliani Silvia, Sprovieri Mario, Frignani Mauro, Huu Cu Nguyen, Mugnai Cristian, Giorgio Bellucci Luca, Albertazzi Sonia, Romano Stefania, Feo Maria Luisa, Marsella Ennio, Nhon Dang Hoai, 2008. Presence and origin of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of nine coastal lagoons in central Vietnam. *Baseline / Marine Pollution Bulletin* 56, 1486–1512.

Goldberg, E. D., 1963. Geochronology with ^{210}Pb : Radioactive Dating, Conference Proceedings, November 19-23, 1962, Athens, IAEA, Vienna, p. 121-131.

Goñi M. A., Ruttenger K. C., and Eglinton T. I., 1998. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3055-3075.

Gordon, E. S., Goñi, M. A., 2003. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya river to sediments in the northern gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2359-2375.

Green J. & M. Trett. 1989. The fate and effects of oil in Freshwater. Elsevier Applied Science. London.

Gschwend, P. A., Hites, R. A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 2359-2367.

Guadalupe-Meniconi M.F., I. T. Gabardo, M. E. Rocha, S. M. Barbanti, G. Cruz da Silva & C. G. Massone. 2002. Brazilian oil spills chemical characterization – case studies. *Environmental Forensics*. 3: 303-321.

Gui Peng, Y. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution*. 108: 163-171.

Harvey R. G., 1997. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Wiley-VCH. USA. 667 p.

Hedges, J. I., Clark, W. A., Quay, P. D., Richey, J. E., Devol, A. H., and Santos, U. M., 1986. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.* 31, 717-738.

Hedges, J. L., 1992. Global biogeochemical cycles - progress and problems. *Mar. Chem.* 39, 67-93.

Hedges, J. L., Keil, R. G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry.* 49, 81-115.

Hedges, J. I., Keil, R. G., and Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Org. Geochem.* 27, 195-212.

Herrera-Silveira, J. A. y F. A. Comín, 2000. An introductory account of the types of aquatic ecosystems of Yucatan Peninsula (SE Mexico). pp 213-227, in M. Munawar, S. G. Lawrence, I. F. Munawar and D. F. Malley (eds.): *Ecovision World Monographs Series. Aquatic Ecosystems of Mexico: Status & Scope.* Backhuys Pub. Leiden, Netherlands.

Hohndorf, A., 1969. Bestimmung der Halbwertszeit von ^{210}Pb : *Zeitschrift für Naturforsch.*, v. 24 A, p. 612-615.

IARC, 1987. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Overall evaluation of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1-42. Suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.

INEGI, 2005. Censo de Población y Vivienda 2005. http://www.inegi.org.mx/lib/Olap/consulta/general_v2/MDXQueryDatos.asp?#Regreso&c=

Juhasz, A. L., y R. Naidu, 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo(a)pyrene. Science Direct.

Krissek, L. A. y Scheidegger, K. F., 1983. Environmental controls on sediment texture and composition in low oxygen zones off Peru and Oregon. In: J. Thiede and E. Suess (Editors), Coastal Upwelling: Its Sediment Record, Part B: Sediment Records of Ancient Coastal Upwelling. Plenum, New York, NY, pp. 163-180.

López-Veneroni, D. G., 1989. Presencia y caracterización de hidrocarburos en sedimentos recientes de la plataforma continental de Michoacán y Guerrero. Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Nacional Autónoma de México.

Luthy R. G, Alken G. R, Brusseau M. L, Cunningham S. D, Gschwend P. M, Pignatello J. J, Reinhard M, Traina S. J, Weber Jr. WJ, y Westall J. C., 1997. Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents. Environmental Science & Technology 31: 3341-47.

Macias-Zamora J. V.,1996. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California. Environ Pollut 2(1): 45-53.

Mastral A. & M. S. Callen. 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. Environmental Science & Technology. 34(15): 3051-3057.

McBride M. B., 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford, New York.

Mendez-Montaña Balbina Angélica, 2007. Servicio social Contaminación costera en la zona de Xcalak, Quintana Roo, México. Proyecto del Fondo Mixto de Fomento a la Investigación Científica y Tecnología CONACYT – Gobierno del Estado de Quintana Roo. Clave: QROO – C03 – 04 – 007. División de Ciencias Biológicas y de la Salud. UAMI.

Menzie C. A, Potocki B. B, y Santodonato J., 1992. Exposure to Carcinogenic Polycyclic Hydrocarbons in the Environment. *Environmental Science & Technology* 26: 1278-84.

National Atmospheric Emissions Inventory., 2004. Persistent Organic Pollutants. United Kingdom. www.aeat.co.uk

Neff, J.M., 2002. Bioaccumulation in Marine Organisms, Elsevier, Oxford, 452pp.

Neilson, A. H., (Ed.), 1998. PAH and related compounds. Biology. *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 3, Springer Verlag, Berlin, 386 pp.

Nevenzel, J. C., 1989. Biogenic Hydrocarbons of marine organisms. In: Ackman, G. R. (Ed.) *Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils*. CRC Press. Florida, U. S. A. Vol. 1 pp. 3-73.

Nishigima, F. N., R. R. Weber & M. C. Bicego, 2001. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 42(11): 1.064-1.072.

NOM-138-ECOL-2002. Norma Oficial Mexicana de Emergencia, que establece los límites máximos permisibles de contaminación en suelos afectados por hidrocarburos, la caracterización del sitio y procedimientos para la restauración. *Diario Oficial de la Federación*, 20 de Agosto, 2002. México.

Noreña-Barroso E., Gold-Bouchot G., y Ceja-Moreno V., 2007. Temporal variation of persistent organic pollutant (POP) residue concentrations in sediments from the Bay of Chetumal, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* DOT 10.1007/s001 38-067-9093y.

Noreña-Barroso E., Zapata-Pérez O., Ceja-Moreno V., y Gold-Bouchot G., 1998. Hydrocarbon and Organochlorine residue concentrations in sediments from bay of Chetumal, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61:80-87.

Notar M, Leskovsek H, y Faganeli J., 2001. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42 (1): 36-44.

Padilla R. M. Y., 1989. Determinación de los niveles de hidrocarburos en sedimentos recientes del río Calzadas en la región del Bajo río Coatzacoalcos, Veracruz. México. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM, México.

Page, D. S., P. D. Boehm, G. S. Douglas, A. E. Bences, W. A. Burns & P. J. Mankiewicz. 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*. 38(4): 247-260.

Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1996. The natural petroleum hydrocarbon background in subtidal sediments of Prince William Sound, Alaska, USA. *Environmental Science and Technology* 15 (8), 1266–1281.

Pedersen, T. F., Shimmiel, G. B., and Price, N. B., 1992. Lack of enhanced preservation of organic matter in sediments under the oxygen minimum on the Oman Margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 545-551.

Pelletier, E., S. Ouellet & M. Paquet, 1991. Long-term chemical and cytological assessment of oil contamination in estuarine intertidal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 22: 273-281.

PEMEX, 1988. El petróleo. Gerencia de Información y Relaciones Públicas, PEMEX, México.

Peña-Méndez, E. Ma.; Ma. S. Astorga-España & F. J. García Montelongo. 2001. Chemical fingerprinting applied to the evaluation of marine oil pollution in the coasts of Canary Islands (Spain). *Environmental Pollution*. 111: 177-187.

Pinto, L., C. Bonert & R. Estrada, 2002. Variación espacial de hidrocarburos alifáticos en seno Aysén y canal Puyuguapi. Taller sobre los resultados del Crucero CIMAR 7 Fiordos. Informes preliminares 119-122.

Ponce Vélez G, Botello A. V., 2005. Niveles de hidrocarburos en el Golfo de México. En: A Vazquez-Botello, J Rendón-Von Osten, G Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Editores). *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. Universidad Autónoma de Campeche,

UNAM, INE, SEMARNAT, UJAT, Universidad Istmo Americana, Gobierno de Veracruz y Ayuntamiento de Coatzacoalcos, México. Pp 269-298.

Prahl, F. G., Ertel, J. R., Goñi, M. A., Sparrow, M. A., Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3035-3048.

Prahl F. G, Crecellus E, and Carpenter R., 1984. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments: An evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction. *Environmental Science & Technology*, 18: 687-693.

Preston, M. R. y C. Raymundo., 1991. The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the western North Sea. *Marine Pollution Bulletin* 24(3):138-146.

PRONATURA, 1996. Sistema de monitoreo ambiental y centro de datos de Biodiversidad para los Humedales de la Costa del estado de Yucatán, México. Informe técnico. North American Wetlands Conservation Council. PRONATURA, CINVESTAV-IPN, México.

Quiroz, R., Popp, P., Urrutia, R., Bauer, C., Araneda, A., Treutler, H.-C. et al., 2005. PAH fluxes in the Laja Lake of south central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core. *Science of the Total Environment*, 349, 150–160.

Readman, J., Fillman, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J. P., Catinni, C., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar Pollut. Bull.* 44(1): 48-62.

Rehwagen M., A. Müller, L. Massolo, O. Herbarth & A. Ronco. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the Total Environment*. 348: 199-210.

Robbins, J. A., 1987. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In: *Biogeochemistry of Lead in the Environment*, ed. J. O. Nriagu, Elsevier, Amsterdam, pp. 285-393.

Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., de Vernal A., Machain-Castillo M. L., Vásquez L., Ghaleb B., Aspiazu-Fabián, J.A., Páez-Osuna F., 2009. Changes of coastal sedimentation in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific Mexico, over the last 100 years from short-lived radionuclide measurements. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 82, 525–536.

Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Soto-Jiménez M., Páez-Osuna F., 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients *Environmental Pollution* 118, 365–377.

Ruiz-Fernández A. C., Hillaire-Marcel C., Páez-Osuna F., Ghaleb B., Caballero M., 2007. ^{210}Pb chronology and trace metal geochemistry at Los Tuxtlas, Mexico, as evidenced by a sedimentary record from the Lago Verde Crater Lake. *Quaternary Research* 67,181–192.

Ruiz-Fernández A.C., Páez-Osuna F., Soto-Jiménez M., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., 2003. The loading history of trace metals and nutrients in Altata-Ensenada del Pabellon, lagoon complex, northwestern Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity* 69, 129–143.

Ruiz-Fernández A.C., Páez-Osuna F., Urrutia-Fucugauchi J., Preda M., 2005. ^{210}Pb geochronology of sediment accumulation rates in Mexico City Metropolitan Zone as recorded at Espejo de los Lirios lake sediments. *Catena* 61, 31–48.

Ruiz-Fernández Ana Carolina, Páez-Osuna Federico, Machain-Castillo María Luisa, Arellano-Torres Elsa, 2004. ^{210}Pb geochronology and trace metal fluxes (Cd, Cu and Pb) in the Gulf of Tehuantepec, South Pacific of Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity* 76,161–175.

Saliot, A., 1981. Natural hydrocarbons in sea water. In: Dursman E. K. & Dawson R. (Eds) *Organic Chemistry*. Elsevier. Amsterdam. 374 p.

Santschi P. H, Presley B. J, Wade T. L, Garcia-Romero B, y Baskaran M., 2001. Historical contamination of PAH's, PCB's, DDT's, and heavy metals in Mississippi

River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Marine Environmental Research*, 52: 51-79.

Santschi, P. H., L. D. Guo, I. D. Walsh, M. S. Quigley, and M. Baskaran, 1999. Boundary exchange and scavenging of radionuclides in continental margin water of the Middle Atlantic Bight: Implications for organic carbon fluxes. *Cont. Shelf Res.* 19: 609-636.

Saval B. S., 1995. Acciones para la remediación de suelos en México. Segundo Minisimposio Internacional sobre Contaminantes del Agua y Suelo. Instituto de Ingeniería. UNAM, México.

Schulz, H. M. & K. C. Emeis. 2000. Sources and pathways of natural and anthropogenic hydrocarbons into the natural dump Arkona Basin (southern Baltic Sea). *Environmental Geology*. 39(8): 839-848.

Silliman J, Meyers P, Eadie B, Klump J., 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chem Geol.* 177: 309-22.

Simoneit B. R. T. 2002. Biomass burning- a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*. 17: 129-162. Pergamon.

Snedaker, S. C., P. W., Glynn, D. G. Rumbold & E. F. Corcoran., 1995. Distribution of n-alkanes in marine samples from southeast Florida. *Marine Pollution Bulletin* 30(1): 83-89.

UNEP/IOC/IAEA, 1991. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies. No. 20, United Nations Environment Programme. 96 p.

Valenzuela-Sánchez, I. S., G. Gold-Bouchot y V. Ceja-Moreno., 2005. Hidrocarburos en agua y sedimentos de la laguna Chelem y Puerto Progreso, Yucatán, México. p. 311-328. In Botello, A. V., J. Rendón-Von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds). *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnostico y Tendencias*, 2da Edición. Universidad

Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Valette-Silver, N. J., 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries* 16, 577-588.

Venkatesan, M. I., 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments –a review. *Mar. Chem.* 25, 1-27.

Wakeham S, Achaffner C, Giger G., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments: II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta.* 44: 415-29.

Wang Xu – Chen, Sun Song, Ma Hai – Qing Ma y Liu Ying, 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin* 52, 129 – 138.

Wang, Z., M. Fingas, E. H., Owens, L. Sigouin, and C. E., Brown., 2001. Long term fate and persistence of the spilled Metula oil in marine salt marsh environment: degradation of petroleum biomarkers. *J. Chromatogr. A.* 926: 275-290.

Wilcke, W., Müller, S., Kanchanakool, N., Niamskul, C., Zech, W., 1999. Urban soil contamination in Bangkok: concentrations and patterns of polychlorinated biphenyls (PCBs) in topsoils. *Aust. J. Soil Res.* 37:245-254.

Wilcke, W., W. Amelung, Ch. Martius, M. V. B. García, and W. Zech., 2000. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the Amazonian rain forest. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163: 27-30.

Yan B., T. A. Abrajano, R. F. Bopp, D. A. Chaky, L. A. Benedict & S. N. Chillrud. 2005. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. *Environmental Science & Technology.* 39 (18): 7012-7019.

Yunker M. B. R., W. Macdonald, D. Goyette, D. W Paton, B. R. Fowler, D. Sullivan & J. Boyd. 1999. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of the Total Environment*. 225:181-209.

11 ANEXOS

Mapa del PS



Decaimiento radiactivo del ^{238}U a ^{210}Pb .

En el siglo XIX, el físico Rutherford y sus colegas mostraron que los átomos de ciertos elementos "radiactivos" son inestables, y que dentro de un período de tiempo dado, una *proporción fija* de los átomos se desintegran para formar átomos de un nuevo elemento.

Debido al hecho de que la radioactividad es una propiedad del átomo, Rutherford demostró que la radiactividad de una sustancia es directamente proporcional al número de átomos presentes en la sustancia. Por lo tanto, si $\mathcal{N}(t)$ indica el número de átomos presente en el instante "t" entonces $d\mathcal{N}/dt$, el número de átomos que se desintegra por unidad de tiempo, es proporcional a \mathcal{N} , esto es:

$$\frac{d\mathcal{N}}{dt} = -\lambda\mathcal{N} \quad (1)$$

La constante λ , que es positiva, conocida como la constante de decaimiento de la sustancia. Cuanto más grande es λ , tanto más rápidamente la sustancia se desintegra. Una medida de la tasa de desintegración de una sustancia es su "vida media" que se define como el tiempo necesario para que la mitad de una cantidad dada de átomos radiactivos se desintegre.

Para calcular la vida media de una sustancia en términos de λ , se supone que el instante t_0 , $\mathcal{N}(t_0) = \mathcal{N}_0$. Entonces la solución del problema de valor inicial

$$\begin{cases} d\mathcal{N}/dt = -\lambda\mathcal{N} \\ \mathcal{N}(t_0) = \mathcal{N}_0 \end{cases}$$

Es

$$\mathcal{N}(t) = \mathcal{N}_0 \exp\left(-\lambda \int_{t_0}^t ds\right) = \mathcal{N}_0 e^{-\lambda(t-t_0)}$$

O bien

$$N/N_0 = \exp(-\lambda(t - t_0))$$

Tomando logaritmos en ambos miembros, obtenemos

$$-\lambda(t - t_0) = \ln N/N_0 \quad (2)$$

Ahora, si $N/N_0 = 1/2$, entonces

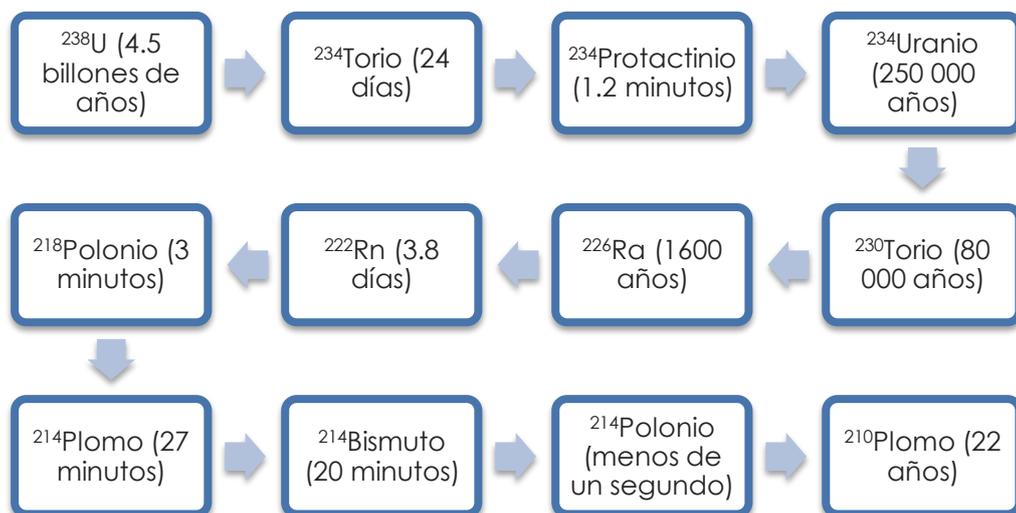
$$-\lambda(t - t_0) = \ln 1/2$$

De modo que

$$t - t_0 = \ln 2 / \lambda \approx 0.6931 / \lambda \quad (3)$$

Por lo tanto, la vida media de una sustancia es $\ln 2$ dividido por la constante de decaimiento λ . La dimensión de λ , es el inverso del tiempo (si t se mide en años, entonces λ tiene la dimensión del inverso de años, y si t se mide en minutos, entonces λ tiene la dimensión del inverso de minutos).

En el esquema de abajo se puede observar el decaimiento radiactivo del ^{238}U al ^{210}Pb .



El Uranio se encuentra en pequeñas cantidades en casi todas las rocas de la corteza terrestre. El ^{238}U es un isótopo que tiene 92 protones y 146 neutrones y una vida media de 4.5 billones de años, cuando se lleva a cabo el decaimiento radiactivo pierde 2 protones y 2 neutrones, y se descompone en otro elemento radiactivo ^{234}Th , este elemento al no ser estable se descompone en otro, y así sucesivamente formando cadenas que terminan en un isótopo estable ^{206}Pb . El ^{210}Pb tiene una vida media de 22 años y forma parte del decaimiento radiactivo del ^{238}U .