



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE SINALOA
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
UNIDAD MAZATLÁN**

**EVALUACIÓN GEOQUÍMICA DEL MATERIAL DRAGADO DE PUERTOS DEL
PACÍFICO MEXICANO: METALES PESADOS E HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA ACUÁTICA

PRESENTA:

IBT. OMAR ALEJANDRO RUBIO HERNÁNDEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. FEDERICO PÁEZ OSUNA, ICML-UNAM, UNIDAD MAZATLÁN.

MIEMBROS DEL COMITÉ

M.C. SANTIAGO CAPELLA VIZCAÍNO, UNAM, UNIDAD SISAL.

DR. MIGUEL BETANCOURT LOZANO, CIAD, UNIDAD MAZATLÁN

DR. GERARDO GOLD BOUCHOT, CINVESTAV, UNIDAD MÉRIDA

**DR. JORGE RICARDO RUELAS INZUNZA, INSTITUTO TECNOLÓGICO DE
MAZATLÁN**

MÉXICO, D.F. ABRIL DEL 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

*“En este lugar perdemos demasiado tiempo mirando hacia atrás.
Camina hacia el futuro, abriendo nuevas puertas y probando nuevas cosas.
Sé curioso, porque nuestra curiosidad siempre nos conduce por nuevos caminos.”*

Walt Disney

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero agradecerle a Dios por permitirme culminar una etapa más en mi vida, también agradecerle por la maravillosa familia y amigos que me ha puesto en el camino.

A mi familia por ser mi pilar y mi apoyo en todo lo que hago. A mi madre por su paciencia, sus atenciones, sus cariños y sus palabras de aliento cuando las ocupé. A mi padre por ser mi modelo, mostrarme su apoyo e interés por lo que yo hago. A mi hermana, por su complicidad y por su incondicional apoyo, los amo.

A toda mi familia, a mis abuelos, mis tíos (as), mis primos (as), sobrinos (as) por su gran apoyo, sus palabras de aliento, sus preocupaciones y por todo el cariño que me demuestran, al igual los amo.

Al Dr. Federico Páez Osuna por su valioso apoyo, su paciencia y su comprensión desde que comencé con mis ideas de proyecto de tesis hasta culminar con este estudio, también por mostrarme que para todo existe su tiempo ya que sino “la casa pierde” y, sobre todo, por mostrarme que la humildad no se pierde sin importar el nivel de preparación que tenga una persona.

A mi asesor el Dr. Miguel Betancourt Lozano por su gran ayuda con la planeación de los análisis de contaminantes, así como por las asesorías y sus comentarios que engrandecieron este proyecto.

Al asesor Dr. Gerardo Gold Bouchot y a su personal del laboratorio de Geoquímica marina por permitirme realizar los análisis de PAHs en esas instalaciones, las consideraciones que tuvieron con dichos análisis y sobre todo hacerme sentir como si ya formara parte de su grupo de trabajo.

Al asesor Dr. Jorge Ricardo Ruelas Inzunza por las recomendaciones hacia este trabajo, así como por brindarme su amistad y confianza durante este proyecto y los años que tengo de conocerlo.

Al asesor M. en C. Santiago Capella Vizcaíno por sus sugerencias y contribuciones al desarrollo de este trabajo.

A todos los profesores con los que tuve el gusto de tomar alguna clase y fortalecer mi formación académica, sobre todo al Dr. Carlos René Green Ruiz por brindarme su apoyo cada vez que recurría a preguntarle o pedirle algo, por esa

paciencia y dedicarme un poco de su tiempo. Al igual que a la Dr. Ana Carolina Ruiz Fernández por brindarme algo de su tiempo para aclarar ciertas intrigas del proyecto.

A Suammy Gabriela Alarcón y Jesús Armando León Cañedo por ayudarme en el procesamiento de mis muestras y sobre todo por brindarme su incondicional amistad durante estos años que estuvimos juntos y permitirme formar parte de algunos de los eventos más importantes para ellos.

Al Quím. Humberto Bojórquez Leyva por varias cosas, primero que nada por ayudarme con los análisis de materia orgánica y de metales pesados, por su paciencia para usar algunos equipos, y sobre todo, por su incondicionalidad para aclarar dudas y su amistad.

Al Lic. Manuel Arvizu por su ayuda en la liofilización, almacenamiento y en el procesamiento de muestras, por sus consejos y su gran amistad durante todo este tiempo.

Al Ing. Alberto Castro del Río por su apoyo en la realización de los análisis granulométricos así como brindarme su confianza y amistad.

A la Lic. Margarita Cordero por todo su apoyo en el aspecto administrativo así como por brindarme su confianza y amistad durante mis estudios.

A la Lic. Clara Ramírez Jáuregui, encargada de la Biblioteca “María Elena Caso”, por facilitar la recopilación de bibliografía y por las charlas amenas que entablábamos.

Al Mat. Germán Ramírez Reséndiz, Lic. Carlos Suárez y Lic. Herlinda Virgen por su valioso apoyo en todo lo relacionado con cómputo y videoconferencias.

A CONACYT por proporcionarme una beca para llevar a cabo mis estudios de maestría.

A las Administraciones Portuarias Integrales de Ensenada, Topolobampo y Lázaro Cárdenas por su apoyo y todas las facilidades para la recolección de muestras y datos de los puertos, principalmente al Ing. Octavio Estrada Colín (Ensenada), Ing. Jaime Jaime Ramírez (Lázaro Cárdenas) y Arq. Aracely Ochoa (Topolobampo) por el contacto y su ayuda en dichos puertos.

Al Ing. Yahír Jiménez y al personal de DRAGAMEX por su apoyo y capacitación en la dinámica de los dragados. Así como al personal de SEAPROD por su ayuda en la obtención de datos del dragado.

Al Biol. Roberto Contreras y al personal del Comité Estatal de Sanidad Acuícola de Sinaloa (CESASIN) por su ayuda en la recolección de muestras de Chametla así como pasar un rato muy agradable en dicho muestreo.

A mis compañeros y amigos de laboratorio y de la unidad que sin ellos mis estudios hubieran sido muy monótonos: Marcela Fregoso, Magdalena Bergés, Cristina Osuna, Jazmín Segura, Adriana Pérez, Karen Brito, Lucía Buitimea, Juan Fierro, Gladys Valencia, Martha Millán, Gregorio Gutiérrez, Javier Rochin, Susana Osuna, Víctor Núñez, Kathia Bergés, Yassir Torres, Jorge Bustamante, Any Noriega, Lucero Manzano, Miriam Lerma, Beatriz Yañez, Gladys Martínez, Tommy Cuellar, Nallely García, Carolina Franco, Prisma Nava, Ramón de León, Eduardo Ramírez, Jaccive, Vianey Navarrete, Alejandra Trejo, Jorge López, Roberto Rivera, Lawren Pelling, Siria Meraz, Hugo Espinoza, Nayheali Gómez, Omar Nateras, Pablo Meza, Jorge Serrato, Ricardo Meraz, Edgar Cruz, Mario Peraza.

A mi “familia yucateca” la familia Rubio León por su hospitalidad y hacerme sentir que formaba parte de una familia durante mi estancia en Mérida, los quiero.

Y a todos mis amigos, fuera del instituto, que más de una vez me brindaron su apoyo en momentos difíciles e hicieron que mi humor cambiará para bien, los quiero. También a todas aquellas personas, que por el momento pudiese olvidar mencionar, pero que contribuyeron al desarrollo de este proyecto.

RESUMEN

En este estudio se analizaron 14 muestras compuestas selectas para metales pesados (Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) y 14 de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) prioritarios (Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo (a) antraceno, Benzo (a) pireno, Benzo (e) pireno, Perileno y Dibenzo (ah) antraceno), provenientes de 3 puertos de altura (Ensenada, Topolobampo y Lázaro Cárdenas) y un puerto artesanal (Chametla) que realizan labores de dragado frecuentemente.

Las muestras que se tomaron fueron de los puertos que se encontraban dragando durante la temporada de enero a diciembre del 2011. Las concentraciones promedio de metales ($\mu\text{g/g}$, con base a peso seco) obtenidas para Topolobampo fueron: Cr, 32.0 ± 2.0 ; Cu, 10.4 ± 4.0 ; Hg, 0.11 ± 0.04 ; Pb, 22.7 ± 13.5 ; y Zn, 61.8 ± 11.2 . En Ensenada fueron: Cr, 48.7 ± 3.7 ; Cu, 38.3 ± 0.0 ; Hg, 0.05 ± 0.01 ; Pb, 16.8 ± 1.3 y Zn, 110.2 ± 7.7 ; en el caso de Lázaro Cárdenas fueron: Cr, 28.7 ± 4.0 ; Cu, 14.1 ± 0.9 ; Hg, 0.04 ± 0.01 ; Pb, 8.9 ± 0.2 y Zn, 33.8 ± 1.8 . En el puerto de Chametla fueron Cr, 31.5 ± 12.4 ; Cu, 9.8 ± 3.9 ; Hg, 0.10 ± 0.04 ; Pb, 23.1 ± 4.2 y Zn, 97.4 ± 34.2 .

Las concentraciones de la suma de PAHs (ng/g , con base a peso seco) se encontraron entre 89.5 y 112.2 para Ensenada, 12.5 y 525.6 para Topolobampo, 9.6 y 44.0 para Chametla y 10.8 y 14.8 para Lázaro Cárdenas; en todos los puertos los PAHs de mayor dominancia fueron los compuestos de 5 anillos. Las pruebas de correlación indican una buena linealidad significativa ($p < 0.05$) entre las concentraciones individuales de Cr y Cu con las concentraciones de PAHs (a excepción del perileno), que es atribuible al origen pirogénico de dichos PAHs y a la probable quema de madera asociada con Cr y Cu.

Las concentraciones de metales encontradas no representan una amenaza para las comunidades asociadas a los sedimentos al encontrarse por debajo del rango de bajo efecto (ERL) propuesto en las guías de calidad para sedimentos por la NOAA, sin embargo, las concentraciones de PAHs se recomienda reducir las para mitigar efectos, mediante algún tratamiento después del dragado, ya que Topolobampo y Chametla se encuentran por encima del ERL; mientras que

Ensenada sobrepasa el rango de mediano efecto (ERM) lo cual indica que el problema es más serio que en los otros puertos.

Palabras claves: Dragado - Puertos mexicanos - Sedimentos - Metales pesados - PAHs, -Remediación

ABSTRACT

In this study we analyzed samples from three sea ports (Ensenada, Topolobampo and Lázaro Cárdenas) and one artisanal port (Chametla) for heavy metals (Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) and fourteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs; Naphtalene, Acenaftene, Acenaftilene, Flourene, Phenantrene, Anthracene, Flourathene, Pyrene, Chrysene, Benzo (a) anthracene, Benzo (a) pyrene, Benzo (e) pyrene, Perylene and Dibenzo (ah) anthracene); where dredging activities are frequent.

Samples were taken from ports during dredging activities at the period January-December 2011. Mean concentration for metals were ($\mu\text{g/g}$ in dry weight basis) for Topolobampo: Cr, 32.0 ± 2.0 ; Cu, 10.4 ± 4.0 ; Hg, 0.11 ± 0.04 ; Pb, 22.7 ± 13.5 ; and Zn, 61.8 ± 11.1); for Ensenada: Cr, 48.7 ± 3.7 ; Cu, 38.3 ± 0.0 ; Hg, 0.05 ± 0.01 ; Pb, 16.8 ± 1.3 and Zn, 110.2 ± 7.7 ; for Lázaro Cárdenas: Cr, 28.7 ± 4.0 ; Cu, 14.1 ± 0.9 ; Hg, 0.04 ± 0.01 ; Pb, 9.0 ± 0.2 y Zn, 33.8 ± 1.8 ; for Chametla: Cr, 31.5 ± 12.4 ; Cu, 9.8 ± 3.9 ; Hg, 0.10 ± 0.04 ; Pb, 23.1 ± 4.2 and Zn, 97.4 ± 34.2 .

Ranges for PAHs (ng/g in dry weight basis) were 89.5-112.2 for Ensenada, 12.5-525.6 for Topolobampo, 9.6-44.0 for Chametla and 10.8-14.8 for Lázaro Cárdenas. Every port reported dominance of five rings PAHs. We found a positive linear correlation (significant; $p < 0.05$) between Cr and PAHs concentration, also between Cu and PAHs (except for Perylene in both cases). This might be due to the PAHs pyrogenic origin and burning wood painted related to Cr and Cu.

It is concluded that quantified metal concentrations do not represent risks to communities associated to sediments because they are lower than the Low Effect Range (LER) proposed by the NOAA in sediments quality guidelines. However, PAHs concentrations were higher than LER at Chametla and Topolobampo, and even higher than the Median Effect Range (MER) at Ensenada. It is recommended that removed sediments be remediated after they were dredged in order to diminish PAHs concentrations in these ports.

Keywords: Dredged, Mexican ports, Sediments, Heavy metals, PAHs, Remediation.

CONTENIDO GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Dragados en México	3
1.2. Metales pesados.....	7
1.2.1. Cromo	7
1.2.2. Cobre	7
1.2.3. Mercurio	8
1.2.4. Plomo	8
1.2.5. Zinc	8
1.3. Hidrocarburos policíclicos aromáticos.....	9
1.4. Clasificación del sedimento	10
1.4.1. Legislación Española	10
1.4.2. Guía de calidad de sedimentos	12
1.5. Remediación de contaminantes.....	15
2. ANTECEDENTES	17
3. JUSTIFICACIÓN	22
4. OBJETIVOS	23
4.1 Objetivo General	23
4.2 Objetivos específicos	23
5. HIPÓTESIS	24
6. ÁREA DE ESTUDIO.....	25
6.1. Puerto de Lázaro Cárdenas.....	25
6.2. Puerto de Ensenada	26
6.3. Puerto de Topolobampo	27
6.4. Laguna de Chametla	28
7. METODOLOGÍA.....	29
7.1. Lavado del material	29
7.2. Recolección de muestras.....	29
7.2. Granulometría.....	33
7.3. Carbono orgánico	34

7.4. Factor de enriquecimiento	34
7.5. Análisis de compuestos orgánicos persistentes	35
7.5.1. Pretratamiento de las muestras.....	35
7.5.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos	36
7.5.2.1. Procedimiento de extracción	36
7.5.2.2. Cromatografía en columna.....	36
7.5.3. Metales pesados	38
7.6. Análisis estadístico	39
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
8.1. Caracterización geoquímica del sedimento	40
8.1.1. Material fino, tamaño de grano y carbono orgánico	40
8.1.2. Metales pesados	44
8.1.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)	56
8.2. Análisis estadísticos	69
8.2.1. Comparación entre sitios.....	69
8.2.2. Correlación entre contaminantes.....	69
8.3. Recomendaciones.....	74
9. CONCLUSIONES.....	75
10. BIBLIOGRAFÍA	77

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de los principales puertos Mexicanos así como la actividad principal que desempeñan	2
Figura 2. Tipos de dragas empleadas en los puertos Mexicanos para la realización de los dragados.....	6
Figura 3. Sitio de muestreo en la dársena norte en el puerto de Lázaro Cárdenas.	30
Figura 4. Ubicación de la dársena este donde fue realizada la actividad de dragado en el puerto de Ensenada	30
Figura 5. Ubicación de la los 3 sitios de muestreos correspondiente a la laguna de Chametla.....	31
Figura 6. Ubicación del muestreo del dragado en Topolobampo	32
Figura 7. Representación de las mezclas compuestas, con base a las características físicas y apariencia del sedimento recolectado en los puertos de Topolobampo, Ensenada, Chametla y Lázaro Cárdenas.....	35
Figura 8. Triángulo de Folk de las muestras de puertos de Ensenada, Topolobampo, Chametla y Lázaro Cárdenas.....	43
Figura 9. Concentración de Cr (mg/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano.....	45
Figura 10. Concentración de Cu (mg/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano.....	46
Figura 11. Concentración de Hg (ng/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano.....	47
Figura 12. Concentración de Pb (mg/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano.....	49
Figura 13. Concentración de Zn (mg/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano.....	51
Figura 14. Concentraciones individuales promedio de PAHs (ng/g) en los sedimentos dragados del Pacífico Mexicano calculados a partir de la fracción fina (<5 µm).....	60

Figura 15. Concentraciones individuales promedio de PAHs (ng/g) en los sedimentos dragados del Pacífico Mexicano calculados a partir del total de sedimentos recolectados.....	61
Figura 16. Sumatorias de PAHs en ng/g (peso seco) en la fracción fina (a) y en la totalidad del sedimento (b) del material dragado del Pacífico Mexicano.....	62
Figura 17. Proporción de Phe/An y Flt/Py de los sedimentos dragados de los puertos de Ensenada, Topolobampo, Chametla y Lázaro Cárdenas	65
Figura 18. Proporción de los índices petrogénico An/ (An + Phe) y Flt/ (Flt + Py) de los sedimentos dragados de los puertos de Ensenada, Topolobampo, Chametla y Lázaro Cárdenas.....	67
Figura 19. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre carbono orgánico y las concentraciones ($\mu\text{g/g}$) de Zinc y Al	71
Figura 20. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre metales pesados (Cu y Cr) y PAHs (Pir pireno y antraceno).....	72

LISTADO DE TABLAS

Tabla	Página
1. Dragados en puertos mexicanos.....	4
2. Actividades de dragado realizadas en puertos mexicanos.....	5
3. Clasificación del sedimento dependiendo de la concentración de metales.....	11
4. Guía para valores de ERL y ERM para metales pesados y compuestos orgánicos en sedimentos (ppm, peso seco).....	14
5. Granulometría y contenido de carbono orgánico del sedimento dragado, en porcentaje, correspondiente a los puertos de Topolobampo, Lázaro Cárdenas, Ensenada y laguna de Chametla.	42
6. Concentraciones de metales pesados ($\mu\text{g/g}$) en el material de referencia BCSS-1 para sedimentos marinos.	44
7. Factores de enriquecimiento de metales pesados en los puertos de Topolobampo, Chametla, Lázaro Cárdenas y Ensenada.....	52
8. Concentración de metales pesados (mg/kg) en sistemas costeros de México.	54
9. Concentración de metales pesados (mg/kg) en sistemas costeros del mundo.	55
10. Hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados.	56
11. Concentraciones de PAHs (ng/g) individuales, en peso seco, en el material de dragado de los puertos estudiados. Niveles expresados sobre la base del material fino ($< 5\mu\text{m}$).....	57
12. Concentraciones de PAHs (ng/g) individuales, en peso seco, en el material de dragado de los puertos estudiados. Niveles expresados sobre la base del sedimento total.	57
13. Intervalos y sumatorias de concentraciones de PAHs (ng/g) en sedimentos y material de dragado en sistemas costeros internacionales y nacionales.	63
14. Proporciones moleculares de PAHs para determinar su origen.	68
15. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre las variables que fueron analizadas durante el estudio.....	73

1. INTRODUCCION

La actividad portuaria ha representado en México una importante vía para adquisición, transporte y mercadeo de mercancía. La actividad portuaria se ha incrementado de manera acelerada y cada vez se busca mejorar la productividad y la competencia que esta ofrece. Los orígenes de la actividad portuaria se remontan a los Aztecas, los cuales ya comenzaban a transportar alimentos, personas y mercancías mediante el uso de canoas y pequeños barcos de vela. No fue hasta la llegada de los conquistadores cuando la actividad portuaria alcanzó su esplendor. Durante la época de la colonia, con los inicios de la explotación minera y el transporte de los minerales, se construyeron los primeros puertos en México, por el lado del Pacífico los puertos de Salina Cruz, San Blas y Acapulco; y Tampico y Veracruz por el Golfo de México. La administración de los puertos se ha visto modificada ya que al cambiar de organización, la administración también lo ha hecho, de manera que han pasado por Capitanías de Puerto, Administradores de Aduanas, Secretaría de Comunicaciones y Obras Públicas, Departamento de Marina y, después, por la Secretaría de Marina (Coordinación General de Puertos y Marina Mercante, 2004).

No fue sino hasta después de 1993 cuando se forma la Coordinación General de Puertos y Marina Mercante, constituyéndose así las primeras 21 Administraciones Portuarias Integrales (Fig. 1). Estas organizaciones hacen que la administración de cada puerto se dé de manera autosuficiente y sean subsidiadas por los ingresos autónomos de cada puerto (API Topolobampo, 2008).

Una de las principales actividades que se desarrollan en los puertos es el movimiento de carga. Entre los años de 1993 y 2001 se tuvo un incremento anual del 3.6%, mientras que en los años de 2001 al 2005 se incrementó de un 12.5% a un 14%. Sin embargo, para el cierre del año 2010 se presentó un crecimiento de la carga comercial a un total de 4, 223,631 contenedores (Coordinación General de Puertos y Marina Mercante, 2011).



Fuente: SCT. Coordinación General de Puertos y Marina Mercante

Figura 1. Ubicación de los principales puertos mexicanos así como la actividad principal que desempeñan, habiendo puertos que realizan más de una actividad económica principal. Fuente: Coordinación General de Puertos y Marina Mercante (2004).

En materia de movimiento de vehículos, éste se da principalmente a través de los puertos de Veracruz, Lázaro Cárdenas y Acapulco, los resultados son significativos ya que en el periodo enero-octubre de 2010 presentaron un incremento de 71.7% con relación al mismo periodo de 2009. El crecimiento de pasajeros en cruceros, se da especialmente en los puertos de Cozumel, Cabo San Lucas, Mazatlán y Puerto Vallarta, se incrementó en un 28.5% en el 2010 respecto al año anterior (Coordinación General de Puertos y Marina Mercante, 2011).

Las insuficientes instalaciones así como la falta de equipo y tecnología en los puertos son algunas de las limitaciones que se presentan para el desarrollo portuario. Así mismo, la falta de mayor productividad también se ve influida por la insuficiencia en la coordinación en actividades de supervisión y control de mercancías. Sin embargo, a partir del año 2004 se han implementado nuevas tecnologías para que cada puerto incremente su productividad y sea más competitivo.

1.1. Dragados en México

Por mucho tiempo las actividades de dragado y la descarga de sedimentos fueron consideradas como inofensivas al medio. No fue sino hasta los años 60s cuando se comprobó que esas actividades eran causantes de serios problemas para el medio ambiente llegando a alterar las condiciones físicas, químicas y biológicas del ecosistema (Landaeta, 2001).

En términos más sencillos, el dragado puede ser definido como la remoción, succión, transporte y descarga del material del fondo de áreas acuáticas utilizando para ello una draga; cuya importancia radica en el mantenimiento de canales de navegación así como de puertos, para permitir el tránsito de barcos de gran calado. Es por ello que los puertos que tienen gran actividad comercial y de transporte, tienen la necesidad de realizar labores de dragado para mantener la disponibilidad del canal de navegación.

Los registros indican que las actividades de dragado realizadas en el Pacífico de México en 2001(Tabla 1) fueron de 236 000 m³, en comparación con

los realizados en el Golfo de México, los cuales fueron de 185 000 m³ para el mismo año. En los puertos del Pacífico se remueve en promedio aproximadamente, 2.67 veces más material que en los puertos del Golfo de México.

Tabla 1. Dragados en puertos mexicanos.

Puertos 1998-1999	Ingresos netos miles de \$	Dragado Mantenimiento. Miles de metros cúbicos	Volumen/ ingreso metros cúbicos /\$
Pacífico	521,115	236	0.000452
Golfo de México	1,095,632	185	.000169

Fuente: SCT. Coordinación General de Puertos y Marina Mercante (2001).

Para años recientes, las actividades de dragado han incrementado su importancia y son más frecuentes, sobre todo, en puertos cuyo mantenimiento es constante y/o la acción del mar es más notoria. Según información recabada por la empresa Dragados de México, S.A. de C.V., que es la empresa encargada mayormente de los dragados en México, el volumen de dragado al año es mayor en el Golfo de México debido a que son aguas que acarrear consigo más material que es depositado en la zona costera (Tabla 2).

El principio de cualquier actividad de dragado radica en sencillos pasos, los cuales consisten en mezclar el sedimento con agua para facilitar su transporte; posteriormente es succionado y transportado, generalmente por tuberías, para ser depositado en tolvas y ser confinadas a un lugar de almacenamiento. Para realizar las labores de dragado, se emplean tres tipos de dragas hidráulicas: dragas autopropulsadas de tolva, dragas estacionarias de cortador y dragas autopropulsadas de brazo (Fig. 2). Los problemas que presentan las dragas son la re-suspensión del material fino y desequilibrio de la fauna que habita la región que es dragada así como el sitio de confinamiento.

Tabla 2. Actividades de dragado realizadas en puertos mexicanos.

Tipo de dragado	Volumen dragado (m ³)	Lugar del dragado	Año realizado
Mantenimiento	102,961	El Sauzal, Ensenada	1990
Escolleras	11,000	Ixtapa, Zihuatanejo	1992
Dársena, canal de acceso y áreas marginales al muelle	283,651	El Sauzal, Baja California	1996
Zona interior del muelle	ND	Topolobampo, Sinaloa	2006
Mantenimiento	30,000	Ensenada, Baja California	2007
Mantenimiento	ND	El Sauzal, Baja California	2008
Protección de talud	ND	El Sauzal, Baja California	2009
Dársena norte	1,840,000	San Pedrito, Manzanillo, Colima	2010
Canal de navegación	1,042,000	Tampico	2011
Canal de navegación	ND	Topolobampo, Sinaloa	2011

Fuente: Dragados de México S.A. de C.V. (2011); *ND significa que los datos no se encuentran disponibles.

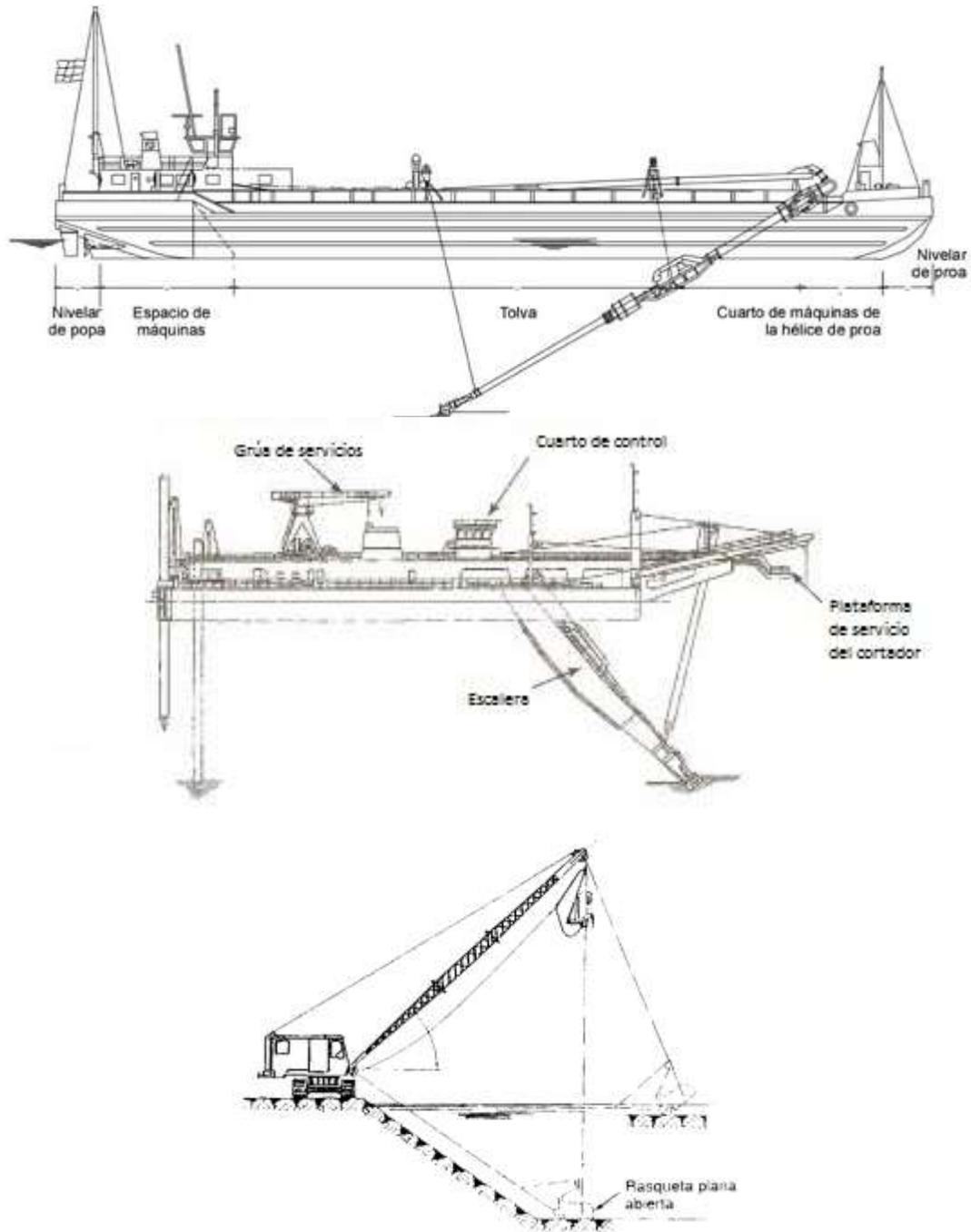


Figura 2. Tipos de dragas empleadas en los puertos mexicanos para la realización del dragado: (a) draga autopropulsada de tolva, (b) draga estacionaria de cortador; (c) draga autopropulsada de brazo.

Las técnicas para el vertimiento del material dragado son principalmente dos y dependen del material de dragado obtenido, si se trata de sedimento blando o duro (Casado-Martínez, 2006). Estas técnicas se describen a continuación:

- Técnicas de vertido blando
 - Confinamiento subacuático: Verter el sedimento directamente al área y después recubierto de material limpio.
 - Recinto: Consiste en crear un recinto para el confinamiento del material, el cual debe de ser lo suficientemente capaz de no dejar que las partículas finas se liberen.
- Técnicas de vertido duro
 - Recinto: Confinamiento en un lugar en el cual se evite la formación de lixiviados.
 - On-line: Vertido en un lugar una vez que se compruebe que los sedimentos son seguros

1.2. Metales pesados

1.2.1. Cromo

El Cr es un elemento natural en la corteza terrestre, el cual juega tantos los papeles de micronutriente y es considerado como cancerígeno. Una de las fuentes de este elemento se da de forma natural, además de ser compuesto de la corteza terrestre, también es resultado de las erupciones volcánicas así como de la quema de madera (Stoeppler, 1992). El Cr es usado para la producción de acero inoxidable y acero resistente al calor; además de ser usado como anticorrosivo, para incrementar la durabilidad de los productos y proveer pinturas de altas calidad (Newman y Unger, 2003). También es un metal que se obtiene en otras industrias como la del plástico, en refinerías y en la eliminación de desechos (Adriano, 2001; Sparks, 2006; Páez-Osuna *et al.*, 2010).

1.2.2. Cobre

El Cu es uno de los metales que se usa en una gran variedad de industrias; se utiliza en cableado de instalaciones eléctricas así como en electrónicos y para la plomería, también para reparación de barcos y botes así como en el manejo de hidrocarburos (Leoni y Sartori, 1997; Shriadah, 1998). Además de usarse para el

control de bacterias, hongos y algas; y también como biocida, para pinturas de cascos de barcos y como conservador de madera (Gibbs y Guerra, 1997). Su aplicación también en tratamiento de madera, vertederos y la eliminación de desechos; así como formar parte de pesticidas, desagüe de minas y de estiércol, son las fuentes de este metal al ambiente (Adriano, 2001; Sparks, 2006; Páez-Osuna *et al.*, 2010,).

1.2.3. Mercurio

La contaminación por Hg es un proceso de origen tanto natural como antropogénico. De manera natural se presenta mediante erupciones volcánicas, erosión de sedimentos que lo contienen y emisiones de la corteza terrestre. Mientras que de manera antropogénica se produce por minerías, combustión de combustibles fósiles, incineración, procesos de recuperación de oro y es usado en baterías y bombillas eléctricas(Adriano, 2001; Sparks, 2006; Páez-Osuna *et al.*, 2010). También se usa como preservativo de pinturas, en la joyería, amalgamas, en procesos de manufacturación y en pesticidas (Stoepler, 1992).

1.2.4. Plomo

El Pb es un metal de vida larga que por sus propiedades de ductilidad y de maleabilidad es ampliamente utilizado en diversas industrias, tales como en la petrológica (gasolinas) y energía (baterías); además, de estar en diversos productos como en tuberías, soldaduras, pesticidas, escapes automotrices, pigmentos, municiones, pinturas y cerámicas(Adriano, 2001; Sparks, 2006; Páez-Osuna *et al.*, 2010).La presencia del Pb puede deberse también a emisiones atmosféricas de zonas urbanas e industriales, así como la descarga de efluentes (Villanueva y Páez-Osuna, 1996).

1.2.5. Zinc

El Zn es un metal que es ampliamente usado en procesos de galvanización y como anticorrosivo, además de emplearse como catalizador para la síntesis de algunos polímeros y en aleaciones (Newman y Unger, 2003). Motivos por los

cuales es fácil de encontrar en sitios cuya actividad industrial y marítima es alta, principalmente aquellos que lleven actividades relacionadas con el mantenimiento de barcos así como la construcción de los mismos. También se encuentra relacionado a la combustión de madera, incineración de desechos y descargas de efluentes industriales (CCREM, 1996).

1.3. Hidrocarburos policíclicos aromáticos

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) se encuentran como componentes naturales del petróleo crudo siendo capaces de constituir alrededor del 20% del mismo y son el grupo de mayor toxicidad del grupo de hidrocarburos (Neff, 1985; Eisler, 2000; Arias *et al.*, 2010). Su característica es tener 2 o más anillos aromáticos fusionados formados por átomos de carbono e hidrógeno presentándose como mezclas muy complejas cuyos pesos moleculares varían de los 128 a los 278 g/mol (IARC, 1987). Poseen poca o nula solubilidad en el agua por lo que se encuentran (en mayor parte) depositados en sedimentos y bioacumulados en organismos (Latimer y Zeng, 2003). En conjunto estas características le confieren a los PAHs importancia ecotoxicológica debido a su alta actividad mutagénica y carcinogénica (Countway *et al.*, 2003; Sharma *et al.*, 2007).

El origen de los PAHs se debe a la combustión incompleta de materia orgánica principalmente madera y petróleo, a altas temperaturas. Aunque se distinguen 3 tipos de orígenes los cuales son el pirogénico, petrogénico y diagénico. Los PAHs formados de manera pirogénica se consideran los más tóxicos al ser expuestos de manera tan abrupta a temperaturas muy elevadas, que producen PAHs con 4 o más anillos aromáticos (Benner *et al.*, 1990; Guo *et al.*, 2006; McCready *et al.*, 2000).

Los PAHs formados de manera natural mediante filtraciones geológicas debidas al movimiento de placas, dan origen a hidrocarburos menos tóxicos que están formados por 3 o menos anillos aromáticos y se les conoce como de origen petrogénico (Benner *et al.*, 1990). Mientras que los originados de forma

diagenética son aquellos que se forman al descomponerse plantas en condiciones anóxicas, lo que provoca que se formen los perilenos (Bouloubassi y Saliot, 1993).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1992) agregó 6 compuestos más a la lista de PAHs que son considerados cancerígenos aumentando la lista a 16 compuestos, los cuales son:

- Acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(ghi)perileno, benzo(a)pireno, benzo(a)fluoranteno, benzo(k,j)fluoranteno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno y pireno.

1.4. Clasificación del sedimento

1.4.1. Legislación Española

Según el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (1994), los sedimentos dragados se pueden clasificar según la concentración de ciertos contaminantes, clasificándose así en dos categorías llamadas niveles de acción (Tabla 3).

Estas categorías son las siguientes:

- Categoría I: <NA1
- Categoría II: <NA2
- Categoría IIIa: <8XNA2
- Categoría IIIb: >8XNA2

donde:

- La categoría I es para aquellos materiales cuyas concentraciones de contaminantes es muy baja o cuyos efectos son nulos o casi nulos para la flora y fauna. Su vertido al mar es permitido libremente.
- La categoría II es para aquellos materiales cuyas concentraciones de contaminantes se encuentran de forma moderada. Para poder realizar su vertido es necesaria una autorización, en la cual un estudio de impacto ambiental deberá ser realizado para determinar la zona donde se realizará el vertido.

- La categoría III es para aquellos materiales cuyas concentraciones de contaminantes se encuentren elevadas. Estos sedimentos deben de ser tratados y aislados dependiendo del material (si se trata de un tipo duro o un tipo blando) y si este permite la lixiviación al medio.

Tabla 3. Clasificación del sedimento dependiendo de la concentración de metales.

	NA1 (mg/kg)	NA2 (mg/kg)
Mercurio	0.6	3.0
Cadmio	1.0	5.0
Plomo	120	600
Cobre	100	400
Zinc	500	3000
Cromo	200	1000
Arsénico	80	200
Níquel	100	400

Fuente: Centro de Estudio y Experimentación de Obras Públicas (1994).

Estos niveles de acción se definen como las concentraciones de las sustancias tóxicas que sirven para clasificar el material de donde provienen. Se usan para la fracción fina de los sedimentos y se encuentran expresadas en mg/kg en peso seco. Si se trata de un dragado menor a los 20000 m³, los niveles de acción I se considera el doble del valor que aparece en tablas.

1.4.2. Guía de calidad de sedimentos

Con el propósito de apoyar estudios de toxicidad para la evaluación de sedimentos la Administración Nacional del Océano y la Atmósfera (NOAA) desarrolló la guía de calidad de sedimentos, en la cual se enlistan intervalos de concentración de compuestos químicos de importancia ecológica. En el caso de Norte América, esta guía “informal” se ha usado con el fin de comparar el grado de contaminación en subregiones así como de identificar los contaminantes presentes en sedimentos y, que al sobrepasar dichos valores propuestos en esta guía, se convierten en generadores de efectos adversos en los mismos sedimentos por las poblaciones asociadas a ellos.

En esta guía se recopilan datos de estudios realizados tanto en sedimentos provenientes de agua dulce como de sedimentos marinos. A partir de esos estudios, fue conveniente establecer dos términos, los cuales son el Rango Bajo de Efecto (ERL) y Rango Mediano de Efecto (ERM). El ERL indica las concentraciones bajo las cuales no ocurrirá o muy rara vez se producirá un efecto adverso en el medio, mientras que el ERM representa las concentraciones sobre las cuales los efectos se producen frecuentemente.

La guía se basa principalmente en estudios realizados por Long et al. (1995) quienes enlistaron valores de ERL y ERM para 9 metales pesados, 13 hidrocarburos aromáticos poli-cíclicos (PAHs) y 3 clases de hidrocarburos orgánicos clorados (Tabla 4).

Los rangos que aparecen en la Tabla 4 son interpretados de la siguiente manera (Long *et al.*, 1995):

- Si el valor obtenido es menor que el valor del ERL, entonces los efectos que se producen en el medio se estima que son producidos en un 10% por metales pesados, un 25% a los contaminantes orgánicos y el resto del porcentaje es debido a otro tipo de factor ajeno a la contaminación por compuestos persistentes.

- Cuando el valor excede al valor de ERL pero es menor que el ERM, el porcentaje de incidencia provocado por los metales aumenta de un 20% a un 30% y de un 40% a un 60% en el caso de los compuestos orgánicos.
- Si la concentración sobrepasa el valor de ERM, la incidencia de efectos adversos aumenta a un 60% o 90% para metales, mientras que de un 80% a un 100% en el caso de compuestos orgánicos. Se señala que la concentración del metal o del compuesto orgánico influirá en mayor manera entre mayor sea su concentración con excepción del níquel, mercurio, DDE, las sumas de DDTs y de PCBs que se ha demostrado que a pesar de sobrepasar el ERM aparecen en menor concentración en comparación otros de los compuestos mencionados en la Tabla 4.

Tabla 4. Guía para valores de ERL y ERM para metales pesados y compuestos orgánicos en sedimentos (ppm, peso seco).

	ERL	ERM
As	8.2	70
Cd	1.2	9.6
Cr	81	370
Cu	34	270
Pb	46.7	218
Hg	0.15	0.71
Ni	20.9	51.6
Ag	1.0	3.7
Zn	150	410
*Σ PAHs	4022	44792

Fuente: Long *et al.* (1995). *Las concentraciones están dada en ppb (peso seco).

1.5. Remediación de contaminantes

Existen numerosas técnicas para la remediación de sedimentos contaminados, entre ellas se incluyen las técnicas *in situ* y *ex situ* cada una con características que distingue y hace propicia la remediación. Las técnicas *in situ* son aquellas técnicas cuyo tratamiento de sedimentos se da en el lugar en sí, sin la remoción del sedimento pero con previo estudio. Esta técnica es la más costosa ya que implica la adaptación del sitio para poder realizar satisfactoriamente la disminución de los efectos de contaminantes. Por otro lado, las técnicas *ex situ* son aquellas en las cuales el sedimento es transportado hacia otro sitio ya condicionado para el tratamiento.

Dado que son los grupos de contaminantes aquí estudiados y son los que con mayor frecuencia se encuentran, en este estudio la remediación de contaminantes se enfocará principalmente a los PAHs, sin embargo, también se hace mención de algunas técnicas para la remediación de metales pesados.

La remediación de PAHs es un proceso muy costoso y toma mucho tiempo el lograr una disminución total o casi en su totalidad. Varios de estos métodos consisten en lavar los sedimentos con solventes y la producción de metabolitos secundarios es casi inevitable, que incluso llegan a ser más tóxicos que los mismos PAHs (Cookson, 1995). Otra técnica *in situ* consiste en la aplicación de microorganismos a los sedimentos para que usen como fuente de carbono al de la cadena de PAHs y/o agregando otros nutrientes (Landfarming); sin embargo, este método es viable si la biomasa es suficiente y el tiempo de degradación es lento. El compostaje es otro método que influye además de los microorganismos, el uso de agentes no vivos como medio de alimento, como la vermiculita, arenas, fibras de coco, mohos y algunos cortes de madera.

La fitoremediación es un método en el cual las plantas que tengan buena capacidad de absorción son usadas para la remediación. Tiene ventajas como son el bajo costo, la mayor fuente de energía proviene de la luz solar y no altera la condición natural del sedimento. Las desventajas son que no puede ser aplicado a

gran escala y la biomasa que se pueda alcanzar no siempre es suficiente (Siciliano y Germida, 1997).

Los biorreactores son también un método eficiente para degradación de PAHs, el inconveniente es que los sedimentos tienen que ser llevados hacia el interior del biorreactor, lo cual conlleva a una alteración en la estructura del sedimento con un costo elevado de mantenimiento y de inicio (Huang, 2004).

Otro método para remediar suelos y sedimentos contaminados es mediante el uso de suelos ricos en hidróxidos de hierro y zeolitas, los cuales han demostrado tener una alta capacidad para la adsorción de metales pesados, es por ello que representan una vía de bajo valor económico para la remediación de suelos (Cornell y Schwertmann, 2003; Panuccio *et al.*, 2008).

Estos métodos de remediación pueden incluir o no algunas procesos previos a la aplicación de plantas, microorganismos o minerales, Dichos métodos implican el aislar o almacenar los sedimentos en recintos para después tomar la decisión del método adecuado para remediar. También se utilizan técnicas térmicas para la mejor desadsorción de los sedimentos, pero incluye un costo alto al tener que excavar y transportar el sedimento, resultando como ventaja que el sedimento puede ser usado después de la incineración (Henner *et al.*, 1997).

2. ANTECEDENTES

Las actividades de dragado además de representar una mejora a la economía del puerto donde se realizan, también traen consigo problemas toxicológicos para la fauna presente. Según Morton (1977) la nube de partículas pequeñas creada por la remoción de sedimentos, puede trasladarse hasta un área de 5 km² debido a la acción de corrientes y oleaje, lo cual provoca que la actividad fotosintética e intercambio de calor disminuya. Este proceso de re-suspensión del material es conocido como turbidez, uno de los parámetros más importantes para la medición de la calidad de agua (Goodwin y Michaelis, 1984); considerando para ello, la medición de parámetros fisicoquímicos, tales como densidad, pH, temperatura, y así estimar el valor de impacto que tiene esta nube (Fuhrer y Evans, 1990). La composición de materia orgánica juega un papel muy importante para entender el comportamiento de algunos elementos y compuestos, en el caso particular del metil-mercurio el cual tiene una relación directa entre esta especie química y la materia orgánica (Han *et al.*, 2011) y el caso de los contaminantes orgánicos persistentes al conservar una correlación entre dichos parámetros (Staniszewska *et al.*, 2011).

El impacto negativo que provoca el dragado sobre las especies puede ser observado de diferentes maneras (Herbich y Schiller, 1992; Landaeta, 2001): (a) aumento de la demanda de oxígeno; (b) dificultad para realizar las actividades respiratorias; (c) la migración de especies; (d) bioacumulación de contaminantes así como biomagnificación, de estos mismos, en dado caso de seguir la trama trófica y; e) destrucción del hábitat. Mientras que la modificación de dunas y contradunas sería el principal problema morfológico de llevar a cabo un dragado (Baker *et al.*, 1984).

El vertido del material de dragado debe realizarse tomando en cuenta ciertos criterios como son (Kapsimalis *et al.*, 2010): (a) la similitud físico-química del material de dragado con la zona de depósito, (b) un estudio previo de la zona que incluya la significancia de la circulación de agua subterránea, influencia de recursos naturales del sitio, impacto en la economía (pesca, navegación,

acuicultura), zona de recreación y actividades militares. Una zona reductora con comportamiento anóxico tiende a tener concentraciones muy elevadas de Fe y As debido a la alta solubilidad que tienen estos elementos en dichas condiciones; mientras que una zona con material bien oxigenado, el material se tiende a encontrar altamente contaminado con Zn, Cd y Pb (Lions *et al.*, 2010).

Las guías para la calidad de sedimentos (por sus siglas en inglés SQGs) han sido desarrolladas en varias naciones como herramientas para el diseño de programas de monitoreo, por la necesidad de remediación de suelos, establecer la calidad esperada, o bien, deseable del material dragado (MacDonald *et al.*, 2000).

Se tiene una mayor preocupación en las áreas de puerto debido a que son ecosistemas influidos principalmente por la actividad humana, y cuyo producto reside en la formación de compuestos, generalmente tóxicos para los ecosistemas marinos. Debido a esto, los sedimentos en las costas de la mayor parte del mundo se encuentran contaminados por metales (RNO, 1992; Andral *et al.*, 2004; Lafabrie *et al.*, 2008; Casado-Martínez *et al.*, 2009; Schintu *et al.*, 2009) y por compuestos orgánicos persistentes, tales como los órgano-estaños, PAHs y PCBs (Gómez-Gutiérrez *et al.*, 2007; Mille *et al.*, 2007; Cassi *et al.*, 2008).

Estudios acerca de toxicidad del material dragado hechos en los principales puertos franceses del Mediterráneo, demuestran que metales como el Cu y Zn contribuyen principalmente a la toxicidad de los sedimentos (Mamindy-Pajany *et al.*, 2009). Otro estudio realizado del material dragado demuestra que la mezcla del material proveniente de diversos puntos no influye tanto en la toxicidad de los sedimentos como lo hace el contenido de materia orgánica o el tamaño de partícula (Mamind-Pajany *et al.*, 2010).

En un estudio realizado en el puerto de Mazatlán, Soto-Jiménez y Páez-Osuna (2001) demostraron que las mayores concentraciones de metales ocurrieron en el material fino cercano a la zona industrial, al estero del Infiernillo y a la zona lagunar alta, mientras que las concentraciones más bajas se encontraron en las muestras de arenas obtenidas del canal de navegación. Vázquez-Botello *et*

al. (1998) estudiaron las concentraciones de PAHs y de materia orgánica, obteniendo concentraciones de PAHs que van de $<10 \text{ ng g}^{-1}$ a 3200 ng g^{-1} , presentando una correlación negativa con la concentración de arenas y una correlación positiva con el contenido de materia orgánica.

Una de las herramientas más empleadas para la normalización de la variabilidad granulométrica, de la mayor parte de los metales pesados tanto en ecosistemas lagunares como marinos es el uso de Li y Al como elementos normalizadores (Green-Ruiz y Páez-Osuna, 2001). Otra alternativa que ha sido empleada también como recurso para normalizar las concentraciones de metales han sido los factores de enriquecimiento; los cuales han sido usados en numerosos estudios para poder comprobar el origen de los sedimentos. Huerta-Díaz *et al.* (2008) realizaron un estudio en los puertos de Ensenada y El Sauzal, en donde se presentó un ligero incremento en el factor de enriquecimiento, atribuible a la actividad antropogénica así como a la productividad primaria del sitio.

Bothner *et al.* (1998) encontraron que la concentración de metales (Ag, Cr, Cu, Hg, Pb y Zn) en sedimentos superficiales del puerto de Boston (USA) han disminuido durante el periodo de 1993-1997. Sin embargo también encontraron lugares poco apartados del puerto donde las concentraciones son capaces de tener un efecto negativo en organismos marinos. Por otra parte, Crowe *et al.* (2010) comprobaron que los efectos no solamente se dan en organismos, sino que observaron que zonas con arrecifes y algunas comunidades asociadas, resultaron ser ligeramente degradadas por el movimiento de los sedimentos en el puerto de Charleston (USA).

García-Ruelas *et al.* (2004) hicieron un estudio de la contaminación de PAHs en la zona costera que va desde Sonora hasta Jalisco, registrando valores (en Sinaloa) que van de 0.01 y 53.3 ng g^{-1} en sedimentos de origen marino. Anteriormente, Macías-Zamora *et al.* (2002) analizaron en muestras de sedimentos de la bahía de Todos los Santos, México, concentraciones de los PAHs prioritarios según la EPA, entre 7.3 y 816 ng g^{-1} .

El uso de bioensayos *in vitro* e *in vivo* con especies nativas del lugar de confinamiento de los sedimentos, es una manera conveniente para comprobar y evaluar los efectos de los contaminantes sobre estas especies (Schipper *et al.*, 2010); como el estudio elaborado por Blake *et al.* (2009) en el cual encontraron que algunas especies de la infauna bentónica son resistentes al movimiento y al material que es liberado durante el proceso de dragado.

Pedersen *et al.* (1998) encontró que existe una correlación entre el contenido de contaminantes en una muestra y la toxicidad de esta misma. La combinación entre bioensayos y los análisis químicos es una buena herramienta para evaluar el riesgo ecológico de los sedimentos, así como la evolución de estos con el paso del tiempo (Fettweis *et al.*, 2011).

En México, para el caso de sedimentos marinos, no existe una normativa que regule las características del material dragado pero se elaboran análisis físico-químicos tratando que los resultados obtenidos queden por debajo de los registrados en el lado del Golfo de México y en el Pacífico. Es por ello que numerosos estudios se han realizado con el fin de monitorear la concentración de metales pesados así como de compuestos orgánicos persistentes en las bahías y puertos de México.

Debido a la presencia de efluentes provenientes de industrias para la extracción y refinamiento del petróleo en la zona costera, se ha demostrado que estos efluentes son la mayor fuente de contaminación para estos tipos de ambientes (Raoux *et al.*, 1999; Ngabe *et al.* 2000), lo que conlleva a que el número de publicaciones se haya incrementado de manera significativa (Piazza *et al.*, 2008). Esto lleva a que se busquen medidas para reducir los niveles de contaminantes en los sedimentos, es por ello que estudios como el elaborado por Suthersan (2002) en el cual comprobó que la remediación de PAHs usando microorganismos es más eficiente si se inoculan bacterias en los sedimentos contaminados y son producidos en mayor biomasa para que efectúen mejor la degradación y, también, el aporte de nutrientes a los sedimentos ayudó a la efectividad de la remediación.

Un estudio realizado por Huang *et al.* (2004) con el propósito de disminuir las concentraciones de PAHs en suelos, encontraron que un método integrado con el aumento de biomasa de bacterias degradadoras de PAHs y el crecimiento de plantas que aumentan las *rhizobacterias*, disminuyó considerablemente las concentraciones de PAHs de los sedimentos.

Bojórquez-Sánchez (2011) encontró que la especie *Larrea tridentata* puede ser considerada como una especie útil para la remediación de suelos contaminados por metales pesados, incluyendo al Cd, Hg y Zn debido a su capacidad para la transferencia de estos contaminantes en sus diferentes tejidos.

Por su parte, Rivera-Hernández (2011) estudió la remediación de As usando arenas rojas como agente remediador (geothita, hematita y lodo rojo). Encontrando que este metaloide es afín con los óxidos de fierro presentes en estas arcillas. Esto mismo fue usado para Cu y Zn, comprobando que también son buenos minerales para la remediación de dichos compuestos y recomendó el uso de la hematita como un mineral que puede ser usado antes de cualquier método de relleno de tierra o de estabilización de sedimentos debido a la capacidad que tiene esta para la disminución de metales pesados (Mamindy-Pajany *et al.*, 2010).

3. JUSTIFICACION

El dragado es una actividad muy importante en el mantenimiento de puertos costeros y canales que consiste principalmente en la remoción de los sedimentos para favorecerla navegación de barcos. Estos sedimentos son a veces usados para el relleno de playa, la creación de escolleras, entre otras finalidades sin tomar en cuenta el daño ambiental que pueda tener sobre la flora y fauna nativas. Es por ello que la caracterización de estos sedimentos en cuanto a los contaminantes presentes en ellos, así como la textura y composición, sirven como indicadores para un posible tratamiento de estos mismos dependiendo de los niveles y tipos de contaminantes presentes. No se han realizado trabajos previos de esta índole en el país por lo que es importante efectuar un estudio comparativo de los niveles y tipos de contaminantes que se presenta en el material de dragado de diversos puertos del Pacífico Mexicano.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Evaluar los niveles de concentración de metales pesados y PAHs presentes en el material dragado de diferentes puertos del Pacífico Mexicano.

4.2. Objetivos específicos

1. Cuantificar la concentración de materia orgánica y humedad de las muestras
2. Elaborar la granulometría de las muestras.
3. Analizar la concentración de Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn en los sedimentos obtenidos.
4. Cuantificar la concentración de PAHs en los sedimentos muestreados.
5. Elaborar correlaciones entre los contaminantes de los puertos.
6. Comparar los niveles encontrados de los contaminantes con otros estudios realizados.
7. Proponer un estudio de impacto ambiental así como un estudio de remediación si es necesario.

5. HIPÓTESIS

La concentración de metales pesados y de hidrocarburos aromáticos policíclicos es mayor en puertos cuyo material dragado sea mayormente limo y arcilla y el contenido en materia orgánica sea alto, considerando que los aportes de contaminantes sean los mismos.

El tránsito de embarcaciones en puertos, así como la ubicación de los astilleros y las terminales (PEMEX, mineras, graneleras) influye en la concentración de contaminantes persistentes; dichas concentraciones se esperan que se encuentren de la siguiente manera:

Metales pesados: Lázaro Cárdenas>Ensenada>Topolobampo>Chametla

PAHs: Ensenada>Lázaro Cárdenas>Topolobampo>Chametla

Las concentraciones obtenidas no representan una amenaza para las comunidades asociadas a los sedimentos al compararlas con las guías de calidad de sedimentos.

6. ÁREA DE ESTUDIO

6.1. Puerto de Lázaro Cárdenas

El puerto de Lázaro Cárdenas se encuentra ubicado al sur del estado de Michoacán, en la frontera con Guerrero, delimitado por el río Balsas, en la latitud de 17°57'22"N y longitud de 102°11'32" O. Se caracteriza por la exportación de acero de primera categoría a nivel internacional, además de poseer playas y zonas naturales que lo hacen un sitio turístico. El puerto de Lázaro Cárdenas es un recinto portuario destinado a la instalación y a la prestación de servicios portuarios, cuyas instalaciones están orientadas a la atención de embarcaciones de altura y cabotaje.

Las principales actividades del puerto son las siguientes (Administración Portuaria Integral, 2008):

- Planeación y administración de la operación del recinto portuario.
- Planeación y distribución de los recursos financieros del puerto.
- Fijar tarifas de infraestructura portuaria.
- Otorgar contratos de cesión parcial de derecho para la construcción y operación de instalaciones y terminales portuarias.
 - Otorgar contratos de permiso para la prestación de servicios portuarios:
 - Servicio a embarcaciones, servicios generales a embarcaciones y servicios de maniobras.
- Proveer con la Infraestructura básica al puerto:
 - Dragado
 - Vialidades comunes
 - Accesos
 - Protección playera
 - Faro
 - Servicios básicos
 - Vías férreas

Como parte de los trabajos de ampliación y desarrollo de las instalaciones portuarias de Lázaro Cárdenas, se dieron inicio los trabajos de dragado de la dársena norte. En el mes de enero del 2011, se llevó a cabo la primera de las dos etapas que consiste en el dragado de 2,250 millones de m³ de material para conformar dicha dársena. Esta dársena se encuentra habilitada para la realización de las maniobras de viraje y ciaboga de buques de última generación de hasta 350 m de eslora, ya que cuenta con 600 m. de diámetro y 16.5 m. de profundidad, para ofrecer condiciones de seguridad para la embarcación y la infraestructura portuaria (Administración Portuaria Integral de Lázaro Cárdenas, 2012).

6.2. Puerto de Ensenada

El puerto de Ensenada se encuentra ubicado al sur del estado de Baja California, a 100 km de la frontera de México con Estados Unidos, frente al océano Pacífico, en la latitud 31°51'28"N y una longitud 116°36'21" O. El Puerto de Ensenada es considerado como uno de los mejores puertos de altura y cabotaje del país, por su ubicación estratégica y por la prestación de los servicios de entrada y salida de mercancías, sin olvidar la importancia del manejo de la carga de contenedores.

En el mes de febrero dieron inicio los trabajos de dragado en el puerto, que incrementaron el calado de -14 a -16 m en el canal de navegación y la ampliación en el diámetro de la dársena de ciaboga de 400 a 450 m. Además, se niveló la profundidad en plantilla del muelle de cabotaje de API de -12 m y el muelle 1 de la compañía Ensenada International Terminal.

Se empleó una draga Hondius, dicha maquinaria tiene la capacidad de corte de 30 mil m³ de material por día y fue utilizada para cortar y ampliar la dársena de ciaboga del puerto, es decir el radio donde los buques hacen sus maniobras para atracar en los muelles.

La empresa Mexicana de Dragados, asociada al grupo internacional Jan de Nul, se encargó de llevar a cabo la obra de dragado en Ensenada. Se estima que una vez ejecutados los trabajos; el Puerto sería capaz de recibir buques post-panamax con una capacidad de transportación de 6,500 a 7,000 t, similares a los que arriban a Lázaro Cárdenas. La ejecución de la obra tuvo un costo aproximado de 175 millones de pesos y cerca de 1 700 000 m³ de material fueron removidos para lograr la profundidad programada (Administración Portuaria Integral de Ensenada, 2012).

6.3. Puerto de Topolobampo

El puerto de Topolobampo se localiza en el estado de Sinaloa, situado en una de las zonas agrícolas y su principal movimiento de carga es, al contrario de los otros puertos, el de carga agrícola. El puerto se encuentra ubicado en las coordenadas 25°36'00 N y 109°04'00 O.

El puerto de altura de Topolobampo fue inaugurado en 1991, siendo este el puerto más joven de Sinaloa, para aumentar las actividades comerciales de la región noroeste de México. El Puerto, al contar con la infraestructura y facilidades para el manejo de contenedores, granel agrícola y minerales, así como las adecuadas condiciones de recepción de grandes buques, es un punto importante para el intercambio de mercancía con países latinoamericanos así como orientales. Del total de cargas importadas, el 65.33% lo constituyen productos del petróleo y derivados, el 20.79 % la carga general y el 13.96 % la carga agrícola. El puerto tiene una orientación básicamente granelera agrícola y minera, y busca inducir el desarrollo de nuevas plantas industriales y comerciales que permitan aprovechar los recursos y las ventajas competitivas de la región.

El día 25 de octubre del 2011, iniciaron las actividades de dragado en el puerto de Topolobampo. Este proyecto tiene por objeto aumentar la profundidad del canal de acceso principal de navegación de 12 a 14-16 m con la finalidad de aumentar la capacidad para recibir grandes embarcaciones y aumentar el movimiento de cargas hasta 70,000 toneladas por buque. Este proyecto es la

continuación del dragado iniciado en el año 2008(Administración Portuaria Integral de Topolobampo, 2012).

6.4. Laguna de Chametla

Este cuerpo de agua ubicado en coordenadas próximas a los 22°49'N y 105°57' O, recibe aguas tanto dulces provenientes del río Baluarte, así como salobres provenientes del sistema lagunar Huizache-Caimanero y de la Laguna Grande en Escuinapa. La laguna de Chametla se encuentra fuertemente influenciada por las comunidades a su alrededor que son los pueblos de Chametla así como las provenientes del río Baluarte, del pueblo de Romero y de las granjas camaronícolas que vierten sus efluentes en la laguna. El motivo del dragado es ampliar el canal de Romero para que pequeñas embarcaciones puedan transitar y abrir una conexión al mar abierto para favorecer el mezclado de aguas.

7. METODOLOGÍA

7.1. Lavado del material

Para la toma de muestra para metales, se usaron charolas de plástico previamente lavadas en ácido para eliminar cualquier tipo de residuo metálico que haya en el recipiente (Moody y Lindstrom, 1992). Este lavado consiste en enjuagar los recipientes durante tres días en un baño de HCl 2 M y después se cambian, por 3 días, a un baño de HNO₃ 2 M siendo enjuagados de 3 a 4 veces con agua ultrapura (Milli-Q) antes y después de salir de cada baño.

Para las muestras de PAHs se usaron recipientes de vidrio previamente lavadas con solventes orgánicos (acetona y hexano, ambos en grado HPLC) y metiéndolos después en un horno a 120 °C durante toda la noche. Los recipientes se sacan y se forran con aluminio (previamente lavado con los solventes mencionados).

7.2. Recolección de muestras

La recolección de las muestras se hizo mediante un muestreo de tipo selectivo, en el cual las muestras fueron elegidas dependiendo de las características físicas del sedimento dragado (color, textura, olor); si el material visiblemente era parecido se tomaron 4 muestras de diferentes puntos, mientras que si el material era diferente, se tomaron dos muestras por cada tipo de material observado.

En el puerto de Lázaro Cárdenas, el tipo de material resultante del dragado era en su mayoría grava, es por ello que solamente se tomaron 6 muestras en diversos puntos donde era acumulado el material dragado (Fig. 3). El muestreo se realizó el 26 de enero del 2011.

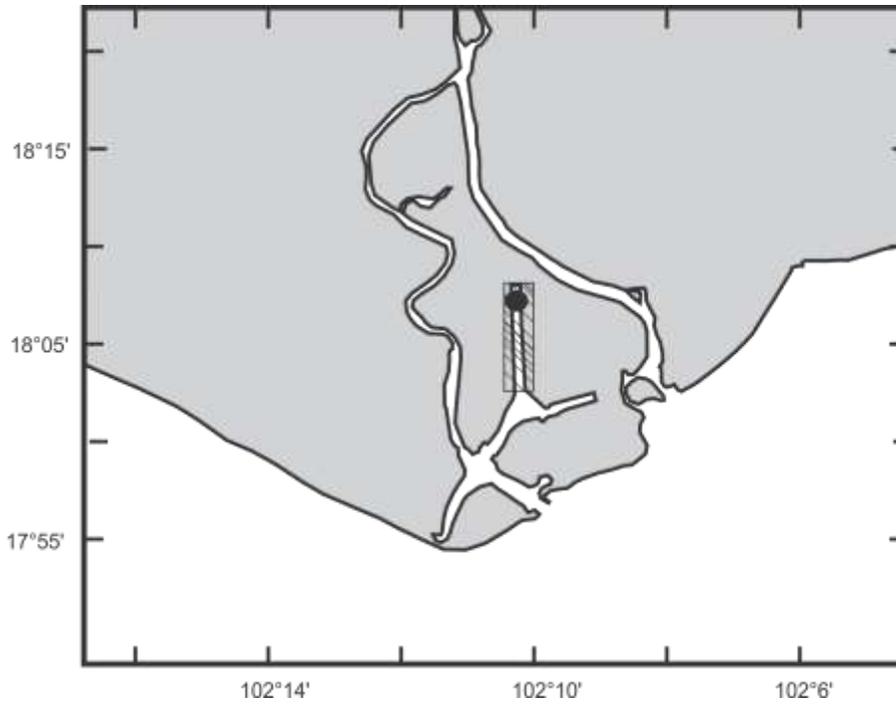


Figura 3. Sitio de muestreo (círculo relleno) en la dársena norte en el puerto de Lázaro Cárdenas. El área sombreada con diagonales corresponde a la zona de dragado.

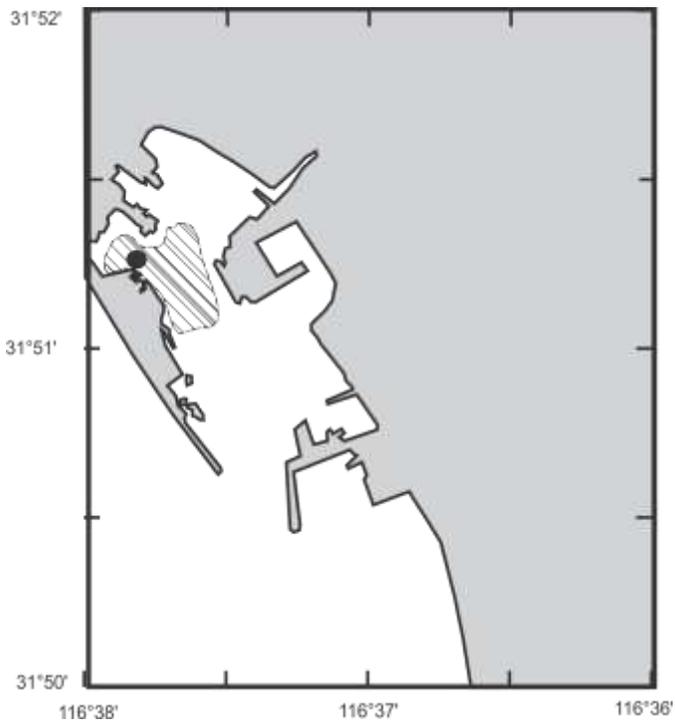


Figura 4. Ubicación de la dársena este donde fue realizada la actividad de dragado (área sombreada con diagonales) en el puerto de Ensenada; el sitio de muestreo aparece indicado con el círculo relleno.

En el puerto de Ensenada (Fig. 4) se encontró un sedimento fino. El material extraído era limo y arcilla. Se tomaron 8 muestras debido a que el material era diferente. El muestreo fue realizado el 25 de marzo del 2011.

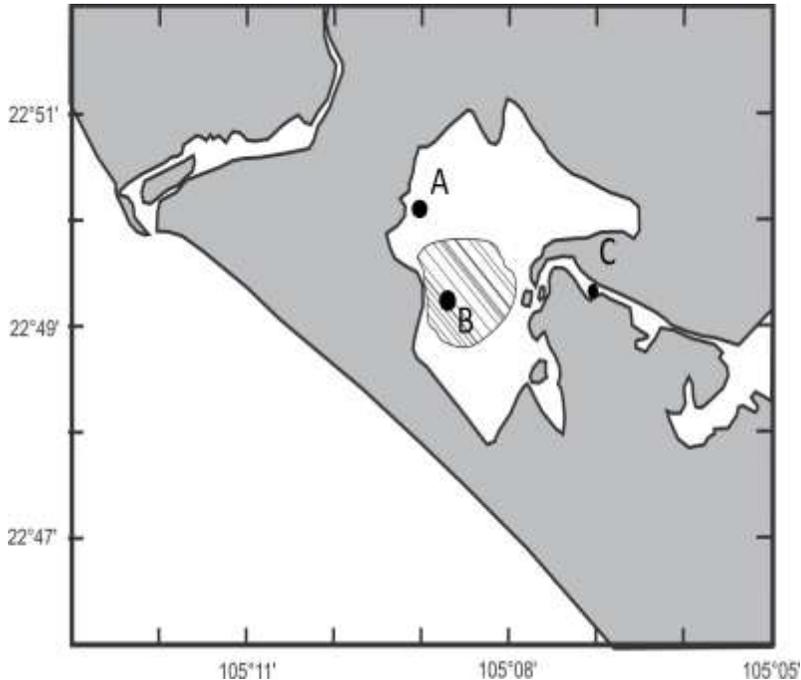


Figura 5. Ubicación de los 3 sitios de muestreo correspondiente a la laguna de Chametla (círculo relleno): (a) Zona de descarga de draga en la laguna, (b) ubicación de la draga de cortador, (c) zona de descarga en el canal de Romero de donde proviene material de la zona costera. La zona sombreada con diagonales corresponde a la zona dragada.

En la laguna de Chametla, las muestras se recolectaron el día 29 de junio del 2011 en 3 puntos (Fig. 5): en la zona en la cual la draga de corte se encontraba trabajando (sitio B) y las muestras fueron obtenidas directamente de los restos que quedaron en las aspas de la draga; obteniéndose dos muestras de la draga. El siguiente punto fue en el canal de Romero (sitio C) donde se encontraba una tarima para el material de una de las zonas de descarga; se obtuvieron 3 muestras. El último punto de muestreo fue en la zona de descarga de la máquina (sitio A) correspondiente al primer muestreo, donde se lograron recolectar 3 muestras.

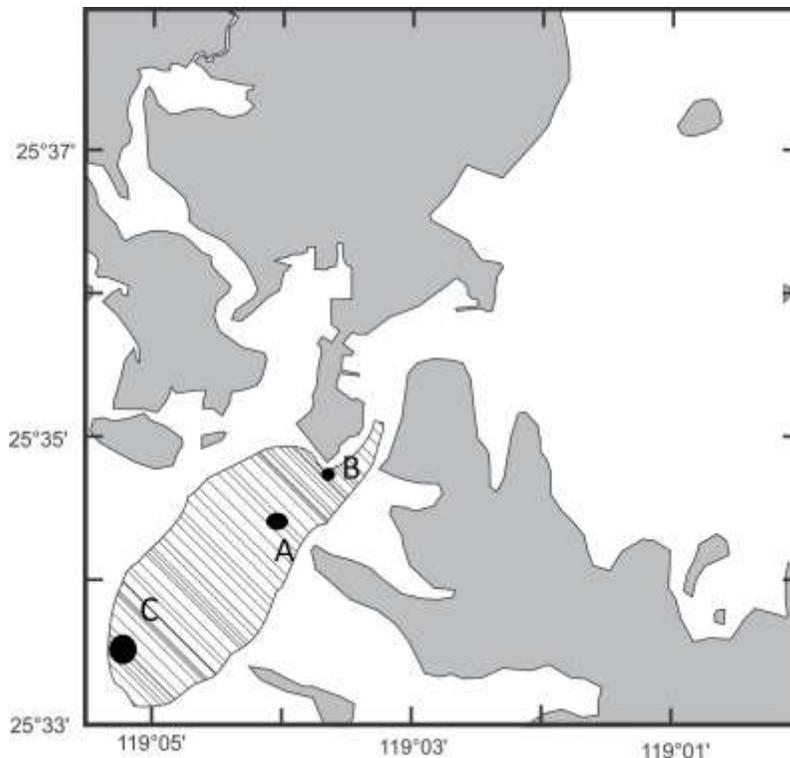


Figura 6. Ubicación del muestreo (círculo relleno):(a) el canal de navegación de Topolobampo, (b) muelle de transbordadores y (c) cerca de la boca de la laguna de Ohuira; la zona sombreada con diagonales corresponde a la zona dragada

En el puerto de Topolobampo se recolectaron sedimentos en tres sitios. El primero se obtuvo después que la draga de tolva dejó de funcionar para dirigirse hacia la zona de descarga. La obtención de la muestra fue mediante una draga McKenly de la zona donde el material dragado era depositado hasta su vertido final. Registros por parte de la tripulación de la draga de tolva SEAWAY y del personal de la empresa Supervisión de Obra Civil y Marítima (SEAPROD) hicieron referencia a que la mayor parte de las muestras que se obtienen, se trata de material arenoso. Debido a la dificultad del muestreo, se recolectaron solamente 3 muestras. El segundo muestreo (sitio B) se realizó en las cercanías al puerto de contenedores de API. Las muestras fueron recolectadas a partir de la draga de cortador Sinaloa a 15 m de profundidad. El tercer muestro (sitio C) se realizó el 20 de diciembre del 2012. Al igual que el primer muestreo, las muestras fueron recolectadas desde la draga de tolva SEAWAY correspondiendo a la cercanía de

la boca lagunar. Todas las muestras recolectadas de los sitios, posteriormente, fueron congeladas y guardadas para su posterior análisis.

7.2. Granulometría

La determinación granulométrica se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por Folk (1974), la cual consiste en agregar un volumen de 5 ml de peróxido de hidrógeno a la muestra de sedimento para oxidar la materia orgánica. La muestra después es pasada a través de un tamiz de 63 μm . Una vez realizado el tamizado, la fracción retenida en el tamiz (correspondiente al contenido de arenas de la muestra) es secada y llevada a peso constante y se prosigue al cálculo del porcentaje de arenas. Mientras que la fracción fina que pasó a través del tamiz es resuspendida en una probeta de 1 L con agua destilada, a la cual se le agrega 0.6 g de hexametáfosfato de sodio (NaPO_3)₆ para evitar la floculación de la muestra. La muestra es agitada durante 30 s y se toman dos muestras mediante pipeteo, una a 20 cm de la probeta de 1 L después de transcurrir 20 s de agitación (esta pipeteada representa el porcentaje de limo y arcilla de la muestra); la segunda pipeteada se hizo a los 5 cm de profundidad de la probeta, 2 horas después de haber realizado el primer pipeteo sin agitación para evitar la re-suspensión del material (esto representa el porcentaje de arcilla de la muestra).

Las dos muestras recolectadas para la determinación de material fino fueron secadas hasta llegar a peso constante. Para el cálculo del porcentaje tanto de arenas, limos y arcillas, se usó el peso total del sedimento después de la oxidación de materia orgánica. Una vez obtenidos los porcentajes granulométricos de las muestras, los valores se ingresaron en el programa SEDPLOT (Poppe y Eliason, 2008) con la finalidad de elaborar el triángulo de Folk en donde se representan gráficamente las granulometrías.

7.3. Carbono orgánico

El contenido de carbono orgánico se obtuvo mediante la metodología propuesta por Walkey (1947) modificada por Gaudette *et al.* (1974). La técnica consiste en pesar 250 mg de muestra seca en matraces Erlenmeyer de 500 ml, se añaden 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1N y 20 ml de una solución de $AgNO_3/H_2SO_4$ concentrado y se colocan en una plancha durante 30 minutos a $140^\circ C$. Después de haber transcurrido el tiempo en la plancha, las muestras son aforadas a 200 ml con agua destilada. Se añaden 10 ml de H_2PO_4 al 85%, 200 mg de NaF y 15 gotas de indicador difenialamina. La muestra fue titulada con sulfato ferroso amoniacal con el fin de equilibrar el exceso de $K_2Cr_2O_4$ 0.5 N. La finalización de la titulación se presentó con un vire de color negro a un color verde oscuro. A la vez que las muestras fueron preparadas y analizadas se corrió una curva de calibración con dextrosa como estándar, con la finalidad de que las lecturas obtenidas de las muestras, fueron calculadas con el volumen de titulante gastado. Los estándares utilizados fueron los siguientes, señalando antes que el estándar 1 es una solución de 2.5 g de dextrosa y no se le hizo dilución, el estándar 2 con una dilución de 0.25, el tres de 0.5, el cuatro de 1 y el cinco con dilución de 2.

7.4. Factor de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (FE) es calculado con la finalidad de establecer un índice de contaminación en las muestras de sedimento. Un valor alto del (FE) significa que el metal se encuentra enriquecido a comparación de alguno de los metales que mayormente se encuentra presente en la corteza terrestre (en este caso utilizando como normalizador al aluminio) (Covelli y Fontolan, 1977). La fórmula para determinar el factor de enriquecimiento viene dada por la siguiente ecuación (Buat-Mènard, 1979):

$$FE = [M] / [Al] \text{ (medido del área de estudio)} / [M]_0 / [Al]_0$$

Donde [M] es la concentración del metal obtenida,

$[M]_0 / [Al]_0$ representa a la concentración en la corteza terrestre.

7.5. Análisis de compuestos orgánicos persistentes

7.5.1. Pretratamiento de las muestras

Las muestras congeladas fueron liofilizadas con la finalidad de extraer el contenido de agua. Una vez secas, se hicieron pasar por un tamiz de 5 μm para descartar arenas y arcillas (tanto para las muestras de metales pesados y de PAHs). El material fino se molió y se guardó para su respectivo análisis. Se hicieron muestras compuestas, las cuales vienen detalladas en la figura 7, en base a la composición, apariencia y textura de las muestras.

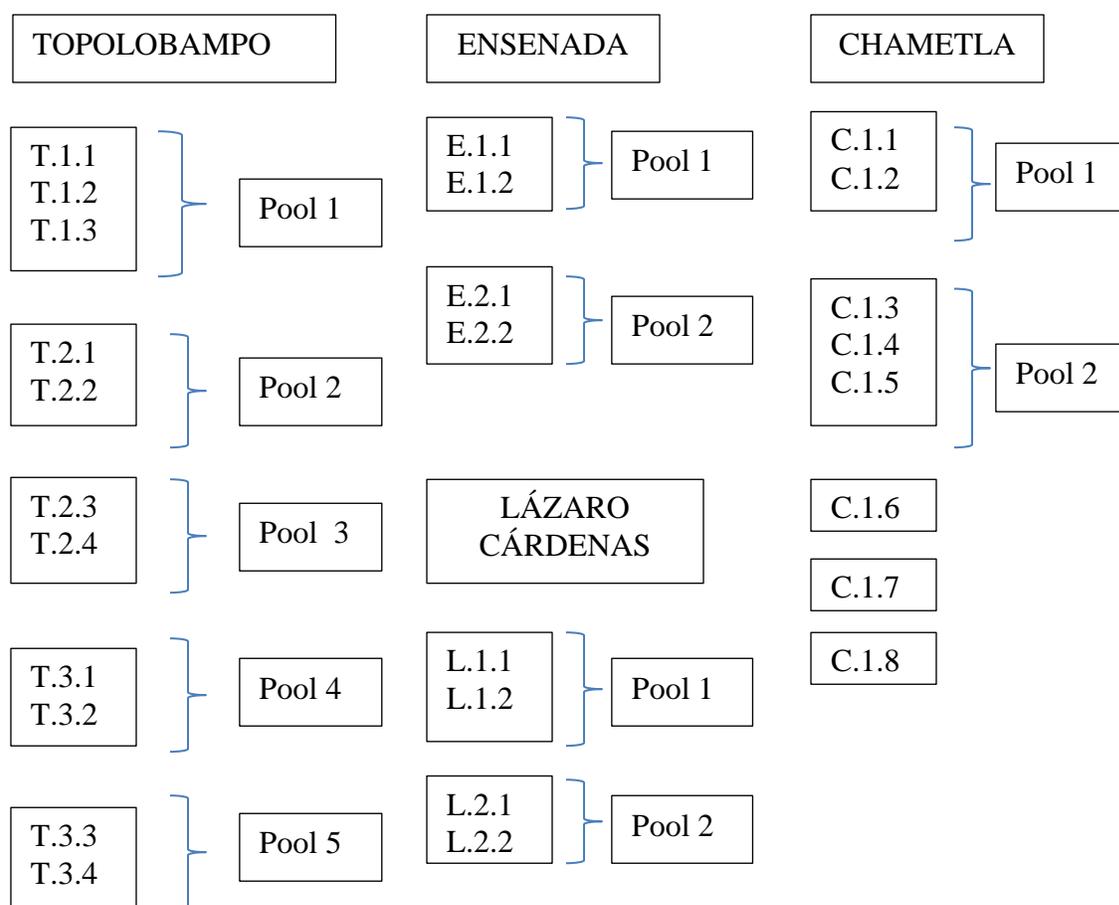


Figura 7. Representación de las muestras compuestas, con base a las características físicas del sedimento recolectado en los puertos de Topolobampo, Ensenada, Chametla y Lázaro Cárdenas.

7.5.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los procedimientos analíticos empleados para la determinación del grupo de los PAHs estuvieron basados en las técnicas analíticas para compuestos orgánicos de la NOAA (MacLeod *et al.*, 1985). La técnica consistió en los pasos descritos a continuación.

7.5.2.1. Procedimiento de extracción

Se pesó una submuestra de 20 g de la muestra compuesta en un dedal de extracción (mediano) y se le agregaron los patrones internos (100 µl de 4,4 dibromo octafluoruro de bifenilo (DBOBF) y 1 ml de 9,10 dihidroantraceno). Se agregaron 200 ml de diclorometano a un matraz de fondo redondo de 250 ml junto con cuerpos de ebullición (perlas de vidrio). En cada lote de muestras a analizar se incluyó un blanco de reactivos al cual se le agregaron los patrones internos mencionados anteriormente. Los sistemas Soxhlet fueron armados y llevados a reflujo durante 8 a 12 horas. La fracción de diclorometano se evaporó en un sistema RotaVap hasta un volumen de 15 ml. La muestra se trasvasó cuantitativamente a un tubo de centrífuga, se colocaron en CentriVap para terminar de evaporar la muestra hasta 5 ml (con flujo de nitrógeno para asegurar que llegaran en ese volumen) y se cambió el solvente a hexano. La muestra fue trasvasada a un vial de 8 ml para luego pasar por cromatografía en columna.

7.5.2.2. Cromatografía en columna

Se empacó una columna cromatográfica de vidrio con llave de teflón y provista con un tapón de lana de vidrio. Se lavó la columna con 20 ml de diclorometano, se desecharon y agregaron otros 25ml para lograr un empaque uniforme. Se pesaron 10 g de alúmina y 20 g de gel de sílice. Primero se agregó el sulfato de sodio (1 cm) y después la alúmina vía seca, usando un embudo y manteniendo la llave abierta pero sin permitir que la columna se secase. Se golpeó ligeramente la columna con un lápiz. Posteriormente al gel se le agregaron 30 ml de cloruro de metileno y se vertieron en la columna, mediante un embudo y manteniendo la llave abierta durante el empaque. Se agregaron nuevamente

sulfato de sodio (1 cm) y polvo de cobre (1 cm). Cuando el solvente alcanzó la superficie del cobre se intercambi6 el cloruro de metileno por 50 ml de hexano.

Para eluir la muestra, se dej6 que el nivel del solvente baje a la superficie del polvo de cobre y agreg6 la muestra junto con 3 enjuagues del vial (0.5 ml cada uno). La llave se abri6 para que penetre la muestra e inici6 el procedimiento de eluci6n: fracci6n 1 con 100 ml de hexano y fracci6n 2 con 200 ml de hexano: diclorometano 1:1.

Se evaporaron ambas fracciones, utilizando columnas Snyder y en ba6o maría, hasta un volumen de 5 ml. La muestra se trasvas6 cuantitativamente a un tubo graduado y concentraron mediante un flujo de nitr6geno hasta 2 ml y poco a poco se fue cambiando el solvente a hexano para el caso de la fracci6n 2. Se trasvas6 cuantitativamente a viales de 2 u 8 ml.

La fracci6n 1 que contiene los hidrocarburos alifáticos saturados, se analiz6 por cromatografía de gases utilizando un detector de ionizaci6n de flama. La fracci6n 2 se pas6 por cromatografía de exclusi6n. La fracci6n 2 que contenía los hidrocarburos aromáticos y plaguicidas y policlorobifenilos se le agreg6, antes de inyectarse, los estándares de TCMX (2,4,5,6-tetracloro-m-xileno; 100 µl a cada muestra) y O-terfenil (5 µl a cada muestra) siendo analizados por cromatografía de gases utilizando detector de ionizaci6n de flama y detector de captura de electrones para cada grupo respectivamente.

Los cálculos se realizaron con base a curvas de estándares tradicionales o mediante el programa de cálculo TEXAS (Wade *et al.*, 1988). El límite de detecci6n que se estim6 fue de 0.5 ng/g, menores a ellos se consideraron despreciables.

Los índices empleados para conocer el origen de los PAHs son los que incluyen Phe/An, Flt/Py y BPM/APM (Benner, 1990; Benlahcen *et al.* 1997; Piazza *et al.*, 2008; Arias *et al.* 2010) y algunos otros como An/ (An+ Flt), Flt/(Flt+Py), BaA/(BaA+Ch) y Per/Σ PAHs cuya informaci6n es tambi6n relevante. En el caso

de la relación Phe/An, ésta funciona como indicador de la fuente pirolítica o petrogénica; al ser <10 indica una fuente pirolítica, mientras que si es >10 muestra un origen petrogénico. Esto se debe a que a temperaturas altas el índice Phe/An presenta proporciones bajas; mientras que cuando la mezcla de petróleo no sufre algún proceso de combustión o exposición a altas temperaturas, el índice resulta mayor (Benner, 1990). Este índice comúnmente se contrapone con el Flt/Py ya que ambos índices establecen, de manera directa, el origen petrogénico o pirolítico de la muestra. El Flt/Py es un buen indicador ya que el pireno es uno de los PAHs más abundantes de la mezcla del crudo bajo condiciones normales; mientras que al aumentar la temperatura, el pireno deja de ser más abundante que el fluoranteno (Benlahcen *et al.* 1997).

7.5.3. Metales pesados

Las muestras compuestas fueron sometidas a un proceso de digestión con la finalidad de poner en solución a los metales que en encuentran adheridos o bien forman parte del sedimento. Dicho proceso de digestión consistió en llevar a las muestras a solución en agua regia invertida (tres mililitros de HNO_3 , un mililitro de HCl y HF) (Loring y Rantala, 1992; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2008).

Una vez que se pesaron 0.25 g de muestra, se llevaron a solución con 7 ml de agua regia en un recipiente de teflón Savilex, dejándose en predigestión durante 12 horas aproximadamente. Al término del tiempo de las predigestiones, las muestras se colocaron sobre una plancha y se calentaron a una temperatura de 120 a 140° C durante 3 horas. Transcurrido el tiempo, se dejaron enfriar los Savilex y el digerido se transfirió a un recipiente de polipropileno de 30 ml para llevarlo a un aforo de 25 ml con agua miliQ.

Los metales se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica usando el equipo Varian Spectra 220-AA. Las concentraciones de metales cuyas concentraciones estuvieron en $\mu\text{g/g}$ se analizaron mediante el método de flama; mientras que el horno de grafito se empleó para aquellos metales que se encontraron en ng/g . Además se empleó una lámpara de deuterio con la finalidad

de corregir el fondo y así reducir las interferencias generadas. En el caso del Cd y del As se empleó además el paladio como modificador de matrices (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2008; Olvera-Banderas, 2011). Para el análisis de Al, se usó una solución matriz de KCl con la finalidad de evitar la ionización de dicho elemento, la determinación de llevó a cabo mediante el espectrofotometría de absorción atómica a la de flama (Loring y Rantala, 1992).

En el caso del Hg, se empleó la metodología propuesta por Hatch y Ott (1968) modificada por Loring y Rantala, (1992), la cual consiste en el análisis del mercurio elemental resultado de la reducción del mercurio Hg^{+2} al reaccionar con Sn. Este mercurio elemental (Hg^0) es analizado mediante absorción atómica acoplado a un equipo de generador de vapor en frío

7.6. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se hicieron las pruebas de tendencia central y las pruebas de dispersión las cuales incluyen la media y la desviación estándar. Después se utilizó la prueba para la normalidad de Kolmogorov-Smirnov para comprobar una distribución normal de los datos obtenidos. La prueba de Cochran (Zar, 1999) se empleó con la finalidad de comprobar una homocedasticidad de los datos. Una vez realizadas estas pruebas, los datos se ingresaron al programa STATISTICA, los datos resultaron paramétricos. Se hizo una prueba t de student para comprobar si existía alguna diferencia significativa entre las medias de los contaminantes de los puertos.

Por último, se realizaron pruebas de correlación entre los contaminantes de todos los puertos, con la finalidad de identificar alguna relación entre algunos de ellos; considerando como significativos aquellos valores $p < 0.05$ utilizando también el programa STATISTICA (StatSoft, INC. 2005, data analysis software system, versión 7.1 www.statsoft.com). También se hicieron correlaciones entre la granulometría, la materia orgánica y los contaminantes.

8. RESULTADOS Y DISCUSION

8.1. Caracterización geoquímica del sedimento

8.1.1. Granulometría y carbono orgánico

La granulometría de las muestras de sedimentos de dragado obtenidos en diferentes puertos y de la laguna de Chametla se muestra en la Tabla 5. Se observa que las muestras de Topolobampo tienen un mayor porcentaje de contenido de arena (del 83 al 91 %) que de material fino (9.1 al 17.0%). El sitio de dragado era el canal de navegación, lo cual indica que se conforma de arena y grava. Este comportamiento fue similar tanto en los sitios 1 y 3, pero en el caso del sitio 2 se tuvo un intervalo de 69.8 a 76% de limos y arcillas debido a la cercanía de la zona del dragado a la zona industrial, que probablemente posee aguas más calmadas y permite que se depositen partículas más finas.

En el caso del puerto de Lázaro Cárdenas las muestras presentaron una gran proporción de arena y grava en comparación al material fino (Tabla 5). Encontrándose una relación que va del 96.9 al 99.2% para arenas y gravas, y de 0.8 a 3.4% para el material fino. La zona del muestreo contenía alto contenido de arenas y grava ya que este sitio anteriormente correspondía a una extensión terrestre del puerto.

Para el puerto de Ensenada se muestran valores (Tabla 5) entre 2.4 y 15.7% para el caso de arenas y valores entre 84.3 y 97.6% de material fino. El material dragado del sitio C de la laguna de Chametla presentó porcentajes de arenas entre 40.5 y 42.8%, y un intervalo para el material fino entre 55.7 y 58% (Tabla 5).

En el sitio B, correspondiente a la zona central de la laguna, los valores obtenidos fueron mayores para el caso del material fino (87.2-88.3%) que para las arenas (10.6-11.6%). En la zona C, que corresponde al canal de Romero, las muestras mostraron porcentajes más parecidos que los de los puertos anteriores;

para las arenas osciló entre 29.5 y 33.5% mientras que para el material fino estuvo entre 66.1 y 69.8%.

Las granulometrías de los puertos se representaron en un triángulo de Folk, después de haber sido procesados los resultados con el programa SEDPLOT, los cuales se representan en la Figura 8. En el cual las muestras de Lázaro Cárdenas quedan en el tope de la pirámide indicando que predominan arenas. En el caso de Topolobampo, debido a que las muestras son del canal de navegación, quedan clasificadas como limo arenosas a excepción de las muestras cercanas al puerto en donde se clasifican como arena limosas, mientras que las muestras de Chametla son clasificadas como muestras arena limosas. En contraste a las muestras de Lázaro Cárdenas, las muestras de Ensenada se clasifican como muestras limosas.

En el caso del carbono orgánico los porcentajes más elevados se encontraron en sitios donde la actividad marina o el movimiento de aguas (energía) no es tan intensa. Tal es el caso de las muestras del sitio 2 del puerto de Topolobampo en donde los valores oscilaron entre 1.48 y 1.65%. En el puerto de Ensenada también presentaron porcentajes entre 1.15 y 1.73%. El sitio A de Chametla presentó valores del 1.82 a 2.59% (siendo los valores más altos) atribuible a que el área se encuentra rodeada por un denso sistema de manglares y otras halófitas, además el sitio está influenciado por la descarga de granjas camaronícolas así como de poblaciones cercanas. Para el sitio C de Chametla, que es la zona de tiro de la zona A, los valores estuvieron entre 1.26 y 1.68%.

Tabla 5. Granulometría y contenido de carbono orgánico (C-org) del sedimento dragado, en porcentaje, correspondiente a los puertos de Topolobampo, Lázaro Cárdenas, Ensenada y laguna de Chametla.

Muestra	Arenas	Limos	Arcillas	Material Fino	C-org
Topolobampo					
1.1	85.6	14.0	0.4	14.4	0.72
1.2	90.9	8.0	1.1	9.1	0.43
1.3	83.0	16.6	0.4	17.0	0.46
2.1	25.3	72.5	2.1	76.7	1.48
2.2	23.7	75.1	1.2	76.3	1.62
2.3	28.9	69.9	1.2	71.1	1.65
2.4	21.0	76.7	2.3	79.0	1.38
3.1	86.1	13.4	0.5	13.9	0.58
3.2	91.6	8.0	0.4	8.4	0.59
3.3	88.0	11.5	0.5	12.0	0.75
3.4	88.3	10.8	0.9	11.7	0.60
Media	64.8	34.2	1.0	35.4	0.93
Des. Est.	31.9	31.3	0.7	32.1	0.49
Lázaro Cárdenas					
1.1	99.2	0.7	0.1	0.8	0.31
1.2	96.6	0.5	3.0	3.4	0.43
2.1	96.7	0.5	2.8	3.3	0.46
2.2	96.9	0.6	2.6	3.1	0.44
Media	97.4	0.6	2.1	2.7	0.41
Des. Est.	1.2	0.1	1.4	1.2	0.07
Ensenada					
1.1	6.2	93.5	0.2	93.8	0.58
1.2	2.4	97.4	0.2	97.6	0.85
1.3	11.4	88.4	0.2	88.6	1.52
1.4	3.4	96.4	0.2	96.6	1.57
2.1	4.7	95.1	0.2	95.3	1.15
2.2	2.8	96.9	0.2	97.2	1.41
2.3	15.2	84.3	0.5	84.8	1.73
2.4	15.7	84.1	0.2	84.3	1.17
Media	7.7	92.0	0.2	92.3	1.25
Des. Est.	5.6	5.6	0.1	5.6	0.39
Laguna de Chametla (A)					
1	11.5	87.2	1.2	88.4	2.59
2	10.6	88.3	1.1	89.4	1.82
Media	11.6	87.8	1.2	88.9	2.21

Des. Est.	0.6	0.8	0.1	0.7	0.54
Laguna de Chametla (B)					
3	31.9	67.4	0.7	68.1	0.87
4	33.5	66.1	0.4	66.5	0.29
5	29.5	69.8	0.7	70.5	0.95
Media	31.6	67.8	0.6	68.4	0.70
Des. Est.	2.0	1.9	0.2	2.0	0.36
Laguna de Chametla (C)					
6	42.8	55.7	1.6	57.2	1.26
7	41.1	57.0	2.0	59.0	1.68
8	40.4	58.0	1.6	60.0	1.37
Media	41.4	56.9	1.7	58.7	1.44
Des. Est.	1.2	1.2	0.2	1.4	0.22
Media *	30.2	68.7	1.2	69.9	1.35
Des. Est.*	12.7	12.9	0.5	12.6	0.70

*Promedio y desviación estándar de los 3 sitios.

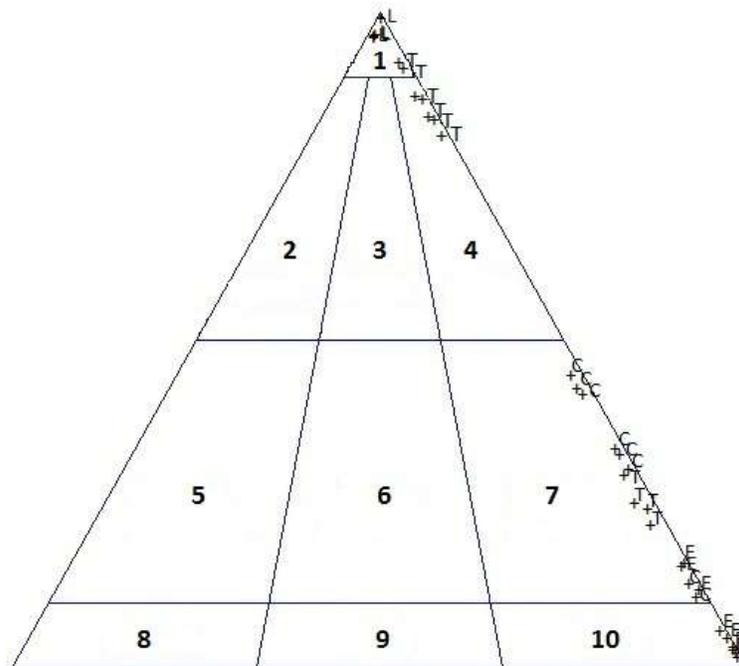


Figura 8. Triángulo de Folk de las muestras de puertos de Ensenada (E), Topolobampo (T), Chametla (C) y Lázaro Cárdenas (L). 1, arenas; 2, arena arcillosa; 3, arena lodosa; 4, arena limosa; 5, arcilla arenosa; 6, lodo arenoso; 7, limo arenoso; 8, arcilla; 9, lodo; 10, limo.

8.1.2. Metales pesados

8.1.2.1. Control de calidad analítica

Para los análisis de metales pesados se corrió a la vez un estándar para sedimentos marinos cuyo nombre comercial es el BCSS-1, obteniéndose las concentraciones de metales que aparecen en la Tabla 6.

Tabla 6. Concentraciones analizadas de metales pesados ($\mu\text{g/g}$) en el material de referencia BCSS-1 para sedimentos marinos.

	Concentración establecida	Concentración encontrada	Porcentaje de recuperación (%)
Al	15.67 ^a	15.8 \pm 0.5	101
Cr	1.22	1.1 \pm 0.6	91
Cu	0.186	0.188 \pm 0.008	101
Hg	0.04	0.03 \pm 0.01	85
Pb	227 ^b	223.5 \pm 1.9	98
Zn	1.19	1.08 \pm 0.07	90

Concentración en mg/g (^a) y ng/g (^b).

8.1.2.2. Cromo

Las concentraciones de Cr (Fig. 9) fueron comparables entre los puertos de Topolobampo (32.0 \pm 2.0 mg/kg), Chametla (32.0 \pm 12.4 mg/kg) y Lázaro Cárdenas (28.7 \pm 4.0 mg/kg) a excepción del puerto de Ensenada donde estuvieron más elevadas (48.6 \pm 3.7 mg/kg). Estas últimas concentraciones pueden ser debidas a un enriquecimiento natural de cromo en el puerto de Ensenada o también debido a que la localización de los astilleros es muy próxima al sitio de muestreo, o bien

que la tasa de recirculación de agua es baja. Los demás puertos se comportan de manera similar entre ellos.

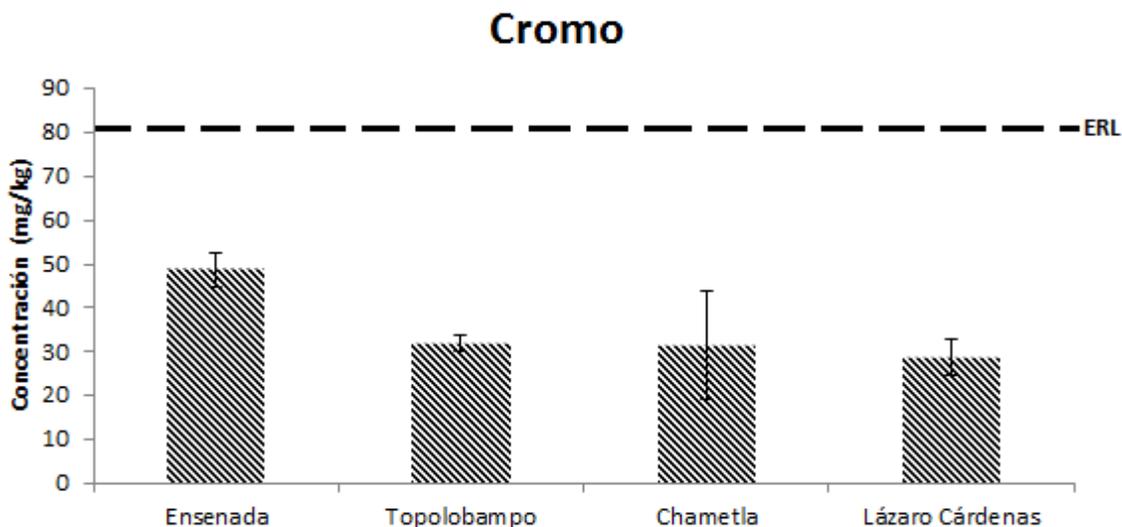


Figura 9. Concentraciones de Cr (mg/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano. El ERL (Long *et al.*, 1995) indica las concentraciones bajo las cuales no ocurrirá o muy rara vez se producirá un efecto adverso en la biota asociada con tales sedimentos.

Las concentraciones de Cr para los cuatro puertos se encuentran por debajo del ERL (Long *et al.*, 1995) lo cual indica que no representan un riesgo para las comunidades asociadas a los sedimentos. En estudios hechos en México (Tabla 8), las concentraciones del presente trabajo, se encuentran ligeramente altas al compararlas con las del puerto de Salina Cruz (González-Macías *et al.*, 2006), Bahía de Boco-chibampo (Ochoa-Valenzuela *et al.*, 2009) y bahía de Mazatlán (Green-Ruíz *et al.*, 2006); con concentraciones de 27.9 mg/kg, 11.41 mg/kg y 31 mg/kg, respectivamente; pero a su vez menores que las registradas por Rodríguez-Meza *et al.*, (2009) en Bahía Concepción (71.0 mg/kg). Otros estudios (Tabla 9) como el elaborado en Golfo de Mannar, India (Jonathan *et al.* 2004); puerto de Nápoles, Italia (Adamo *et al.* 2005); y en la laguna costera Taihu, China (Zhang *et al.*, 2012), encontraron concentraciones superiores a las de este estudio; 177 mg/kg, 10-162 mg/kg y 81.3 mg/kg, respectivamente.

8.1.2.3 Cobre

En la Figura 10 se muestran las concentraciones de Cu obtenidas en los materiales dragados de los puertos; se observó claramente que las concentraciones de Cu en el puerto de Ensenada superaron al resto de los puertos. Dichas concentraciones (promedio) en el puerto de Ensenada fueron de 38.28 ± 0.02 mg/kg, en Lázaro Cárdenas fueron de 14.1 ± 0.9 mg/kg, para Topolobampo fueron de 10.4 ± 4.0 mg/kg y en el caso de Chametla de 9.8 ± 3.9 mg/kg.

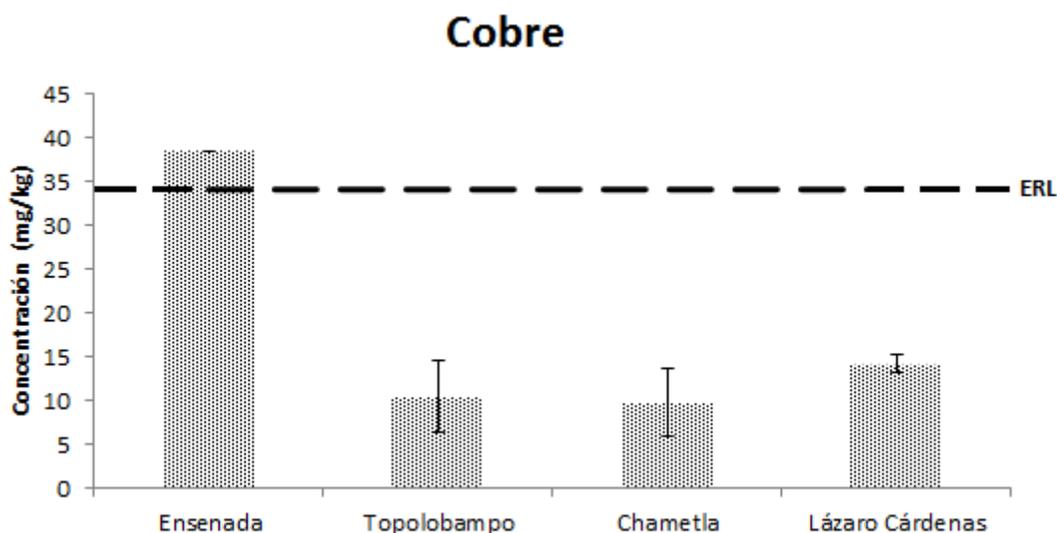


Figura 10. Concentraciones de Cu (mg/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano. El ERL (Long et al., 1995) indica las concentraciones bajo las cuales no ocurrirá o muy rara vez se producirá un efecto adverso en la biota asociada con tales sedimentos.

En Ensenada el enriquecimiento podría deberse de manera natural y/o también debido a la influencia de los astilleros, ya que se usan pinturas para los cascos de los barcos, lo cual puede aumentar la concentración de este elemento, además de lo proveniente de las aguas residuales de las industrias vecinas al sitio de muestreo.

Las concentraciones de Cu obtenidas en el presente estudio son comparables a las encontradas por Jara-Marini *et al.*, (2008) en el puerto de Mazatlán (16-44 mg/kg), Rodríguez-Meza *et al.*, (2009) en Bahía Concepción (20 mg/kg) y Aguilar *et al.* (2012) en la laguna de Términos (18.91 mg/kg) (Tabla 8). Mientras que al comparar estas concentraciones con otras obtenidas en diferentes partes del mundo (Tabla 9), estas se encuentran por debajo; tal es el caso del puerto de Rotterdam (Van der Hurk *et al.*, 1997), el Golfo de Mannar (Jonathan *et al.*, 2004) y el puerto de Nápoles (Adamo *et al.*, 2005), cuyas concentraciones son de <5-40 mg/kg, 57 mg/kg y 40-415 mg/kg, respectivamente.

8.1.2.4. Mercurio

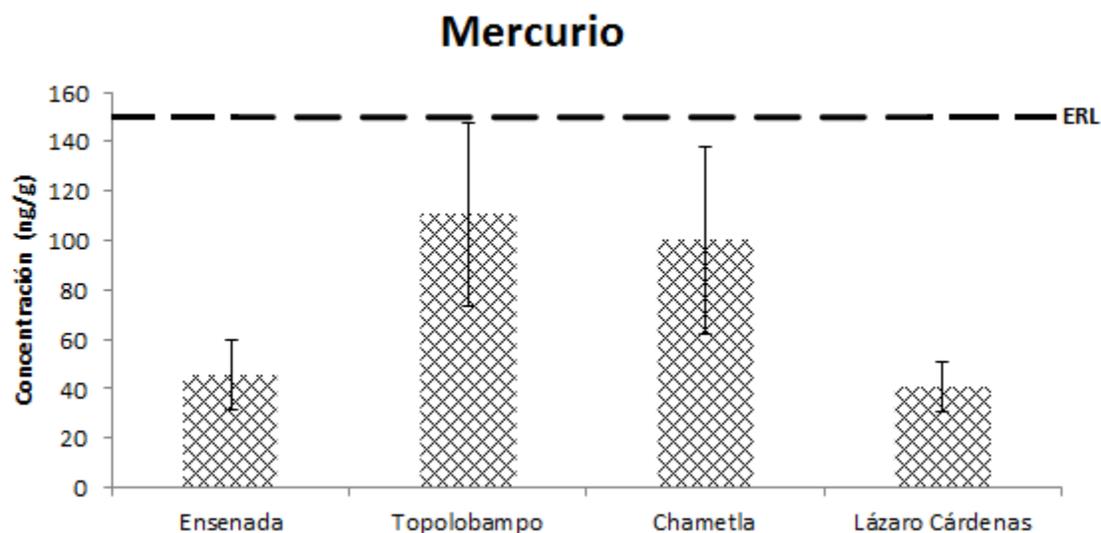


Figura 11. Concentraciones de Hg (ng/g) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano. El ERL (Long *et al.*, 1995) indica las concentraciones bajo las cuales no ocurrirá o muy rara vez se producirá un efecto adverso en la biota asociada con tales sedimentos

Las concentraciones de Hg en los puertos de Topolobampo y Chametla fueron las más altas (Fig. 11), con 110.5 ± 37.0 ng/g y 100.2 ± 38.0 ng/g, respectivamente; mientras que en los puertos de Ensenada y Lázaro Cárdenas se encontraron las concentraciones más bajas 47.2 ± 14.0 ng/g y 40.8 ± 10.0 ng/g, respectivamente. A pesar de que algunas muestras del puerto de Topolobampo

alcanzaron el ERL, no se pueden considerar como una amenaza para la biota, sin embargo, es necesario disminuir estos niveles para que no causen un afecto adverso a las comunidades, pero sobre todo efectuar estudios para dilucidar en que forma química se encuentran estos niveles de Hg.

Al comparar las concentraciones obtenidas con otros estudios nacionales (Tabla 8), se tiene que los niveles de Hg aquí encontrados son muy parecidos a trabajos como el de Carreón-Martínez *et al.* (2002) en el puerto de Ensenada quienes encontraron concentraciones de 120 ng/g y Aguilar *et al.* (2012) en la laguna de Términos con 47 ng/g. A nivel internacional (Tabla 9), las concentraciones se encuentran ligeramente elevadas ya que Buruaem (2012) registró concentraciones de <30-40 ng/g en el puerto de Mucuripe y Mohammed *et al.* (2012) de 60 ng/g en el puerto Point Lisas.

La presencia de Hg en Topolobampo y Chametla podría ser atribuible a fuentes naturales y antrópicas como uso de pinturas y plaguicidas para el cuidado de los cultivos. Debido a que ni Ensenada ni Lázaro Cárdenas tienen como principal actividad el traslado de granos ni existen cultivos agrícolas a sus alrededores, la concentración de Hg se puede deber más bien a que es de origen terrígeno natural o bien a la quema indistinta de maderas y/o combustibles fósiles. Es importante mencionar que la concentración de Hg en Ensenada fue menor con respecto a la que registró Carreón-Martínez *et al.* (2002, Tabla 8), lo que se podría deberse a que las actividades relacionadas con este metal se han reducido sus emisiones.

8.1.2.5. Plomo

El Pb estuvo por debajo del ERL en los cuatro puertos (Fig. 12). En Chametla se encontró una concentración de 23.1 ± 4.2 mg/kg, en Topolobampo fue de 22.7 ± 13.5 mg/kg, en Ensenada de 16.7 ± 1.3 mg/kg y Lázaro Cárdenas 8.9 ± 0.2 mg/kg. El origen de las concentraciones de Pb en la laguna podrían deberse a un enriquecimiento natural del sitio y/o a la descarga de efluentes enriquecidos en este metal, así como a las embarcaciones de motor que transitan en este cuerpo

de agua podrían relacionarse a estas concentraciones. Ruelas-Inzunza *et al.* (2011) encontraron que los sedimentos cercanos a la laguna de Chametla se encuentran enriquecidos en Pb, debido a la actividad minera que se desarrolla en la parte alta del río Baluarte, lo cual trae consigo el arrastre de dicho material y mediante infiltraciones o remociones de suelos, el Pb llega al cuerpo lagunar. En los puertos restantes, las mayores fuentes de este Pb podrían ser debido al tipo de combustible empleado por las embarcaciones así como los efluentes continentales ricos en Pb.

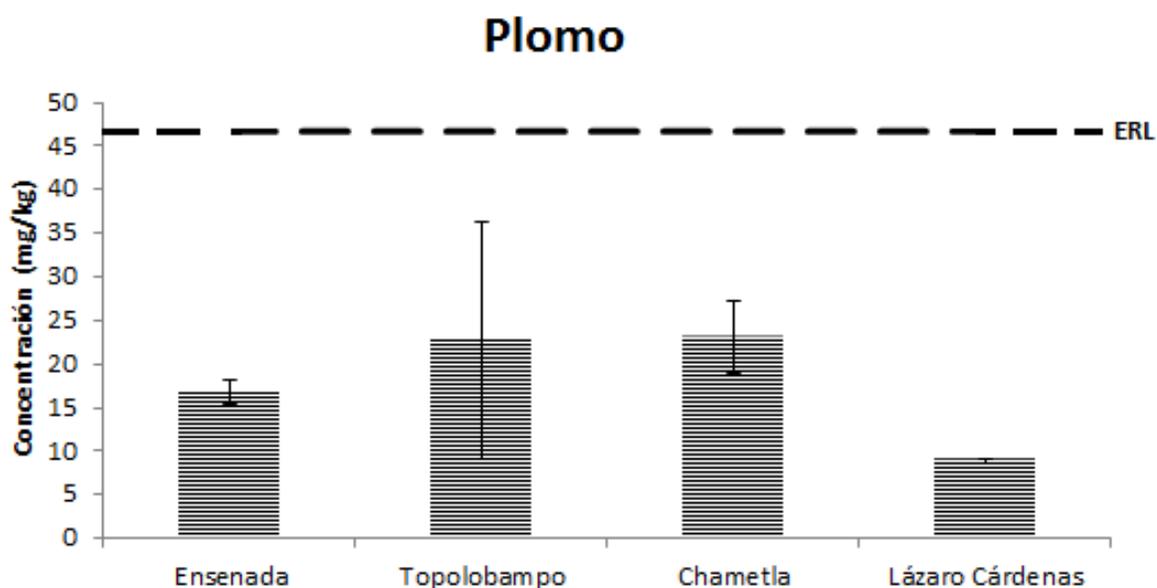


Figura 12. Concentraciones de Pb (mg/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano. El ERL (*Long et al.*, 1995) indica las concentraciones bajo las cuales no ocurrirá o muy rara vez se producirá un efecto adverso en la biota asociada con tales sedimentos.

En estudios a nivel nacional (Tabla 8), las concentraciones de Pb de otros sitios se encuentran por encima de las concentraciones de este estudio; tal es el caso de la bahía de Salina Cruz (*González-Macías et al.* 2006) con 26.84 mg/kg, Bahía Concepción (*Rodríguez-Meza et al.*, 2009) con 31 mg/kg y las desembocaduras de los ríos Papagayo y Santiago (*Mellado-Vázquez*, 2011), con 35.6-50.1 mg/kg y 27.8-33.6 mg/kg, respectivamente. En cambio, al compararlas

las concentraciones de este estudio con estudios internacionales (Tabla 9) las concentraciones resultan ser altas, como en bahía Jobos (Aldorando-Torres *et al.* 2010) cuyas concentraciones fueron de 11 mg/kg, bahía de Safaga (Abd El Wahab, 2012) con 3-7.2 mg/kg y puerto de Mucuripe (Buruaem *et al.*, 2012) con <2-3.6 mg/kg.

Mientras que en otros sistemas acuáticos se han encontrado valores mayores a los de este estudio, tal es el caso del elaborado por Langston (1986) en el estuario de Mersey, donde se encontraron concentraciones de 67-205 mg/kg; Scoullos (1986) reportó concentraciones de 20-500 mg/kg en Golfo de Elefsis y Ridgeway y Price (1987) en las áreas costeras de Escocia reportaron concentraciones de 15-123 mg/kg. En un estudio del estuario del Lago Macquarie se reportaron concentraciones de 2-1050 mg/kg en un estudio elaborado por Batley (1987).

8.1.2.6. Zinc

En la Figura 13 se muestran las concentraciones de Zn encontradas en las muestras de sedimentos de este estudio. Estas concentraciones son de 61.8 ± 11.2 mg/kg para el puerto de Topolobampo, 97.4 ± 34.2 mg/kg para Chametla, 33.8 ± 1.8 para Lázaro Cárdenas y 110.2 ± 7.7 mg/kg para Ensenada, siendo este último el puerto con mayor concentración lo cual pudiera deberse a la cercanía del sitio de dragado con los astilleros, la actividad antropológica y el escaso recambio de agua que ocurre en esta sección del puerto.

El Zn podría no representa un riesgo para las comunidades cercanas al sitio de dragado ya que en todos los casos se encuentra por debajo de los niveles de acción propuestos por el CEDEX (Tabla 3) y la NOAA (Tabla 4).

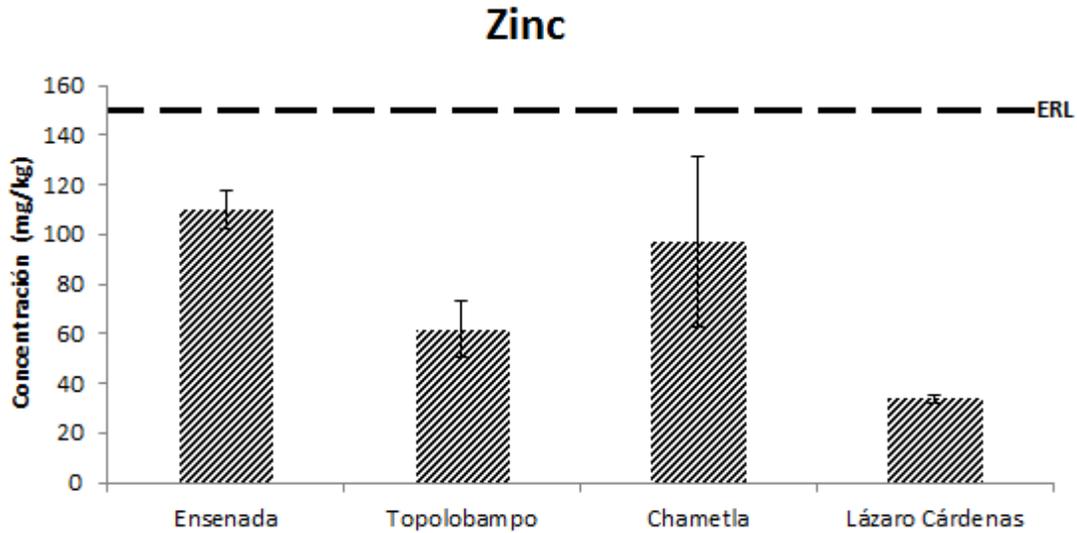


Figura 13. Concentraciones de Zn (mg/kg) en sedimentos dragados del Pacífico Mexicano. El ERL (*Long et al.*, 1995) indica las concentraciones bajo las cuales no ocurrirá o muy rara vez se producirá un efecto adverso en la biota asociada con tales sedimentos.

En cuanto a estudios a nivel nacional, las concentraciones de Zn de este estudio son más altas; tal es el caso del Estuario de Tijuana (*Muñoz-Barbosa*, 2004) y bahía de Salina Cruz (*González-Macías et al.*, 2006) cuyas concentraciones oscilaron entre 24.5 mg/kg y 55.27 mg/kg, respectivamente, pero son menores que las encontradas por *Jara-Marini et al.* (2006), 21-331mg/kg en el puerto de Mazatlán y por *Mellado-Vázquez* (2011), 140.8-161.9 mg/kg en la desembocadura del río Papagayo (Tabla 8). Al igual que resultan bajos en comparación con el puerto de Nápoles (*Adamo et al.* 2005) 41-1196 mg/kg y puerto de Santos (*Buruaem et al.*, 2012) 509-1077 mg/kg; y muy parecidas a las registradas por *Mohammed et al.*, (2012) en el puerto de Point Lisas 60-93 mg/kg y por *Zhang et al.*, (2012) en la laguna de Taihu, 104 mg/kg (Tabla 9).

8.1.2.7. Factores de enriquecimiento

Se calcularon los factores de enriquecimiento (FE) para los metales estudiados (Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) siguiendo la fórmula propuesta por Covelli y Fontolan (1977) pero con las concentraciones de metales de la corteza terrestre dados por Martin y Maybeck (2001). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Factores de enriquecimiento de metales pesados en los puertos de Topolobampo, Chametla, Lázaro Cárdenas y Ensenada.

Puerto	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
Topolobampo	4.5±0.2	3.2±1.2	16.3±5.6	14.1±8.4	4.8±0.7
Chametla	4.4±3.2	3.1±0.6	14.8±2.8	14.4±2.0	7.6±4.2
Lázaro Cárdenas	5.0±0.8	5.4±0.5	7.4±1.9	6.9±0.1	3.3±0.2
Ensenada	6.0±0.7	10.5±0.4	5.9±1.6	9.2±0.4	7.6±0.3

*Los valores fueron calculados empleando el Al como metal normalizador

De acuerdo a Sutherland (2000) dependiendo del valor del FE se pueden clasificar en: mínimamente contaminado ($FE < 2$), moderadamente contaminado ($5 > FE > 2$), significativamente contaminado ($20 > FE > 5$), fuertemente contaminado ($40 > FE > 20$) y extremadamente contaminado ($FE > 40$). Los valores de FE encontrados para el Cr fluctuaron entre 4.5 y 6, lo cual significa que los puertos de Topolobampo, Chametla y Lázaro Cárdenas se encuentran moderadamente contaminados mientras que el puerto de Ensenada se encuentra significativamente contaminado. En el caso de Cu, los FE mostraron valores entre 3.1 y 10.5; esto significa que tanto en el caso de Topolobampo y Chametla se encuentran moderadamente contaminados, mientras que los puertos de Lázaro Cárdenas y Ensenada entran en la categoría de significativamente moderada. Cabe mencionar que a pesar de que estos dos últimos puertos fueron clasificados de esta manera, el caso de Ensenada es más preocupante debido a que su FE es casi el doble que el de Lázaro Cárdenas. Para el Hg, se encontraron valores entre 5.9 y 16.3 significando que los 4 puertos entran en la categoría de significativamente contaminados; sin embargo, en el caso de Ensenada, el índice

es menor que los demás puertos mientras que en Topolobampo se encontró el valor más alto de FE. Los FE encontrados para el Pb resultaron ser muy similares a los que se presentaron con Hg, solo que en Lázaro Cárdenas se presentó el menor de los FE (6.9) y los otros puertos oscilaron entre 9.2 y 14.4, significando que se encuentran significativamente contaminados los 4 puertos. En cuanto al Zn los valores de FE mostraron que se encuentran moderadamente (Lázaro Cárdenas y Topolobampo) y significativamente (Ensenada y Chametla) contaminados.

Tabla 8. Concentración de metales pesados (mg/kg) en sistemas costeros de México.

Origen	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	Referencia
Corteza terrestre	71.0	32.0	0.08	16.0	127	Martin y Meybeck (2001)
Laguna de La Paz, Baja California Sur	-	-	0.02	-	-	Kot <i>et al.</i> (1999)
Puerto de Ensenada, Baja California	-	-	0.12	-	-	Carreón-Martínez <i>et al.</i> (2002)
Estuario de Tijuana, Baja California	15.0	7.0	-	1.9	24.5	Muñoz-Barbosa <i>et al.</i> (2004)
Golfo de Tehuantepec	-	138.9	-	92.2	-	Ruíz-Fernández <i>et al.</i> (2004)
Bahía de Mazatlán, Sinaloa	31	6.3	-	-	82	Green-Ruíz <i>et al.</i> (2006)
Bahía de Salina Cruz, Oaxaca	27.9	14.02	-	26.84	55.27	González-Macías <i>et al.</i> (2006)
Bahía de Todos Santos, Baja California	-	-	0.02	-	-	Gutiérrez-Galindo <i>et al.</i> (2008)
Urías Mazatlán, Sinaloa	-	16-44*	0.11-0.46*	6.1-59*	21-331*	Jara-Marini <i>et al.</i> (2008)
Bahía Concepción, Baja California	71.0	20.0	0.04	31.0	-	Rodríguez-Meza <i>et al.</i> (2009)
Laguna de Ohuira, Sinaloa	-	6-76*	0.01-0.59*	115-180*	-	Ruíz-Fernández <i>et al.</i> (2009)
Bahía de Bacoichibampo, Sonora	11.41	6.78	-	11.73	-	Ochoa-Valenzuela <i>et al.</i> (2009)
Desembocadura del río Papagayo	27.1-60.7*	28.8-39.1*	-	35.6-50.1*	140.8-161.9*	Mellado-Vázquez (2011)
Desembocadura del río Santiago	ND	11.4-17.9*	-	27.8-33.6*	99-111*	Mellado-Vázquez (2011)
Río Baluarte, Sinaloa	75.62	-	0.53	26.54	-	Ruelas-Inzunza <i>et al.</i> (2011)
Laguna de Términos, Campeche	0.40	18.91	0.47	-	-	Aguilar <i>et al.</i> (2012)
Puerto de Ensenada, Baja California	48.7	38.3	0.05	16.7	110.2	Este estudio
Puerto de Topolobampo, Sinaloa	32.0	10.4	0.11	22.7	61.8	Este estudio
Laguna de Chametla, Sinaloa	31.5	9.8	0.10	23.1	97.4	Este estudio
Puerto de Lázaro Cárdenas, Michoacán	28.7	14.1	0.04	8.9	33.8	Este estudio

ND- Dato no disponible; ***Intervalo de concentraciones** debido a que el valor promedio no se encontraba disponible.

Tabla 9. Concentración de metales pesados (mg/kg) en sistemas costeros del mundo.

Origen	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	Referencia
Corteza terrestre	71.0	32.0	0.08	16.0	127	Martin y Meybeck (2001)
Puerto de Rotterdam, Noruega	-	<5-40*	0.2-0.8*	<10-60*	15-190*	Vanden Hurk <i>et al</i> (1997)
Costa de California, Estados Unidos	39	15	-	11	59	Schiff y Weisberg (1999)
Golfo de Mannar, India	177	57	-	16	73	Jonathan <i>et al</i> (2004)
Puerto de Nápoles, Italia	10-162*	40-415*	-	37-314*	41-1196*	Adamo <i>et al</i> (2005)
Bahía Jobos, Puerto Rico	-	29	ND	11	64	Aldorando-Torres <i>et al</i> (2010)
Bahía de Safaga, Egipto	-	0.2-1.4*	-	3.01-7.2*	3-13*	Abd, ElWahad <i>et al</i> (2011)
Puerto de Santos, Brasil	26-43*	9-27*	0.04-0.64*	7.6-16.7*	509-1077*	Buruaem <i>et al</i> (2012)
Puerto de Mucuripe, Brasil	3-50*	<0-17	<0.03-0.04*	<2.0-3.6*	25-584*	Buruaem <i>et al</i> (2012)
Puerto Point Lisas, Trinidad y Tobago	11-25*	3-17*	ND-0.06*	7.5-15.5*	60-93*	Mohammed <i>et al</i> (2012)
Lago Taihu, China	81.3	27	-	32.4	104	Zhang <i>et al</i> (2012)
Puerto de Ensenada, México	48.7	38.3	0.05	16.7	110.2	Este estudio
Puerto de Topolobampo, México	32.0	10.4	0.11	22.7	61.8	Este estudio
Laguna de Chametla, México	31.5	9.8	0.10	23.1	97.4	Este estudio
Puerto de Lázaro Cárdenas, México	28.7	14.1	0.04	8.9	33.8	Este estudio

ND- Dato no disponible; *****Intervalo de concentraciones debido a que el valor promedio no se encontraba disponible.

8.1.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

8.1.3.1. Concentración y tipos de PAHs analizados

Se analizaron un total de 12 PAHs los cuales se muestran en la Tabla 10. La importancia de estos PAHs radica en que están incluidos en la categoría de los 16 PAHs, establecidos por la Agencia de Protección al Medio Ambiente (EPA) de Estados Unidos, prioritarios debido a su efecto.

Tabla 10. Hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados.

Compuesto	Abreviación	Núm. Anillos
Naftaleno ^a	N	2
Acenafteno ^a	Ac	3
Acenaftileno ^a	Ay	3
Fluoreno ^a	Fl	3
Fenantreno ^a	Phe	3
Antraceno ^a	An	3
Fluoranteno ^b	Flt	4
Pireno ^b	Py	4
Criseno ^b	Ch	4
Benzo (a) antraceno ^b	BaA	4
Benzo (a) pireno ^b	BaP	5
Benzo (e) pireno ^b	BeP	5
Perileno ^b	Per	5
Dibenzo(ah)antraceno ^b	DBA	5

^a bajo peso molecular; ^b alto peso molecular

Las concentraciones individuales de PAHs en los puertos indican en general una mayor dominancia de hidrocarburos de alto peso molecular, principalmente de PAHs de 5 anillos (Tablas 11 y 12).

Tabla 11. Concentraciones de PAHs (ng/g en peso seco) individuales en el material de dragado de los puertos estudiados. Niveles expresados sobre la base del material fino (< 5µm)

Puerto	N	Ac	Ay	Fl	Phe	An	Flt	Py	Ch	BaA	BaP	BeP	Per	DBA	Σ14 PAHs
Topolobampo	ND	ND	ND	ND	1,596	1,246	2,519	2,634	1,844	1,780	2,553	2,139	23,018	ND	39,334
Chametla	ND	ND	ND	ND	ND	953	2,261	2,033	1,109	1,455	977	ND	13,180	ND	21,971
Ensenada	ND	ND	ND	1	4,880	6,805	11,447	15,351	5,737	6,228	10,303	10,378	21,329	8,391	100,857
Lázaro Cárdenas	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,061	1,106	758	822	ND	ND	2,977	ND	6,726

ND- No detectado (<0.5 ng/g)

Tabla 12. Concentraciones de PAHs (ng/g en peso seco) individuales en el material de dragado de los puertos estudiados. Niveles expresados sobre la base del sedimento total.

Puerto	N	Ac	Ay	Fl	Phe	An	Flt	Py	Ch	BaA	BaP	BeP	Per	DBA	Σ14 PAHs
Topolobampo	ND	ND	ND	ND	932	727	1,471	1,538	1,077	1,039	1,491	1,249	13,437	ND	22,960
Chametla	ND	ND	ND	ND	ND	653	1,548	1,392	760	996	669	ND	9,023	ND	15,041
Ensenada	ND	ND	ND	1	4,698	6,551	11,019	14,777	5,522	5,996	9,917	9,990	20,531	8,077	97,078
Lázaro Cárdenas	ND	ND	ND	ND	ND	ND	384	400	274	298	ND	ND	1,077	ND	2,433

ND- No detectado (<0.5 ng/g)

En dichas tablas se muestran las concentraciones de PAHs calculadas en el material fino y luego expresada con base a la muestra total del sedimento. Para ello se asumió que las fracciones limosas, arenosas y gravas se asocian a los PAHs en concentraciones muy bajas y despreciables. En el caso de Topolobampo, los PAHs que se encontraron en mayor concentración fueron: Per, Py, BaP, Flt y BeP; en cambio, los hidrocarburos en menores concentraciones fueron: Ac, Ay, N y Fl. Para Chametla: Per, Flt y Py resultaron los PAHs con mayores concentraciones; sin embargo, el N, Ac, Ay, Fl, Phe, Bep y DBA resultaron por debajo del límite de detección. Las concentraciones en Lázaro Cárdenas se comportaron de manera muy similar a las de Chametla ya que solamente 6 de los 14 PAHs analizados, pudieron ser cuantificados. De esos 6 predominaron el Per, Py y Flt.

El puerto de Ensenada presentó los niveles más altos de PAHs individuales (Per, Pyr, Flt, BeP y BaP) con concentraciones más elevadas a los 10,000 ng/g. De manera gráfica, las concentraciones individuales de PAHs pueden ser observadas en la Figura 14, en donde también se puede observar que solamente 5 de los 14 PAHs estuvieron presentes en todos los puertos, dichos PAHs son Flt, Py, Ch, BaA y Per.

De manera global, las sumatorias de los 14 PAHs analizados en la fracción fina, se pueden observar en la Figura 16. Todos los puertos superan los niveles recomendados por Long *et al.* (1995) que son de ERL 4,022 ng/g y ERM 44,792 ng/g: Lázaro Cárdenas con $6,726 \pm 843$ ng/g, Chametla con $21,971 \pm 3438$ ng/g, Topolobampo con $39,334 \pm 5912$ ng/g y Ensenada con $10,0857 \pm 6332$ ng/g, lo que conlleva a que estos sedimentos representan un riesgo toxicológico para las comunidades asociadas al sitio de dragado así como al sitio de confinamiento.

En base a la clasificación hecha por Yuan *et al.* (2001) quienes proponen una clasificación para el sedimento dependiendo de la sumatoria de PAHs: si es de 0 a 100 ng/g se considera baja la contaminación, si es de 100 a 1000 ng/g es considerada como contaminación moderada, si es de 1,000 a 10,000 ng/g se

clasifica como contaminación alta y, si es >10,000 se habla de una contaminación muy alta. Lo cual indica que Lázaro Cárdenas posea una alta contaminación y, una contaminación muy alta para los puertos de Chametla, Topolobampo y Ensenada.

Estas concentraciones son comparables con las encontradas en los sedimentos de las costas del Mar Mediterráneo registradas por Benlahcen *et al.* (1997) quien encontró niveles de 48,000 ng/g y también, a las encontradas por Guerra (2012) en la bahía de Palassia que estuvieron en un rango de 3,032-87,150 ng/g. Existen localidades como las del puerto de Sidney (McCready *et al.* 2000) y bahía Pialassa (Fabbri, 2006) con concentraciones mayores a los 100,000 ng/g de PAHs en sedimentos (Tabla 13).

En estudios efectuados en México se han encontrado niveles de PAHs más bajos, comparables y más altos a los de este estudio. Por ejemplo, en Bahía Chetumal, Álvarez-Legorreta (2006) registró concentraciones de 25,780 ng/g; mientras que en la Laguna de Sontecomapan, Bahía de Salina Cruz y en el Golfo de Tehuantepec, se encontraron niveles de concentración más elevados a los del presente estudio; 10-41,500 ng/g (Calva, 2002), 100-216,000 ng/g (González-Macias *et al.* 2007) y 61,000-404,000 ng/g (Ruíz-Fernández *et al.*, 2012), respectivamente.

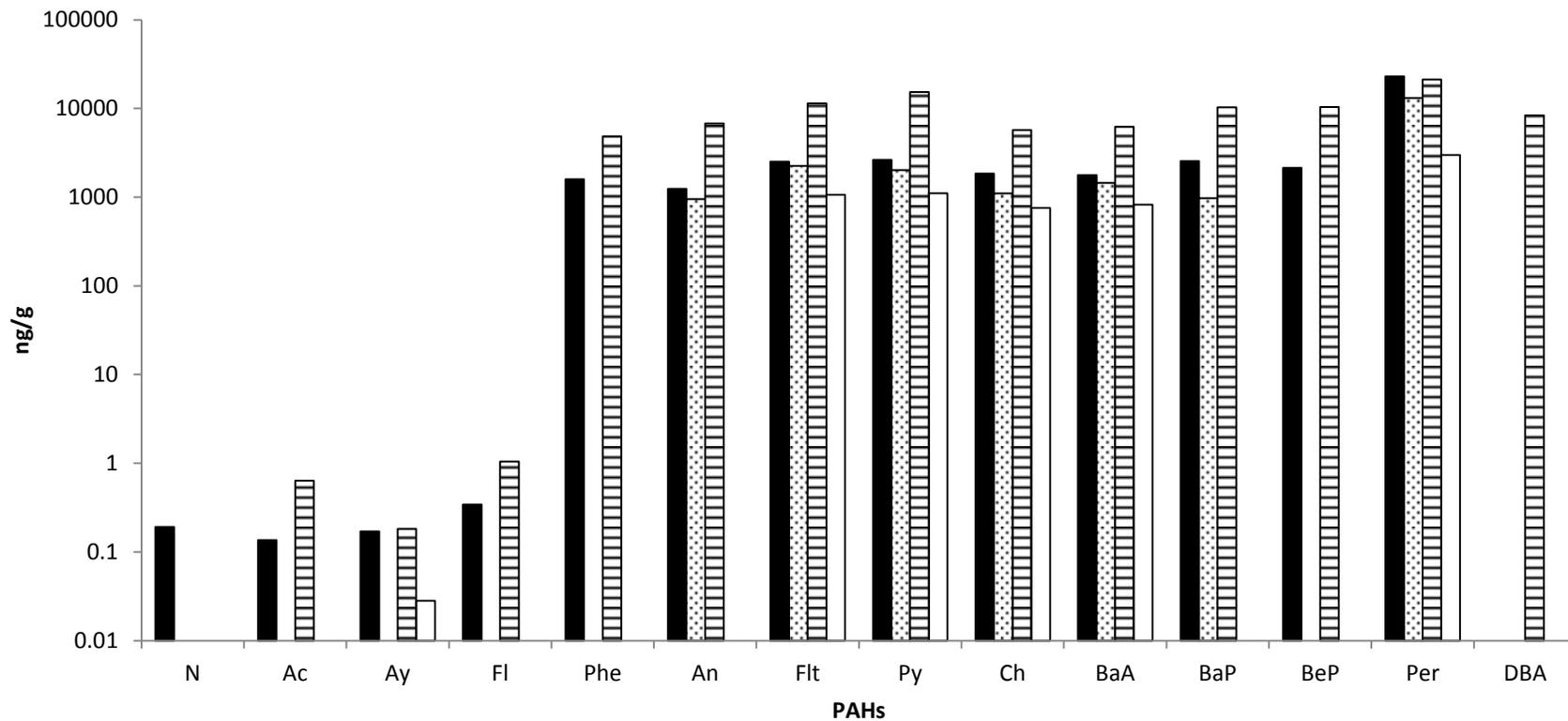


Figura 14. Concentraciones individuales promedio de PAHs (ng/g) en los sedimentos dragados del Pacífico Mexicano calculados a partir de la fracción fina (<5 μm). N, Naftaleno; Ac, Acenafteno; Ay, Acenaftileno; Fl, Fluoreno; Phe, Fenantreno; An, Antraceno; Flt, Fluoranteno; Py, Pireno; Ch, Criseno; BaA, Benzo (a) Antraceno; BaP, Benzo (a) Pireno; BeP, Benzo (e) Pireno; Per, Perileno; y DBA, Dibenzo Antraceno. Topolobampo Chametla ; Ensenada ; Lázaro Cárdenas .

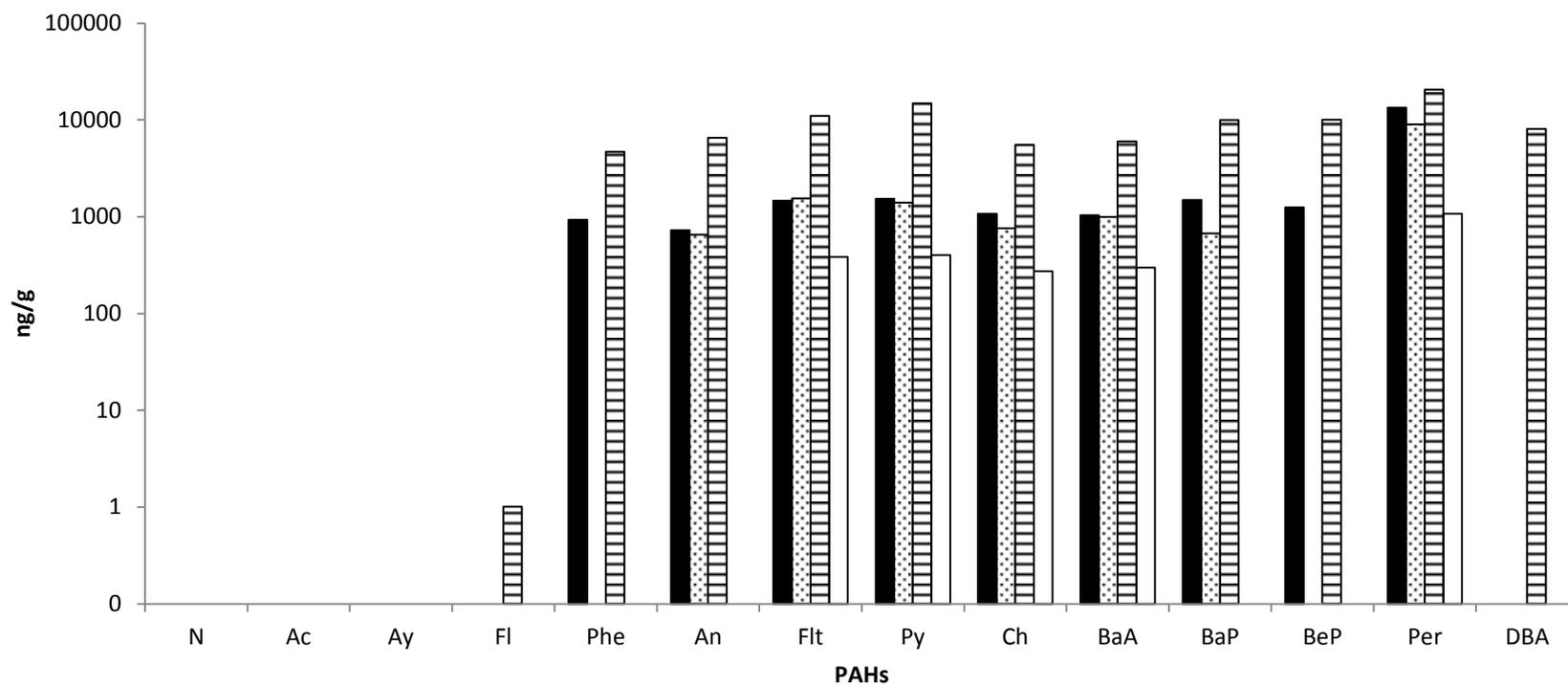


Figura 15. Concentraciones individuales promedio de PAHs (ng/g) en los sedimentos dragados del Pacífico Mexicano calculados a partir del total de sedimentos recolectados. N, Naftaleno; Ac, Acenafteno; Ay, Acenaftileno; Fl, Fluoreno; Phe, Fenantreno; An, Antraceno; Flt, Fluoranteno; Py, Pireno; Ch, Criseno; BaA, Benzo (a) Antraceno; BaP, Benzo (a) Pireno; BeP, Benzo (e) Pireno; Per, Perileno; y DBA, Dibenzo Antraceno. Topolobampo Chametla Ensenada Lázaro Cárdenas

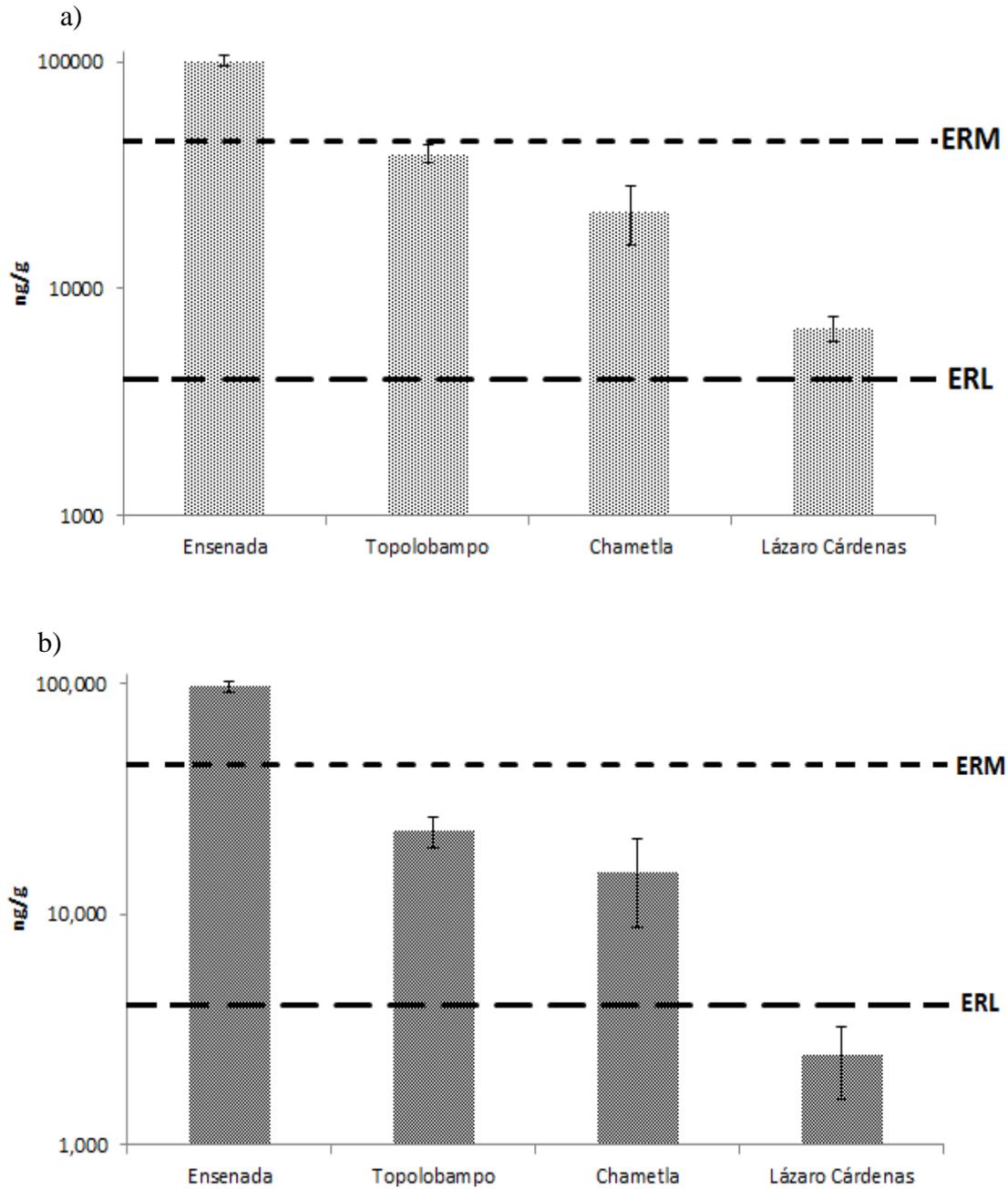


Figura 16. Sumatorias de PAHs en ng/g (peso seco) en la fracción fina (a) y en la totalidad del sedimento (b) del material dragado del Pacífico Mexicano. El ERL (*Long et al.*, 1995) indica las concentraciones bajo las cuales no ocurrirá o muy rara vez se producirá un efecto adverso en la biota. El ERM indica las concentraciones por debajo las cuales los efectos adversos en la biota se producen frecuentemente.

Tabla 13. Intervalos de las sumatorias de concentraciones de PAHs (ng/g) en sedimentos y material de dragado en sistemas costeros internacionales y nacionales.

Localidad	ΣPAHs(ng/g)	Referencia
Internacional		
Bahía de San Francisco, Estados Unidos	2,653-27,680	Pereira <i>et al.</i> (1996)
Costas del Mediterráneo	87-48,000	Benlahcen <i>et al.</i> (1997)
Mar Mediterráneo	1-20,500	Baumard <i>et al.</i> (1999)
Puerto de Sídney, Australia	100-380,000	McCready <i>et al.</i> (2000)
Bahía Pialassa, Italia	2,500-120,000	Fabbri <i>et al.</i> (2006)
Puerto de Bilbao, España	600-66,700	Morales-Caselles <i>et al.</i> (2008)
Bahía de Jobos, Puerto Rico	40-1,912	Aldarondo-Torres <i>et al.</i> (2010)
Costas del Mediterráneo, Egipto	14-22,600	Barakat <i>et al.</i> (2011)
Costa de Noruega	217-7,045	Eide <i>et al.</i> (2011)
Bahía de Palassia, Italia	3,032-87,150	Guerra (2012)
Desembocadura del río Jialu, China	466-2,606	Fu <i>et al.</i> (2011)
Estuario Langa, Chile	290-6,118	Pozo <i>et al.</i> (2011)
Nacional		
Bahía de Todos Santos, México	100-2,600	Villegas-Jiménez <i>et al.</i> (1996)
Laguna Salada, México	1,100-11,600	Botello <i>et al.</i> (2001)
Laguna de Sontecomapan, México	10-41,500	Calva <i>et al.</i> (2002)
Bahía de Chetumal, México	25,780-33,390	Álvarez y Sáenz <i>et al.</i> (2005)
Bahía de Salina Cruz, México	100-216,000	González-Macías <i>et al.</i> (2007)
Laguna las Matas, México	259-1,176	Ruíz-Fernández <i>et al.</i> (2012)
Bahía de Salina Cruz, México	22-6,850	Salazar-Coria <i>et al.</i> (2010)
Golfo de Tehuantepec, México	61,000-404,000	Ruíz-Fernández <i>et al.</i> (2012)
Puerto de Ensenada, México	4,698-20,531	Este estudio
Puerto de Topolobampo, México	727-13,437	Este estudio
Laguna de Chametla, México	653-9,023	Este estudio
Puerto Lázaro Cárdenas, México	274-1,077	Este estudio

8.1.3.1. Origen de los PAHs analizados

Como se mencionó en la sección 1.3, los PAHs pueden tener diferentes orígenes ó tipos de fuente, las cuales son la pirolítica (quema de materiales como madera), petrogénica (infiltraciones geológicas y derrames de crudo) y la diagenética (descomposición de materia orgánica) (Benner *et al.*, 1990; Bouloubassi y Saliot, 1993). La importancia de la determinación de su origen es debido a que con base a ello, se podrán tomar medidas para mitigar o resolver los impactos de los aportes o bien la regularización de la actividad marítima. La determinación del origen se realizó tomando en cuenta el valor de las proporciones moleculares que tienen algunos de estos compuestos (Page, 1999).

En la Figura 17 se muestran las relaciones de ambos índices en los sedimentos muestreados durante este estudio. En el cual se muestra que en el caso de Ensenada las muestras son de origen tanto petrogénico como pirolítico, pero tienden más a tener un origen pirolítico (Phe/An de 0.74 ± 0.32 y Flt/Py de 0.73 ± 0.23).

Para el material dragado del puerto de Topolobampo, los valores de Phe/An y Flt/Py estuvieron muy cercanos (1.41 ± 1.02 y 0.97 ± 0.22 , respectivamente), por lo que se atribuye a que resultan de una mezcla de ambos orígenes. En los PAHs de los sedimentos obtenidos en Chametla, se muestra que al igual que Ensenada y Topolobampo, tienen un origen mixto, pero el pirolítico muestra una dominancia en comparación del petrogénico (Phe/An de 0.16 ± 0.04 y Flt/Py de 0.95 ± 0.32). Por último, la relación de ambos índices (Phe/An de 0.08 ± 0.03 y Flt/Py de 0.97 ± 0.01) muestra que los PAHs analizados de Lázaro Cárdenas son producto de ambos orígenes petrogénico y pirolítico siendo ligeramente dominante el origen petrogénico.

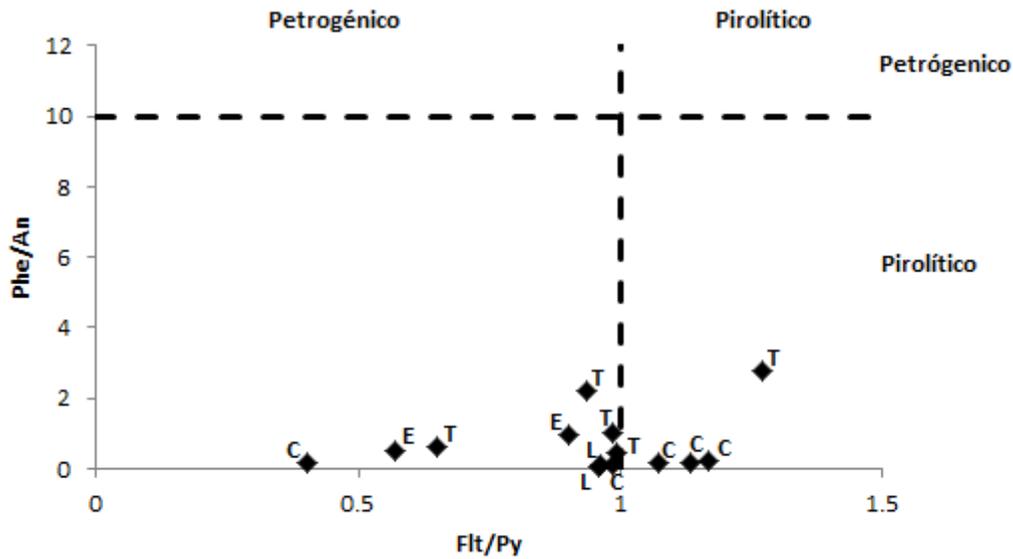


Figura 17. Proporción de Phe/An y Flt/Py de los sedimentos dragados de los puertos de Ensenada (E), Topolobampo (T), Chametla (C) y Lázaro Cárdenas (L).

Otro de los índices más usados para determinar el origen de los PAHs es la relación entre los hidrocarburos de bajo peso molecular (BPM) y los de alto peso molecular (APM). Estos índices se basan en que los PAHs de APM son producidos en combustiones a altas temperaturas lo que conlleva a la producción de PAHs con 4, 5 o 6 anillos benzoicos; por su parte, los PAHs de BPM se producen en la combustión a bajas temperaturas lo que lleva a que los BPM de 2 y/o 3 anillos se formen (Baumard *et al.*, 1999).

Un índice $BPM/APM > 1$ indica que se trata de un origen petrogénico mientras que si es $BPM/APM < 1$ se trataría de un origen pirolítico, lo cual es observado en los 4 puertos analizados y al ser tan pequeño el valor que se encontró (Ensenada 0.13, Topolobampo 0.08, Chametla 0.05 y Lázaro Cárdenas 0.000004; Tabla 14) indica que en todos los casos, se trata de un origen predominantemente pirolítico.

De estas proporciones moleculares de PAHs, el que comúnmente se utiliza como indicador de un origen diagenético es la proporción $Per/\Sigma PAHs$. Al ser el

perileno un compuesto abundante en zonas profundas, es difícilmente degradable (Wang *et al.*, 1998) y es usado como indicador de este origen. Sin embargo, el perileno puede tener también un origen pirolítico al ser depositado mediante vía atmosférica o mediante la combustión de fósiles para un origen petrogénico (Blumer *et al.*, 1977).

De la mezcla total de hidrocarburos, el perileno constituye del 1-4%, lo cual indica que un valor en este rango representa un origen pirolítico (Wang *et al.*, 1999), mientras que un valor >10% representa un origen diagenético (Readman *et al.*, 2002). En el caso de las muestras de este estudio, todos los puertos presentaron un valor arriba del 10%, indicando que presentan un origen diagenético muy por encima de algún otro origen (Ensenada 21%, Topolobampo 60%, Chametla 59% y Lázaro Cárdenas 44%; Tabla 14).

El indicador Flt/ (Flt + Py) es un indicador, que al contrario de los demás, muestra una zona de transición entre un origen y otro. Un origen pirolítico se muestra si el valor es >0.5, uno valor <0.4 muestra un origen petrogénico; mientras que si el valor se encuentra entre 0.4 y 0.5, se considera que esta en la zona de transición entre ambos orígenes (Yunker *et al.*, 2002). En cambio, el índice An/ (An + Phe) considera que se trata de un origen pirolítico si el valor calculado es >0.1, si el valor es <0.1 se trataría de un origen petrogénico.

En la Figura 18 se muestran las proporciones de An/ (An + Phe) y Flt/ (Flt + Py) encontrados en los puertos analizados. Donde se muestran que el valor del índice de todos los puertos se encuentra por arriba de 0.5, indicando y confirmando que son de origen pirolítico a excepción de una muestra de Chametla que se encuentra en la zona de transición, sin embargo tiene mayor dominancia el origen pirolítico que el petrogénico en esta muestra. La proporción de An/ (An + Phe) para Ensenada es de 0.59 ± 0.11 , Topolobampo 0.48 ± 0.18 , Chametla 0.87 ± 0.03 y Lázaro Cárdenas 0.93 ± 0.02 . En cambio, la proporción de Flt/ (Flt + Py) fue de 0.67 ± 0.01 para Ensenada, 0.57 ± 0.02 para Topolobampo, 0.61 ± 0.12 para Chametla y 0.58 ± 0.01 para Lázaro Cárdenas (Tabla 14).

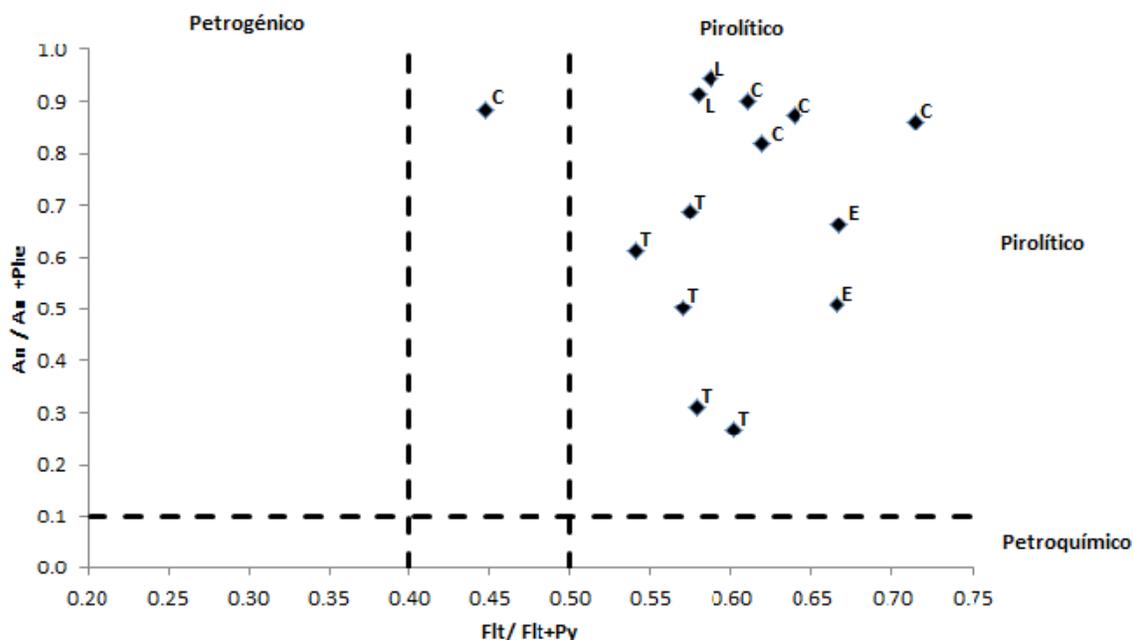


Figura 18. Proporción de los índices petrogénico $An / (An + Phe)$ y $Flt / (Flt + Py)$ de los sedimentos dragados de los puertos de Ensenada (E), Topolobampo (T), Chametla (C) y Lázaro Cárdenas (L).

Un índice más que funciona para determinar si se trata de PAHs de origen petrogénico o pirolítico es el $BaA / (BaA + Ch)$ pero su uso no es muy común debido a que la determinación e interpretación es más complicada que los otros índices (Yunker *et al.*, 1999). Sin embargo, la procedencia pirolítica y petrogénica se pueden determinar si el valor es >0.35 y <0.20 , respectivamente. En este índice también se considera una zona de transición que representa a los valores entre 0.20 y 0.35. Los resultados encontrados en los puertos del índice $BaA / (BaA + Ch)$ (Tabla 14) son de 0.52 ± 0.01 para Ensenada, 0.50 ± 0.03 para Topolobampo, 0.53 ± 0.11 para Chametla y 0.52 ± 0.01 para Lázaro Cárdenas. Esto indica y confirma que los PAHs detectados en todos los puertos, tienen un origen predominantemente pirolítico.

Tabla 14. Proporciones moleculares de PAHs para determinar su origen.

Proporción	Origen petroquímico	Origen pirolítico	Origen diagenético	Ensenada	Topolobampo	Chametla	Lázaro Cárdenas
Phe/An	>10	<10		0.74±0.32	1.41±1.02	0.16±0.04	0.08±0.03
Flt/Pir	<1	>1		0.73±0.23	0.97±0.22	0.95±0.32	0.96±0.01
BPM/APM	>1	<1		0.21±0.03	0.06±0.04	0.12±0.10	0.20±0.02
Ant/(Ant+Flt)	<0.1	>0.1		0.59±0.11	0.48±0.18	0.87±0.03	0.93±0.02
Flt/ (Flt+Pir)	<0.4	>0.5		0.67±0.01	0.57±0.02	0.61±0.12	0.58±0.01
BaA/ (BaA+Ch)	<0.2	>0.35		0.52±0.01	0.50±0.03	0.53±0.11	0.52±0.01
Per/ ΣPAHs		1-4%	>10%	21±4%	60±29%	59±26%	44±3%

8.2. Comparación de medias y correlación de Pearson

8.2.1. Comparación entre sitios

La comparación de medias de las concentraciones de metales pesados y PAHs entre los puertos se efectuó mediante una prueba t de Student. Los resultados de dicha prueba muestran que no existe diferencia significativa entre las concentraciones de contaminantes de ambos puertos.

Se realizó una prueba t de student debido a que se realizó una comparación de las medias de la concentración de contaminantes (metales pesados y PAHs) de los puertos entre sí, pero debido a que Ensenada y Lázaro Cárdenas tienen una $n=2$, el análisis se hizo solamente para los puertos de Topolobampo y Chametla ($n=5$ para ambos casos). Los resultados de las pruebas muestran que no existe diferencia significativa entre las concentraciones de contaminantes de ambos puertos ($t < 2.179$).

8.2.1. Correlación entre contaminantes

Se hicieron las correlaciones de los contaminantes estudiados con la finalidad de ver si algunos de estos componentes se encuentran relacionados entre sí. Estas correlaciones pueden observarse en la Tabla 15. La concentración de C-org presentó una correlación positiva con la concentración de Al y Zn (Fig. 19). El Al es un elemento de origen terrígeno (Pattan *et al.*, 2005) por lo cual se estima que las correlaciones positivas entre el Al-BaA y Al-BaP se deban a la que estos compuestos provienen del continente. En cuanto a la relación entre C-org-Zn, se ha demostrado que el Zn tiene un mayor enriquecimiento entre más materia orgánica se encuentre en el sedimento (Mamind-Pajany *et al.*, 2010).

Otras de las correlaciones que resultaron ser positivas y significativas, es aquella entre el Cu y el Cr (Fig. 20). Esta relación podría explicarse de distintas formas; una de ellas es que en todos los sitios, el enriquecimiento de estos metales es debido a los efluentes de origen doméstico, industriales e incluso agrícolas asociado con productos como pinturas, detergentes, baterías,

plaguicidas y plásticos, por mencionar algunos (Buruaem *et al.*, 2012). Aunque también se podría deber a que ambos son usados como preservativos de madera y la quema de esta misma podría originar el efluente enriquecido de estos dos metales (Hingston *et al.*, 2006)

Esta relación podría ser atribuida también a otro origen, ya que ambos metales tienen una correlación significativa ($r > 0.51$, $p < 0.05$, $n = 17$) con los PAHs (Figura 20; Ac, Fl, Phe, An, Flt, Py, Ch, BaA, BaP, BeP y DBA). Dichos PAHs mostraron tener una relación entre ellos, lo que conlleva a afirmar que su origen es el mismo para todos ellos a excepción del Per. El Per al tener su origen en la diagénesis es por ello que no se correlaciona con ninguno de los otros PAHs. Todo esto lleva a concluir que los PAHs, el Cu y el Cr comparten el mismo origen, un origen pirolítico, probablemente debido a la quema de madera y otros materiales que ya haya sido procesada industrialmente y/o a los suministros industriales.

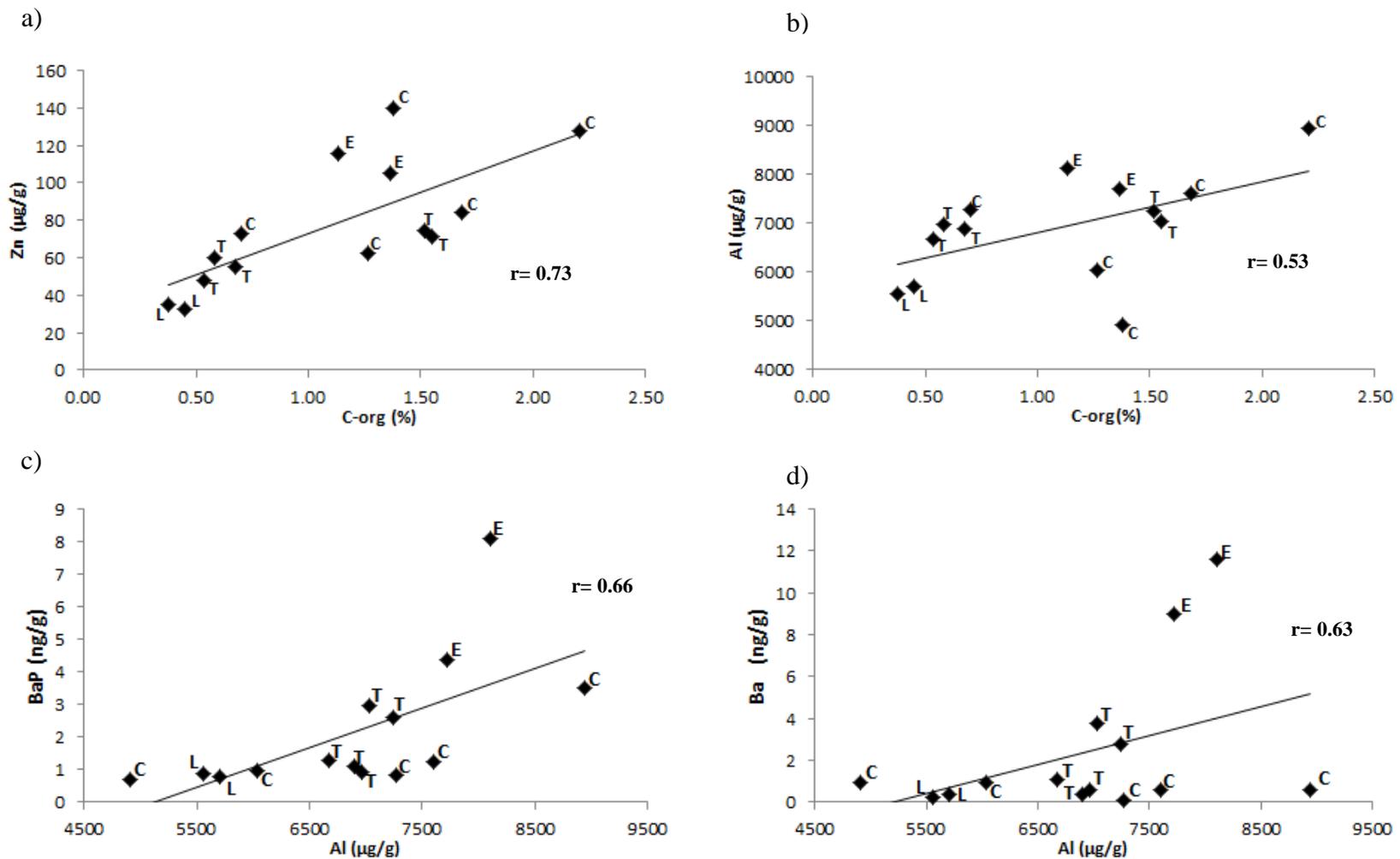


Figura 19. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre carbono orgánico (C-org, %) y las concentraciones de Zinc (a) y Al ($\mu\text{g/g}$, b). (c) y (d) representan las correlaciones entre Al y los compuestos BaA y BaP.

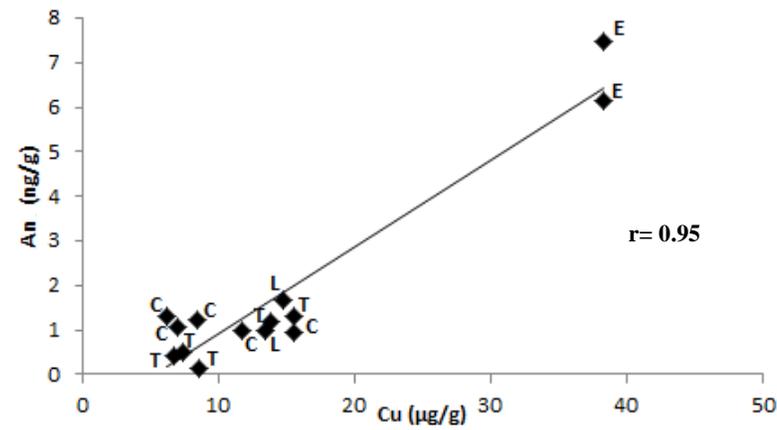
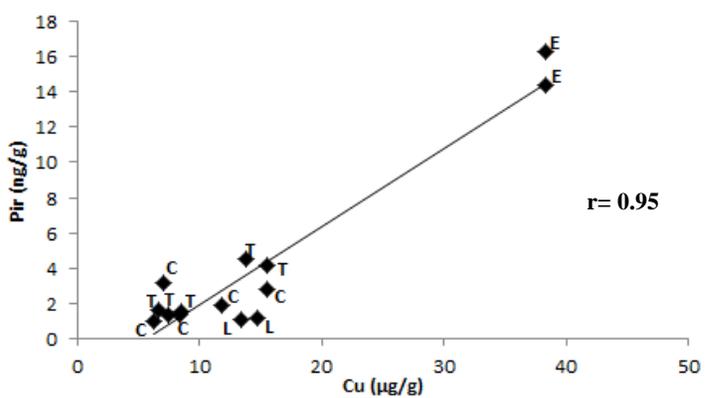
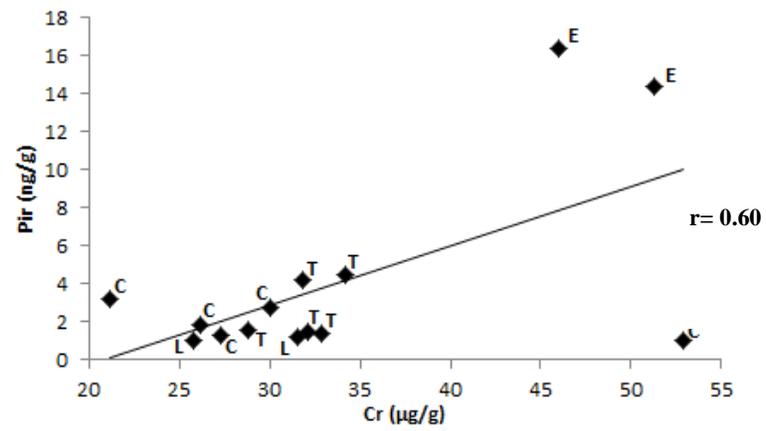
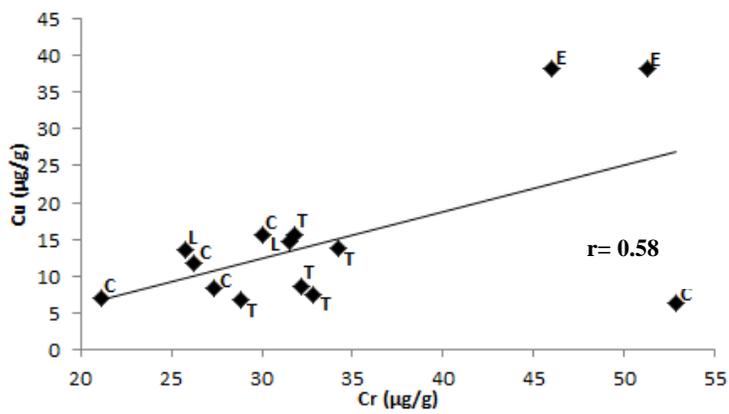


Figura 20. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre metales pesados (Cu y Cr) y PAHs (Pir, pireno y An, Anantraceno).

Tabla 15. Correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre las variables que fueron analizadas durante el estudio.

	C-org	Al	Cr	Cu	Zn	Ac	Fl	Phe	An	Flt	Py	Ch	BaA	BaP	BeP	Per	DBA
C-org	1.00																
Al	0.53	1.00															
Cr	-	-	1.00														
Cu	-	-	0.58	1.00													
Zn	0.73	-	0.67	-	1.00												
Ac	-	-	0.68	0.93	-	1.00											
Fl	-	-	0.61	0.90	-	0.91	1.00										
Phe	-	-	0.55	0.86	-	0.82	0.91	1.00									
An	-	-	0.68	0.95	-	0.98	0.88	0.81	1.00								
Flt	-	-	-	0.85	-	0.83	0.88	0.95	0.84	1.00							
Py	-	-	0.60	0.95	-	0.94	0.94	0.91	0.95	0.94	1.00						
Ch	-	-	-	0.86	-	0.79	0.87	0.97	0.80	0.97	0.93	1.00					
BaA	-	0.63	-	0.88	-	0.77	0.84	0.89	0.78	0.89	0.91	0.95	1.00				
BaP	-	0.66	0.64	0.93	-	0.92	0.94	0.95	0.92	0.96	0.99	0.96	0.92	1.00			
BeP	-	-	0.66	0.93	-	0.94	0.88	0.83	0.94	0.89	0.98	0.87	0.87	0.95	1.00		
Per	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.00	
DBA	-	-	-	0.64	-	0.62	0.61	-	0.63	0.65	0.66	0.56	0.56	0.60	0.65	-	1.00

8.3. Recomendaciones

Un estudio de impacto ambiental es un procedimiento que antes de cualquier tipo de actividad que involucre el cambio de una zona y a otra debe ser realizado. En los informes que se consultaron en cada puerto se establece que fue realizado un estudio de impacto ambiental en cada zona, es por ello que realizar otro estudio implicaría mayor tiempo que puede emplearse para mitigar los efectos de los contaminantes que se encontraron en los puertos (principalmente PAHs) y ver medidas de mitigación para estos mismos.

Las relativamente altas concentraciones de PAHs en los puertos de Ensenada, Topolobampo y Chametla (en menor proporción), superan por más de dos veces los valores de los límites recomendados por la guía de la NOAA para sedimentos (Long *et al.* 1995), se requiere un método para disminuir dichas concentraciones. Las técnicas recomendadas dependerá de la administración portuaria; si se utiliza un método rápido podría aplicarse una incineración del sedimento y aplicarse después un método de aislamiento para que el sedimentos terminen de airearse y mediante la luz poder degradarse mejor.

Otro método también efectivo pero de mayor duración para comprobar resultados, es inocular alguna especie de bacteria presente en el sedimento, producir biomasa y acondicionar con nutrientes el sedimento para acelerar la degradación del sedimento. También el usar minerales ricos en hidróxidos de hierro es una opción factible debido al bajo costo, el inconveniente sería el transporte del sedimento y ponerlo en solución acuosa para una absorción más efectiva.

9. CONCLUSIONES

- Las granulometrías hechas en el material de dragado procedente de los 4 puertos indican que, en el caso de Ensenada, la composición de los sedimentos es mayormente limoso; en Topolobampo, en la zona del canal de navegación, es principalmente arenoso mientras que la zona cercana a los transbordadores, indican que se tratan predominantemente de limos; en Chametla el material dragado estuvo constituido mayormente por limos, por su parte los sedimentos obtenidos del canal de Romero mostraron ser arenas; por último, los sedimentos de Lázaro Cárdenas estuvieron formados principalmente por arenas y gravas.
- Los materiales de dragado de los puertos con menor tamaño de grano tuvieron las mayores concentraciones de materia orgánica; por lo tanto, el porcentaje de C-orgánico fue mayor en Ensenada, Chametla, Topolobampo y Lázaro Cárdenas. Este comportamiento se presentó de igual forma para las concentraciones de metales pesados y PAHs con respecto a la granulometría de las muestras (Ensenada, Chametla, Topolobampo y Lázaro Cárdenas, de menor a mayor tamaño de grano respectivamente)
- Las concentraciones de metales pesados en general se encontraron por debajo de las concentraciones recomendadas por los rangos bajos de efectos de la Administración Nacional de la Atmósfera y del Océano (NOAA).
- De acuerdo con los factores de enriquecimiento calculados para los cuatro puertos en cuanto a la concentración de metales pesados, se encontró que los sitios se encuentran de moderadamente a significativamente contaminados.
- En cuanto a los PAHs determinados en la fracción fina (<5 μm) se encontraron intervalos de la sumatoria para los puertos que oscilan entre 89.5 y 112.2 ng/g para Ensenada, 12.5 y 525.6 ng/g para Topolobampo, 9.6

y 44.0 ng/g para Chametla y; 10.8 y 14.8 ng/g para Lázaro Cárdenas; en todos los puertos los PAHs de mayor predominancia fueron los compuestos de 5 anillos.

- Los índices moleculares para determinar el origen de los PAHs mostraron que la mayoría de los compuestos resultaron tener un origen predominantemente pirolítico, a excepción de los de 3 anillos que resultaron tener un origen mixto y el caso del perileno que mostró un origen diagenético.
- Los resultados de las correlaciones indican que los orígenes de los PAHs están directamente asociado con el Cr y Cu. La materia orgánica depende del tamaño de grano (área superficial) y a su vez se asocia con el Zn.
- Como se esperaba, las concentraciones tanto de metales pesados como de PAHs se vieron influidas también por las terminales y comunidades cercanas al sitio de muestro. Para los metales pesados, con excepción del Pb, Ensenada presentó los valores más altos de metales, seguido por la laguna de Chametla, Topolobampo y Lázaro Cárdenas, atribuible a que los dos primeros sitios no muestran una recirculación de agua predominantemente notoria al contrario de los otros dos sitios. Con respecto a los PAHs, las características mencionadas anteriormente afectaron de manera similar la proporción de estos contaminantes, presentando Ensenada las concentraciones más altas, Topolobampo y Chametla con comportamientos similares y Lázaro Cárdenas que a pesar que el tránsito de buques es mayor, el recambio de aguas favorece la dispersión de estos contaminantes.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Abd el Wahab, M., Melegy, A. y Helal, S. 2011. Distribution and Enrichment of Heavy Metals in Recent Sediments of Safaga Bay, Egypt. *Marine Georesources and Geotechnology* 29, 364-375.
- Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D. 2005. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere* 61, 800-809.
- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in the terrestrial environment. 2nd Edition. New York: Springer-Verlag. 867 p.
- Aguilar, C., Montalvo, C., Rodríguez, L., Cerón, J.G., Cerón, R.M. 2012. American oyster (*Crassostrea virginica*) and sediments as a coastal zone pollution monitor by heavy metals. *International Journal of Environmental Science and Technology* 9, 579-586.
- Aldorando-Torres, J., Samara, F., Mansilla-Rivera, I., Aga, D.S., Rodríguez-Sierra, C.J. 2010. Trace metals, PAHs, and PCBs in sediments from the Jobos Bay area in Puerto Rico. *Marine Pollution Bulletin* 60, 1350-1358.
- Álvarez-Legorreta, T., Sáenz-Morales, R. 2005. Hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos de la Bahía de Chetumal, Golfo de México. *Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. 299–310
- Andral, B., Stanisiere, J.Y., Sauzade, D., Damier, E., Thebault, H., Galgani, F., Boissery, P. 2004. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin*. 49, 704-712.
- Administración Portuaria Integral (API). 2008. Manifiesto de impacto ambiental.
- Administración Portuaria Integral de Ensenada, 2012. Informe anual de actividades.
- Administración Portuaria Integral de Lázaro Cárdenas. 2012. Informe anual de actividades.
- Administración Portuaria Integral de Topolobampo. 2012. Informe anual de actividades.

- Arias, A., Marcovecchio, J., Freije, R., Ponce-Velez, G., Vázquez-Botello, A. 2010. Análisis de fuentes y toxicidad equivalente de sedimentos contaminados con PAHs en el estuario de Bahía Blanca, Argentina. *Hidrobiológica* 20, 41-56.
- Baker, R.M. McCown, D.L., Paddock, R.A., Ditmas, J.D. 1984. Thalweg disposal: Demonstration of an alternative. Proceedings of the first International conference on Dredging and Dredged material Placement, Montgomery and Jaime W. Leach, editors, vol. II, 980-989.
- Barakat, A., Mostafa, A., Wade, T.L., Sweet, S.T., El Sayed, N.B. 2011. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1969-1978.
- Batley, G.E. 1987. Heavy metal speciation in waters, sediments and biota from Lake Macquarie, New South Wales. *Estuarine, Coastal and Marine Chemistry*. 38, 591-606.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., y Hansen, P. D. 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments and Mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: Occurrence, Bioavailability and Seasonal Variations. *Marine Environmental Research* 47, 17-47.
- Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Belloq, J., Garrigues, P.H. 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 34, 298–305.
- Benner, B. Bryner, N.P., Wise, S.A., Mulholland, G.W., Lao, R.C., Fingas, M.F. 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from combustion of crude oil on water. *Environmental Science and Technology* 24, 1418-1425.
- Blake, J.A., Maciolek, N.J., Ota, A.Y., Williams, I.P. 2009. Long-term benthic infaunal monitoring at a deep-ocean dredged material disposal site off Northern California. *Deep-Sea Research* 56, 1775-1803.
- Blumer, M., Blumer W. y Reich T. 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environmental Science and Technology* 11, 1082-1084.

- Bojórquez-Sánchez, C. 2011. Acumulación de Cd, Hg, Pb y Zn en plantas regionales de sitios mineros de Zacatecas: Fitorremediación. Tesis de maestría. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. 82 p.
- Botello, A. V., B. L. G. Calva, y V. G. Ponce. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from coastal lagoons of Veracruz state, Gulf of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 67, 889-897.
- Bothner, M. H., Buchlotz, T., Brink, M., Manheim, F. T. 1998. Metal concentrations in surface sediments of Boston Harbor- Changes with time. *Marine Environmental Research* 45, 127-155.
- Bouloubassi, I.; Saliot, A. 1993. Dissolved particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment geochemical significance. *Marine Chemistry* 42, 127-143.
- Buat-Ménard, P. 1979. Influence de la retombée atmosphérique sur la chimie de métaux en trace dans la matière en suspension de l'Atlantique Nord. Thèse Doct. Etat, Univ. Paris VII.
- Buruaem, L., Hotellani, M.A., Sarkis, J.E., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M.S. 2012. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 64, 479-488.
- Calva, B. L. G., A. V. Botello, e I. Wong-Chang. 2002. Sedimentary record of PAH in a tropical coastal lagoon from the Gulf of Mexico. *Hidrobiológica* 12, 137-146.
- Carreón-Martínez, L., Huerta-Díaz, M.A., Nava-López, C., Siqueiros-Valencia, A. 2002. Levels of Reactive Mercury and Silver in Sediments from the Port of Ensenada, Baja California, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 68, 138-147.
- Casado-Martínez, M. 2006. Caracterización de material de dragado optimizando un método integrado de evaluación de la calidad ambiental. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz. 344 p.

- Casado-Martínez, M., Forja, J.M., DelValls, T.A. 2009. A multivariate assessment of sediment contamination in dredged material from Spanish ports. *Journal of Hazardous Materials* 163, 1353-1359.
- Cassi, R., Tolossa, I., Mora, S. 2008. A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. *Marine Pollution Bulletin* 56, 1943-1948.
- CCREM. 1996. Canadian water quality guidelines. Task Force in Water Quality Guidelines. Canadian Council of Resource and Environment Ministers. Ottawa, ON, Canadá. 118 pp.
- Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). 1994. Recomendaciones para la gestión del material de dragado en los puertos españoles. Centro de Estudio y Experimentación de Obras Públicas. Puertos del Estado. Madrid.
- Cookson, J.T. 1995. *Bioremediation Engineering: Design and Application*. McGraw-Hill Inc, New York, USA.
- Coordinación General de Puertos y Marina Mercante. 2004. Informe de actividades del periodo 2002-2003.
- Coordinación General de Puertos y Marina Mercante. Informe Estadístico Anual 2011.
- Cornell, R. y Schwertmann, U. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Countway, R.; Dickhu, R.; Canuel, E. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. *Organic Chemistry* 34, 209-224.
- Covelli, S. y Fontolan, G. 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology* 30, 34-45.
- Crowe, S., Gayes, P.T., Viso, R.F., Bergquist, D.C., Jutte, P.C., Van Dolah, R.F. 2010. Impact of the Charleston Ocean dredged material disposal site on nearby hard bottom reef habitats. *Marine Pollution Bulletin* 60, 679-691.

- Dragados de México S.A. de C.V. 2011. Principales obras de dragado ejecutadas en México.
- Eide, I., Berg, T., Thorvaldsen, B., Christensen, G., Savinov, V., Larsen, J. 2011. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dated Freshwater and Marine Sediments along the Norwegian Coast. *Water, Air and Soil Pollution* 218, 387-398.
- Eisler, R. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Handbook of chemical risk assessment*. 1343-1411.
- Fabbri, D., Baravelli, V., Giannotti, K., Donnini, F., & Fabbri, E. 2006. Bioaccumulation of cyclopenta [cd] pyrene and Benzo [ghi] fluoranthene by mussels transplanted in a coastal lagoon. *Chemosphere* 64, 1083–1092.
- Fettweis, M., Baeye, M., Francken, F., Lauwaert, B., Van den Eynde, D., Van Lancker, V., Martens, C., Michielsen, T. 2011. Monitoring the effects of disposal of fine sediments from maintenance dredging on suspended particulate matter concentration in the Belgian nearshore area (southern North Sea). *Marine Pollution Bulletin* 62, 258-269.
- Folk, R. 1974. *Petrology and sedimentary rocks*. Hemphil, Austin, Texas. 183 p.
- Fu, J., Sheng, S., Wen, T., Zhang, Z.M., Wang, Q., Hu, Q.X., Li, Q.S., An, S.Q., Zhu, H.L. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Jialu River. *Ecotoxicology* 20, 940-950.
- Fuhrer, G. y Evans D. 1990. Use of elutriate test and bottom-material analyses in simulating dredging effects on water quality of selected rivers and estuaries in Oregon and Washington, 1980-1983. *US Geological Survey Water-Resources Investigation Report*. 89-4051 p.
- García-Ruelas, C., Botello, A., Ponce-Vélez, G., Díaz-González, G. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments from the subtropical Mexican Pacific. *Marine Pollution Bulletin* 49, 514-524.
- Gaudette, H. E., Flight, W., Toner, L., Folger, D. W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sediment Petrology* 44, 249-253

- Gibbs, R., Guerra, C. 1997. Metals of the bottom muds in Beliza City harbor, Belice. *Environmental Pollution* 98, 135-138.
- González-Macías, C., Schifter, I., Lluch-Cota, D.B., Méndez-Rodríguez, L., Hernández-Vázquez, S. 2006. Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Salina Cruz Bay, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment* 118, 211-230.
- González-Macías, C., Schifter, I., Lluch-Cota, D.B., Méndez-Rodríguez, V., Hernández-Vázquez, S. 2007. Environmental assessment of aromatic hydrocarbons-contaminated sediments of the Mexican Salina Cruz Bay. *Environ Monit Assess* 133, 187–207
- Gómez-Gutiérrez, A., Garnacho, E., Bayona-Termens, J.M., Albaigés-Riera, J. 2007. Assessment of the Mediterranean sediments contamination by persistent organic pollutants. *Environmental Pollution* 48, 396-408.
- Goodwin, C. y Michaelis, D. 1984. Appearance and water quality of turbidity plumes produced by dredging in Tampa Bay, Florida. US Geological Survey Water Supply. 2192p.
- Green-Ruiz, C. y Páez-Osuna, F. 2001. Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Altata-Ensenada del Pabellón coastal system (SE Gulf of California). *Environmental International* 26, 265-273.
- Green-Ruíz, C. y Páez-Osuna, F. 2006. Heavy metals and clay minerals in surface sediments from the Mazatlán Bay, Mexican subtropical Pacific coast. *Journal of Environment and Pollution* 26, 201-219.
- Guerra, R. 2012. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Trace Metals in Sediments from a Coastal Lagoon (Northern Adriatic, Italy). *Water, Air and Soil Pollution* 223, 85-89.
- Guo, Z. Lin, T., Zhang, G., Yang, Z., Fang, M. 2006. High-Resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environmental Science and Technology* 40, 5304-5311.

- Gutiérrez-Galindo, E., Casas-Beltrán, D.A., Muñoz-Barbosa, A., Daesslé, L.W., Segovia-Zavala, J.A., Macías-Zamora, J.V., Orozco-Borbón, M.V. 2008. Distribution of Mercury in Surficial Sediments from Todos Santos Bay, Baja California, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 123-127.
- Han, S., Gieskes, J., Obratsova, A., Deheyn, D.D., Tebo, B.M. 2011. Relocation effects of dredged marine sediments on mercury geochemistry: Venice Lagoon, Italy. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 93, 7-13.
- Harris, K., Yunker, M.B., Dangerfield, N., Ross, P.S. 2011. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environmental Pollution* 159, 2665-2674.
- Henner, P., Schiavon, M., Morel, J.L., Lichtfouse, E. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) occurrence and remediation methods. *Analisis Magazine* 25, 1-8.
- Herbich, J.B. y Schiller Jr. 1974. Environmental effects of dredging. World Dredging Conference Association, San Pedro, California. 699-720.
- Hingston, J., Murphy, R. y Lester, J. 2006. Monitoring losses of copper based wood preservatives in the Thames estuary. *Environmental Pollution* 143, 367-375.
- Huang, X., El-Alawi, Y., Penrose, D.M., Glick, B.R., Greenberg, B.M. 2004. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental Pollution* 130, 465-476.
- Huerta-Díaz, M., Delgadillo-Hinojosa, F., Hernández-Ayón, M., Segovia-Zavala, J.A., García-Esquivel, Z., López-Zárate, H., Siqueiros-Valencia, A., Galindo-Bect, S. 2008. Diagnosis of trace metals contamination in sediments: The example of Ensenada and El Sauzal, two harbors in Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research* 66, 345-358.
- IARC. 1987. Overall Evaluation of Carcinogenicity: An updating of IARC monographs vol. 1-42. IARC monographs on the evaluation of the

carcinogenic risk of chemicals to humans. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.

- Jara-Marini, M.E., Soto-Jiménez, M.F. y Páez-Osuna, F. 2008. Trace metals accumulation patterns in a mangrove lagoon ecosystem, Mazatlán Harbor, southeast Gulf of California. *Journal of Environmental Science and Health* 43, 995-1005.
- Jonathan, M., Roy, P.D., Thangadurai, N., Srinivasalu, S., Rodríguez-Espinosa, P.F., Sarkar, S.K., Lakshumanan, C., Navarrete.López, M., Muñoz-Sevilla, N.P. 2004. Metal concentrations in water and sediments from tourist beaches of Acapulco, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 62, 845-850.
- Kapsimalis, V., Panagiotopoulos, I., Kanellopoulos, T., Hatzianestis, I., Antoniou, P., Anagnostou, C. 2010. A multi-criteria approach for the dumping of dredged material in the Thermaikos Gulf, Northern Greece. *Journal of Environmental Management* 91, 2455-2465.
- Kot, F., Green-Ruiz, C., Páez-Osuna, F., Shumilin, E.N., Rodríguez-Meza, D. 1999. Distribution of mercury in sediments from La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 63, 45-51.
- Lafabrie, C., Pergent-Martini, C., Pergent, G. 2008. Metal contamination of *Posidonia oceanica* meadows along the Corsican coastline (Mediterranean). *Environmental Pollution* 151, 262-268.
- Landaeta, C. 2001. Potenciales impactos ambientales generados por el dragado y la descarga del material dragado. Dirección de proyectos e investigación, Caracas-Venezuela.
- Langston, W.J. 1986. Metals in sediments and benthic organism in the Mersey estuary. *Estudies of Coastal and Shelf Science*. 23, 239-261.
- Latimer, J.S., Zheng, J., 2003. The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. In: Douben, P.E.T. (Ed.), *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*. John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England. 9-33.

- Leonis, F. L. y Sartori, F. 1997. Heavy metal and arsenic distributions in sediments of the Elba-Argentario basin, southern Tuscany, Italy. *Environmental Geology* 32, 83-92.
- Lions, J., Guérin, V., Bataillard, P., Van der Lee, J., Laboudigue, A. 2010. Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: Field measurements and geochemical modeling. *Environmental Pollution* 158, 2857-2864.
- Long, R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentration in marine and estuarine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 4, 17
- Loring D. y Rantala, R. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Review* 32, 235-283.
- MacDonald, D., Ingersoll, C. and Berger, T. 2000. Development and evaluation of consensus-Based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 20-31.
- MacLeod W.D., Brown, D.W., Friedman, A.J., Burrow, D.G., Mayers, O., Pearce, R.W., Wigren, C.A., Bogar R.G. 1985. Estándar Analytical Procedures of the NOAA National Analytical Facility. 1985-1986. Extractable Toxic Organic Compounds. 2nd Ed. U.S. Departmente of Commerce, NOAA/NMFS, NOAA Tech Memo NMFS F/NWRC-92.
- Macías-Zamora, J.; Mendoza-Vega, E.; Villaescusa-Celaya, J. 2002. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico. *Chemosphere* 46, 459-468.
- Martin, J. y Meybeck, M. 2001. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7, 173-206.
- Mamindy-Pajany, Y., Libralato, G., Roméo, M., Hurel, C., Losso, C., Ghirardini, A.V., Marmier, N. 2009. Ecotoxicological evaluation of Mediterranean dredged sediment ports based on elutriates with oyster embryotoxicity test after composting process. *Science Direct* 44, 1986-1994.

- Mamindy-Pajany, Y., Galgani F, Roméo M, Hurel C, Marmier N.. 2010. Mineral as additives for decreasing the toxicity of Mediterranean contaminated dredged sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73, 1748-1754.
- McCready, S., Slee, D.J., Birch, G.F., Taylor, S.E. 2000. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 40, 999-1006.
- Mellado-Vázquez, P. G. 2011. Geocronología reciente con ²¹⁰Pb de la acumulación de carbono orgánico y compuestos orgánicos persistentes (PAHs y PCBs) en dos sitios de la plataforma continental del Pacífico Mexicano. Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. 138 p.
- Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L., Doumenq, P. 2007. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France). *Marine Pollution Bulletin* 54, 568-575.
- Mohammed, A., May, T., Echols, K., Walther, M., Manoo, A., Maraj, D., Agard, J., Orazio, C. 2012. Metals in sediments and fish from Sea Lots and Point Lisas Harbors, Trinidad and Tobago. *Marine Pollution Bulletin* 64, 169-173.
- Moody R. y Lindstrom R. M. 1992. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Analytical Chemistry* 14, 2265-2267.
- Morales-Caselles, C., Rico, A., Abbondanzi, F., Campisi, T., Iacondini, A., Riba, I., Del Valls, T.A. 2008. Assessing sediment quality in Spanish Port using a green algae bioassay. *Ciencias Marinas* 34, 329-337.
- Morton J. W. 1977. Ecological effects of dredged and dredged spoil disposal: A literature review. US Department of the Interior Fish and Wildlife Service. Washington, D.C.
- Müller, G. 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins- Veränderungen seit. *Umschau*. 24, 778-83.
- Muñoz Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E.A., Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Sandoval-Salazar, G. 2004. Trace metal enrichment in surficial sediments of the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 48, 587-603.

- Neff, J.M. 1985. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications. 416-454.
- Newman, M. y Unger, M. 2003. Fundamentals of ecotoxicology. Second Edition. Lewis Publishers. Florida, USA. 28-29.
- Ngabe, B.; Bidleman, T.; Scott, G. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina. *The Science of Total Environment* 255, 1-9.
- Ochoa-Velazquez, L. E., Gómez-Álvarez, A., García-Rico, L., y Villalba-Atondo, A. I. 2009. Distribution of heavy metals in surface sediments of the Bacochibampo Bay, Sonora, Mexico. *Chemical Speciation and Bioavailability* 21, 211-218.
- Olvera-Balderas D. 2011. Cd, Hg y Pb en sitios mineros de Zacatecas: Concentración total y fraccionamiento geoquímico. Tesis de Maestría, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. 159 p.
- Páez-Osuna, F., Ruíz-Fernández, A.C., Soto-Jiménez, M.F. 2010. Metales: origen, retención y movilización en los estanques de acuacultura y ecosistemas costeros. En: *Metales en camarón de cultivo y silvestre: importancia, efectos y transferencia tóxica*. Primera edición. México. 438 p.
- Panuccio, M., Crea, F., Sorgonà, A., Cacco, G. 2008. Adsorption of nutrients and cadmium by different minerals: experimental studies and modeling. *Journal of Environmental Management*. 88,890–898.
- Pattan, J., Masuzawa, T., Borole, D.V., Parthiban, G., Jauhari, P., Yamamoto, M. 2005. Biological productivity, terrigenous influence and noncrustal elements supply to the central Indian Ocean Basin: Paleoceanography during the past~1 Ma. *Journal of Earth System Science* 114, 63-74.
- Pereira, W., Hostettler, F.D., Luoma, S.N., van Geen, A., Fuller, C.C., Anima, R.J. 1996. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbon in San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry* 64, 99-113.
- Piazza, R., Ruiz-Fernández, A.C., Frignani, M., Zangrado, R., Belluci, L., Moret, I., Páez-Osuna, F. 2008. PCBs and PAHs in surficial sediments from aquatic

- environments of Mexico City and the coastal states of Sonora, Sinaloa, Oaxaca and Veracruz (Mexico). *Environmental Geology* 54, 1537-1545.
- Poppe, L. y Eliason, A. 2008. A Visual Basic program to plot sediment grain-size data on ternary diagrams. *Computers & Geosciences* 34, 561-565.
- Pozo, K., Perra, G., Menchi V., Urrutia, R., Parra, O., Rudolph A., Focardi, S. 2011. Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lengua Estuary, central Chile. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1572-1576.
- Raoux, C. Boyona, J.M., Miquel, J.C., Teyssie, J.L., Fowler, S.W., Albaigés, J. 1999. Particulate fluxes of aliphatic and aromatic hydrocarbons in near-shore waters to the Northwestern Mediterranean Sea, and the effect of continental runoff. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 605-616.
- Readman, J., Fillman, J.W., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Catinni, C., Mee, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* 44, 48-62.
- Rivera-Hernández, J.R. 2011. Geosorción de As (III) por acillas rojas desde una solución acuosa. Tesis de maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. UNAM. 50 p.
- Ridgeway, I.M. and Price, N.B. 1987. Geochemical associations and post-depositional mobility of heavy metals in coastal sediments, Loch Etive, Scotland. *Marine Chemistry* 21, 229-248.
- RNO. 1998. Surveillance du milieu marin. Travaux du Réseau National d'Observation. IFREMER et Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Nantes, France.
- Rodríguez-Meza, G., Shumilin, E., Sapozhnikov, D., Méndez-Rodríguez, L., Acosta-Vargas, B. 2009. Evaluación geoquímica de elementos mayoritarios y oligoelementos en los sedimentos de Bahía Concepción (B.C.S., México). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 61, 57-72.
- Ruelas-Inzunza, J., Green-Ruiz, C., Zavala-Nevárez, M., Soto-Jiménez, M.F. 2011. Biomonitoring of Cd, Cr, Hg and Pb in the Baluarte River basin

associated to a mining area (NW Mexico). *Science of the Total Environment* 409, 3527-3536.

Ruiz-Fernández, A.C., Páez-Osuna, F., Machain-Castillo, M.L., Arellano-Torres, E. 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.

Ruiz-Fernández, A. C., Frignani, M., Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., Arvizu, M. D., Raygoza-Viera, J. R., y Páez-Osuna, F. 2009. Trace Metals (Cd, Cu, Hg, and Pb) Accumulation recorded in the intertidal mudflat sediments of three coastal lagoons in the Gulf of California, Mexico. *Estuaries and Coasts* 32, 551-564.

Ruiz-Fernández, A.C., Sprovieri, M., Piazza, R., Frignani, M., Sánchez-Cabeza, J.A., Feo, M.L., Bellucci, L.G., Vecchiato, M., Pérez-Bernal, L.H., Páez-Osuna, F. 2012. ^{210}Pb -derived history of PAH and PCB accumulation in sediments of a tropical inner lagoon (Las Matas, Gulf of Mexico) near a major oil refinery. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 82, 136-153.

Ruiz-Fernández, A.C., Sprovieri, M., Frignani, M., Sanchez-Cabeza, J.A., Feo, M.L., Giorgio Bellucci L., Pérez-Bernal, L.H., Preda, M., Machain-Castillo, M.L. 2012. Reconstruction of hydrocarbons accumulation in sediments affected by the oil refinery industry: the case of Tehuantepec Gulf (Mexico). *Environmental of Earth Science* 67, 727-742.

Salazar-Coria, L., Schifter, I., González-Macías, C. 2010. Weighing the evidence of ecological risk from PAHs contamination in the estuarine environment of Salina Cruz Bay, México. *Environmental Monitoring and Assessment*. 162, 387-406.

Schiff, K.C., Weisberg, S.B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research* 48, 161-176.

Schintu, M., Marras, B., Maccioni, A., Puddu, D., Meloni, P., Contu, A. 2009. Monitoring of trace metals in coastal sediments from sites around Sardinia, Western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1577-1583

- Schipper, C., Rietjens, I.M., Burgess, R.M., Murk, A.J. 2010. Application of bioassays in toxicological hazard, risk and impact assessments of dredged sediments. *Marine Pollution Bulletin* 60, 2026-2042.
- Scoullou, M.J. 1986. Lead in coastal sediments: the case of the Elefsis Gulf, Greece. *Science Total Environment* 49, 199-219.
- Sharma, H. ; Jhain, V. ; Khan, Z. 2007. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere* 66, 302-310.
- Shriadah, M.M.A., 1998. Impacts of an oil spill on the marine environment of the United Arab Emirates along the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin* 36, 876–879.
- Siciliano, S.D. y Germida, J.J. 1997. Bacteria inoculants of forage grasses enhance degradation of 2-chlorobenzoic acid in soil. *Environmental Toxicology Chemistry* 16, 1098-1104.
- Soto-Jiménez, M. ; Páez-Osuna, F. 2001. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbour (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53, 259-274.
- Soto-Jiménez, M. F. & Páez-Osuna F. 2008. Diagenetic processes on metals in mud flat sediments from a subtropical saltmarsh (SE Gulf of California): postdepositional mobility and geochemical fractions. *Applied Geochemistry* 23, 1202-1217.
- Sparks, D.L. 2006. Toxic metals in the environment : the role of surfaces. *Elements* 4, 193-197.
- Staniszewska, M., Burska, D., Sapota, G., Bogdaniuk, M., Borowiec, K., Nosarzewska, I., Bolałek, J. 2011. The relationship between the concentration and distribution of organic pollutants and black carbon content in benthic sediments in the Gulf of Gdansk, Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1464-1475.
- Stoepler, M. 1992. Hazardous metals in the environment. Elsevier. In *Techniques and instrumentation in analytical chemistry : volumen 12*. pp 541.

- Sutherland, R. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39, 611-627.
- Suthersan, S.S., 2002. *Natural and Enhanced Remediation Systems*. Arcadis/Lewis Publishers, London.
- USEPA, 1992. United States Environmental Protection Agency. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. USEPA, SW-846, 3rd edition. USEPA, 2000. National estuary program. United States Environmental Protection Agency – Office of Water. www.epa.gov/OWOW/estuaries/sjb.htm#summary.
- Van den Hurk, P., Eertman, R.H.M., Stronkhorst, J., 1997. Toxicity of harbour canal sediments before dredging and after off-shore disposal. *Marine Pollution Bulletin* 34, 244-245.
- Vázquez- Botelo, A. y Calva, G.B. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Puerto Viejo, Tamiahua, and Tampamachoco Lagoons in the southern Gulf of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 60, 96-103.
- Villanueva. F., Páez-Osuna, F. 1996. Niveles de metales en el Golfo de México: agua, sedimentos y organismos. En Botello AV, Rojas-Galaviz JL, Benítez JA, Zárate-Lomelí D (Eds.) *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico, y Tendencias*. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche. pp. 309-347.
- Villegas-Jiménez, A, Macías-Zamora, J. y Villaescusa-Celaya, J. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Bahía de Todos Santos, B. C., México. *Hidrobiológica* 6, 25-32.
- Wade, T.L., Atlas, E.L., Brooks, J.M., Kennicutt, M.C., Fox, R.G., Sericano, J., Garcia-Romero, B., DeFreitas, D. 1988. NOAA Gulf of México Status and Trends Program: Trace Organic Contaminants Distribution in Sediments and Oyster. *Estuaries* 11, 171-179.
- Walkey, A. 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. *Soil Science* 63, 251-263.

- Wang, J.-M., Marlowe, E.M., Miller-Maier, R.M., Brusseau, M.L., 1998. Cyclodextrin-enhanced biodegradation of phenanthrene. *Environmental Science and Technology* 32, 1907-1912.
- Wang, Z., Fingas, M. and Page, D. S. (1999). Oil spill identification. *Journal of Chromatography*. 843:369-411.
- Yuan, D., Yang, D., Wade, T.L., Qian, Y. 2001. Status of persistent organic pollutants in the sediments from several estuaries in China. *Environmental Pollution* 114, 101-111.
- Yunker, M., Macdonald, R.W., Goyette, D., Paton, D.W., Fowler, B.R., Sullivan, D., Boyd, J. 1999. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *Science Total Environment* 225, 181-209.
- Yunker, M., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.
- Zar, J.H. 1999. *Biostatistical Analysis*. 4th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. 662 pp.
- Zhang, G., Liu, D., Wu, H., Chen, L., Han, Q. 2012. Heavy metal contamination in the marine organisms in Yantai coast, northern Yellow Sea of China. *Ecotoxicology* 21, 1726-1733.