



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
UNIDAD ACADÉMICA SISAL
QUÍMICA ACUÁTICA

**ANÁLISIS BIANUAL DE HIDROCARBUROS EN EL ANILLO DE CENOTES,
YUCATÁN**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
JOSÉ ANDRÉS MARTÍNEZ TREJO

DIRECTORA DE TESIS: **DRA. FLOR ÁRCEGA CABRERA**
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTORAL: **DR. FERNANDO GONZÁLEZ FARÍAS**
INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA
DRA. GABRIELA RODRÍGUEZ FUENTES
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM
DR. MARIO REBOLLEDO VIEYRA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN
DRA. ELSA NOREÑA BARROSO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

SISAL, YUCATÁN, MÉXICO ENERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Posgrado en
Ciencias del Mar
y Limnología



UNAM
POSGRADO
Ciencias del Mar y
Limnología

Análisis bianual de hidrocarburos en el anillo de cenotes, Yucatán.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
Q. JOSÉ ANDRÉS MARTÍNEZ TREJO

Directora de Tesis: Dra. Flor Árcega Cabrera

Comité tutorial: Dr. Fernando González Farías

Dra. Gabriela Rodríguez Fuentes

Dr. Mario Rebolledo Vieyra

Dra. Elsa Noreña Barroso

Sisal, Yucatán 2018

Agradecimientos:

Quiero agradecer a mis padres José Andrés Martínez Castellanos y Delia Regina Trejo Feria por todo su apoyo y cariño a largo de este camino, a mis hermanas Rosa Delia y Andrea Regina por aguantarme tanto.

A mi abuela Rosa Feria viuda de Trejo por todo lo que ha aportado a mi vida, a mis abuelos que hoy no se encuentran aquí Hennar Trejo Granillo y Antonio Martínez Hernández y a todos mis tíos, tías y primos que siempre han estado apoyándome.

A Valeria González Miranda por acompañarme en esta etapa de mi vida y compartir conmigo alegrías, tristezas y experiencias, por hacerme feliz y siempre brindarme su apoyo en todo.

Agradezco al proyecto PAPIIT IA-101914 de la Unidad de Química Sisal de la Facultad de Química de la UNAM por el apoyo recibido para llevar a cabo el trabajo en campo y en laboratorio.

Al programa de Becas Nacionales y Becas Mixtas de Conacyt por el apoyo económico brindado.

A la Dra. Flor Árcega Cabrera por darme la oportunidad de integrarme a su grupo de investigación, asesorarme y apoyarme a lo largo de toda esta etapa.

A la Dra. Elsa Noreña por sus muy importantes aportaciones académicas y su vital ayuda en los procesos de química analítica. Al I.Q. Ismael Ocegüera por importante colaboración tanto en laboratorio como en los muestreos, a Fernando Mex por su ayuda y apoyo en los muestreos además de brindarme su amistad. A la M. en C. Korinthia Lopez por su apoyo, amistad y facilitación de recursos de laboratorio y a todos los integrantes del laboratorio 2 de química de la Facultad de Química Sisal.

Al Dr. Ken Drouillard por recibirme y apoyarme en mi estancia en Windsor, Canadá.

A mis nuevas amistadas surgidas en esta etapa y mis roomies, a mis amigos y colegas de la Facultad de Química de la UNAM que de algún modo siempre estuvieron ahí aunque sea para echar el fut.

A todos muchas gracias.

***La ciencia aún no nos ha comprobado si la locura es o no es la cúspide
sublime de la inteligencia. -Edgar Allan Poe.***

Contenido

Introducción.....	2
1.1. Yucatán y su paisaje kárstico.....	1
1.2. Evaluación del ambiente.....	4
1.3. Sedimentos: matriz integradora para el monitoreo ambiental.	5
1.4. Materia orgánica: herramienta para la evaluación y monitoreo del ambiente.	6
1.5. Hidrocarburos.....	8
1.5.1. Propiedades.....	8
1.5.2. Fuentes y orígenes.....	9
1.5.3 Riesgos ambientales y a la salud.....	13
1.6. Los cenotes: ambientes vulnerables a la contaminación por hidrocarburos..	14
Hipótesis.....	16
Objetivos.....	17
Antecedentes.....	18
Método.....	26
3.1. Zona de estudio.....	26
3.2. Muestras.....	29
3.3. Determinación de materia orgánica en sedimento.	30
3.4. Determinación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en sedimento.....	32
3.4. Trabajo de Gabinete	34
3.4.1. Análisis estadístico multivariado.....	34
3.4.2. Análisis ambiental	35

Resultados y discusión	37
3.1. Análisis temporal (Análisis estadístico descriptivo).....	37
3.2. Análisis de relaciones (análisis estadístico multivariado)	57
3.2.1. Análisis de relaciones septiembre 2012.....	57
3.2.2. Análisis de relaciones mayo 2013	59
3.2.3. Análisis de relaciones octubre 201	61
3.2.4. Análisis de relaciones mayo 2014	63
3.3. Análisis espacial y ambiental	66
3.3.1. Septiembre 2012	66
3.3.2. Mayo 2013.....	74
3.3.3. Octubre 2013.....	82
3.3.4. Mayo 2014.....	91
Conclusiones	99
Referencias	103

Lista de Acrónimos en orden de aparición

- **PAHs** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- **Fen/Phen** Fenantreno
- **HMWPAH** High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- **LMWPAH** Low Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- **Fla** Fluorantreno
- **Ant** Antraceno
- **Pyr** Pireno
- **COPs** Compuestos Orgánicos Persistentes
- **NMAP** Norma Mexicana para Agua Potable
- **PAHL** PAH Ligeros
- **PAHP** PAH Pesados
- **M.O.** Materia Orgánica
- **ALFT** hidrocarburos Alifáticos Totales

INTRODUCCIÓN

1.1. Yucatán y su paisaje tipo kárstico.

La península de Yucatán está localizada al sureste de la República Mexicana, la cual representa el 2% de la superficie del país y que separa al Mar Caribe del Golfo de México. La península carece de drenaje superficial y al no tener unidades geomorfológicas relevantes (montañas, sierras, depresiones, etc.), el rasgo topográfico más representativo son los cenotes (Schmitter-Escobar *et al.*, 2002).

Un cenote (del maya ts'ono'ot o d'zonot, que significa "caverna con depósito de agua") es cualquier salón inundado que contenga agua. Es una manifestación del tipo kárstico que se concentra principalmente en la parte noroccidental de la península (Lugo *et al.*, 1993). Desde un punto de vista geomorfológico la palabra cenote debe aplicarse para las cavidades verticales de dimensiones grandes o pequeñas, de paredes de forma de campana, verticales o ligeramente inclinadas, que desembocan en un acuífero. Hay cenotes de poca profundidad que generalmente comunican con galerías horizontales, parcial o totalmente inundadas (Alcocer *et al.*, 1996).

Este paisaje kárstico está formado por rocas calizas que se caracterizan por su alta permeabilidad y un gradiente hidráulico casi nulo; el agua de lluvia se infiltra y se acumula en el subsuelo, formando una lente de agua delgada que flota sobre una masa de agua salina, más densa, cuyo origen es la intrusión marina. Esta es la única fuente de agua dulce que tiene la península de Yucatán (Alcocer *et al.* 1996).

Aun no se conoce con exactitud el origen y la evolución de las formas kársticas de la Península, aunque el proceso fundamental de formación del karst es la disolución. Las rocas están sujetas a la acción de factores externos (intemperismo o meteorización) que inciden en su formación. Los factores básicos para la formación del karst son tres (Barea-Luchena, 1995):

- 1) el factor litológico
- 2) el estructural y
- 3) el climático

Adicionalmente la vegetación y el tiempo de exposición de la roca al intemperismo son otros factores que marcan el tipo y origen de una formación del tipo kárstica (Blair, 1986; Bautista *et al.*, 2011).

El proceso de formación del karst en la península de Yucatán se suele relacionar con la actividad neotectónica, es decir, la actividad comprendida entre el Neógeno y el Cuaternario. El proceso de emersión que inició con el fin de la glaciación (hace más de 18,000 años), provocó un ascenso del nivel del mar, que inundó las planicies de la costa atlántica, como se puede observar en las penínsulas de Yucatán y de la Florida; aunado a lo anterior, la actividad neotectónica provocó el levantamiento de mayor intensidad en el sur, lo que originó sistemas de fractura orientados al norte y al noreste. La estructura geológica de la superficie y el subsuelo, nos demuestra que la península inició su emersión sobre el nivel del mar durante el Oligoceno y el Mioceno en la porción meridional, el resto se fue levantando gradualmente a partir del Plioceno y en el Cuaternario se continuó con el levantamiento hacia la parte norte y la periferia (Lugo *et al.*, 1993).

El karst apareció en el relieve después que los sedimentos marinos se elevaran y formaran la tierra firme. El desarrollo de la península, permite suponer que el paisaje kárstico predominante en la península de Yucatán tuvo sus inicios con la formación de dolinas. Conforme se producía el ascenso continental, el relieve pasó a planicies onduladas y finalmente a lomeríos; en esta última etapa, los movimientos verticales contribuyen a la fractura, lo cual favorece al desarrollo del karst subterráneo y se incrementa la disolución de la roca en la superficie. Las rupturas de las rocas, fisuras, fracturas y diaclasas son elementos que controlan la posición de las formas kársticas subterráneas, ya que en ellas se produce la disolución con mayor intensidad. El tipo de karst que se desarrolle dependerá de factores litológico-estructurales, como el espesor de las capas, la inclinación y la composición mineralógica, además de las condiciones geohidrológicas y climáticas. La mayoría de las formas kársticas subterráneas de la península se han formado a nivel freático. Los cambios en el nivel freático producen el colapso del techo de la cavidades al eliminar el soporte ejercido por el agua, si están cerca de la superficie, como es el caso de la península de Yucatán el colapso crea comunicación con el subsuelo, si el nivel freático está encima de las galerías o se eleva hasta ellas por un ascenso del nivel del mar, se forma un cenote típico, por otra parte cuando las galerías se secan se trata de una cueva (Lugo *et al.*, 1993).

Por su morfología, los cenotes se clasifican de acuerdo con la etapa del proceso de apertura que comunica el acuífero subterráneo con la superficie, cántaro, abierto de paredes verticales, abierto tipo aguada y caverna (Figura 1). Por sus características hidrobiogeoquímicas, los cenotes se pueden clasificar como jóvenes y viejos. Los jóvenes o lóticos se conectan libremente con el acuífero a través de los túneles de las cuevas. El flujo

del agua es horizontal y el tiempo de residencia del agua es corto. Los cenotes más viejos o lénticos presentan un bloqueo de la conexión principal con el acuífero, debido al colapso del techo o las paredes y la sedimentación, con lo cual el intercambio con el agua subterránea es restringido y el recambio del agua es más lento (Schmitter-Soto *et al.*, 2002).

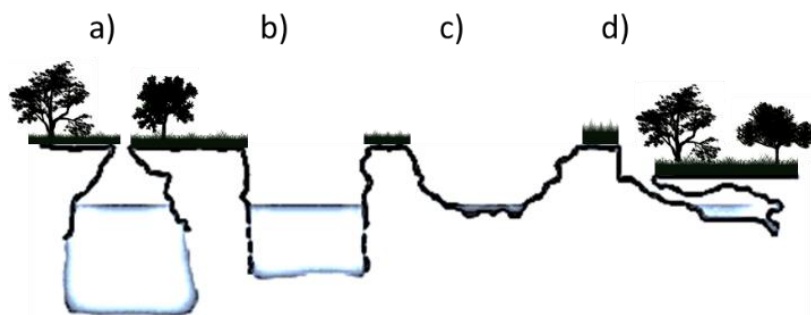


Figura 1. Tipo de cenotes a) Cántaro, b) Abierto de paredes verticales, c) abierto tipo aguada y d) Caverna.

1.2 Evaluación del ambiente.

Para evaluar en qué condiciones se encuentra un ambiente en particular se han propuesto una serie de indicadores que proporcionan una medida de la calidad del ecosistema. Estos indicadores pueden estar relacionados con las características biológicas, físicas, de calidad del agua o del sedimento, así como con factores socioeconómicos, antropogénicos o de manejo (Gorman, 2005).

Los contaminantes en los sistemas acuáticos se pueden analizar en el agua, en el material suspendido, en la biota o en los sedimentos. Muchas veces la medida de la concentración de los contaminantes en el agua no es definitiva ya que la emisión de las descargas es irregular y fluctuante. Solo haciendo un seguimiento periódico se pueden

obtener resultados satisfactorios. El grano fino en los sedimentos puede representar un valor promedio para ciertos contaminantes que son fuertemente adsorbidos por los minerales arcillosos y la fracción orgánica de los sedimentos (INGEOMINAS 2005).

1.3 Sedimentos: matriz integradora para el monitoreo ambiental.

El sedimento está formado por partículas tanto de origen biológico como de origen inorgánico; por lo tanto, el estudio de sus características aporta información tanto de factores bióticos como abióticos de relevancia para la evaluación de cualquier sistema acuático. Los sedimentos pueden ser considerados como un banco de información ambiental, ya que tanto los procesos naturales como las actividades antropogénicas que se realizan en los alrededores de los cuerpos de agua y sus cuencas de drenaje dejan, directa o indirectamente, una huella en el registro sedimentario (Alcala-Herrera *et al.*, 1994).

Los sedimentos son una matriz integradora en el tiempo de los cambios químicos y de los equilibrios de la solubilidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos que están contenidos en la columna de agua. La adsorción de compuestos orgánicos y partículas, formación de complejos y/o formación de precipitados, son los mecanismos que integran compuestos químicos a los sedimentos (Auer M. *et al.*, 1996).

1.4 Materia orgánica: herramienta para la evaluación y monitoreo del ambiente.

La materia orgánica es la mezcla de lípidos, carbohidratos, proteínas y otros compuestos producidos por los organismos que han vivido en y alrededor de los cuerpos de agua. La materia orgánica de origen natural puede ser producida *in situ* o

transportada de la cuenca de drenaje por transporte eólico o escorrentía (Alcala-Herrera *et al.*, 1994). También existen desechos de origen antropogénico ricos en materia orgánica, como los desechos urbanos y los efluentes de plantas procesadoras de alimentos, de la industria del papel y las granjas de cultivo acuícola. Usualmente el contenido de la materia orgánica se estima a partir del contenido de carbono orgánico (C_{org}) en los sedimentos o a través de las pérdidas por ignición a 550 ° C (Dean, 1999).

Durante la sedimentación se degrada entre 30 y 99 % de la materia orgánica, usualmente por acción bacteriana, así que la concentración de materia orgánica presente en la columna sedimentaria es en realidad la fracción no remineralizada (Meyers, 1993). Conforme se consumen las fracciones más expuestas (lábil) y poco estables de la materia orgánica en los sedimentos y se forman las sustancias húmicas refractarias, la reactividad del material orgánico remanente respecto a la sulfato-reducción bacteriana decrece con el tiempo, de modo que las concentraciones de materia orgánica presentes en la columna sedimentaria mostrarán un perfil exponencial con relación a la profundidad de enterramiento de los sedimentos (Dean, 1999, Håkanson, 1984).

En términos generales, la acumulación de materia orgánica es mayor donde hay mayor precipitación y temperaturas más frías, así como es mayor la descomposición en climas más calientes y secos; asimismo, los sedimentos por debajo de aguas anóxicas contienen mayor concentración de materia orgánica que aquellos que se encuentran bajo aguas oxigenadas, aunque el elevado contenido de materia orgánica en sedimentos anóxicos no es consecuencia de las condiciones anóxicas sino más bien de la alta productividad que dio origen a las condiciones anóxicas (Håkanson, 1984).

La concentración de materia orgánica comúnmente se incrementa conforme disminuye el tamaño de grano y por lo tanto, las concentraciones de materia orgánica son mayores en las áreas más profundas de los cuerpos de agua, donde los sedimentos finos se depositan más lentamente que en las zonas someras donde se acumulan los sedimentos gruesos (Håkanson, 1984). Adicionalmente, el aporte de materia orgánica puede aparecer diluido por la adición de partículas sedimentarias clásticas como en el caso del incremento del aporte sedimentario por erosión en la cuenca de drenaje, o incrementadas por la disolución de carbonatos en el caso de ambientes acidificados (Meyers, 1993).

En el caso de sistemas subterráneos como son los cenotes, el agua acumula materia orgánica disuelta, particulada, detrito orgánico y organismos vivos. La materia orgánica particulada y el detrito se remineralizan en nutrientes por vía microbiana, modificando las características fisicoquímicas del agua y reflejadas en el pH, la turbidez y el contenido de oxígeno disuelto, que inciden en la generación de gradientes químicos verticales marcados, por lo cual se presentan aguas anóxicas (sin oxígeno) y ácidas en el fondo. El tamaño de la apertura del cenote determina, hasta cierto grado, cuánta materia orgánica puede introducirse desde los terrenos adyacentes del suelo de la selva en épocas de lluvia. La producción de materia orgánica in situ depende, entre otros factores, de la presencia de luz. Los cenotes tipo cántaro están menos expuestos a la luz solar, los cenotes totalmente expuestos como los cilíndricos y aguadas presentan una cantidad mayor de materia orgánica alóctona y autóctona, procedente esta última de plantas acuáticas y algas, e influyen en el tipo de vida que en ellos se encuentra (Schmitter-Escobar *et al.*, 2002).

1.5 Hidrocarburos.

Los hidrocarburos son compuestos formados por átomos de carbono e hidrógeno. Se pueden dividir para su estudio en: alifáticos, cíclicos y aromáticos. El carácter de aromaticidad se debe a la existencia de dobles enlaces conjugados en anillos cíclicos. Los hidrocarburos alifáticos cuyos átomos de carbono están unidos entre sí por enlaces sencillos están saturados. Cuando se unen mediante dobles o triples enlaces los hidrocarburos son no saturados. Los hidrocarburos saturados solo presentan enlaces σ . Sus reacciones la realizan por sustitución y son la mayoría de tipo radical. Todos son combustibles (Wade, 2011).

1.5.1 Propiedades.

Aparte de las reacciones de combustión, las reacciones más comunes de los hidrocarburos son adición, sustitución y halogenación.

Los puntos de ebullición, y fusión aumentan con el aumento de átomos de carbono. En el caso de los alcanos ramificados, dichos puntos son más bajos que en los alcanos no ramificados, debido a que son menores las fuerzas intermoleculares (van de Waals y London); de igual manera se esperará un punto de fusión menor en los alcanos que se encuentren formados por una cantidad de átomos de carbono impar.

La densidad aumenta también cuanto mayor sea la molécula, pues al ser mayores las fuerzas intermoleculares, lo serán también las cohesiones intermoleculares, lo que se traducirá como un aumento de la proximidad de las moléculas, y por ello, de la densidad.

No son solubles en agua, pero si en disolvente no polares, como por ejemplo el benceno, o el éter, entre otros.

1.5.2 Fuentes y orígenes.

Las diferentes fuentes de los hidrocarburos y sus propiedades físico-químicas determinan su destino en el sistema acuático. Los hidrocarburos aromáticos y alifáticos asociados son partículas y material disuelto que tienden a depositarse en los sedimentos (Peters *et al.* 2005). La composición de compuestos de hidrocarburos que se encuentran en los sedimentos refleja las contribuciones relativas de diferentes fuentes: biogénicas, diagenéticos, petrogénicos y pirógenos (Peters *et al.* 2005, Boehm, 2006).

Los hidrocarburos alifáticos en sedimentos se constituyen generalmente por mezclas complejas compuestas tanto por hidrocarburos autóctonos (derivados por causa biogénica), como alóctonos de naturaleza petrogénica, que en sedimentos pueden ser sintetizados por procesos bioquímicos bentónicos.

El índice de preferencia de carbono se define como la relación entre la suma de los n -alcanos de número impar y los n -alcanos de número par, donde los valores mayores 1.0 se relacionan con los hidrocarburos de origen biogénico, mientras que los valores aproximadamente igual o menor a 1.0 indican hidrocarburos de origen petrogénico (Peters *et al.* 2005).

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs por sus siglas en inglés) pueden tener un origen natural o antropogénico. Existen principalmente cuatro tipos de PAHs: diagénicos, petrogénicos, pirogénicos y biogénicos. En la tabla 1 se definen los cuatro tipos de PAHs.

Tabla 1. Tipos de PAHs

Tipo	Origen	T° Formación	Ejemplos
Diagénico	Se forman relativamente rápido. Se originan de la materia orgánica depositada en los sedimentos transformada por biomoléculas.	< 70°C	Perileno, reteno, fenantreno, criseno.
Petrogénico	Se producen de lenta manera y a través de un largo proceso de derivación del combustible fósil, (petróleo o aceite).	100-300 °C	PAHs de 2-3 anillos
Pirogénico	Se forman rápidamente y a altas temperaturas. Originados de la combustión incompleta de la biomasa (cuando hay concentraciones muy pequeñas de oxígeno), se pueden definir como de origen natural los derivados de incendios forestales, pasto, hojas, y se definen aquellos de origen antropogénico los derivados por quema de combustible	> 500 °C	PAHs de 4, 5 y 6 anillos
Biogénico	Se producen por biosíntesis de plantas y animales.		Debido a su origen se presentan en mezclas: reteno, C4-fenil y simoneltite.

Además de la clasificación antes mencionada, los PAHs también se pueden clasificar como fuentes naturales y de origen antropogénico; por ejemplo, los PAHs diagénicos y biogénicos vienen de fuentes naturales y los pirogénicos y petrogénicos pueden tener ambas clasificaciones, naturales y antropogénicas; por ejemplo una fuente natural para orígenes petrogenicos son los yacimientos de petróleo; una fuente antropogénica para estos PAHs son los derrames petroleros. Las fuentes naturales para los PAHs pirogénicos son por ejemplo los incendios forestales, mientras que las fuentes antropogénicas son por ejemplo desechos de los motores de combustión interna.

Pero, ¿qué determina si un PAHs es petrogénico o pirogénico? o ¿si las fuentes son naturales o antropogénicas? Es la temperatura de formación. El grado de alquilación es inversamente proporcional a la temperatura de formación. Para los PAH petrogénicos la característica principal es que los PAHs alquilados > PAHs padres. Sin embargo la principal característica de los PAHs pirogénicos es que los PAHs padres >>PAHs alquilados (Liu *et al.*, 2009).

Los PAHs se clasifican como pirogénicos, petrogénicos o mezclados de acuerdo con el Índice de Contaminación del combustible fósil. Las muestras de fuentes pirogénicas son generalmente ricas en PAHs no alquilados, al contrario de los de origen petrogénico. Aunque las fuentes pirogénicas incluyen generalmente PAHs de 4-6 anillos, los petrogénicos tienen PAHs de 2-3 anillos. Algunos de los PAHs como Fen (Fenantreno) tienen tanto origen pirogénico como petrogénico, por lo tanto, se dice que tiene una fuente mixta. Con el fin de determinar si el origen es petrogénico o pirogénico, se usan razones o proporciones de analitos individuales o grupos de analitos; por ejemplo, PAHs de alto peso molecular (4-5 anillos) contra PAHs de bajo peso molecular (2-3 anillos) (HMWPAH / LMWPAH) (Boehm P.D., 2006).

El diagnóstico usando razones es una herramienta muy útil para la identificación de fuentes de PAHs en muestras de sedimentos. En la tabla 2 se muestran los cocientes para el diagnóstico de orígenes pirogénicos o petrogénicos.

Tabla 2. Rangos para el diagnóstico de coeficientes para determinar fuentes de PAHs

	$LPAHs / HPAHs$	$Fla / (Fla + Pyr)$	$Ant / (Phe + Ant)$
Origen pirogénico	<1	>0.4	>0.1
Origen petrogénico	>1	<0.4	<0.1

(Liu *et al.*, 2009)

Las fuentes pirogénicas naturales así como las derivadas la combustión por actividades humanas son pobres en moléculas de bajo peso molecular PAHs de 2-3 anillos (Low Molecular Weight PAHs: LPAHs) y ricas en moléculas de gran peso molecular, PAHs de 4-6 anillos (High Molecular Weight PAHs: HPAHs), por lo que la razón LPAHs/HPAHs < 1 indica origen pirogénico. Las fuentes petrogénicas, como el aceite o los productos derivados del petróleo ligero refinado se caracterizan por una proporción LPAHs/HPAHs > 1.

Algunos investigadores han afirmado que las razones $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe}) < 0.1$ y $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) < 0.4$ indican contaminación por petróleo (origen petrogénico) y la razones $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe}) > 0.1$ y $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) > 0.5$ (combustión de pastos, madera y aceites) indican fuentes derivadas de la combustión (origen pirogénico); mientras que la razón $0.4 < \text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) < 0.5$ indica una procedencia también derivada de la combustión, pero en este caso del petróleo (Liu et al., 2008).

La contribución de las fuentes naturales, como los incendios forestales espontáneos y la actividad volcánica (Harvey, 1997), es mínima comparada con las emisiones causadas por el ser humano. Así, son fuentes principales de PAHs, el tráfico intenso de vehículos, las calefacciones domésticas o las plantas industriales que dependen de la combustión de derivados del petróleo y del carbón. Aunque su repercusión ambiental es casi insignificante, el hombre también genera cantidades importantes de PAHs en diferentes actividades sociales, entre los que se encuentran el humo de tabaco, y procesos tecnológicos de los alimentos: ahumados, a la parrilla y los sometidos a tratamientos térmicos severos.

1.5.3 Riesgos ambientales y a la salud.

Los PAHs son un importante grupo de contaminantes orgánicos muy extendidos en el medio ambiente, donde pueden alcanzar importantes concentraciones. La mayoría de los PAHs presentes en el medio ambiente provienen de fuentes antropogénicas (Lichfouse *et.al.* 1997; Harvey, 1998; Howsam-Jones, 1998), mientras que son pocos los originados a partir de fuentes naturales (Capaccioni *et.al.*, 1995; Simoneit, 1998; Wilcke, 2004). Estos compuestos se han hallado en el aire de las grandes ciudades en elevadas concentraciones debido a la intensidad del tráfico o la existencia de fuentes directas de combustión, pero también se encuentran en las aguas, los sedimentos y los lagos de alta montaña (Carrera *et.al.*, 2001; Fernández *et.al.*, 1999; Vilanova *et.al.*, 2001). Gracias a su relativa volatilidad o a su capacidad de adsorción a las partículas atmosféricas, los PAHs se transportan continuamente a través del aire, pudiendo ser depositados en lugares remotos a gran distancia de la fuente emisora, ampliando así la dimensión de un problema local o regional a una escala global.

Los PAHs pertenecen al grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) ya que, de acuerdo con el protocolo de Contaminantes Orgánicos Persistentes firmado el 24 de junio de 1998 en Dinamarca, reúnen las cinco características fundamentales: (1) ser tóxicos, (2) persistentes, (3) bioacumulables, (4) ser transportados a través del aire y depositados a largas distancias, y (5) causar efectos negativos sobre la salud y el medioambiente tanto cerca, como lejos de su fuente emisora (Chahin *et.al.*, 2008).

Los PAHs son sustancias lipofílicas, tendencia que se incrementa con el aumento de su masa molecular, e inestables fotoquímicamente, por lo que se degradan con la luz (proceso de fotooxidación) (Albers, 1995). Bajo la influencia de la luz del sol o de una fuente artificial de luz UV, y en presencia de oxígeno, ozono u otros oxidantes, los PAHs reaccionan a peróxidos intracíclicos (Gadzala y Buszewski, 1995).

En ciertas circunstancias, los PAHs pueden ser dañinos para la salud. Varios PAHs, entre los que se incluyen benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-c,d]pireno, han causado tumores en los animales de laboratorio que han respirado estas sustancias en el aire, que las han consumido o que han entrado en contacto con las mismas a través de la piel durante largos períodos de tiempo. Los estudios realizados en los seres humanos demuestran que las personas expuestas a través de la respiración o el contacto de la piel durante largos períodos de tiempo con mezclas que contienen PAHs y otros compuestos también pueden contraer cáncer.

1.6 Los cenotes: ambientes vulnerables a la contaminación por hidrocarburos.

Debido a las propiedades naturales del terreno (península carbonatada del tipo kárstica), el nulo gradiente hidráulico además de las características intrínsecas de los cenotes como su naturaleza “subterránea”, su variabilidad en términos de extensión, geometría, dinámica, procesos fisicoquímicos y características hidrológicas, los hacen ambientes vulnerables a la contaminación.

La presencia de hidrocarburos contaminantes en cenotes es una problemática que ha ido en crecimiento. El desecho incontrolado de hidrocarburos alifáticos en aguas

residuales, como en el caso de las aguas provenientes de lavado de estaciones de gasolina está creando un problema ambiental que puede generar complicaciones a largo plazo. En muchos casos no se realiza un control riguroso, en donde se regule el tipo de hidrocarburos y la cantidad que están siendo arrojados. La absorción de estos hidrocarburos en el cuerpo humano es generalmente del 100%, y está comprobado que estas sustancias pueden traer efectos negativos sobre la salud con complicaciones renales y hepáticas; así mismo pueden llegar a ser depresores del sistema nervioso central.

Hipótesis.

Se encontrarán bajas concentraciones de hidrocarburos tanto alifáticos como aromáticos, en el anillo de cenotes. Es probable que las concentraciones encontradas sean comparables con otros estudios (nacionales e internacionales) de ambientes acuáticos con entradas de hidrocarburos similares.

Los hidrocarburos encontrados presentarán una variación espacial en sus concentraciones y con sus distintas fuentes de origen relacionado con la cercanía a actividades antropogénicas.

Se encontrará una variación temporal en la concentración de hidrocarburos debida al incremento del flujo en el acuífero en época de lluvias y su disminución en secas.

Objetivos.

Los objetivos de la presente tesis son los siguientes:

General.

- Determinar la concentración de hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos en sedimentos del anillo de cenotes de Yucatán.

Particulares.

- Obtener la fracción de 500 μm del sedimento y determinar el contenido de materia orgánica para estandarizar las concentraciones encontradas y definir sitios de acumulación de hidrocarburos.
- Determinar las concentraciones de PAH e hidrocarburos alifáticos en sedimento por medio de la técnica analítica de cromatografía de gases y espectrometría de masas.
- Determinar la posible fuente de origen de hidrocarburos a través de razones entre compuestos.

ANTECEDENTES.

En la Península de Yucatán el subsuelo es la fuente fundamental de abastecimiento disponible de agua. Los cuerpos de agua continentales de la península como lo son los cenotes, aguadas y manantiales cumplen importantes funciones sociales, económicas y ecológicas. Desde el punto de vista socioeconómico, estos sistemas son de vital importancia como fuentes de abastecimiento de agua de la población rural y para la realización de actividades agropecuarias (Beddows, 2007).

El número aproximado de cenotes en la península no se ha estimado con exactitud debido a la dinámica en su formación y la dificultad de contabilizarlos. El número considerado en el estado de Yucatán va de los 7,000 a los 8,000 cenotes (SEDUMA 2008); la cobertura de bosque ha hecho más difícil el cálculo para los estados de Campeche y Quintana Roo (Schmitter-Soto, 2002), (Beddows, 2007).

La contaminación del acuífero subterráneo es ya una realidad en la península; este sistema kárstico se caracteriza por un complejo sistema hidrológico con

alta permeabilidad y porosidad, por lo que es vulnerable a la contaminación (Derrien *et al.* 2015).

En la zona, dos fenómenos pueden afectar la calidad de las aguas subterráneas:

- 1) la infiltración de contaminantes antropogénicos, sobre todo la descarga de aguas de origen doméstico, agrícola, industrial y desechos médicos
- 2) intrusiones de agua salada. (Derrien *et al.* 2015).

Diferentes estudios han detectado presencia de diversos contaminantes con concentraciones por encima de los niveles permisibles que aparecen en las normas mexicanas. Alcocer *et al.*, 2000 analizó hidroquímica y bacteriológicamente el agua de cinco cenotes localizados a lo largo del corredor turístico Cancún-Tulum (Nohoch, Casa, Cristal, Carwash y Mayan Blue) y encontró que la mayor parte de los parámetros establecidos no excedieron lo establecido en la Norma Mexicana para Agua Potable (NMAP-NOM-012-SSA1-1993) , al no representar un riesgo para la salud, el agua de cuatro de los cinco cenotes estudiados puede ser empleada como fuente de abastecimiento de agua potable (el cenote La Casa tiene un muy alto valor de total de sólidos disueltos que sobrepasa la norma).

Los cinco cenotes que se estudiaron corresponden a la clasificación de cenote “común” cuyas características son agua clara, fondo rocoso o de sedimentos limpios y homogéneos, masa de agua oxigenada. Alcocer y colaboradores no encontraron diferencias en la columna de agua (físicas o químicas) dentro de los cenotes estudiados, esta característica esta probablemente relacionada a

sus áreas superficiales relativamente pequeñas, constante flujo de agua y sus tiempos de retención muy cortos. Se encontraron que los contaminantes comunes de la península de Yucatán como lo son coliformes fecales y nitratos, se encuentran en la mayoría de los casos por debajo de la NMAP. El equipo de investigación reportó en este estudio la presencia de bacterias fecales coliformes, pero a muy bajas concentraciones, lo que indica un bajo riesgo de infección. En este estudio se indicó que las aguas residuales y animales domésticos son fuentes potenciales de contaminación biológica.

En adición a ciertos contaminantes que se han localizado en los cenotes, los investigadores han puesto especial atención a los llamados contaminantes emergentes. Productos farmacéuticos utilizados para uso humano, cafeína y cotinina (metabolito de la nicotina) se han encontrado en bajas concentraciones en los cenotes de la Península de Yucatán. En los productos farmacéuticos de uso humano que fueron detectados incluyen medicamentos recetados (es decir, carbamazepina) como medicamentos no sujetos a prescripción acetaminofeno, ibuprofeno, naproxeno. Además, la cocaína y su metabolito primario, benzoilecgonina (Metcalf et al. 2011).

Los cenotes están más densamente concentrados a lo largo de un arco en forma de semicírculo, conocido como el anillo de cenotes (Arcega-Cabrera *et al.* 2014) con características y procesos muy particulares que modifican la calidad del agua subterránea, así como la detección de la intrusión de agua salobre al sistema hídrico (Pacheco, 2005).

Arcega-Cabrera y colaboradores (2014) encontraron en el sistema cenotes conocido como El Anillo de Cenotes, concentraciones de esteroides de altas a bajas (0.5-122.21 $\mu\text{g/g}$ para esteroides y 0.3-115.35 $\mu\text{g/g}$ para esteroides fecales), estas concentraciones son comparables con otros tipos de sistemas acuáticos a lo largo del mundo; sin embargo, en el estudio se resalta que se encontró una notable excepción en la presencia estacional de esteroides fecales en la parte noreste del Anillo de Cenotes. En el área de Dzilam de Bravo la concentración de esteroides fecales y no fecales en la temporada de lluvias fue alta (2396.42 $\mu\text{g/g}$ para esteroides no fecales y 1690.18 $\mu\text{g/g}$ para esteroides fecales). El análisis espacial utilizando el índice de fuentes de contaminación no muestra una clara relación entre las probables fuentes y los niveles observados de esteroides fecales. El análisis exploratorio multivariado mostró que los esteroides fecales son transportados y depositados con el material lixiviado kárstico y su variación está fuertemente relacionada con el incremento de flujo durante la temporada de lluvias.

El estudio hecho por Arcega y colaboradores indican que las bajas concentraciones y la falta de relación entre esteroides fecales podría ser resultado de la adsorción o limitada migración a través de los intrincados conductos, cracks o fracturas del sistema kárstico y del flujo estacional dependiente del co-transporte con lixiviado kárstico. En pocas palabras, parece que los esteroides fecales se acumulan en la matriz kárstica encima del nivel freático durante los Nortes y la temporada de secas y luego se vacían rápidamente a través del Anillo de Cenotes durante los episodios de fuertes lluvias en la temporada de lluvias.

Medina Moreno *et al.* (2014) encontró en cenotes del estado de Quintana Roo (Cancún y Playa del Carmen), fenantreno, naftaleno y benceno entre los hidrocarburos contaminantes más comunes presentes en los cenotes ubicados en polos turísticos bien desarrollados. Otras regiones de Quintana Roo, con desarrollo de turismo intermedio (Puerto Morelos, Tulum, Cozumel y Bacalar) muestran la presencia de hidrocarburos también (Medina Moreno *et al.*, 2014). En comparación, Holbox, que es un reciente polo de desarrollo turístico, donde el transporte de turistas y lugareños es bajo, no presenta contaminación por los hidrocarburos estudiados en este trabajo. La concentración de hidrocarburos también está relacionada con la temporada turística, los cenotes durante la temporada "alta" mostraron mayor concentración y diversidad de hidrocarburos que en la temporada "baja" (Medina-Moreno *et al.*, 2014, Medina, Huerta 2009, Davenport 2006).

Como consecuencia de la gran variedad de procesos que producen los PAHs, éstos se encuentran en pequeñas concentraciones en todos los sedimentos y suelos del planeta. El estudio de los cambios de sus niveles en zonas remotas permite conocer si la influencia antropogénica ha dado lugar a incrementos significativos de su nivel de fondo y, por tanto, da una idea bastante exacta de la exposición general a la que se encuentran todos los organismos vivos.

Existe un vacío jurídico derivado de la ley de aguas nacionales en materia de cenotes, ya que la definición de las aguas nacionales y de las zonas federales destinadas a evitar la instalación de construcciones y actividades productivas en las orillas de las corrientes de agua resulta inaplicable debido a la

morfología de muchos de los cenotes porque solamente considera extensiones horizontales a lo largo de los ríos o cuerpos de agua. Dicha inadecuación del marco jurídico hace difícil una eficiente protección de estos cuerpos de agua (CONAGUA 2009).

Para el caso específico de Yucatán, existe el Reglamento de cenotes, cuevas y cavernas, también se ha hecho un decreto como Área Natural Protegida al “Anillo de Cenotes” que viene a ser la primera reserva hidrogeológica que garantizará por al menos 20 años abasto de agua en Yucatán, poniendo especial atención a todas las localidades más importantes por donde atraviesa el Anillo y tratando de regular las actividades antropogénicas que se desarrollan en la zona para tratar de garantizar la calidad del agua de todo el sistema hídrico, pero actualmente no existe una normativa nacional que indique niveles máximos permisibles de contaminación en sedimentos o en cenotes por hidrocarburos.

Diversos estudios sobre hidrocarburos en sedimentos de sistemas acuáticos se han hecho a lo largo del planeta como se muestra en la tabla 3, pero no se tiene una normativa oficial internacional que indique qué concentraciones de hidrocarburos son altas, moderadas o bajas en los sistemas estudiados.

Tabla 3. Comparativa de concentraciones de PAHs en sedimentos en el mundo.

<i>Lugar</i>	<i>Rango de concentración (ng/g)</i>	<i>Referencias</i>
<i>África</i>		
Golfo de Suez	18,99-97,19	Dalia et al. 2014
Mar Rojo, Egipto	0,74-456,91	Dalia et al, 2014
<i>Asia</i>		
Hsin-ta, Taiwán	1156-3382	Fang et al. 2009
Jiaozhou, China	16-2164	Wang et al. 2006
Kyeonggi, Corea	9,1-1400	Kim et al. 1999
Yalujiang, China	68-1500	Wu et al. 2003
Yangtze, China	84,6-620	Hui et al 2009
<i>América</i>		
El Casco, USA	16-20748	Kennicut et al. 1999
Narraganset, USA	569-21600	Hartman et al 2004
Litoral Noreste, Cuba	12,6-225,7	Companiononi et al. 2011
Sontecomapan, México	4,6-54,48	Calva et al. 2005
Sao Francisco, Brasil	6,15-166	Fiscina de Santana et al. 2014
<i>Europa</i>		
Ria de Laxe, España	86,6-288,45	Blanco et al. 2006
El Hito, España	20-344,60	Sánchez et al. 2015

Debido a esto y a que la normativa internacional basa sus niveles de contaminación de hidrocarburos en agua, Baumard (1998) creó un nivel de contaminación de concentraciones en sedimento que van desde bajo hasta muy altos, como se explica en la tabla 4.

Tabla 4. Niveles de contaminación Baumard (1998)

<i>Bajo</i>	<i>Moderado</i>	<i>Alto</i>	<i>Muy alto</i>
0-100 ng/g	<100-1000 ng/g	<1000-5000 ng/g	< 5000 ng/g

Este sistema elaborado por Baumard puede aplicarse como escala de concentraciones de hidrocarburos en sedimentos de cenotes.

Los estudios recientes confirman la grave afectación que está sufriendo el acuífero dado el acelerado crecimiento de la población en la Península Yucatán su suelo kárstico, y el incremento en las zonas urbanas de actividades de desarrollo e industriales y el turismo, la falta de los sistemas de tratamiento de aguas residuales pone la estabilidad ecológica y servicios ambientales de estos ecosistemas en riesgo (Velásquez 2006, SEMARNAT 2016, Yañez y W.Day 2010).

MÉTODO.

3.1. Zona de estudio.

La región estudiada se sitúa en el extremo oriental de la República Mexicana, consiste en una plataforma con estratos constituidos principalmente de rocas carbonatadas, la topografía tiene poco contraste en altitud, carece de una red fluvial, el escurrimiento es casi totalmente subterráneo, lo que ha dado origen a un gran sistema de formas kársticas, que incluye los cenotes, poljes y sistemas de cuevas.

Existe una acumulación de cenotes a lo largo de una alineación semicircular llamada El Anillo de Cenotes que se conforma por una red cavernosa muy compleja y que se ubica dentro de la región de Chicxulub, una estructura de impacto relacionada con la caída de un meteorito que data del límite entre el Cretácico y el Terciario. Este anillo de cenotes abarca por el oeste desde puerto de Celestún y su reserva ecológica (Ria de Celestún) y por el noreste abarca parte del municipio y puerto de Dzilam de Bravo.

La región tiene un clima tropical con una temperatura promedio anual de 24-28°C. Tiene una temporada de lluvias en verano (junio-septiembre), una temporada de "Nortes" que se caracteriza por fuertes vientos provenientes del norte (octubre-diciembre) y una temporada de secas (diciembre-mayo), lo que significa que tiene una precipitación total anual 400-1200 mm. La región

también se ve influida por vientos Alisios provenientes del sureste (CONAGUA 2012).

Los principales poblados que se encuentran a lo largo del Anillo de Cenotes son: Sisal, Umán, Mérida, Tizimín, Motul, Ría Lagartos, Dzilam, Celestún y sus actividades económicas principales son: pesca, agricultura, avicultura, ganadería y turismo, extracción de madera y sal, apicultura y cacería.

Los principales problemas de impacto ambiental que presenta esta zona son modificación del entorno, extracción inmoderada de agua y deforestación, pérdida de la vegetación, sobrepastoreo, destrucción de dunas costeras por efecto de la industria salinera, construcción de carreteras, bordos y diques, azolve, desecación y desarrollo de infraestructura portuaria. También se presentan incendios producidos por prácticas de tumba, roza y quema y actividad ganadera, crecimiento urbano que ocasiona relleno de zonas inundables y destrucción del manglar. Todo esto genera contaminación por materia orgánica y metales pesados, escurrimientos agrícolas con agroquímicos y aguas negras, contaminación del manto freático, residuos orgánicos y patógenos.

Se estudiaron 23 cenotes ubicados a lo largo de la formación semicircular. Estos sitios fueron seleccionados de acuerdo con los siguientes criterios: 1) sitios de acceso seguro y abiertos al público, 2) sitios con una distribución geográfica amplia lo que nos brinda un muestreo con diversidad geográfica y

de actividades humanas. En la tabla 5 se presenta la relación de los cenotes estudiados y en la figura 2 se muestra su localización geográfica.

Tabla 5. Cenotes muestreados a lo largo del Anillo de Cenotes. Modificado de Derrien et al., (2015).

<i>Clave</i>	<i>Actividades-Uso</i>	<i>Nombre</i>
E1	Pesca y turismo	Polak
E2	Pesca	Baas
E4	Turismo	Tetiz
E5	Sistema de aguas de Yucatán	Japay (Sab-Tun)
E6	Rancho (ganadería principalmente-turismo)	Rancho Sta. Julia
E7	Turismo	Tedziz
E9	Turismo	San Antonio Mulix
E10	Turismo	Yaxcopoli
E11	Turismo-pesca	Aguada
E13	Turismo	Nahyah
E14	Turismo	Noh-Mozon
E17	Turismo	Aktun-Há
E19	Turismo	Yaxpa Kaltun
E20	Turismo, fuente de agua	Jo-Dzo
E21	Turismo, fuente de agua	Xcolac
E22	Turismo	Chen Vazquez
E23	Fuente de agua, Turístico	San Pedro
E24	Rancho (ganadería agricultura)	Rancho
E25	Fuente de agua pobladores-turismo)	Xlabum
E26	Rancho (ganadería agricultura turismo)	Rancho Sta. Elena
E27	Basurero	Basurero El Tajo
E29	Turismo, pesca	Elepeten
E32	Turístico	Xbuya

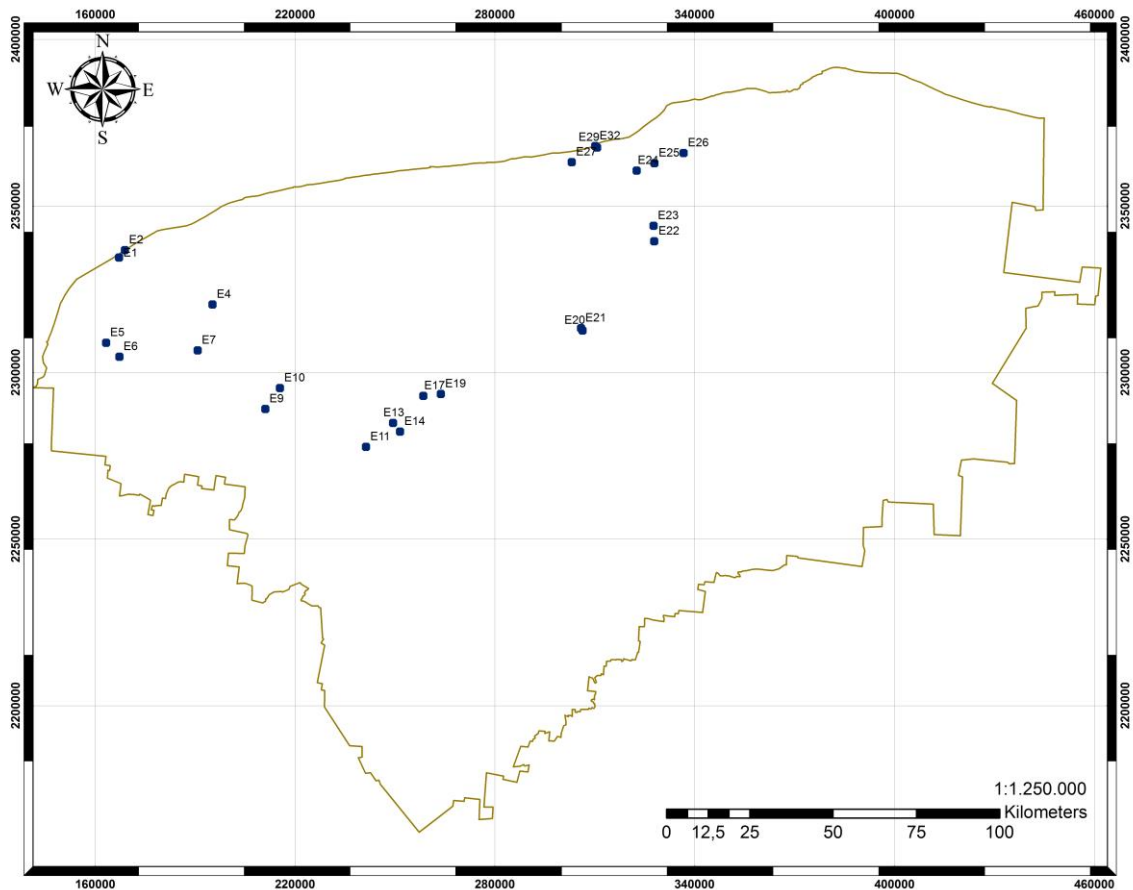


Figura 2. Mapa que muestra los sitios de muestreo

3.2. Muestras.

De acuerdo con los objetivos del estudio se recolectaron sedimentos superficiales en las áreas de estudio en las temporadas de secas (mayo) y temporadas de lluvias (septiembre-octubre), desde septiembre del 2012 y finalizando en mayo del 2015. Las muestras fueron conservadas en hielo hasta su llegada al laboratorio donde fueron refrigeradas y posteriormente liofilizadas y pasadas a través de un tamiz de 500 μm .

Los parámetros fisicoquímicos (oxígeno, salinidad y conductividad).fueron obtenidos in situ usando un YSI-85-10FT

3.3. Determinación de materia orgánica en sedimento.

El porcentaje de materia orgánica en sedimentos se obtuvo con el método de oxidación húmeda de Walkley-Black (Árcega, 2014). La muestra seca y liofilizada se tamizó en una malla de 0.5 mm. Se pesó entre 0.05 y 0.8 g de sedimento seco y tamizado, anotando el peso exacto de sedimento usado en cada muestra.

El sedimento pesado se colocó en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. Se agregaron 10 mL de la solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$, 1 N), después se le agregaron cuidadosamente 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) con sulfato de plata (Ag_2SO_4). Después de una agitación constante se deja reposar y se le agregan 200 mL de agua destilada, 10 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) y 1 mL del indicador de difenilamina y se mezcla.

La solución se titula con sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 1 N, se utilizó un equipo *Metrohm Titrande 842* con un *Dosino 800* y una bureta de 20 mL. El punto final se da cuando la solución vira a color verde (la solución inicial tiene un color azul oscuro y cambia a verde, la tonalidad depende de la concentración de materia orgánica que contenga la muestra).

3.4. Determinación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en sedimento.

En viales de 40 mL se pesaron 2 gramos de cada muestra (sedimento seco y previamente tamizado), después se adicionó a cada vial con muestra 40 μ L de cada estándar surrogado (Alifático deuterado, PAHs deuterados) y se mezclan homogéneamente utilizando un *Maxi Mix II Thermo Scientific*.

La extracción se llevó a cabo con un procesador (sonda) ultrasónico (Cole Parmer modelo CPX500) a 40% de amplitud con 4 minutos de trabajo (1 minuto de trabajo por 2 de descanso). La extracción se hizo en 3 etapas, en la primera con 12 mL de metanol, la segunda con 12 mL de metanol-diclorometano (1: 1) y la tercera con 12 mL de diclorometano (reactivos para análisis, PA).

Después de cada sonicación, el extracto se centrifugó para separar el sedimento de la solución y la solución obtenida en cada extracción se trasvasó a un matraz bola. A continuación la solución en el matraz bola se evaporó volumen mínimo utilizando un rotavapor (metanol: temperatura controlada a 60°C y una presión de 337 mbar; diclorometano: temperatura controlada a 40°C y presión atmosférica) y se separó en tres fracciones utilizando una columna de sílice. Se añadió hexano (5 mL) para eluir la fracción que contiene los compuestos alifáticos, hexano-diclorometano (70:30, v / v) (2.5 mL) para los compuestos aromáticos, y metanol-diclorometano (1: 1, v / v) para compuestos polares.

Se llevó a evaporar a sequedad cada vial usando nitrógeno para posteriormente reconstituir con 40 µL de diclorometano en viales de 2 mL, para su análisis cromatográfico, Los compuestos individuales fueron analizados por cromatografía de gases. Los PAHs fueron identificados y cuantificados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), en modo de monitoreo selectivo de iones o modo SIM, empleando un cromatógrafo de gases-masas Agilent Technologies 6850. Los hidrocarburos alifáticos se analizaron por cromatografía de gases con detector de ionización en llama (FID) en un equipo Perkin-Elmer Claruss 500.

A continuación se muestran las condiciones del análisis de hidrocarburos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría masas (Tabla 6) y por cromatografía de gases con detector de ionización en llama. (Tabla 8).

Tabla 6. Condiciones de análisis de PAHs por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM).

PARÁMETRO	VALOR
CROMATÓGRAFO DE GASES	
COLUMNA	Zebtron ZB-5MSi de Phenomenex, 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 µm de grosor de película (7HG-G018-11).
TEMPERATURA INICIAL DEL HORNO	60°C, 0 min
RAMPA 1	6°C/min hasta 290°C durante 11.67 min
DURACIÓN DE LA CORRIDA	50 min
TEMPERATURA DE INYECTOR	280°C
MODO DE INYECCIÓN	Splitless, 1.0 min Inyección automática
VOLUMEN DE INYECCIÓN	2 µL

4. MÉTODO.

TEMPERATURA DE LA LÍNEA DE TRANSFERENCIA	280°C
ESPECTRÓMETRO DE MASAS	
MODO DE ANÁLISIS	<p>Detección en modo de barrido total del espectro (SCAN) de 50 a 550 m/z.</p> <p>Monitoreo selectivo de iones (SIM) con los iones indicados en la Tabla 7.</p>

Tabla 7. Iones seleccionados para la operación en modo SIM para la identificación y cuantificación de cada compuesto.

COMPUESTO	IÓN DE INTEGRACIÓN	IÓN CALIFICADOR
ACENAFTILENO	152	151
ACENAFTENO	152	151
FLUORENO	166	165
FENANTRENO	178	179
ANTRACENO	178	179
FLUORANTENO	202	201
PIRENO	202	201
BENZO(A)ANTRACENO	228	226
CRISENO	228	226
BENZO(B)FLUORANTENO	252	251
BENZO(A)PIRENO	252	251
INDENO(1,2,3-CD)PIRENO	276	138
DIBENZO(A,H)ANTRACENO	278	139
BENZO(G,H,I)PERILENO	276	138

Tabla 8. Condiciones de análisis de hidrocarburos alifáticos por cromatografía de gases con detector de ionización en llama (CG-FID).

PARÁMETRO	VALOR
CROMATÓGRAFO DE GASES	
COLUMNA	HP-5MS Agilent J&W, 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 μm de grosor de película (19091S-433E).
TEMPERATURA INICIAL DEL HORNO	60°C, 0 min
RAMPA 1	6°C/min hasta 290°C durante 11.67 min
DURACIÓN DE LA CORRIDA	50 min
TEMPERATURA DE INYECTOR	280°C
MODO DE INYECCIÓN	Splitless, 1.0 min Inyección automática
VOLUMEN DE INYECCIÓN	2 μL
TEMPERATURA DEL DETECTOR FID	280°C

3.5 Trabajo de Gabinete.

Se hizo el análisis estadístico de los datos usando el programa STATISTICA 64. Se hizo un análisis estadístico descriptivo el cual muestra la variación espacio-temporal de partículas finas (63 μm), materia orgánica, conductividad, salinidad, potencial de óxido-reducción, oxígeno disuelto y las concentraciones de PAHL, PAHP e hidrocarburos alifáticos en las cuatro temporadas estudiadas a través de gráficas de barras.

3.5.1 Análisis estadístico multivariado.

El análisis estadístico multivariado es un enfoque cuantitativo e independiente de la clasificación de las variables analizadas que permite el agrupamiento de

las muestras y la evaluación de la posible existencia de correlaciones entre los parámetros estudiados. (Cloutier et al., 2008).

Uno de los métodos principales del proceso estadístico multivariado es el análisis de factores. Esta herramienta se explica como un método estadístico utilizado para valorar la interrelación entre los distintos parámetros dentro de un gran conjunto de datos y resumir la información en un conjunto más pequeño de factores o componentes para fines de predicción (Davis, 2002 en Subyani y Al-Ahmadi, 2009). Dentro de este método, el enfoque analítico más utilizado es el análisis de componentes principales, el cual se define como una transformación lineal ortogonal que convierte las variables a un nuevo sistema de coordenadas para el conjunto original de datos en el cual la varianza de mayor tamaño dada por cualquier proyección de las variables es situada en la primera coordenada (primer componente principal), la segunda varianza más grande en la segunda coordenada, y así sucesivamente (Subyani y Al-Ahmadi, 2009). La interpretación geoquímica de los factores determinados proporciona un amplio panorama de los procesos dominantes que pueden controlar la distribución de las variables hidrogeoquímicas.

3.5.1 Análisis ambiental.

Para un mejor estudio y entendimiento del comportamiento de los hidrocarburos en el sistema se hicieron esquemas para cada temporada con los sitios muestreados en donde se muestra:

-
- 1) Mapas de concentraciones puntuales de hidrocarburos para cada temporada usando los niveles de contaminación por PAHs para PAHL y PAHP (Baumard,1998)
 - 2) Mapas que indican la posible fuente de origen de PAH en cada temporada.
 - 3) Mapas que indican el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos para cada temporada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

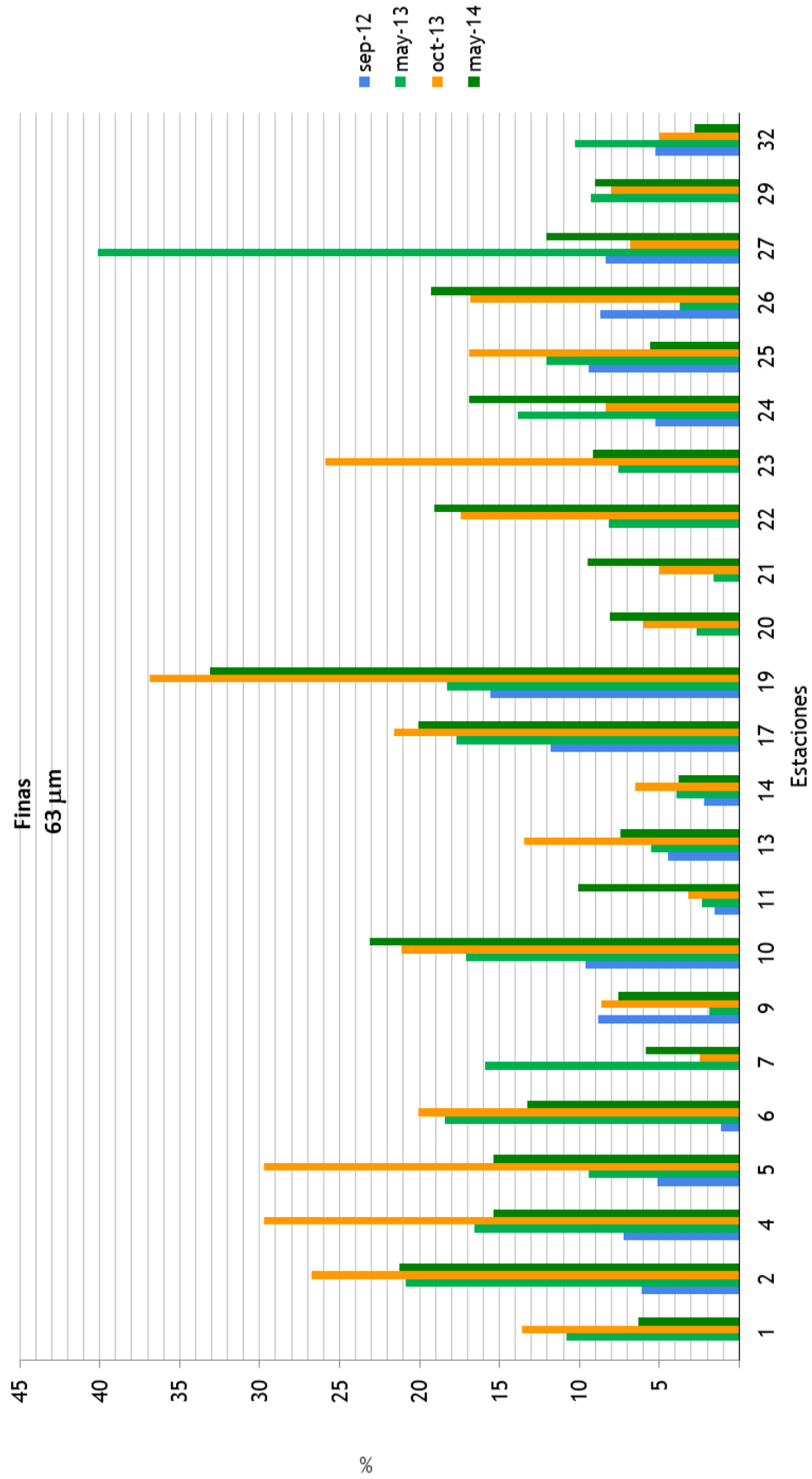
4.1 Análisis temporal (Análisis estadístico descriptivo).

En la gráfica 1 se muestra la relación espacio temporal del porcentaje de partículas finas ($63 \mu\text{m}$) donde se observa que los valores no son superiores al 40%.

Las partículas comprendidas entre 0.06 milímetros y 2 micras constituyen la fracción fina de los sedimentos, constituida por limos y arcillas, los sedimentos al ser una matriz integradora de los cambios químicos y de los equilibrios de solubilidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos contenidos en la columna de agua (Bonert, 2000) contribuyen al transporte de materia orgánica e hidrocarburos, esta propiedad está vinculada al tamaño de sus partículas, la fracción menor de $63 \mu\text{m}$ es asociada con el co-transporte tanto de materia orgánica como de hidrocarburos por ser compuestos hidrofóbicos y por tener una mayor superficie de contacto; por lo tanto se pueden adherir a los limos y arcillas.

El estudio temporal se realizó en las épocas de lluvias (septiembre-noviembre) y secas (mayo-junio), En lluvias se espera un acarreo mayor de partículas finas (limos y arcillas) por las descargas pluviales y fluviales que ocasionan la resuspensión de las mismas, mientras que en época de secas se espera un

menor porcentaje de éstas en las muestras obtenidas como consecuencia del prácticamente nulo gradiente hidráulico en lo cenotes. Esta temporalidad no se vio reflejada en lo datos obtenidos.



Gráfica 1. Variación espacio temporal de porcentaje de partícula fina (63 μm).

La tabla 9 muestra los volúmenes de precipitación en los meses donde se realizan el muestro. El mes con mayor precipitación fue octubre 2013 con 270.1 mm y el de menor precipitación fue mayo del mismo año con 72.5 mm, pero resalta mayo 2014 que tuvo una precipitación de 175.3 mm, lo cual es un valor alto para ser un mes de temporada de secas. Con esto se puede inferir que la cantidad de lluvia presente en meses que se consideran de temporada de secas afecto a la temporalidad esperada, lo cual indica que hubo un mayor acarreo (o transporte) y resuspensión de partículas finas. Las propiedades fisicoquímicas de los cenotes, así como su tipo de formación y estructura, (figura 1) influyeron en el porcentaje de partículas fines obtenidos. Los cenotes que mostraron mayor porcentaje de partículas finas son aquellos que presentan una estructura abierta (cántaro, abierto y aguadas), en cambio los que presentaron estructuras tipo cavernosas tienen un porcentaje de partículas finas menor, esto puede ser debido a que lo cenotes de tipo abierto hay un mayor arrastre y transporte de materiales hacia los cenotes y que en lo cenotes del tipo cerrado lo que más se encuentra es carbonato de calcio (CaCO_3) precipitado el cual se re disuelve y suspende dependiendo la energía hidráulica del cenote.

Tabla 9. Precipitación en los meses muestreados (Conagua, 2016).

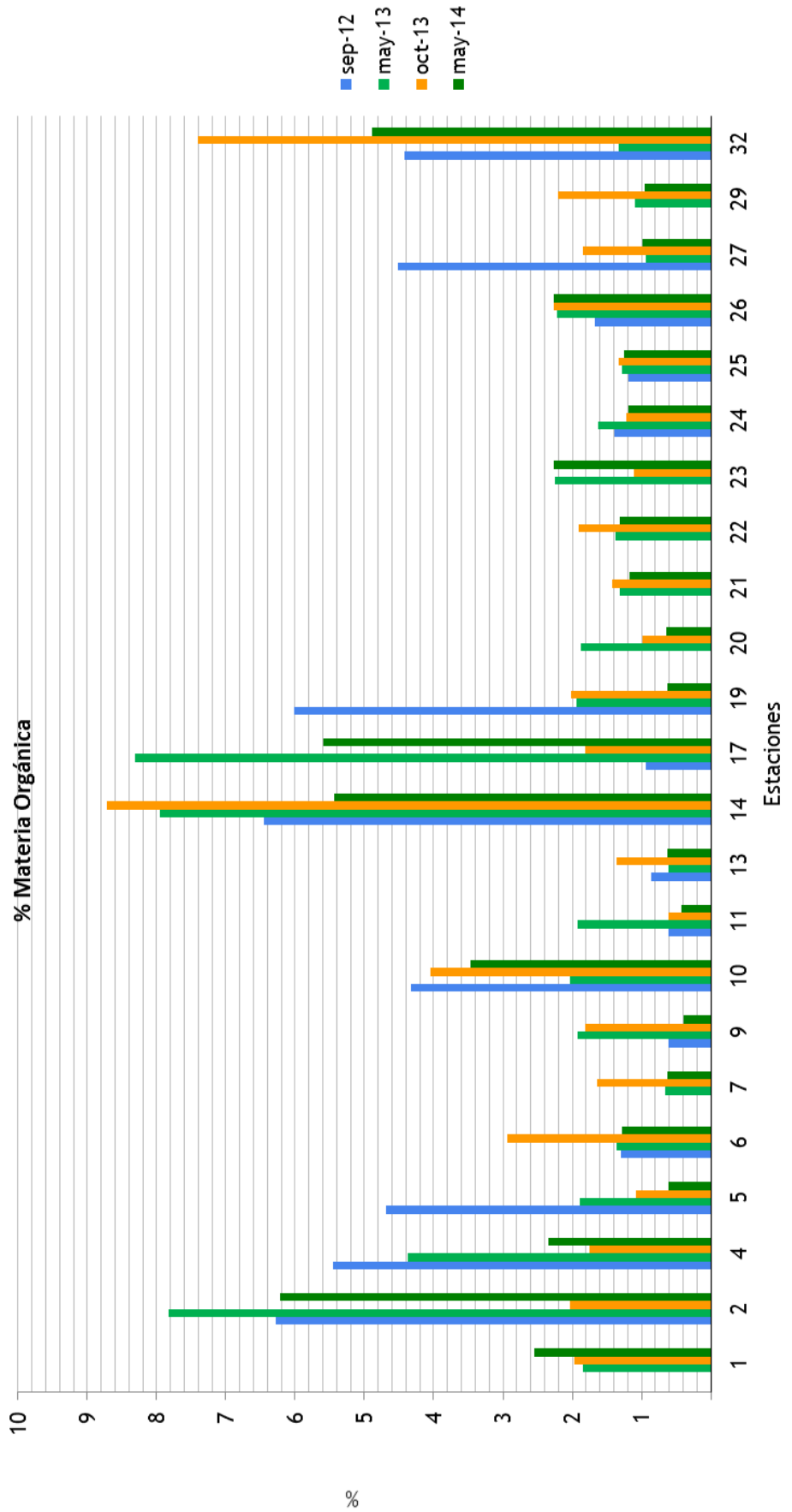
<i>Año</i>	<i>Mes</i>	<i>Precipitación (mm)</i>
2012	Septiembre	141.4
2013	Mayo	72.5
	Octubre	270.1
2014	Mayo	175.3

En la gráfica 2 se muestra la relación espacio temporal del porcentaje de materia orgánica en las cuatro temporadas de muestreo, la materia orgánica se determinó con el método de Walkey-Black, se observa que el máximo porcentaje no es superior al 9%, según Berner 1984, un porcentaje mayor al 4.2% en muestras de sedimentos lacustres se considera un sedimento muy rico en materia orgánica, mientras que un porcentaje menor al 0.6% se considera muy pobre (tabla 10), tomando esto como referencia se puede clasificar la materia orgánica en sedimentos de cenotes. Los cenotes Baas (E2), Tetiz (E4), Yaxcopoli (E10), Noh-Mozon (E14), Aktún-Ha (E17) y Xbuya (E32) presentan en promedio de las cuatro temporadas muestreadas porcentajes superiores al 4.2% lo que indica un sedimento muy rico en materia orgánica, los cenotes Baas y Xbuya son ojos de agua y al estar en el mar y en contacto de las actividades humanas (pesca, turismo, uso de lanchas de motor, etc.) son más vulnerables al aporte de materia orgánica. Los cenotes Tetiz, Yaxcopoli, Noh-Mozon y Aktun-Ha son cenotes del tipo abiertos, de uso turístico principalmente, son populares para el buceo tanto recreativo como científico lo cual hace que aporte de materia orgánica al cenote sea considerable. Los cenotes estudiados mantienen rangos medios de materia orgánica, entre 1.8 y 3, los cambios “bruscos” en la cantidad de materia orgánica que se ven en cenotes como Aktún-Há y Xbuya pueden ser debido a:

- 1) La geomorfología del cenote: los cenotes del tipo abierto la paredes verticales facilitan el arrastre de materiales hacia el interior (Herrera, 1999), en temporadas de lluvia y si el cenote no presenta bordes de piedra el arrastre es mayor.

-
- 2) Temporada de muestreo: en temporada de lluvias el arrastre de materia orgánica hacia el interior del cenote es mayor, provocando que la cantidad de materia orgánica en sedimentos de fondo es más alta que en sedimentos que se encuentran en el borde del cenote.
- 3) La técnica usada para la determinación de materia orgánica: El error más evidente que presenta esta técnica (Walkey-Black) es el que se relaciona con la presencia de componentes inorgánicos que consumen dicromato de potasio como cloruros o el carbonato de calcio (CaCO_3). Se ha demostrado (Okuda, 1964) que en los sedimentos, en particular los marinos, los cloruros simultáneamente son oxidados conjuntamente con los materiales orgánicos, originándose así un error positivo. Dicho error ha sido corregido añadiendo sulfato de plata (Ag_2SO_4) a la mezcla de digestión (Loring 1976, Loring y Rantala 1977). Otro problema a considerar es la diferencia de condiciones redox del carbono orgánico en los sedimentos, los cuales tienen un efecto directo sobre el consumo de dicromato. Si la materia orgánica se encuentra en un estado más reducido requiere de una mayor cantidad de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para oxidarse, y por consiguiente se obtienen así valores más altos en la determinación, esta situación puede ser aplicable a los sedimentos de cenotes que se encuentran en un ambiente reductor (ver gráfica 5).
- 4) Aportes externos de materia orgánica: La mayoría de los cenotes estudiados son cenotes turísticos o de fácil acceso para el público lo cual provoca arrastre de materia orgánica y aportaciones externas (basura tanto orgánica como inorgánica) hacia el interior y en los bordes del cenote y dependen de las temporadas de vacaciones. Para el caso

de cenotes situados en zonas donde se realizan actividades primarias como la pesca (en cenotes u ojos de agua cercanos o dentro al mar la pesca es una actividad que se lleva a cabo a sus alrededores), agricultura o ganadería (los cenotes al ser la única fuente de agua dulce en la península de Yucatán, sus aguas son usados por pobladores para el riego de cultivos (intensivos de secano) y como abrevadero para animales de granja, Alcocer 1998, Arcéga 2014, Derrien 2015) los aportes de materia orgánica son cambiantes debido que por temporadas la materia orgánica crece pero suele ser “limpiada” o arrastrada ya sea por acciones humanas, como el arado, limpieza del área de trabajo (recoger materia fecal, restos de alimento, hojarasca, etc.) o lluvias que pueden arrastrar la materia orgánica junto con el sedimento hacia el interior del cenote o lejos del si es que fue modificado (barreras de contención, canaletas, etc.). Para los cenotes cercanos a la costa u ojos de agua, las corrientes marinas, la marea y las actividades humanas como pesca, uso de lanchas y botes de motor hacen que el arrastre y aporte de materia orgánica no sea uniforme en áreas pequeñas, lo que provoca que al cambiar el mes o día de muestreo la cantidad de materia orgánica cambie al ser sistemas muy dinámicos.



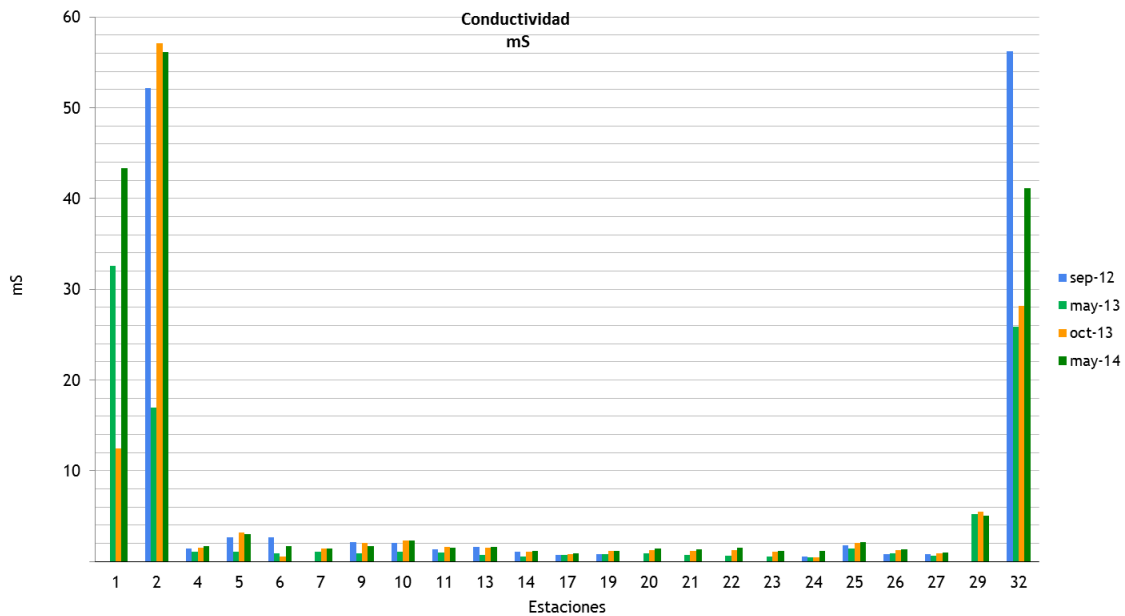
Gráfica 2. Variación espacio temporal de porcentaje de materia orgánica.

Tabla 10. Clasificación de la materia orgánica (Berner, 1984).

<i>Clase</i>	<i>Porcentaje</i>
Muy pobre	Menor a 0.6
Pobre	0.6-1.8
Media	1.9-2.4
Alta	2.5-4.2
Muy alta	Mayor a 4.2

La gráfica 3 nos muestra la variabilidad espacio-temporal de la conductividad. La conductividad es una medida de la capacidad de una solución acuosa para transmitir una corriente eléctrica. Dicha capacidad depende de la presencia de iones; de su concentración, movilidad y valencia, y de la temperatura ambiental (Wetzel-Likens, 1990).

Como se observa en la gráfica las estaciones 1,2, 32 y en menor medida la 29 tienen valores muy altos de conductividad, esto debido a que son cenotes cercanos a la costa o son ojos de agua dentro del mar, por lo tanto, tienen una mayor presencia de iones disueltos (iones de Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , y K^+ que representa más del 99% del total de sales en el océano).



Gráfica 3. Variación espacio temporal de la conductividad.

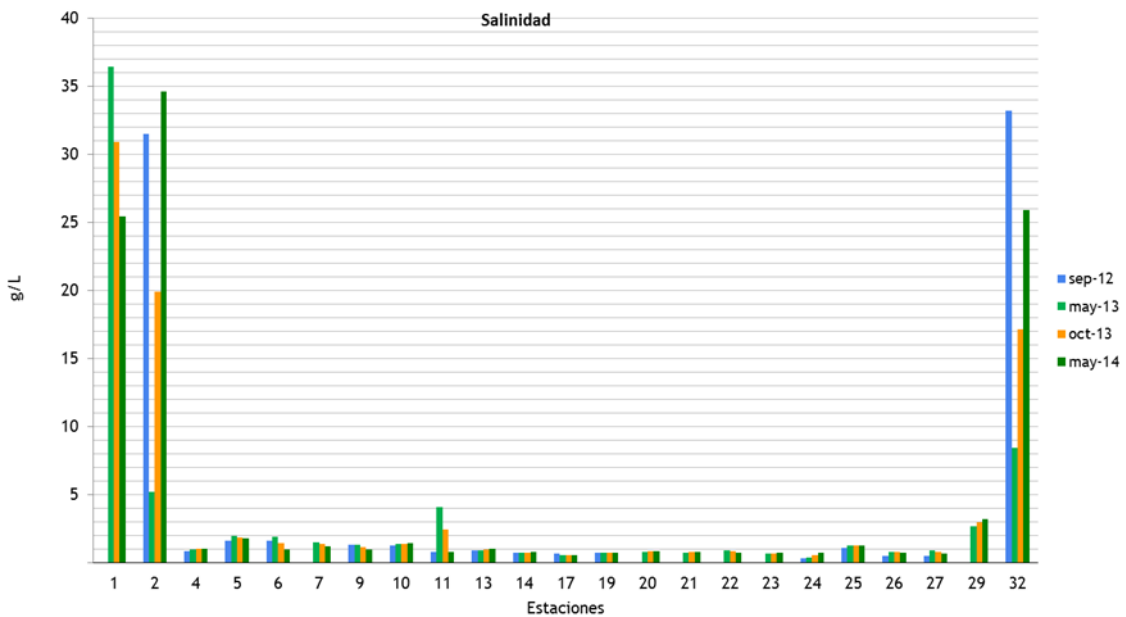
La salinidad es la medida de la cantidad total de sales disueltas en un volumen determinado de agua. La gráfica 4 muestra la variación espacio temporal de salinidad de los cenotes estudiados. Los cenotes 1, 2, 29 y 32 (Polak, Baas, Elepeten y Xbuya respectivamente) son congruentes con la gráfica 3 (conductividad) al ser sitios con alta influencia marina. El ión de sodio es el catión más abundante en agua de mar (aproximadamente 30.4%), mientras que el ión cloruro es el anión principal (aproximadamente 55.2%) (Pérez-Ceballos *et al*, 2004).

La salinidad para cuerpos de agua dulce como son los cenotes presentan valores promedios entre 6 y 8 mg/L (Tabla 11), es conveniente aclarar que hay una variación significativa de un cuerpo de agua dulce a otro, como resultado de diferencias en condiciones climáticas, geografía, topografía actividad biológica y el momento seleccionado para hacer el análisis.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El caso del sitio 11, los valores de salinidad están ligeramente arriba del promedio de la muestra; esto puede ser debido a:

- 1) una intrusión salina; una corriente de agua de mar cargada con iones de cloro y sodio aporta a la salinidad de la aguada pero debido a la lejanía de la costa es más probable que
- 2) el sitio sea afectado por la disolución de fases evaporíticas las cuales contienen una elevada concentración de sales, como halitas o yesos, o
- 3) Al ser un cenote del tipo aguada, la lente de agua se ve más afectada por la evaporación concentrando así más su cantidad de sales, sin embargo, para asegurar esto se requiere llevar a cabo más estudios al respecto.

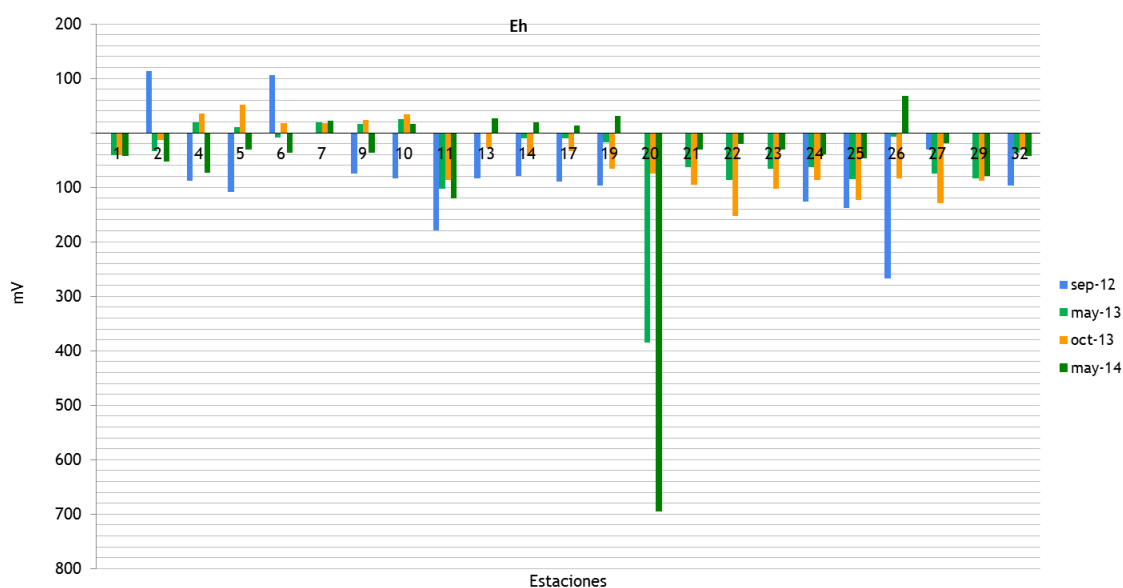


Gráfica 4. Variación espacio temporal de la salinidad.

Tabla 11. Composición de iones para cuerpos de agua dulce (Webber-Thurman 1991).

<i>Iones</i>	<i>Concentración (mg/L)</i>
Aniones:	
CO_3^{-2}	58.4
SO_4^{-2}	12.2
Cl^-	7.8
<i>Total</i>	77.4
Cationes:	
Ca^{+2}	15
Mg^{+2}	4.1
Na^+	6.3
K^+	2.3
<i>Total</i>	27.7

La gráfica 5 nos muestra la variación espacio temporal del potencial de redox (Eh). Un valor Eh positivo y de alta magnitud es indicativo de un ambiente que favorece las reacciones de oxidación. Un valor Eh negativo y de baja magnitud es indicativo de un ambiente altamente reductor.



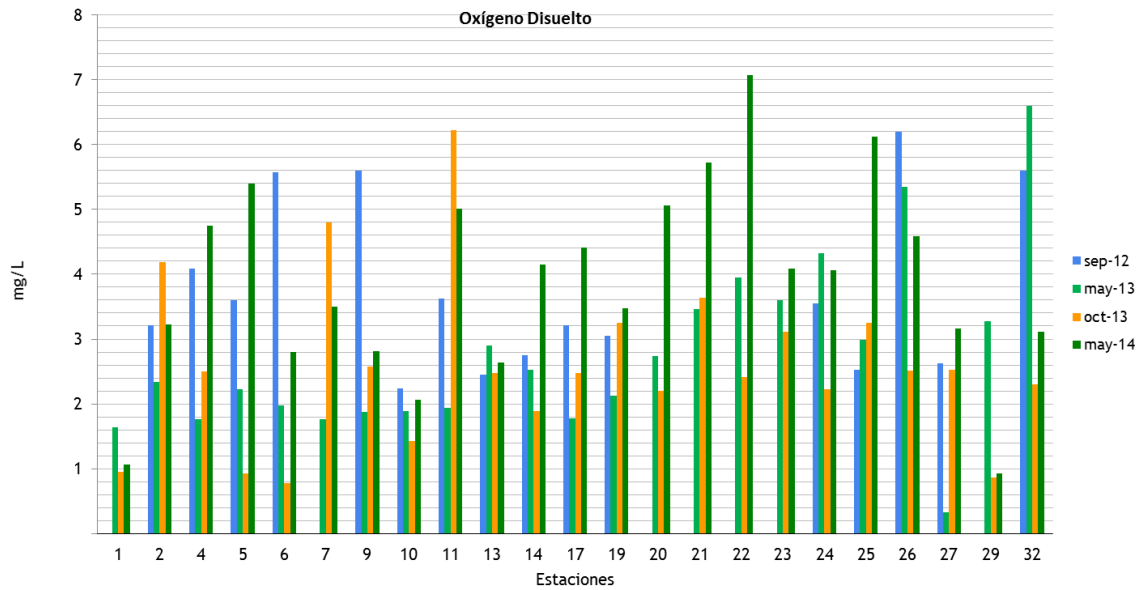
Gráfica 5. Variación espacio temporal del Eh.

La gráfica 5 nos muestra valores predominantemente negativos de Eh lo que indica ambientes reductores, este ambiente es congruente con el análisis hecho sobre la materia orgánica encontrada, es específico el punto 3.

En un ambiente hidromorfo (ambiente con exceso de agua) como lo es de los cenotes y con aguas anóxicas o hipóxicas, evita que la materia orgánica se descomponga (se oxide) y favorezca a un ambiente predominantemente reductor, como se observa en la gráfica 5.

La gráfica 6 indica la variación espacio temporal del oxígeno disuelto en los cenotes estudiados. En un cuerpo de agua se produce y a la vez se consume oxígeno. La producción de oxígeno está relacionada con la fotosíntesis, mientras el consumo dependerá de la respiración, descomposición de sustancias orgánicas y otras reacciones químicas. El oxígeno puede intercambiarse con la atmósfera por difusión o mezcla turbulenta. La concentración total de oxígeno disuelto (OD) dependerá del balance entre todos estos fenómenos (Hedges, 1984). En los cenotes el nivel de OD varía fundamentalmente con la profundidad, mientras en los ríos y arroyos los cambios suelen estar más vinculados a la dimensión horizontal.

Según la tabla 12 los cenotes estudiados muestran una condición de hipoxia, lo cual es congruente con el análisis de Eh y materia orgánica.



Gráfica 6. Variación espacio temporal del Oxígeno Disuelto (OD).

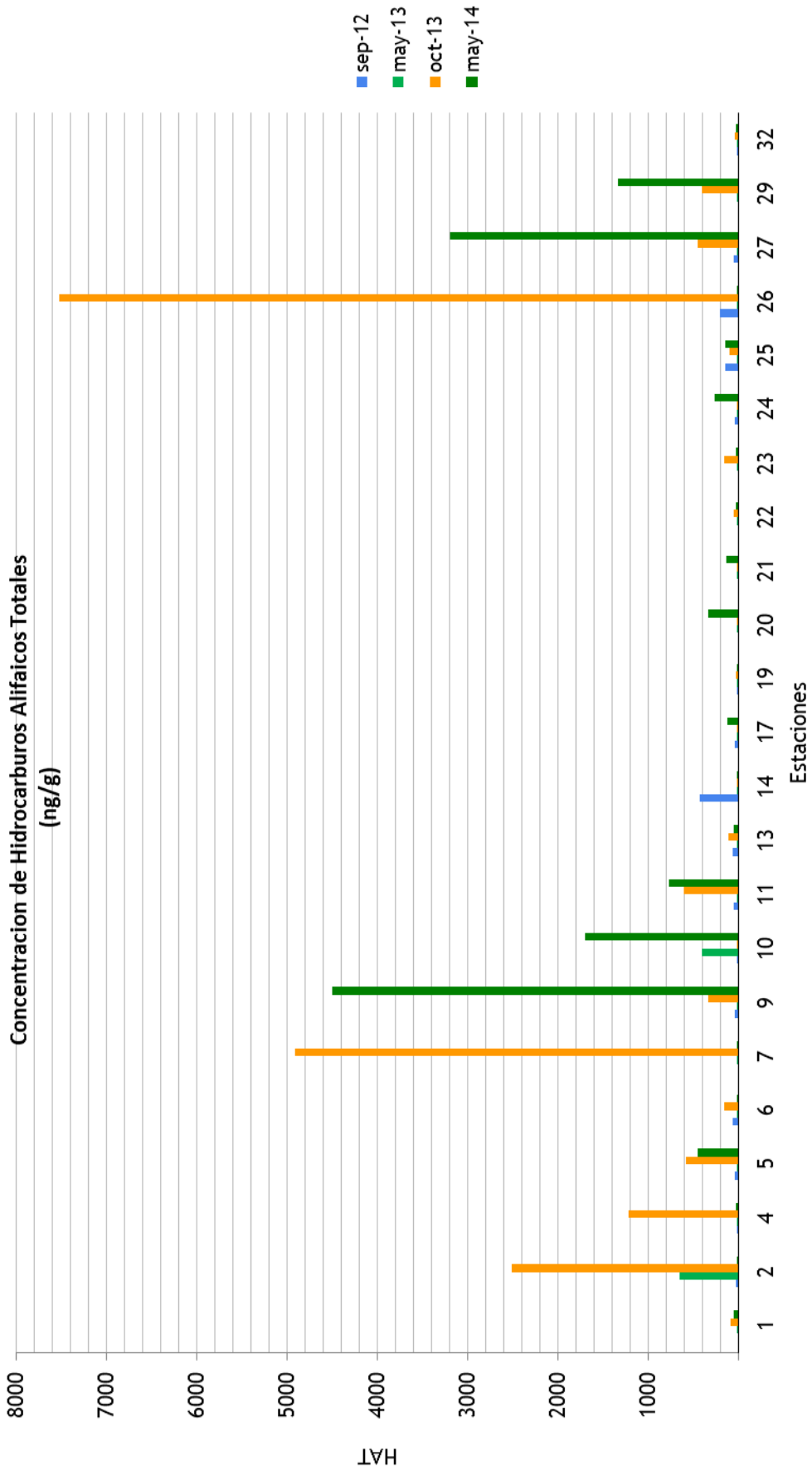
Tabla 12. Clasificación de la materia orgánica (Bain, 1999).

<i>Condición</i>	<i>Oxígeno Disuelto (mg/L)</i>
Anoxia	0
Hipoxia	0-5
Aceptable	5-8
Buena	8-12
Sobresaturada	Mayor a 12

La gráfica 7 representa la variación espacio temporal de hidrocarburos alifáticos en los cenotes estudiados. En general los cenotes analizados presentan concentraciones por debajo de los 200 ng/g, pero los sitios 2, 4, 7, 9, 10, 26, 27 y 29 presentan valores por arriba de los 1000 ng/g, estos valores son correspondientes a la temporadas de octubre del 2013 y mayo 2014, lo meses que tuvieron mayor cantidad de lluvias y también presentan porcentajes altos de materia orgánica, esto puede indicar que el aumento en la precipitación provocó un arrastre de materia orgánica rica en hidrocarburos alifáticos y como ya se mencionó estos no se degradaron debido al ambiente reductor que existe en el sistema de cenotes. Los hidrocarburos están

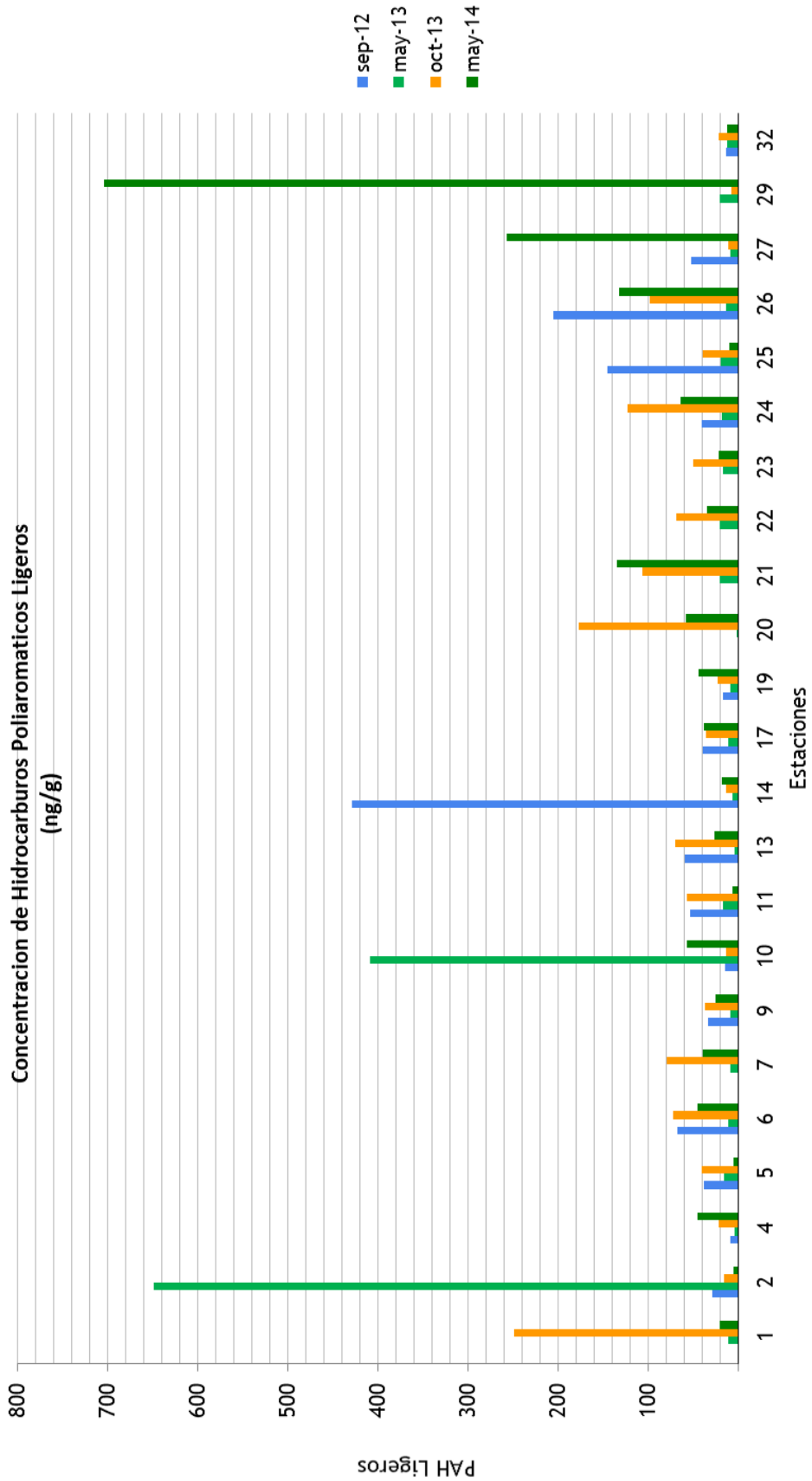
estrechamente relacionados con la materia orgánica, los hidrocarburos suelen adherirse a las moléculas hidrofóbicas de la materia orgánica y si las condiciones lo permiten (bajos niveles de oxígeno, ambiente reductor, permeabilidad del suelo) la materia orgánica co-transportará a los hidrocarburos (Brooks, 1986, Colombo, 1989 y Allen, 2002).

Solo en algunos cenotes se observa una variabilidad en las concentraciones debido a la temporalidad, como son los cenotes Nahyah (E13), Noh-Mozon (E14), Jo-Dzo (E20), Xcolac (E21), Chen-Vazquez (E22), San Pedro (E23), el Rancho (E24) y Xbuya (E32), estos cenotes presentan un aumento de la concentración de los hidrocarburos alifáticos en temporada de secas, además son cenotes de estructura abierta y que se encuentran en la zona media del anillo de cenotes (ver figura 2) a excepción del Xbuya que es un ojo de agua que se encuentra mar adentro.



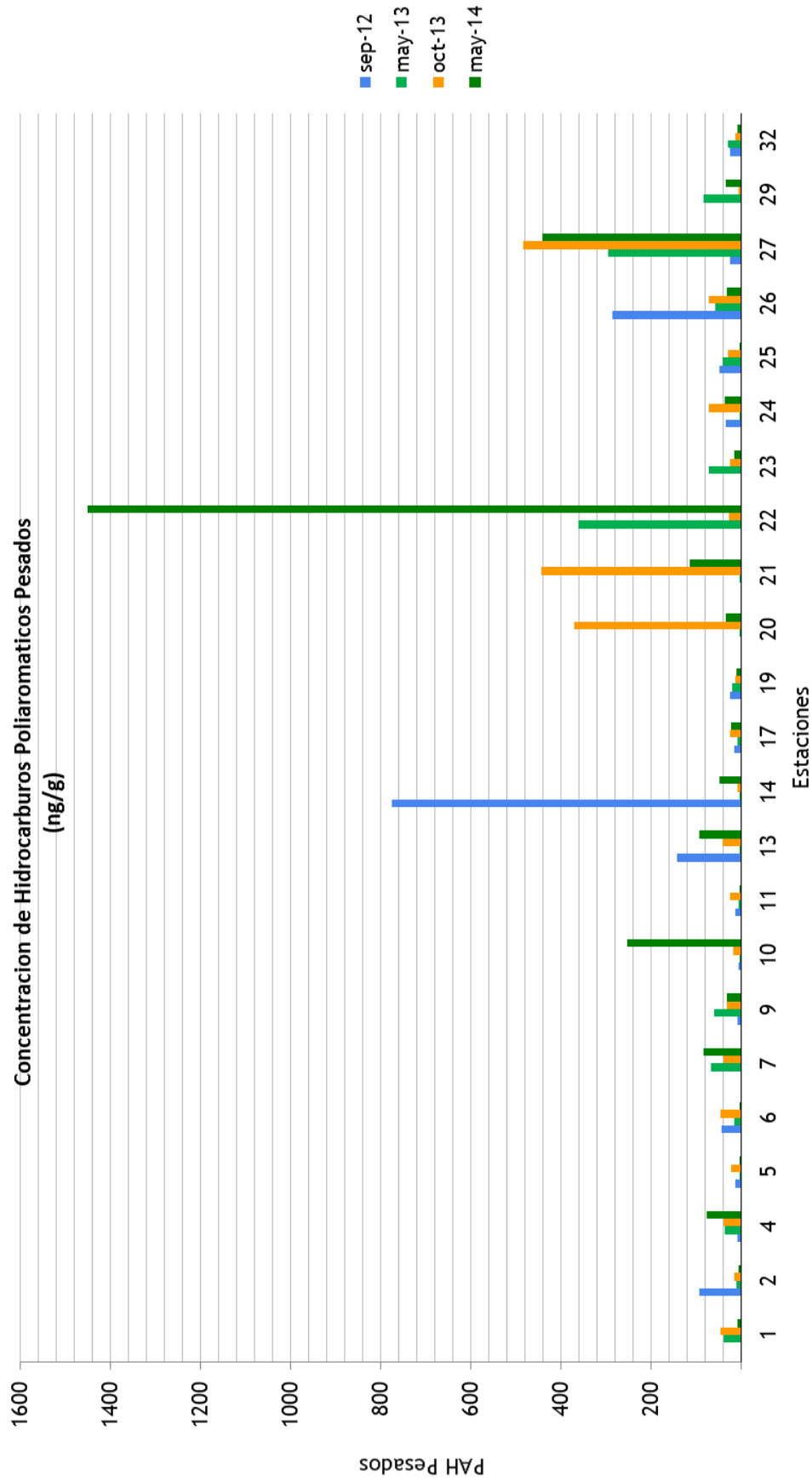
Gráfica 7. Variación espacio temporal de hidrocarburos alifáticos totales.

La gráfica 8 presenta la variación espacio temporal de los PAHs ligeros. Según los niveles de contaminación de Baumard (1998) los cenotes muestran niveles de contaminación por PAHs ligeros de bajo a moderado. Se esperaba encontrar una mayor concentración de hidrocarburos en época de secas, pero los datos indican que en octubre 2013, un mes de temporada de lluvias, la concentración aumento más en varios sitios a comparación de las temporadas de secas, de las cuales, solo mayo 2014 tuvo aumentos considerables en las concentraciones, por lo tanto, no hay evidencia significativa de una variación temporal. Esto podría indicar que la presencia de hidrocarburos en el anillo de cenotes está probablemente más relacionada con aportes locales que con el co-transporte y las variaciones hidrológicas.



Gráfica 8. Variación espacio temporal de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) ligeros totales.

En el caso de los PAHs pesados se observa en la gráfica 9 que el sitio 22 sobrepasa los 1000 ng/g lo cual según la tabla 4 es un cenote que presenta un nivel alto de contaminación por PAHs pesados. En general las concentraciones de PAHs ligeros como pesados se mantienen dentro del rango de bajo a moderado. En este caso tampoco se presenta una variación significativa por temporalidad.



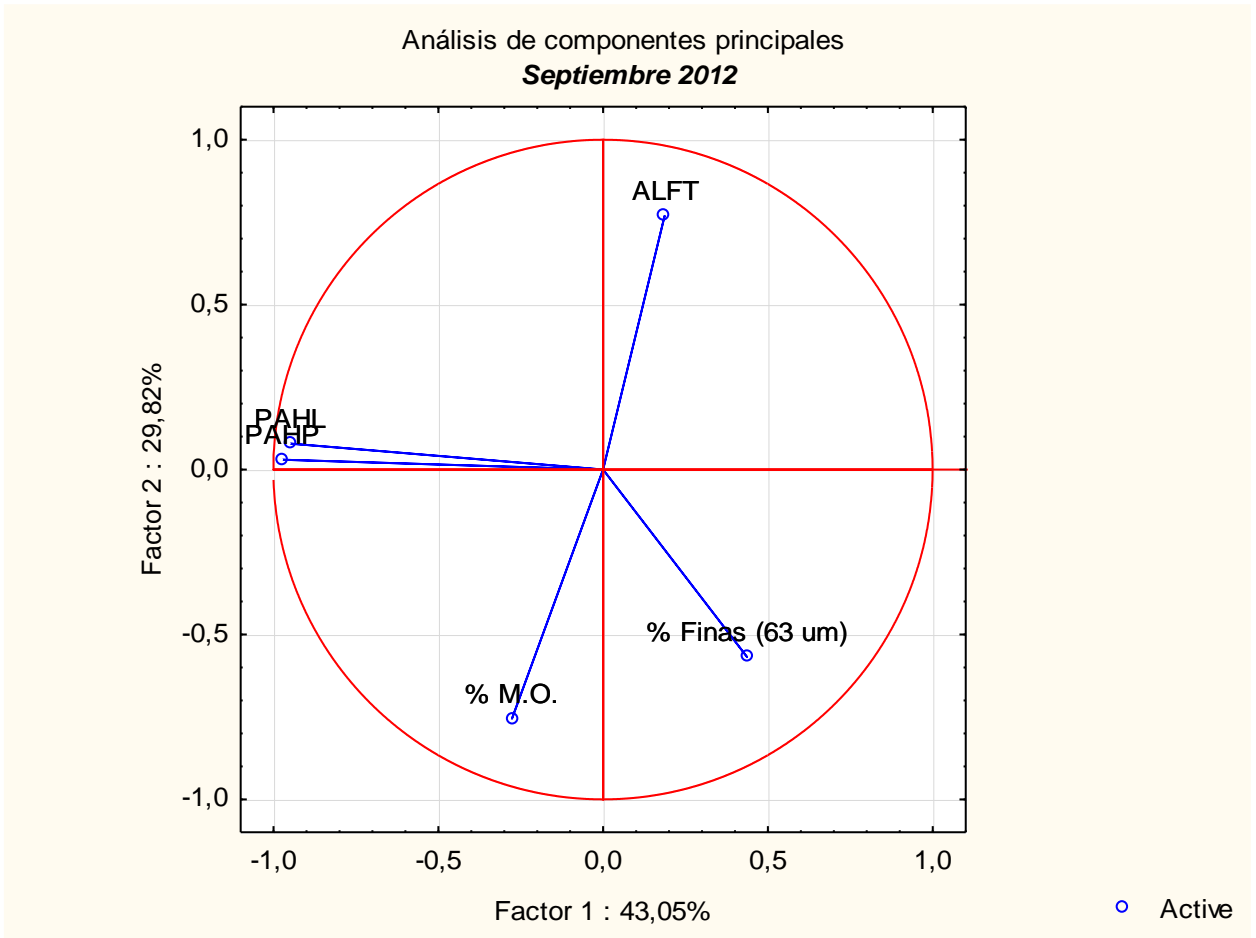
Gráfica 9. Variación espacio temporal de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) pesados totales.

4.2 Análisis de relaciones (análisis estadístico multivariado).

4.2.1 Análisis de relaciones septiembre 2012

El análisis de relaciones es un enfoque cualitativo e independiente de la clasificación de las variables estudiadas (tamaño de partícula, m.o. e hidrocarburos alifáticos y aromáticos) que permite su agrupamiento y la elaboración de correlaciones entre ellas (Cloutier *et al.*, 2008).

La gráfica 10 representa el análisis de componentes principales para la temporada de septiembre del 2012, en este análisis se observa que los hidrocarburos policíclicos aromáticos ligeros y pesados están directamente relacionados, mientras que los hidrocarburos alifáticos están relacionados inversamente con la materia orgánica. Las partículas finas (63 μm) en esta temporada no presentan relación significativa con alguna otra de las variables de este estudio.



Gráfica 10. Análisis de componentes principales septiembre 2012.

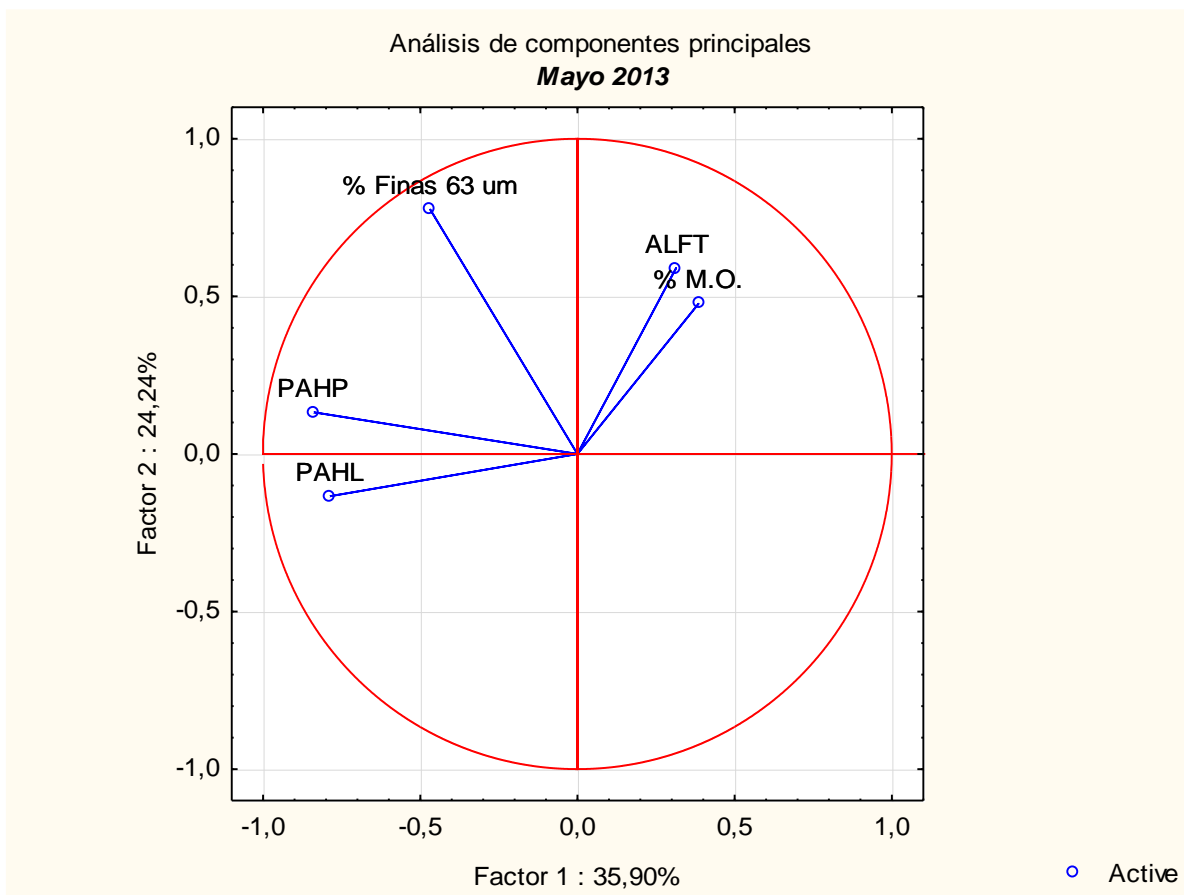
Mediante el análisis de dos factores (tabla 13) se explica el 70 % de la variabilidad. En el factor 1 se observa que se asocian de manera directa los PAHs pesados y ligeros, las partículas finas (63 μm) y los hidrocarburos alifáticos tienen una relación inversa con la materia orgánica. En el factor 2 indica que la materia orgánica (MO) presenta una relación inversa con los hidrocarburos alifáticos.

Tabla 13. Análisis de factores septiembre 2012 (*Varimax normalized*) (*Marked loadings are >,700000*)

	<i>Factor 1</i>	<i>Factor 2</i>
%MO	0,13	0,80
%63	-0,54	0,48
AFT	-0,04	-0,80
PAHL	0,95	0,10
PAHP	0,96	0,16
Expl.Var	2,13	1,51
Prp.Totl	0,43	0,30

4.2.2 Análisis de relaciones mayo 2013

El análisis de componentes principales que se observa en la gráfica 11 se explica el 61.05 % de la variabilidad del sistema estudiado donde se indica que los PAHs (ligeros y pesados) están relacionados directamente entre si y que también se relacionan con las partículas finas (63 μm). Los hidrocarburos alifáticos se relacionan directamente con la materia orgánica aunque en este caso no es una variable significativa.



Gráfica 11. Análisis de componentes principales mayo 2013.

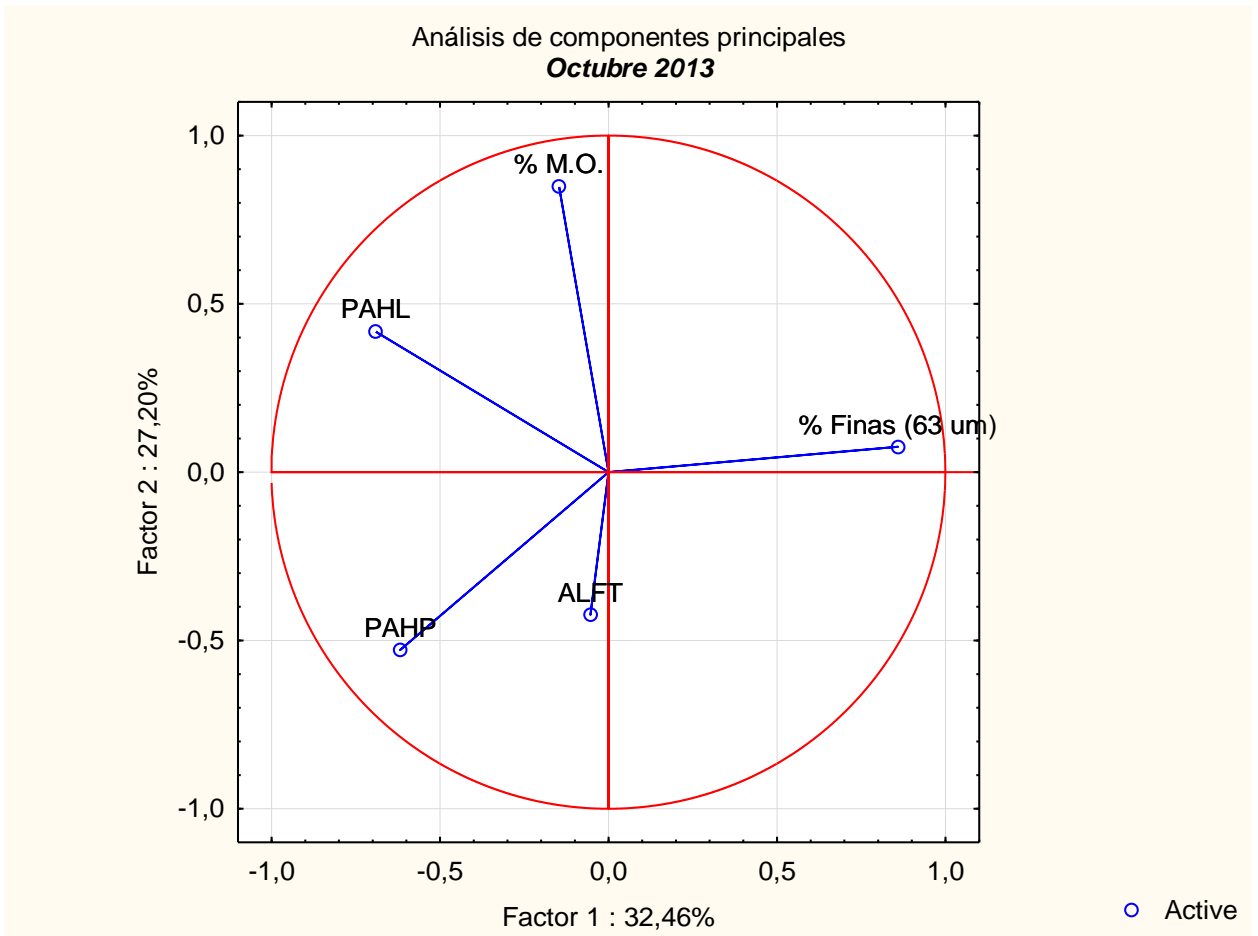
En el análisis de factores (tabla 14) el factor 1 indica que se asocian directamente los PAHs pesados con las partículas finas (63 μm). Los PAHs ligeros se relacionan inversamente con la materia orgánica y los hidrocarburos alifáticos. El factor 2 nos relaciona inversamente a los PAHs pesados y ligeros con la materia orgánica, las partículas finas (63 μm) y a los hidrocarburos alifáticos.

Tabla 14. Análisis de factores mayo 2013 (*Varimax normalized*) Extraction: Principal components (Marked loadings are $>,700000$)

	<i>Factor 1</i>	<i>Factor 2</i>
%MO	-0,14	0,60
%63	0,76	0,50
AFT	-0,03	0,67
PAHL	0,65	-0,46
PAHP	0,81	-0,25
Expl.Var	1,68	1,32
Prp.Totl	0,34	0,26

4.2.3 Análisis de relaciones octubre 2013

La gráfica 12 muestra el análisis de componentes principales para la temporada de octubre 2013 que explica el 61.64 % de la variabilidad del sistema, se puede observar una relación directa de los PAHs ligeros con la materia orgánica. Los PAHs pesados presentan una tendencia a relacionarse directamente con los hidrocarburos alifáticos (pero estas se descartaron ya que no son una variable significativa) e inversamente con las partículas finas (63 μm) y la materia orgánica.



Gráfica 12. Análisis de componentes principales octubre 2013.

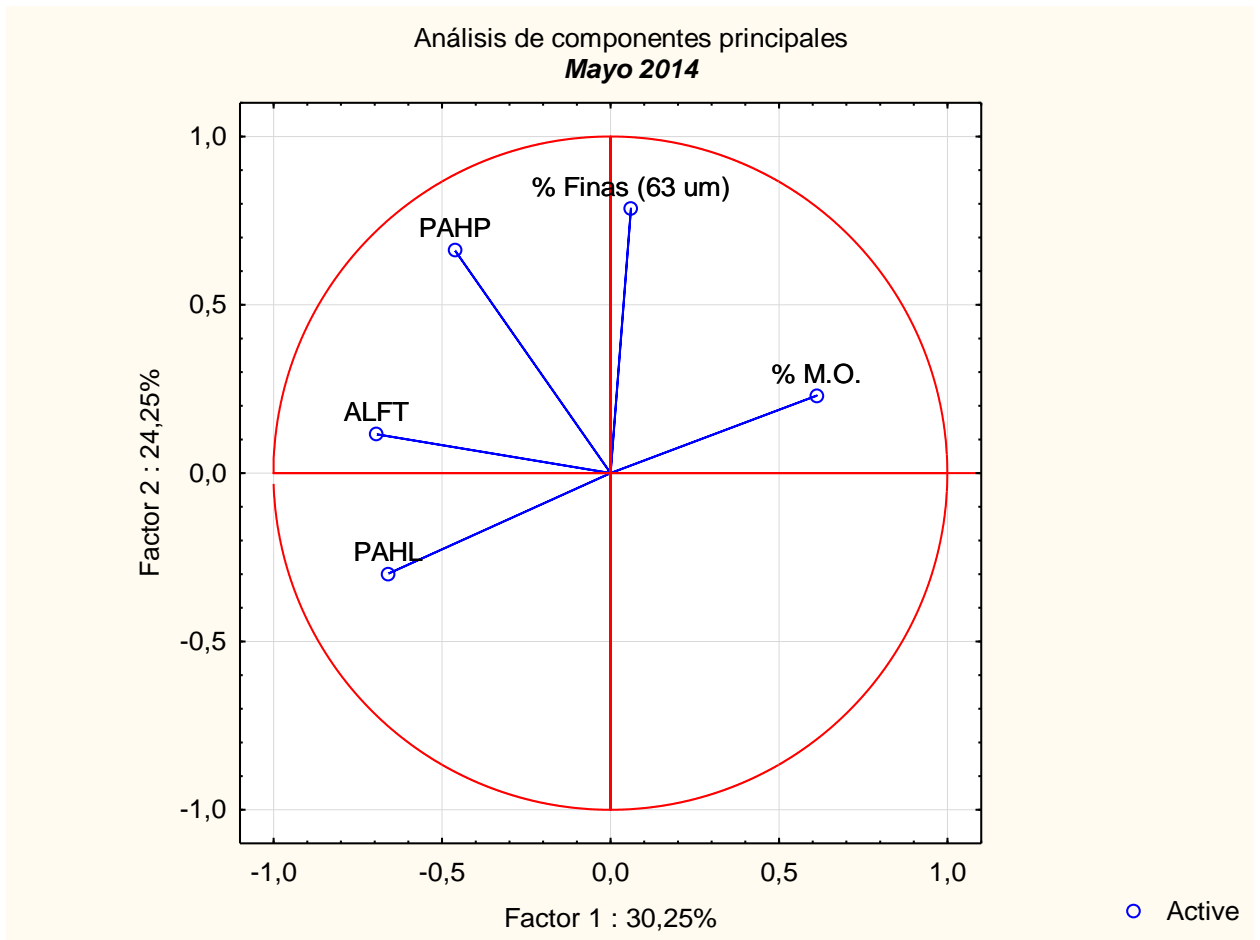
En la tabla 15 se observa que el primer factor tiene asociados a la materia orgánica, a los hidrocarburos alifáticos totales y a los PAHs ligeros y pesados, las partículas finas no presentan relación significativa con las demás variables. En el factor 2 los PAHs pesados y los AFT están relacionados inversamente con las partículas finas y con los PAHs ligeros.

Tabla 15. Análisis de factores octubre 2013 (*Varimax normalized*) *Extraction: Principal components (Marked loadings are >,700000)*

	<i>Factor 1</i>	<i>Factor 2</i>
<i>%MO</i>	0,15	-0,85
<i>%63</i>	-0,85	-0,07
<i>AFT</i>	0,05	0,42
<i>PAHL</i>	0,70	-0,42
<i>PAHP</i>	0,62	0,53
<i>Expl.Var</i>	1,62	1,36
<i>Prp.Totl</i>	0,33	0,27

4.2.4 Análisis de relaciones mayo 2014

El gráfico 13 muestra el análisis de componentes principales que explica el 60.46 % de la variabilidad del sistema. Se observa que los hidrocarburos alifáticos tienen una relación directa con los PAHs pesados, también se encuentra que las partículas finas están asociadas con la materia orgánica y esta a su vez presenta una relación inversa con los PAHs ligeros.



Gráfica 13. Análisis de componentes principales mayo 2014.

La tabla 16 muestra el análisis de factores donde se puede observar que en el factor 1 los hidrocarburos alifáticos y los PAHs pesados están asociados y presentan una relación inversa con la materia orgánica y las partículas finas (63 μm). El factor 2 indica que las partículas finas y los PAHs pesados están directamente relacionados y que la materia orgánica y los hidrocarburos alifáticos están relacionados entre sí y presentan una relación inversa con los PAHs ligeros.

Tabla 16. Análisis de factores mayo 2014 (*Varimax normalized*) (*Marked loadings are >,700000*)

	<i>Factor 1</i>	<i>Factor 2</i>
<i>%MO</i>	-0,65	0,05
<i>%63</i>	-0,27	0,74
<i>AFT</i>	0,64	0,30
<i>PAHL</i>	0,72	-0,12
<i>PAHP</i>	0,27	0,76
<i>Expl.Var</i>	1,49	1,24
<i>Prp.Totl</i>	0,29	0,24

En general en se observó una relación definida entre los PAHL y PAHP solamente (en el caso de mayo 2014 los hidrocarburos alifáticos se relacionan con los PAHP). Según Jonhson (2001) los hidrocarburos están estrechamente relacionados con el contenido de materia orgánica de los sedimentos, más específicamente los hidrocarburos alifáticos de cadena corta (cadenas menores a 12 carbonos). Los procesos de degradación de la materia orgánica provocan una generación *in situ* de hidrocarburos alifáticos de cadena corta, esto es debido a que los hidrocarburos alóctonos de alto peso molecular se convierten en moléculas más pequeñas al momento que se degrada la materia orgánica y éstos se pueden adherir al sedimento que, mientras más fino, se podrá adherir la mayor cantidad de hidrocarburos debido a que mientras más pequeño sea el grano tendrá mayor superficie de contacto. Según Brooks (1989) los sedimentos tienen una afinidad química con los compuestos inorgánicos (iones metálicos, sales minerales, etc.) debido a los espacio intersticiales de los sedimentos más finos (limos y arcillas), los hidrocarburos asociados a sedimentos son producto de aportes externos, un flujo constante de PAHs al medio provoca una asociación directo con la materia orgánica (por co-transporte) y en menor medida con el sedimento.

El análisis con las partículas finas mostro que estas se asocian con los PAHs y más particularmente con los PAHs pesados, en cambio la materia orgánica se relaciona más con los hidrocarburos alifáticos, esto es debido a que los PAHs son poco solubles en agua y solubles en solventes orgánicos; los PAHs de mayor peso molecular (pesados), tienen mayor afinidad por el material particulado (partículas finas, limos y arcillas, cenizas) y los hidrocarburos alifáticos con la materia orgánica del sedimento siendo más persistentes en el ambiente (Ma et al. 2005; Cai et al. 2008; Maliszewska et al. 2009).

4.3 Análisis espacial y ambiental

4.3.1 Septiembre 2012

A continuación, se presenta el análisis espacial y ambiental de los cenotes estudiados por temporada. La figura 3 muestra el mapa con los sitios de muestreo e indica las concentraciones de PAHL y según la clasificación hecha por Baumard (1998) se creó una clave tipo semáforo donde el color verde indica un nivel de contaminación bajo, color amarillo indica un nivel de contaminación de moderado, el color rojo indica un nivel de contaminación alto y el negro indica un nivel muy alto de contaminación por hidrocarburos policíclicos aromáticos ligeros.

En la temporada de septiembre se encontraron concentraciones bajas a excepción de los cenotes Noh-Mozon (E14), Xlabum (E25) y el cenote del rancho Santa Elena (E26) que presentan concetraciones moderadas los cuales también presentan sedimentos ricos en materia orgánica en esta temporada (ver gráfica 2).

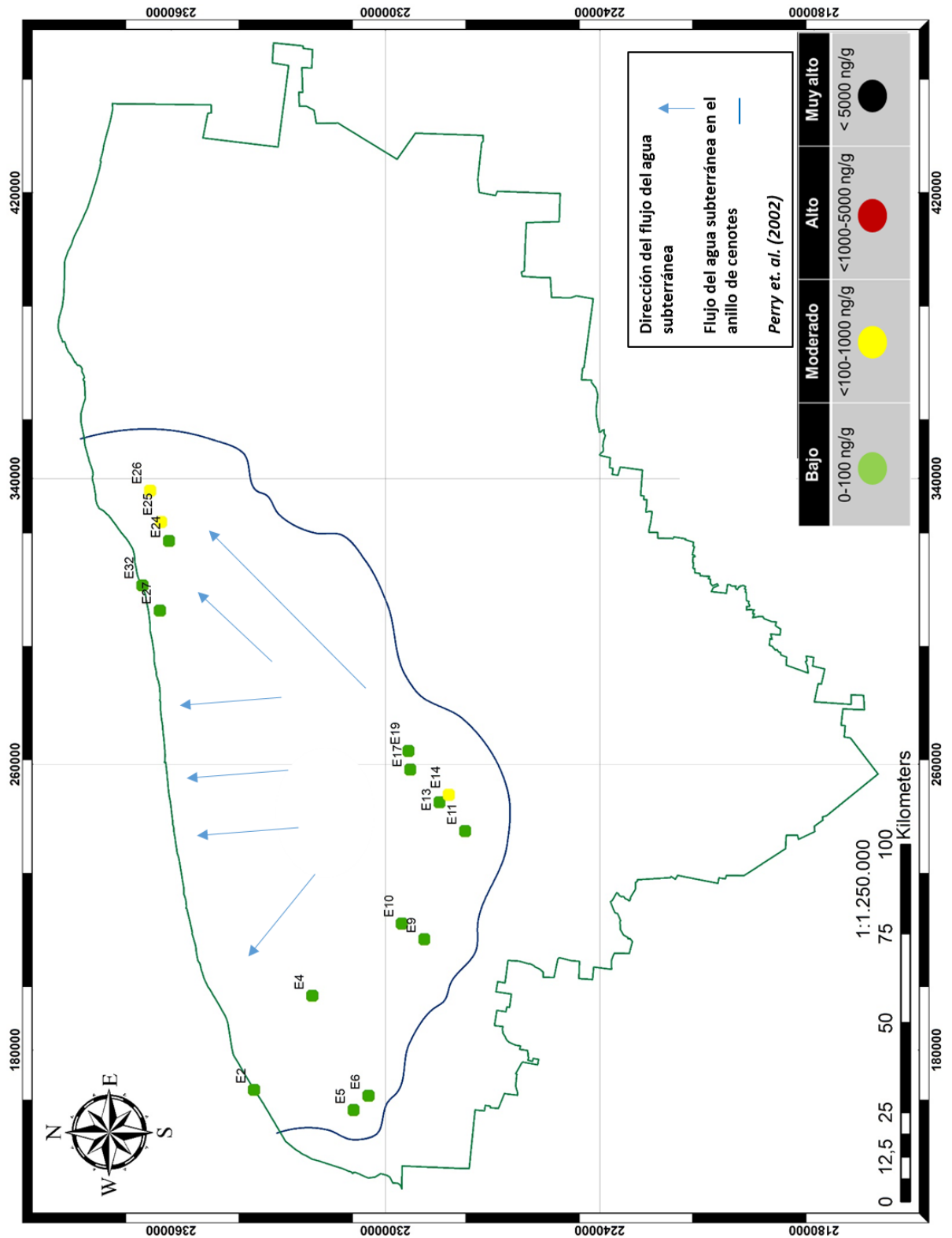


Figura 3. Mapa con los sitios de muestreo y su concentración de PAHL de septiembre 2012.

La figura 3 muestra el mapa con las concentraciones de PAHP de la temporada de septiembre 2012, en este caso también se observa concentraciones de bajas a moderadas. Las concentraciones moderadas corresponden a los cenotes Baas (E2), Nahyah (E13) y de nuevo aparecen el Noh-Mozon (E14) y el cenote del rancho Santa Elena (E26), esto indica que ambos cenotes presentan concentraciones moderadas de PAH totales (PAH ligeros y pesados).

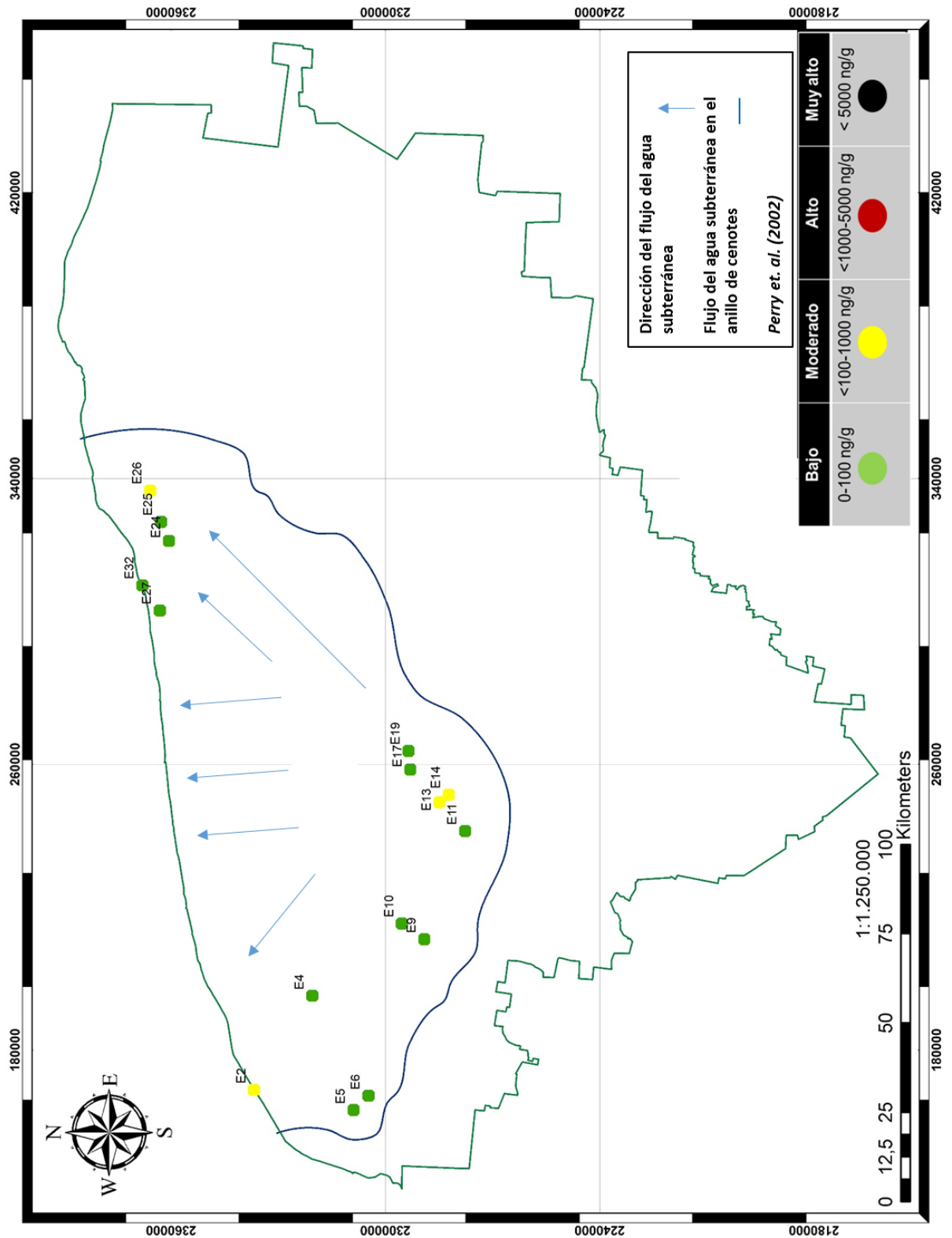


Figura 4. Mapa con los sitios de muestreo y su concentración de PAHP de septiembre 2012

La figura 5 muestra el mapa de los sitios estudiados con la posible fuente de origen de los PAH. La clasificación se basa en los rangos para el diagnóstico de coeficientes para determinar fuentes de PAHs hecho por Liu (2009), el cual los clasifica como pirogénicos y petrogénicos. El mapa muestra a los cenotes con origen pirogénico en color rojo y a los de origen petrogénico en color azul.

La mayoría de los cenotes tienen una posible fuente de origen pirogénica, las fuentes pirogénicas naturales así como las derivadas la combustión por actividades humanas son pobres en moléculas de bajo peso molecular y ricas en PAHs pesados.

En Yucatán las temporadas de quema realizadas por campesinos son entre los meses de febrero y mayo (antes de que inicie la temporada de lluvias y nortes) (Gobierno de Yucatán 2015) por lo tanto se infiere que estos hidrocarburos de origen pirogénico tengan probablemente una fuente natural y no por actividades humanas.

Los que presentan un origen petrogénico son los cenotes Sab-Tun (E5 JAPAY), Rancho Julia (E6), San Antonio Mulix (E9) y Basurero El Tajo (E27), estos cenotes tienen la particularidad de que fueron modificados tanto en sus bordes como en sus paredes y son intensamente usados para diversas actividades humanas. En este caso la contribución de las fuentes naturales, como incendios forestales espontáneos o actividad volcánica, es mínima comparada con las emisiones causadas por el ser humano, así que las fuentes

principales de PAHs petrogénicos pueden ser derivadas por actividades humanas.

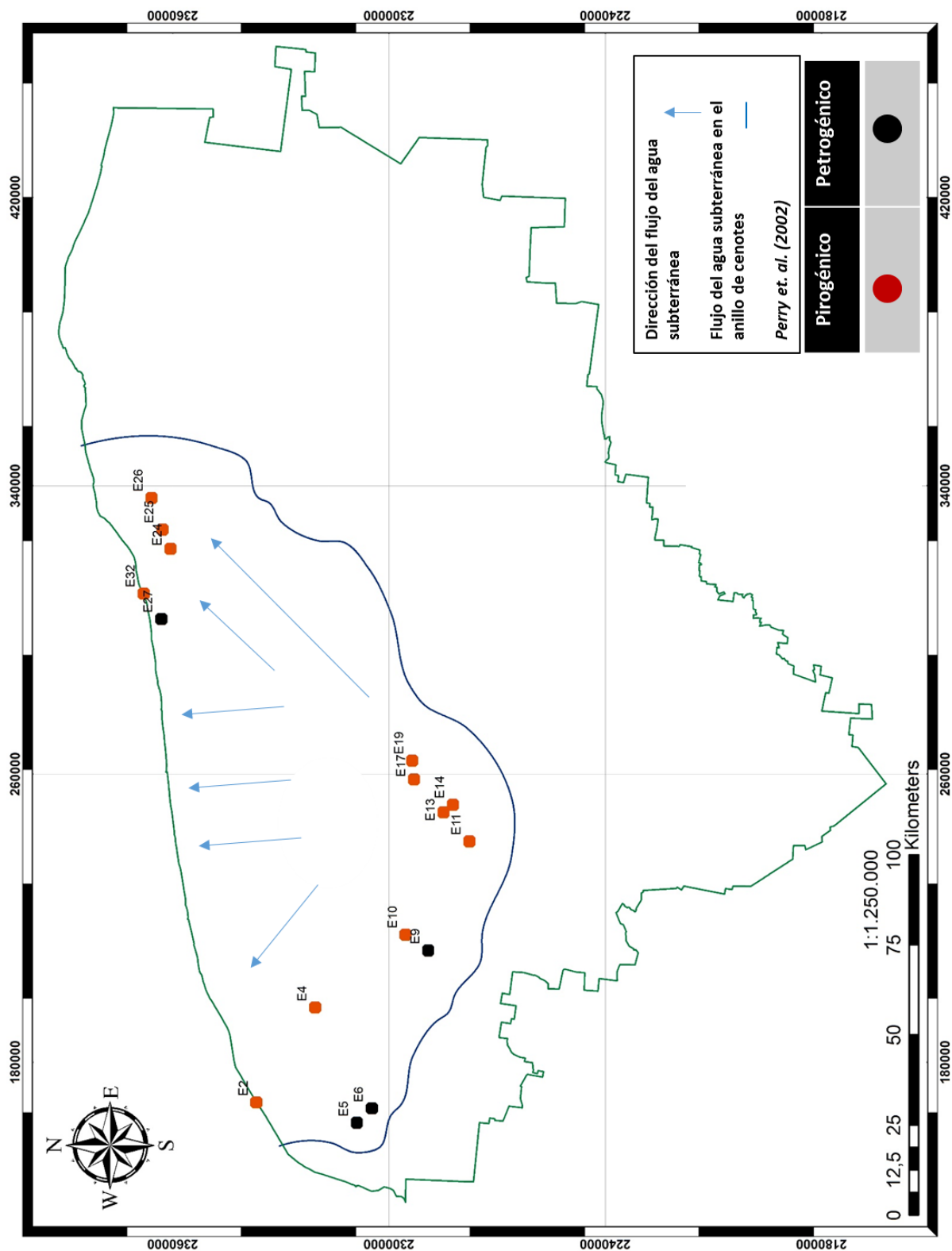


Figura 5. Mapa con los sitios de muestreo indicando la posible fuente de origen de PAH de septiembre 2012

En la figura 6 se muestra el mapa de los sitios estudiados y el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos. Según el índice de carbono los hidrocarburos alifáticos en sedimentos pueden clasificarse como biogénicos (autóctonos) o petrogénicos (alóctonos).

El mapa indica que la mayoría de los cenotes tienen hidrocarburos alifáticos de origen petrogénico que según el índice de carbono se infiere que son alóctonos, es decir, que su génesis no es *in situ*, y que estos pueden ser derivados de actividades humanas cercanas al cenote o de fenómenos naturales ajenos al sitio pero como ya se mencionó antes la contribución por fuentes naturales es mínima.

Los cenotes Sab-Tun (E5), Santa Julia (E6) y Yaxcopoli (E10) presentan hidrocarburos alifáticos de origen biogénico, los cuales son autóctonos, es decir, que estos hidrocarburos se originan en el sitio, y estos principalmente son derivados de procesos biológicos y bioquímicos tanto de plantas como de animales. El cenote Sab-Tun (E5) pertenece al sistema de aguas de Yucatán por lo tanto es muy vulnerable a los aportes de hidrocarburos alifáticos derivados de la degradación parcial o total de materia orgánica y fecal, el Santa Julia (E6) es usado como abrevadero para el ganado y es vulnerable a desperdicios derivados de la agricultura y de la misma ganadería que se lleva a cabo en el sitio y por último el cenote Yaxcopoli (E10) es un cenote turístico que se encuentra rodeado de selva por lo cual el origen biogénico de los

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

hidrocarburos alifáticos encontrados puede ser derivado de los procesos bioquímicos de la flora y fauna que se encuentra en el lugar.

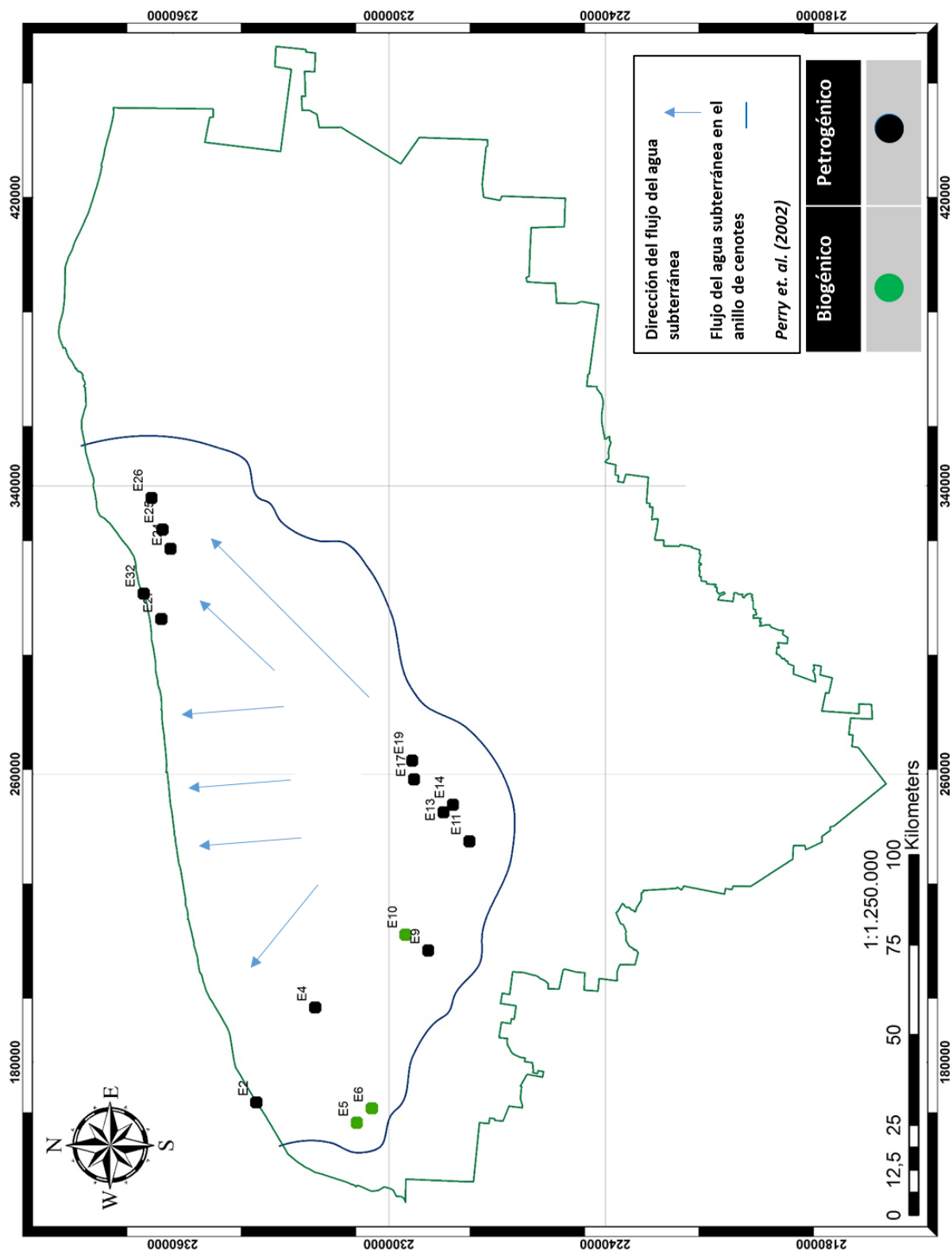


Figura 6. Mapa con los sitios de muestreo indicando el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos totales de septiembre 2012

4.3.2 Mayo 2013

La figura 7 muestra el mapa con los sitios estudiados e indica las concentraciones de PAHL de la temporada de mayo 2013. Se encontró que los cenotes analizados presentan concentraciones bajas a excepción de los cenotes Baas (E2) y Yaxcopoli (E10) que en comparación con la temporada de septiembre 2012 elevaron sus concentraciones de bajas a moderadas.

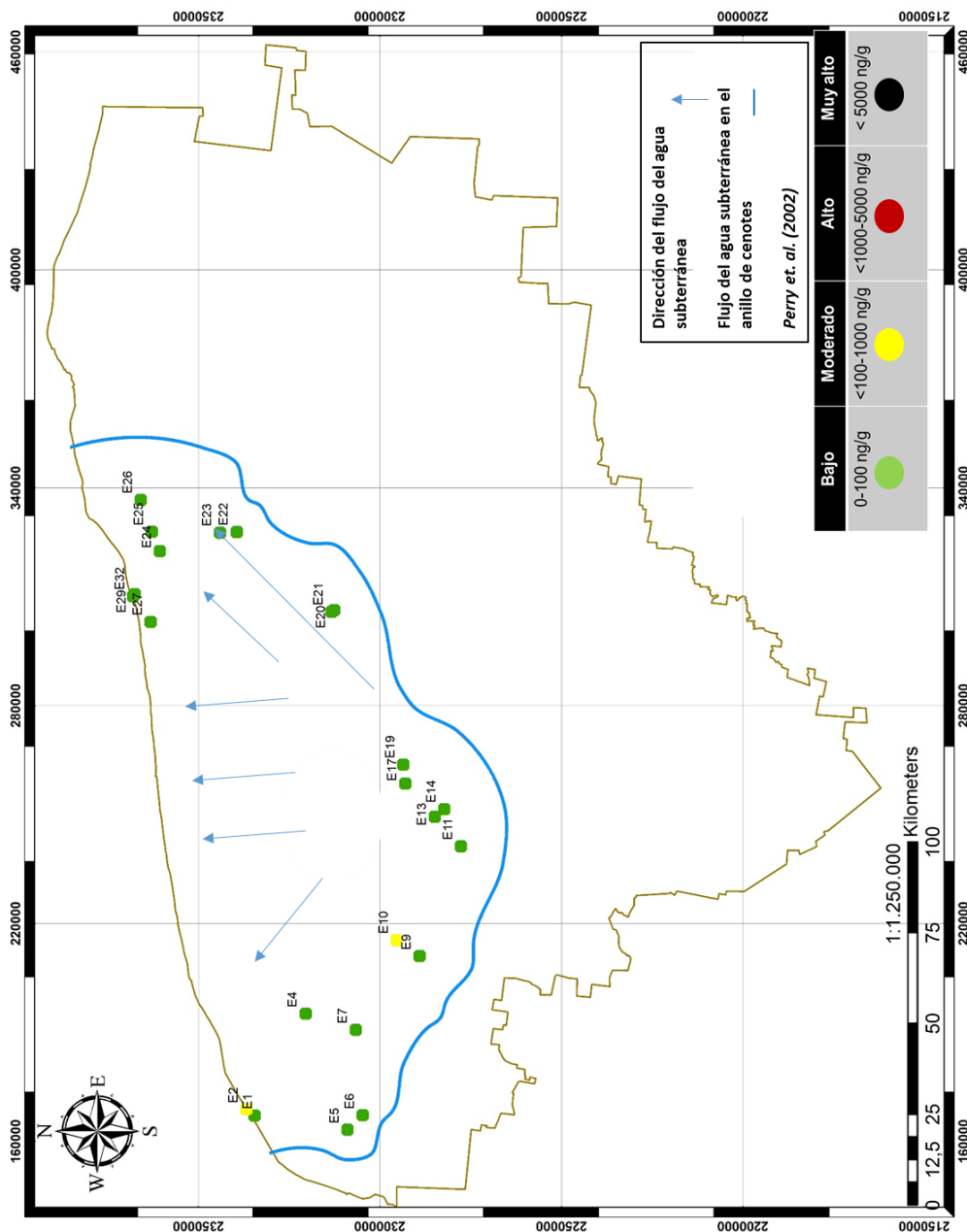


Figura 7. Mapa con los sitios de muestreo y su concentración de PAHL de mayo 2013.

La figura 8 muestra el mapa con las concentraciones de PAHP encontradas en el anillo de cenotes. De igual manera se encontraron mayoritariamente concentraciones de bajas. Los cenotes Chen Vazquez (E22), El Tajo (E27), el cual sirve como basurero y el Elepeten (E29) presentaron concentraciones moderadas a diferencia de la temporada pasada (septiembre 2012) aumentaron sus concentraciones de PAHP.

Cabe de resaltar que los cenotes que en la temporada pasada presentaron concentraciones moderadas en esta temporada sus concentraciones son bajas.

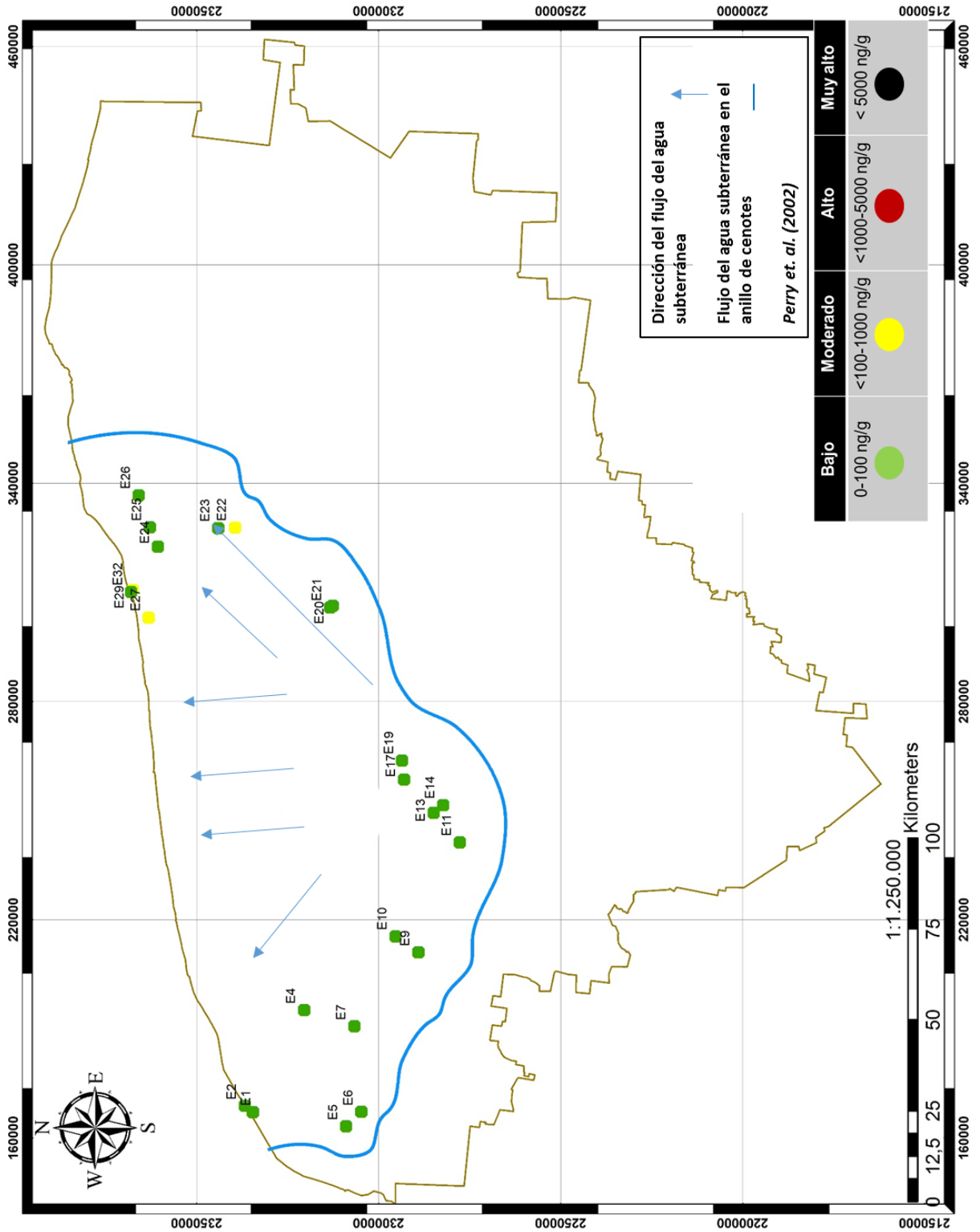


Figura 8. Mapa con los sitios de muestreo y su concentración de PAHP de mayo 2013

La figura 9 muestra el mapa de los sitios estudiados con la posible fuente de origen de los PAH. En esta temporada la mayoría de los cenotes presentan una posible fuente de origen pirogénica, esta puede ser debida a la combustión por actividades humanas dado que el muestreo se realizó en un mes de temporada de quemas realizadas por los campesinos yucatecos.

Los cenotes que presentan un origen petrogénico son los cenotes Polak (E1), Bass (E2), Santa Julia (E6), Noh-Mozon (E14) y Aktún-Há (E17), estos cenotes se ubican en la parte oeste del anillo de cenotes, dos ellos son cenotes con influencia marina (Polak y Baas) vulnerables al aceite y gasolina del motor de las lanchas, el Noh-Mozon y el Aktún-Há son cenotes abiertos, muy turísticos, y el vulnerable a la quema de combustible fósil originado por los vehículos y equipos de los turistas y por último el cenote del rancho Santa Julia (E6) se mantiene como posible fuente petrogénica de PAHs.

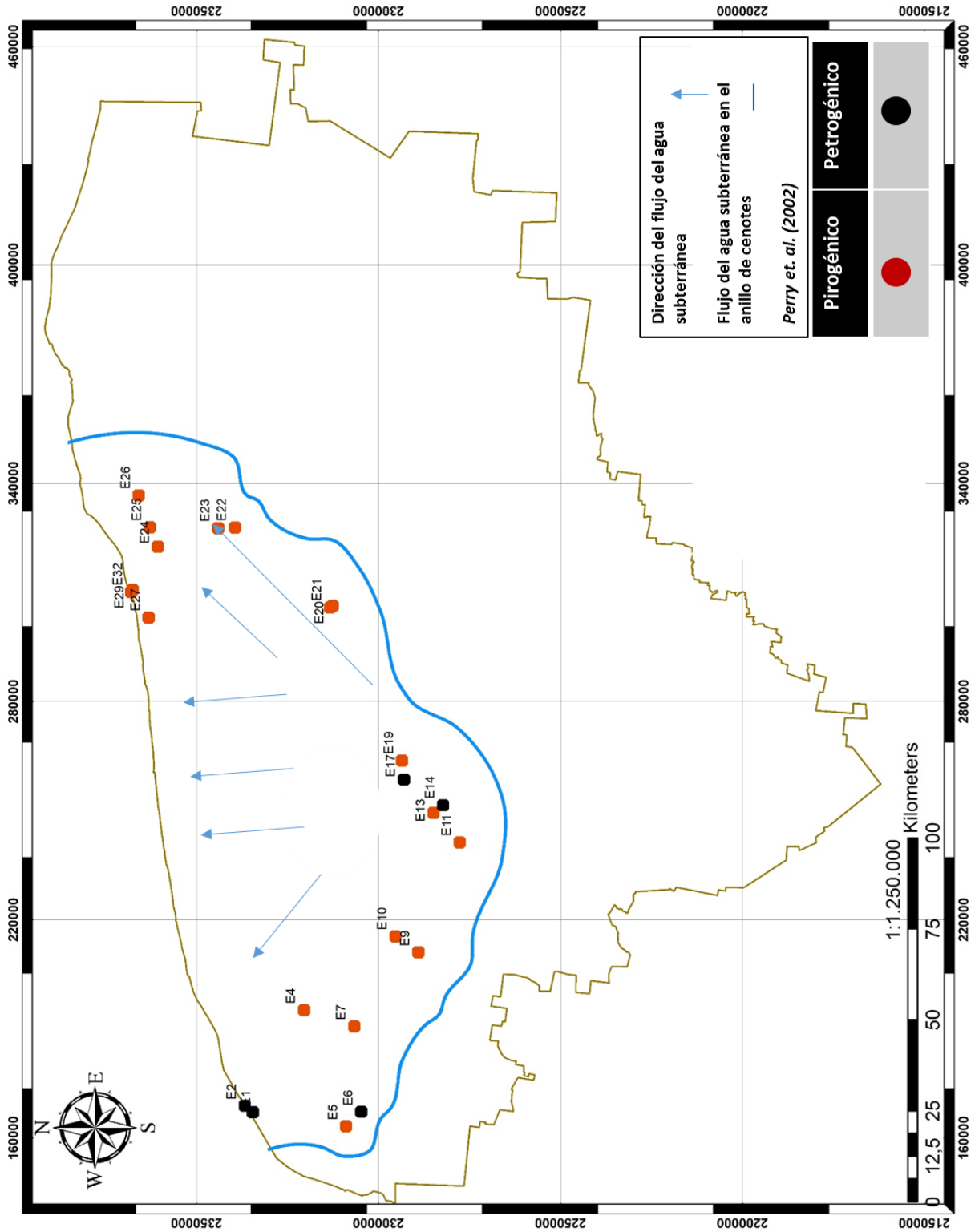


Figura 9. Mapa con los sitios de muestreo indicando la posible fuente de origen de PAH de mayo 2013

En la figura 10 se muestra el mapa de los sitios estudiados y el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos de la temporada de mayo 2013. La mayoría de los cenotes tienen hidrocarburos alifáticos de origen petrogénico que según el índice de carbono se infiere que son alóctonos, y que pueden ser derivados de actividades humanas cercanas al cenote debido a que la contribución por fuentes naturales es mínima.

Los cenotes ubicados al oeste del anillo de cenotes, Polak (E1), Baas (E2), Tetiz (E4), Sab-Tun (E5), Santa Julia (E6), Tedziz (E7) y San Antonio Mulix (E9), presentan hidrocarburos alifáticos de origen biogénico, los cuales son autóctonos. Generalmente se presentan índices de preferencia de carbono biogénicos cuando la materia orgánica autóctona entra en etapa de degradación, las condiciones para que se la degradación de la materia orgánica son un ambiente oxidante, humedad relativa alta y temperaturas altas. En el mes de mayo las temperaturas suelen rebasar los 36 °C (INEGI 2015), la humedad relativa en esta temporada suele rebasar el 65% (CINVESTAVmda weather, 2016) lo cual a pesar de ser un ambiente reductor es suficiente para degradar a la materia orgánica parcialmente.

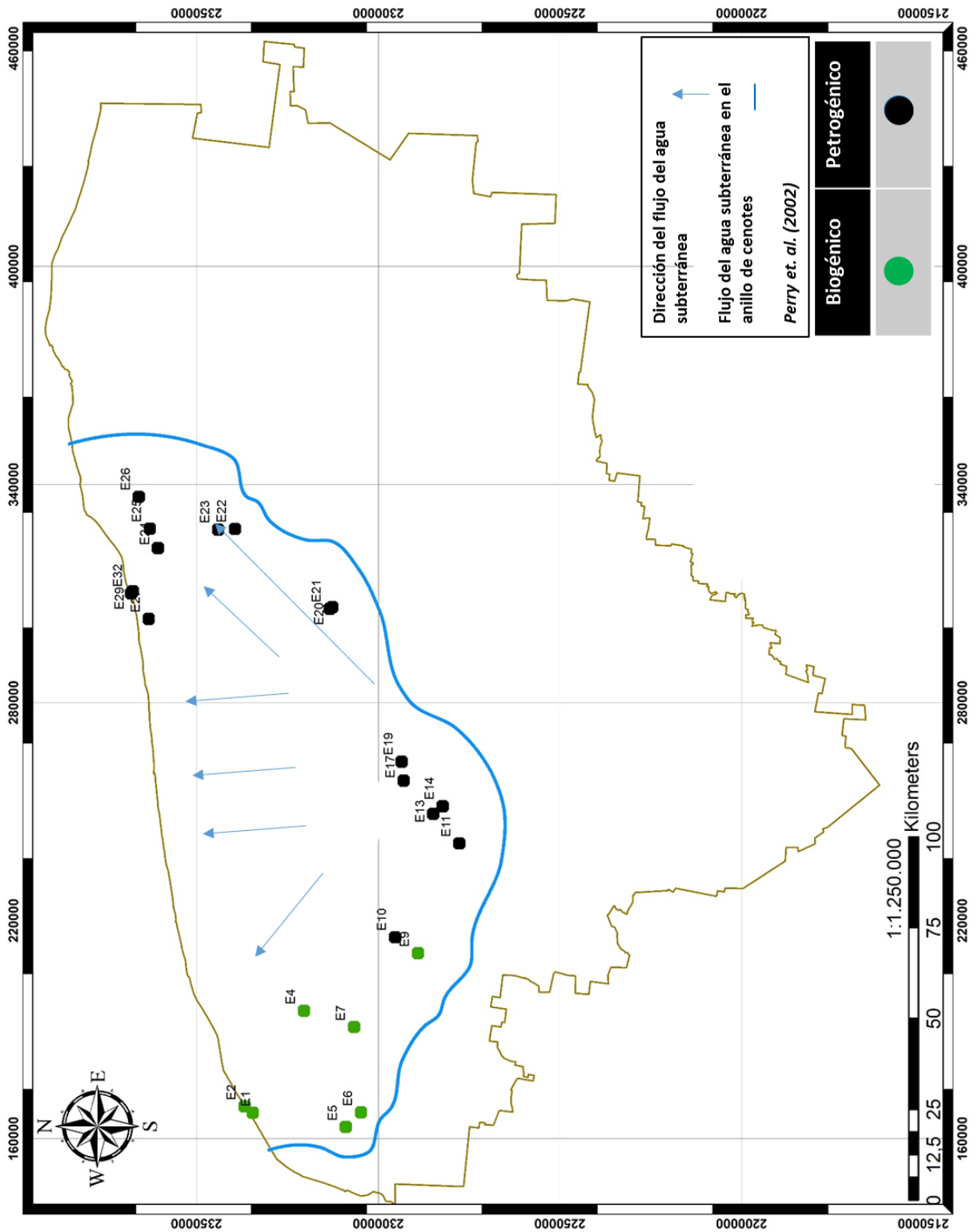


Figura 10. Mapa con los sitios de muestreo indicando el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos totales de mayo 2013

4.3.3 Octubre 2013

En la figura 11 muestra el mapa con los sitios de muestreo con las concentraciones de PAHL y se encontraron de nueva cuenta concentraciones bajas en la mayoría de los cenotes a excepción del Polak (E1), Jo-Dzo (E20), Xcolac (E21) y el Rancho (E24) los cuales a diferencia de las temporadas pasadas aumentaron su concentración de PAHL.

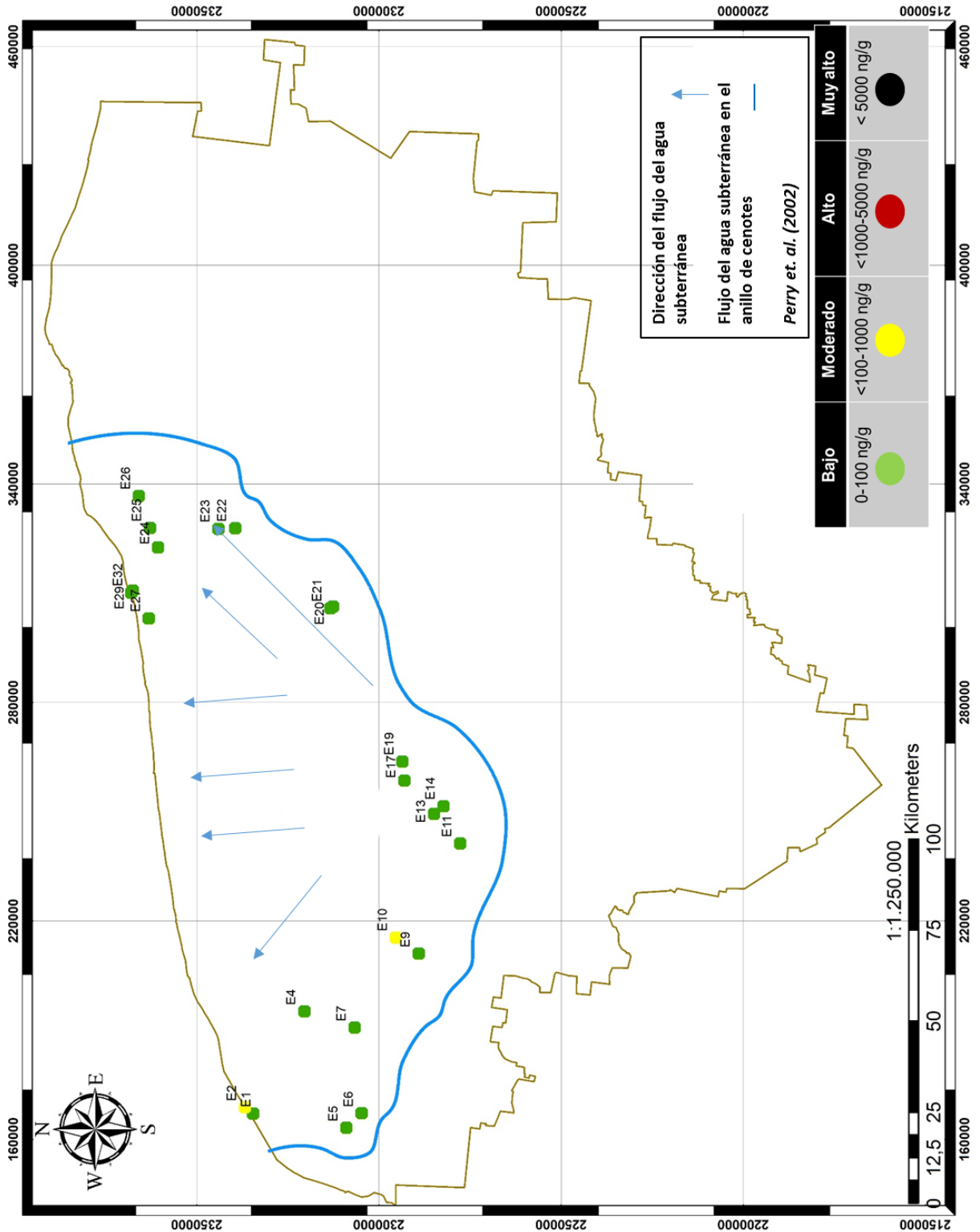


Figura 11. Mapa con los sitios de muestreo y su concentración de PAHL de octubre 2013.

La figura 12 muestra el mapa con las concentraciones de PAHP de la temporada de octubre 2013, en este caso también se observa en su mayoría

concentraciones bajas. Los cenotes que presentan concentraciones moderadas son el Jo-Dzo (E20), Xcolac (E21) y el Tajo (E27). Los cenotes Jo-Dzo y Xcolac también presentan concentraciones moderadas de PAH ligeros por lo tanto se puede considerar que tiene una concentración moderada de PAH totales.

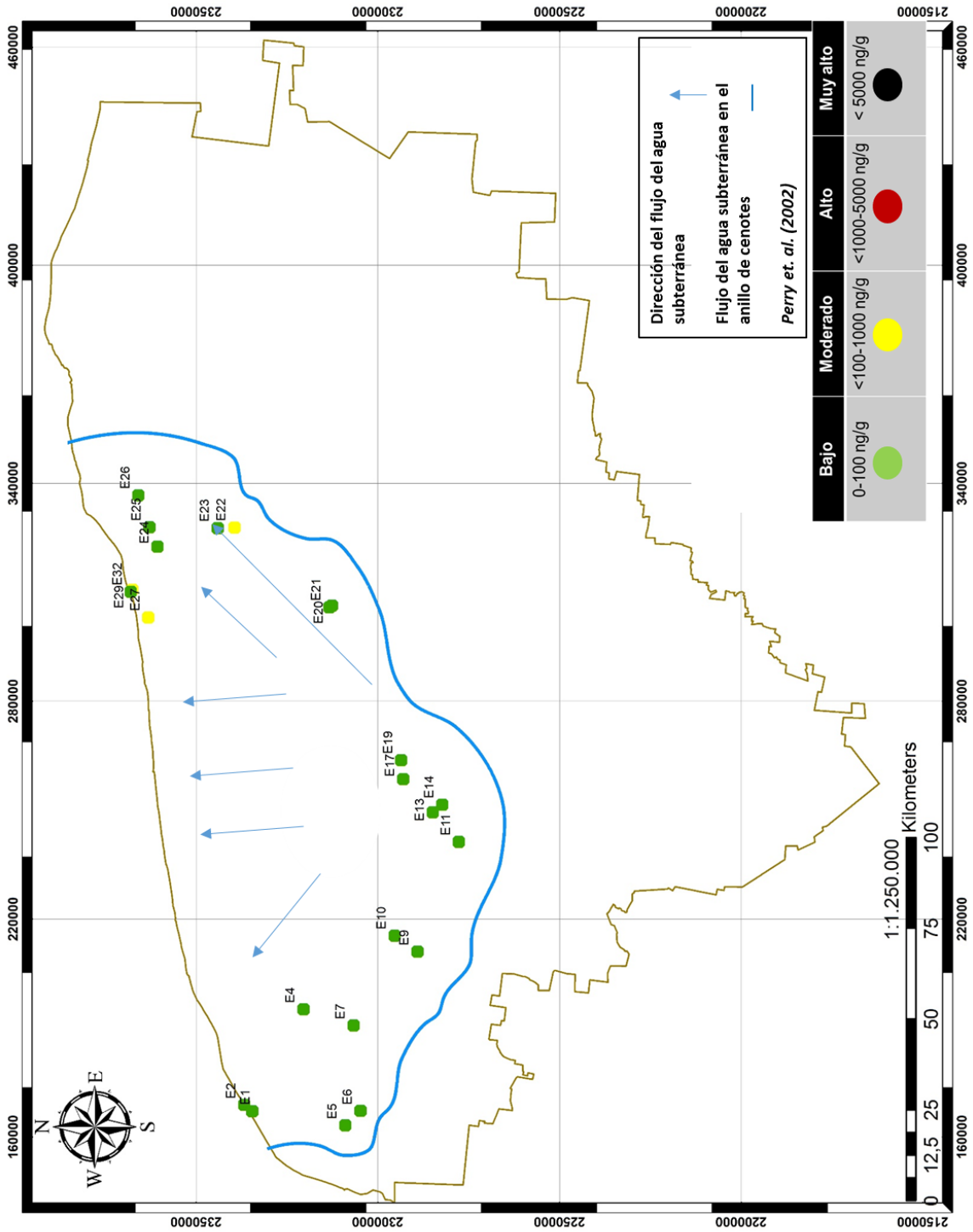


Figura 12. Mapa con los sitios de muestreo y su concentración de PAHP de octubre 2013

La figura 13 muestra el mapa de los sitios estudiados con la posible fuente de origen de los PAH.

A diferencia de las temporadas anteriores (septiembre 2012 y mayo 2013) el número de cenotes con posible origen petrogénico creció, el cual está relacionado con fuentes antropogénicas. Los cenotes que presentan un origen petrogénico son Polak (E1), Baas (E2), Tetiz (E4), Sab-Tun (E59, Rancho Santa Julia (E6), San Antonio Mulix (E9), Aguada (E11), Nahyah (E13), Aktún-Há (E17), Yaxpa Kaltun (E19), Chen Vazquez (E22), San Pedro (E23), el Rancho (E24) y Elepeten (E29), estos se encuentran distribuidos a lo largo del anillo de cenotes, los cenotes Polak, Baas, Rancho Santa Julia, Aktún-Há y Yaxpa Kaltun mantienen su posible fuente de origen como petrogénica al igual que la temporada pasada. Este aumento en el número de cenotes con origen petrogénico puede indicar que hubo un aporte de PAH derivados de actividades humanas en estos sitios.

Los cenotes que presentan una posible fuente de origen de PAH pirogénica son: Tedziz (E7), Yaxcopoli (E10), Noh-Mozon (E14), Jo-Dzo (E20), Xcolac (E21), Xlabum (E25), Rancho Santa Elena (E26), El Tajo (E27) y el Xbuya (E32).

El mes de octubre no es un mes de temporada de quema por parte de los campesinos y esto podría indicar por qué en la disminución del número de cenotes con origen pirogénico, pero en muchos casos las regulaciones hechas por la SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural,

Pesca y Alimentación) y la Seder (Secretaría de Desarrollo Rural) del estado de Yucatán, donde se prohíben las quemas en campos en su totalidad o parcialmente o por temporadas son ignoradas. La quema de campos pastoriles entre el final del invierno y principios del verano a veces es extendida por negligencia de ganaderos y agricultores y esto aunado a la costumbre que existe en la península de Yucatán de quemar basura en los meses de octubre y en invierno (SEDUMA 2013, merida.gob/reportes y quejas, 2016) ha provocado que exista una constante quema de material orgánico y de combustible fósil, aceites y grasas durante prácticamente todo el año lo que deriva que en sitios como el Rancho Santa Elena (E26) los niveles de hidrocarburos alifáticos sean elevados (ver gráfica 7) y que mantengan una probable fuente de origen pirogénica de PAHs.

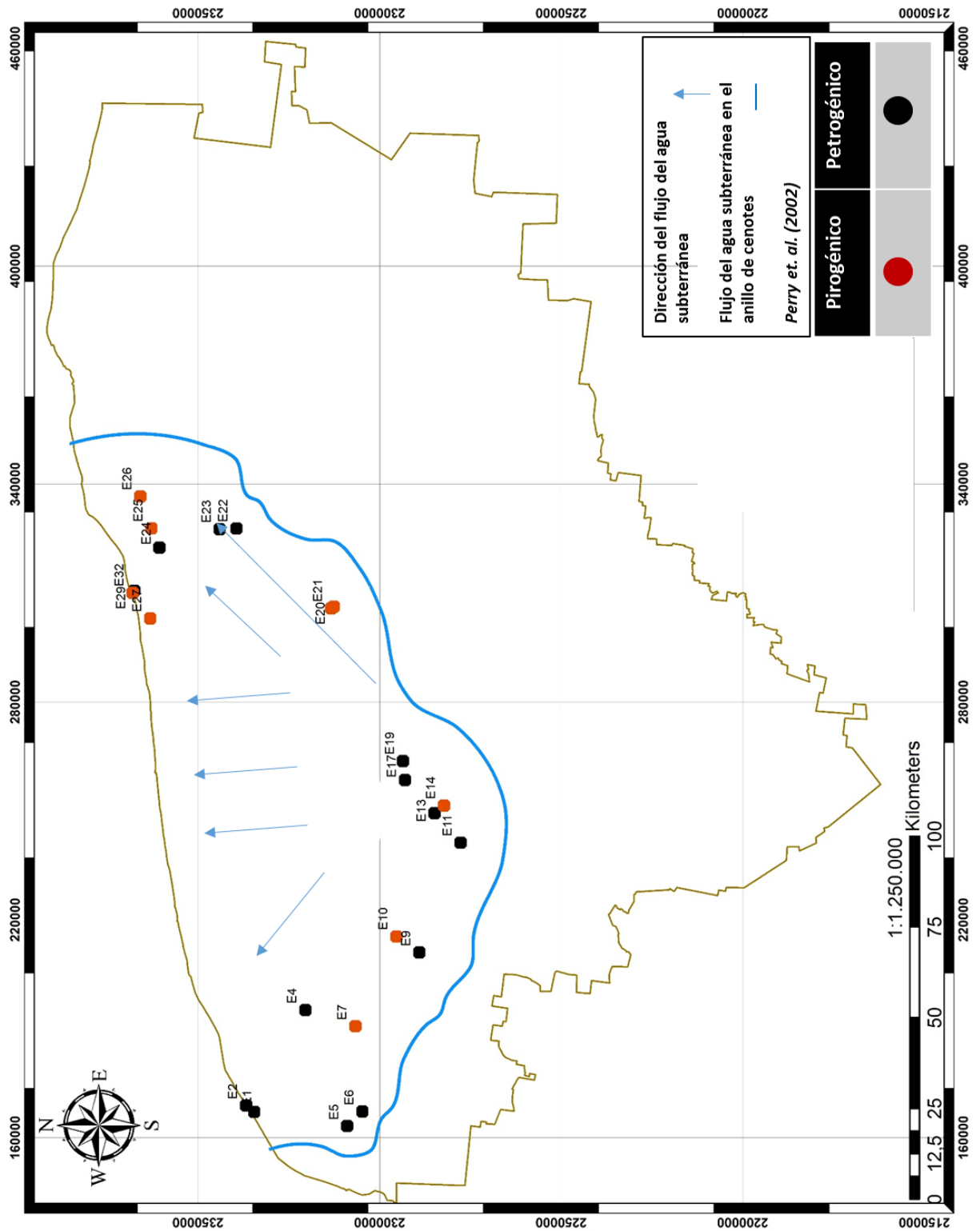


Figura 13. Mapa con los sitios de muestreo indicando la posible fuente de origen de PAH de octubre 2013.

En la figura 14 se muestra el mapa de los sitios estudiados y el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos.

Se observa que los índices de preferencia de carbono no cambiaron mucho con respecto a las temporadas anteriores. Los cenotes Polak (E1), Santa Julia (E6), Tedziz (E7), San Antonio Mulix (E9), la Aguada (E11) y el Tajo (E27) presentan hidrocarburos alifáticos de origen biogénico. Los cenotes Polak, Santa Julia, Tedziz y San Antonio Mulix mantienen el mismo índice de carbono en estas tres temporadas lo que podría indicar que la contribución de hidrocarburos alifáticos de origen antropogénico es mínima o no tiene el suficiente impacto en comparación con los hidrocarburos de origen autóctono y presumiblemente natural.

Los cenotes restantes presentan un índice de preferencia de carbono petrogénico, lo cual podría indicar que el impacto de las actividades humanas es mayor en estos sitios. La quema de combustibles fósiles, el uso de aceites y grasas minerales ha provocado en estos sitios que la influencia de hidrocarburos alifáticos con una posible fuente petrogénica es mayor a la biogénica.

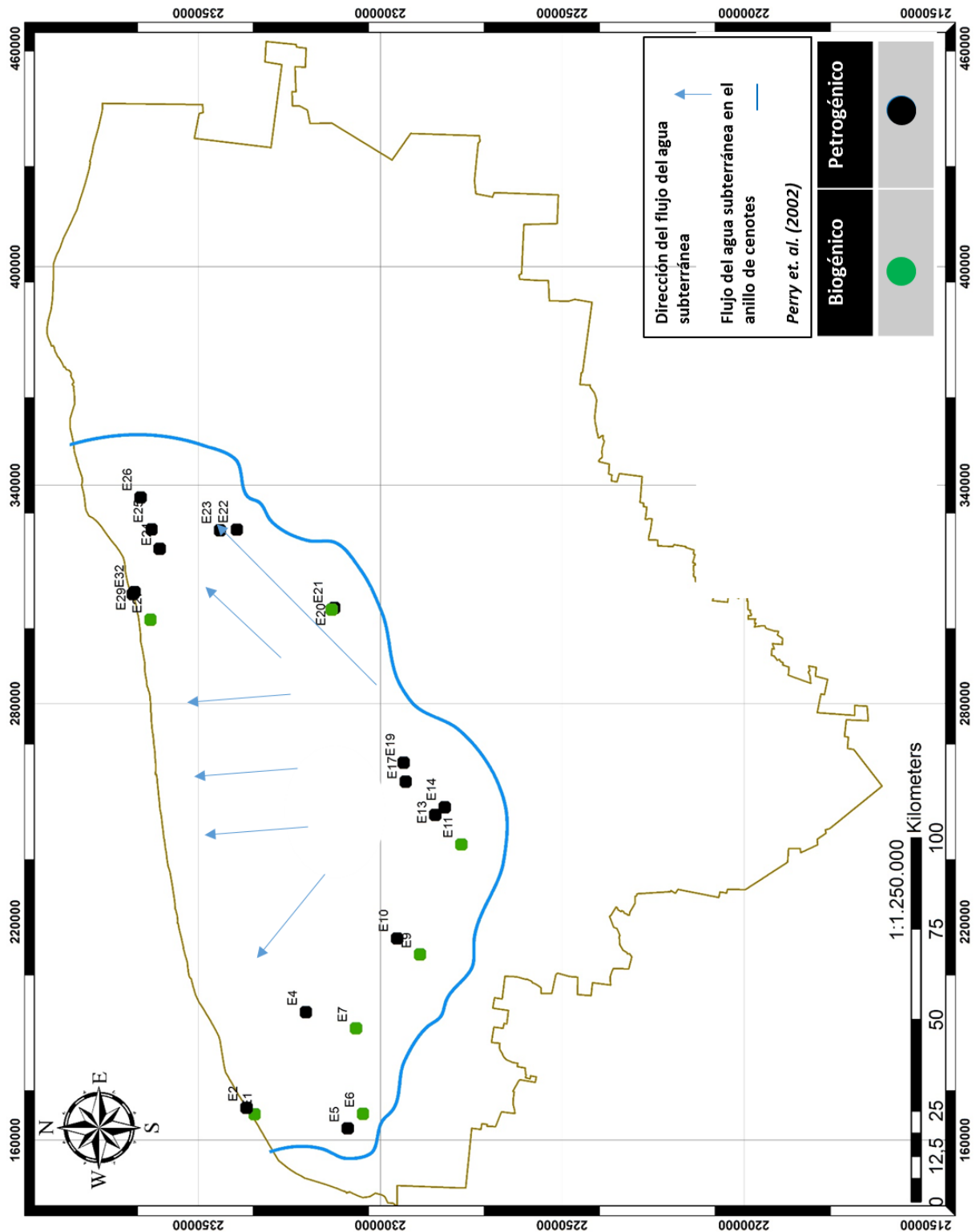


Figura 14. Mapa con los sitios de muestreo indicando el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos totales de octubre 2013

4.3.4 Mayo 2014

La figura 15 muestra el mapa con los sitios de muestreo e indica las concentraciones de PAHL. Al igual que en todas las temporadas estudiadas se encontraron concentraciones bajas a excepción de los cenotes Xcolac (E21), Santa Elena (E26), El Tajo (E279) y Elepeten (E29) que presentan concentraciones moderadas. Los cenotes Xcolac y Santa Elena mantienen concentraciones moderadas a lo largo de las 4 temporadas estudiadas.

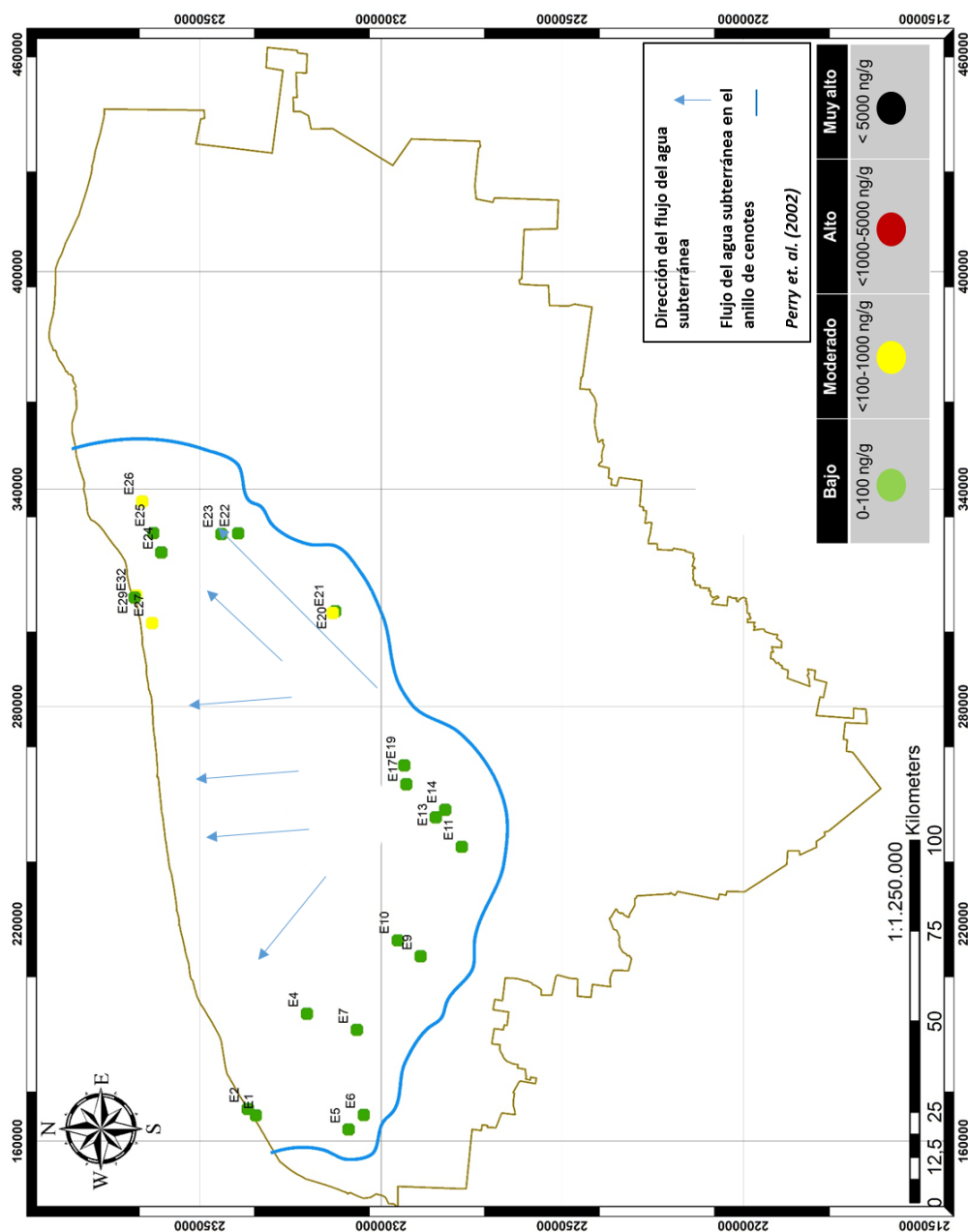


Figura 15. Mapa con los sitios de muestreo y su concentración de PAHL de mayo 2014.

La figura 16 muestra el mapa con las concentraciones de PAHP de la temporada de mayo 2014, en este caso también se observa en su mayoría concentraciones bajas de PHAP, pero resalta el sitio E22, el cenote Chen Vázquez el cual presenta una concentración que según Baumard se considera alta. Una concentración alta en PAHP, es decir hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular (4-6 anillos), indica una posible fuente pirogénica (ver figura 17). Este cenote en particular ha sido modificado en los últimos años para su promoción turística rural (Sedesol, 2015). Dentro de este apoyo que fue parte del Programa para el Mejoramiento de la Producción y Productividad Indígena (Proin, 2016) el cenote Chen Vázquez fue modificado, construyendo una escalinata para el descenso y ascenso al cenote y la adaptación del terreno circundante como estacionamiento, lo cual pudo haber influido en estas altas concentraciones de PAHP.

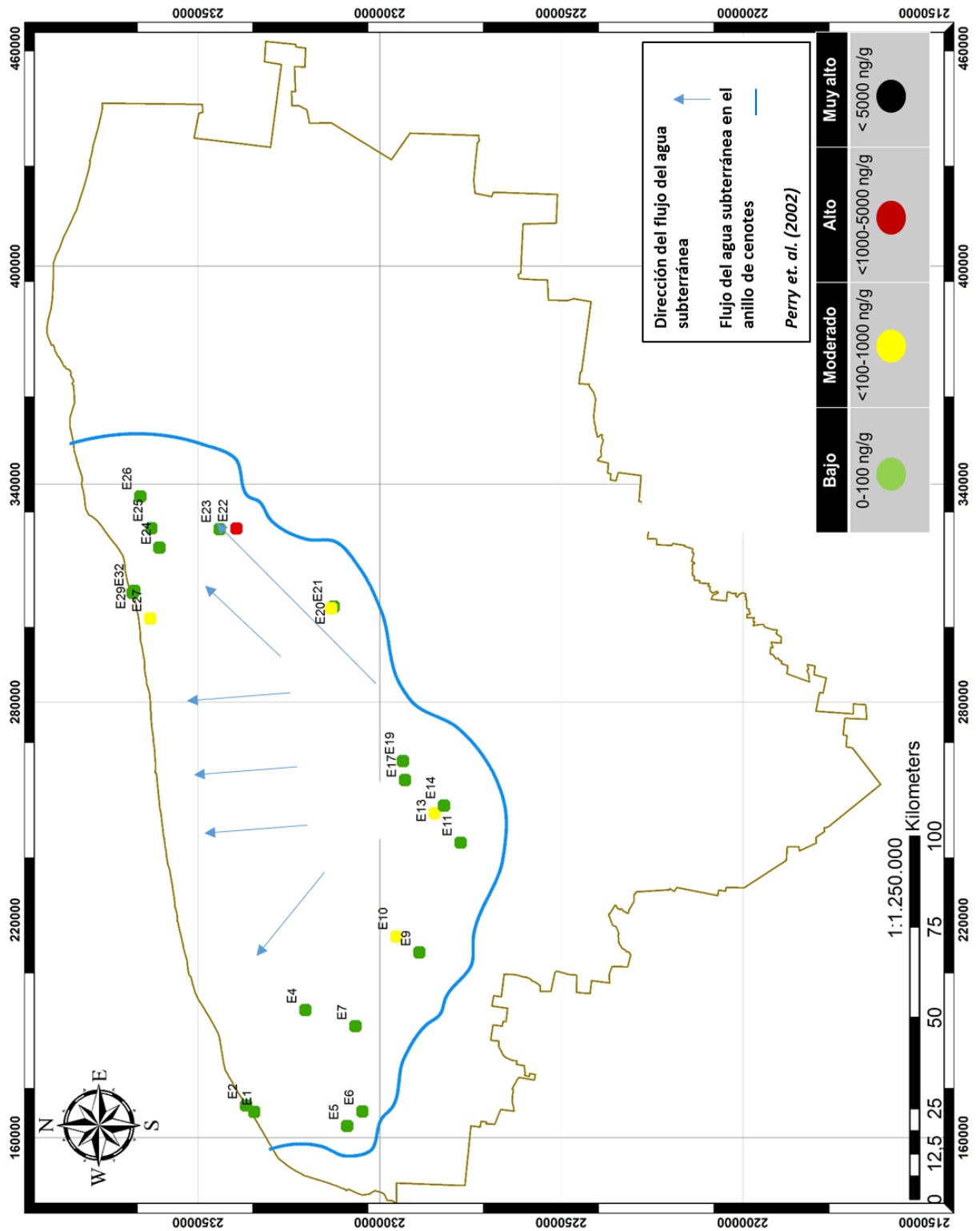


Figura 16. Mapa con los sitios de muestreo y su concentración de PAHP de mayo 2014

La figura 17 muestra el mapa de los sitios estudiados con la posible fuente de origen de los PAH.

A diferencia de la temporada anterior el número de cenotes con un posible origen petrogénico disminuyó levemente lo que indica que el número de cenotes con un posible origen pirogénico creció, esto es congruente con el hecho antes mencionado de que en estas fechas se realiza la quema de pastizales por campesinos aunado a que en mayo del 2014 se reportaron temperaturas de entre 36 y 40°C y se destaca que el fenómeno de El Niño había iniciado su desarrollo, el cual se consolidaría durante la segunda mitad del año. Por la forma en la que inició, provocó sequía intensa en el centro y sur del país (CONAGUA, 2014), lo cual también provoca incendios naturales que derivan en PAHP pirogénicos. Aun así son la proporción de entre cenotes con PAH pirogénicos y petrogénicos es 50:50. El aceite o los productos derivados del petróleo ligero refinado como las gasolinas se introducen de manera constante a los cenotes ya sea debido a las lanchas de motor, automóviles, cremas cosméticas, cremas bloqueadoras, basura inorgánica (plásticos, pvc, unicel, etc.) lo cual ha ocasionado un aporte constante de PAHs de origen petrogénico.

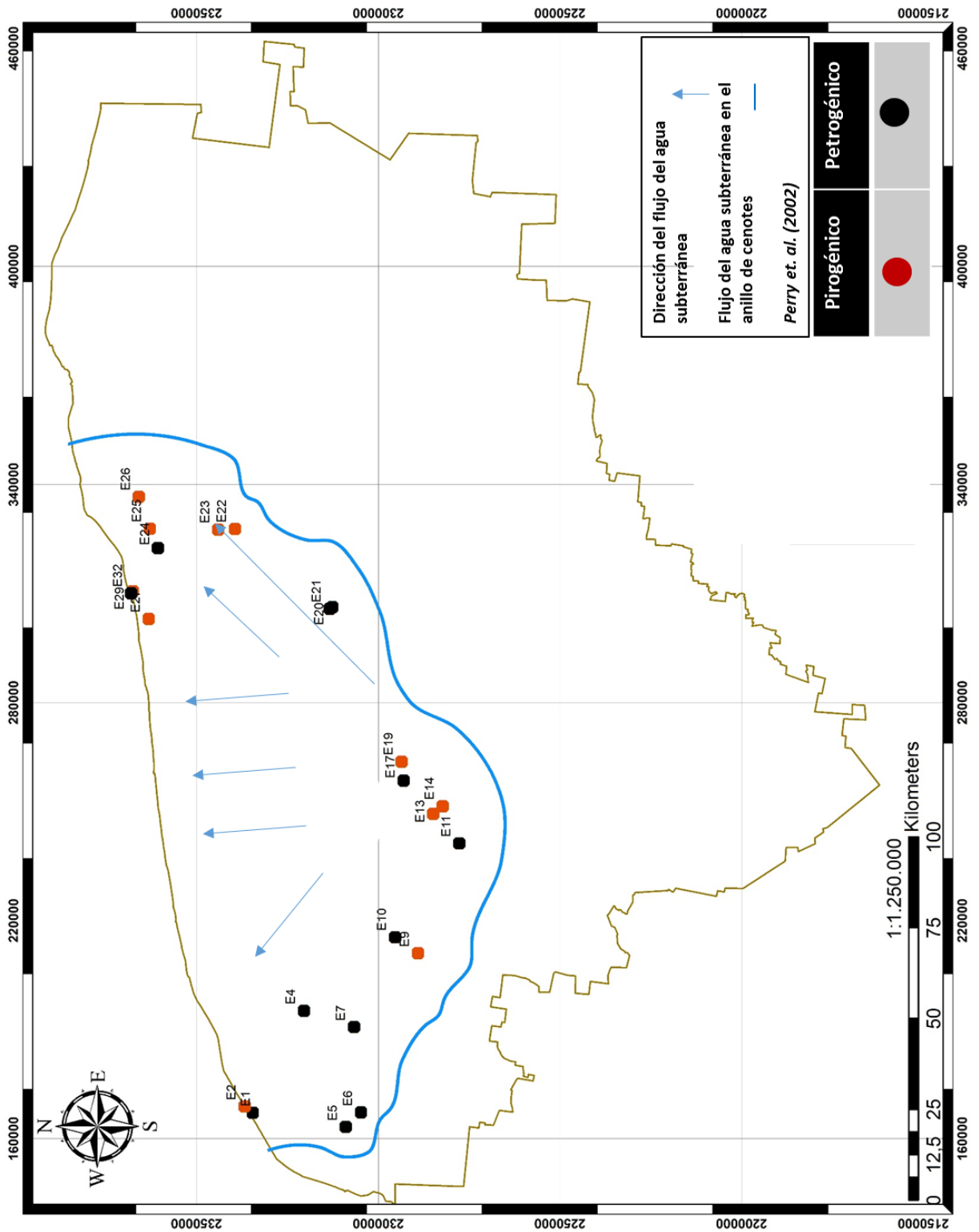


Figura 17. Mapa con los sitios de muestreo indicando la posible fuente de origen de PAH de mayo 2014

En la figura 18 se muestra el mapa de los sitios estudiados y el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos.

El número de cenotes con un origen biogénico disminuyó, resalta el sitio E7 (Tedziz) que en las cuatro temporadas se mantuvo con el mismo tipo de origen esto quiere decir que las contribuciones petrogénicas fueron mínimas y que no influyeron en él para cambiar su índice de preferencia de carbono.

Los cenotes restantes siguieron presentando un índice de preferencia de carbono petrogénico, lo cual podría indicar aporte de este tipo de hidrocarburos fue constante a lo largo de las cuatro temporadas estudiadas.

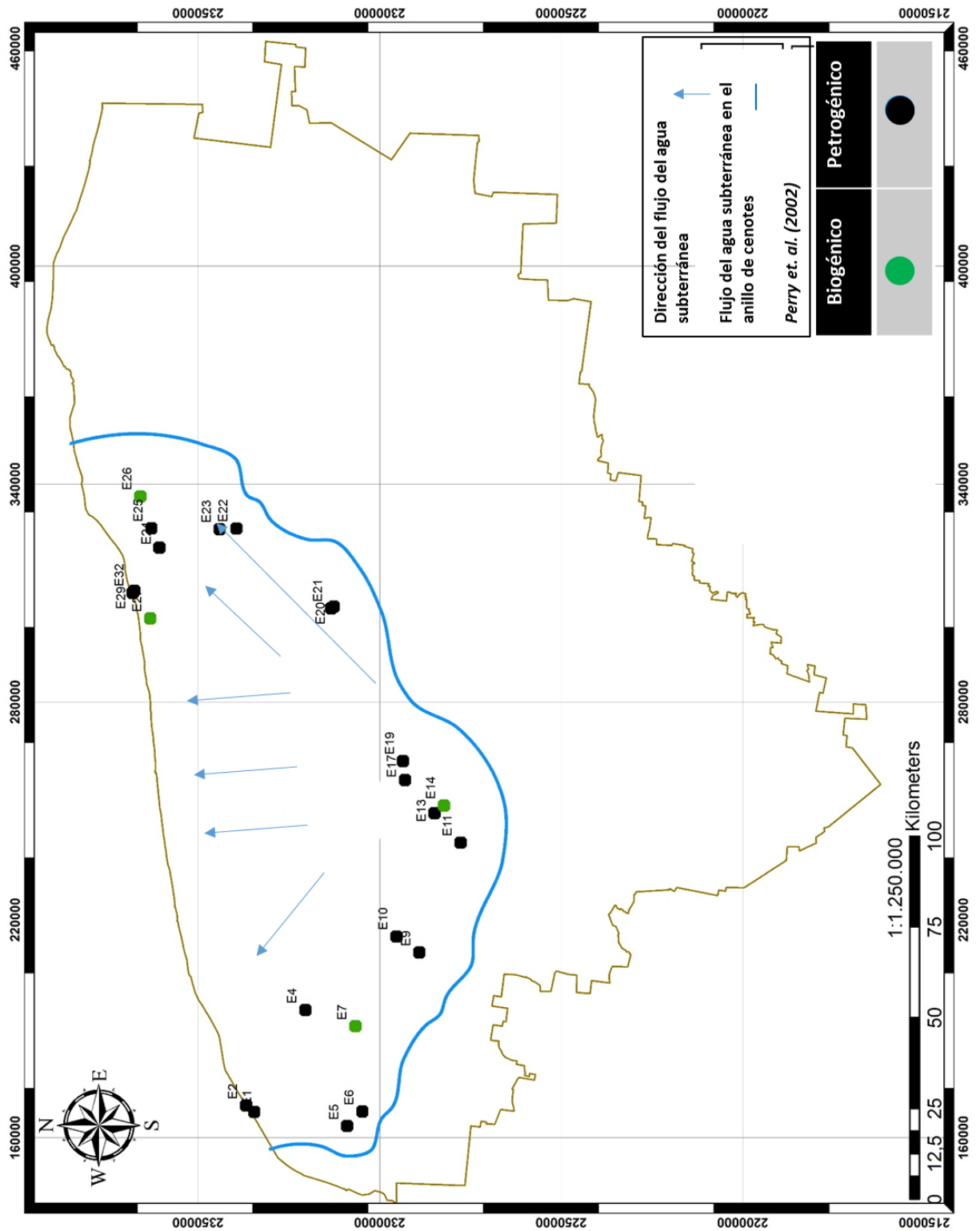


Figura 18. Mapa con los sitios de muestreo indicando el índice de preferencia de carbono de los hidrocarburos alifáticos totales de octubre 2014

CONCLUSIONES

- Los cenotes que mostraron mayor porcentaje de partículas finas ($63 \mu\text{m}$) son aquellos que presentan una estructura abierta (cántaro, abierto y aguadas), en cambio los que presentaron estructuras tipo cavernosas tienen un porcentaje de sedimentos menor. En los cenotes del tipo abierto la roca está más vulnerable al intemperismo (descomposición y desgaste de las rocas debido a la acción de la intemperie) lo que forma una cantidad mayor de sedimentos; en cambio, los cenotes del tipo cerrado el proceso de sedimentación predominante es intemperismo químico (oxidación, disolución, carbonatación, hidrólisis, etc.), lo cual solo produce en su mayoría carbonatos (disueltos o precipitados) y no sedimento estrictamente hablando (Caballero, 2006).
- En un ambiente hidromorfo (ambiente con exceso de agua) como lo son los cenotes, con aguas anóxicas o hipóxicas y un ambiente reductor la materia orgánica se descompone (se oxida) lentamente, como se ve

reflejado en el análisis de hidrocarburos alifáticos y de fisicoquímicos del agua.

- Se esperaba observar una variabilidad debida a la temporalidad (temporadas de lluvias y secas); es decir, que en temporada de lluvias la concentración de hidrocarburos disminuyera y que temporada de secas la concentración de hidrocarburos aumentara, dicha tendencia no se presentó en todos los cenotes debido a condiciones ambientales que no fueron las esperadas, como la gran cantidad de precipitación en temporada de secas (mayo 2014).
- Se encontró una asociación entre la fracción de partículas finas (menor a 63 μm) y la concentración de PAH de la fracción pesada, mientras que la materia orgánica podría estar relacionada con los hidrocarburos alifáticos, más específicamente con los hidrocarburos de bajo peso molecular.
- Según el nivel de contaminación por PAHs establecido por Baumard los niveles mostrados son los esperados, van de un rango de bajo a moderado exceptuando el cenote Chen Vázquez (E22) en la temporada de mayo 2014 que muestra un nivel alto de concentración de hidrocarburos aromáticos. Este cenote ha sido modificado en los últimos años para su promoción turística rural construyendo una escalinata para el descenso y ascenso al cenote y la adaptación del terreno circundante

- como estacionamiento, lo cual pudo haber influido en estas altas concentraciones de PAHP.
- El estudio de posibles fuentes de origen mostró que los PAHs pirogénicos encontrados en sedimento de cenotes en temporada de secas, pueden proceder de una fuente derivada de actividades humanas debido a las temporadas de quema de pastizales. En cambio en temporada de lluvias existe una disminución del número de cenotes con PAHs de origen pirogénico por lo tanto se infiere que estos hidrocarburos probablemente deriven de una fuente natural y no por actividades humanas.
 - La quema de campos pastoriles entre el final del invierno y principios del verano a veces es extendida por negligencia de ganaderos y agricultores y esto aunado a la costumbre que existe en la península de Yucatán de quemar basura en los meses de octubre y en invierno ha provocado que exista una constante quema de material orgánico y de combustible fósil, aceites y grasas durante prácticamente todo el año lo que causa una posible contaminación de hidrocarburos generada por actividades humanas.
 - Según el índice de carbono utilizado, los hidrocarburos alifáticos de origen petrogénico son presuntamente alóctonos, es decir, que su génesis no es *in situ*, y que estos pueden ser derivados de actividades

humanas cercanas al cenote o de fenómenos naturales ajenos al sitio pero, como ya se mencionó en el punto anterior, la contribución por fuentes naturales es mínima.

- Los hidrocarburos alifáticos de origen biogénico, los cuales son autóctonos (hidrocarburos se originan en el sitio) principalmente son derivados de procesos biológicos y bioquímicos tanto de plantas como de animales. A pesar de que muchos de los cenotes estudiados están rodeados de selva donde los procesos bioquímicos de la flora y fauna del lugar influyen en la generación de hidrocarburos alifáticos origen biogénico no fue el dominante en el estudio espacio temporal.

Referencias Bibliográficas.

- Accardi-Dey, A., & Gschwend, P. M. (2002). Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environ Sci Technol*, 36. <http://doi.org/10.1021/es010953c>
- Alcocer, J., Lugo, A., Marín, E. L., & Escobar, E. (1998). Hydrochemistry of waters from five cenotes and evaluation of their suitability for drinking-water supplies, northeastern Yucatan, Mexico. *Hydrogeology Journal*, 6(2), 293–301. <http://doi.org/10.1007/s100400050152>
- Allen-King, R. M., Grathwohl, P., & Ball, W. P. (2002). New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources*, 25. [http://doi.org/10.1016/S0309-1708\(02\)00045-3](http://doi.org/10.1016/S0309-1708(02)00045-3)
- Aly Salem, D. M. S., Morsy, F. A.-E. M., El Nemr, A., El-Sikaily, A., & Khaled, A. (2014). The monitoring and risk assessment of aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Red Sea, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40(4), 333–348. <http://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.11.003>
- Auer M., Penn M., Effer S. (1996). Pollutant Sources, Depositional Environment, and the Surficial Sediments of Onondaga Lake, New York *J. Environ. Qual*, 25, 46-55
- Arcega-Cabrera, F., Velázquez-Tavera, N., Fargher, L., Derrien, M., & Noreña-Barroso, E. (2014). Fecal sterols, seasonal variability, and probable sources along the ring of cenotes, Yucatan, Mexico. *Journal of Contaminant Hydrology*, 168, 41–49. <http://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.08.007>
- Barakat, A. O., Mostafa, A., Wade, T. L., Sweet, S. T., & El Sayed, N. B. (2011a). Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the coastal environment of Egypt. *Mar Pollut Bull*, 62. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.024>
- Barakat, A. O., Mostafa, A., Wade, T. L., Sweet, S. T., & El Sayed, N. B. (2011b). Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Mar Pollut Bull*, 62. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.024>
- Barata, C., Calbet, A., Saiz, E., Ortiz, L., & Bayona, J. M. (2005). Predicting single and mixture toxicity of petrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons to the copepod *Oithona davisae*. *Environ Toxicol Chem*, 24. <http://doi.org/10.1897/05-189R.1>
- Bauer-Gottwein, P., Gondwe, B. R. N., Charvet, G., Marín, L. E., Rebolledo-Vieyra, M., & Merediz-Alonso, G. (2011). Review: The Yucatán Peninsula karst aquifer, Mexico. *Hydrogeology Journal*, 19(3), 507–524. <http://doi.org/10.1007/s10040-010-0699-5>
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1998-17-05

- Berrojalbiz, N., Lacorte, S., Calbet, A., Saiz, E., Barata, C., & Dachs, J. (2009). Accumulation and Cycling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Zooplankton. *Environ Sci Technol*, 43. <http://doi.org/10.1021/es8018226>
- Beddows, P. A., Smart, P. L., Whitaker, F. F., & Smith, S. L. (2007). Decoupled fresh-saline groundwater circulation of a coastal carbonate aquifer: Spatial patterns of temperature and specific electrical conductivity. *Journal of Hydrology*, 346(1-2), 18-32. DOI
- Biro, A., Pallinger, E., Major, J., Jakab, M. G., Klupp, T., Falus, A., & Tompa, A. (2002). Lymphocyte phenotype analysis and chromosome aberration frequency of workers occupationally exposed to styrene, benzene, polycyclic aromatic hydrocarbon or mixed solvents. *Immunol Lett*, 81. [http://doi.org/10.1016/S0165-2478\(01\)00342-X](http://doi.org/10.1016/S0165-2478(01)00342-X)
- Boehm, P.D. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Chapter 15. In: *Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide*. R.D. Morrison and B.L. Murphy (eds). Elsevier Press, Burlington, MA
- Brooks, J. M., Cox, H. B., Bryant, W. R., Kennicutt, M. C., Mann, R. G., & McDonald, T. J. (1986). Association of Gas Hydrates and Oil Seepage in the Gulf-of-Mexico. *Org Geochem*, 10. [http://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90025-2](http://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90025-2)
- Capaccioni B., Martini M. and Mangani F. (1995) — Light hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles: hints of catalytic and thermal reactions. *Bull. Volcanol.*, 56 (8): 593–600.
- Chahin Abir · P Guiavarc'h Yann · Dziurla Marie-Antoinette · Toussaint Hervé · Rychen Guido (2008). 1-Hydroxypyrene in Milk and Urine as a Bioindicator of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure of Ruminants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 10 DOI: 10.1021/jf072757g
- Chen, H. Y., Teng, Y. G., & Wang, J. S. (2012). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints. *Sci Total Environ*, 414. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.057>
- Chiou, C. T., McGroddy, S. E., & Kile, D. E. (1998). Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ Sci Technol*, 32. <http://doi.org/10.1021/es970614c>
- Colombo, J. C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M., & Catoggio, J. A. (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology*, 23(7), 888–894. <http://doi.org/10.1021/es00065a019>
- Cornelissen, G., Breedveld, G. D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Kibsgaard, A., & Oen, A. M. P. (2006). Strong sorption of native PAHs to pyrogenic and unburned carbonaceous geosorbents in sediments. *Environ Sci Technol*, 40. <http://doi.org/10.1021/es0520722>
- CONAGUA (2009) Monitoreo de la Calidad del Agua en México.
- CONAGUA (2012) Situación del Subsector Agua Potable, Drenaje y Saneamiento, Yucatán.
- CONAGUA (2012) Estadísticas del Agua en México 2012
- CONAGUA (2013) Estadísticas del Agua en México 2013
- CONAGUA (2014) Estadísticas del Agua en México 2014
- Cui, X. Y., Hunter, W., Yang, Y., Chen, Y. X., & Gan, J. (2011). Biodegradation of pyrene in sand, silt and clay fractions of sediment. *Biodegradation*, 22. <http://doi.org/10.1007/s10532-010-9399-z>
- Ehlers, L. J., & Luthy, R. G. (2003). Peer Reviewed: Contaminant bioavailability in soil and sediment. *Environ Sci Technol*, 37. <http://doi.org/10.1021/es032524f>
- Esposito, C. R., Georgiou, I. Y., & Kolker, A. S. (2013). Hydrodynamic and geomorphic controls on mouth bar evolution. *Geophys Res Lett*, 40. <http://doi.org/10.1002/grl.50333>

- Fathallah, S., Medhioub, M. N., & Kraiem, M. M. (2012). Photo-induced Toxicity of Four Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) to Embryos and Larvae of the Carpet Shell Clam *Ruditapes decussatus*. *B Environ Contam Tox*, 88. <http://doi.org/10.1007/s00128-012-0603-1>
- Gardner, W. S., McCarthy, M. J., Carini, S. A., Souza, A. C., Lijun, H., McNeal, K. S., ... Pennington, J. (2009). Collection of intact sediment cores with overlying water to study nitrogen- and oxygen-dynamics in regions with seasonal hypoxia. *Cont Shelf Res*, 29. <http://doi.org/10.1016/j.csr.2009.08.012>
- Gomes, A. de O., & Azevedo, D. de A. (2003). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 358–368.
- González Sepúveda, E., Loyola Sepúveda, R., Neira Hinojosa, J., & Neira González, F. (2013). Contenido, distribución y origen de hidrocarburos en sedimentos de tres lagunas urbanas de Concepción - Chile. *Química Nova*, 36, 669–674.
- Harrison, R. M., Smith, D. J. T., & Luhana, L. (1996). Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environ Sci Technol*, 30. <http://doi.org/10.1021/es950252d>
- Harvey R. (1998) *Environmental chemistry of PAHs*. In: PAHs and Related Compounds: 1–54. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg.
- Hedges, J. I., Hatcher, P. G., Ertel, J. R., & Meyersschulte, K. J. (1992). A comparison of dissolved humic substances from seawater with Amazon River counterparts by C-13-NMR spectrometry. *Geochim Cosmochim Acta*, 56. [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90241-A](http://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90241-A)
- Hedges, J. I., & Stern, J. H. (1984). Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnol Oceanogr*, 29. <http://doi.org/10.4319/lo.1984.29.3.0657>
- Helmstetter, M., & Alden, R. (1994). Release rates of polynuclear aromatic hydrocarbons from natural sediments and their relationship to solubility and octanol-water partitioning. *Arch Environ Contam Toxicol*, 26. <http://doi.org/10.1007/BF00203553>
- Hinga, K. R. (2003). Degradation rates of low molecular weight PAH correlate with sediment TOC in marine subtidal sediments. *Mar Pollut Bull*, 46. [http://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00459-9](http://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00459-9)
- Howsam M. Jones K. (1998) *Sources of PAHs in the environment*. In: PAHs and Related Compounds: 137–174. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg.
- Ingalls, A. E., Liu, Z. F., & Lee, C. (2006). Seasonal trends in the pigment and amino acid compositions of sinking particles in biogenic CaCO₃ and SiO₂ dominated regions of the Pacific sector of the Southern Ocean along 170 degrees W. *Deep-Sea Res Pt I*, 53. <http://doi.org/10.1016/j.dsr.2006.01.004>
- INGEOMINAS (2005). Informe de Gestion Institucional, *Instituto Colombiano de Geología y Minería*. Bogota, Colombia. 2006
- Jackson, C. R., & Vallaire, S. C. (2007). Microbial activity and decomposition of fine particulate organic matter in a Louisiana cypress swamp. *J N Am Benthol Soc*, 26. <http://doi.org/10.1899/07-020R1.1>
- Johnson, M. D., Huang, W., & Weber, W. J. (2001). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria. *Environ Sci Technol*, 35. <http://doi.org/10.1021/es001390s>
- Kim, G. B., Maruya, K. A., Lee, R. F., Lee, J. H., Koh, C. H., & Tanabe, S. (1999). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from

- Kyeonggi Bay, Korea. *Mar Pollut Bull*, 38. [http://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)80006-X](http://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)80006-X)
- Kolker, A. S., Miner, M. D., & Weathers, H. D. (2012). Depositional dynamics in a river diversion receiving basin: The case of the West Bay Mississippi River Diversion. *Estuar Coast Shelf Sci*, 106. <http://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.04.005>
- Kraaj, R. H., Tolls, J., Sijm, D., Comelissen, G., Heikens, A., & Belfroid, A. (2002). Effects of contact time on the sequestration and bioavailability of different classes of hydrophobic organic chemicals to benthic oligochaetes (Tubificidae). *Environ Toxicol Chem*, 21.
- Laura Georgina Calva B., Alfonso V. Botello, & Guadalupe Ponce Vélez. (2005). Composición de hidrocarburos alifáticos en sedimentos de la laguna Sontecomapan, Ver., México. *Hidrobiológica*, 15(1), 97–108.
- Lawrence, A. L., McAloon, K. M., Mason, R. P., & Mayer, L. M. (1999). Intestinal solubilization of particle-associated organic and inorganic mercury as a measure of bioavailability to benthic invertebrates. *Environ Sci Technol*, 33. <http://doi.org/10.1021/es981328j>
- Leboeuf, E. J., & Weber, W. J. (1997). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environ Sci Technol*, 31. <http://doi.org/10.1021/es960626i>
- Li, B. H., Feng, C. H., Li, X., Chen, Y. X., Niu, J. F., & Shen, Z. Y. (2012). Spatial distribution and source apportionment of PAHs in surficial sediments of the Yangtze Estuary, China. *Mar Pollut Bull*, 64. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.12.005>
- Li, C. K., & Kamens, R. M. (1993). The Use of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons as Source Signatures in Receptor Modeling. *Atmos Environ a-Gen*, 27. [http://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90209-H](http://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90209-H)
- Lichtfouse, E.H.; Budzinski, H.; Garrigues, P.; Eglinton, T., 1997. Organic Geochemistry, 26, 353-359
- Lin, Q., Mendelssohn, I. A., Carney, K., Miles, S. M., Bryner, N. P., & Walton, W. D. (2005). In-Situ Burning of Oil in Coastal Marshes. 2. Oil Spill Cleanup Efficiency as a Function of Oil Type, Marsh Type, and Water Depth. *Environmental Science & Technology*, 39(6), 1855–1860. <http://doi.org/10.1021/es0490626>
- Lin, X. A., McCarthy, M. J., Carini, S. A., & Gardner, W. S. (2011). Net, actual, and potential sediment-water interface NH₄⁺ fluxes in the northern Gulf of Mexico (NGOMEX): Evidence for NH₄⁺ limitation of microbial dynamics. *Cont Shelf Res*, 31. <http://doi.org/10.1016/j.csr.2010.11.012>
- Liu, Y., Chen, L., Huang, Q.H., Li, W.Y., Tang, Y.J., Zhao, J.F., 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Sci Total Environ* 407, 2931-2938.
- Liu, Z., Breecker, D., Mayer, L. M., & Zhong, J. (2013). Composition of size-fractionated sedimentary organic matter in coastal environments is affected by difference in physical forcing strength. *Org Geochem*, 60. <http://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.04.009>
- Liu, Z., & Liu, J. (2013). Evaluating bacterial community structures in oil collected from the sea surface and sediment in the northern Gulf of Mexico after the Deepwater Horizon oil spill. *MicrobiologyOpen*, 2. <http://doi.org/10.1002/mbo3.89>
- Liu, Z., Liu, J., Zhu, Q., & Wu, W. (2012). The weathering of oil after the Deepwater Horizon oil spill: insights from the chemical composition of the oil from the sea surface, salt marshes and sediments. *Environ Res Lett*, 7. <http://doi.org/10.1088/1748-9326/7/3/035302>

- Liu, Z., Sleighter, R. L., Zhong, J., & Hatcher, P. G. (2011). The chemical changes of DOM from black waters to coastal marine waters by HPLC combined with ultrahigh resolution mass spectrometry. *Estuar Coast Shelf Sci*, 92. <http://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.12.030>
- Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manage*, 19. <http://doi.org/10.1007/BF02472006>
- Magi, E., Bianco, R., Ianni, C., & Di Carro, M. (2002). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environ Pollut*, 119. [http://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00321-9](http://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00321-9)
- Mastrangelo, G., Fadda, E., & Marzia, V. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. *Environ Health Persp*, 104. <http://doi.org/10.1289/ehp.961041166>
- May, W. E., & Wise, S. A. (1984). Liquid-Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particulate Extracts. *Anal Chem*, 56. <http://doi.org/10.1021/ac00266a024>
- Mayer, L. M. (1994). Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochim Cosmochim Ac*, 58. [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90381-6](http://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90381-6)
- Mayer, L. M., Weston, D. P., & Bock, M. J. (2001). Benzo-a-pyrene and zinc solubilization by digestive fluids of benthic invertebrates - a cross-phyletic study. *Environ Sci Technol*, 20.
- McLaughlin, J. D., McLaughlin, R. L., & Kneller, W. A. (1987). Organic geochemistry of the kerogen and bitumen from the Ohio Shale by pyrolysis-gas chromatography. *International Journal of Coal Geology*, 7(1), 21–50. [http://doi.org/10.1016/0166-5162\(87\)90011-5](http://doi.org/10.1016/0166-5162(87)90011-5)
- Medeiros, P. M., Bicego, M. C., Castelao, R. M., Del Rosso, C., Fillmann, G., & Zamboni, A. J. (2005). Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environ Int*, 31. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2004.07.001>
- Medeiros, P. M., & Caruso Bicego, M. (2004). Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP—Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 49(9–10), 761–769. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.06.001>
- Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem Geol*, 114. [http://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](http://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)
- Milliman, J. D., & Meade, R. H. (1983). World-wide delivery of sediment to the oceans. *J Geol*, 91. <http://doi.org/10.1086/628741>
- Mostafa, A. R., Wade, T. L., Sweet, S. T., Al-Alimi, A. K. A., & Barakat, A. O. (2009). Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *J Marine Syst*, 78. <http://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2009.02.002>
- Naes, K., & Oug, E. (1998). The distribution and environmental relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Norwegian smelter-affected fjords. *Chemosphere*, 36. [http://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00361-5](http://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00361-5)
- Nam, K., Chung, N., & Alexander, M. (1998). Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. *Environ Sci Technol*, 32. <http://doi.org/10.1021/es980428m>
- Notar, M., Leskovs, H., & Faganeli, J. (2001). Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Mar Pollut Bull*, 42. [http://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00092-8](http://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00092-8)

- Norma Mexicana para Agua Potable (1994). "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". *NOM-127-SSA1-1994*, Estados Unidos Mexicanos. Secretaría de Salud.
- Overton, E. B., Ashton, B. M., & Miles, M. S. (2004). Historical polycyclic aromatic and petrogenic hydrocarbon loading in Northern Central Gulf of Mexico shelf sediments. *Mar Pollut Bull*, 49. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.03.012>
- Parinos, C., Gogou, A., Bouloubassi, I., Pedrosa-Pàmies, R., Hatzianestis, I., Sanchez-Vidal, A., Lykousis, V. (2013). Occurrence, sources and transport pathways of natural and anthropogenic hydrocarbons in deep-sea sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Biogeosciences*, 10(9), 6069–6089. <http://doi.org/10.5194/bg-10-6069-2013>
- Pérez, O., Ruíz, F., Torres, I., & Beltrán, J. (2011). Contaminación por hidrocarburos en la Bahía de Guantánamo. *Revista de Investigaciones Marinas; Vol. 29, Núm. 2 (2008)*. Retrieved from <http://www.rim.uh.cu/index.php/IM/article/view/106>
- Peters KE, Walters CC, Moldowan M (2005) The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in the environment and human history, vol 1, 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge, pp 296–312
- 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 Lenga Estuary, central Chile. *Mar Pollut Bull*, 62. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.037>
- Rabalais, N. N., Turner, R. E., & Wiseman, W. J. (2002). Gulf of Mexico hypoxia, aka “The dead zone.” *Annu Rev Ecol Syst*, 33. <http://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.33.010802.150513>
- Rhind, S. M., Kyle, C. E., Mackie, C., & McDonald, L. (2009). Accumulation of endocrine disrupting compounds in sheep fetal and maternal liver tissue following exposure to pastures treated with sewage sludge. *J Environ Monitor*, 11. <http://doi.org/10.1039/b902085c>
- Rockne, K. J., Shor, L. M., Young, L. Y., Taghon, G. L., & Kosson, D. S. (2002). Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties. *Environ Sci Technol*, 36. <http://doi.org/10.1021/es015652h>
- Ruiz-Fernandez, A. C., Sprovieri, M., Piazza, R., Frignani, M., Sanchez-Cabeza, J. A., Feo, M. L.,... Paez-Osuna, F. (2012). Pb-210-derived history of PAH and PCB accumulation in sediments of a tropical inner lagoon (Las Matas, Gulf of Mexico) near a major oil refinery. *Geochim Cosmochim Acta*, 82. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.041>
- Russell, M., Webster, L., Walsham, P., Packer, G., Dalgarno, E. J., McIntosh, A. D.,... Moffat, C. F. (2008). Composition and concentration of hydrocarbons in sediment samples from the oil producing area of the East Shetland Basin, Scotland. *J Environ Monitor*, 10. <http://doi.org/10.1039/b715765g>
- Santschi, P. H., Presley, B. J., Wade, T. L., Garcia-Romero, B., & Baskaran, M. (2001). Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Mar Environ Res*, 52. [http://doi.org/10.1016/S0141-1136\(00\)00260-9](http://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00260-9)
- Schmitter Soto J.J, E. Escobar-Briones, J. Alcocer, E. Suárez-Morales, M. Elías-Gutiérrez, & L.E. Marín. (2002). *Lagos y presas de México. Los cenotes de la península de Yucatán*. (De la Lanza Espino G. & García Calderón J. L., Eds.). México: AGT Editor.
- Schmitter-Soto, J. J., Comín, F. A., Escobar-Briones, E., Herrera-Silveira, J., Alcocer, J., Suárez-Morales, E., ... Steinich, B. (2002). Hydrogeochemical and biological

- characteristics of cenotes in the Yucatan Peninsula (SE Mexico). *Hydrobiologia*, 467(1), 215–228. <http://doi.org/10.1023/A:1014923217206>
- Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., & Lioy, P. J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos Environ*, 33. [http://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00233-2](http://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00233-2)
- Simoneit B. (1998) *Biomarker PAHs in the environment*. In: PAHs and Related Compounds: 175–221. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg.
- Simoneit, B. R. . (2002). Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17(3), 129–162. [http://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00061-0](http://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0)
- Soclo, H. H., Garrigues, P., & Ewald, M. (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar Pollut Bull*, 40. [http://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00200-3](http://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00200-3)
- Talley, J. W., Ghosh, U., Tucker, S. G., Furey, J. S., & Luthy, R. G. (2002). Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment. *Environ Sci Technol*, 36. <http://doi.org/10.1021/es010897f>
- Thorsen, W. A., Cope, W. G., & Shea, D. (2004). Bioavailability of PAHs: Effects of Soot Carbon and PAH Source. *Environ Sci Technol*, 38. <http://doi.org/10.1021/es0306056>
- Tian, Y., Liu, H. J., Zheng, T. L., Kwon, K. K., Kim, S. J., & Yan, C. L. (2008). PAHs contamination and bacterial communities in mangrove surface sediments of the Jiulong River Estuary, China. *Mar Pollut Bull*, 57. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.03.011>
- Tsapakis, M., Dakanali, E., Stephanou, E. G., & Karakassis, I. (2010). PAHs and n-alkanes in Mediterranean coastal marine sediments: aquaculture as a significant point source. *J Environ Monitor*, 12. <http://doi.org/10.1039/b922712a>
- Vane, C. H., Harrison, I., & Kim, A. W. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, UK. *Sci Total Environ*, 374. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.036>
- Voparil, I., & Mayer, L. M. (2000). Dissolution of sedimentary polycyclic hydrocarbons (PAHs) into the lugworm's (*Arenicola marina*) digestive fluids. *Environ Sci Technol*, 34. <http://doi.org/10.1021/es990885i>
- Wade, T. L., Soliman, Y., Sweet, S. T., Wolff, G. A., & Presley, B. J. (2008). Trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations in deep Gulf of Mexico sediments. *Deep-Sea Res Pt II*, 55. <http://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.07.006>
- Wang, C. P., Sun, H. W., Chang, Y., Song, Z. G., & Qin, X. B. (2011). PAHs distribution in sediments associated with gas hydrate and oil seepage from the Gulf of Mexico. *Mar Pollut Bull*, 62. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.016>
- Wang, X. C., Zhang, Y. X., & Chen, R. F. (2001). Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Mar Pollut Bull*, 42. [http://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00129-1](http://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00129-1)
- Wang, Z. C., Liu, Z. F., Liu, M., & Xu, K. H. (2013). *Impact of drying on the rapid release of polycyclic aromatic hydrocarbons from salt marsh sediments in South Texas*. Org Geochem: USA.
- Wang, Z. C., Liu, Z. F., Yang, Y., Li, T., & Liu, M. (2012). Distribution of PAHs in tissues of wetland plants and the surrounding sediments in the Chongming wetland, Shanghai, China. *Chemosphere*, 89. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.019>
- Wang, Z., Liu, Z., Xu, K., Mayer, L. M., Zhang, Z., Kolker, A. S., & Wu, W. (2014). Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal

- sediments of the northern Gulf of Mexico. *Geochemical Transactions*, 15(1), 1–12. <http://doi.org/10.1186/1467-4866-15-2>
- Warren, N., Allan, I. J., Carter, J. E., House, W. A., & Parker, A. (2003). pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments – a review. *Appl Geochem*, 18. [http://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00159-2](http://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00159-2)
- Webber HH, Thurman HV (1991) Marine biology, 2nd edn Harper Collins Publishers. New York
- Wilcke, W., (2000). Journal of Plant Nutrition and Soil Science—Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 163 (3), 229–248.
- Xia, G. S., & Ball, W. P. (1999). Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ Sci Technol*, 33. <http://doi.org/10.1021/es980581g>
- Xia, G. S., & Pignatello, J. J. (2001). Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. *Environ Sci Technol*, 35. <http://doi.org/10.1021/es001320l>
- Xing, B. S., & Pignatello, J. J. (1997). Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ Sci Technol*, 31. <http://doi.org/10.1021/es960481f>
- Yang, Y., Hunter, W., Tao, S., & Gan, J. (2009). Microbial Availability of Different Forms of Phenanthrene in Soils. *Environ Sci Technol*, 43. <http://doi.org/10.1021/es802966z>
- Yang, Y., Ligouis, B., Pies, C., Achten, C., & Hofmann, T. (2008). Identification of carbonaceous geosorbents for PAHs by organic petrography in river floodplain soils. *Chemosphere*, 71. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.010>
- Yang, Y., Ligouis, B., Pies, C., Grathwohl, P., & Hofmann, T. (2008). Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil. *Environ Pollut*, 151. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.02.020>
- Yang, Z. F., Wang, L. L., & Niu, J. F. (2011). Sorption Mechanisms of Coexisting PAHs on Sediment Organic Fractions. *Environ Toxicol Chem*, 30. <http://doi.org/10.1002/etc.426>
- Yunker, M. B., Backus, S. M., Graf Pannatier, E., Jeffries, D. S., & Macdonald, R. W. (2002). Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian arctic rivers. *Estuar Coast Shelf S*, 55. <http://doi.org/10.1006/ecss.2001.0880>
- Yunker, M. B., & Macdonald, R. W. (1995). Composition and Origins of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea Shelf. *Arctic*, 48. <http://doi.org/10.14430/arctic1233>
- Yunker, M. B., 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. *Org Geochem*, 33. [http://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](http://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- Yunker, M. B., Perreault, A., & Lowe, C. J. (2012). Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, BC, Canada: Is coal from an 1891 shipwreck the source? *Org Geochem*, 46. <http://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.006>
- Zaghden, H., Kallel, M., Elleuch, B., Oudot, J., & Salot, A. (2007). Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Mar Chem*, 105. <http://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.12.016>
- Zhang, K., Zhang, B. Z., Li, S. M., & Zeng, E. Y. (2011). Regional dynamics of persistent organic pollutants (POPs) in the Pearl River Delta, China: Implications and perspectives. *Environ Pollut*, 159. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.05.011>