



# **Universidad Nacional Autónoma de México**

**Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología**

**Determinación de contaminantes organoclorados en el Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano y las características sedimentológicas que influyen su distribución**

## **T E S I S**

que para optar por el grado de  
**MAESTRA EN CIENCIAS**

Presenta:

**Aura Briones Venegas**

Tutora Principal:

**Dra. María Guadalupe Ponce Vélez**  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

Comité Tutor:

**Dra. Silke Cram Heydrich**  
Instituto de Geografía

**Dr. Miguel Ángel Alatorre Mendieta**  
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología

**Dr. Rodolfo Omar Arellano Aguilar**  
Facultad de Ciencias, UNAM

**Dr. Antonio Zoilo Márquez García**  
Universidad Autónoma Metropolitana, Plantel Xochimilco

Ciudad Universitaria, CDMX., Octubre, 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# Agradecimientos

A la UNAM, por ser el espacio académico y cultural donde aprendí que el límite del conocimiento y la curiosidad humana no existe.

Al Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por darme la oportunidad de seguir trabajando en el ámbito de la investigación científica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

A la Dra. Guadalupe Ponce Vélez, por su dirección y apoyo en el desarrollo de este proyecto, así como por su paciencia y disposición para ayudarme no sólo en el aspecto académico sino también en el personal acompañando cada consejo de esa solidaridad y pericia que le caracterizan.

A los demás integrantes de mi comité tutorial, la Dra. Silke Cram Heydrich, Dr. Miguel Ángel Alatorre, Dr. Omar Arellano y al Dr. Antonio Márquez quienes amablemente se tomaron el tiempo de revisar y corregir este trabajo sugiriendo valiosas aportaciones que permitieron la mejoría del mismo.

A mi madre, Azucena, la mujer deslumbrante cuya existencia es pilar fundamental en la mía. La persona a quien debo cada logro por su infatigable esfuerzo para brindarme lo que necesito y guiarme todos estos años, resistiendo siempre, al pie del cañón. Las palabras faltan para expresar mi gratitud por tener el privilegio de ser tu hija. Aun cuando puede no ser evidente, mi admiración y cariño hacia ti son eternos y haría cualquier cosa por verte sonreír. Un salto en paracaídas a lo *mon bebe* no es límite.

A mis abuelitos, Miguel y Delfina, cuyo valor y fuerza interior les otorgó una inaudita determinación capaz de trascender enfermedad y muerte. El pesar de su ausencia se compensa al mantener vivo su recuerdo. Es un orgullo ser su nieta.

A Paty, por ser un ejemplo histórico de perseverancia, nobleza y lucha que me ha inspirado a romper esquemas y enfrentar gran parte de mis miedos con ayuda de esa magia que le caracteriza. El valorar dolor, tropiezos y alegrías es una condición que aprendí de tus consejos y experiencia. No cabe duda que el arte es largo y la vida breve.

---

A Betz, por creer en mi mucho más de lo que personalmente lo haría y darme los ánimos necesarios para no dejarme vencer. Por ser la Gina querida de quien aprendí a usar la risa para anestesiar el miedo.

A Alejandro, por permitirme desde la infancia ser testigo de una tenacidad que no he visto en nadie más. Frente a la adversidad, la resistencia de tu carácter es digna de admirar.

Al resto de mi familia, Blanc, Norma, Suri, Marco y Erika, porque en cada reunión la convivencia envuelta en ese humor clásico de los Venegas siempre es un motivo personal de gozo, en el que risas y narraciones se convierten en parte de mis mejores recuerdos.

A los muchachos del “*team química*”, Aldrín, Alonso, Mauricio y Jair, cuya amistad fue un elemento clave para sobrevivir al inminente desgaste físico y hasta espiritual provocado por las clases y el posgrado mismo. Disfruté mucho su compañía y aprender a su lado fue una gran oportunidad.

A Víctor, no sólo por ayudarme a descubrir el error con la materia orgánica sino también por compartir conmigo bailes, consejos e innumerables risas haciendo mi último año de maestría mucho más ameno. Me queda claro que con tu capacidad resulta imposible tirarte un evento. Espero disfrutes de tu siguiente proyecto y al final me puedas presumir qué vida la del biólogo marino.

A Hiroki, un aliado en mi vida, por armarse de infinita paciencia para tolerar durante todo este tiempo mis múltiples miedos, dudas y fracasos. Por siempre apoyarme en labores extenuantes, alentarme a tomar oportunidades fugaces y hacerme vivir experiencias inimaginables. A tu lado contemplé la cercanía de un cariño distante y comprobé que *nada en esta vida vale si no tienes con quien compartirlo*. Mi gratitud hacia ti es eterna.

A Cora, cuya invaluable compañía llevaré siempre en el alma. Ojalá hubiera durado mucho, mucho más. Te extraño.

A Flanelle y Matisse quienes con sus andanzas me han permitido revivir la alegría de sentir un cariño gatuno en casa.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
§1.1	Definición del problema . . . . .	1
§1.2	Preguntas de investigación . . . . .	2
§1.3	Hipótesis . . . . .	2
§1.4	Objetivos . . . . .	3
§1.5	Justificación . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Marco Teórico</b>	<b>5</b>
§2.1	Antecedentes . . . . .	5
§2.2	Compuestos Orgánicos Persistentes (COP) . . . . .	7
§2.2.1	Convenio de Estocolmo . . . . .	9
§2.2.2	Plaguicidas Organoclorados (POC): Características, prevalencia ambiental y efectos . . . . .	10
§2.2.3	Bifenilos Policlorados (BPC): Características, prevalencia ambiental y efectos . . . . .	14
§2.3	Efectos de compuestos organoclorados en el medio marino . . . . .	16
§2.4	Relación compuestos organoclorados-sedimento . . . . .	17
§2.5	Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano (PNSAV) . . . . .	18
§2.5.1	Generalidades . . . . .	18
§2.5.2	Localización . . . . .	19
§2.5.3	Formaciones Arrecifales . . . . .	19
§2.5.4	Hidrología . . . . .	20
§2.5.5	Oceanografía . . . . .	23
§2.5.6	Problemáticas ambientales y fuentes de COP en el PNSAV . . . . .	24
§2.5.7	Normatividad en México . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Metodología</b>	<b>31</b>
§3.1	Descripción del área de estudio . . . . .	31
§3.2	Trabajo de campo . . . . .	32
§3.2.1	Primer muestreo . . . . .	33
§3.2.2	Segundo muestreo . . . . .	34
§3.3	Trabajo de laboratorio . . . . .	35
§3.3.1	Granulometría . . . . .	35
§3.3.2	Preparación del sedimento para análisis químicos . . . . .	37
§3.3.3	Determinación de materia orgánica . . . . .	38
§3.3.4	Determinación de carbonatos . . . . .	40

§3.3.5	Determinación de compuestos organoclorados . . . . .	41
§3.4	Análisis estadístico . . . . .	44
§3.4.1	Análisis estadístico descriptivo . . . . .	44
§3.4.2	Análisis estadístico univariado . . . . .	44
§3.4.3	Análisis estadístico multivariado . . . . .	48
§3.5	Estimación del riesgo por organoclorados sobre la comunidad bentónica . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>55</b>
§4.1	Granulometría . . . . .	55
§4.2	Materia Orgánica . . . . .	59
§4.3	Carbonatos . . . . .	64
§4.4	Contaminantes organoclorados . . . . .	69
§4.4.1	Contaminantes organoclorados en sedimento superficial . . . . .	72
§4.4.2	Contaminantes organoclorados en sedimento de trampas . . . . .	73
§4.4.3	$\Sigma$ Bifenilos policlorados . . . . .	76
§4.4.4	$\Sigma$ DDT . . . . .	81
§4.4.5	$\Sigma$ HCH . . . . .	89
§4.4.6	$\Sigma$ Ciclodienos . . . . .	97
§4.5	Análisis estadístico . . . . .	103
§4.5.1	Resultados del análisis estadístico en sedimento superficial . . . . .	103
§4.5.2	Resultados del análisis estadístico de fracciones . . . . .	112
§4.5.3	Resultados del análisis estadístico en sedimento de trampas . . . . .	114
§4.6	Estimación del riesgo por organoclorados sobre la comunidad bentónica . . . . .	120
§4.6.1	Estimación del riesgo en sedimento superficial . . . . .	120
§4.6.2	Estimación del riesgo en sedimento de trampas . . . . .	126
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>132</b>
<b>6</b>	<b>Recomendaciones</b>	<b>134</b>
	<b>Anexos</b>	<b>146</b>
<b>A</b>	<b>Descripción de cuencas de ríos</b>	<b>147</b>
<b>B</b>	<b>Tablas complementarias</b>	<b>148</b>

# Índice de figuras

2.1	Estructura general de los BPC. . . . .	15
2.2	Polígono del área natural PNSAV. Obtenido de SEMARNAT (2017). . . . .	19
2.3	Subdivisión de grupos de las formaciones arrecifales del PNSAV. Obtenido de Arellano-Méndez <i>et al.</i> (2016). . . . .	20
2.4	Ríos con influencia en el PNSAV. Modificado de Salas-Pérez y Granados-Barba (2008). . . . .	21
2.5	Circulación marina local del PNSAV. a) Patrones de circulación de corrientes durante invierno (Diciembre-Marzo). b) Patrones de circulación de corrientes durante verano (Abril-Agosto). Modificado de Caballero-Rosas (1990) en Salas-Pérez y Granados-Barba (2008). . . . .	23
2.6	Ubicación de los parques industriales, ingenios azucareros y sitios ganaderos presentes en los municipios pertenecientes a las cuencas de los ríos La Antigua, Jamapa y Papaloapan. . . . .	27
2.7	Representación conceptual del transporte y destino ambiental de los compuestos organoclorados en el PNSAV. . . . .	27
3.1	Polígono del área natural del PNSAV. . . . .	31
3.2	Localización de los sitios de muestreo de sedimento superficial colectado en junio de 2018. . . . .	33
3.3	Localización de sitios de muestreo de sedimento colectado por las trampas durante mayo-sept., 2019. . . . .	34
3.4	Fotografías de las trampas de sedimento sumergidas en los diferentes puntos de muestreo. . . . .	35
3.5	Recipientes de captura de sedimentos desmontados de las trampas usadas. . . . .	35
3.6	Secado de las muestras en el sistema de lámparas. . . . .	36
3.7	Lodos obtenidos para cada muestra. . . . .	36
3.8	Serie completa de tamices ordenada de $-3\phi$ a $4\phi$ . . . . .	37
4.1	Clasificación textural del sedimento superficial de acuerdo a Folk (1954). . . . .	57
4.2	Variación espacial de los lodos (%) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	58
4.3	Contenido de MO (%) en sedimento superficial y de trampas del PNSAV. . . . .	60
4.4	Variación espacial de MO (%) en (a) sedimento superficial y (b) sedimento de trampas del PNSAV. . . . .	62
4.5	Comparación del contenido de materia orgánica (%) entre sedimento superficial total y sus fracciones. . . . .	64
4.6	Contenido de carbonatos (%) en sedimento superficial y de trampas del PNSAV. . . . .	65

4.7	Variación espacial de carbonatos (%) en (a) sedimento superficial y (b) sedimento de trampas del PNSAV. . . . .	67
4.8	Comparación del contenido de carbonatos (%) entre sedimento superficial total y sus fracciones. . . . .	69
4.9	Concentración de BPC y POC (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	72
4.10	Concentración de BPC y POC (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	73
4.11	Variación espacial de $\Sigma$ BPC (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	77
4.12	Concentración de $\Sigma$ BPC (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	77
4.13	Variación espacial de $\Sigma$ BPC en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	80
4.14	Concentración de $\Sigma$ BPC en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	80
4.15	Variación espacial de $\Sigma$ DDT (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	82
4.16	Concentración de $\Sigma$ DDT (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	82
4.17	Razones isoméricas del <i>p,p'</i> -DDT en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	84
4.18	Variación espacial de $\Sigma$ DDT (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	86
4.19	Concentración de $\Sigma$ DDT (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	86
4.20	Razones isoméricas del <i>p,p'</i> -DDT en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	88
4.21	Variación espacial de $\Sigma$ HCH (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	91
4.22	Concentración de $\Sigma$ HCH (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	91
4.23	Razones isoméricas del HCH en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	93
4.24	Variación espacial de $\Sigma$ HCH (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	95
4.25	Concentración de $\Sigma$ HCH (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	95
4.26	Razones isoméricas del HCH en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	96
4.27	Variación espacial de $\Sigma$ Ciclodienos (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	99
4.28	Concentración de $\Sigma$ Ciclodienos (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	99
4.29	Variación espacial de $\Sigma$ Ciclodienos (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	102
4.30	Concentración de $\Sigma$ Ciclodienos (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	102
4.31	Dispersión bivariable (inferior), distribución de las variables (diagonal) y matriz de coeficientes de correlación de Spearman (superior) con sus respectivas significancias ( $p < (0.001, 0.01, 0.05, 0.1) \Leftrightarrow (**, **, *, .)$ ) para sedimento superficial. Junio, 2018. . . . .	104

4.32	Círculo de correlación unitaria para los dos primeros componentes principales. La distribución de las variables corresponde al análisis de sedimento superficial (Junio, 2018), mientras que el valor del coseno cuadrado de sus coeficientes (la magnitud del vector) se representa por la escala de colores. . . . .	106
4.33	Gráfico biplot con los dos componentes principales para el análisis de sedimento superficial. Junio, 2018. . . . .	109
4.34	Clúster jerárquico para agrupar las características sedimentarias y las concentraciones de contaminantes en sedimento superficial (Junio, 2018). La estadística de brechas indicó un número óptimo de 2 clústeres (señalados en rojo y azul). . . . .	111
4.35	Clúster jerárquico para agrupar los sitios en función de las características del sedimento superficial (Junio, 2018). La estadística de brechas indicó un número óptimo de 5 clústeres (señalados por colores). . . . .	111
4.36	Gráfica de cajas y bigotes para la variación en la concentración de $\Sigma$ HCH con los <i>p</i> -valores calculados por la prueba de Kruskal-Wallis y entre grupos individuales. Fracciones de sedimento superficial. Junio, 2018. . . . .	113
4.37	Dispersión bivariable (inferior), distribución de las variables (diagonal) y matriz de coeficientes de correlación de Spearman (superior) con sus respectivas significancias ( $p < (0.001, 0.01, 0.05, 0.1) \Leftrightarrow (***, **, *, .)$ ) para sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019. . . . .	114
4.38	Círculo de correlación unitaria para los dos primeros componentes principales. La distribución de las variables corresponde al análisis de sedimento de trampas (Mayo-Sept., 2019), mientras que el valor del coseno cuadrado de sus coeficientes (la magnitud del vector) se representa por la escala de colores. . . . .	116
4.39	Clúster jerárquico para agrupar las características sedimentarias y las concentraciones de contaminantes en sedimento de trampas (Mayo-Sept., 2019). La estadística de brechas indicó un número óptimo de 3 clústeres (señalados por colores). . . . .	117
4.40	Gráfico biplot con los primeros dos componentes principales para el análisis de sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019. . . . .	118
4.41	Clúster jerárquico para agrupar los sitios en función de las características del sedimento de trampas (Mayo-Sept., 2019). La estadística de brechas indicó un número óptimo de 6 clústeres (señalados por colores). . . . .	119
4.42	Índices de riesgo del sedimento superficial para (a) mejor y (b) peor escenario usando como criterios de calidad el ERM y ERL, respectivamente. . . . .	124
4.43	Variación espacial del <i>IR</i> <sub>prom</sub> en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	125
4.44	Índices de riesgo del sedimento de trampas para (a) mejor y (b) peor escenario usando como criterios de calidad el ERM y ERL, respectivamente. . . . .	130
4.45	Variación espacial del <i>IR</i> <sub>prom</sub> en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	131

# Índice de tablas

2.1	COP clasificados como la docena sucia por el Convenio de Estocolmo. Modificado de Darbre (2015). . . . .	9
2.2	Leyes y reglamentos relacionados con el uso de plaguicida. Modificado de Ortíz <i>et al.</i> (2013); Albert y Viveros (2019) . . . . .	28
2.3	Plaguicidas prohibidos y restringidos en México. Elaboración propia con datos de DOF, 1991 y COFEPRIS, 2016. . . . .	29
3.1	Etiquetas de identificación de las muestras. . . . .	32
3.2	Estandarización del método para determinar materia orgánica . . . . .	39
3.3	Estandarización del método para determinar carbonatos . . . . .	41
3.4	Límites de detección (LMD), de cuantificación (LMC), coeficiente de variación (CV), curva de calibración y porcentaje de recuperación de los COP evaluados. . . . .	43
3.5	Prueba de normalidad con variables del sedimento superficial para los datos primarios y sus transformaciones. Los <i>p</i> -valores significativos ( $p < 0.05$ ) son resaltados en rojo. . . . .	46
3.6	Prueba de normalidad con variables del sedimento de trampas para los datos primarios y sus transformaciones. Los <i>p</i> -valores significativos ( $p < 0.05$ ) son resaltados en rojo. . . . .	46
3.7	Criterios de calidad del sedimento marino establecidos por diferentes países (ng/g). Elaboración propia con datos de USEPA (1998), CCME (2002), Brodie <i>et al.</i> (2013). . . . .	53
4.1	Contribución relativa de los pesos (%) en función del tamaño de partícula sedimentaria. . . . .	56
4.2	Materia orgánica (%) en sedimento superficial y de trampas proveniente del PNSAV. . . . .	59
4.3	Comparación del contenido de materia orgánica (%) entre sedimento superficial total y sus fracciones. . . . .	63
4.4	Carbonatos (%) en sedimento superficial y de trampas proveniente del PNSAV. . . . .	65
4.5	Comparación del contenido de carbonatos (%) entre sedimento superficial total y sus fracciones. . . . .	68
4.6	Concentración de contaminantes organoclorados (ng/g) en sedimento del PNSAV. . . . .	70
4.7	Comparación de las investigaciones que se han realizado en torno al tema en zonas costeras y otros cuerpos de agua epicontinentales. . . . .	75
4.8	Índices para evaluar origen histórico y condiciones de degradación del <i>p,p'</i> -DDT en sedimento superficial. Junio, 2018. . . . .	83

4.9	Índices para evaluar origen histórico y condiciones de degradación del <i>p,p'</i> -DDT en sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019. . . . .	87
4.10	Índices para evaluar origen histórico y condiciones de degradación del HCH en sedimento superficial. Junio, 2018. . . . .	92
4.11	Índices para evaluar origen histórico y condiciones de degradación del HCH en sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019. . . . .	96
4.12	Coeficientes de los primeros tres componentes principales en el análisis de ACP aplicado a datos del sedimento superficial. Junio, 2018. . . . .	106
4.13	Clasificación en grupos según el tamaño de arenas. . . . .	112
4.14	Los <i>p</i> -valores obtenidos por las pruebas de Kruskal Wallis (grupos) y Wilcoxon (entre grupos) se presentan para cada variable. Se resaltan en rojo las diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) que rechazan la hipótesis nula. . . . .	112
4.15	Coeficientes de los primeros tres componentes principales en el análisis de ACP aplicado a datos del sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019. . . . .	116
4.16	Comparación de niveles de organoclorados en sedimento superficial del PNSAV (Junio, 2018) con los criterios de calidad del sedimento (CCME, 2002; Brodie <i>et al.</i> , 2013). . . . .	121
4.17	Índices de riesgo para el mejor escenario usando como criterio de calidad el ERM. Sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	123
4.18	Índices de riesgo para el peor escenario usando como criterio de calidad el ERL. Sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	123
4.19	Comparación de niveles de organoclorados en sedimento de trampas del PNSAV (Mayo-Sept., 2019) con los criterios de calidad del sedimento (CCME, 2002; Brodie <i>et al.</i> , 2013). . . . .	127
4.20	Índices de riesgo para el mejor escenario usando como criterio el ERM. Sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	129
4.21	Índices de riesgo para el peor escenario usando como criterio el ERL. Sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	129
B.1	Listado de parques industriales e ingenios azucareros en los municipios de los ríos que desembocan en PNSAV . . . . .	148
B.2	Propiedades generales de los compuestos organoclorados. . . . .	149
B.3	Concentraciones (ng/g) de BPC y POC en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018. . . . .	152
B.4	Concentraciones (ng/g) de BPC y POC en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019. . . . .	153
B.5	Clasificación del sedimento superficial en las diferentes categorías de riesgo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados. . . . .	154
B.5	Clasificación del sedimento superficial en las diferentes categorías de riesgo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados. . . . .	155
B.6	Clasificación del sedimento de trampas en las diferentes categorías de riesgo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados. . . . .	156
B.6	Clasificación del sedimento de trampas en las diferentes categorías de riesgo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados. . . . .	157

# Resumen

El objetivo de este trabajo fue determinar la concentración de 16 plaguicidas organoclorados (POC) y 7 bifenilos policlorados (BPC) en sedimentos marinos del Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano (PNSAV). Veinte muestras fueron colectadas en distintos puntos distribuidos a lo largo del parque durante dos campañas de muestreo, la primera realizada en junio de 2018 mediante buceo autónomo y la segunda durante mayo-septiembre de 2019 en la que se utilizaron trampas de sedimento. La identificación y cuantificación de los contaminantes se realizó usando cromatografía de gases con captura de electrones. La textura, el contenido de materia orgánica y de carbonatos fueron determinados con el fin de evaluar su influencia en la distribución de contaminantes mediante análisis estadísticos multivariados. El potencial de riesgo que representaron las concentraciones de organoclorados fue evaluado tomando como referencia los criterios internacionales de calidad del sedimento establecidos.

La textura predominante del sedimento superficial fue de arena ligeramente gravillosa. Los niveles de materia orgánica variaron entre  $<0.1$  a  $3.7\%$  con un valor promedio de  $0.7 \pm 1.2\%$ , mientras que el contenido de carbonatos fluctuó entre  $8.8$  y  $82.1\%$  con un valor promedio de  $43.5 \pm 31.8\%$ . Los POC y BPC del sedimento superficial fueron detectados en todos los sitios sugiriendo un problema de contaminación ubicua por estos compuestos en el PNSAV. Las concentraciones de  $\Sigma$ BPC,  $\Sigma$ HCH,  $\Sigma$ DDT y  $\Sigma$ Ciclodienos variaron desde  $11.59$  a  $29.79$ ,  $22.10$  a  $102.80$ ,  $<0.01$  a  $34.11$  y  $17.21$  a  $104.45$  ng/g respectivamente. Los análisis estadísticos revelaron que el contenido de lodos y materia orgánica son las características que determinan la distribución de BPC en el sedimento superficial, mientras que los POC pueden estar influenciados por las arenas y carbonatos. La evaluación de riesgo mostró que las concentraciones de lindano, dieldrín y endrín pueden causar un efecto adverso sobre la comunidad bentónica del PNSAV.

En cuanto al sedimento capturado por trampas, el contenido de materia orgánica varió entre  $2.2$  -  $7.6\%$  con un promedio de  $5.5 \pm 2.0\%$  mientras que los carbonatos estuvieron en un rango entre  $6.4$  y  $50.0\%$  con un promedio de  $17.2 \pm 12.5\%$ . Los POC y BPC también fueron detectados en todos los sitios en concentraciones hasta 100 veces mayores que las de sedimento superficial. Los niveles de  $\Sigma$ BPC,  $\Sigma$ HCH,  $\Sigma$ DDT y  $\Sigma$ Ciclodienos variaron desde  $51.75$  a  $582.64$ ,  $196.15$  a  $1366.16$ ,  $<0.01$  a  $2155.65$  y  $354.09$  a  $6450.50$  ng/g respectivamente. A partir de los análisis estadísticos no fue posible determinar que característica del sedimento de trampas tenía influencia en la distribución de los contaminantes. De acuerdo a la evaluación de riesgo, además del lindano, dieldrín y endrín, las concentraciones de BPC junto con el *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD y *p,p'*-DDT también podrían ocasionar un impacto en los organismos marinos.

# Abstract

The aim of this study was to determine the concentration of 16 organochlorine pesticides (OCPs) and 7 polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine sediments of Veracruz Reef System (VRS). Twenty samples were collected in different points along the park in two field expeditions, the first one during June 2018 through diving, while the second one during May-September 2019 using sediment traps. Identification and quantification of pollutants were done by using gas chromatography with an electron capture detector. Content of organic matter, carbonates and grain size composition were also determined in order to investigate their influence on compounds distribution in the sediment through multivariate analysis. The potential risk represented by the concentrations of organochlorines was evaluated taking as reference the established international sedimentary quality criteria.

Most of the surface sediment samples were classified as slightly gravelly sand. Organic matter content ranged between <0.1 to 3.7 % with an average value of  $0.7 \pm 1.2\%$ , while carbonate content fluctuated from 8.8 to 82.1 % with an average value of  $43.5 \pm 31.8\%$ . OCPs and PCBs were detected in all the sediments samples, suggesting ubiquitous contamination of these compounds in VRS. Concentrations of  $\Sigma$ PCBs,  $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ DDTs and  $\Sigma$ Cyclodienes ranged from 11.59 to 29.79, 22.10 to 102.80, <0.01 to 34.11 and 17.21 to 104.45 ng/g dry weight, respectively. The statistical analysis revealed that the content of mud and organic matter are the features that determine the distribution of PCBs in the surface sediment while OCPs can be influenced by sands and carbonates. The risk assessment showed that concentrations of lindane, dieldrin and endrin could have an adverse effect on the VRS benthic community.

Regarding the sediment captured by traps, the organic matter content varied between 2.2 - 7.6 % with an average of  $5.5 \pm 2.0\%$  while the carbonates were between 6.4 and 50.0 % with an average of  $17.2 \pm 12.5\%$ . OCPs and PCBs were also detected at all sites in concentrations up to 100 times higher than those in surface sediment. Levels of  $\Sigma$ PCBs,  $\Sigma$ HCHs,  $\Sigma$ DDTs and  $\Sigma$ Cyclodienes ranged from 51.75 to 582.64, 196.15 to 1366.16, <0.01 to 2155.65 y 354.09 to 6450.50 ng/g dry weight, respectively. From the statistical analysis it was not possible to determine which sediment property had influenced the distribution of the pollutants. According to the risk assessment, in addition to lindane, dieldrin and endrin, PCBs concentrations along with *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD and *p,p'*-DDT might also cause an impact on marine organisms.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Definición del problema

Durante las últimas décadas, los ecosistemas acuáticos han sido utilizados como vertederos de desechos industriales, domésticos o urbanos en los que se descargan una gran variedad de compuestos químicos como metales, nutrientes, residuos sólidos, compuestos orgánicos persistentes (COP) e hidrocarburos, lo que ha generado como consecuencia una alteración significativa de esos ambientes (Ruiz-Fernández *et al.*, 2012).

De los contaminantes mencionados, los plaguicidas organoclorados (POC) y los bifenilos policlorados (BPC), pertenecientes al grupo de los COP, resultan especialmente relevantes dadas sus propiedades fisicoquímicas que los hacen persistentes, bioacumulables y tóxicos, capaces de causar efectos adversos sobre la biota y la salud humana (Qu *et al.*, 2018).

La conciencia sobre los potenciales daños que generan estas sustancias condujo a la ratificación del Convenio de Estocolmo, un acuerdo internacional que regula el manejo de los COP en varios países, incluyendo el nuestro. Aunque en México, el uso de varios compuestos organoclorados fue prohibido después de 1990, la presencia de estos contaminantes en el ambiente luego de su uso extensivo en la década de los sesenta constituye un problema alarmante debido a su persistencia y los daños que ocasionan (Vallarino y von Osten, 2017).

En el medio marino, los organoclorados (OC) tienden a acumularse en los sedimentos y tejidos de la biota debido a su carácter hidrófobo. De las matrices anteriores, los sedimentos suelen emplearse para estudios históricos de contaminación gracias a su capacidad para registrar cambios ambientales regionales a través del tiempo. No obstante, de acuerdo con algunos trabajos, la afinidad de los COP hacia ellos está influenciada por su textura y contenido de materia orgánica (MO) e inorgánica, factores importantes a considerar en estudios ambientales de contaminación (Ma *et al.*, 2015; Duodu *et al.*, 2017).

A pesar de su persistencia y amplia distribución ambiental, los datos sobre la presencia de organoclorados en ecosistemas marinos mexicanos continúan siendo escasos (Ruiz-Fernández *et al.*, 2012). En el país, uno de los más importantes dada su extensión y alta diversidad biológica es el Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano (PNSAV), un área natural protegida (ANP) ubicada en la zona centro-sur del Golfo de México (GoM) que funciona como punto estratégico para la dispersión de diferentes especies bénticas dentro del corredor arrecifal del GoM (Ortíz *et al.*, 2013).

El PNSAV ha sido objeto de estudio de múltiples trabajos que reconocen su riqueza y biodiversidad en cuanto a composición faunística (Granados-Barba *et al.*, 2007), sin embargo, en términos de conservación, se considera que es el sistema arrecifal con el mayor grado de impacto ambiental en la zona, debido principalmente a la variedad de actividades antropogénicas que se desarrollan en la región metropolitana de Veracruz entre las que destacan la producción agrícola, la ganadería, la pesca, la minería y la industria química y petrolera (Horta-Puga y Tello-Musi, 2009; CEMDA, s.f.). De los problemas ambientales que afectan el PNSAV se tienen identificados la desaparición de especies, los cambios en la geomorfología de la costa, la sobrepesca y la contaminación por agroquímicos y desechos industriales provenientes del continente (Ortíz *et al.*, 2013).

Se han realizado algunos trabajos en los que se determinó la presencia de compuestos organoclorados en la zona del GoM, sin embargo, en particular para el PNSAV, no existen estudios en los que se identifique el tipo, la concentración o la distribución de estos contaminantes en los sedimentos del sistema arrecifal, pese a la relevancia ecológica que este tiene.

## 1.2. Preguntas de investigación

- ¿Hay presencia de contaminantes organoclorados en los sedimentos del PNSAV? ¿En qué concentraciones se encuentran?
- ¿Existe una relación entre los niveles de organoclorados con la textura y el contenido de materia orgánica y de carbonatos del sedimento? ¿Pueden las concentraciones registradas de contaminantes ocasionar un daño biológico en los organismos del bentos?

## 1.3. Hipótesis

Considerando que las actividades agropecuarias e industriales que se desarrollan en Veracruz emiten contaminantes organoclorados hacia el mar, entonces es probable encontrar estos compuestos acumulándose en los sedimentos marinos del PNSAV en concentraciones que varían en función de su textura y contenido de materia orgánica e inorgánica y que posiblemente tienen un efecto adverso sobre la comunidad bentónica que los conforma.

## 1.4. Objetivos

Objetivo general:

- Determinar la presencia y concentración de contaminantes organoclorados en sedimentos marinos del PNSAV e identificar si existe una correlación entre la textura y el contenido de materia orgánica y de carbonatos del sedimento con la distribución de los compuestos. Asimismo, se busca asociar los niveles encontrados de organoclorados con posibles efectos adversos sobre la biota bentónica de la zona mediante el cálculo de índices de riesgo.

Objetivos específicos:

- Describir la textura predominante de los sedimentos del PNSAV y medir su contenido de materia orgánica y de carbonatos.
- Identificar y cuantificar los niveles de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados en sedimentos del PNSAV.
- Relacionar las características sedimentológicas mencionadas con la concentración de los contaminantes organoclorados para identificar los sitios de mayor acumulación en el PNSAV.
- Comparar las concentraciones de contaminantes encontradas con los criterios internacionales establecidos sobre la calidad de los sedimentos y asociar posibles efectos adversos sobre la comunidad bentónica del PNSAV a partir del cálculo de índices de riesgo.

## 1.5. Justificación

El PNSAV es uno de los ecosistemas más importantes de la zona del GoM, ya que de él dependen no sólo la gran diversidad de especies que lo habitan, sino también las poblaciones humanas aledañas por los servicios ambientales que aporta, entre los que se pueden mencionar la protección del litoral frente a los impactos de los huracanes, su papel como refugio para especies amenazadas, el aprovisionamiento de recursos pesqueros en las zonas permitidas del ANP como fuente de alimento o materia prima para el desarrollo de productos farmacéuticos, así como los servicios culturales derivados de su belleza escénica.

El parque también posee gran relevancia en términos económicos pues de acuerdo con evaluaciones preliminares, tan sólo en el año 2008, las actividades de buceo, turismo y pesca generaron ganancias de aproximadamente 16,879,186 dólares al año, sin embargo, los mismos autores señalan que esta cifra subestima el valor monetario real del PNSAV (Arceo *et al.*, 2010).

Ahora bien, considerando el panorama anterior, la presencia de compuestos orgánicos persistentes en el sitio, como son los contaminantes organoclorados, tiene implicaciones alarmantes al producir un deterioro en el funcionamiento ecológico del ambiente. Dado el potencial de dichas sustancias para bioacumularse y por ende, biomagnificarse a través de la cadena trófica hacia otras especies (incluyendo la nuestra por consumo de organismos contaminados), es de vital importancia determinar su presencia y/o concentración en el medio ya que varios de estos compuestos son tóxicos y pueden alterar la dinámica de las comunidades que viven en el PNSAV.

Se espera que los resultados de este estudio proporcionen información útil para establecer el registro de COP en el área, y de este modo generar una primera aproximación sobre el estado actual del ecosistema en materia de contaminación por organoclorados. A pesar de que el complejo arrecifal continúa desarrollándose en condiciones poco óptimas, el PNSAV sigue siendo un punto focal para el desarrollo de investigaciones científicas debido a la complejidad y resiliencia que ha mostrado hasta ahora.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Antecedentes

Históricamente, la mayoría de los compuestos orgánicos persistentes fueron utilizados a gran escala durante el auge de su producción industrial, cuando se introdujeron miles de productos químicos sintéticos de uso comercial. Muchos de ellos demostraron ser útiles para fines industriales, control de plagas y enfermedades y la producción de cultivos; no obstante, estos mismos compuestos posteriormente provocaron efectos adversos imprevistos tanto en la salud humana como en el medio ambiente, por lo que varios fueron prohibidos en la década de los setenta (EPA, 2020). A pesar de esta restricción, varios COP continúan siendo detectados en distintos sitios a escala global debido a su alta resistencia a los procesos de degradación ambiental.

Si bien, a nivel mundial se han realizado múltiples trabajos de investigación sobre COP en sistemas costeros, de acuerdo a una recopilación de las investigaciones científicas realizadas en el PNSAV, la mayoría de los estudios se ha enfocado en describir la taxonomía y ecología del sistema, pero existen vacíos importantes de información en áreas base como oceanografía física, calidad de agua, contaminación y geoquímica de sedimentos (Granados-Barba *et al.*, 2007). Aún cuando el programa de manejo y otros trabajos de monitoreo de esta ANP identifican la contaminación como una de las principales problemáticas a las que se enfrenta el PNSAV, sólo existen investigaciones sobre los niveles de hidrocarburos y metales pesados presentes en el área (Zamudio-Alemán *et al.*, 2014, Horta-Puga *et al.*, 2016), sin embargo, los datos acerca de contaminantes organoclorados son nulos.

Pese a la falta de información en la región, a continuación se describen los principales hallazgos que han sido obtenidos en diferentes zonas costeras, tanto en México como en otros países en términos de contaminación por plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados, con el fin de conocer el impacto de estos compuestos en los ecosistemas acuáticos y comparar sus resultados con los generados en este trabajo.

En el estudio realizado por Botello *et al.* (1994) se determinaron las concentraciones de compuestos organoclorados en sedimentos de las lagunas Carmen-Machona y Alvarado localizadas en los estados de Tabasco y Veracruz respectivamente. En general, los niveles máximos de plaguicidas fueron encontrados en Alvarado alcanzando concentraciones de 2.24 ng/g de *p,p'*-DDT, 7.82 ng/g de endrín y 3.01 ng/g de heptacloro, niveles que fueron considerados mayores en comparación con otras lagunas costeras del Golfo de México.

Gutiérrez-Partida *et al.* (2002) analizaron COP en núcleos sedimentarios pertenecientes a la región sur de la Cuenca de las Californias, cerca de Cabo Colnett en Baja California, México. Las concentraciones de compuestos organoclorados disminuían a medida que aumentaba la profundidad hasta niveles no detectables. Los niveles de bifenilos policlorados estuvieron comprendidos entre 0.18 y 7.15 ng/g y de plaguicidas entre 0.09 y 19.71 ng/g. De estos últimos los más frecuentemente encontrados fueron el *p,p'*-DDT y sus metabolitos, aunque otros plaguicidas detectados fueron el  $\gamma$ -clordano e isómeros del HCH ( $\alpha$  y  $\gamma$ ).

En otro estudio en la Bahía de Chetumal, Quintana Roo, se identificaron las variaciones temporales de COP en los sedimentos, encontrando concentraciones medias de plaguicidas de 4.84 ng/g durante la temporada de lluvias y de 2.47 ng/g durante la de secas. En cuanto a los BPC, las concentraciones fueron menores que los plaguicidas en ambas estaciones climáticas, con valores promedio de 0.82 ng/g. En comparación con datos anteriores reportados en 1996 para la Bahía, se observó que las concentraciones de COP disminuyeron, lo que sugiere una posible recuperación ambiental del sistema (Noreña-Barroso *et al.*, 2007).

En la región del Pacífico, en el sistema de lagunas Navachiste-Macapule, Sinaloa, se evaluaron los niveles de contaminación generados por los plaguicidas organoclorados en los sedimentos superficiales de la laguna y el contenido de carbono orgánico total (COT). Los sedimentos recolectados tenían una concentración promedio de POC de 18.97 ng/g y el tipo predominante de textura era arena fina a muy fina. El valor promedio del carbono orgánico total en los sedimentos del sistema fue de 0.90 % (Montes *et al.*, 2012).

A nivel internacional, existen múltiples investigaciones que analizan la concentración de COP en sedimentos de ecosistemas acuáticos como ríos, estuarios y zonas de mar profundo. En Taiwán, caracterizaron la presencia de metales pesados y compuestos orgánicos persistentes en agua y sedimentos estuarinos del río Gao-ping para evaluar la calidad del sistema acuático. De los plaguicidas organoclorados, aldrín, *p,p'*-DDT y hexaclorociclohexano se encontraron con mayor frecuencia en concentraciones que variaban entre 0.47 y 47.7 ng/g. Por su parte, los niveles de BPC se encontraron entre 0.37 y 5.89 ng/g y se correlacionaron positivamente con el contenido de materia orgánica en sedimentos (Doong *et al.*, 2008).

Otro estudio sobre COP realizado en la Bahía de Babitonga en Brasil encontró concentraciones máximas de  $\Sigma$ DDT de 122 ng/g y 19.1 ng/g de BPC. La concentración excepcionalmente alta de  $\Sigma$ DDT fue atribuida a una fuente de contaminación reciente por actividades en el puerto de São Francisco, sugiriendo que existe un impacto antropogénico en el sitio (Rizzi *et al.*, 2017).

En un trabajo en el que se evaluó el estado de contaminación por COP de los ríos Danubio, Sava y Tisa, en Serbia, se observó que los sedimentos tenían concentraciones máximas de BPC y POC de 57 ng/g y 113 ng/g respectivamente. El compuesto más abundante fue el *p,p'*-DDT con sus productos de degradación. Si bien, los niveles encontrados son relativamente bajos, continúan siendo un indicador de la persistencia de los COP en el ambiente (Sakan *et al.*, 2017).

Otros estudios que son una importante guía para este trabajo son los publicados por Ma *et al.* (2015) y Duodu *et al.* (2017) en los que se analizaron las concentraciones de COP en sedimentos considerando la influencia de la textura y el contenido de carbono en la distribución de los compuestos. En su investigación Duodu y colaboradores, establecieron que el contenido de carbono orgánico total, seguido de un tamaño de partícula sedimentaria fino (limo, arcilla) son los factores prioritarios que determinan la concentración de compuestos organoclorados en sus muestras de sedimento.

Por su parte Ma *et al.* (2015) investigaron las concentraciones de BPC y POC en sedimentos marinos a través de transectos realizados entre el Pacífico Norte y el Océano Ártico. Los compuestos tendían a encontrarse en mayor concentración en aguas superficiales que en profundas, alcanzando niveles máximos de 1.005 ng/g en el caso de los  $\Sigma$ BPC, y de 0.0981 ng/g para  $\Sigma$ DDT. En cuanto a las características sedimentológicas, también observaron que existe una correlación positiva entre la concentración de COP y el COT así como con el tamaño de partícula (limo-arcilla) sugiriendo que los sedimentos superficiales de aguas marinas pueden funcionar como un sumidero significativo de contaminantes presentes en la columna de agua, idea en la que se basa gran parte de este proyecto.

En 2020, Yang y otros autores determinaron los niveles de COP en sedimentos superficiales de la Bahía de Qingduizi en China, reportando concentraciones de 0.79 a 2.41 ng/g de  $\Sigma$ BPC, 0.03-0.18 ng/g de  $\Sigma$ HCH y 0.24-31.14 ng/g de  $\Sigma$ DDT. Paralelamente al estudio de los contaminantes, realizaron una evaluación de riesgo ecológico cuyo análisis mostró que debido a los niveles en los que se encontraban, el grupo de  $\Sigma$ DDT tenía el potencial de causar impactos ecológicos significativos en su área de estudio (Yang *et al.*, 2020).

## 2.2. Compuestos Orgánicos Persistentes (COP)

De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), los compuestos orgánicos persistentes están definidos como un grupo de sustancias químicas sintéticas caracterizadas por su potencial para transportarse grandes distancias, su resistencia a la degradación ambiental, su baja solubilidad en agua y su capacidad para producir efectos adversos en la salud humana y los ecosistemas (OMS, 2020). Como su nombre lo indica, los COP son persistentes debido a la resistencia que presentan contra los procesos de degradación gracias a la estabilidad de sus enlaces, y aunque no hay un consenso sobre el tiempo que define a un compuesto en esta categoría, en la práctica se ha observado que dichas sustancias tienen vidas medias de años o décadas en suelo o sedimentos y de varios días en la atmósfera (Jones y De Voogt, 1999).

En el ambiente, la distribución y permanencia de los COP está determinada por una serie de características fisicoquímicas que definen su comportamiento y mecanismos de degradación en cada uno de los compartimentos. Los parámetros más relevantes incluyen puntos de fusión y ebullición, solubilidad en el agua y presión de vapor (como una medida de la volatilidad de una sustancia), sin embargo, considerando los objetivos de este trabajo se hace especial énfasis en otros dos factores igualmente importantes que influyen en el destino de los contaminantes: los coeficientes de partición octanol-agua (Kow) y suelo-agua, también denominado coeficiente de adsorción en materia orgánica (Koc).

Un coeficiente de partición refleja la tendencia de una molécula a moverse diferencialmente entre dos fases y se expresa como el cociente de las concentraciones de una determinada sustancia en cada una de ellas (DGPCE, 2004).

En términos de COP, el Kow es una medida de la preferencia del compuesto a distribuirse en la fase de octanol, un compuesto orgánico que simula el material lipídico de la biota, o en la fase acuosa, correspondiente en este caso al ecosistema acuático. Por lo tanto, el Kow es un indicador de la hidrofobicidad o la afinidad hacia los lípidos de una sustancia disuelta en el agua y puede reflejar de forma indirecta su tendencia a acumularse en el tejido adiposo de los organismos. Dado que los valores obtenidos del cociente cambian en varios órdenes de magnitud entre los diferentes compuestos, se expresa como un logaritmo del Kow. En general, las sustancias con valores altos de Kow, como es el caso de los COP, tienden a concentrarse en la fracción lipídica, suelos y/o sedimentos, mientras que los compuestos con bajos Kow tienden a distribuirse en el agua o aire.

Por su parte, el Koc mide la distribución de un contaminante entre la fase acuosa del suelo y la fase sólida del mismo, siendo esta última determinada por su contenido de materia orgánica. El Koc es adimensional y proporciona una medida de la afinidad de una molécula hacia un suelo. Un Koc alto (>1000), característico también de los COP, indica que el compuesto se fija con firmeza a la materia orgánica en el suelo mientras que un Koc bajo sugiere que el compuesto se solubiliza en agua (DGPCE, 2004).

De acuerdo a lo anterior, en los ecosistemas acuáticos, los COP tienden a distribuirse en la materia orgánica y los sedimentos debido a sus altos valores en ambos coeficientes de partición. Como consecuencia, pueden permanecer en los lípidos de la biota evitando la fase acuosa de sus células y quedar almacenados en tejido graso (Jones y De Voogt, 1999). Esta propiedad también les confiere persistencia ya que los procesos de degradación metabólica son más lentos y por lo tanto pueden ir aumentando su concentración conforme son distribuidos hacia otros organismos mediante consumo por redes tróficas, fenómeno conocido como biomagnificación.

Aunado a lo anterior, otra característica importante es su capacidad para volatilizarse hacia la atmósfera y transportarse grandes distancias antes de ser re-depositados, lo que provoca que se encuentren en una zona distante a la región en la que se originaron (Jones y De Voogt, 1999). Así pues, es el conjunto de características anteriores visto de forma integral lo que permite la amplia dispersión de los COP a escala global y define su destino final en el ambiente.

Ahora bien, en términos de toxicidad, se ha observado que la exposición a COP también tiene impactos relevantes en la salud humana. Algunos de ellos están asociados con daños en el sistema nervioso central y periférico, desórdenes reproductivos así como alteraciones en el sistema inmune (Stockholm Convention, 2008). Otro de los impactos más importantes es el potencial de las sustancias para producir cáncer, el cual ha sido evaluado por la Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) mediante una amplia revisión de los efectos que genera la exposición a COP; en función de las observaciones, las sustancias se clasifican en cinco grupos, de acuerdo al riesgo de cáncer en humanos que representan (IARC, 2016).

### 2.2.1. Convenio de Estocolmo

La preocupación por los efectos adversos de los COP condujo a la ratificación del Convenio de Estocolmo en 2001 por parte de varios países, incluyendo el nuestro. El convenio entró en vigor el 17 de mayo de 2004 y se trata de un acuerdo internacional ambiental cuyo objetivo pretende eliminar o restringir la producción de COP a nivel mundial. Dicho instrumento establece los elementos mediante los cuales las naciones participantes deben desarrollar regímenes de control, siendo los Planes Nacionales de Implementación (PNI) una de las herramientas clave para cumplir con lo establecido por el Convenio (Adebola). El PNI de México se integró en octubre de 2007 y es un marco de referencia que proporciona la información básica sobre las políticas institucionales de manejo y eliminación (SEMARNAT, 2015).

Tabla 2.1: COP clasificados como la docena sucia por el Convenio de Estocolmo. Modificado de Darbre (2015).

COP	Categoría	Uso / Fuente
Aldrín Clordano DDT Dieldrín Endrín Heptacloro Hexaclorobenceno Mirex Toxafeno	Plaguicida	Insecticida
BPC (209 congéneres)	Producto industrial	Productos eléctricos
Dibenzodioxinas policloradas (PCDD) Dibenzofuranos policlorados (PCDF)	Subproducto	Combustión

Inicialmente en el Convenio se identificaron 12 compuestos como los prioritarios a eliminar (Tabla 2.1). A este grupo se le denominó la docena sucia y fue clasificado en tres categorías: plaguicidas, químicos industriales y subproductos de combustión (Ashraf, 2017). Aunque más sustancias se han ido añadiendo a la lista, el enfoque principal del tratado sigue siendo los COP que conforman la docena, en la que se incluyen los contaminantes de interés del presente estudio: POC y BPC, considerados como los compuestos de mayor prevalencia en los distintos compartimentos ambientales, siendo los sedimentos marinos uno de los principales sitios de acumulación (Sakan *et al.*, 2017).

## 2.2.2. Plaguicidas Organoclorados (POC): Características, prevalencia ambiental y efectos

Los plaguicidas organoclorados (POC) se definen como un grupo de compuestos orgánicos sintéticos, producidos a partir de hidrocarburos, en los cuales uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados por átomos de cloro (Cl), y pueden contener otros elementos como oxígeno y azufre. Se utilizan para la destrucción de plagas (insectos, malezas, hongos, bacterias, roedores) mediante la alteración de las funciones fisiológicas del organismo objetivo para el que fueron diseñados (Jayaraj *et al.*, 2016).

Aunque su mecanismo de acción aún no se comprende por completo, la toxicidad de los POC se asocia principalmente a la estimulación que producen en el sistema nervioso central (SNC) y periférico (SNP), en el que actúan cambiando las propiedades electrofisiológicas celulares que regulan el intercambio de iones de sodio y potasio a través de la membrana. Si bien esta alteración puede ser reversible a bajas concentraciones de POC, es necesario tomar en cuenta que de manera cotidiana la exposición a estos compuestos o a sus productos de degradación se produce de forma crónica (larga duración >3 meses) lo cual constituye un problema de salud pública y ambiental dados los efectos adversos que producen (Pleština, 2003).

En 1940 se sintetizaron los primeros plaguicidas organoclorados siendo el dicloro difenil tricloroetano (DDT) uno de los más importantes por su uso en la agricultura y control de enfermedades causadas por insectos vectores. Al principio muchos de estos compuestos fueron utilizados intensamente por su efectividad para la eliminación de plagas, sin embargo, después de conocer los peligros ecológicos y en la salud derivados de su utilización, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) prohibió el uso del DDT en 1972 y estableció una serie de medidas de regulación para la producción y utilización de otros compuestos años después. A pesar de ello, en el mercado global aún existe el comercio de distintos tipos de POC entre los países en vías de desarrollo por su versatilidad en la industria y bajo costo (Dikshith y Diwan, 2003).

A continuación, a través de la información bibliográfica recabada en las bases de datos TOXNET (2018) y de la Agencia para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), se describen las características principales, distribución ambiental, rutas de absorción y efectos en la salud humana de los plaguicidas organoclorados que son de interés en este trabajo:

### a) Aldrín

En su forma pura es un sólido cristalino de color blanco utilizado en cultivos para el control de termitas, escarabajos, gusanos de maíz y saltamontes. Una vez liberado al ambiente, el aldrín atraviesa por diferentes procesos de acuerdo al compartimento en el que se encuentre.

En la atmósfera, existe únicamente en la fase de vapor y es transformado rápidamente por reacciones fotoquímicas, teniendo una vida media aproximada de 113 horas. Si se aplica directamente al suelo, tiene una movilidad baja o nula con una vida media estimada entre 20 y 100 días, llevándose a cabo su descomposición por reacciones de oxidación. Finalmente, en el agua, se espera que el aldrín sea adsorbido por partículas sólidas en suspensión, sedimentos y organismos acuáticos donde queda almacenado por varias semanas. Como producto de la degradación de aldrín se forma dieldrín.

La absorción de aldrín en humanos ocurre por inhalación de vapores, por vía dérmica debido al contacto directo con el compuesto o por vía gastrointestinal mediante el consumo de alimentos contaminados. La toxicidad clínica se debe a su rápido metabolismo en el cuerpo y su mecanismo de acción es la inhibición del neurotransmisor ácido gama-aminobutírico (GABA) encargado de regular la actividad neuronal en el SNC. Algunos de los efectos derivados de la exposición a aldrín son: temblores, vértigos, convulsiones, coma, aberraciones cromosómicas, taquicardia, dermatitis, producción de hematomas y muerte en caso de exposición aguda. Dentro del cuerpo el aldrín también se convierte en dieldrín en el hígado como resultado de las reacciones metabólicas, tiene una vida media de 269 días y es eliminado mediante la bilis y heces.

De acuerdo a la IARC el aldrín es clasificado dentro del grupo 2A, como un probable carcinógeno para humanos.

### b) Hexaclorociclohexano HCH ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ )

Es una sustancia química que puede presentarse en ocho formas isoméricas, entre ellas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , las cuales son nombradas de acuerdo a la posición de los átomos de hidrógeno en la estructura molecular. Dada la variedad de isómeros en los que se presenta, la descripción se enfocará en una de las formas más representativas del compuesto: el  $\gamma$ -HCH, conocido comúnmente como lindano.

El lindano es un compuesto sólido blanquecino de uso restringido ligeramente volátil utilizado en combinación con otros HCH como insecticida en frutas, hortalizas y plantaciones forestales, aunque también se usa en el control de ectoparásitos en ganado. Su uso provoca la liberación directa al medio ambiente a través de su aplicación en cultivos o por descargas de agua residual. El compuesto puede entrar a la atmósfera por volatilización y permanecer en ella en forma de vapor o como partículas. Posteriormente es degradado mediante reacciones fotoquímicas y/o por depósito húmedo o seco en un período aproximado de 84 días. En el suelo, se ha observado que el lindano tiene un mayor porcentaje de degradación (63 %) bajo condiciones anaeróbicas en un período aproximado de 15 días. En el agua, la descomposición de lindano se lleva a cabo por hidrólisis o mediante la actividad de bacterias, algas u hongos, sin embargo, este proceso

varía en función del pH y la temperatura por lo que la eliminación del compuesto puede tardar más de 10 años.

La absorción de lindano por vía dérmica u oral causa una variedad de efectos adversos en la salud, entre los que destacan: necrosis muscular y renal, pancreatitis, inflamación del tracto digestivo, anemia, dermatitis y hemorragias. Asimismo, en estudios de laboratorio se ha observado que inhibe la división celular de linfocitos en la sangre, proceso que ha sido asociado con el desarrollo de cáncer y leucemia en trabajadores agrícolas. En el 2015, el lindano fue clasificado por la IARC como un compuesto perteneciente al grupo 1, es decir, hay suficiente evidencia para considerarlo una sustancia carcinogénica en humanos.

### **c) Diclorodifeniltricloroetano (DDT) y metabolitos**

El diclorodifeniltricloroetano, mejor conocido como DDT es un insecticida clorado cristalino de coloración blanca o amarillenta sin olor ni sabor. Es uno de los COP más reconocidos a nivel mundial por ser de los primeros plaguicidas en sintetizarse. Se empleó intensivamente para el control de insectos en la agricultura y la propagación de enfermedades transmitidas por vectores, pero fue prohibido en 1972 en Estados Unidos por los impactos en la salud que generaba, sin embargo, actualmente sigue siendo utilizado en otros países para el control de la malaria o como medicamento tópico en lociones y champú.

Otras sustancias relacionadas con este plaguicida son el DDE (diclorodifenildicloroetileno) y el DDD (diclorodifenildicloroetano), compuestos químicos similares al DDT generados como productos de su degradación en el medio.

Cuando es liberado en el ambiente, el DDT es adsorbido por las partículas del suelo donde puede permanecer cerca de 7 días bajo condiciones anaerobias y entre 2 a 15 años bajo condiciones aerobias. En el agua, de acuerdo a su valor de Kow, tiende a incorporarse a las partículas suspendidas y sedimentos, aunque también puede concentrarse en tejido adiposo de organismos marinos o volatilizarse hacia la atmósfera en menor proporción. La degradación del DDT en ambientes acuáticos es variable y tarda entre 24 semanas y 15 años. En la atmósfera el tiempo de vida media de este compuesto se estima en 5 días y es eliminado por la luz solar.

La ingestión de agua potable o alimentos contaminados, la inhalación de aire y el contacto dérmico con las superficies del suelo contaminado son las principales vías de absorción de DDT en humanos. Dentro del cuerpo es almacenado en tejido graso y paulatinamente metabolizado con reacciones de deshidrocloración que lo convierten en DDE y DDD, los cuales se eliminan posteriormente a través de la orina o leche materna. El DDT afecta principalmente el sistema nervioso central y algunos de los síntomas que puede causar son sensación de cosquilleo en la cara, mareos, temblores, fatiga, vómito, salivación excesiva, convulsiones y taquicardias. Aunque hasta ahora se considera un probable carcinógeno en humanos (Grupo 2A) debido a la falta de evidencia, en animales de laboratorio se ha asociado con la producción de tumores y el desarrollo de cáncer.

#### d) Dieldrín

El dieldrín es un insecticida usado para el control de termitas, hormigas y como conservador de madera. Se presenta como un polvo de color blanco y además de sintetizarse artificialmente, puede generarse como un producto de la degradación del aldrín. En la atmósfera tiene una vida media aproximada de 42 horas y se elimina por reacciones fotoquímicas o por depósito húmedo o seco. En el suelo se degrada lentamente con una vida media cercana a los 7 años de acuerdo a estudios de campo, mientras que en el agua puede permanecer hasta 4 años o más en función de las reacciones de hidrólisis que experimente.

La ingesta oral de alimentos contaminados es la principal vía de entrada al organismo, seguida de la inhalación de aire contaminado y el contacto dérmico con suelos en los que se haya aplicado. Los efectos a la salud reportados como consecuencia de la exposición a dieldrín incluyen dolor de cabeza, náuseas, vómitos, mareos, visión borrosa y temblores, depresión severa del sistema nervioso central y coma. De acuerdo a estudios experimentales aún no existen datos suficientes para clasificar definitivamente a este agente como un carcinógeno para humanos, por lo que se ha categorizado en el grupo 2A.

#### e) Endosulfán

Es un plaguicida de uso restringido sintetizado para el control de áfidos, gusanos de fruta, escarabajos, larvas de polillas y moscas blancas en una variedad de cosechas. Se caracteriza por su apariencia cristalina color pardo y se aplica en forma de mezcla de dos sustancias similares ( $\alpha$  y  $\beta$  endosulfán). En el ambiente el sulfato endosulfán es el principal producto de la transformación del  $\alpha$  y  $\beta$  endosulfán.

En la atmósfera el endosulfán está presente en forma de vapor o particulada y se degrada mediante reacciones de fotólisis directa en un tiempo aproximado de 2 días, aunque se desconoce la cinética de las dichas reacciones. En el suelo, tiene un tiempo de vida media entre 52 y 150 días siendo la biodegradación su principal mecanismo de eliminación. Si es liberado en el agua su tiempo de vida media varía entre 2 y 8 días bajo condiciones aerobias y anaerobias respectivamente.

A pesar de la restricción que existe en su uso, datos de monitoreo han demostrado que las personas siguen expuestas al endosulfán principalmente por el consumo de alimentos contaminados. Los síntomas de intoxicación por exposición a endosulfán incluyen falta de coordinación, náuseas, vómitos, diarrea, pérdida de conciencia, convulsiones y edema pulmonar. Hasta ahora, este compuesto no es clasificable como un carcinógeno en humanos (Grupo 3 de la IARC).

#### f) Endrín

Es un compuesto sólido color blanco e inodoro, usado como plaguicida en cultivos de arroz, maíz y algodón para el control de insectos, roedores y aves. De manera análoga al resto de los plaguicidas, el endrín se degrada en la atmósfera por la reacción con radicales hidroxilo generados fotoquímicamente, teniendo una vida media aproximada de 2 días. Liberado en el

suelo se considera un compuesto recalcitrante, con una vida media variable entre 4 y 8 años. Por otra parte en el agua, se ha observado que su degradación mediante reacciones de hidrólisis es muy lenta, teniendo una vida media aproximada de 12-13 años, sin embargo, se considera que la adsorción a partículas suspendidas y sedimentos es un medio para atenuar su concentración en el agua.

Los efectos a la salud generados por la exposición a endrín se deben principalmente a las afectaciones que genera en el sistema nervioso central, entre ellos se encuentran dolor de cabeza, náuseas, vómitos, mareos, temblores, convulsiones, trastornos del sueño, memoria y comportamiento. En cuanto a su carcinogenicidad, estudios de laboratorio con roedores no han demostrado una asociación entre la exposición a endrín y el desarrollo de cáncer, por lo que la IARC ha clasificado esta sustancia en el grupo 3, sin evidencia de carcinogénesis.

### **g) Heptacloro**

El heptacloro es una sustancia química sintetizada en forma de polvo blanquecino utilizada para el control de termitas, tratamiento de madera y la eliminación de otros insectos presentes en cultivos. Es uno de los componentes utilizados en el plaguicida clordano, y su principal producto de degradación por actividad microbiana es el epóxido de heptacloro.

El heptacloro puede estar presente en la atmósfera en fase de vapor o en forma particulada y eliminarse por reacciones fotoquímicas con ozono. Se estima que su vida media en este compartimento tiene una duración aproximada de 6.3 horas. De la atmósfera puede llegar al suelo mediante depósito húmedo o seco donde su vida media varía entre 40 días y 5.5 años en función del tamaño de las partículas. Finalmente en el agua, se estima que el heptacloro puede permanecer aproximadamente 1.5 años considerando el proceso de adsorción a sólidos suspendidos y sedimentos.

No existe mucha información acerca de los efectos en la salud que esta sustancia genera en humanos, sin embargo, en estudios con animales de laboratorio se ha visto que la ingestión de heptacloro causa manifestaciones clínicas similares a los otros POC tales como agitación, vómitos, trastornos gastrointestinales, dolor abdominal, convulsiones y depresión del sistema nervioso central. Otro de sus efectos más importantes es su potencial para causar infertilidad y tumores en roedores, evidencia que ha contribuirlo a clasificarlo en el grupo 2B de acuerdo a la IARC como un posible carcinógeno en humanos.

### **2.2.3. Bifenilos Policlorados (BPC): Características, prevalencia ambiental y efectos**

Son una clase de hidrocarburos aromáticos en los cuales uno o más átomos de hidrógeno unidos al anillo de bifenilo son sustituidos por átomos de cloro. Comúnmente se sintetizan a partir de la cloración catalítica del bifenilo. Dependiendo del número y la disposición de los átomos de Cl en la molécula existen alrededor de 209 congéneres o compuestos individuales.

Los congéneres puros de BPC son en su mayoría compuestos cristalinos incoloros o ligeramente amarillentos. Entre sus propiedades más importantes están su capacidad para permanecer inertes frente a compuestos ácidos, alcalinos, oxidantes e incluso fuego así como su potencial de aislamiento eléctrico, características que los hacen útiles para una variedad de aplicaciones industriales incluyendo la producción de fluidos dieléctricos en transformadores y condensadores, lubricantes, refrigerantes, pinturas, retardantes de flama, plastificadores, entre otros. Usualmente, los bifenilos empleados en estos productos corresponden a mezclas químicas constituidas por una variedad de congéneres individuales, siendo Aroclor el nombre de la mezcla comercial más común.

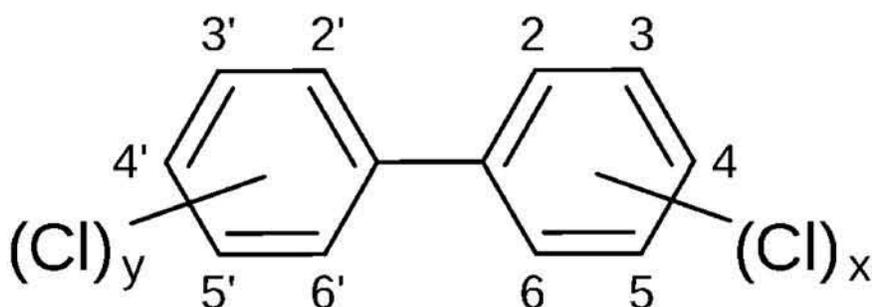


Figura 2.1: Estructura general de los BPC.

Los BPC se encuentran distribuidos en todos los compartimentos ambientales y siguen procesos cíclicos que involucran su volatilización desde superficies terrestres o acuáticas hacia la atmósfera y su posterior remoción vía depósito húmedo. En general su persistencia en el ambiente incrementa con el número de átomos de cloro en su estructura.

Los suelos y sedimentos son sumideros naturales de estas sustancias, las cuales una vez adsorbidas por la fracción de materia orgánica, pueden permanecer almacenadas por largos períodos. En esta matriz ambiental, los bifenilos entran por diferentes vías incluyendo descargas industriales, liberación de lodos provenientes de agua residual, erosión, lixiviación de zonas contaminadas cercanas, y depósito atmosférico. Una vez que ingresan al suelo experimentan lentos procesos de descomposición bacteriana que disminuyen el grado de cloración de los compuestos. En el agua, dada su baja solubilidad, los bifenilos generalmente son transportados a través de las partículas suspendidas. En este medio el tiempo de vida de los BPC varía entre 82 días y hasta 58 años dependiendo de la tasa de volatilización o adsorción en sedimentos. En la atmósfera, los BPC ingresan ya sea en forma particulada o como vapor y pueden ser transportados grandes distancias hacia regiones remotas del planeta, especialmente los congéneres menos clorados (mayor movilidad). El tiempo de vida media en este compartimento varía entre 3 y 490 días y las principales fuentes incluyen volatilizaciones desde cuerpos de agua contaminados, incineración de desechos, producción de pinturas, plastificantes y materiales de construcción.

La exposición a BPC causa múltiples efectos adversos sobre la salud. En función de la ruta de absorción del contaminante los síntomas que pueden presentarse son: acné, hiperpigmentación

de la piel, dermatitis, dolor abdominal, náuseas, vómitos e irritación en las mucosas de la nariz y ojos. Algunos otros síntomas asociados con BPC incluyen ciclos menstruales irregulares, abortos y el nacimiento de bebés de tamaño menor al promedio. Actualmente, de acuerdo a estudios experimentales con animales de laboratorio y estudios en trabajadores expuestos a bifenilos, la IARC ha categorizado a este grupo de sustancias como agentes carcinógenos para humanos en el grupo 1.

La tabla B.2 del anexo resume las propiedades fisicoquímicas más relevantes de los plaguicidas y bifenilos organoclorados descritos con anterioridad.

### **2.3. Efectos de compuestos organoclorados en el medio marino**

La contaminación por COP en aguas marinas es el resultado de su ingreso a través de entradas relacionadas con la navegación, pesca, derrames, depósito atmosférico y aguas residuales. Una vez que llegan al mar, el transporte y la concentración de los compuestos varía en función de sus propiedades fisicoquímicas y factores ambientales específicos de la zona como la hidrología, la composición del sedimento y la temperatura, de ahí que la caracterización de sus efectos ecológicos sea compleja.

En ecosistemas muy productivos y diversos como es el caso de los arrecifes de coral, los impactos más significativos de estos compuestos han sido determinados a partir de trabajos de campo y pruebas de laboratorio. De acuerdo a ellos, la exposición crónica a compuestos orgánicos presentes en la columna de agua y sedimentos está asociada con efectos tales como la inhibición de la fotosíntesis en productores primarios (como algas, zooxantelas), cambios en el metabolismo celular y expresión genética, alteraciones endocrinas y carcinogénesis (van Dam *et al.*, 2011). Otros estudios toxicológicos realizados en moluscos, peces, aves y mamíferos marinos muestran daños adicionales que incluyen cambios en la proporción de sexos, alteraciones en el sistema inmune, daño tisular, disminución de la fertilidad y la talla (Alharbi *et al.*, 2018). Las afectaciones en la salud y supervivencia de los organismos ocasionadas por su contacto con contaminantes tienen como principal consecuencia el deterioro ecológico del medio marino como producto de la alteración en la dinámica de las comunidades que lo habitan.

Desafortunadamente este panorama no parece cambiar a corto plazo, ya que de hecho, la presencia de COP en el ambiente ha incrementado durante los últimos años. Bajo este contexto, los impactos ocasionados se consideran irreversibles ya que la tasa en la que se liberan los COP es mucho mayor a la capacidad de los organismos de revertir sus efectos, como consecuencia y en combinación con otros agentes estresores a los que están expuestos (calentamiento global, pérdida de hábitat, eutrofización, acidificación del mar) las especies están siendo llevadas más allá de sus límites de tolerancia, provocando un desastre ecológico, de ahí que la mayoría de las alternativas propuestas se enfoquen en el desarrollo de estrategias que mitiguen los daños y eviten la liberación de contaminantes (Dachs y Méjanelle, 2010).

## 2.4. Relación compuestos organoclorados-sedimento

Como se mencionó en los apartados anteriores, en el ambiente los organoclorados tienden a acumularse en suelos y sedimentos marinos los cuales funcionan como un registro de la contaminación a través del tiempo al fungir como reservorios de estos compuestos. En la mayoría de los estudios se ha observado que la concentración y distribución de los contaminantes en sedimentos está influenciada por factores como la textura y el contenido de carbono orgánico, características que influyen la capacidad de adsorción de los sedimentos, es decir, su habilidad para interactuar y retener componentes de la columna de agua en su superficie (Krauss y Wilcke, 2002, Duodu *et al.*, 2017).

A pesar de que no existe un consenso sobre el comportamiento de los COP en sedimentos, en general, para el medio marino se acepta que la fracción más fina contiene mayores concentraciones de contaminantes, pues se ha observado que los tamaños de partícula pequeños (limo-arcilla) son los que tienen mayor potencial de retener otros elementos, incluyendo organoclorados, debido al incremento en el área superficial expuesta para reaccionar (Krauss y Wilcke, 2002, Edgar *et al.*, 2003).

La materia orgánica, por su parte, también tiene un papel clave en el control de los procesos que regulan el intercambio de distintas sustancias entre los sedimentos y la columna de agua (Seiter *et al.*, 2004). Dada la similitud en la polaridad molecular que comparte con los compuestos orgánicos, ha sido reconocida como el agente adsorbente más importante de algunos COP, al favorecer la partición de estas sustancias hacia la fracción orgánica del sedimento mediante distintas fuerzas de atracción a nivel atómico (Calvet, 1989; Rashed, 2013). No obstante, la capacidad de adsorción de la MO también puede variar en función del tamaño de partícula: en la arena, los constituyentes orgánicos se encuentran predominantemente en forma de detritos recién formados y fácilmente biodegradables, mientras que en las arcillas y limos, tienden a presentarse en un estado más avanzado de descomposición como estructuras alifáticas o sustancias húmicas difíciles de degradar en las cuales la presencia de grupos funcionales como ácidos carboxílicos y fenoles se ha asociado con un aumento en la eficiencia del proceso de adsorción por la disposición de dichos grupos para formar enlaces químicos estables (Calvet, 1989; Krauss y Wilcke, 2002).

El comportamiento dinámico de los COP (en particular de POC y BPC) a nivel molecular en sedimentos marinos es complejo y hasta la fecha no es comprendido en su totalidad. A pesar de la falta de información clara al respecto, de forma simplificada se identifican tres mecanismos de fijación de contaminantes orgánicos (Hayat *et al.*, 2010, Celis, 2014):

- **Atracción electrostática.** Generada por las débiles interacciones dipolo- dipolo mediante las fuerzas de Van der Waals que surgen por fluctuaciones en la polaridad de la superficie de adsorción y el compuesto.
- **Quimioadsorción.** Interacciones químicas análogas a un enlace entre las moléculas de la solución acuosa y la superficie de las partículas sedimentarias.

- Intercambio iónico. Implica la transferencia de iones del fluido al sólido, desplazando a los que tienen la misma carga y están unidos a grupos funcionales. Dependiendo de los iones participantes, los contaminantes en solución son atraídos a superficies cargadas opuestamente a través de fuerzas electrostáticas hasta alcanzar un balance.

Comúnmente, la retención de contaminantes en partículas sedimentarias es evaluada mediante estudios cinéticos con modelos experimentales en escalas de tiempo que son determinadas por el contenido mineral y de materia orgánica bajo condiciones de equilibrio químico. A partir de ellos se obtienen isotermas y coeficientes de adsorción-desorción con los que es posible determinar la afinidad de los COP por los sedimentos o estimar la fracción de contaminantes retenida en ellos (Soubaneh *et al.*, 2014). La comprensión de los procesos de adsorción en sedimentos marinos es importante ya que se trata de un mecanismo que controla la dispersión y biodisponibilidad de compuestos tóxicos como los organoclorados en los sistemas acuáticos, por lo que es recomendable que se realice más investigación al respecto.

## 2.5. Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano (PNSAV)

A continuación se presenta una breve descripción del PNSAV con base en lo establecido por el Programa de Manejo del área (SEMARNAT, 2017).

### 2.5.1. Generalidades

El Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano es un área natural protegida del Golfo de México (GoM) caracterizada por su gran diversidad biológica, particularmente en especies de coral, peces, tortugas marinas, invertebrados y aves, algunas de ellas endémicas o protegidas bajo la Norma Oficial Mexicana NOM-059-SEMARNAT-2010. Se estableció con la categoría de protección Parque Nacional mediante un decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación en agosto de 1992, con el objetivo de asegurar el equilibrio y la continuidad de sus procesos ecológicos, no obstante, la primera edición de su programa de manejo fue publicada hasta diciembre de 2017.

El área también posee dos reconocimientos internacionales: como sitio RAMSAR, designado el 2 de febrero de 2004, por la Convención Relativa a los Humedales de Importancia Internacional especialmente como Hábitat de Aves Acuáticas, y como Reserva de la Biosfera por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (Unesco), el 27 de octubre de 2006.

## 2.5.2. Localización

Como se muestra en la figura 2.2, el PNSAV se ubica en la zona centro-sur del Golfo de México, en el litoral del estado de Veracruz de Ignacio de la Llave, frente a los municipios de Veracruz, Boca del Río y Alvarado, entre las coordenadas geográficas extremas  $19^{\circ} 02' 24''$  y  $19^{\circ} 16' 00''$  de latitud norte y  $95^{\circ} 46' 19''$  y  $96^{\circ} 12' 01''$  de longitud oeste.



Figura 2.2: Polígono del área natural PNSAV. Obtenido de SEMARNAT (2017).

## 2.5.3. Formaciones Arrecifales

El PNSAV está integrado por aproximadamente 23 arrecifes ubicados en la parte interna de la plataforma continental del Golfo de México, a profundidades cercanas a los 40 m. Las formaciones arrecifales están separadas geográficamente en dos áreas definidas por la desembocadura del río Jamapa, como se observa en la figura 2.3. Se considera que los arrecifes más cercanos a la ciudad de Veracruz (grupo Norte) son más pequeños, y presentan un mayor grado de impacto, mientras que los ubicados frente a Antón Lizardo (grupo Sur) son de mayor tamaño, están más lejos de la costa (hasta 21 km) y generalmente se encuentran en mejores condiciones.

Los sedimentos cerca de las estructuras arrecifales están constituidos por arena fina de color gris, mientras que las áreas más profundas, hacia el mar, predomina el lodo. En el PNSAV también se encuentran sedimentos limo-arcillosos de origen terrígeno, procedentes principalmente de los ríos La Antigua, Jamapa y Papaloapan.



Figura 2.3: Subdivisión de grupos de las formaciones arrecifales del PNSAV. Obtenido de Arellano-Méndez *et al.* (2016).

#### 2.5.4. Hidrología

La hidrología del PNSAV está determinada por la dinámica de las cuencas de los ríos Jamapa, Papaloapan y La Antigua que confluyen en él (Figura 2.4). El río Jamapa, originado en el Pico de Orizaba desemboca directamente en el centro del sistema arrecifal drenando un volumen aproximado de 2,563 millones de m<sup>3</sup> al año. El río La Antigua desemboca 10 km al norte del PNSAV y tiene una descarga de 2,139 millones de m<sup>3</sup> al año. Finalmente el río Papaloapan, ubicado 35 km al sur del PNSAV confluye en el sistema lagunar de Alvarado, descargando aproximadamente un volumen de 44,662 millones de m<sup>3</sup> al año.

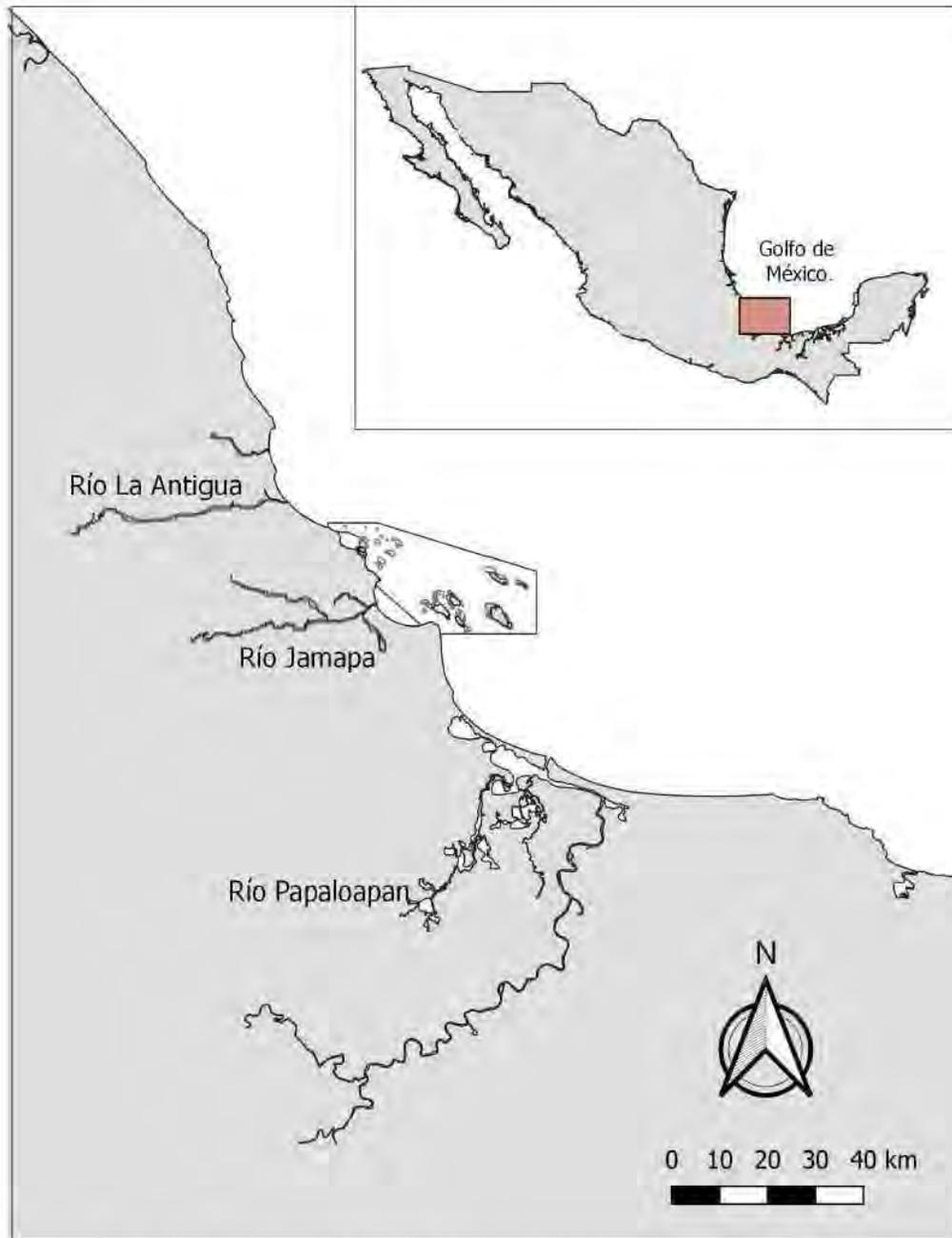


Figura 2.4: Ríos con influencia en el PNSAV. Modificado de Salas-Pérez y Granados-Barba (2008).

Durante su recorrido a lo largo de la cuenca, el caudal de estos ríos es utilizado en proporciones variables para fines agrícolas, ganaderos, industriales y urbanos. Casi el 90 % del agua superficial acarreada por el Jamapa es usada en actividades industriales, mientras que el 49.81 % y el 56.9 % del caudal de los ríos la Antigua y Papaloapan respectivamente es utilizado para la agricultura. Por lo tanto es probable que exista un transporte relevante de distintos contaminantes (incluyendo organoclorados) hacia la zona costera del PNSAV a través de estos ríos (Torres-Olvera *et al.*, 2018). Aunque no se han realizado estudios en los que se determine con exactitud el alcance mar adentro de las plumas asociadas a las descargas fluviales, se considera que estas pueden extenderse varios kilómetros hacia el océano como consecuencia de la circulación marina (Torres-Olvera *et al.*, 2018).

Si bien los ríos Jamapa, Antigua y Papaloapan son los más notorios en el PNSAV debido a su relativa cercanía, se ha observado que gran parte de la dinámica costera en esta zona del suroeste del GoM también está influenciada por la contribución de otros sistemas fluviales con grandes volúmenes de descarga como son el Grijalva-Usumacinta (115,536 millones m<sup>3</sup>/año), el Coatzacoalcos (28,093 millones m<sup>3</sup>/año), el Pánuco (20,330 millones m<sup>3</sup>/año) y hasta el Mississippi (18 000 m<sup>3</sup>/s) (Zavala-Hidalgo *et al.*, 2003; SEMARNAT, 2011).

De acuerdo a estudios en los que se analizó la circulación en la plataforma oeste del Golfo de México, durante el período primavera-verano en la región de Tamaulipas-Veracruz, las plumas de los ríos mencionados (excepto Mississippi) están orientadas hacia el norte debido a corrientes ascendentes que se mueven en esa dirección hasta llegar a Texas, donde chocan con una corriente descendente, favoreciendo el transporte de masas de agua costa afuera. Por otro lado, durante otoño-invierno, las plumas de los ríos (incluyendo la del Mississippi) se orientan en sentido contrario, hacia el sur, siguiendo el movimiento de las corrientes en esta dirección a lo largo de la plataforma del GoM hasta llegar a la Bahía de Campeche donde también se produce un encuentro con corrientes inversas ocasionando nuevamente el transporte mar adentro de masas de agua que puede corroborarse con datos de corrientes alejadas hasta 30 km de la costa en la zona de Tuxpan y el Puerto de Veracruz (Morey *et al.*, 2003; Zavala-Hidalgo *et al.*, 2003).

A partir de lo anterior, resulta evidente la importancia de tomar en cuenta el componente estacional de la circulación del GoM en el estudio, al tener una influencia en el transporte de las descargas fluviales que convergen en el sistema arrecifal. Si bien durante el verano los caudales de los ríos más locales que llegan al PNSAV (Jamapa, Antigua, Papaloapan, Coatzacoalcos, Grijalva-Usumacinta) crecen como consecuencia del incremento en las precipitaciones, su contribución es pequeña comparada con la del Mississippi, cuya descarga de gran magnitud hace que la cantidad total de agua dulce presente en la plataforma Tamaulipas-Veracruz sea mayor en invierno debido al transporte de sus aguas hacia el sur del GoM en esta época (Zavala-Hidalgo *et al.*, 2003).

Las observaciones anteriores podrían implicar la presencia de picos temporales de contaminación en el sistema, ya que además del Jamapa, la Antigua, y el Papaloapan, los otros ríos mencionados también constituyen potenciales fuentes indirectas de contaminantes en el PNSAV, pues se ha demostrado la presencia de COP tanto en organismos que los habitan como en los sedimentos que transportan (Vázquez-Botello *et al.*, 2004; Blocksom *et al.*, 2010; González-Mille *et al.*, 2010), lo que dificulta identificar el origen de los organoclorados que llegan al área.

### 2.5.5. Oceanografía

De forma similar a la dinámica descrita a gran escala para el GoM, la circulación del PNSAV a nivel regional es el resultado de la interacción de componentes oceánicos y atmosféricos que fluctúan espacial y temporalmente determinando el movimiento de las masas de agua y por ende de las partículas sedimentarias y sustancias (contaminantes) que transportan, de ahí la importancia de considerar este aspecto en el trabajo.

A pesar de la complejidad que implica caracterizar la dinámica del sistema, estudios han descrito los patrones de corriente presentes específicamente en la zona a partir de modelos numéricos y mediciones *in situ*, en los que se consideran factores como la geomorfología del sitio, batimetría, dirección y velocidad de los vientos, descargas fluviales, temperatura del mar y giros oceánicos del Golfo. De acuerdo a estas investigaciones, y de forma simplificada se puede decir que la circulación oceánica del PNSAV está determinada esencialmente por regímenes estacionales de viento de la siguiente manera: En invierno, masas de aire polar provenientes del norte a velocidades cercanas a 40 km/h generan corrientes que fluyen en dirección sur, mientras que en verano, ocurre lo contrario, el viento dominante viene del sur y causa que las corrientes se dirijan hacia el norte. Por su parte la circulación durante las estaciones de otoño y primavera no sigue un patrón claro ya que la dirección y velocidad de las corrientes varía de manera muy puntual entre las formaciones arrecifales debido a la falta de dominancia en los vientos (Salas-Monreal *et al.*, 2015, Salas-Pérez y Granados-Barba, 2008).

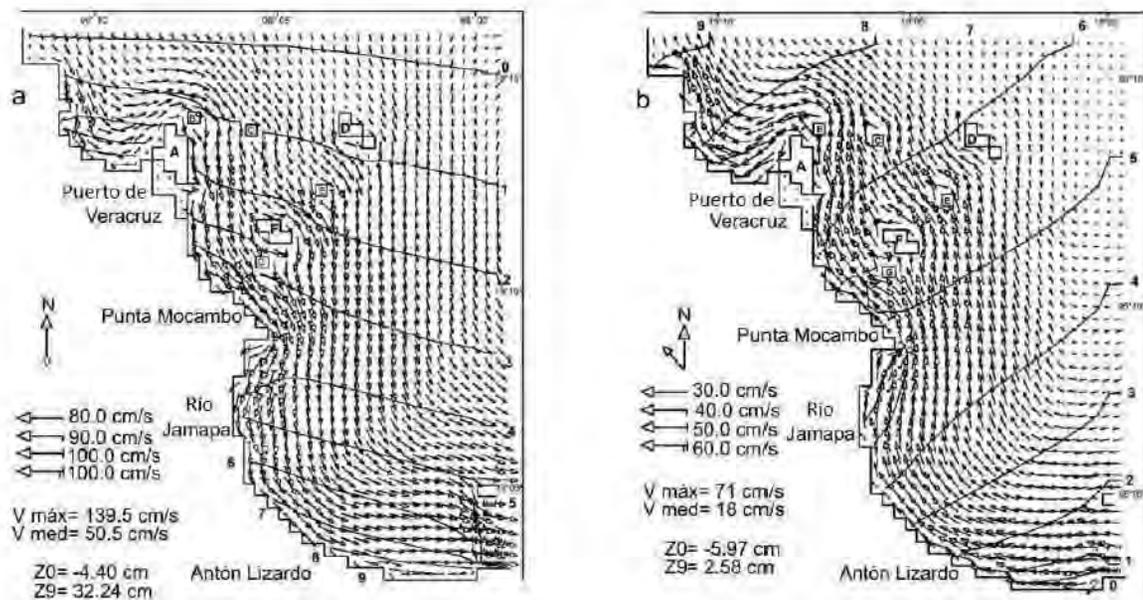


Figura 2.5: Circulación marina local del PNSAV. a) Patrones de circulación de corrientes durante invierno (Diciembre-Marzo). b) Patrones de circulación de corrientes durante verano (Abril-Agosto). Modificado de Caballero-Rosas (1990) en Salas-Pérez y Granados-Barba (2008).

No obstante, los vientos no son el único forzante de la circulación, pues se ha observado la migración de giros formados en la corriente de lazo del GoM y la Bahía de Campeche, los

cuales al llegar a la costa de Veracruz y experimentar el cambio en la profundidad, se mueven de forma ciclónica en la zona del PNSAV frente al río Jamapa, afectando la dinámica a escala local. Al aumentar la concentración de los sedimentos suspendidos y disminuir la cantidad de luz que penetra en la columna de agua, la presencia de estos giros cambia las condiciones ambientales que son favorables para el desarrollo de arrecifes, por lo que se ha propuesto como una explicación para la distribución geográfica separada de los dos grandes grupos arrecifales en la zona. Asimismo, se ha observado que la descarga de los ríos que convergen en el PNSAV ocasiona cambios a nivel local al producir gradientes de presión y cambios en la densidad del agua, modificando la trayectoria de las corrientes locales (Salas-Monreal *et al.*, 2015).

### **2.5.6. Problemáticas ambientales y fuentes de COP en el PNSAV**

La cercanía del PNSAV a una de las más grandes áreas urbanas del GoM y al puerto comercial más importante de México ha ocasionado el progresivo deterioro del ecosistema. A través de monitoreos en el área se ha determinado que el parque presenta al menos 17 problemas ambientales, los cuales en su mayoría han sido provocados por actividades antropogénicas, entre las que destacan la extracción de coral, el turismo, el dragado del puerto y la contaminación (Ortiz-Lozano, 2012).

Si bien no existen documentos oficiales o inventarios en los que se describa de forma detallada las emisiones de compuestos organoclorados en Veracruz, es posible identificar las fuentes potenciales que generan estos contaminantes en función de las actividades portuarias, agrícolas, ganaderas e industriales que se desarrollan en la zona metropolitana.

De acuerdo al Anuario Estadístico y Geográfico de Veracruz 2017, hasta el año 2015 la principal actividad económica del estado corresponde al sector de las industrias, las cuales generaron una aportación al producto interno bruto de \$128,066 millones de pesos al año (INEGI, 2017).

Con el fin de seguir promoviendo el desarrollo económico de la entidad, la infraestructura de este sector está concentrada en espacios denominados parques industriales, terrenos en los que se construyen las instalaciones de las fábricas y se llevan a cabo las operaciones de manufactura. Veracruz cuenta con 13 parques industriales en funcionamiento, dedicados a la síntesis de sustancias químicas, plásticos, hule, papel, productos derivados del petróleo, así como el procesamiento de textiles, minerales no metálicos y carbón (INEGI, 2017; SEDECOP, 2019).

Como se indicó en el apartado sobre la descripción de los BPC, ya sea para el correcto funcionamiento de la maquinaria o como parte de los mismos procesos de manufactura, es común relacionar el uso de bifenilos policlorados con las actividades industriales anteriores, al utilizarse en dispositivos eléctricos (motores, cables, transformadores) o en forma de lubricantes, refrigerantes y aceites hidráulicos, por mencionar algunos ejemplos.

Sin embargo, la existencia de bifenilos organoclorados no ocurre solamente en la región continental sino también puede extenderse a la zona marina, ya que son utilizados para la construcción naval y se encuentran en muchos materiales a bordo de los barcos como son cables, fibras, espumas, reguladores de voltaje, equipos electrónicos o pinturas. Además de formar parte de la estructura de la nave en sí misma, los bifenilos de igual manera pueden llegar al mar como resultado de derrames accidentales de la carga o como parte de las operaciones de fondeo, mantenimiento, reparación y desmantelamiento de las embarcaciones, en las que se emiten gases y fluidos, por lo que no es de extrañar que áreas cercanas a zonas portuarias se encuentren seriamente contaminadas por estos compuestos (Čulin y Bielić, 2015).

Esta observación es relevante para el trabajo ya que precisamente la zona de estudio se ubica cerca del Puerto de Veracruz, y justo en medio del ANP está la zona de fondeo destinada para el anclaje de las embarcaciones antes de su entrada al puerto, las cuales son parte del intercambio comercial que existe vía marítima en el GoM. De acuerdo a los registros de programación de buques de la Administración Portuaria Integral de Veracruz (APIV), desde septiembre de 2019, han transitado 238 embarcaciones provenientes de Estados Unidos, Canadá, Argentina, Panamá, Colombia, Cuba, Jamaica, Brasil, Guatemala, Francia, Alemania, Bélgica, Italia, Rusia, Senegal, Corea y Vietnam. La principal carga de los buques la componen contenedores y automóviles, seguida de granel agrícola, mineral y fluidos como diésel (APIVER, 2019).

Actualmente se está construyendo el nuevo Puerto de Veracruz como una extensión al norte del antiguo con el fin de aumentar su capacidad y convertirlo en el más importante a nivel nacional. Se contempla que tenga seis nuevas terminales, 53 posiciones de atraque, explanadas de carga, un canal de navegación con dos dársenas y nuevos rompeolas (SEDECOP, 2019). Si bien, el proyecto busca impulsar el desarrollo económico de todo el país al crear una terminal marítima empresarial, la magnitud de la obra supone un aumento en la ya de por sí fuerte presión antropogénica que se ejerce sobre el ecosistema adyacente. Dentro del contexto anterior, caracterizado por el desarrollo portuario, el intenso tráfico marítimo y la presencia de varios complejos industriales en Veracruz, es razonable esperar que la calidad del sedimento del PNSAV se vea afectada en términos de contaminación por bifenilos policlorados.

Ahora bien, en cuanto al uso de plaguicidas, la información disponible respecto al volumen y tipo de POC que son aplicados anualmente en el país es escasa. No obstante, se ha reportado que después de Sinaloa, Veracruz es uno de los estados con mayor aplicación de plaguicidas para la agricultura, actividades agropecuarias o con fines sanitarios y también uno de los que mayor número de intoxicaciones causadas por estos compuestos ha reportado (García-Gutiérrez y Rodríguez-Meza, 2012).

De acuerdo a las cifras presentadas por el anuario estadístico, la agricultura junto con la cría de ganado para fines de producción pecuaria también representan actividades económicas importantes en Veracruz generando ganancias de hasta \$29,429 millones de pesos en 2015 (INEGI, 2017). Entre los cultivos sembrados en el estado, el maíz blanco y la caña de azúcar son los que ocupan la mayor extensión de superficie disponible para su cosecha (469,158 ha y 330,343 ha respectivamente), seguidos de la naranja, el café y el limón (INEGI, 2017). En particular, la caña de azúcar es reconocida por su procesamiento a gran escala en ingenios azucareros,

en los que se manufacturan mieles, azúcares y alcoholes, lo que le da a Veracruz el primer lugar nacional en su producción. En el programa de manejo del PNSAV esta actividad se ha identificado como una de las que mayor impacto ocasiona en el ANP debido a la incineración de los campos de cultivo luego de la recolección, el uso desmedido de agroquímicos y el volumen de aguas residuales cargadas de contaminantes que genera, las cuales antes de llegar a la costa reciben solamente un tratamiento primario en las plantas del estado (Celis, 2014; SEMARNAT, 2017).

En cuanto al sector pecuario, Veracruz ocupa el primer lugar en la producción de ganado bovino a nivel nacional (INEGI, 2017; Gobierno de Veracruz, s.f.). Esta actividad también ha sido asociada frecuentemente con la utilización a gran escala de plaguicidas organoclorados para el control de ectoparásitos en los animales de granja y de hecho, residuos de estos contaminantes ya han sido detectados en sistemas lagunares cercanos a la costa (Castañeda-Chávez *et al.*, 2018), sugiriendo la incorporación paulatina de los plaguicidas en los sedimentos marinos del PNSAV mediante procesos de escorrentía.

Con el fin de identificar las potenciales fuentes de compuestos organoclorados que tienen influencia en el PNSAV, se realizó un diagrama en el que se ubican la zona de fondeo, el puerto de Veracruz, los parques industriales e ingenios azucareros y los sitios con mayor valor pecuario del estado (Figura 2.6). Considerando las descargas fluviales directas como la vía de ingreso más evidente de contaminantes al sistema, la búsqueda de los parques, ingenios y unidades pecuarias se concentró en los municipios pertenecientes a las cuencas de los ríos Jamapa, La Antigua y Papaloapan.

Los resultados obtenidos consultando el listado de agroindustrias de SAGARPA y los portales del Comité Nacional para el Desarrollo Sustentable de la Caña de Azúcar (CONADESUCA) y la Secretaría de Desarrollo Económico y Portuario (SEDECOP) se resumen en la tabla B.1 del anexo. Cabe mencionar que no se encontró un listado de las unidades de producción ganadera registradas en el estado, por ello los sitios de mayor valor pecuario identificados corresponden a los propios municipios considerados relevantes en este sector de acuerdo al volumen y valor económico de su producción con base en lo establecido por las estadísticas del gobierno de Veracruz.

Ahora bien, integrando la información presentada respecto a los mecanismos de transporte y degradación de los POC y BPC y las vías de ingreso al PNSAV, también se realizó un modelo que ilustra el paso de los contaminantes por las diferentes matrices ambientales específicamente en esta zona (Figura 2.7): Como fuentes primarias de COP se consideran las descargas de los ríos y las actividades industriales, agrícolas y navales desarrolladas en Veracruz. Una vez que son emitidos, atraviesan procesos cíclicos que involucran su volatilización desde la superficie terrestre o acuática hacia la atmósfera (1), donde pueden viajar grandes distancias por dispersión aprovechando los patrones de viento locales (2). Posteriormente, en función de las condiciones de temperatura y humedad vuelven a la superficie por depósito húmedo o seco (3). En el mar, dada su baja solubilidad, los organoclorados pueden ser transportados a través de las partículas suspendidas (4), concentrarse en la fracción lipídica de la biota marina, (5) o bien acumularse en los sedimentos del fondo por procesos de adsorción durante largo tiempo (6).

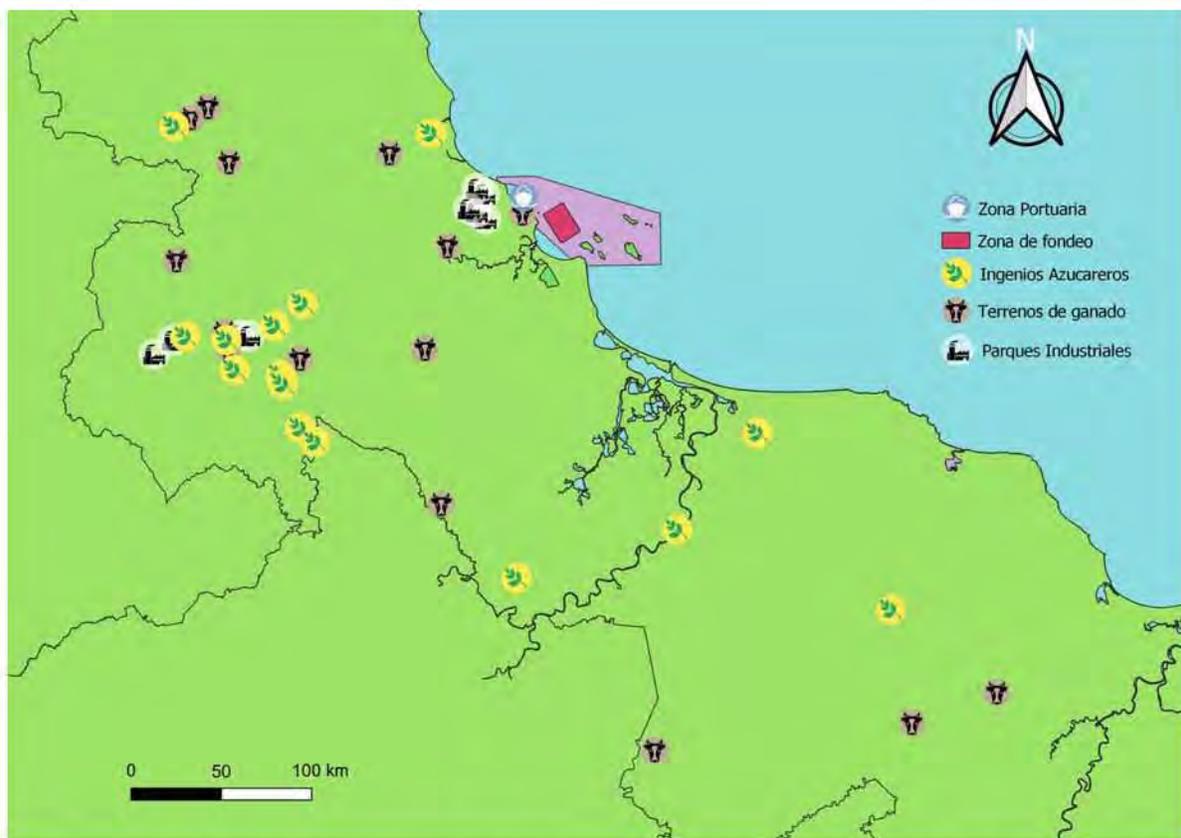


Figura 2.6: Ubicación de los parques industriales, ingenios azucareros y sitios ganaderos presentes en los municipios pertenecientes a las cuencas de los ríos La Antigua, Jamapa y Papaloapan.

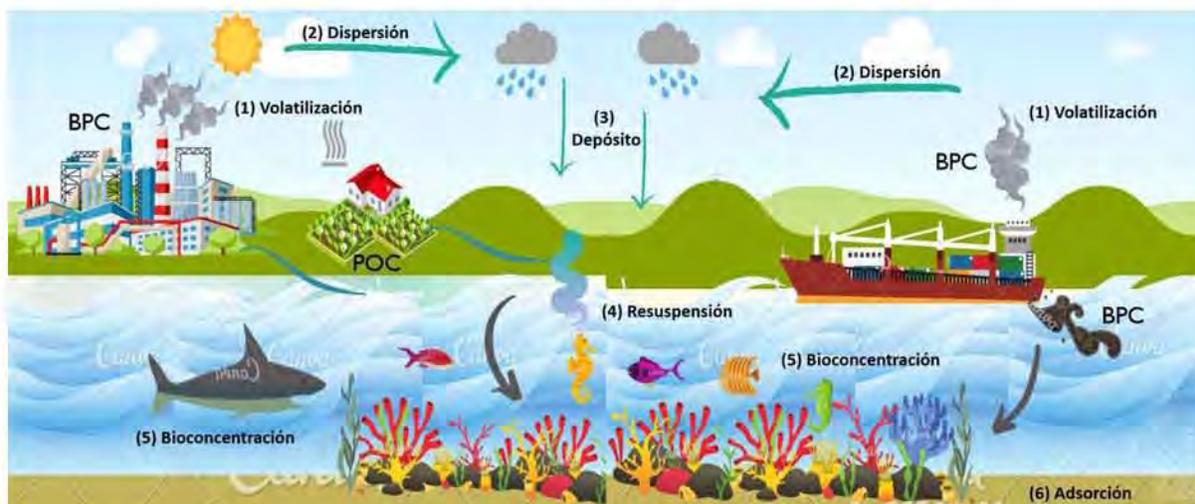


Figura 2.7: Representación conceptual del transporte y destino ambiental de los compuestos organoclorados en el PNSAV.

### 2.5.7. Normatividad en México

El principal problema que favorece la contaminación por compuestos organoclorados en el país es su uso indiscriminado y sin control. México ha establecido un marco legal con el que se pretende regular el empleo de POC y BPC a nivel nacional, sin embargo, existen varias deficiencias operativas que impiden cumplir dicho objetivo, razón por la cual estas sustancias continúan siendo parte de una problemática ambiental relevante.

En materia de plaguicidas su producción, distribución y uso está regulado por diferentes dependencias gubernamentales que incluyen: la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST), la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS), la Secretaría de Salud (SSA), la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), Secretaría de Trabajo y Previsión Social (STPS) y la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT). Estos organismos están encargados de las actividades de importación, exportación, almacenamiento, transporte, control de residuos y la vigilancia de salud ocupacional y ambiental (Ortíz *et al.*, 2013).

El marco regulatorio vigente comprende una serie de leyes y reglamentos emitidos por las dependencias anteriores, los cuales se resumen en la tabla 2.2:

Tabla 2.2: Leyes y reglamentos relacionados con el uso de plaguicida. Modificado de Ortíz *et al.* (2013); Albert y Viveros (2019)

Ley	Reglamento
Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA). Otorga las autorizaciones para la fabricación, importación y para todo tipo de actividades relacionadas con los plaguicidas	Reglamento en Materia de Impacto Ambiental Reglamento en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera Reglamento en Materia de Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes
Ley General para la Gestión Integral de Residuos (LGPGIR). Establece que los residuos de plaguicidas deben estar sujetos a un plan de manejo para su disposición final	Reglamento para la Prevención y Gestión Integral de Residuos
Ley Federal de Sanidad Vegetal (LFSV). Promueve la aplicación, verificación y certificación de los sistemas de reducción de riesgos de contaminación física, química y microbiológica en la producción de vegetales.	Reglamento en Materia de Sanidad Vegetal Reglamento para el Control y Uso de Plaguicidas
Ley General de Salud (LGS). Cualquier tipo de plaguicidas requerirá de un registro sanitario ante la SSA.	Reglamento en Materia de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios Reglamento en materia de control Sanitario de Publicidad Reglamento de la Comisión Federal de los Riesgos Sanitarios

Además de las disposiciones anteriores, existen cerca de 39 Normas Oficiales Mexicanas (NOM) relacionadas con el control de plaguicidas. En ellas se establecen los procesos de registro y etiquetado para diferentes usos, las instrucciones de su manejo, aplicación y adquisición, los requisitos sanitarios para su fabricación, o almacenamiento, así como las condiciones necesarias de higiene y seguridad de los trabajadores (Ortíz *et al.*, 2013; Albert y Viveros, 2019). A pesar del relativamente elevado número de normas, es importante notar que ninguna de ellas hace referencia a la determinación de los niveles máximos permisibles de plaguicidas en suelos, aire, agua o sedimentos marinos, lo que representa un problema ambiental y de salud pública por el riesgo de exposición a estos contaminantes.

Otro de los instrumentos más importantes de regulación es el Catálogo Oficial de Plaguicidas publicado por la COFEPRIS que contiene la lista, características toxicológicas y especificaciones de uso de estas sustancias en México.

De acuerdo al catálogo, los plaguicidas están agrupados en dos categorías: Plaguicidas prohibidos cuya importación, fabricación, comercialización y uso no están permitidos en el país siguiendo la disposición del Diario Oficial de la Federación publicado el 3 de enero de 1991 y plaguicidas restringidos que pueden ser adquiridos en las comercializadoras presentando una recomendación escrita por un técnico oficial autorizado por el gobierno federal, de manera que su manejo y aplicación están bajo responsabilidad de dicho técnico (DOF, 1991; COFEPRIS, 2016).

En la tabla 2.3, se enlistan los plaguicidas pertenecientes a ambas categorías, resaltando en color rojo los que son de interés para el presente estudio.

Tabla 2.3: Plaguicidas prohibidos y restringidos en México. Elaboración propia con datos de DOF, 1991 y COFEPRIS, 2016.

Plaguicidas	Restringidos	Alaclor, Aldicarb, Bromuro de metilo, Clordano, Cloropicrina, Clorotalonil, Dicofol, Forato, <b>DDT</b> , Isocianato de metilo, <b>Lindano</b> , Metamidofos, Metoxicloro, Paraquat, Pentaclorofenol, Quintozeno
	Prohibidos	Acetato, Erbón, Formotión, <b>Aldrin</b> , Fluoracetato de sodio (1080), Cianofos, Fumisel, Toxafeno, Paratión etílico, Cloranil, Kepone, Mirex, Dialiflor, Molurón, <b>Dieldrin</b> , Nitrofén, <b>Endrin</b> , Sulfato de Talio

Si bien, el catálogo contiene información respecto a cómo debe ser el manejo de los plaguicidas, resulta evidente la necesidad de actualizarlo y de proponer legislaciones más estrictas ya que muchos de los agroquímicos que aún se utilizan en México, han sido prohibidos en otros países debido a los efectos adversos que ocasionan.

En contraste con el marco regulatorio existente para plaguicidas, el correspondiente a los bifenilos policlorados es mucho menos extenso y claro. Al reconocerlos como parte del gran grupo que comprenden los residuos peligrosos, las disposiciones para este tipo de compuestos están determinadas por la LGPGIR, su reglamento y la NOM-133-SEMARNAT-2015, instrumentos en los que se describen los procedimientos para su identificación en equipos, manejo, tratamiento, incineración y disposición final (Beltrán *et al.*, s.f). A diferencia de los plaguicidas, la norma si establece límites máximos permisibles de contaminación en atmósfera (0.5 mg/m<sup>3</sup>), agua residual (5 mg/l) y suelo en función de su uso (agrícola: 0.5 mg/kg, residencial: 5 mg/kg e industrial: 25 mg/kg), aunque no hay una concentración definida para sedimentos marinos (DOF, 2016).

A pesar de que aparentemente se cuenta con los instrumentos legales necesarios para el manejo adecuado de compuestos organoclorados en el país, la realidad es que el marco que regula su uso es uno de los aspectos más complicados y confusos del derecho ambiental en México. El problema de la contaminación persiste no sólo por la falta de monitoreo en las fuentes sino por varios factores políticos y económicos que derivan en una serie de limitaciones legales, científico-técnicas y administrativas, como son la incongruencia entre leyes y dependencias responsables, la falta de personal técnico bien capacitado y de laboratorios especializados para llevar a cabo las investigaciones pertinentes y la ineficiencia de algunos procesos burocráticos, lo que en su conjunto genera como consecuencia que no exista en el país un control real en el manejo de compuestos organoclorados (Albert y Viveros, 2019).

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Descripción del área de estudio

El Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano es considerado el complejo arrecifal más grande del Golfo de México, cuenta con una superficie de 65,516.47 ha y está integrado por aproximadamente 23 formaciones arrecifales establecidas sobre la plataforma continental (Figura 3.1).

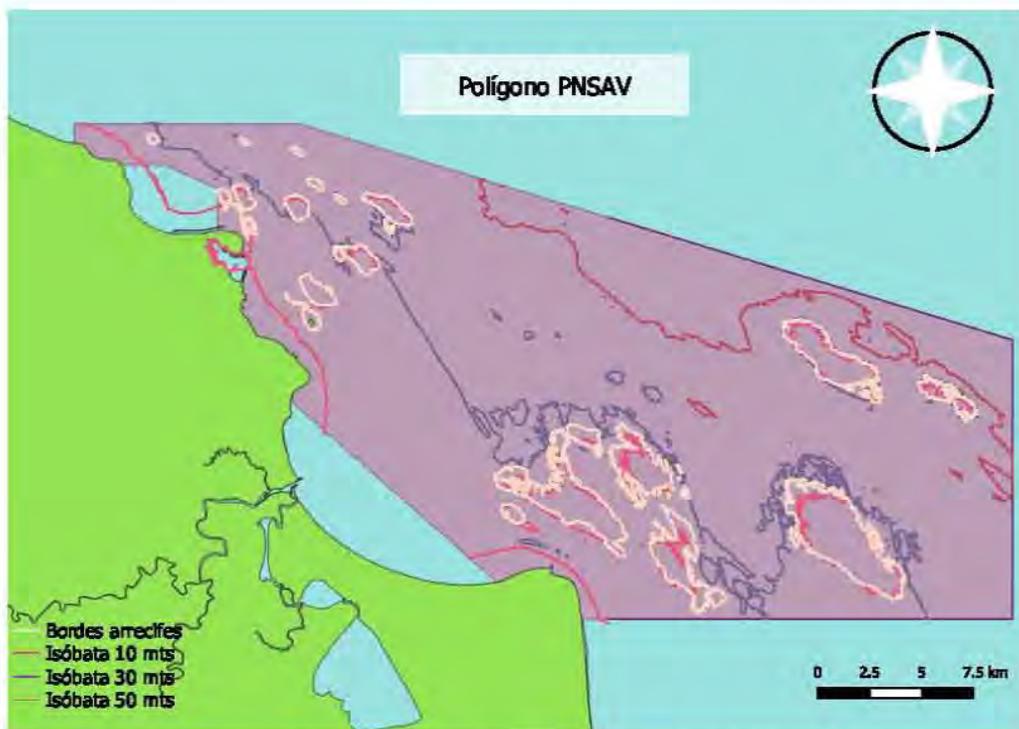


Figura 3.1: Polígono del área natural del PNSAV.

En la imagen anterior se muestran los arrecifes ubicados dentro del polígono y una serie de isóbatas que funcionan como referencia de la profundidad en el área. La primer línea (color rosa) corresponde a la isóbata de 10 mts y es la más cercana a la costa . La segunda línea (color morado) representa la isóbata de 30 mts e incluye a la mayoría de los arrecifes, mientras que la tercer línea (color rojo) señala una profundidad de 50 mts característica de sitios alejados de la costa y en la que aún es notoria la presencia de algunos arrecifes.

### 3.2. Trabajo de campo

El muestreo de los sedimentos se llevó a cabo en dos campañas de colecta durante las cuales se obtuvieron 20 muestras. En la primer campaña (21 de junio de 2018), se recolectó sedimento superficial (<10 cm de profundidad) de 10 sitios distribuidos por todo el polígono mediante buceo autónomo con ayuda de una pala de mano para jardín.

Si bien para la segunda colecta se tenía contemplado tomar nuevas muestras siguiendo el procedimiento anterior, debido a la presencia de nortes durante las fechas programadas para la salida de campo, no fue posible obtener sedimento del fondo marino. Sin embargo, se dió la oportunidad de recibir como donación el material colectado por un sistema de trampas que la CONANP tiene establecido en el PNSAV, y se consideró pertinente utilizar estas muestras para vislumbrar los aportes recientes de sedimento en el sistema arrecifal.

A cada muestra se le registró con un código de identificación con abreviaturas que señalan los nombres de los arrecifes o sitios de donde fue extraída. Los nombres de las muestras y la campaña de donde se obtuvieron se presentan en la tabla 3.1. Es importante mencionar que algunas de las muestras de las trampas se tomaron en los mismos sitios de las primeras estaciones, por lo que fueron etiquetadas con el mismo nombre seguido de un II romano.

Tabla 3.1: Etiquetas de identificación de las muestras.

Sedimento superficial		Sedimento de trampas	
Código id.	Sitio	Código id.	Sitio
CS	Cabezo Sur	GILLA	Galleguilla
SGUILLO	Santiaguillo	BCA	Blanca
SZO	Sargazo	PAL	Palma
GIO	Giote	SDINA	Salmedina
JMP	Jamapa	SZO II	Sargazo II
MER	Mersey	CS II	Cabezo Sur II
HOR	Hornos	CN	Cabezo Norte
BQA	Blanquilla	STGO	Santiago
GALL	Gallega	RIZ	Rizo
VGA	Vergara	GIO II	Giote II

### 3.2.1. Primer muestreo

En conjunto con la Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP) Veracruz, el 21 de junio de 2018 se extrajeron sedimentos superficiales en 10 sitios que forman parte de la red de monitoreo ecológico de la comisión estatal mediante buceo autónomo. Las muestras se colocaron en frascos de vidrio previamente tratados para determinación de organoclorados y se mantuvieron almacenadas en una hielera a 4 °C hasta su entrega en laboratorio y posterior análisis.

Asimismo, en cada uno de los sitios se registraron las coordenadas con un GPS, la profundidad a la que fue tomada la muestra y diversos parámetros de calidad de agua como pH, temperatura, salinidad, conductividad, oxígeno disuelto y sólidos totales disueltos medidos con una sonda multiparamétrica HANNA HI 9828.

En la figura 3.2 se observan los 10 puntos que abarcaron desde la zona núcleo en el sur del PNSAV conocida como arrecife Santiaguillo, hasta Bahía Vergara en la región norte donde actualmente se está terminando la construcción del nuevo Puerto de Veracruz.

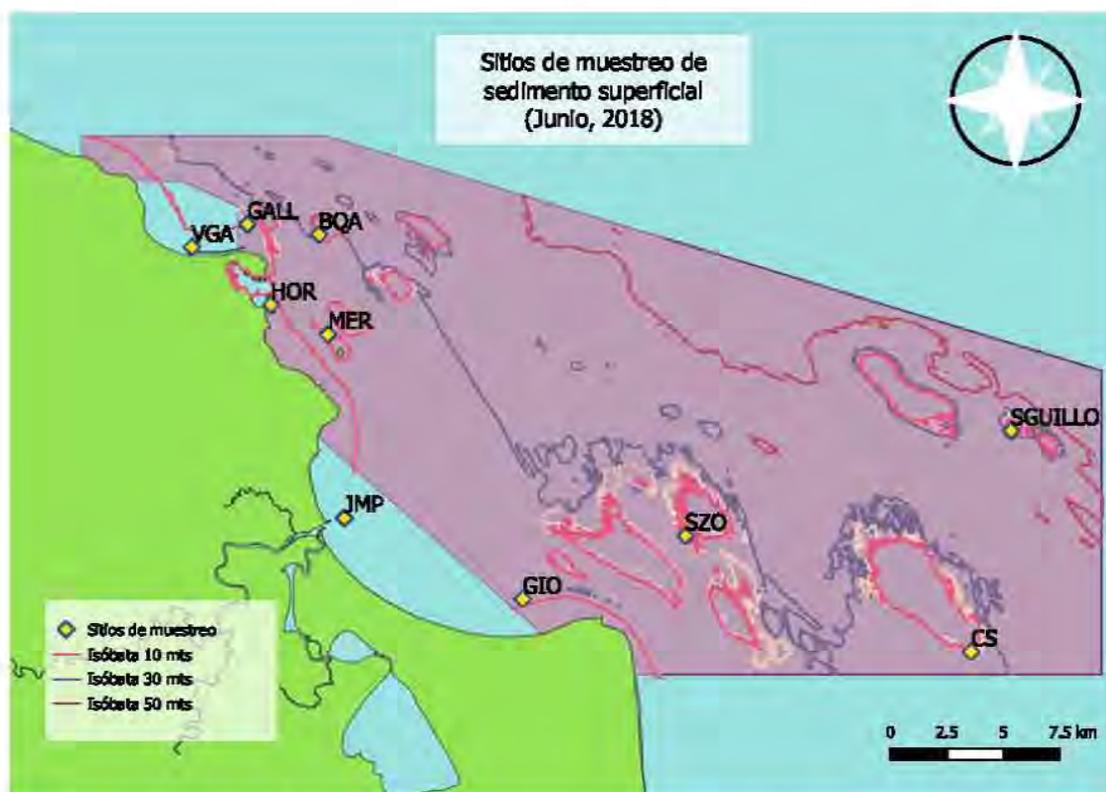


Figura 3.2: Localización de los sitios de muestreo de sedimento superficial colectado en junio de 2018.

### 3.2.2. Segundo muestreo

Un año después, la CONANP Veracruz proporcionó 10 muestras adicionales obtenidas mediante trampas de sedimento distribuidas heterogéneamente en la red de monitoreo del área (Figura 3.3) durante un período de 120 días que abarcó los meses de mayo a septiembre de 2019.

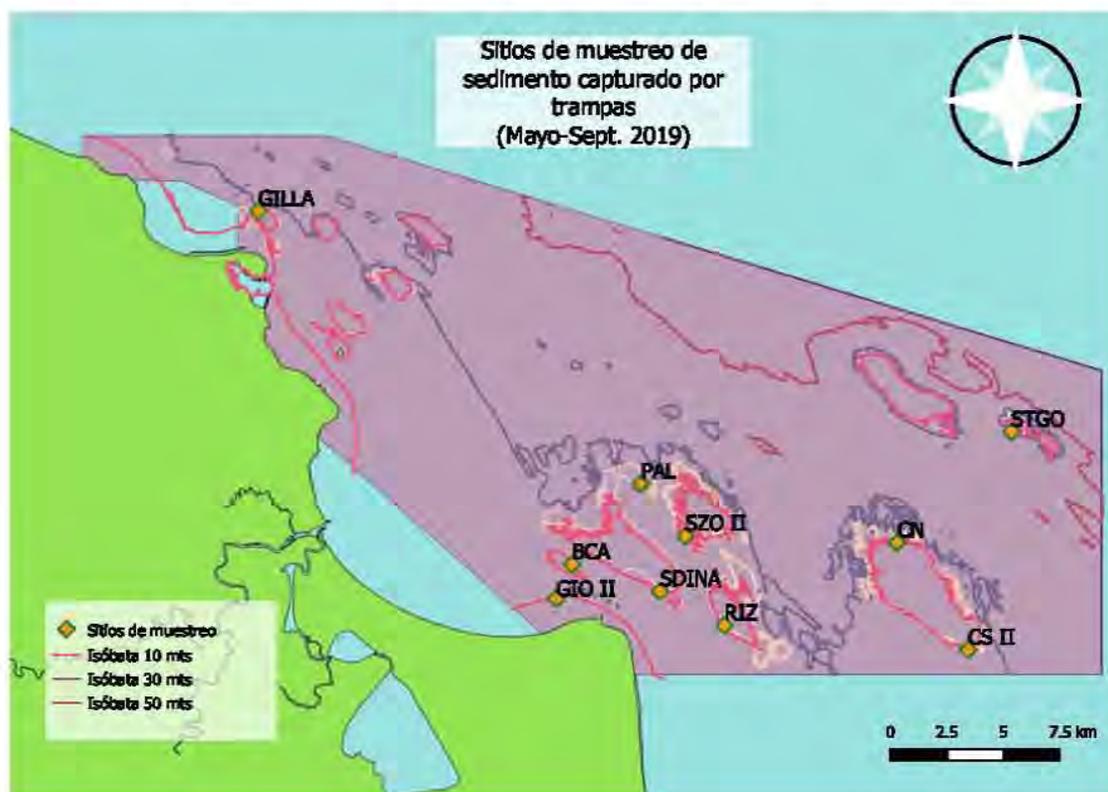


Figura 3.3: Localización de sitios de muestreo de sedimento colectado por las trampas durante mayo-sept., 2019.

Las trampas están constituidas por un esqueleto de tubos metálicos anclados al fondo marino (Figura 3.4) a los cuales son unidos cilindros de PVC de dos metros de longitud que a su vez, tienen adheridos en su parte inferior envases de plástico encargados de recibir el sedimento que se va depositando (Figura 3.5). Entre el sustrato y el recipiente de captura se deja un espacio de 60 cm aproximadamente y el diseño de la trampa asegura una posición vertical permanente durante el proceso de muestreo de manera que se evita la resuspensión del material sedimentario.



Figura 3.4: Fotografías de las trampas de sedimento sumergidas en los diferentes puntos de muestreo.



Figura 3.5: Recipientes de captura de sedimentos desmontados de las trampas usadas.

### 3.3. Trabajo de laboratorio

#### 3.3.1. Granulometría

El análisis descrito en esta sección hace referencia a las muestras obtenidas durante la primera campaña (Junio, 2018) ya que las trampas de sedimento no recolectaron suficiente material para determinar su granulometría.

Debido a la heterogeneidad en el tamaño de las partículas sedimentarias en las muestras, la determinación de textura se realizó mediante un análisis granulométrico por tamizado, proceso mecánico que consistió en la separación de partículas de sedimento en distintas fracciones de acuerdo a las diferencias en su tamaño, de tal manera que se puede conocer el peso relativo que cada una de ellas aporta al peso total de la muestra. Para separar las fracciones se utilizaron tamices con mallas de abertura variable. El procedimiento se puede dividir en 2 fases que se describen a continuación:

### Separación de fracción fina y gruesa

Se pesaron aproximadamente 103 g de sedimento de cada una de las muestras previamente secadas con una exposición de 24 horas a lámparas (Figura 3.6).



Figura 3.6: Secado de las muestras en el sistema de lámparas.

Posteriormente al sedimento se le agregó agua oxigenada y fue colocado en un tamiz de  $62\ \mu\text{m}$  ( $4\phi$ ), tamaño propuesto para separar el material más fino como limos y arcillas (colectivamente conocidos como lodos) de las partículas más grandes. Una vez disgregada la muestra, se lavó manualmente con agua y el líquido oscuro resultante del enjuague (lodos) que atravesó el tamiz, fue depositado en un vaso de precipitado. Se dejó reposar la mezcla durante unos minutos tras los cuales el sobrenadante fue decantado y los lodos depositados en el fondo del vaso se vaciaron en frascos de plásticos sellados los cuales permanecieron almacenados en refrigeración (Figura 3.7). El procedimiento se repitió para cada una de las muestras. El material restante que queda retenido en el tamiz (sedimentos gruesos) de nuevo fue expuesto por un período de 24 horas en lámparas de secado.

Cabe mencionar que en los lodos no se realizó una determinación complementaria de su respectivo contenido de limos y arcillas debido a la incompatibilidad técnica en los resultados que derivaría el utilizar otro método analítico destinado a este fin (como el analizador de partículas de difracción láser), de ahí que sólo se deje expresado como una proporción de la fracción fina del sedimento.



Figura 3.7: Lodos obtenidos para cada muestra.

### Tamizado de sedimentos gruesos

Una vez secos los sedimentos gruesos obtenidos en la fase anterior, se procedió a pesarlos en una balanza analítica y a tamizarlos secuencialmente a través de una serie de treinta tamices ordenados por tamaño decreciente a cada cuarto de  $\phi$ , abarcando desde  $8000$  a  $62 \mu\text{m}$  ( $-3 \phi$  a  $4 \phi$ ) (Figura 3.8). La fracción del sedimento retenida en cada malla fue pesada y guardada en sobres de aluminio rotulados con el nombre de la muestra y su tamaño correspondiente. Todo el proceso se repitió con cada una de las muestras.

Los pesos de las fracciones obtenidas para cada tamaño se expresan como porcentajes relativos al peso total de la muestra y en función de la proporción entre gravas, arenas, limos-arcillas (lodos), es posible conocer la clase textural correspondiente de acuerdo al triángulo ternario de Folk (1954), clasificación comúnmente utilizada para la determinación granulométrica de sedimentos en estudios más recientes (Castineira Latorre *et al.*, 2016).

Con el fin de determinar si existía una diferencia en el contenido de materia orgánica y carbonatos entre la muestra total (tamizada a  $250 \mu\text{m}$ ) y las fracciones de distintos tamaños, se realizaron los análisis químicos correspondientes tanto para la muestra total como para las fracciones cuyo peso fuera mayor a  $5\text{g}$ .



Figura 3.8: Serie completa de tamices ordenada de  $-3\phi$  a  $4\phi$ .

### 3.3.2. Preparación del sedimento para análisis químicos

Los sedimentos se secaron en estufa de laboratorio a  $\leq 50^\circ\text{C}$ ; posteriormente se molieron en mortero de porcelana y se tamizaron con luz de malla de  $250 \mu\text{m}$ , para ser después almacenados en frascos de vidrio rotulados.

### 3.3.3. Determinación de materia orgánica

Para este procedimiento se siguieron los métodos de Gaudette *et al.* (1974) y Ortiz *et al.* (1993) los cuales consisten en una titulación cuyo fundamento químico se basa en la oxidación de la materia orgánica presente en el sedimento mediante una reacción con dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ). El exceso de  $K_2Cr_2O_7$  es titulado posteriormente con una solución de sulfato ferroso amoniacal ( $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ) 0.5 N en presencia de ácido fosfórico al 85 % ( $H_3PO_4$ ) y fluoruro de sodio (NaF).

Las reacciones que ocurren durante el proceso son las siguientes:



El método puede verse afectado por la presencia de algunos compuestos inorgánicos que también reaccionan con el dicromato como son  $CaCO_3$ , iones  $Cl^-$ ,  $Fe^{3+}$  y óxidos de manganeso. Por ejemplo, los iones de  $Cl^-$  y  $Fe$  consumen al ión cromato afectando la reacción, sin embargo, estas interferencias son eliminadas con el uso de ácido fosfórico y fluoruro de sodio, respectivamente para ambos elementos (Loring y Rantala, 1992).

El procedimiento seguido para la determinación de materia orgánica (MO) se describe a continuación:

1. De las muestras previamente tamizadas, se pesaron  $0.25 \pm 0.1$  g de sedimentos que son colocados en matraces Erlenmeyer de 250 mL.
2. Se adicionaron 5 mL de solución de  $K_2Cr_2O_7$  1 N y 10 ml de  $H_2SO_{4conc.}$ , mientras se agita el matraz para que los sedimentos estén en contacto con los reactivos.
3. Se dejó en reposo la solución durante 30 minutos.
4. Pasado este tiempo, se agregaron 25 mL de  $H_2O$  tridestilada, 5 mL de  $H_3PO_4$  conc., 0.1 g de NaF y 8 gotas de indicador difenilamina.
5. La disolución resultante se tituló con  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  0.5 N, de manera que se observó un cambio progresivo de coloración café verdoso a gris ligeramente azulado hasta llegar a un color verde brillante que indica el vire final.
6. Durante el proceso se corren dos blancos de referencia sin sedimento.

A partir del volumen de sulfato ferroso amoniacal ocupado en la titulación, se cuantificó el porcentaje de carbono y materia orgánica presente en los sedimentos mediante las siguientes

ecuaciones. Es importante notar que para conocer la cantidad de materia orgánica oxidable se multiplica el porcentaje de carbono orgánico por el factor de conversión 1.73 determinado por el autor de la técnica (Loring y Rantala, 1992).

$$\text{Carbono orgánico} = 5 \left( 1 - \frac{T}{S} \right) \left( \frac{(1.0N)(0.003)(100)}{P} \right) \quad (3.1)$$

$$\text{Materia orgánica} = 5 \left( 1 - \frac{T}{S} \right) \left( \frac{(1.0N)(0.003)(100)}{P} \right) (1.73) \quad (3.2)$$

Donde:

$T$ = mL de sulfato ferroso amoniacal 0.5 N ocupados en la titulación de la muestra

$S$ = mL de sulfato ferroso amoniacal 0.5 N ocupados en la titulación del blanco

0.003= 12/4000= peso en miliequivalentes de carbono

1.0 N= normalidad del  $K_2Cr_2O_7$

5= Volumen en mL de  $K_2Cr_2O_7$  adicionado

$P$ = Peso de la muestra de sedimento en gramos

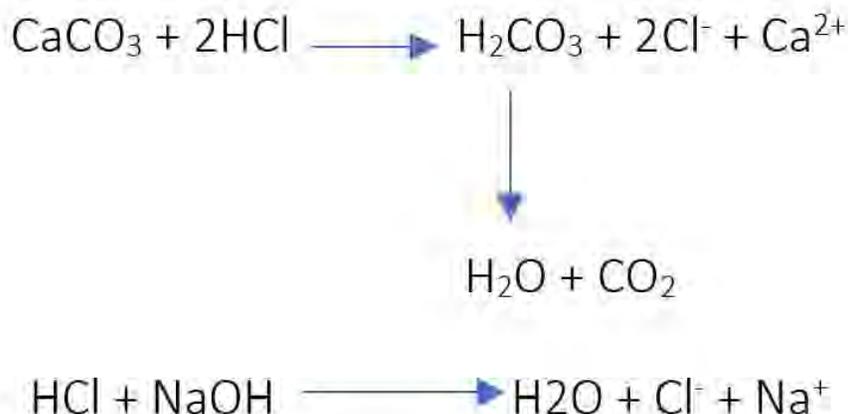
Para validar el método se evaluó la precisión y exactitud utilizando dextrosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) como estándar de carbono orgánico, donde el valor teórico es de 39.99 % de carbono por cada 10 mg. Se realizaron 10 réplicas siguiendo el mismo procedimiento que el de los sedimentos.

Tabla 3.2: Estandarización del método para determinar materia orgánica

Valor esperado	39.99 %
Valor obtenido (n=10)	39.00 %
Desviación estándar	0.25
Coefficiente de variación	0.63 %
Porcentaje de recuperación	97.52 %

### 3.3.4. Determinación de carbonatos

La técnica se basa en el principio de titulación en retroceso, en el que a la muestra de sedimento se le agrega un volumen en exceso de ácido clorhídrico (HCl) 1 N y el ácido que permanece sin reaccionar con los carbonatos es titulado con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 N. Las reacciones químicas del proceso se describen mediante las siguientes reacciones:



El procedimiento consistió en pesar  $0.35 \pm 0.1\text{g}$  de sedimento seco y tamizado en un tubo de centrifuga, al cual se le adicionaron 10 mL de HCl 1 N (estandarizado con carbonato de sodio). La muestra se colocó en un ultrasonido durante tres minutos y posteriormente fue centrifugada por 10 minutos a 3500 rpm. El sobrenadante se decantó en un matraz y al tubo de centrifuga se le volvieron a adicionar 30 ml de agua destilada para de nuevo repetir el proceso de ultrasonido y centrifugación. El nuevo sobrenadante se vació en el mismo matraz y se adicionaron 3 gotas de fenolftaleína al 1%. Finalmente, la muestra se tituló con una solución de NaOH 0.5 N. Se realizaron 2 blancos con el mismo procedimiento (Hesse y Hesse, 1971).

La cuantificación del contenido de carbonatos se hizo empleando la siguiente ecuación:

$$\% \text{CO}_3 = \frac{(V_b - V_m)(N_{\text{NaOH}})(\text{meq CO}_3)}{P} \times 100 \quad (3.3)$$

Donde:

$V_b$ = Volumen de mL de NaOH gastados en el blanco

$V_m$ = Volumen de mL de NaOH gastados en la muestra

meq  $\text{CO}_3$ = miliequivalentes de carbonato= 0.05

$P$ = peso de la muestra

Para validar el método se utilizó como estándar carbonato de sodio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pesando 0.1 g de este para 10 repeticiones, realizando el mismo procedimiento que para las muestras.

Tabla 3.3: Estandarización del método para determinar carbonatos

Valor esperado	100 %
Valor obtenido (n=10)	97.5 %
Desviación estándar	0.048
Coefficiente de variación	0.04 %
Porcentaje de recuperación	97.50 %

### 3.3.5. Determinación de compuestos organoclorados

El análisis de contaminantes en sedimentos se realizó con la metodología siguiente:

- **Extracción:** De las muestras obtenidas se pesaron 3 g de sedimento seco y tamizado, que posteriormente fue colocado en un cono de papel filtro Whatman No. 2 previamente lavado. Cada cono después se insertó en un tubo de teflón del equipo de microondas. La extracción se realizó siguiendo el método de extracción EPA 3546 (2001) con 25 mL de una mezcla hexano:acetona (50:50 v/v) asistida por microondas (MAE). Para eliminar cualquier partícula sedimentaria que haya quedado en el extracto, las muestras fueron centrifugadas durante cinco minutos a 1500-2000 rpm. Posteriormente, el extracto obtenido se concentró en un rotoevaporador hasta llegar a un volumen de aproximadamente 5 - 8 mL.
- **Limpieza del extracto:** De acuerdo al método EPA 3620C (2014), el extracto orgánico se hizo pasar a través de un sistema de extracción en fase sólida conocido comúnmente como SPE, por sus siglas en inglés. Los contaminantes son obtenidos de la fase sólida mediante eluciones seriales de polaridad variable formando las siguientes fracciones cromatográficas:
- **Fracción 1.** Se obtiene de la elución con 3 mL de hexano puro. Contiene los plaguicidas organoclorados Heptacloro (98 %), Aldrín (97 %), *p,p'*-DDE (104 %), *p,p'*-DDT (40 %) y los congéneres de BPC ( $\geq 95$  %).
- **Fracción 2.** Una vez obtenida la primera fracción, se continuó la elución con 5 mL de diclorometano:hexano (25:75 v/v). Contiene los plaguicidas organoclorados  $\alpha$ -hexaclorociclohexano (HCH) (111 %),  $\beta$ -HCH (109 %),  $\delta$ -HCH (106 %),  $\gamma$ -HCH (110 %), Epóxido de Heptacloro (109 %), Endosulfán I (111 %), Dieldrín (110 %), *p,p'*-DDD (111 %), Endrín aldehído (49 %) y *p,p'*-DDT (17 %).

- **Fracción 3.** Finalmente, después de obtenida la segunda fracción, el extracto se eluyó con 5 mL de acetona:hexano (10:90 v/v). Esta fracción contiene los plaguicidas organoclorados Endosulfán II (111 %), Endrín aldehído (48 %) y *p,p'*-DDT (63 %).

La identificación y cuantificación de los analitos de interés se hizo siguiendo el método del estándar externo mediante curvas de calibración de cinco niveles de concentración tanto para POC como para BPC utilizando un cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard/Agilent modelo 5890 serie II con detector de captura de electrones ( $^{65}\text{Ni}$ ) y columna capilar de fenilmetilsilicona al 5 % de 30m de longitud,  $0.25\mu\text{m}$  de grosor de capa y 0.25mm de diámetro interno. Como control de calidad, se analizó un blanco de reactivos por cada 10 muestras ambientales, se incluyeron muestras fortificadas y materiales de referencia para estimar porcentajes de recobro, reproducibilidad y límites de detección y cuantificación.

Tabla 3.4: Límites de detección (LMD), de cuantificación (LMC), coeficiente de variación (CV), curva de calibración y porcentaje de recuperación de los COP evaluados.

Compuesto	Abreviatura	LMD ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )	LMC ( $\mu\text{gg}^{-1}$ )	CV (%)	Curva de calibración ( $r, p < 0.05$ )	Recuperación (%)
<b>BPC</b>		LMD ( $\text{ngg}^{-1}$ )	LMC ( $\text{ngg}^{-1}$ )			
CB28	CB28	0.01	0.02	6	0.9956	99
CB52	CB52	0.01	0.02	5	0.9973	99
CB101	CB101	0.01	0.01	7	0.9932	100
CB118	CB118	0.01	0.01	9	0.9928	100
CB138	CB138	0.01	0.01	11	0.9925	100
CB153	CB153	0.01	0.01	13	0.9913	101
CB180	CB180	0.01	0.01	13	0.9911	102
<b>POC</b>						
Alfa-HCH	$\alpha$ -HCH	0.01	0.01	10	0.9989	98
Beta-HCH	$\beta$ -HCH	0.01	0.01	11	0.9987	99
Gamma-HCH	$\gamma$ -HCH	0.01	0.01	10	0.9993	99
Delta-HCH	$\delta$ -HCH	0.01	0.01	10	0.9995	97
<i>p,p'</i> -DDT	DDT	0.01	0.01	15	0.9912	95
<i>p,p'</i> -DDD	DDD	0.01	0.02	14	0.9902	93
<i>p,p'</i> -DDE	DDE	0.01	0.02	14	0.9901	91
Heptacloro	HEP	0.01	0.01	7	0.9988	100
Epóxido de heptacloro	EHEP	0.01	0.01	8	0.9992	98
Aldrín	AL	0.01	0.02	12	0.9896	92
Dieldrín	DL	0.01	0.02	13	0.9899	91
Endrín	EN	0.01	0.02	13	0.9889	93
Endrín aldehído	ENA	0.01	0.02	13	0.9894	90
Endosulfán I	E1	0.01	0.01	6	0.9996	100
Endosulfán II	E2	0.01	0.01	6	0.9987	100
Sulfato de endosulfán	SEN	0.01	0.01	8	0.9988	101

## 3.4. Análisis estadístico

### 3.4.1. Análisis estadístico descriptivo

Una vez completos los resultados, se llevó a cabo en *Microsoft Excel 2016*, un análisis de datos inicial mediante estadística descriptiva para el cálculo de conceptos básicos, tales como promedio y desviación estándar. Asimismo, la visualización de datos se realizó en forma de gráficas de barra, con el fin de representar el comportamiento *a priori* de las variables.

### 3.4.2. Análisis estadístico univariado

A partir de este punto, el análisis estadístico de datos y generación de gráficos se llevó a cabo en el entorno de desarrollo integrado *R Studio Versión 1.2.5042*, para el lenguaje de programación *R*.

#### Estandarización de datos

Considerando que los datos obtenidos sobre las características del sedimento y niveles de contaminantes no comparten las mismas unidades ni escala, se realizó una estandarización o unificación tipificada como tratamiento previo con el fin de hacer que las variables sean comparables entre sí, independientemente de la unidad o medida en la que se presentaran. Se empleó la estandarización centrada (o z-score) sobre los datos primarios, con la cual, la *i*-ésima variable  $x_i$ , se re-escala mediante la siguiente fórmula:

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma}, \quad (3.4)$$

donde  $\bar{x}$  representa la media de las muestras y  $\sigma$  es la desviación estándar. De esta manera, el conjunto de datos estandarizados tienen una media de 0 con desviación estándar unitaria, además de retener la forma o distribución de los datos primarios. En *R*, la estandarización se puede implementar mediante la función `scale(x, center = TRUE, scale = TRUE)` de la paquetería *stats v3.6.2*, en la cual el parámetro "center" sustrae la media sobre el objeto numérico de cada observación, mientras que el parámetro "scale" realiza la división de dicha resta con la desviación estándar. Este pre-procesamiento de datos se aplicó solamente en las pruebas estadísticas multivariantes que se presentarán más adelante.

## Pruebas de normalidad

El análisis se comenzó aplicando la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk (S-W) sobre el conjunto de datos primarios para evaluar si las variables son paramétricas o no paramétricas. La hipótesis nula en la prueba S-W corresponde a:

$H_0$  : Las muestras provienen de una población normalmente distribuida.

La prueba estadística de Shapiro-Wilk está dada por:

$$W = \frac{\left( \sum_{i=1}^n a_i x_{(i)} \right)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.5)$$

Donde  $x_{(i)}$  es el número que ocupa la  $i$ -ésima posición en la muestra categorizada,  $\bar{x}$  es la media muestral y  $a_i$  son coeficientes calculados a partir de los valores medios del estadístico ordenado y su matriz de covarianzas. Cuando  $W$  es demasiado pequeño, se rechaza la hipótesis nula de una distribución normal. Es decir, si el  $p$ -valor correspondiente al estadístico es mayor al valor alfa, seleccionado como  $\alpha = 0.05$  para todas las pruebas estadísticas del presente trabajo, se concluye que los datos provienen de una distribución normal ( $p < 0.05$ ).

La razón por la que se empleó esta prueba, sobre otras más populares como la de Kolmogorov-Smirnov (K-S), se basa en el hecho de que se ha demostrado que la potencia (criterio que determina la probabilidad de aceptar o rechazar la hipótesis nula) de la prueba S-W suele ser mayor que la de sus contrapartes (Thode, 2002; Ghasemi y Zahediasl, 2012). El test S-W se encuentra implementado en R mediante la función `shapiro.test()` en la paquetería `stats v3.6.2`, el cual calcula el estadístico y el  $p$ -valor correspondiente de cada variable.

Los resultados de la prueba de normalidad obtenidos al ser aplicados con las muestras de sedimento superficial se presentan en la tabla 3.5. La primera fila presenta los  $p$ -valores resultantes del test S-W aplicado a los datos primarios donde se resaltan en rojo las variables que, según la prueba, tienen una distribución normal ( $p < 0.05$ ). Nótese que, mientras las características sedimentarias rechazan la hipótesis nula, las sumas de los contaminantes provienen de una distribución normal. Lo anterior implica que pruebas paramétricas como el ANOVA o la correlación de Pearson, carecerán de validez, ya que éstos asumen distribuciones normales en los datos.

Tabla 3.5: Prueba de normalidad con variables del sedimento superficial para los datos primarios y sus transformaciones. Los  $p$ -valores significativos ( $p < 0.05$ ) son resaltados en rojo.

	% Gravas	% Arenas	% Lodos	% MO	% CaCO <sub>3</sub>	ΣBPC	ΣPOC	ΣDDT	ΣHCH	ΣCicl
Datos primarios	4.1E-4	1.9E-3	2.7E-4	2.5E-4	9E-3	0.64	0.5	0.63	0.98	0.35
log(x+1)	0.09	5.0E-4	7.7E-3	1.0E-2	0.10	0.45	0.31	1.2E-4	0.53	2.4E-2
sqrt(log(x+1))	0.34	4.2E-4	1.3E-2	0.63	0.13	0.40	0.28	3.7E-6	0.38	1.4E-2
sqrt(x)	0.13	9.9E-4	1.7E-3	0.15	3.2E-2	0.57	0.42	5.3E-3	0.94	0.13

En algunos casos, cuando la distribución de los datos es asimétrica, suelen utilizarse transformaciones alternativas que implican el uso de logaritmos y raíces cuadradas. Sin embargo, como se puede ver en las demás filas de la tabla 3.5, al aplicar este tipo de herramientas en los datos primarios, las variables modifican su normalidad sin llegar a un resultado uniforme entre ellas. Se ha comprobado que a pesar de ser un método muy usado, el empleo de estas transformaciones no se puede realizar indiscriminadamente ya que si el análisis resultante no se maneja con cautela (transformaciones inversas correspondientes), la interpretación de datos puede resultar errónea (Changyong *et al.*, 2014). Adicionalmente, información de datos negativos o nulos son susceptibles de perderse si se aplican logaritmos y raíces cuadradas y su empleo no garantiza que los datos adquieran una distribución más normal o con menor varianza. Por ello, en la mayoría de los casos se sugiere recurrir a técnicas alternativas no-paramétricas para evitar tergiversar los resultados.

Los resultados de la prueba de normalidad en sedimento de trampas se presentan en la tabla 3.6 y como se puede observar se repite el patrón de no encontrar una distribución normal en cada variable.

Tabla 3.6: Prueba de normalidad con variables del sedimento de trampas para los datos primarios y sus transformaciones. Los  $p$ -valores significativos ( $p < 0.05$ ) son resaltados en rojo.

	% MO	% Carbonatos	ΣBPC	ΣPOC	ΣDDT	ΣHCH	ΣCiclodienos
Datos primarios	0.26	2.36E-03	1.21E-02	2.69E-02	5.14E-03	0.06	9.99E-03
log(x+1)	0.19	0.58	1.32E-02	0.27	1.94E-02	0.27	0.55
sqrt(log(x+1))	0.15	0.82	1.29E-02	0.30	2.05E-04	0.29	0.62
sqrt(x)	0.24	0.07	1.28E-02	0.10	0.47	0.15	0.10

A partir de lo anterior y de las sugerencias en la literatura, el análisis de datos se realizó implementando métodos estadísticos no-paramétricos. Afortunadamente, de las pruebas paramétricas más comunes y que se tenían contempladas, el análisis univariado de varianza con un factor

(one-way ANOVA) y el análisis multivariable de la correlación de Pearson tienen sus equivalentes no-paramétricos en el análisis de varianza de Kruskal-Wallis (K-W) y la correlación de Spearman, respectivamente. Por otro lado, el análisis de componentes principales es por sí misma una técnica no-paramétrica (Dodge, 2008; Shlens, 2014) que permite el empleo de los datos primarios.

### Prueba de Kruskal-Wallis para fracciones

La prueba de Kruskal-Wallis (Kruskal y Wallis, 1952) es una prueba estadística univariada para datos no-paramétricos y es ampliamente utilizada como alternativa para las pruebas ANOVA, al igual que ésta, sirve para probar si un grupo de datos, con variables nominales y ordinales, proviene de la misma población. La hipótesis nula para ésta prueba es la siguiente:

$H_0$  : La mediana de las categorías de grupos (tamaños de arenas) son las mismas.

Análogamente a las pruebas de normalidad, se considera  $\alpha = 0.05$ , por lo que las diferencias significativas entre grupos serán cuando  $p < 0.05$ .

Esta prueba fue empleada para determinar si existían diferencias significativas de los parámetros analizados (MO, carbonatos, contaminantes) entre los diferentes tamaños de partícula sedimentaria obtenidos en las fracciones del análisis granulométrico. Dada la heterogeneidad en los tamaños, los tipos de arenas se utilizaron como un factor para clasificar las muestras. Es decir, dependiendo del tamaño de la fracción, se le asignó un grupo en un rango entre arenas muy finas, finas, medianas y grandes ( $< 105 \mu\text{m}$ ,  $105-177 \mu\text{m}$ ,  $250 \mu\text{m}$  y  $595 \mu\text{m}$ , respectivamente). Posteriormente, se asignó una categoría a cada grupo y se le asoció a la variable en cuestión. Finalmente, se aplicó el estadístico simplificado (Ostertagová *et al.*, 2014):

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{R_i}{n_i} - \frac{N+1}{2} \right)^2 \quad (3.6)$$

donde  $N$  es el número total de observaciones entre todos los grupos,  $n_i$  es el número de observaciones del  $i$ -ésimo grupo y  $R_i$  es la suma de las categorías del  $i$ -ésimo grupo. Para el presente trabajo, se empleó la función `kruskal.test()` de la paquetería `stats v3.6.2`, en la que se requiere asignar los elementos del grupo con sus respectivas categorías, por lo que se preparan los datos previamente y se asignan los grupos a las respectivas observaciones.

Una desventaja de la prueba de Kruskal-Wallis es que sólo señala las variables con diferencias significativas que rechazan la hipótesis nula, mas no la diferencia significativa de los grupos entre sí, por lo que adicionalmente se implementó la prueba de Wilcoxon, también para datos no-paramétricos, entre grupos con el fin de identificar los grupos que tienen diferencias significativas

entre sí. De esta manera, para la representación visual de los resultados, se hicieron las gráficas de cajas para cada tamaño de arenas con su respectiva mediana. En el título se indica el  $p$ -valor calculado por la prueba de Kruskal-Wallis, mientras que los  $p$ -valores entre los grupos de arenas se muestran sobre las líneas horizontales que señalan los grupos analizados.

### 3.4.3. Análisis estadístico multivariado

#### Correlación de Spearman

La correlación de Spearman es un método estadístico multivariado no paramétrico que habitualmente se utiliza para determinar el coeficiente de correlación ( $\rho$ ) entre dos conjuntos de datos aleatorios. La hipótesis nula de la correlación de Spearman se define como sigue:

$$H_0 : \text{No existe una covarianza entre las variables de las muestras.}$$

Nuevamente se escoge  $\alpha = 0.05$ , por lo que la hipótesis nula se rechaza cuando el  $p$ -valor sea menor a este. Es decir, cuando esto ocurre, las correlaciones entre variables son estadísticamente significativas. Si se tienen dos conjuntos de datos con longitud  $n$ ;  $(X_1, X_2, \dots, X_n)$  y  $(Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ , el coeficiente de correlación de Spearman se puede expresar de la siguiente manera (Dodge, 2008):

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (3.7)$$

Donde,  $d_i$  es la diferencia entre dos estadísticos de orden (o ranking) de cada observación ( $d_i = R_{X_i} - R_{Y_i}$ ). Al igual que el coeficiente de correlación de Pearson (para distribuciones paramétricas), el coeficiente de Spearman oscila entre  $+1$  y  $-1$ , el cual indica asociaciones positivas, negativas o nulas. Cuando valores grandes o bajos de  $X$  presentan una tendencia a ser asociados con valores igualmente altos o pequeños en  $Y$ , se dice que existe una correlación positiva ( $\rho > 0$ ). Una correlación negativa ( $\rho < 0$ ) se presenta cuando los valores de  $X$  tienden a tener una relación inversa con los valores de  $Y$ . Finalmente, cuando el coeficiente de correlación tiene un valor cercano a cero ( $\rho \rightarrow 0$ ), se dice que  $X$  y  $Y$  no están correlacionados o que son independientes y se confirma la hipótesis nula. En resumen, entre más fuerte sea la correlación entre dos variables ( $\rho \rightarrow \pm 1$ ), la probabilidad de que estas no estén relacionadas disminuye, por lo que el  $p$ -valor tiende a cero.

Las matrices de correlación que se muestran en la sección de resultados, se generaron en R a partir de la función `chart.Correlation(x, histogram = TRUE, method = 'spearman')` de la paquetería *PerformanceAnalytics* y contienen información que se puede interpretar de la siguiente manera:

- La región inferior a la diagonal principal muestra los gráficos de dispersión bivariable con su respectivo ajuste correspondiente al coeficiente de correlación.
- Los histogramas sobre la diagonal principal muestran la distribución de cada variable y sirven a la vez para corroborar la prueba anterior sobre la distribución.
- En la parte superior a la diagonal principal se encuentran los coeficientes de correlación de Spearman.
- Con respecto a los coeficientes de Spearman, cada nivel de significancia se representa con un símbolo sobre éstos. Los valores  $p < (0.001, 0.01, 0.05, 0.1)$  corresponden a los símbolos (\* \* \*, \*\*, \*, .).

### Análisis de Componentes Principales (ACP)

El análisis de componentes principales es una herramienta que permite la simplificación dimensional de un conjunto de datos. En otras palabras, el objetivo del ACP es calcular la base en el espacio de atributos más significativa -o conjunto de nuevas variables denominadas componentes principales- para volver a expresar un conjunto de datos "ruidosos" (Shlens, 2014). Cada componente principal es la combinación lineal de las variables originales proyectadas ortogonales entre sí. El nuevo conjunto de componentes principales forma una base ortogonal en donde las variables pueden ser expresadas con sus respectivas transformaciones lineales.

La importancia del ACP recae en que, bajo el nuevo sistema de coordenadas, la varianza de los datos se maximiza en el conjunto de los primeros componentes principales (Wold *et al.*, 1987). Es decir, la máxima varianza posible o dispersión de los datos se proyecta sobre el primer componente principal (representado generalmente como el eje de abscisas). Sobre el segundo componente principal, que es ortogonal al primero, se proyecta la segunda mayor varianza posible (representado generalmente en el eje de ordenadas) y así sucesivamente. El conjunto completo de componentes principales es del mismo tamaño que el conjunto de variables. No obstante, comúnmente más del 80 % de la varianza total se concentra en los primeros componentes, por lo que se considera que contienen el aspecto "más importante" de la información y consecuentemente, se puede reducir la dimensionalidad de los datos a estos.

El ACP es tan común que existen diversas funciones implementadas en sus respectivos lenguajes de programación. Para R, la función que se utilizó fue *prcomp()* de la paquetería *stats v3.6.2*.

La representación gráfica de los resultados se llevó a cabo mediante la paquetería *factoextra* ya que contiene diversas funciones útiles para visualizar los resultados en los círculos de correlación y biplots, gráficas bidimensionales basadas en el nuevo sistema de coordenadas donde cada eje corresponde a un componente principal. En ambos casos se visualizan las variables como vectores dentro del nuevo sistema. Mientras la dirección y sentido del vector son determinados mediante el vector característico, la magnitud está sujeta al interés del gráfico.

Para el caso de los círculos de correlación, (conocidos también como gráficos de correlación variable), la relación entre una variable y un componente principal se utiliza como las coordenadas de la variable en dicho componente. Las variables proyectadas cercanas entre sí, se les considera correlacionadas positivamente, mientras que las correlaciones negativas se colocan en cuadrantes opuestos. Asimismo, variables que forman aproximadamente un ángulo recto entre sí son independientes o no correlacionadas. Por otro lado, la magnitud de los vectores está determinada por los cosenos cuadrados ( $0 \leq \cos^2 \leq 1$ ) de las coordenadas calculadas por el ACP, que a su vez son una medida de la calidad de representación de las variables en el mapa de factores. Es decir, cuanto más cerca esté una variable del círculo unitario, mejor será su representación y, por lo tanto, más importante es interpretar estos componentes. Las variables más cercanas al origen  $\cos^2 \rightarrow 0$  son menos importantes para los primeros componentes.

Los biplots, por otro lado, son una construcción gráfica de dos espacios diferentes; uno para variables y otro para observaciones. Lo anterior se debe a que las observaciones están representadas por sus proyecciones, mientras que las variables están representadas por sus correlaciones. En estos gráficos, la posición absoluta de ambos es irrelevante, por lo que el análisis sólo se debe centrar en la dirección de las variables. Cuando una observación tiene un valor alto en alguna variable, se observará en la gráfica biplot que ambas estarán cercanas y viceversa.

### Clúster Jerárquico Aglomerativo (CJA)

El análisis por clústers es un método estadístico multivariado que se ocupa del análisis y la visualización de objetos con dos o más atributos, el cual pretende identificar grupos de objetos conforme a sus similitudes en el espacio de atributos, de tal manera que los conjuntos sean lo más homogéneos posible y diferenciables de los grupos restantes. Entre los diferentes análisis, el algoritmo del clúster jerárquico aglomerativo (CJA), como su nombre lo indica construye jerarquías de clústers según los atributos (Day y Edelsbrunner, 1984). Los resultados se presentan gráficamente mediante los diagramas tipo árbol conocidos como dendrogramas. Dichos esquemas categorizan a los objetos jerárquicamente, donde cada variable, que se le conoce como "hoja", será agrupada con otras hojas u objetos mediante ramas y nodos (Davidson y Ravi, 2005).

En este trabajo, se empleó el CJA con el método de Ward debido a que es éste ha sido utilizado por otros autores para estudios ambientales similares (El Nembr *et al.*, 2012).

Con el fin de describir el proceso del algoritmo, se supone un conjunto de  $n$  objetos con  $m$  variables  $\{P_1(x_1, x_2, \dots, x_m), P_2(x_1, \dots, x_m), \dots, P_n(x_1, \dots, x_m)\}$ . De manera resumida, los pasos que se siguieron para el análisis se presentan a continuación:

1. Preparación de datos y re-escalamiento por estandarización centrada.
2. Se encuentra la similitud entre pares de datos midiendo las distancias euclidianas entre ellos ( $\text{dist}(P_i, P_j), i \neq j$ ) dentro del espacio de atributos o variables  $m$ -dimensional. En  $R$ ,

se puede realizar el cálculo con la función *dist(x, method = 'euclidean')* de la paquetería *stats v3.6.2*.

3. Se agrupan objetos por pares mediante el criterio de varianzas mínimas de Ward, considerando las distancias euclidianas del paso anterior. Se vuelven a agrupar por pares los objetos previamente aglomerados y así sucesivamente hasta agrupar todas las muestras. La función *hclust(x, method = 'ward.D2')* de la paquetería *stats v3.6.2*, permite aplicar el método aglomerativo de Ward en R.
4. Con el fin de definir la cantidad de clústers, se establece una altura de corte utilizando la estadística de brechas, propuesta por Tibshirani *et al.* (2001), para estimar el número óptimo de clústers. Dicho cálculo se basa en comparar el cambio en la dispersión dentro del clúster con el esperado bajo una referencia apropiada de distribución nula. Finalmente, el número óptimo de grupos se define a partir de los valores de la estadística de brechas  $G(k)$  para cada número de clústers  $k$  con su respectivo error estándar para cada punto.
5. El dendrograma se grafica a partir de la agrupación previa resultante. Las figuras del presente trabajo se generaron utilizando la función *fviz\_dend()* de la paquetería de la paquetería *factoextra v1.0.7*.
6. La calidad del dendrograma se verifica a través del coeficiente de correlación cofenético (CC) (Sokal y Rohlf, 1962; Farris, 1969; Saraçlı *et al.*, 2013), el cual es una medida del grado de fidelidad en la que un dendrograma preserva las distancias por pares entre los puntos de datos originales sin modelar. Éste varía entre  $0 < CC < 1$ , siendo  $CC = 1$  un ajuste perfecto, por lo que el dendrograma será más fiable entre más cercano sea el CC a 1. El cálculo del coeficiente se implementó en R con la medición de distancias cofenéticas (disimilitud intergrupar en la que las dos observaciones se combinan primero en un solo clúster) (*cophenetic()* de la paquetería *stats v3.6.2*) y su correlación con las distancias euclidianas, con la función *cor()* también de la paquetería *stats v3.6.2*.

### 3.5. Estimación del riesgo por organoclorados sobre la comunidad bentónica

La mayoría de los estudios sobre contaminación en sedimentos marinos evalúan el riesgo que representan los contaminantes mediante la comparación de los niveles detectados en el ambiente con las concentraciones indicadas por diferentes criterios de calidad del sedimento denominados Sediment Quality Guidelines (SQG por sus siglas en inglés). Dichos criterios constituyen una herramienta interpretativa no regulatoria con los que es posible clasificar las muestras de sedimento respecto a su potencial tóxico y de esta manera identificar los contaminantes y las áreas prioritarias de atención con base en la frecuencia y grado en que los SQG son excedidos (Long *et al.*, 1998).

Las concentraciones criterio que determinan la calidad del sedimento en términos de contaminación son obtenidas a partir de una serie de datos empíricos que vinculan niveles específicos de compuestos químicos con la aparición de efectos biológicos adversos sobre organismos bentónicos, de acuerdo a bioensayos de toxicidad y estudios de química marina en sedimentos.

Así pues, los valores de los SQG representan las concentraciones de contaminantes por debajo o sobre las cuales efectos biológicos adversos pueden o no aparecer. Los criterios de calidad del sedimento más utilizados se definen a continuación de acuerdo a MacDonald *et al.* (2000):

- ERL (Effect range low): Concentración química bajo la cual los efectos adversos en los organismos que habitan el sedimento son rara vez observados.
- ERM (Effect range median): Concentración química sobre la cual los efectos adversos son frecuentemente observados.
- TEL (Threshold effect level): Concentración química bajo la cual no se espera que los efectos adversos ocurran (umbral).
- PEL (Probable effect level): Concentración química sobre la cual se espera que los efectos adversos probablemente ocurran.
- ISQG Low/High (Interim Sediment Quality Guideline): Concentraciones que representan los valores extremos del rango de efecto de los contaminantes. Coinciden de forma general con las anteriores.

Comúnmente los criterios de calidad se usan como pares análogos (ERL-ERM, TEL-PEL) con los que se establece un intervalo de efectos tóxicos cuya frecuencia y probabilidad de aparición depende de las concentraciones de contaminantes encontradas en el sedimento. De esta manera los niveles de organoclorados cuyos valores varíen desde <ERL, entre ERL-ERM, o hasta >ERM pueden asociarse con efectos poco frecuentes, ocasionales o muy frecuentes respectivamente, mientras que si se considera el rango TEL-PEL, la aparición de efectos adversos puede ser poco probable, posible o muy probable (Yang *et al.*, 2020).

Actualmente México no cuenta con criterios de calidad del sedimento, por ello las concentraciones de organoclorados encontradas en el PNSAV se compararon con los criterios establecidos por Estados Unidos, Canadá y Australia (Tabla 3.7), que también han sido utilizados en una variedad de estudios ambientales alrededor del mundo (El Nemr *et al.*, 2012; Tang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020).

Tabla 3.7: Criterios de calidad del sedimento marino establecidos por diferentes países (ng/g). Elaboración propia con datos de USEPA (1998), CCME (2002), Brodie *et al.* (2013).

		$\gamma$ -HCH	<i>p,p'</i> -DDE	Dieldrín	Endrín	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	$\Sigma$ BPC	$\Sigma$ DDT
Canadá	ISQG	0.320	2.070	0.710	2.670	1.220	1.190	21.5	
	PEL	0.990	374.000	4.300	62.400	7.810	4.770	189	
(EUA)	ERL		2.2	0.02		2	1	22.7	1.58
	ERM		27	8		20	7	180	46.1
	TEL	0.32	2.07	0.72		1.22	1.19	21.6	3.89
	PEL	0.99	374	4.3		7.81	4.77	189	51.7
Australia	ISQG	0.32	2.2	0.02	0.02	2		23	1.6
	Low								
	ISQG High	1	27	8	8	20		-	46

A partir de dichas comparaciones se realizó el cálculo de distintos índices de riesgo con los que se suele caracterizar el impacto de los contaminantes sobre el medio marino, siguiendo la metodología propuesta por El Nemr *et al.* (2012).

Un índice de riesgo (*IR*) se expresa como el cociente de la concentración del contaminante entre su valor de calidad del sedimento. Sin embargo, el cálculo de este puede realizarse para dos escenarios. En el “mejor escenario” (*IR<sub>m</sub>*) se toma el cociente de la concentración del compuesto en el sedimento entre el límite superior del rango de los valores de calidad del sedimento, es decir, entre ERM o PEL.

$$IR_m = \frac{[\text{Contaminante en sedimento}]}{[\text{Valor de ERM o PEL correspondiente}]}$$

Mientras que en el “peor escenario” (*IR<sub>p</sub>*), el índice de riesgo se considera como el cociente de la concentración del compuesto en el sedimento entre el límite inferior del rango de los valores de calidad del sedimento, es decir, ERL o TEL.

$$IR_p = \frac{[\text{Contaminante en sedimento}]}{[\text{Valor de ERL o TEL correspondiente}]}$$

De acuerdo al valor obtenido, los índices permiten distinguir qué contaminantes son de mayor preocupación por la magnitud de sus concentraciones y posibles impactos en las comunidades bentónicas.

- $IR_m < 0.1$  sugiere que los contaminantes poseen poco peligro para los organismos.
- $IR_m > 1$  indica que el compuesto químico requiere atención y se necesitan medidas de control o mitigación.
- $IR_p < 1$  Sugiere que el contaminante posee poco riesgo.
- $IR_p > 10$  indica que el compuesto representa una amenaza y deben priorizarse estrategias para su manejo.

Ahora bien, los cocientes de riesgo anteriores evalúan el impacto individual de los compuestos, sin embargo, para conocer la significancia de la mezcla de contaminantes lo que suele hacerse es que para cada índice, se suma el valor que tuvo por contaminante en cada muestra y se divide por el número de cocientes involucrados. Es decir, básicamente se calcula el promedio de los índices de riesgo por muestra, de forma que los niveles de contaminación son comparables entre las muestras para las cuales diferentes compuestos químicos fueron analizados (MacDonald *et al.*, 2000).

$$IR_{prom} = \text{Promedio} \frac{[\text{Conc. por muestra de } c/\text{contaminante}]}{[\text{Conc. de efecto probable (ERM, PEL)}]}$$

A partir de los valores del cociente, los sitios fueron categorizados en una escala de prioridad en función del grado de riesgo que presentan, siguiendo una serie de lineamientos (Long *et al.*, 1998). De acuerdo a dichos lineamientos, la clasificación de los sitios se establece de la siguiente manera: Alta prioridad si  $IR_{prom} > 1.5$ , prioridad media alta si  $0.51 > IR_{prom} > 1.5$ , prioridad medio-baja si  $0.11 > IR_{prom} > 0.5$  y baja prioridad si  $IR_{prom} < 0.1$ .

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1. Granulometría

Como se mencionó en el apartado de metodología, el proceso de tamizado se llevó a cabo solamente con el sedimento superficial obtenido en la primera campaña (junio 2018), ya que se contaba con el volumen necesario para realizar el análisis completo. En función de los pesos relativos al peso total de la muestra, los porcentajes que indican la contribución de los diferentes tipos de partícula sedimentaria están descritos en la tabla 4.1. A partir de ésta, se llevó a cabo la clasificación textural de los sedimentos con ayuda del triángulo ternario Folk (1954) el cual está representado en la figura 4.1.

En el diagrama se puede observar que la mayoría de los sedimentos del área de estudio tienen una clasificación textural de arenas gravilosas y en menor medida de fangos. El contenido de lodos (<0.062 mm) varió entre 3.19 y 59.27% con un promedio de  $15.29 \pm 20.78\%$ , cifras menores a las reportadas por Celis en 2014 (hasta 87.9%) también para el PNSAV.

De acuerdo a la figura 4.2, los sitios con mayor porcentaje de lodos correspondieron a la estación Mersey (MER), Gallega (GALL) y Jamapa (JMP), con valores de 59.27%, 49.65% y 15.15% respectivamente. Los tres tuvieron en común el hecho de encontrarse a menos de 2.5 km de la costa en la zona centro-norte del sistema arrecifal. Por otra parte, los sitios con mayor porcentaje de material grueso (predominantemente arenas) se localizaron en Cabezo Sur (CS 95.29%), Blanquilla (BQA 94.90%) y Santiaguillo (SGUILLO 94.66%), todos ubicados a más de 3 km de la costa. Aparentemente el contenido de lodos en el PNSAV muestra una tendencia a disminuir desde la costa hacia el mar abierto, no obstante la variabilidad en los datos intermedios no permite establecer un patrón claro sobre la distribución textural de los sedimentos.

Tabla 4.1: Contribución relativa de los pesos (%) en función del tamaño de partícula sedimentaria.

Muestra	% GRAVAS			% ARENAS			Total	% LODOS	Clasificación textural (Folk, 1954)
	mg <sup>1</sup>	g <sup>2</sup>	m <sup>3</sup>	f <sup>4</sup>	mf <sup>5</sup>				
<b>Cabezo Sur (CS)</b>	0.09	6.29	27.61	23.89	29.30	8.20	95.29	4.16	Arena
<b>Santiagoillo (SGUILLO)</b>	0.83	7.47	14.70	41.01	30.07	1.42	94.66	4.16	Arena ligeramente gravillosa
<b>Sargazo (SZO)</b>	3.65	19.42	20.33	21.15	18.14	4.49	83.52	11.84	Arena fangosa ligeramente gravillosa
<b>Giote (GIO)</b>	0	0.49	1.01	1.24	26.86	62.87	92.47	4.32	Arena
<b>Jamapa (JMP)</b>	0.02	0.19	0.44	1.00	23.47	59.51	84.61	15.15	Arena fangosa
<b>Mersey (MER)</b>	6.19	8.09	7.91	7.86	3.40	7.12	34.38	59.27	Fango graviloso
<b>Hornos (HOR)</b>	16.30	42.45	24.15	4.16	6.09	3.32	80.18	3.19	Arena gravillosa
<b>Blanquilla (BQA)</b>	0.81	1.27	9.12	50.54	31.27	2.71	94.90	3.84	Arena ligeramente gravillosa
<b>Gallega (GALL)</b>	2.81	5.11	5.90	6.28	13.93	16.47	47.69	49.65	Arena fangosa ligeramente gravillosa
<b>Vergara (VGA)</b>	0	0.04	0.20	1.07	54.74	37.83	93.88	4.35	Arena

<sup>1</sup> mg- arenas muy gruesas (1000-2000  $\mu\text{m}$ )

<sup>2</sup> g- arenas gruesas (500-841  $\mu\text{m}$ )

<sup>3</sup> m- arenas medias (250-420  $\mu\text{m}$ )

<sup>4</sup> f- arenas finas (125-210  $\mu\text{m}$ )

<sup>5</sup> mf- arenas muy finas (62-105  $\mu\text{m}$ )

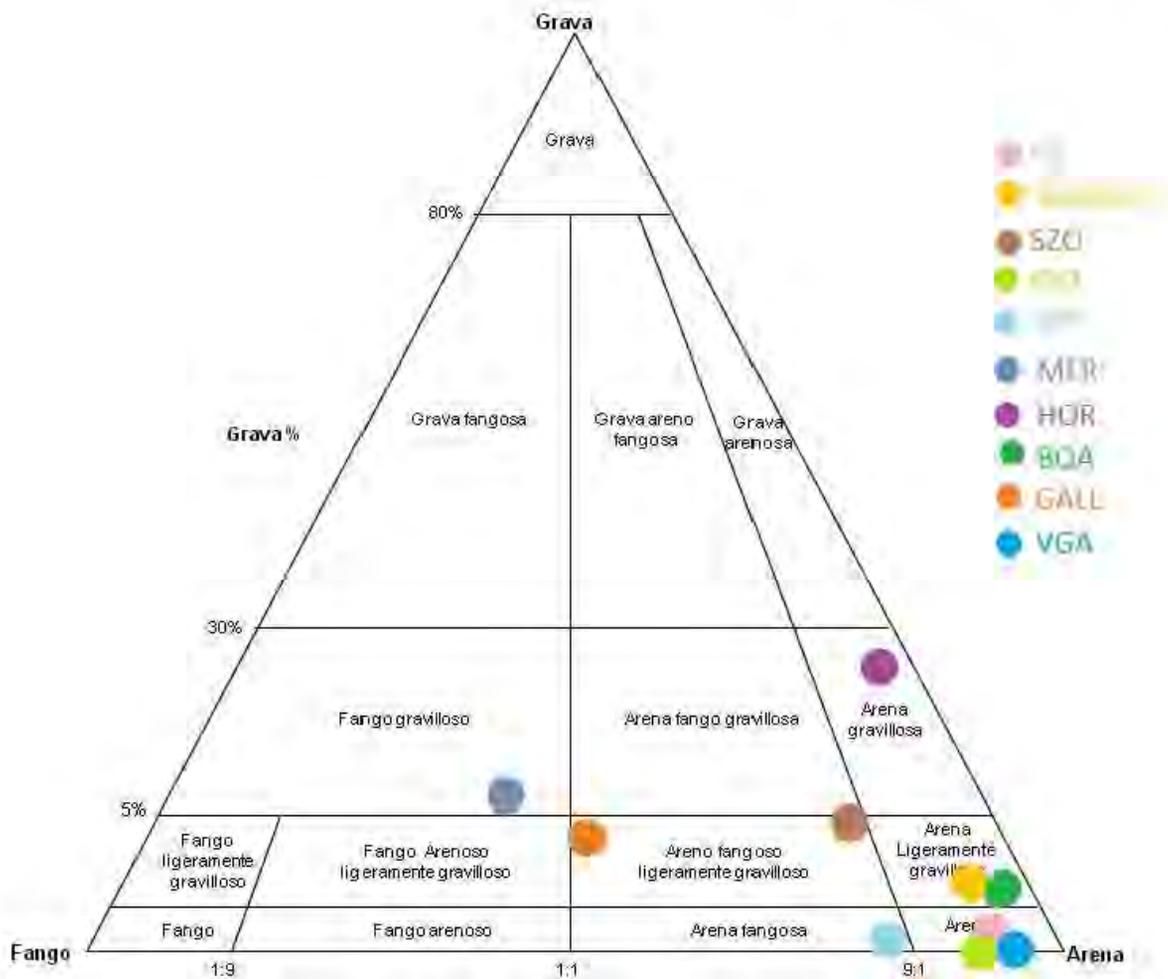


Figura 4.1: Clasificación textural del sedimento superficial de acuerdo a Folk (1954).

En general, dada su movilidad, se considera que el depósito del sedimento fino en zonas de alta energía ocurre principalmente en la plataforma continental intermedia o en aguas profundas lejos de la costa, como consecuencia de procesos oceanográficos relacionados con su resuspensión y transporte por olas y corrientes. Sin embargo, factores como la morfología de la plataforma, la presencia de efluentes fluviales y cambios físicos en la columna de agua pueden modificar la dinámica de dispersión de los lodos y su eventual depósito (Liu *et al.*, 2018).

En las regiones costeras, la morfología de la plataforma está caracterizada por la presencia de "asperezas" en el fondo marino formadas por distintas comunidades biológicas como son los arrecifes de coral, los cuales juegan un papel importante en la hidrodinámica del lugar en el que se presentan al actuar como barreras físicas que imponen fuerzas de arrastre sustanciales en los flujos generados por las olas y las corrientes mediante interacciones complejas que alteran el depósito de sedimentos en el entorno (Lowe y Ghisalberti, 2016).

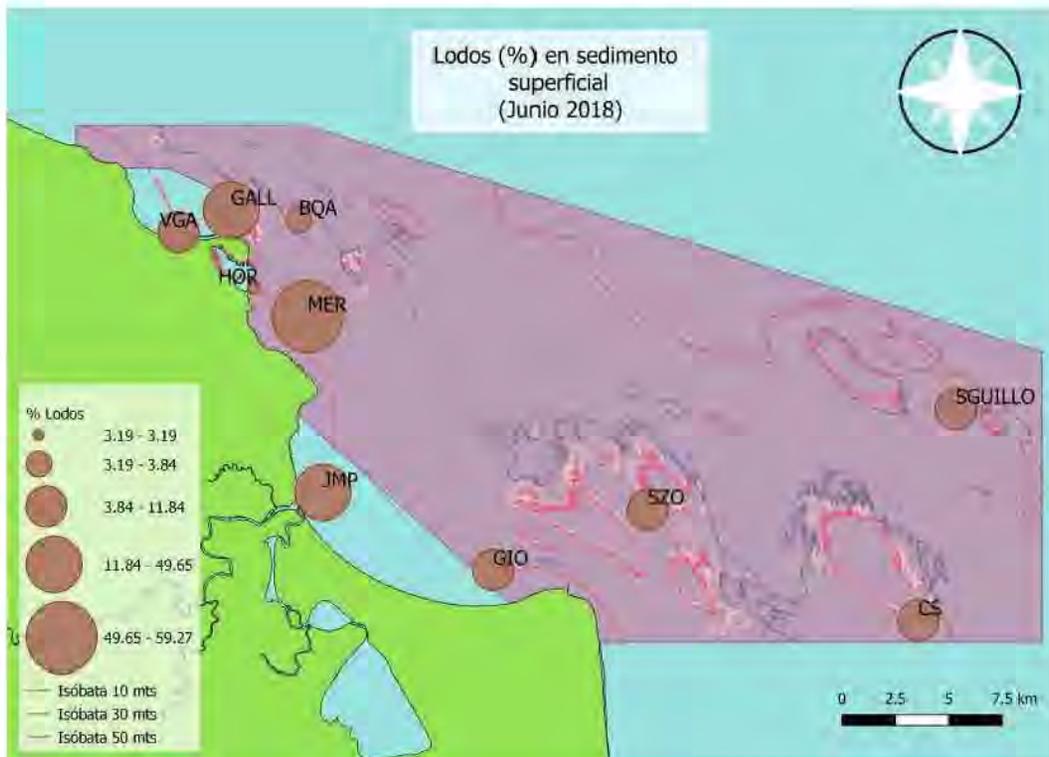


Figura 4.2: Variación espacial de los lodos (%) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

A partir de lo anterior, es posible explicar parcialmente la distribución de los lodos en el PNSAV. Como se puede observar en el mapa, contrario a lo esperado, no hay una tendencia en la que se observe un mayor contenido de lodos conforme aumenta la distancia a la costa, lo que comprueba que efectivamente los arrecifes pueden estar reteniendo el sedimento fino en su estructura conforme éste es transportado por el oleaje hacia mar abierto.

En particular Mersey (MER) y Gallega (GALL) destacaron por ser los sitios con el mayor contenido de lodos en la zona, en contraste con Hornos (HOR) y Blanquilla (BQA) que fueron los que tuvieron menor porcentaje a pesar de su relativa cercanía con las estaciones anteriores. Previamente la cantidad de lodos en la zona norte del PNSAV había sido asociada con las actividades de dragado en la dársena del puerto, la presencia de presas en la región continental (que retienen los sedimentos gruesos) y las descargas fluviales que acarrean el material fino en dirección noroeste por la dinámica de las corrientes en la época del muestreo (Celis, 2014). Sin embargo, la disparidad en los resultados entre los cuatro sitios mencionados sugiere que específicamente en Mersey (MER) y Gallega (GALL), hay condiciones puntuales que favorecen el depósito de los lodos.

Si bien un mayor tamaño del arrecife puede influir en su capacidad para atrapar el material fino, Liu *et al.* (2018) observaron que cambios temporales en la temperatura y salinidad del agua pueden ocasionar estratificaciones dentro de la columna que actúan como barreras laterales paralelas a la costa y evitan la dispersión de los lodos.

A partir de los datos obtenidos en este estudio no es posible determinar si un fenómeno parecido ocurre en estos sitios del PNSAV, sin embargo, el trabajo de Liu y colaboradores denota la importancia de monitorear continuamente tanto las corrientes como los parámetros fisicoquímicos del agua con el fin de utilizar esa información para comprender los complejos procesos que determinan la distribución no sólo de los lodos sino también de la materia orgánica y los contaminantes en toda el área.

Desafortunadamente no fue posible obtener los datos de granulometría en las muestras de las trampas debido al limitado volumen de material colectado en ellas, de ahí que este apartado sólo se haya referido a la textura del sedimento superficial.

## 4.2. Materia Orgánica

El contenido de materia orgánica (MO) se determinó en las 20 muestras de sedimento. Los resultados se presentan a continuación en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Materia orgánica (%) en sedimento superficial y de trampas proveniente del PNSAV.

Sedimento superficial		Sedimento de trampas	
Sitio	% MO	Sitio	% MO
Cabezo Sur (CS)	0.1	Galleguilla (GILLA)	5.4
Santiagoillo (SGULLO)	0.1	Blanca (BCA)	3.4
Sargazo (SZO)	0.5	Palma (PAL)	7.6
Giote (GIO)	<0.1	Salmedina (SDINA)	5.2
Jamapa (JMP)	0.5	Sargazo (SZO) II	7.1
Mersey (MER)	1.7	Cabezo Sur II (CS II)	2.2
Hornos (HOR)	0.4	Cabezo Norte (CN)	7.5
Blanquilla (BQA)	0.2	Santiago (STGO)	7.5
Gallega (GALL)	3.7	Rizo (RIZ)	3.8
Vergara (VGA)	<0.1	Giote II (GIO II)	4.9
<b>Prom.</b>	0.7	<b>Prom.</b>	5.5
<b>D.S</b>	1.2	<b>D.S</b>	2.0
<b>Mín.</b>	<0.1	<b>Mín.</b>	2.2
<b>Máx.</b>	3.7	<b>Máx.</b>	7.6

Como se mencionó inicialmente, la materia orgánica es considerada el adsorbente más importante de algunos COP, entre ellos los BPC y los POC, por lo que tiene un papel determinante en la retención de los compuestos en el sedimento. Su relevancia también está asociada a constituir una fuente de nutrientes para organismos marinos, pero en exceso puede ocasionar condiciones de eutrofización y anoxia. Las principales fuentes de MO en zonas costeras son los ríos y aportes antropogénicos en forma de descargas de aguas residuales y urbanas, los cuales pueden ser un indicador de zonas con mayor concentración de materia orgánica (Celis, 2014).

De acuerdo a la gráfica de la figura 4.3, los porcentajes de MO presentaron variaciones entre los sedimentos de las dos campañas de muestreo. Las barras de color verde claro representan muestras de sedimento superficial mientras que las barras verde oscuro corresponden al material colectado por las trampas. En la figura de la esquina superior izquierda se señalan los pares de sitios con mayor y menor contenido de MO tanto de sedimento superficial como de trampas. El sentido de las flechas a su vez indica la magnitud del valor (hacia arriba = alto % de MO; hacia abajo = bajo % de MO).

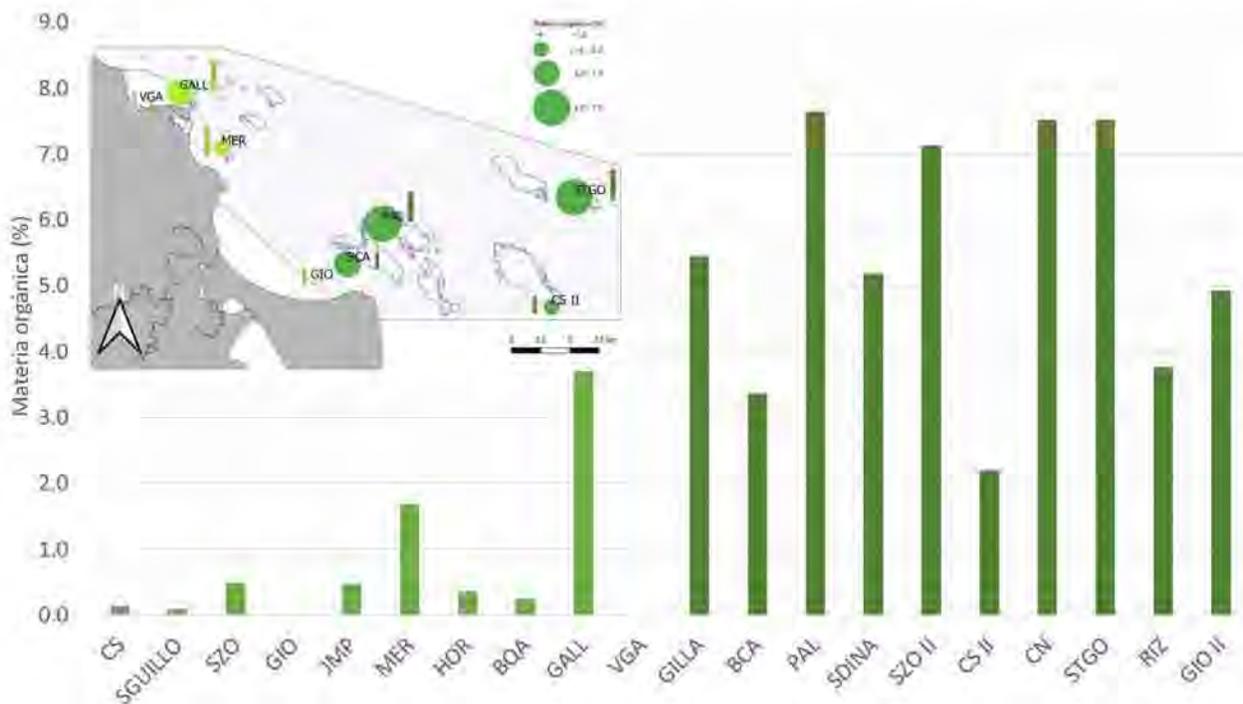


Figura 4.3: Contenido de MO (%) en sedimento superficial y de trampas del PNSAV.

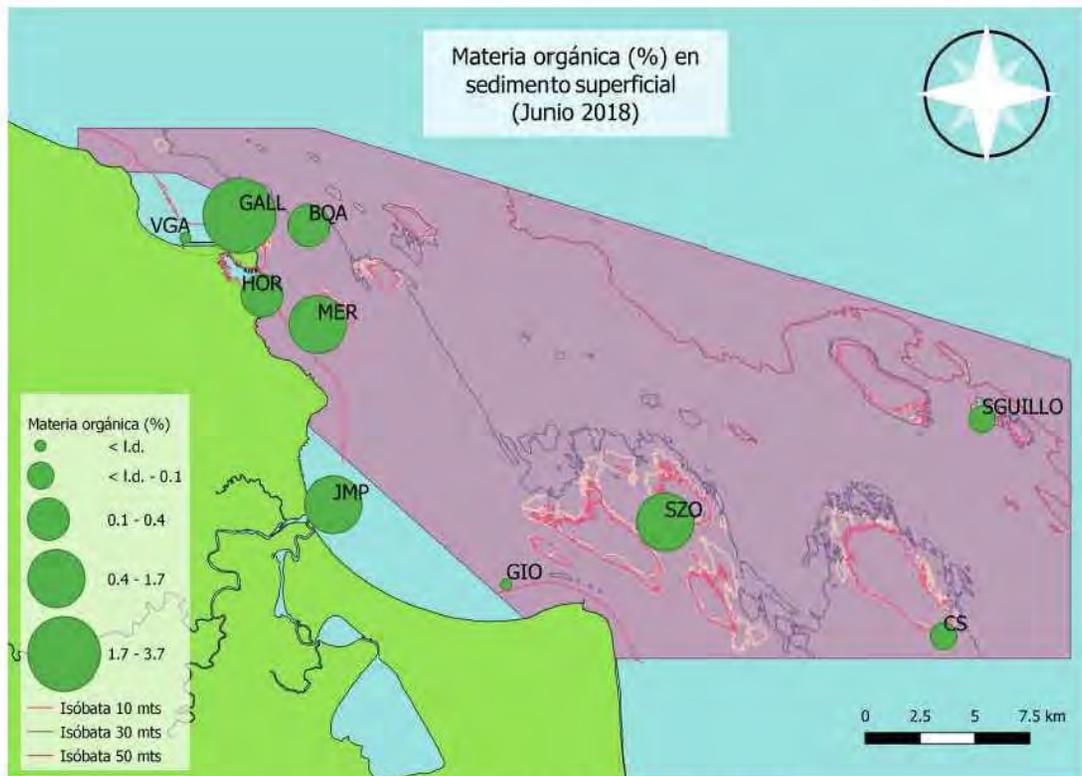
En sedimento superficial (junio, 2018), el promedio de MO fue de  $0.7 \pm 1.2\%$ ; los valores más altos fueron registrados en Gallega (GALL 3.7%) y Mersey (MER 1.7%) mientras que para los sitios Giotte (GIO) y Vergara (VGA) los porcentajes fueron tan bajos que no se lograron detectar con el método analítico usado ( $< 0.1$ ), pese a que son regiones en las que se podría esperar un alto contenido de MO dada su cercanía a la desembocadura del Jamapa y la zona continental.

En general se ha reportado que un declive en la cantidad de compuestos orgánicos en suelos está asociado con un cambio en las tasas de descomposición microbiana por factores naturales o antropogénicos, sin embargo, esto también puede relacionarse con la textura. En contraste con Gallega (GALL) y Mersey (MER), que coinciden con ser los sitios caracterizados por poseer el mayor contenido de lodos, Giote (GIO) y Vergara (VGA) son sedimentos puramente arenosos lo que de acuerdo a la literatura, puede disminuir su capacidad para retener MO. Esta asociación entre sedimentos finos y altas concentraciones de MO fue reportada previamente para la zona del PNSAV (Rosales-Hoz *et al.*, 2008), sin embargo, ningún autor ha descrito alguna tendencia sobre la forma en que la materia orgánica está distribuida en el polígono del área.

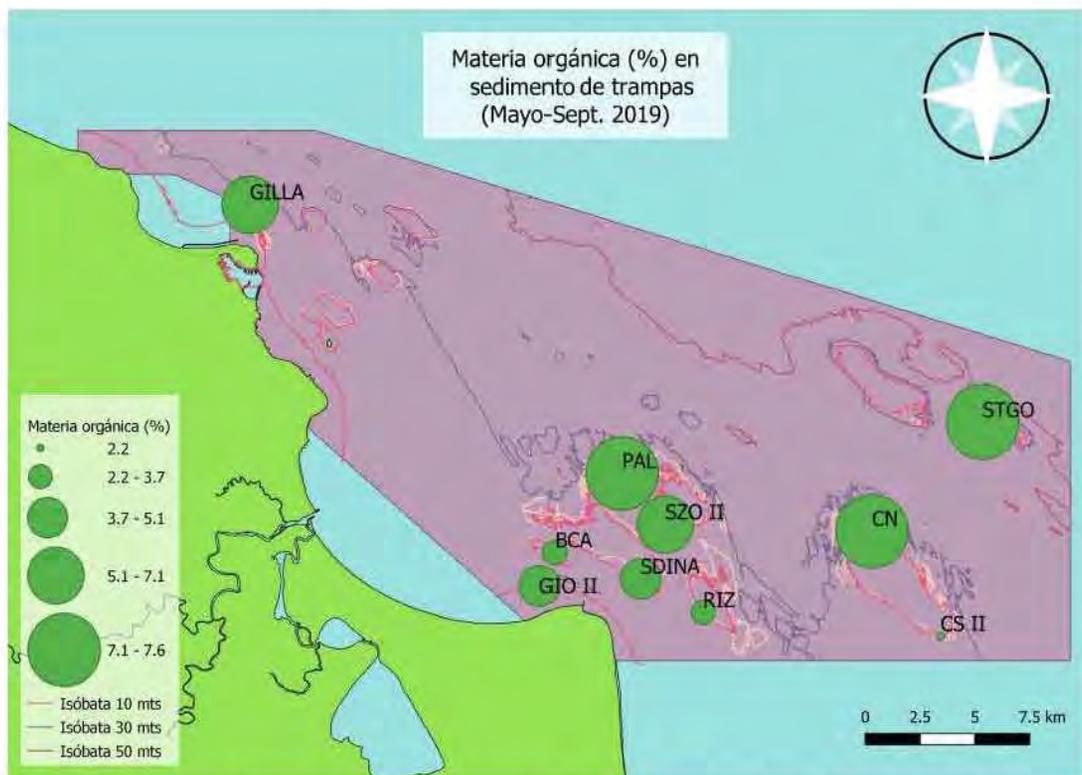
En el caso del sedimento de trampas (mayo-septiembre, 2019), es evidente un aumento de hasta 3 % en el contenido de materia orgánica. Para dicho lote, el porcentaje de MO varió entre 2.2-7.6 % con un promedio de  $5.5 \pm 2.0$  %. En este caso, los sitios con los valores más altos fueron Palma (PAL 7.6 %) y Santiago (STGO 7.5 %), contrario a lo que se esperaba dada la distancia a la que se encuentran de la costa y las descargas fluviales directas. Los altos valores de MO en estos arrecifes sugieren que este componente proviene del sur, al ser acarreado por las corrientes que viajan desde esa dirección durante la época del muestreo y que es depositado posteriormente en las partículas que se van asentando al fondo. No obstante, Cabezo Sur II (CS II) y Blanca (BCA), también ubicados al sur, fueron los sitios que registraron las cifras más bajas 2.2 % y 3.4 % respectivamente. La falta de información sobre las características de sedimento en esta zona dificulta encontrar alguna relación que explique la distribución de materia orgánica, pues como se puede observar en la subfigura 4.4b, la variabilidad espacial de sus concentraciones no parece seguir un patrón determinado por su ubicación geográfica.

Porcentajes altos de materia orgánica en el material capturado por trampas de sedimento han sido reportados previamente por otros autores que estudian el flujo de carbono en el océano. De acuerdo a ellos, la diferencia en las proporciones de MO se debe al proceso de remineralización, es decir, la cantidad de materia orgánica que realmente es suministrada al lecho marino es mucho mayor a la registrada en los sedimentos depositados porque la remineralización que experimenta en la columna de agua reduce gradualmente su concentración en este compartimento (Wakeham *et al.*, 1980; Baker *et al.*, 1991; Szmytkiewicz y Zalewska, 2014). Lo anterior sugiere que la materia orgánica adsorbida a las partículas de sedimento de las trampas es un reflejo parcial de la cantidad original en la que ingresa a la zona marina del PNSAV antes de ser degradada durante su hundimiento hacia el fondo.

Una explicación alterantiva a los valores altos de MO obtenidos en este trabajo se relaciona con las condiciones de almacenamiento de las trampas ya que una vez extraídas del mar, los recipientes de colecta se mantuvieron a temperatura ambiente durante semanas, propiciando el agotamiento de oxígeno en las muestras como resultado de la actividad microbiana. Se sabe que en ocasiones existe una preservación preferencial de la MO cuando los sedimentos se encuentran bajo condiciones anóxicas (Calvert, 1987) y experimentalmente resultados anormalmente altos en las estimaciones de materia orgánica cuando se emplean técnicas de oxidación crómica han sido observados con la presencia de carbono en los sedimentos marinos (Buchanan y Longbottom, 1970).



(a) Sedimento superficial. Junio, 2018.



(b) Sedimento de trampas. Mayo-Septiembre, 2019.

Figura 4.4: Variación espacial de MO (%) en (a) sedimento superficial y (b) sedimento de trampas del PNSAV.

Además de la determinación del contenido orgánico en las muestras, otro punto importante para este trabajo era la posibilidad de comparar el porcentaje de MO entre partículas sedimentarias de diferente tamaño con el fin de conocer la relación entre estos parámetros. Por ello este análisis se replicó en algunas de las fracciones de sedimento superficial obtenidas durante el proceso de tamizado secuencial. En la tabla 4.3 se observa la cantidad de materia orgánica presente tanto en la muestra total tamizada a 250  $\mu\text{m}$  como en las diferentes fracciones. Los datos se representan gráficamente en la figura 4.5.

Tabla 4.3: Comparación del contenido de materia orgánica (%) entre sedimento superficial total y sus fracciones.

Comparación de MO (%) entre fracciones								
	Muestra total	$\phi$ 0.75	$\phi$ 2.5	$\phi$ 2.75	$\phi$ 3	$\phi$ 3.25	$\phi$ 3.5	$\phi$ 3.75
<b>Cabezo Sur (CS)</b>	0.1				< 0.1			
<b>Santiagoillo (SGUILLO)</b>	0.1		< 0.1					
<b>Sargazo (SZO)</b>	0.5		0.4					
<b>Giote (GIO)</b>	< 0.1				0.2	0.5	0.1	< 0.1
<b>Jamapa (JMP)</b>	0.5				0.2	0.4	0.4	< 0.1
<b>Mersey (MER)</b>	1.7							0.2
<b>Hornos (HOR)</b>	0.4	< 0.1						
<b>Blanquilla (BQA)</b>	0.2			0.1				
<b>Gallega (GALL)</b>	3.7				1.6	1.1	1.1	
<b>Vergara (VGA)</b>	< 0.1			< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	

De acuerdo a la figura 4.5 es interesante notar que el único caso en el que fracciones de tamaño < 250  $\mu\text{m}$  contienen mayor cantidad de materia orgánica es en la muestra Giote (GIO), la cual en su forma total presentó un contenido menor al límite de detección (< 0.1%), pero para las fracciones  $\phi$ 3,  $\phi$  3.25, y  $\phi$  3.5 muestra un aumento en el % MO, teniendo en  $\phi$  3.25 su valor más alto (0.5%), lo que podría explicarse por la mayor afinidad de la MO a adherirse a partículas de menor tamaño; no obstante, considerando lo observado en las demás muestras, no hay una tendencia en la que las fracciones de menor tamaño de partícula (177-72  $\mu\text{m}$ ) retengan más materia orgánica que la muestra total tamizada a 250  $\mu\text{m}$ .

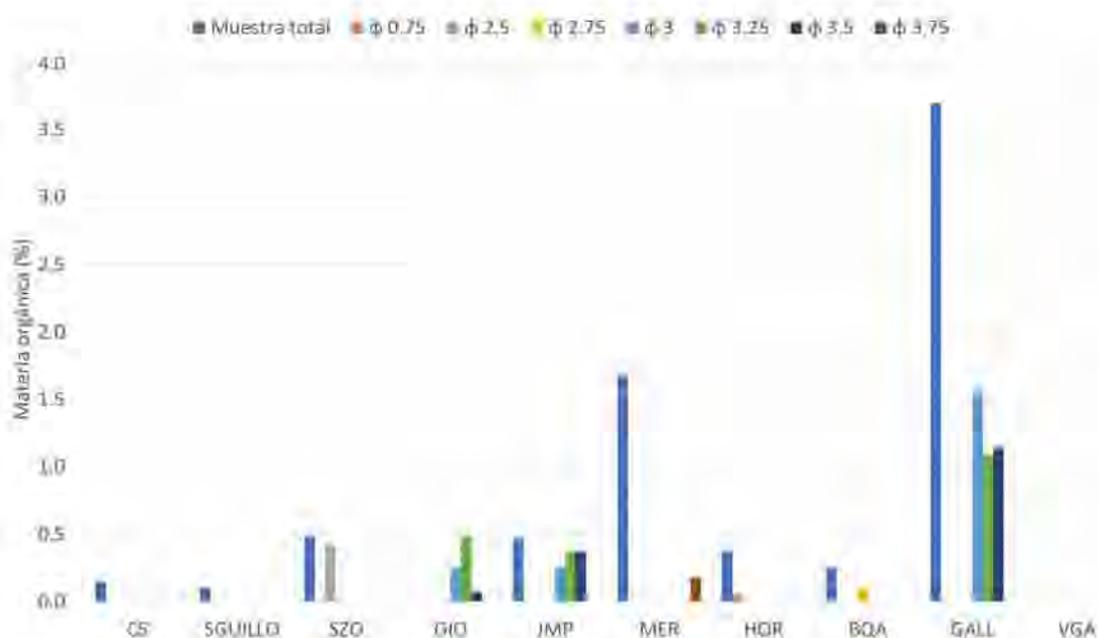


Figura 4.5: Comparación del contenido de materia orgánica (%) entre sedimento superficial total y sus fracciones.

Los resultados de análisis estadísticos realizados para determinar la significancia de esta relación se muestran más adelante, sin embargo, pese a la idea general que asocia a los compuestos orgánicos con sedimento finos, varios autores han reportado que la distribución de los contaminantes es más heterogénea de lo que se reporta en la literatura y que el fenómeno de la contaminación tiende a igualar las concentraciones en las distintas fracciones sedimentarias ya sea por la formación de agregados que se comportan químicamente como arcillas o por las condiciones hidrodinámicas que movilizan los compuestos a diferentes sitios, modificando el papel del tamaño de la partícula en la adsorción (Schorer, 1997; Krauss y Wilcke, 2002; Devesa-Rey *et al.*, 2011).

### 4.3. Carbonatos

En el PNSAV, los carbonatos son compuestos de gran importancia ya que forman parte de los constituyentes elementales que integran las estructuras arrecifales y pueden ser un indicador del estado del ecosistema.

De manera análoga a lo realizado con MO, el contenido de carbonatos se determinó en las 20 muestras, realizando también nuevamente el análisis para las fracciones del sedimento superficial. En la siguiente tabla se presentan los porcentajes de carbonatos obtenidos tanto en sedimento superficial como en el material colectado por las trampas.

Tabla 4.4: Carbonatos (%) en sedimento superficial y de trampas proveniente del PNSAV.

Sedimento superficial		Sedimento de trampas	
Sitio	% Carbonatos	Sitio	% Carbonatos
Cabezo Sur (CS)	80.0	Galleguilla (GILLA)	10.7
Santiaguillo (SGUILLO)	80.0	Blanca (BCA)	7.9
Sargazo (SZO)	76.9	Palma (PAL)	13.5
Giote (GIO)	14.4	Salmedina (SDINA)	16.8
Jamapa (JMP)	8.9	Sargazo (SZO) II	10.7
Mersey (MER)	25.7	Cabezo Sur (CS) II	50.0
Hornos (HOR)	29.7	Cabezo Norte (CN)	19.3
Blanquilla (BQA)	82.1	Santiago (STGO)	15.3
Gallega (GALL)	20.5	Rizo (RIZ)	21.4
Vergara (VGA)	16.4	Giote II (GIO II)	6.4
<b>Prom.</b>	<b>43.5</b>	<b>Prom.</b>	<b>17.2</b>
<b>D.S</b>	<b>31.8</b>	<b>D.S</b>	<b>12.5</b>
<b>Mín.</b>	<b>8.9</b>	<b>Mín.</b>	<b>6.4</b>
<b>Máx.</b>	<b>82.1</b>	<b>Máx.</b>	<b>50.0</b>

La figura 4.6 representa los valores del contenido de carbonato en las muestras. Las barras de color azul claro son del sedimento superficial mientras que las azul oscuro corresponden al material de las trampas. En la figura de la esquina superior derecha se señalan los pares de sitios con mayor y menor contenido de carbonatos en ambos tipos de sedimento. El sentido de las flechas indica la magnitud del valor (hacia arriba = alto %; hacia abajo = bajo %).

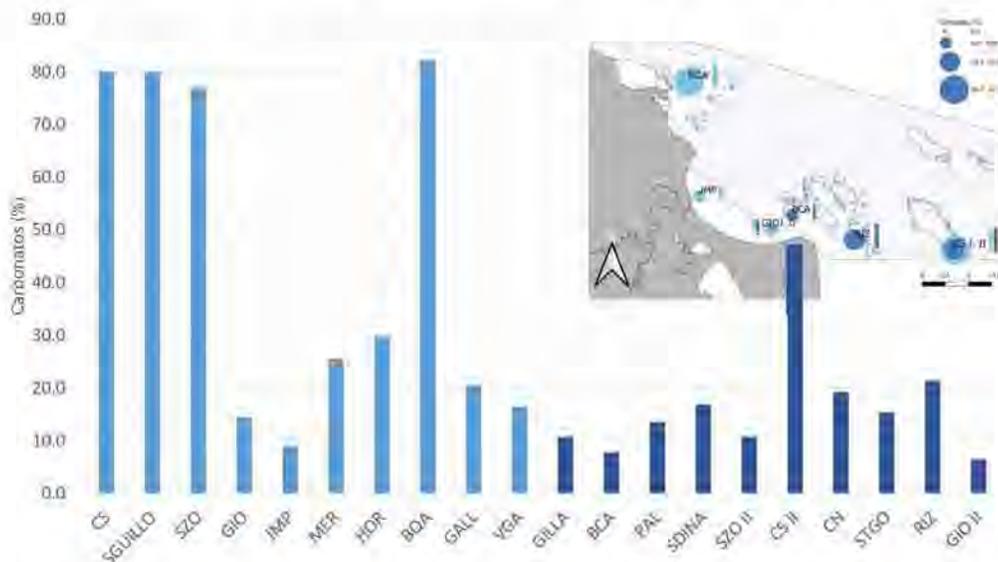


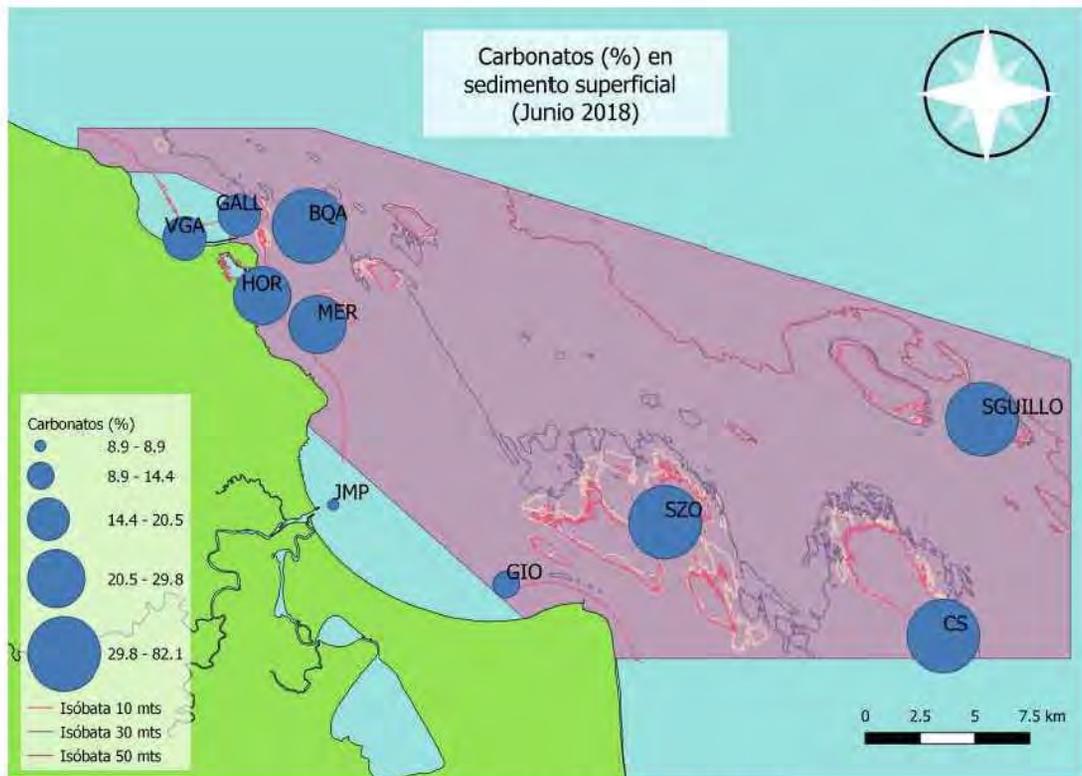
Figura 4.6: Contenido de carbonatos (%) en sedimento superficial y de trampas del PNSAV.

En sedimento superficial, el promedio de carbonatos fue de  $43.5 \pm 31.8\%$ ; los valores más altos se obtuvieron en Blanquilla (BQA 82.1%), Cabezo Sur (CS 80.0%) y Santiaguillo (SGUILLO 80.0%), mientras que los más bajos correspondieron a los sitios de Jamapa (JMP 8.9%), Giote (GIO 14.4%) y Vergara (VGA 16.4%). Al observar la subfigura 4.7a, es posible notar que los sitios con mayor contenido de carbonatos se encuentran alejados de la costa (>10 km), distanciamiento que podría estar asociado con la preservación de estos compuestos, reflejando el relativo buen estado en el que se encuentran los bancos arrecifales de estas islas (SEMARNAT, 2017). En este sentido, la lejanía es un indicador de conservación, de ahí que Jamapa, Giote y Vergara, al estar cercanos a la costa mostraran un declive en la concentración de carbonatos.

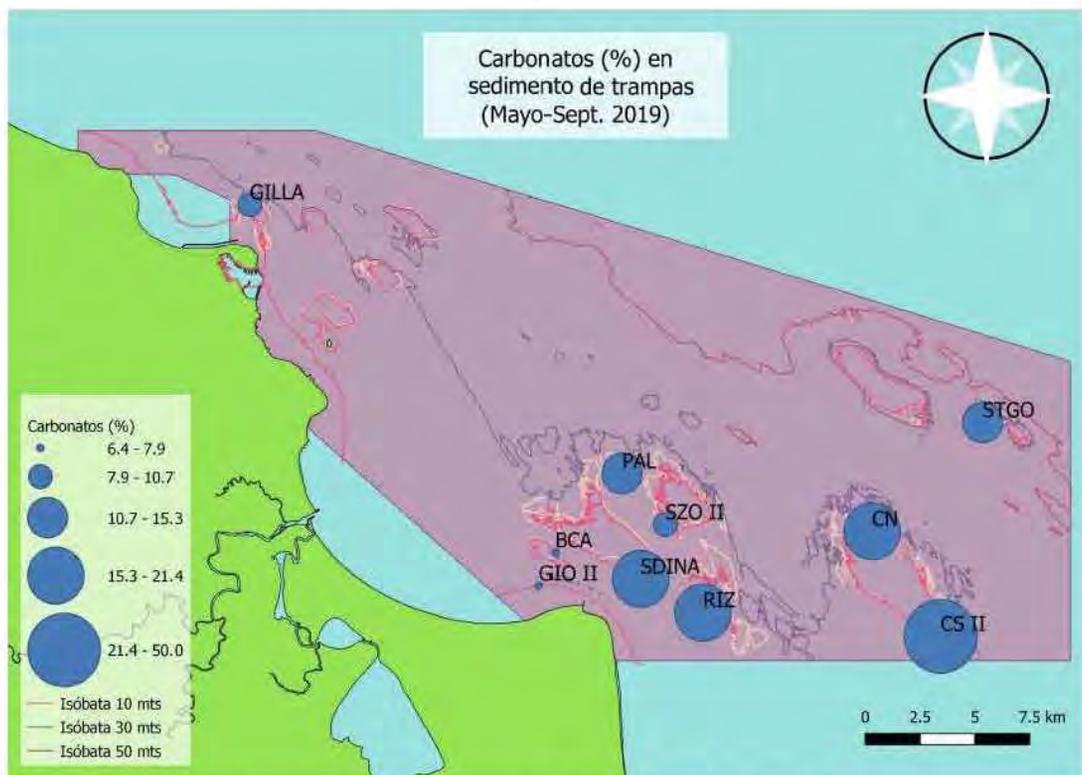
Es interesante notar que los mismos sitios con un alto contenido de carbonatos se caracterizan por presentar un porcentaje de arenas >90%. Se ha visto que en algunos puntos del PNSAV, sedimentos de este tamaño pueden ser originados por la abrasión del sistema arrecifal durante las tormentas en la temporada de lluvias y depositarse directamente como partículas biogénicas carbonatadas en el lecho marino, de ahí que las muestras de sedimento superficial estén enriquecidas en este componente. Por otra parte, en zonas cercanas a la costa se ha descrito un efecto de dilución de carbonatos como consecuencia de entradas terrígenas al sistema derivadas de descargas continentales, lo que explicaría las observaciones anteriores (Rosales-Hoz *et al.*, 2008).

Como se mencionó, el sedimento obtenido por trampas presentó valores más bajos de carbonatos en comparación con el sedimento superficial. Las concentraciones variaron entre 6.4% y 50.0% con un promedio de  $17.2 \pm 12.5\%$ . Los sitios con un mayor contenido de carbonatos fueron Cabezo Sur II (CS II 50.0%) y Rizo (RIZ 21.4%) mientras que los valores más bajos se encontraron en Giote (GIO 6.4%) y Blanca (BCA 7.9%) como se observa en la subfigura 4.7b. A pesar de la diferencia en las concentraciones entre ambos lotes, Cabezo Sur (CS) se sigue considerando como uno de los arrecifes mejor conservados en función de su contenido de carbonatos y Giote (GIO) como uno de los más afectados por la influencia continental. No obstante, tampoco fue posible establecer un patrón de distribución claro para estas muestras, pues hay sitios alejados de la costa que aun así presentan valores intermedios de carbonatos.

La disminución en los valores del porcentaje de carbonatos también puede ser atribuida a las condiciones en las trampas de sedimento. En microambientes anóxicos, se ha observado que después de que ocurren las reacciones de oxidación de la materia orgánica suceden las de sulfato reducción lo que a largo plazo da como resultado un aumento en la alcalinidad y la precipitación de minerales de carbonato, sin embargo, durante la etapa inicial de este proceso no ocurre precipitación sino disolución del carbonato ya que la disminución del pH en esta fase es mayor a la alcalinidad alcanzada, de ahí que en los sedimentos de las trampas la presencia de carbonatos se vea disminuida (Morse, 2003).



(a) Sedimento superficial. Junio, 2018.



(b) Sedimento de trampas. Mayo-Septiembre, 2019.

Figura 4.7: Variación espacial de carbonatos (%) en (a) sedimento superficial y (b) sedimento de trampas del PNSAV.

De manera análoga a lo realizado con materia orgánica, se comparó el contenido de carbonatos entre las diferentes fracciones sedimentarias de las muestras pertenecientes al de sedimento superficial. Los datos se presentan en la tabla 4.5 y la figura 4.8.

Tabla 4.5: Comparación del contenido de carbonatos (%) entre sedimento superficial total y sus fracciones.

Comparación de carbonatos (%) entre fracciones								
	Muestra total	$\phi$ 0.75	$\phi$ 2.5	$\phi$ 2.75	$\phi$ 3	$\phi$ 3.25	$\phi$ 3.5	$\phi$ 3.75
<b>Cabezo Sur (CS)</b>	80.0				84.1			
<b>Santiaguillo (SGUILLO)</b>	80.0		84.1					
<b>Sargazo (SZO)</b>	76.9		84.1					
<b>Giote (GIO)</b>	14.3				17.4	17.4	18.5	11.3
<b>Jamapa (JMP)</b>	8.9				19.5	18.5	21.0	13.3
<b>Mersey (MER)</b>	25.7							20.5
<b>Hornos (HOR)</b>	29.7	66.9						
<b>Blanquilla (BQA)</b>	82.1			83.1				
<b>Gallega (GALL)</b>	20.5				23.6	18.5	18.5	
<b>Vergara (VGA)</b>	16.4			19.5	22.6	24.6	25.7	

Contrario a lo ocurrido con MO, se observa que las fracciones comprendidas entre  $\phi$  0.75 y  $\phi$  3.5, tienen un mayor porcentaje de carbonatos (un aumento entre 2 y 3%) en comparación con el contenido en las muestras totales para todos los casos excepto Mersey (MER), la cual tuvo un valor mayor en su tamaño original tamizado a 250  $\mu\text{m}$ . Este comportamiento es similar a lo observado por Skoček y Saadallah (1972) quienes, al analizar arenas eólicas provenientes de un desierto al sur de Irak, encontraron que los carbonatos se concentran en las fracciones más finas del sedimento, lo que puede deberse a que los granos de sedimento de menor tamaño sean en sí mismos partículas de carbonatos, explicando la aparente mayor concentración en estas fracciones.

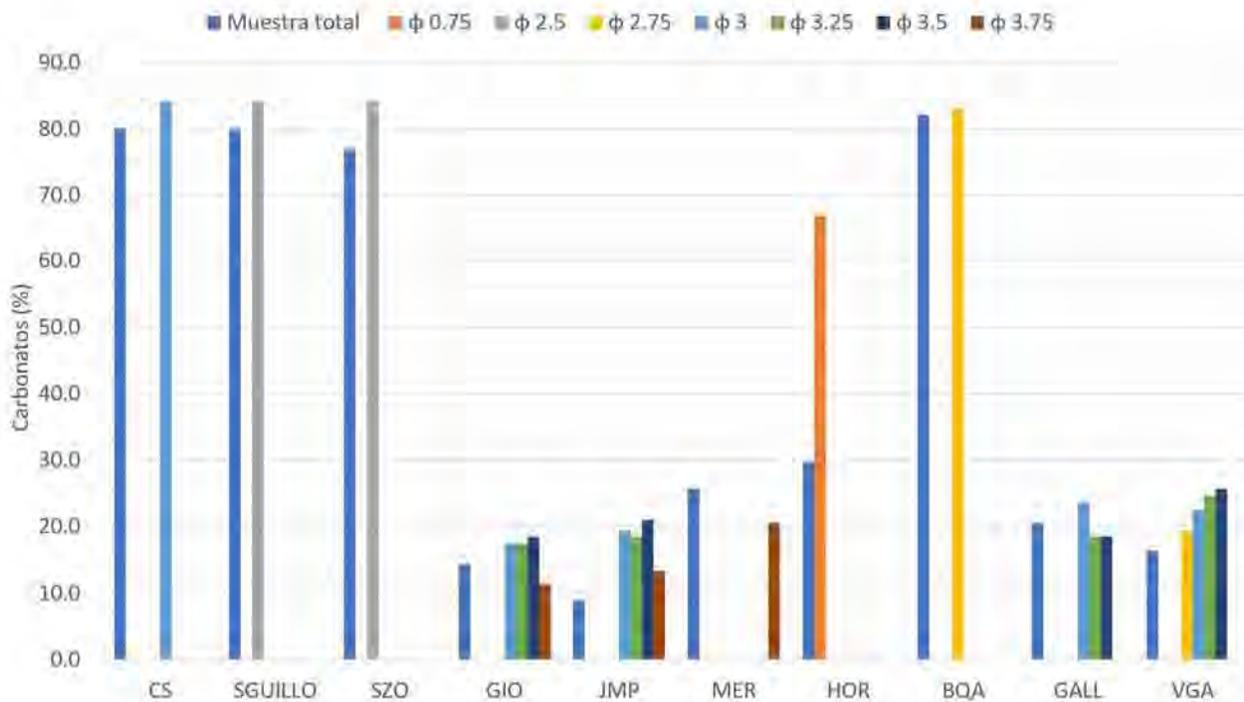


Figura 4.8: Comparación del contenido de carbonatos (%) entre sedimento superficial total y sus fracciones.

#### 4.4. Contaminantes organoclorados

En las tablas B.3 y B.4 del anexo, se muestran las concentraciones (ng/g) de cada uno de los 16 plaguicidas organoclorados y 7 bifenilos policlorados analizados en el sedimento del PNSAV. Tanto BPC como POC fueron detectados en todas las muestras sugiriendo un problema de contaminación ubicua por estos compuestos en el ambiente marino del Sistema Arrecifal Veracruzano.

Con el fin de sintetizar la información relevante, la discusión de los resultados se realizará por grupos de compuestos organoclorados conformados de la siguiente manera:  $\Sigma$ BPC (CB28, CB52, CB101, CB118, CB138, CB153 y CB180),  $\Sigma$ HCH ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\delta$ -HCH),  $\Sigma$ DDT ( $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDT) y  $\Sigma$ Ciclodienos (Heptacloro, Aldrín, Epóxido de heptacloro, Endosulfán I, Dieldrín, Endrín, Endosulfán II, Endrín aldehído y Sulfato de endosulfán). Las concentraciones de contaminantes en sedimento superficial y de trampas se presentan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Concentración de contaminantes organoclorados (ng/g) en sedimento del PNSAV.

Sedimento superficial					Sedimento de trampas				
Sitio	$\Sigma$ BPC	$\Sigma$ HCH	$\Sigma$ DDT	$\Sigma$ Ciclodienos	Sitio	$\Sigma$ BPC	$\Sigma$ HCH	$\Sigma$ DDT	$\Sigma$ Ciclodienos
<b>CS</b>	12.99	62.59	34.11	91.54	<b>GILLA</b>	470.35	1366.16	2155.65	2909.75
<b>SGUILLO</b>	11.59	52.03	12.35	82.54	<b>BCA</b>	582.64	964.88	663.35	4690.44
<b>SZO</b>	21.18	55.27	25.15	78.07	<b>PAL</b>	99.81	196.15	36.05	877.88
<b>GIO</b>	19.86	40.45	17.09	39.12	<b>SDINA</b>	497.35	1316.31	330.82	6450.50
<b>JMP</b>	20.92	46.85	25.86	66.10	<b>SZO II</b>	147.07	285.77	521.98	354.09
<b>MER</b>	29.79	102.80	25.68	104.45	<b>CS II</b>	51.75	291.91	< 0.01	704.94
<b>HOR</b>	20.27	22.10	16.21	47.81	<b>CN</b>	528.40	886.73	498.68	1838.55
<b>BQA</b>	25.16	75.46	17.85	99.79	<b>STGO</b>	513.64	452.14	523.35	829.49
<b>GALL</b>	27.31	78.42	< 0.01	17.21	<b>RIZ</b>	546.01	247.80	45.37	465.27
<b>VGA</b>	14.28	75.15	22.26	93.11	<b>GIO II</b>	129.18	476.90	778.35	988.68
<b>Prom</b>	20.34	61.11	19.66	71.97	<b>Prom</b>	356.62	648.48	555.36	2010.96
<b>D.S</b>	6.05	22.88	9.32	28.87	<b>D.S</b>	218.17	448.43	625.06	2062.67
<b>Mín.</b>	11.59	22.10	< 0.01	17.21	<b>Mín</b>	51.75	196.15	< 0.01	354.09
<b>Máx.</b>	29.79	102.80	34.11	104.45	<b>Máx</b>	582.64	1366.16	2155.65	6450.50

El aspecto más notorio de la tabla 4.6 es el incremento excesivo en las concentraciones de organoclorados en el sedimento de trampas. Un comportamiento similar fue reportado al estudiar los flujos verticales de contaminantes orgánicos y su reciclamiento en el Lago Superior en E.E.U.U. De acuerdo a los resultados las concentraciones de BPC en sedimento colectado por trampas eran hasta 100 veces mayores a las encontradas en sólidos suspendidos y sedimento superficial (Baker *et al.*, 1991; Jeremiason *et al.*, 1998). Un aumento en los niveles de diferentes plaguicidas organoclorados también ha sido observado en este tipo de material por Chi (2009).

Los investigadores sugieren que el enriquecimiento de contaminantes organoclorados en el sedimento de las trampas en comparación con el depositado en el fondo está relacionado con el transporte vertical y reciclamiento biogeoquímico de estos compuestos. Una vez que el contaminante llega al agua, experimenta una partición entre las fases disuelta y particulada, influenciada por el contenido de materia orgánica del sólido al que se adsorbe. Dada su baja solubilidad, los contaminantes tienden a ser captados por las partículas que se van asentando y de este modo se transportan eficientemente desde las aguas superficiales al fondo marino (Baker *et al.*, 1991; Jeremiason *et al.*, 1998; Chi, 2009).

Ahora bien, los flujos verticales de partículas en los océanos están dominados por pellets fecales del zooplancton y “nieve marina”, componentes que pueden adquirir contaminantes orgánicos a través de los procesos de bioconcentración, y bioadsorción. La magnitud de la concentración de organoclorados en los sedimentos sugiere que las partículas atrapadas por las trampas son predominantemente sólidos biogénicos enriquecidos en estas sustancias por los procesos anteriormente mencionados (Baker *et al.*, 1991; Jeremiason *et al.*, 1998; Chi, 2009).

No hay evidencia de que los contaminantes sean reciclados significativamente durante su trayecto a través de la columna de agua, más bien, los estudios de flujos de masa determinaron que el reciclamiento ocurre mayoritariamente en la zona bentónica, cuando las partículas finalizan su descenso hacia el fondo (Baker *et al.*, 1991; Jeremiason *et al.*, 1998; Chi, 2009), lo que explicaría las bajas concentraciones de organoclorados en el sedimento superficial. Este hallazgo resalta la importancia del papel de los organismos bentónicos para atenuar el impacto de la contaminación en los sedimentos y a su vez es una señal de alerta pues indica que son un punto importante de entrada de organoclorados hacia la red trófica marina.

Los menores niveles de contaminantes en este tipo de muestras superficiales también podrían estar asociados con las condiciones hidrodinámicas en los sitios donde se distribuyen los compuestos, pues mientras en el sedimento de las trampas se concentra la carga total de organoclorados que entran al sistema arrecifal, en el sedimento superficial puede haber un efecto de dilución de las concentraciones por acción de las corrientes marinas y porque el área en la que se distribuyen los contaminantes es mucho mayor al tamaño de las trampas.

Dada la disparidad en los niveles de contaminantes, la discusión del siguiente apartado se hará de forma separada para los dos grupos de sedimentos obtenidos de forma y en fechas diferentes y por lo que pueden representar en los procesos antes descritos.

#### 4.4.1. Contaminantes organoclorados en sedimento superficial

Como se puede observar en la figura 4.9, y a partir de los datos de la tabla 4.6, las concentraciones de organoclorados en sedimento del PNSAV variaron en un amplio rango desde  $< 0.01$  -104.45 ng/g con un promedio de  $43.27 \pm 30.21$  ng/g. La concentración más alta fue medida en la estación Mersey (MER), mientras que el valor más bajo se encontró en Hornos (HOR), ambos coincidiendo a su vez en ser los sitios que poseen el valor más alto y bajo de contenido de lodos respectivamente.

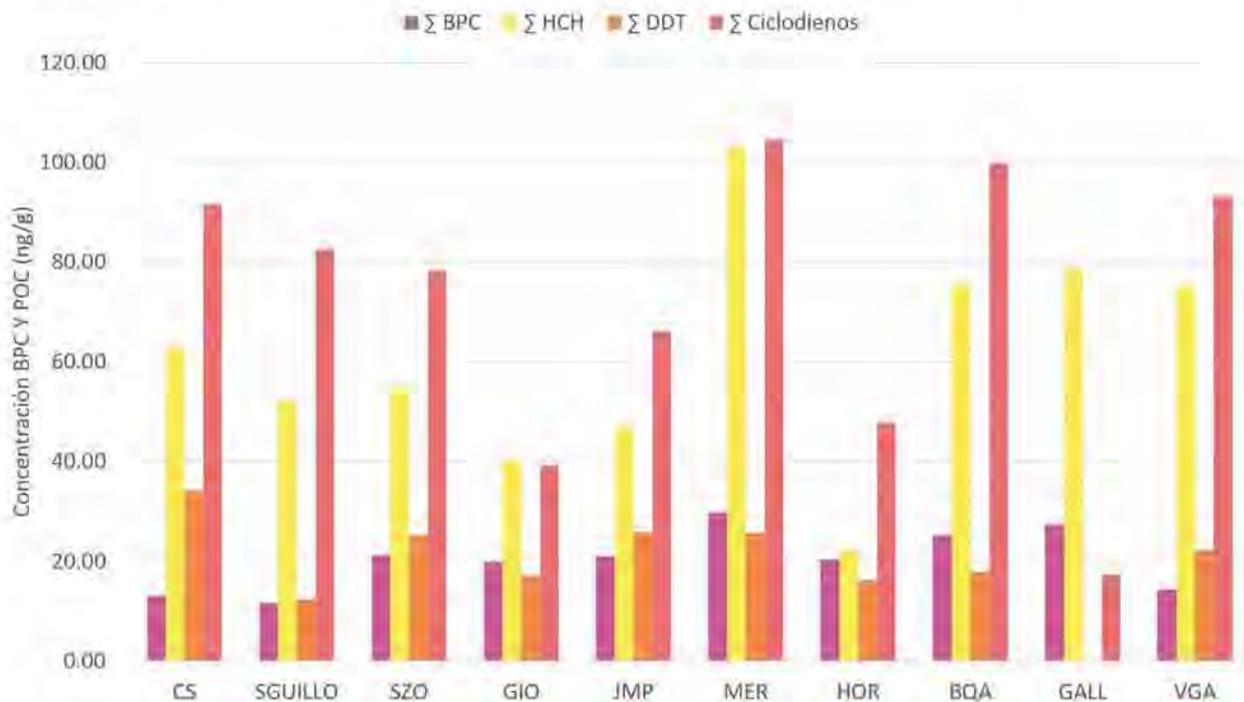


Figura 4.9: Concentración de BPC y POC (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

De mayor a menor, la proporción relativa de cada grupo a la contaminación total se ordenó de la siguiente manera: los Ciclodienos fueron los más abundantes al representar el 41.58 % de los todos los organoclorados, le siguen los grupos de HCH y BPC aportando 35.31 % y 11.75 % respectivamente y en último lugar se encuentran los DDT cuya contribución colectiva fue de 11.36 %.

Si bien en la figura 4.9 es posible observar que el problema de la contaminación afecta principalmente a los arrecifes de Mersey (MER) y Blanquilla (BQA) ubicados en el grupo norte y por ende susceptibles a la actividad antropogénica por su cercanía al puerto y la costa, es importante mencionar que alrededor de las zonas núcleo Santiaguillo (SGILLO) y Giote (GIO), los niveles de contaminantes se mantienen relativamente elevados (alcanzando máximos de 40-80 ng/g), lo que denota que incluso en sus áreas más conservadas, la integridad ecológica del sistema arrecifal está en riesgo.

#### 4.4.2. Contaminantes organoclorados en sedimento de trampas

En comparación con las muestras anteriores, las concentraciones de organoclorados en los sedimentos que se van depositando se presentaron en un rango mucho más amplio, variando desde  $< 0.01$  a  $6450.50$  ng/g, con un promedio de  $892.85 \pm 1252.27$  ng/g, resultado que desde un inicio señala la gran heterogeneidad de los datos.

En la figura 4.10 se presentan las concentraciones de organoclorados en el sedimento de las trampas. En la esquina superior derecha se señalan los pares de sitios con mayor y menor cantidad de contaminantes entre las muestras de las diferentes campañas (Grupo Norte - sedimento superficial; Grupo Sur - sedimento de trampas).

De acuerdo a la figura 4.10, en cuanto al sedimento de las trampas, el sitio con mayor cantidad de contaminantes fue Salmedina (SDINA), mientras que las concentraciones “más bajas” se encontraron en Cabezo Sur II (CS II). Tomando en cuenta la proporción relativa de cada grupo organoclorado, su contribución en orden descendiente es la siguiente: Ciclodienos encabezan como los compuestos dominantes con una aportación de 56.31 % al conjunto de contaminantes, seguidos de los HCH y DDT con 18.16 % y 15.55 % respectivamente, encontrándose los BPC en menor cantidad al representar el 9.99 %. No obstante, también hay que tener presente que la magnitud en la que se presentan los ciclodienos puede ser debida no sólo a sus concentraciones sino también a la cantidad de compuestos individuales que constituye el grupo, ya que en comparación con los otros, éste último está constituido por nueve contaminantes, de modo que la contribución de los demás grupos no es despreciable.

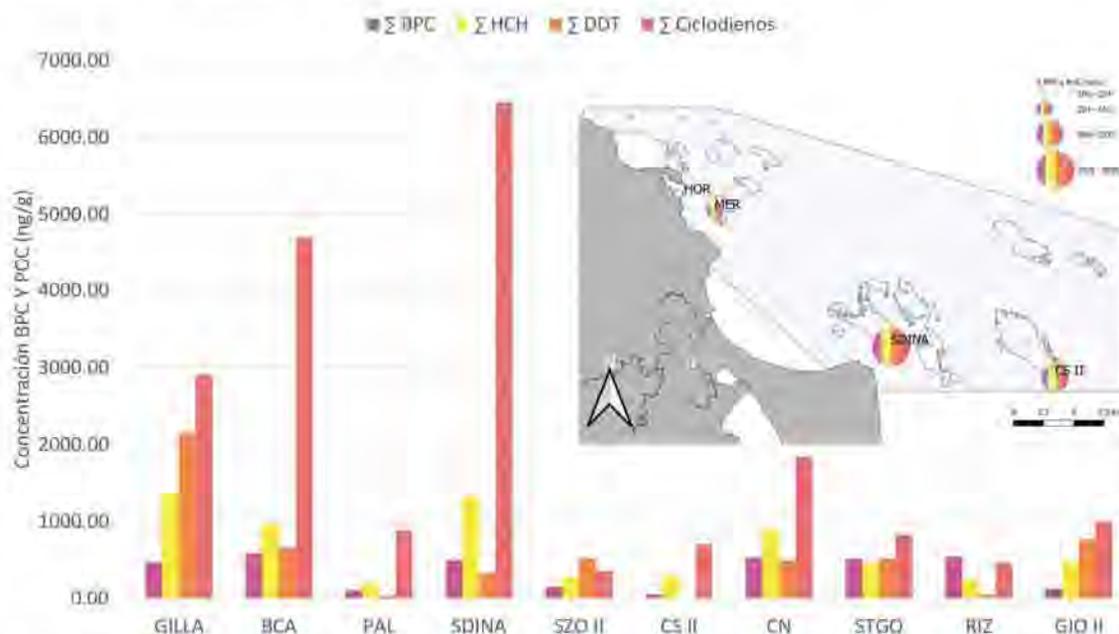


Figura 4.10: Concentración de BPC y POC (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

Si bien, Salmedina (SDINA), Blanca (BCA) y Galleguilla (GILLA) son los sitios más afectados por la contaminación, las concentraciones de organoclorados que fueron encontradas en cada una de las estaciones representan puntos críticos con un fuerte impacto ambiental asociado a este problema.

La literatura existente respecto a la contaminación por organoclorados en sedimento de trampas es escasa, antigua y sólo se ha llevado a cabo en cuerpos de agua dulce, por lo que la comparación de los resultados en las siguientes secciones se ve limitada a los pocos estudios encontrados, los cuales atribuyen la magnitud de las concentraciones al uso intensivo de contaminantes en la región de estudio (Baker *et al.*, 1991; Jeremiason *et al.*, 1998; Chi, 2009).

Si no se toma en cuenta el tipo de sedimento capturado por las trampas (*settling particles*), niveles tan elevados de plaguicidas organoclorados ( $\approx 1500$  ng/g) han sido registrados en el lago Uluabat en Turquía como consecuencia de la aplicación indiscriminada de estas sustancias en cultivos (Barlas *et al.*, 2006). Esta cifra es comparable con las concentraciones individuales de epóxido de heptacloro y endrín aldehído encontradas en este estudio (1670.87 y 1056.41 ng/g respectivamente), sin embargo, considerando la diferencia en el tipo de sedimento, esta comparación no tiene utilidad más allá de inferir las posibles fuentes de contaminantes aplicables al trabajo actual.

La revisión de las investigaciones que se han realizado en torno al tema en zonas costeras y otros cuerpos de agua epicontinentales se resume en la tabla 4.7. Los datos presentados en ella serán comparados con los resultados obtenidos en este estudio en los siguientes apartados.

Tabla 4.7: Comparación de las investigaciones que se han realizado en torno al tema en zonas costeras y otros cuerpos de agua epicontinentales.

Localización	Año de muestreo	$\Sigma$ BPC	$\Sigma$ HCH	$\Sigma$ DDT	Referencia
Lago Superior, EUA. (Sedimento de trampas)	1984	807-2017	x	x	Baker <i>et al.</i> , 1991; Jeremiason <i>et al.</i> , 1998
Río Haihe, China (Sedimento de trampas)	2006-2008	x	21.2-138.4	30-245.7	Chi, 2009
PNSAV (Sedimento de trampas)	2018	51.75-582.64	196.15-1366.16	<0.01-2155.65	Presente estudio
Puerto de Alejandría, Egipto	x	0.9-1210	<ld	0.25-885	Barakat <i>et al.</i> , 2002
Línea costera Singapur	2003	1.4-329.6	3.3 -46.2	2.2-11.9	Wurl y Obbard, 2005
Bahía de Chetumal, Arrecife Mesoamericano	2000	0.74-4.26	0.08-4.47	nd -0.59	Noreña-Barroso <i>et al.</i> , 2007
Costa mar Báltico	2001-2002	0.04-6.2	0.010-0.6	0.13-5	Pikkarainen, 2007
Mar Bohai, China	2006	x	0.2-3.6	0.24-5.7	Hu, <i>et al.</i> , 2009
Puerto Karachi, Pakistán	2002-2003	x	0.002-0.483	0.003-4.57	Khan, <i>et al.</i> , 2010
Costa Cantabria, España	2006	x	x	0.5-0.9	Gómez <i>et al.</i> , 2011
Parque Nacional Las Calanques, Marsella	2010	9.1-226.9	0.1-31.4	0.7-114.3	Syakti <i>et al.</i> , 2012
Costa mediterránea de Egipto	2009	0.31-1.95	0.09-3.31	0.08-3.31	El Nemr <i>et al.</i> , 2012
Costa mediterránea de Egipto	x	0.29-377	x	0.07-81.5	Barakat <i>et al.</i> , 2013
Bahía Shantou, China	2011	0.54-26.9	0.35-4.54	0.14-6.46	Shi <i>et al.</i> , 2016
Estuario río Tíber, Italia	2014-1015	3.73-79.30	0.07-1.71	0.28-3.86	Montuori, <i>et al.</i> , 2016
Puerto Sydney, Australia	1999;2000;2004	nd-2601	nd-626	nd-5384	Birch, 2017
Bahía Babitonga, Brasil	2012	<ld-19.1	<ld-1.2	<ld- 122	Rizzi <i>et al.</i> , 2017
Estuario Rosseta, Egipto	2017	0.98-2.03	1.97-4.65	x	Abbasy, 2018
Bahía Quingduizi, China	2012	0.79-2.41	0.03-0.18	0.24-31.14	Yang <i>et al.</i> , 2020
Estuario río Pearl, China	2017	4.6-187.4	0.43-2.14	1.83-6.98	Tang <i>et al.</i> , 2020
PNSAV	2018	11.59-29.79	22.10-102.80	<0.01-34.11	Presente estudio

### 4.4.3. $\Sigma$ Bifenilos policlorados

#### Sedimento superficial, junio, 2018

Los bifenilos policlorados fueron detectados en todas las muestras, evidenciando que son un problema de contaminación en el área en general. De entre los congéneres identificados, el CB28 fue el compuesto predominante al encontrarse en mayores concentraciones (hasta 16.46 ng/g alrededor de Gallega (GALL) y estar presente en casi todos los sitios a excepción de Bahía Vergara (VGA), en contraste con el CB180 que alcanzó un valor máximo de sólo 2.24 ng/g en la estación Blanquilla (BQA). Las concentraciones de los congéneres individuales variaron entre < 0.01 y 16.46 ng/g, pero considerando la aportación colectiva de los siete bifenilos, la  $\Sigma$ BPC varió en un rango entre 11.59 a 29.79 ng/g teniendo como promedio  $20.34 \pm 6.05$  ng/g.

Comparando con los datos de la tabla 4.7, los niveles de  $\Sigma$ BPC en el PNSAV fueron en general más bajos que los reportados en otras zonas costeras caracterizadas por tener mayor densidad poblacional y desarrollo industrial como son el puerto de Alejandría (Barakat *et al.*, 2002), las costas de Singapur (Wurl y Obbard, 2005) y Egipto (Barakat *et al.*, 2013), el puerto de Sidney en Australia (Birch, 2017) y el estuario del río Pearl en China (Tang *et al.*, 2020). Las concentraciones máximas de bifenilos totales únicamente son comparables con las de la Bahía Shantou en China (Shi *et al.*, 2016), pero superan los niveles reportados en otros lugares como son las Bahías de Chetumal y Babitonga (Noreña-Barroso *et al.*, 2007; Rizzi *et al.*, 2017).

La distribución espacial de  $\Sigma$ BPC en el PNSAV se muestra en la figura 4.11 y como se puede observar, los arrecifes del grupo norte mostraron las mayores concentraciones de bifenilos totales, siendo Mersey (MER) el sitio más impactado con 29.79 ng/g, seguido de Gallega (GALL) y Blanquilla (BQA) con 27.31 y 25.16 ng/g respectivamente. Por otra parte, Santiaguillo (SGUILLO) y Cabezo Sur (CS), sitios pertenecientes al grupo sur fueron los que presentaron la menor cantidad de bifenilos registrando concentraciones de 11.59 y 12.99 ng/g.

El patrón de distribución de bifenilos en el PNSAV caracterizado por presentar las mayores concentraciones en el noroeste del área, sugiere la presencia de fuentes puntuales en esa región. Tomando en cuenta que los BPC no se encuentran de manera natural en el ambiente, varios estudios han señalado que las fuentes más probables de estos compuestos son la actividad portuaria y las descargas industriales y domésticas que fluyen en los ríos que desembocan en el mar (El Nemr *et al.*, 2012; Tang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020). Las condiciones anteriores se cumplen en particular para los arrecifes del grupo norte del PNSAV, los cuales además de recibir la influencia de los ríos Jamapa y Papaloapan por los patrones de circulación de corrientes en verano, también son receptores directos de los impactos que ejerce la actividad industrial y marítima pues se encuentran cerca de al menos cinco parques industriales ubicados en el municipio de Veracruz y son parte del paso que las grandes embarcaciones usan en su camino hacia el puerto (Figura 4.11). De hecho en los programas de monitoreo, estos arrecifes han sido identificados como los de mayor impacto ambiental derivado de esas actividades y la construcción del nuevo puerto (Horta-Puga y Tello-Musi, 2009; Brenner y Pérez-España, 2019).

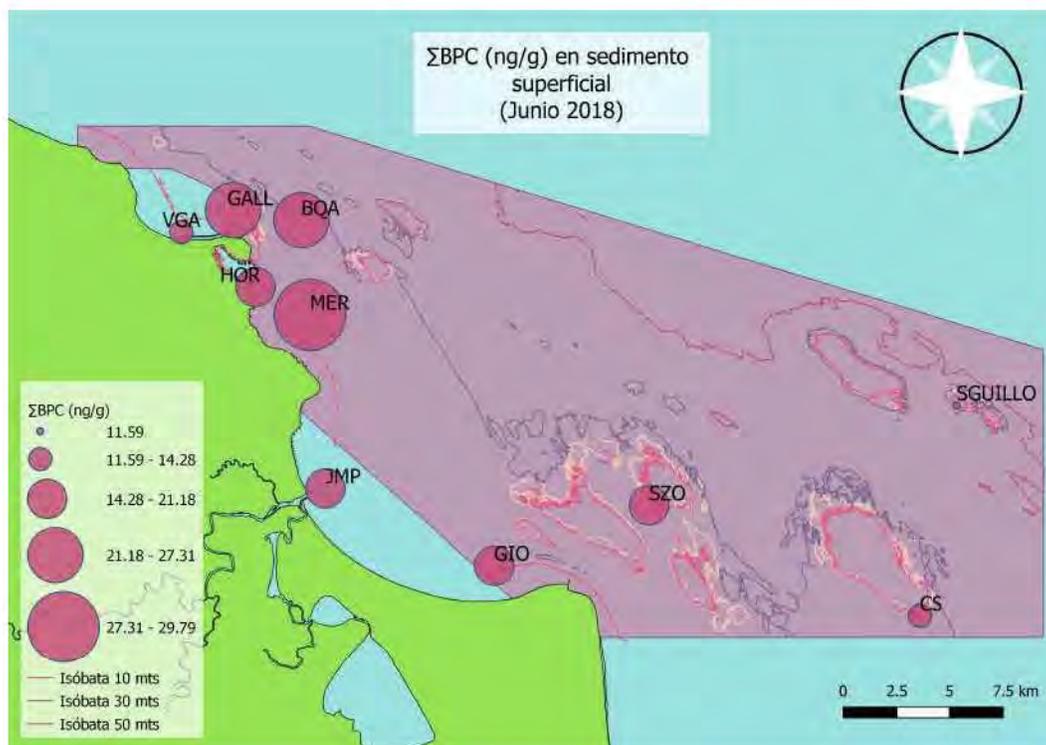


Figura 4.11: Variación espacial de  $\Sigma$ BPC (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

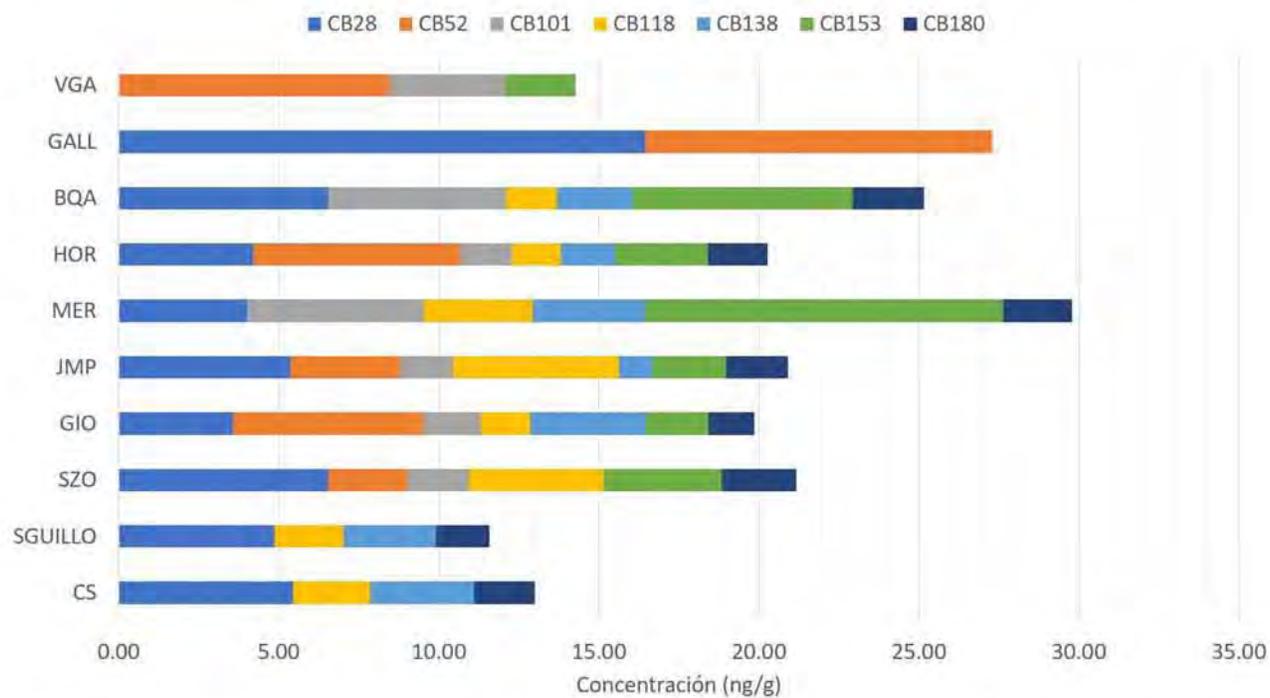


Figura 4.12: Concentración de  $\Sigma$ BPC (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

En otros estudios, la contribución de los bifenilos individuales se utiliza como una aproximación para caracterizar sus posibles fuentes en el ambiente, por lo que esta información también fue determinada para este trabajo.

Los perfiles de los congéneres de BPC se muestran en la figura 4.12 y como se puede observar no hay una dominancia significativa de los compuestos en función de su grado de cloración, pues los bifenilos considerados ligeros (tri, tetra-BPC) como son CB28 y CB52 representaron el 46.52 % de las concentraciones totales mientras que los congéneres más pesados (penta, hexa, hepta-BPC) constituyeron el 53.48 % restante.

Se sabe que la solubilidad y volatilidad de los BPC tiende a disminuir conforme aumenta el número de átomos de cloro, propiedad que suele utilizarse para inferir el origen de estos contaminantes. Los bifenilos menos clorados se volatilizan más rápido y pueden transportarse grandes distancias por el aire para posteriormente acumularse en los sedimentos mediante depósito atmosférico, pero en el caso de los bifenilos más clorados, su movilidad se ve restringida por su peso (Yang *et al.*, 2020). Lo anterior sugiere que casi en la misma proporción los bifenilos policlorados detectados en el PNSAV provienen tanto de fuentes locales, asociadas a descargas industriales en la costa o la actividad naval *in situ*, como de sitios distantes desde los que son emitidos y movilizados mediante transporte aéreo. Asimismo, la presencia de los congéneres CB52, CB101, CB118 y CB153 se ha relacionado anteriormente con una contribución de mezclas comerciales usadas en transformadores, equipo eléctrico y aditivos en pintura de barcos, lo que reafirma las fuentes propuestas como generadoras de estos contaminantes (El Nemr *et al.*, 2012).

### Sedimento de trampas, mayo-septiembre, 2019

Como sucedió con el sedimento superficial, en todas las muestras de las trampas se detectaron bifenilos policlorados reafirmando su ubicuidad en el medio marino del PNSAV. En términos de los congéneres identificados, las concentraciones individuales variaron entre < 0.01 y 243.56 ng/g (hasta 14 veces más que el sedimento superficial), siendo CB52 el compuesto predominante al estar presente en todos los sitios en grandes cantidades (hasta 220.70 ng/g en Salmedina (SDINA)), en contraste con CB118, cuyo valor máximo fue de 54.28 ng/g en la estación Cabezo Norte (CN). Considerando la aportación colectiva de los siete bifenilos, la  $\Sigma$ BPC varió en un rango entre 51.75 a 582.64 ng/g teniendo como promedio  $356.62 \pm 218.17$  ng/g.

La distribución espacial de  $\Sigma$ BPC en el PNSAV se muestra en la figura 4.13 y como se puede observar, a diferencia de lo ocurrido con el sedimento superficial, los arrecifes del grupo sur también tuvieron altas concentraciones de bifenilos, siendo Blanca (BCA) el sitio más impactado con 582.64 ng/g, seguido de Rizo (RIZ) y Cabezo Norte (CN) con 546.01 y 528.40 ng/g respectivamente. Por otro lado, Palma (PAL) y Cabezo Sur II (CSII), localizados en la misma región, fueron los lugares en los que se registraron niveles más bajos 99.81 y 51.75 ng/g respectivamente.

Considerando la información de la tabla 4.7, se observa que los niveles encontrados en sedimento de trampas son menores a los registrados en el Lago Superior (E.E.U.U.), donde el depósito atmosférico de bifenilos emitidos por actividad industrial constituyó su principal vía de ingreso al sistema (Baker *et al.*, 1991).

Una investigación realizada en sedimentos superficiales de la bahía Guánica en Puerto Rico, reportó concentraciones de BPC de hasta 3059.90 ng/g, sin embargo, los autores no encontraron ninguna fuente obvia que pudiera explicar los niveles inusualmente altos de contaminación en el área de estudio, ya que todas las descargas de aguas residuales permitidas eran previamente tratadas antes de ser liberadas en el mar y los vertederos de residuos tóxicos de la región se encontraban a más de 15 km de distancia de la bahía. Además, plantas químicas industriales que manufacturaban fertilizantes y podrían ser causa de la presencia de este tipo de compuestos, habían dejado de funcionar años atrás. Al no encontrar las causas directas de la magnitud de la contaminación, los autores mencionan que es necesario estudiar sitios dentro de la cuenca a la que pertenece la bahía, los cuales podrían proveer información acerca de las potenciales fuentes de bifenilos, y que en ausencia de estos datos, no es posible determinar de manera definitiva las causas que ocasionaron los elevados niveles de BPC en la zona (Whitall *et al.*, 2014).

Si bien ya se ha explicado la razón por la cual las partículas en las trampas de sedimento retienen mayor cantidad de contaminantes, esta condición es un reflejo alarmante sobre la carga real de compuestos organoclorados que es suministrada al ecosistema marino en la región de Veracruz. No obstante, identificar de manera puntual lo que origina el alto nivel de contaminación por bifenilos en el PNSAV es un desafío. En el caso particular de los arrecifes del grupo sur, en los que fueron dispuestas la mayoría de las trampas, una explicación podría ser la influencia de las descargas residuales acarreadas por el Papaloapan dada su relativa proximidad a éste, ya que en comparación con los del grupo norte, la presencia de parques industriales e ingenios azucareros cercanos es menor. Sin embargo, establecer definitivamente las fuentes para una mejor caracterización sobre el estado actual de contaminación en los arrecifes requeriría también un mayor esfuerzo de muestreo que considere tanto el componente marino como el continental a nivel cuenca, como se puntualizó en el estudio de Whitall *et al.* (2014).

En general, los monitoreos en el área han determinado que los arrecifes del grupo sur son los mejor conservados dentro del polígono e incluso las áreas núcleo del ANP se encuentran en esta zona. No obstante los reportes de dichos monitoreos fueron realizados hace más de diez años, por lo que los resultados de este trabajo implican que el problema de la contaminación se ha ido agudizando con el paso del tiempo impactando hasta las zonas que se creían menos vulnerables.

En cuanto a la contribución individual de BPC en el sedimento de las trampas, los perfiles de los congéneres se muestran en la figura 4.14 y como se puede observar en este caso los bifenilos pesados fueron los más abundantes al representar 59.38 % de las concentraciones totales, mientras que los ligeros constituyeron el 40.62 % restante. La dominancia de los bifenilos con mayor grado de cloración en los arrecifes del grupo sur advierte que las fuentes que los generan son esencialmente locales, es decir, posiblemente provengan de descargas industriales a lo largo de la costa o fugas de combustible o residuos de pintura de los navíos que circulan en la zona.

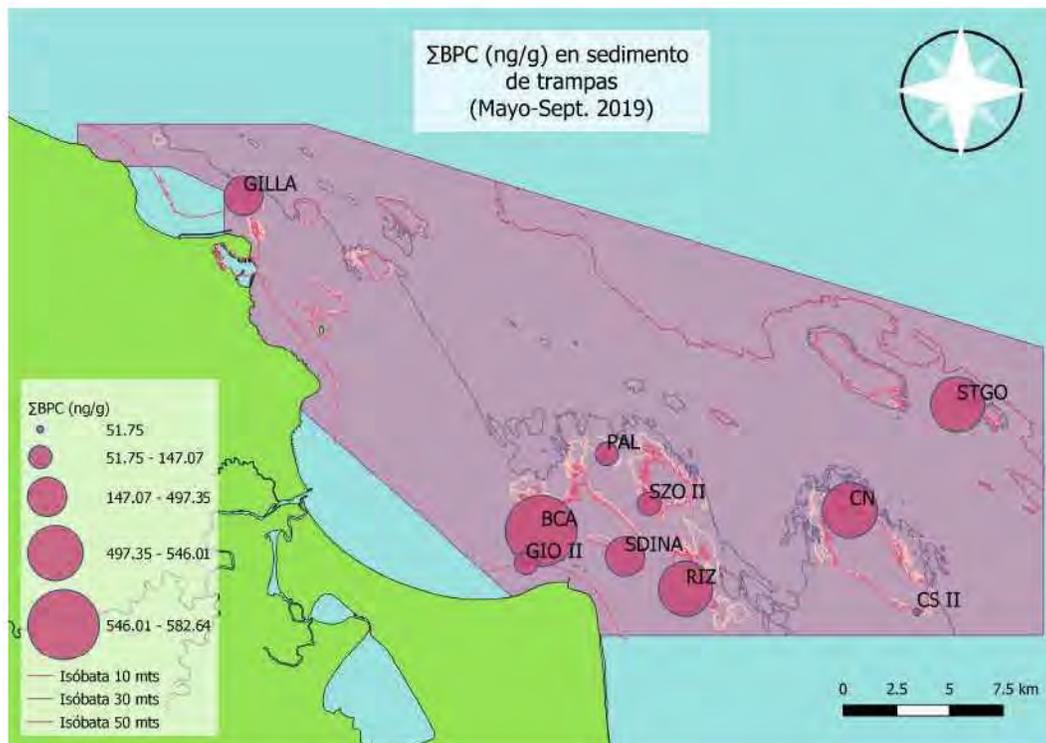


Figura 4.13: Variación espacial de  $\Sigma$ BPC en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

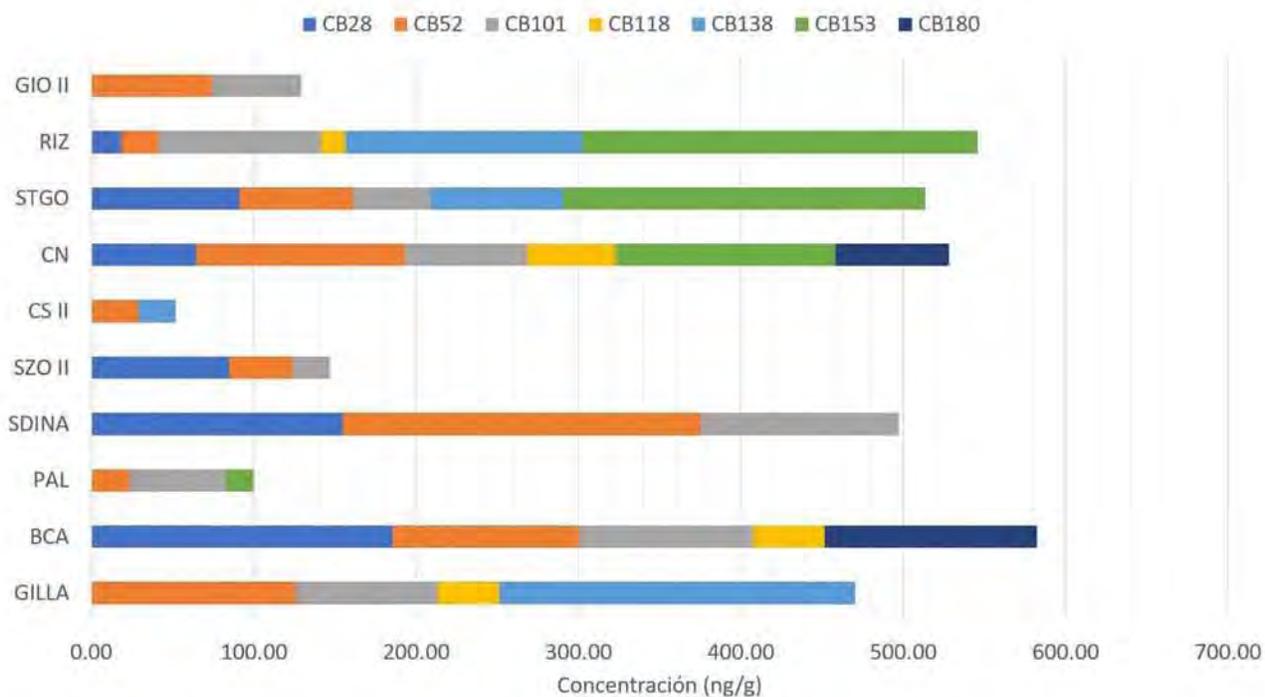


Figura 4.14: Concentración de  $\Sigma$ BPC en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

#### 4.4.4. $\Sigma$ DDT

##### Sedimento superficial, junio, 2018

En el PNSAV, los niveles de  $\Sigma$ DDT (suma de *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE) fueron determinados en casi todos los sitios de muestreo con excepción de Gallega (GALL), aunque su distribución espacial resultó ser muy heterogénea (Figura 4.15). Las concentraciones de los compuestos individuales variaron entre  $< 0.01$  y  $16.35$  ng/g, pero considerando su aportación colectiva, la  $\Sigma$ DDT varió en un rango entre  $< 0.01$  y  $34.11$  ng/g con un promedio de  $19.66 \pm 9.32$  ng/g, siendo Cabezo Sur (CS) el arrecife más impactado, seguido de los sitios Jamapa (JMP) y Mersey (MER) con  $25.86$  y  $25.68$  ng/g, mientras que después de Gallega (GALL), Santiaguillo (SGUILLO) y Hornos (HOR) fueron los que presentaron menos cantidad de  $\Sigma$ DDT ( $12.35$  y  $16.21$  ng/g respectivamente).

Los niveles de  $\Sigma$ DDT reportados en este estudio fueron en general mayores a los registros hechos en otras zonas alrededor del mundo en los que su uso ha sido prohibido, incluyendo las costas de Singapur, China, Pakistán, Italia y España, sin embargo, los puertos de Sydney, Alejandría y el litoral mediterráneo de Egipto destacan por ser sitios que superan las concentraciones de estos compuestos en el PNSAV debido a la intensa actividad agrícola que se lleva a cabo en esos lugares. La concentración máxima encontrada es comparable únicamente con los valores de  $\Sigma$ DDT encontrados en la Bahía Quingduizi en China (Tabla 4.7).

La heterogeneidad en la distribución de las concentraciones de  $\Sigma$ DDT observada en la figura 4.15 sugiere que los compuestos son originados por fuentes dispersas. Varios estudios han señalado que la presencia de contaminantes como el *p,p'*-DDT en sedimentos de zonas costeras está asociada con varios factores entre los que incluyen su aplicación a gran escala y largo plazo en cultivos, su empleo en el control de mosquitos, la presencia de fábricas en los que se manufacturaba y su uso como un intermediario sintético en la producción de otro plaguicida conocido como dicofol (Hu *et al.*, 2009; El Nemr *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2020).

En México, desafortunadamente la falta de información detallada relativa al uso de plaguicidas no permite la identificación precisa de cada uno de los factores señalados por lo que la variabilidad en las concentraciones de  $\Sigma$ DDT en los sedimentos del PNSAV no puede ser asociada con fuentes bien definidas (cultivos específicos de Veracruz en los que se use, ubicación de las fábricas en las que se produce, última aplicación para fines sanitarios en el estado). Varios autores han determinado que en el país la presencia ambiental del DDT y en general de cualquier plaguicida no ha sido considerado un problema importante dada la falta de estudios al respecto, y la recomendación principal es la implementación de programas de registro de plaguicidas (tipo y volumen) como un punto de partida para dimensionar la magnitud del problema ambiental y de salud pública que representa su uso actual e histórico (García Hernández *et al.*, 2018).

En términos de los compuestos asociados al DDT, el *p,p'*-DDE fue el más predominante representando  $39.28\%$  de  $\Sigma$ DDT, mientras que el *p,p'*-DDD y *p,p'*-DDT conformaron el restante  $31.62$  y  $29.10\%$  respectivamente (Figura 4.16).

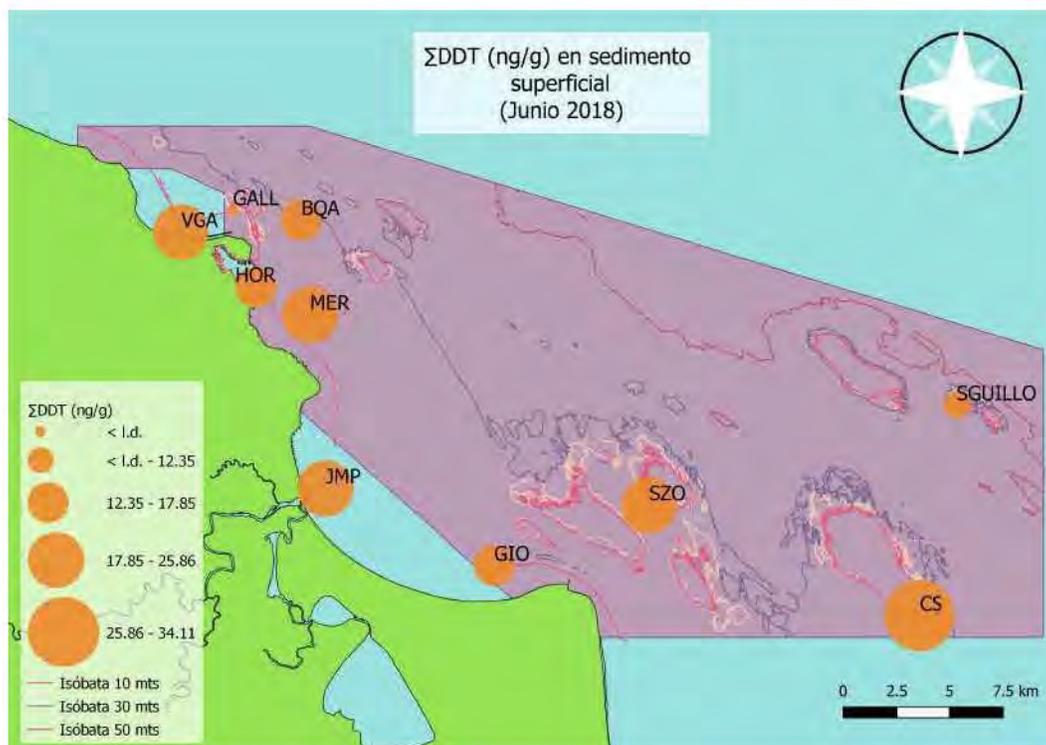


Figura 4.15: Variación espacial de ΣDDT (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

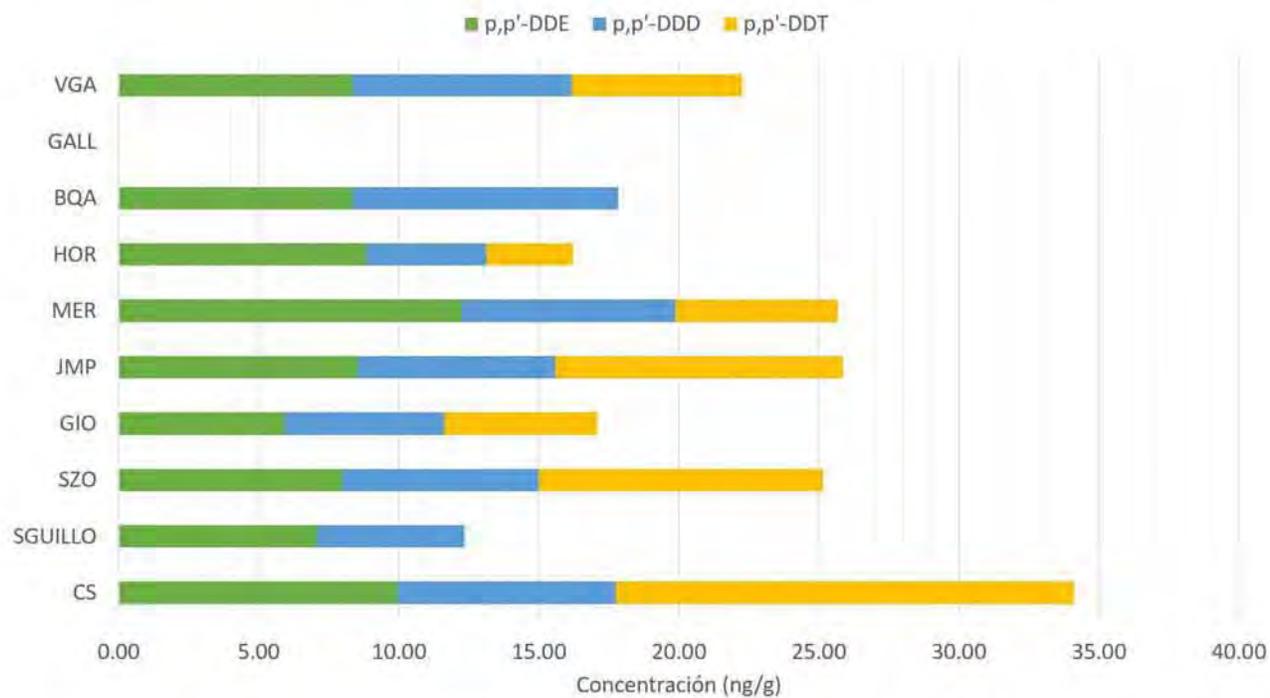


Figura 4.16: Concentración de ΣDDT (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

La concentración relativa del compuesto parental *p,p'*-DDT y sus metabolitos biológicos, *p,p'*-DDE y *p,p'*-DDD, se ha utilizado en varios estudios previos como un indicador para evaluar las potenciales fuentes de contaminación y los mecanismos de degradación ambiental de este compuesto (Kucuksezgin *et al.*, 2016).

Los cocientes comúnmente utilizados son el  $(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})/\Sigma\text{DDT}$  y el  $p,p'\text{-DDD}/p,p'\text{-DDE}$ . El primero señala la antigüedad de la aplicación, si es menor a 0.5 significa que la mayoría del *p,p'*-DDT no ha comenzado a degradarse y probablemente se trate de una entrada reciente del contaminante al sistema. El segundo cociente, por otro lado, se refiere a las condiciones bajo las cuales se está llevando a cabo la degradación biológica; en general el *p,p'*-DDT es transformado a *p,p'*-DDE en condiciones aeróbicas y a *p,p'*-DDD en condiciones anaeróbicas. Si el índice es menor a 1 implicaría que el metabolito que se encuentra en mayor proporción es el *p,p'*-DDE y por lo tanto en los sedimentos la degradación es principalmente por vía aeróbica (El Nemr *et al.*, 2012; Kucuksezgin *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2020).

Los resultados de los índices calculados para el sedimento superficial se presentan en la tabla 4.8 y de forma gráfica en la figura 4.17.

Tabla 4.8: Índices para evaluar origen histórico y condiciones de degradación del *p,p'*-DDT en sedimento superficial. Junio, 2018.

Sitio	$(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})/\Sigma\text{DDT}$	$p,p'\text{-DDD}/p,p'\text{-DDE}$
Cabezo Sur (CS)	0.52	0.79
Santiaguillo (SGUILLO)	1.00	0.74
Sargazo (SZO)	0.60	0.88
Giote (GIO)	0.68	0.96
Jamapa (JMP)	0.60	0.83
Mersey (MER)	0.77	0.62
Hornos (HOR)	0.81	0.48
Blanquilla (BQA)	1.00	1.14
Gallega (GALL)	NC <sup>1</sup>	NC <sup>1</sup>
Vegra (VGA)	0.73	0.94

De acuerdo a los resultados, la proporción entre el compuesto parental *p,p'*-DDT y sus metabolitos en todos los sitios fue mayor a 0.5, indicando que el *p,p'*-DDT encontrado es de uso histórico y probablemente proviene de suelos agrícolas degradados y no de una aplicación reciente en la región. Es posible que la principal vía de ingreso de este contaminante al PNSAV sea mediante los ríos que atraviesan zonas de cultivo durante su paso para finalmente descargar el contenido de sus aguas en el mar.

<sup>1</sup>NC: No Calculado - División indeterminada

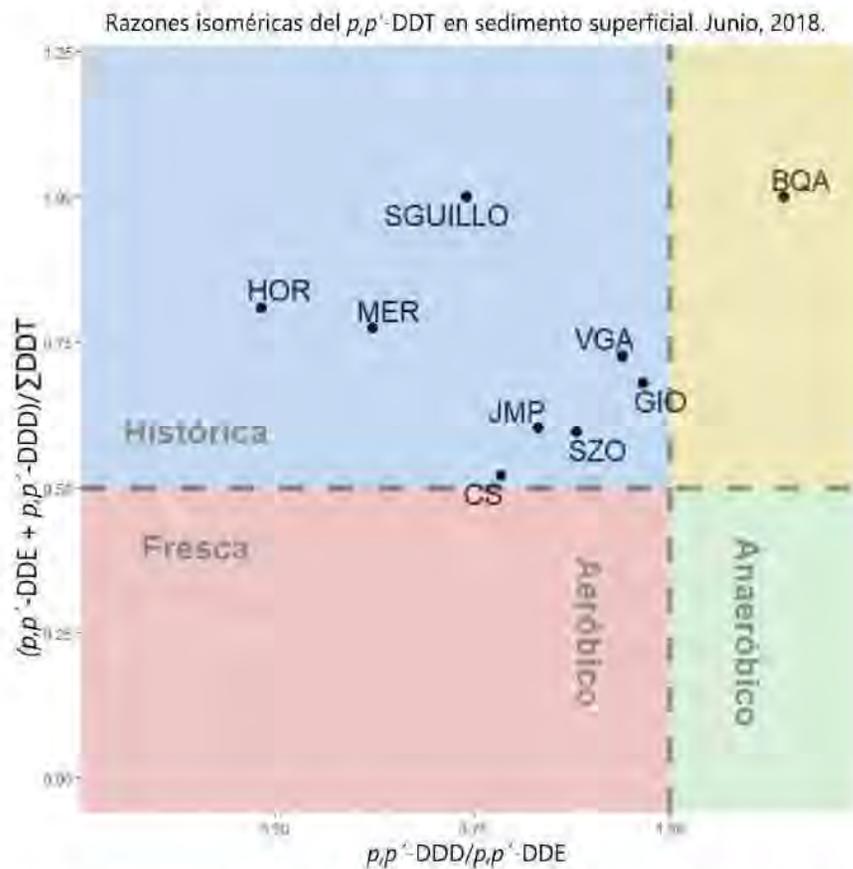


Figura 4.17: Razones isoméricas del  $p,p'$ -DDT en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

Si bien el índice anterior es un reflejo sobre el tiempo de residencia del  $p,p'$ -DDT en el ambiente, el límite que establece entre lo considerado “histórico” y “reciente” es relativamente incierto (Zhang, 2018). Hasta la fecha no existe una escala de tiempo asociada que indique exactamente la temporalidad de la aplicación del compuesto, pues la tasa de degradación del  $p,p'$ -DDT es altamente variable en función de distintos factores ambientales (luz, pH, temperatura, niveles de oxígeno), de ahí que no sea posible conocer con certeza cuánto tiempo ha persistido en un determinado sitio, a menos que su comportamiento se analice mediante modelos cinéticos (Cheremisinoff y Rosenfeld, 2010; Chattopadhyay y Chattopadhyay, 2015; Gwiazda *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2018).

Se ha estimado que el tiempo de vida medio del  $p,p'$ -DDT en suelos varía entre 1 a 16 años (Gwiazda *et al.*, 2015), pero en sedimentos marinos este rango puede extenderse desde 2 hasta 25 años de acuerdo a las condiciones ambientales bajo las que se encuentre (Chattopadhyay y Chattopadhyay, 2015). Desafortunadamente no existen reportes donde se documente la vida media aproximada del  $p,p'$ -DDT en sedimentos de Veracruz o la zona suroeste del GoM, sin embargo, considerando el rango anterior, la menor proporción del  $p,p'$ -DDT representada por los valores  $>0.5$  en el índice podría interpretarse como una indicación de que su último uso quizá ocurrió una o más décadas atrás, de manera que la mayor parte del contaminante fue degradado

a  $p,p'$ -DDE y  $p,p'$ -DDD que son las especies químicas más recalcitrantes. Esta estimación se basa en inferencias similares descritas por Gwiazda *et al.* (2015).

La observación anterior en particular puede ser aplicable a los sitios Blanquilla (BQA), Santiaguillo (SGUILLO), Hornos (HOR), y Mersey (MER), que presentaron los valores más altos del índice, mientras que en el caso de Cabezo Sur (CS), Sargazo (SZO) y Jamapa (JMP), los valores cercanos a 0.5 sugieren que el  $p,p'$ -DDT presente en estos lugares se encontraba en sus primeras fases de degradación sugiriendo una última aplicación comparativamente menos antigua, quizá de tres o algunos años más atrás.

El índice  $p,p'$ -DDD/ $p,p'$ -DDE, por otro lado, fue menor que uno en la mayoría de los sitios indicando la ocurrencia de una fuerte transformación aeróbica en el sedimento superficial del sistema arrecifal, con excepción de Blanquilla (BQA), en el que un valor de 1.14 sugiere la degradación anaeróbica del  $p,p'$ -DDT.

#### Sedimento de trampas, mayo-septiembre, 2019

En el caso del sedimento de trampas, los valores de  $\sum$ DDT siguieron un comportamiento opuesto a las del lote anterior, pues el único sitio en el que no se detectaron los contaminantes fue Cabezo Sur II (CS II), mientras que la estación en la que se registró la máxima concentración fue Galleguilla (GILLA) al alcanzar 2155.65 ng/g, aunque la heterogeneidad en la distribución de los datos para las demás estaciones se mantuvo (Figura 4.18).

Las concentraciones de los compuestos individuales variaron ampliamente entre  $< 0.01$  y 1819.87 ng/g, pero considerando la aportación colectiva de los compuestos, la  $\sum$ DDT varió en un rango entre  $< 0.01$  y 2155.65 ng/g con un promedio de  $555.36 \pm 625.96$  ng/g, siendo Galleguilla (GILLA) el arrecife más impactado, seguido de los sitios Giote II (GIO II) y Blanca (BCA) con 778.35 y 663.35 ng/g, mientras que después de Cabezo Sur II (CS II), Palma (PAL) y Rizo (RIZ) fueron los que presentaron menor cantidad de  $\sum$ DDT (36.05 y 45.37 ng/g respectivamente).

En términos de la contribución individual de los compuestos (Figura 4.19), resalta el hecho de que el  $p,p'$ -DDT fue el organoclorado dominante al representar el 64.36 % de  $\sum$ DDT, seguido del  $p,p'$ -DDE con 27.72 % y en último lugar el  $p,p'$ -DDD con el 8.13 % restante.

Como era de esperarse, y de manera similar a lo ocurrido con los bifenilos, a excepción de Cabezo Sur (CS), los sitios que corresponden a los mismos lugares en los que se llevó a cabo el primer muestreo presentan mayores concentraciones de  $\sum$ DDT en el material de las trampas, mostrando la relevancia de la degradación del compuesto en el lecho marino.

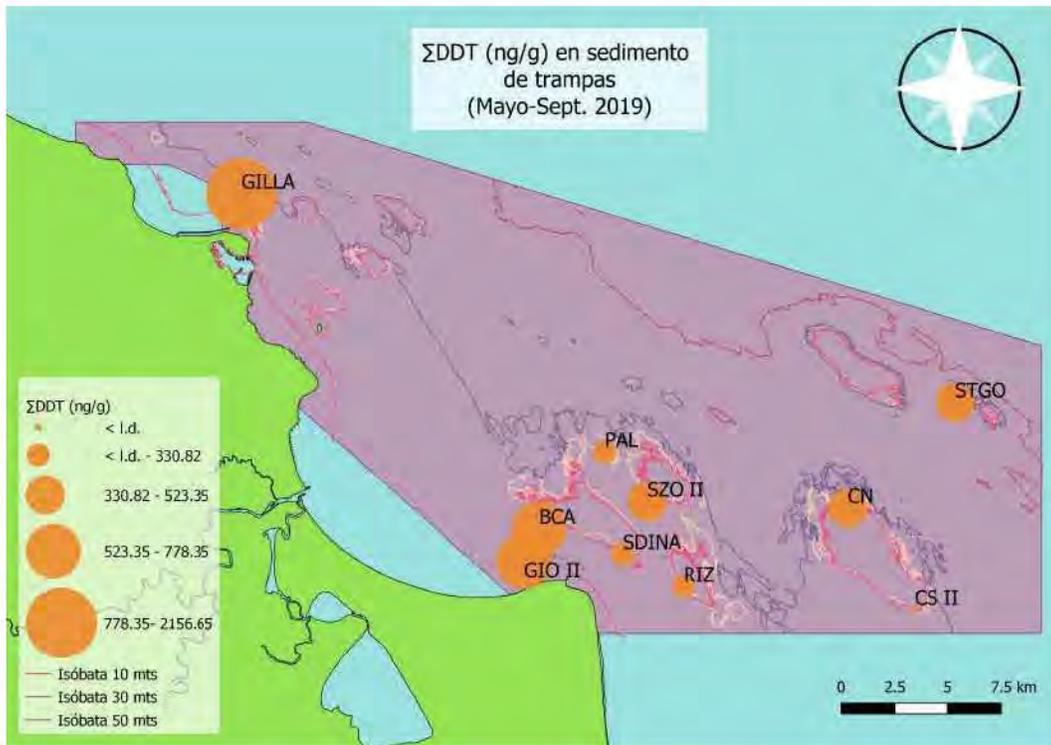


Figura 4.18: Variación espacial de ΣDDT (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

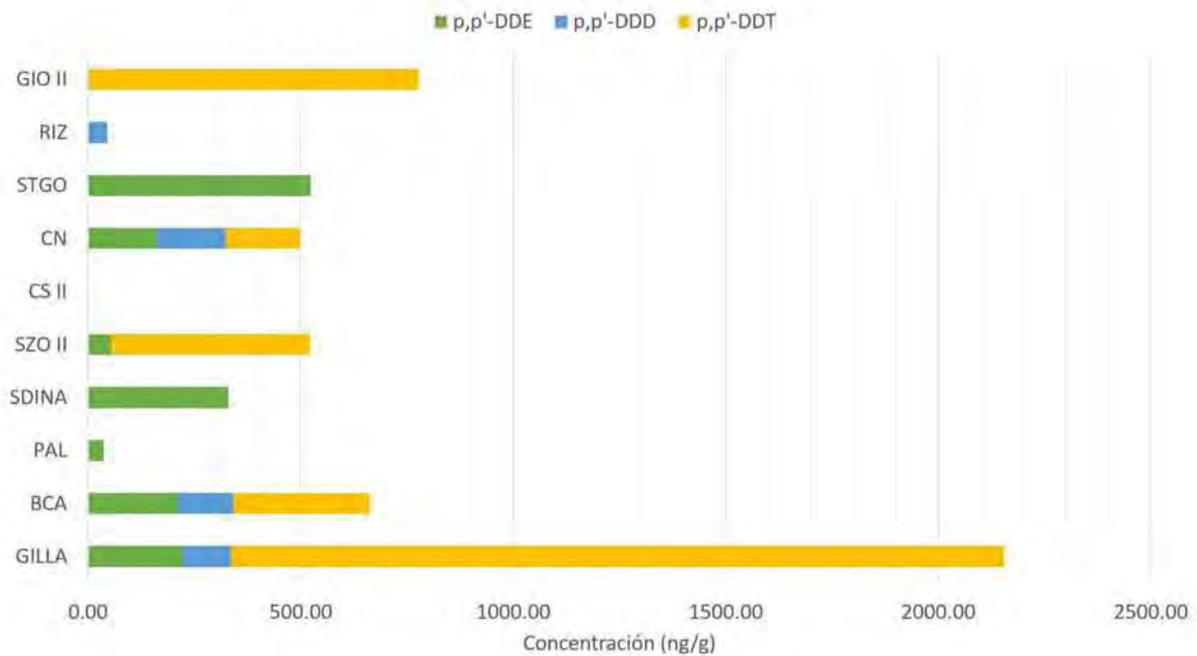


Figura 4.19: Concentración de ΣDDT (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

Durante la revisión de literatura, se encontraron dos estudios en los que se evaluó la concentración de  $\Sigma$ DDT en sedimentos provenientes de trampas. El primero realizado en el río Haihe, en China, reportó valores entre 30 y 247.70 ng/g (Chi, 2009), mientras que en el segundo (Lago Michigan) los niveles variaron entre 2 y 44 ng/g (Hornbuckle *et al.*, 2004); en ambas investigaciones la principal fuente de contaminación se asoció con la presencia de ríos y canales portuarios. Comparando con las cifras anteriores, los valores obtenidos en sedimentos del PNSAV, fueron hasta ocho veces mayores, lo que sugiere una carga significativa de plaguicidas en los ríos que desembocan en el sistema arrecifal.

En el sedimento de las trampas, el 80 % de los sitios fueron caracterizados por tener un índice  $(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})/\Sigma\text{DDT} > 0.5$ , reflejando un uso histórico terrestre del  $p,p'$ -DDT en la zona (Tabla 4.9, figura 4.20). Sin embargo, específicamente en Galleguilla (GILLA) y Sargazo II (SZO II), el cociente fue menor a 0.5, indicando que el  $p,p'$ -DDT presente en estos sitios está asociado con una aplicación reciente del compuesto, posiblemente realizada hace menos de dos años, de acuerdo al intervalo de vida media del compuesto considerado en las muestras de sedimento superficial.

Tabla 4.9: Índices para evaluar origen histórico y condiciones de degradación del  $p,p'$ -DDT en sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019.

Sitio	$(p,p'\text{-DDE}+p,p'\text{-DDD})/\Sigma\text{DDT}$	$p,p'\text{-DDD}/p,p'\text{-DDE}$
Galleguilla (GILLA)	0.16	0.50
Blanca (BCA)	0.52	0.62
Palma (PAL)	1.00	0.00
Salmedina (SDINA)	1.00	0.00
Sargazo II (SZO II)	0.10	0.00
Cabezo Sur II (CS II)	NC <sup>1</sup>	NC <sup>1</sup>
Cabezo Norte (CN)	0.65	1.01
Santiago (STGO)	1.00	0.00
Rizo (RIZ)	1.00	NC <sup>1</sup>
Giote II (GIO II)	0.00	NC <sup>1</sup>

Si bien esta estimación es útil para dar una idea sobre la antigüedad de la aplicación del compuesto en la región, no hay que pasar desapercibido el hecho de que el sedimento de las trampas se ha caracterizado por una limitada degradación de los contaminantes, de manera que la presencia de  $p,p'$ -DDT en relativamente altas concentraciones mostrada en algunos puntos puede ser atribuida no sólo a un uso reciente del plaguicida sino también a la lentitud de su descomposición en las trampas.

<sup>1</sup>NC: No Calculado - División indeterminada

En algunos casos, la presencia de entradas recientes de  $p,p'$ -DDT a determinados sitios puede deberse a un transporte prolongado del contaminante al medio marino o una degradación limitada en los sedimentos de la costa, lo que podría explicar este resultado, considerando que el reciclamiento de este compuesto se da prioritariamente en la zona bentónica.

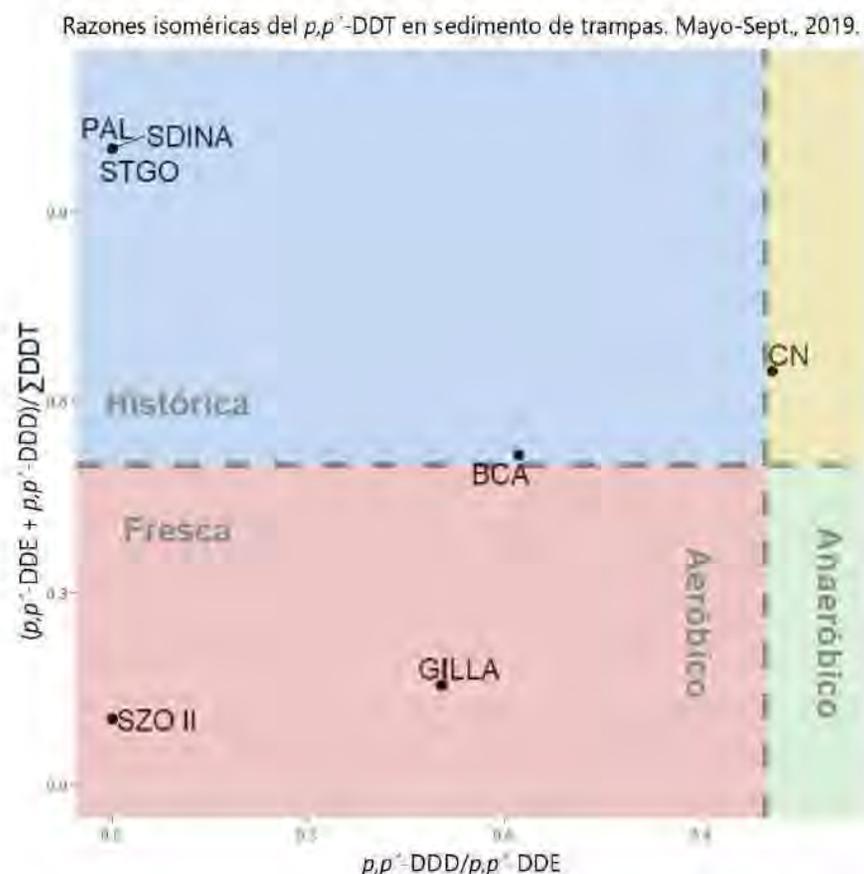


Figura 4.20: Razones isoméricas del  $p,p'$ -DDT en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

El índice  $p,p'$ -DDD/ $p,p'$ -DDE, por otro lado, fue menor que uno en la mayoría de los sitios indicando la ocurrencia de una fuerte transformación aeróbica en los sedimentos del sistema arrecifal, con excepción de Cabezo Norte (CN), en el que un valor de 1.01 refleja una débil degradación anaeróbica del  $p,p'$ -DDT.

El resultado anterior contrasta con lo esperado en el sedimento de las trampas ya que como se había mencionado, las condiciones de almacenamiento de estas muestras pudieron haber favorecido un proceso de anaerobiosis durante los meses en los que no tuvieron una preservación adecuada, lo cual se hubiera reflejado en un mayor contenido de  $p,p'$ -DDD y por ende en valores del índice  $p,p'$ -DDD/ $p,p'$ -DDE mucho mayores a uno en todas las estaciones.

En general en el medio marino se considera al *p,p'*-DDE como el residuo predominante del *p,p'*-DDT en sedimentos ya que la descomposición de este se da principalmente por la vía de degradación aeróbica, que involucra reacciones microbianas de deshidrocloración (Phillips *et al.*, 1975; Aislabie *et al.*, 1997; Gwiazda *et al.*, 2015), lo que sugeriría que el *p,p'*-DDT del material colectado por las trampas fue transformado aeróbicamente a *p,p'*-DDE previo al almacenamiento de las muestras. Sin embargo, algunos estudios realizados bajo condiciones de laboratorio en los que se evalúan los mecanismos de degradación del *p,p'*-DDT en sedimentos marinos han demostrado que este proceso es mucho más complejo y está influenciado por una variedad de factores que determinan la formación de metabolitos específicos. Entre los factores más importantes destacan la concentración inicial del compuesto parental, la temperatura, el pH, la luz, el tipo de fuente de carbono utilizada como sustrato y la composición de la comunidad microbiana que habita en la matriz así como la escala de tiempo contemplada, pues se observó que las transformaciones que involucran al *p,p'*-DDD son hasta tres veces más lentas que las del *p,p'*-DDE (Quensen *et al.*, 1998; Bidlan y Manonmani, 2002; Yu *et al.*, 2011; Gwiazda *et al.*, 2015).

La información de los artículos citados podría explicar los resultados del índice *p,p'*-DDD/*p,p'*-DDE en el sedimento de las trampas. El hecho de que la anoxia en los recipientes de colecta no se haya reflejado en una abundante cantidad de *p,p'*-DDD sugiere que independientemente de la ausencia de oxígeno, no existían las condiciones ideales para que la degradación del *p,p'*-DDT en los sedimentos fuera predominantemente anaeróbica. Es decir, probablemente la presencia de un consorcio microbiano más eficiente con diferentes tipos de carbono como sustrato y un mayor tiempo de espera hubieran favorecido la producción del *p,p'*-DDD como subproducto del proceso de degradación. Por otra parte, tampoco debe considerarse la ausencia del DDE como una característica definitiva de los sedimentos anóxicos, pues los mismos autores han señalado que este compuesto puede ser transformado anaeróbicamente por algunos microorganismos y constituye un precursor importante de otros metabolitos secundarios en las reacciones sucesivas de degradación bajo las mismas condiciones (sin oxígeno), lo que podría explicar también la presencia de *p,p'*-DDE en el sedimento de las trampas (Quensen *et al.*, 1998; Bidlan y Manonmani, 2002; Yu *et al.*, 2011; Gwiazda *et al.*, 2015).

#### 4.4.5. $\Sigma$ HCH

##### Sedimento superficial, junio, 2018

De acuerdo a reportes oficiales, en México la producción de lindano, no se lleva a cabo, más bien se trata de un producto que es importado de Estados Unidos. En el país, pese a su supuesto uso restringido, aproximadamente 20 toneladas anuales de lindano son utilizadas en su mayoría para fines de agricultura y usos veterinarios, mientras una pequeña parte es destinada a su aplicación farmacéutica. Se ha especulado que existe la posibilidad de que una empresa dedicada a la manufactura de insecticidas organoclorados haya fabricado no lindano, pero si una mezcla técnica de HCH, sin embargo, hasta el momento no hay datos que confirmen esta sospecha (CEC, 2006).

Desde enero del 2005, es obligatorio informar sobre las emisiones industriales de lindano en el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes en México (RETC), sin embargo, la información de este recurso actualmente no está disponible (CEC, 2006), pese a la importancia que tiene para estudios ambientales.

En el PNSAV, los HCH fueron detectados en todas las muestras, mostrando la ubicuidad del lindano en el área. De los isómeros identificados, el  $\beta$ -HCH, se encontró en mayor proporción en casi todos los sitios excepto en Hornos (HOR), mientras que  $\alpha$ -HCH fue el compuesto con menor abundancia. Las concentraciones de los cuatro isómeros individuales variaron entre  $< 0.01$  y  $48.08$  ng/g, pero al considerar la aportación colectiva de cada uno de ellos, la  $\Sigma$ HCH tuvo un rango entre  $22.10$ - $102.80$  ng/g, con un promedio de  $61.11 \pm 22.88$  ng/g.

Los niveles de  $\Sigma$ HCH en el PNSAV fueron mucho mayores a los registrados en todos los sitios a nivel mundial enlistados en la tabla 4.7 (excepto el Puerto de Sydney), lo que alerta sobre la gravedad de la problemática ambiental que representa este grupo de contaminantes al menos en la región de Veracruz.

La distribución espacial de  $\Sigma$ HCH (Figura 4.21) muestra que, similar a lo ocurrido con los bifenilos policlorados, los arrecifes del grupo norte cercanos al puerto presentan las mayores concentraciones de hexaclorociclohexanos totales, siendo Mersey (MER) el sitio más impactado con  $102.80$  ng/g, seguido de Gallega (GALL) y Blanquilla (BQA) con  $78.42$  y  $75.46$  ng/g respectivamente, mientras que Hornos (HOR) y Giote (GIO), fueron los sitios con las menores concentraciones,  $22.10$  y  $40.45$  ng/g en cada uno.

Tomando en cuenta el patrón de distribución es posible considerar que las condiciones que generan la carga localizada de BPC sean similares a las que causan la disposición espacial de  $\Sigma$ HCH, es decir, que ambos contaminantes comparten parcialmente las fuentes por las que ingresan al sistema arrecifal. La predominancia de  $\beta$ -HCH observada en los sedimentos ha sido asociada con el acarreo de residuos de mezclas técnicas de HCH en ríos por escorrentía agrícola y aguas residuales de plantas químicas (Hu *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2020), lo cual confirma que las descargas fluviales y la actividad de los parque industriales al norte del PNSAV son las principales fuentes de HCH (y de BPC) en el área.

El HCH, tiene cuatro isómeros ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), cada uno con propiedades fisicoquímicas diferentes.  $\alpha$ -HCH y  $\gamma$ -HCH son los compuestos más volátiles debido a su alta presión de vapor y pueden transformarse en  $\beta$ -HCH, considerado el isómero más estable por su baja solubilidad, baja presión de vapor y alta resistencia a la degradación microbiana. El  $\delta$ -HCH, por su parte es el que tiene la vida media más larga (Hu *et al.*, 2009; Tang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020). En este trabajo,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -HCH representaron  $8.43$  %,  $42.03$  %,  $11.76$  % y  $37.78$  % de  $\Sigma$ HCH respectivamente (Figura 4.22).

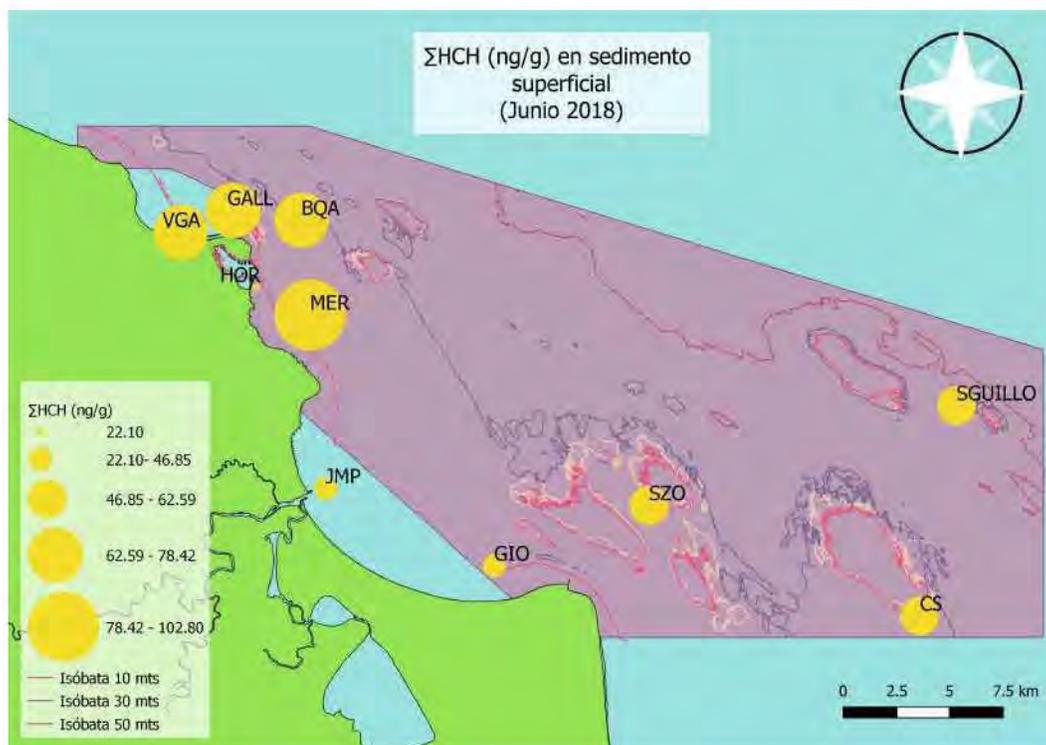


Figura 4.21: Variación espacial de ΣHCH (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

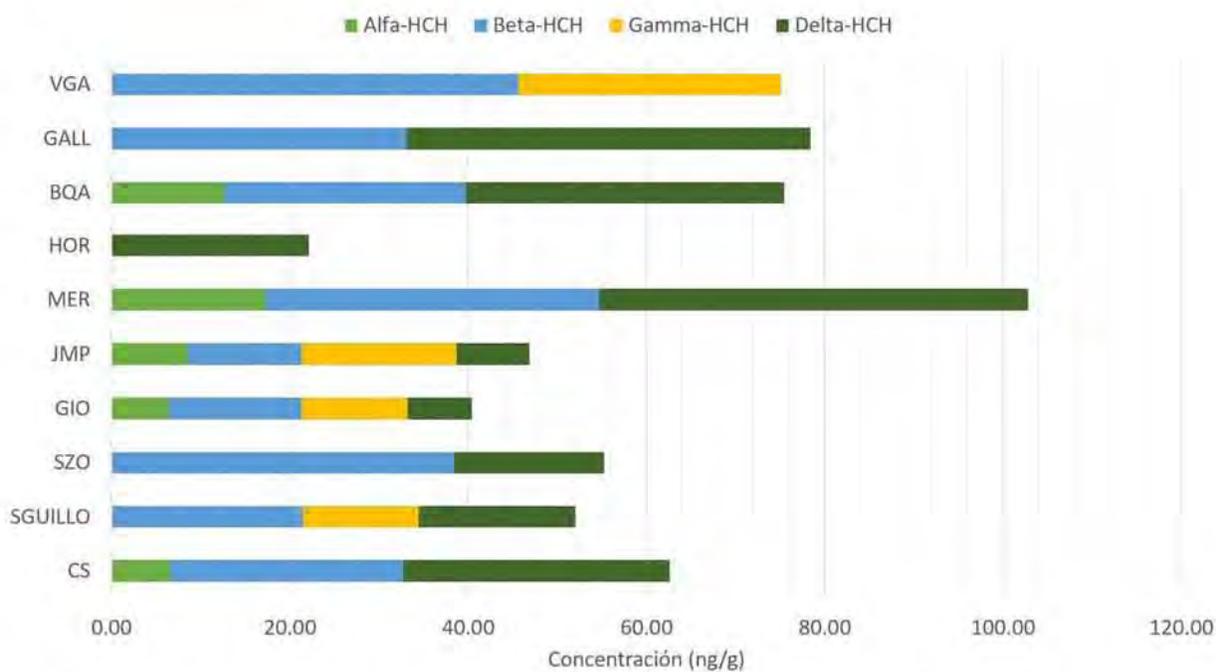


Figura 4.22: Concentración de ΣHCH (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

Las variaciones composicionales de los isómeros en el ambiente en general indican diferentes fuentes de contaminación y una forma de determinarlas es a partir del índice  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH cuyo valor indica el tipo de mezcla de la que proviene el HCH encontrado en los sedimentos. Si se origina de una mezcla típica de HCH de grado técnico (formada por 55-70 %  $\alpha$ -HCH, 5-14 %  $\beta$ -HCH, 10-18 %  $\gamma$ -HCH y 6-10 %  $\delta$ -HCH), el índice varía entre 4 y 7 y se acerca a cero al tratarse de lindano puro. Por otra parte, considerando la estabilidad del  $\beta$ -HCH, la proporción en la que se encuentra suele ser un reflejo del uso histórico del compuesto, si no hay entradas frescas de HCH, lo más probable es que este isómero sea el dominante (Tang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020).

Los resultados de los índices calculados para el sedimento superficial se presentan en la tabla 4.10 y de forma gráfica en la figura 4.23.

Tabla 4.10: Índices para evaluar origen histórico y condiciones de degradación del HCH en sedimento superficial. Junio, 2018.

Sitio	$\alpha$ -HCH / $\gamma$ -HCH	% $\beta$ -HCH
Cabezo Sur (CS)	NC <sup>1</sup>	41.80
Santiagoillo (SGUILLO)	0.00	41.27
Sargazo (SZO)	NC <sup>1</sup>	69.47
Giote (GIO)	0.54	36.60
Jamapa (JMP)	0.49	27.07
Mersey (MER)	NC <sup>1</sup>	36.46
Hornos (HOR)	NC <sup>1</sup>	0.00
Blanquilla (BQA)	NC <sup>1</sup>	35.89
Gallega (GALL)	NC <sup>1</sup>	42.25
Vergara (VGA)	0.00	60.72

De acuerdo a los resultados, el índice  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH varió entre 0 y 0.54, lo que implica que los residuos de HCH en los sedimentos del PNSAV se derivan de una aplicación reciente de lindano puro en la región. A su vez, el %  $\beta$ -HCH representó entre 0 y 69.47% con un promedio de  $39.15 \pm 18.58\%$ . En la mayoría de los sitios, la proporción de  $\beta$ -HCH fue menor a 50% sugiriendo una entrada reciente del compuesto al sistema arrecifal, sin embargo, en Sargazo (SZO) y Vergara (VGA), la dominancia del isómero  $\beta$  podría indicar la migración de otros residuos y su transformación a largo plazo en estos sedimentos (El Nemr *et al.*, 2012).

<sup>1</sup>NC: No Calculado - División indeterminada

Razones isoméricas del HCH en sedimento superficial. Junio, 2018.

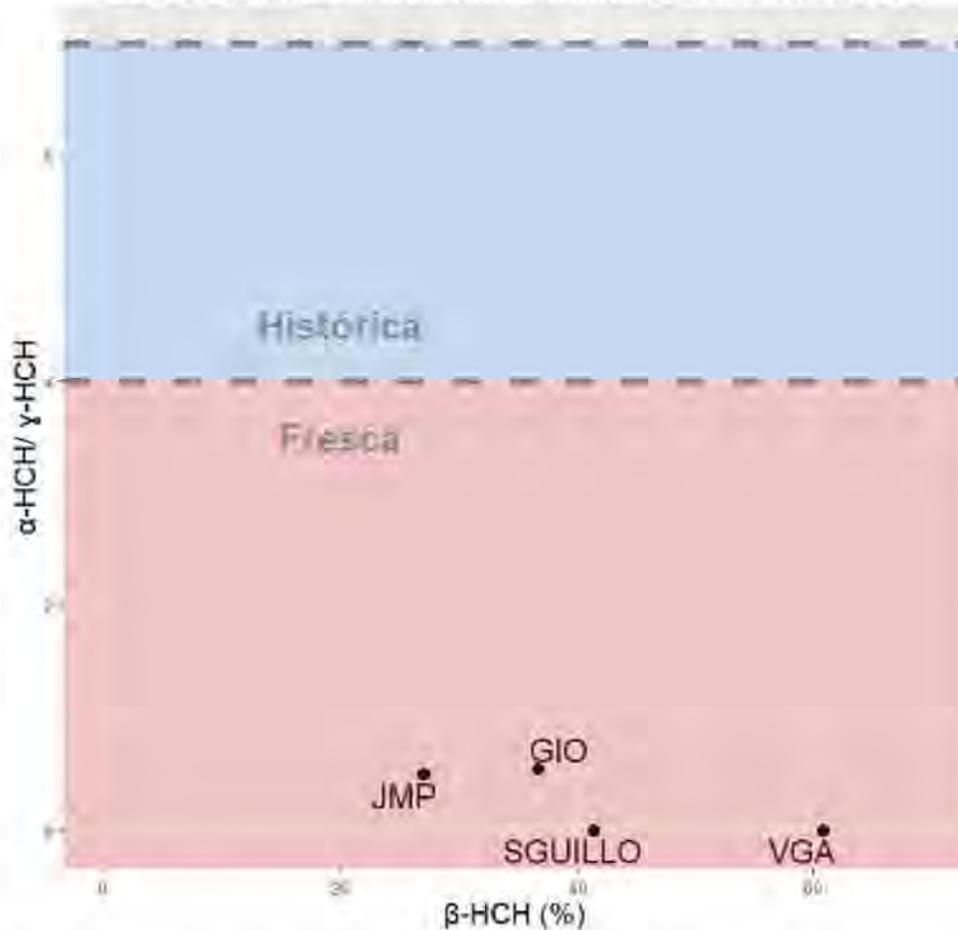


Figura 4.23: Razones isoméricas del HCH en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

Reconociendo la arbitrariedad que implica definir qué período de tiempo se considera reciente o histórico, se tomó como referencia la vida media del lindano en sedimentos para asociar las variaciones en la concentración de sus isómeros con una escala de tiempo aproximada que permitiera estimar un lapso temporal de su uso, de manera análoga a lo realizado con el *p,p'*-DDT. Si bien en condiciones específicas de laboratorio el lindano puede tener una vida media de 400 días, en sedimentos de ecosistemas acuáticos, este período se reduce a un máximo de 90 días (Sang *et al.*, 1999; Huntley *et al.*, 2000). Por lo tanto, de acuerdo a las concentraciones detectadas en el PNSAV, es probable que este compuesto haya sido utilizado al menos durante los tres meses previos al muestreo, pues a pesar de tener una degradación relativamente rápida, aun así en los sedimentos se presenta en grandes cantidades lo que sugiere que existe un suministro continuo del contaminante a las aguas costeras como consecuencia de su aplicación constante en la zona continental. La magnitud de la contaminación provocada por lindano en Veracruz, sugiere que su aplicación no se lleva a cabo con la restricción recomendada por las autoridades sanitarias de México, pues las concentraciones en las que se encuentran sus residuos en el sedimento del PNSAV son mayores a las de varios países alrededor del mundo.

### Sedimento de trampas, mayo-septiembre, 2019

Los isómeros de HCH fueron detectados en todos los sitios donde se dispusieron trampas de sedimento, comprobando la prevalencia de este contaminante en el medio marino del PNSAV. Las concentraciones de los cuatro compuestos individuales variaron entre 20 ng/g en Sargazo II (SZO II) y 416.09 ng/g en Salmedina (SDINA), pero al considerar la aportación colectiva de cada uno de ellos, la  $\Sigma$ HCH tuvo un rango entre 196.15-1366.16 ng/g, con un promedio de  $648.48 \pm 448.43$  ng/g.

La distribución espacial de  $\Sigma$ HCH (Figura 4.24) muestra una mayor heterogeneidad en los arrecifes del grupo sur, con una tendencia a que las mayores concentraciones se encuentren en general en los sitios más cercanos a la costa. Tal es el caso de Galleguilla (GILLA), Salmedina (SDINA) y Blanca (BCA) en las que se registraron 1366.16, 1316.31 y 964.88 ng/g de  $\Sigma$ HCH respectivamente, mientras que en Palma (PAL) y Rizo (RIZ) se detectaron los valores más bajos con 196.15 y 247.80 ng/g.

De igual manera que con los otros grupos de contaminantes, los sitios de donde también se tomó sedimento superficial en la primer campaña presentaron concentraciones hasta diez veces mayores de  $\Sigma$ HCH en el material colectado por las trampas, resaltando el papel de la comunidad bentónica en su degradación.

Como era de esperarse, a partir de la información en la tabla 4.7, se observa que los niveles de hexaclorociclohexanos en las muestras de sedimento colectado por las trampas, son mucho más grandes a los de sedimento superficial en zonas costeras alrededor del mundo y hasta diez veces mayores a los registrados en las trampas del río Haihe en China (Chi, 2009).

En el año 2008, se realizó una investigación sobre las tasas de sedimentación de HCH en un lago urbano dentro de la ciudad de Tianjin, también en China (Chi *et al.*, 2008). Los autores encontraron que las concentraciones de este compuesto en el sedimento de las trampas estaban en un rango variable entre 26.6 a 927.7 ng/g, límite superior que puede ser comparable con el valor máximo reportado en este trabajo. Las principales fuentes que fueron asociadas a la magnitud de la contaminación consistieron en el uso de este compuesto a largo plazo en zonas agrícolas y a las descargas de aguas residuales provenientes de industrias locales, las cuales pueden representar las mismas vías de ingreso de HCH en el PNSAV, como se dedujo previamente con las muestras de la primer campaña.

En cuanto a la contribución individual de los isómeros en los sedimentos de las trampas, los perfiles de cada sitio se muestran en la figura 4.25. Los isómeros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  representaron 21.25 %, 23.44 %, 25.80 % y 29.51 % de  $\Sigma$ HCH respectivamente, encontrándose el  $\delta$ -HCH en ligeramente mayor abundancia.

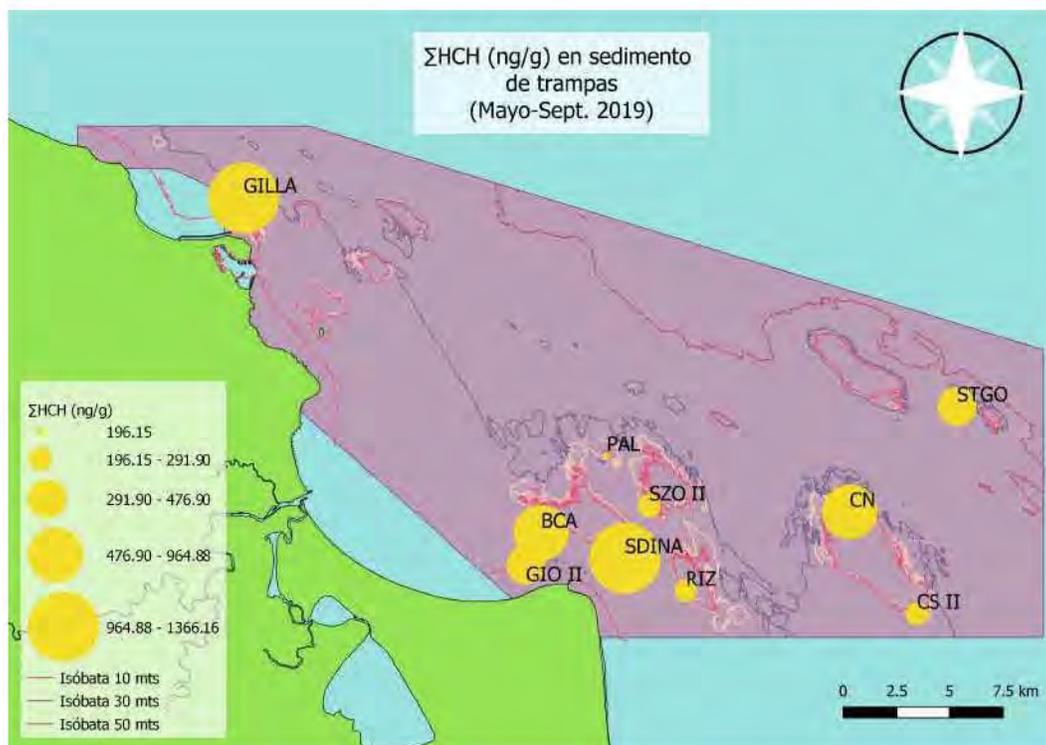


Figura 4.24: Variación espacial de ΣHCH (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

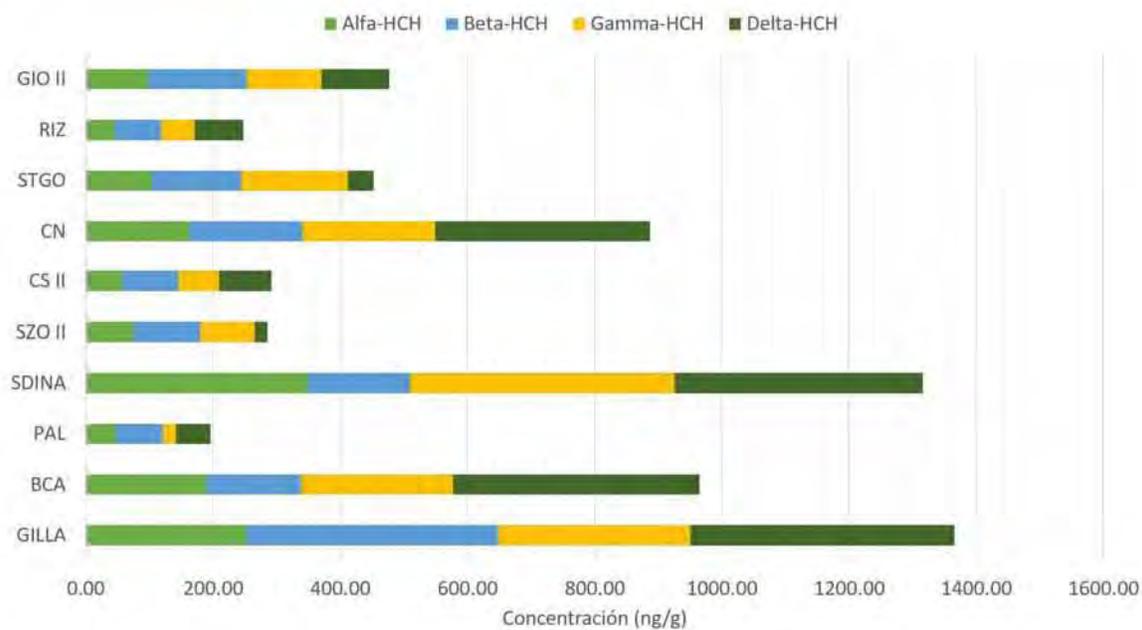


Figura 4.25: Concentración de ΣHCH (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

Los resultados del cálculo de los índices sobre las variaciones composicionales de los isómeros en el ambiente se muestran en la tabla 4.11, con su respectiva representación gráfica en la figura 4.26.

Tabla 4.11: Índices para evaluar origen histórico y condiciones de degradación del HCH en sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019.

Sitio	$\alpha$ -HCH / $\gamma$ -HCH	% $\beta$ -HCH
Galleguilla (GILLA)	0.84	28.98
Blanca (BCA)	0.80	15.42
Palma (PAL)	2.32	38.07
Salmediana (SDINA)	0.84	12.21
Sargazo II (SZO II)	0.86	36.95
Cabezo Sur II (CS II)	0.90	30.13
Cabezo Norte (CN)	0.78	20.01
Santiago (STGO)	0.61	31.10
Rizo (RIZ)	0.87	29.54
Giote II (GIO II)	0.83	32.59

Razones isoméricas del HCH en sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019.

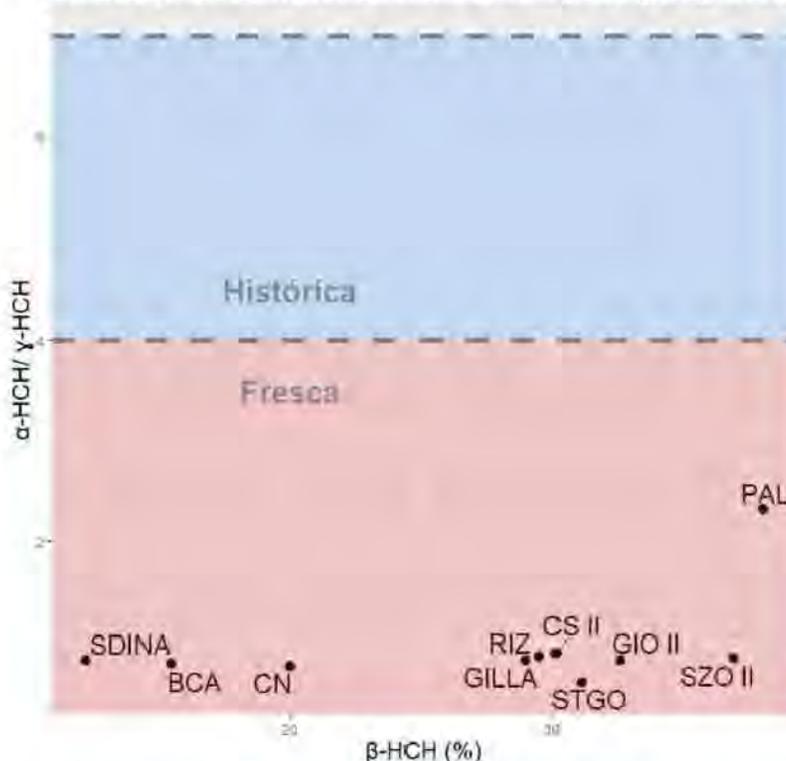


Figura 4.26: Razones isoméricas del HCH en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

De acuerdo a lo anterior, el índice  $\alpha$ -HCH /  $\gamma$ -HCH varió entre 0.61 en Santiago (STGO) y 2.32 en Palma (PAL), sugiriendo que los residuos de HCH en el material de las trampas de sedimento también se derivan de una aplicación reciente de lindano puro en la región. Por otra parte el %  $\beta$ -HCH estuvo entre 12.21 y 38.07 % con un promedio de  $27.50 \pm 8.75$  % valores que reafirman la entrada fresca del contaminante al sistema (< 3 meses) y nuevamente sostienen la idea de que su aplicación en Veracruz no parece tener alguna restricción por parte de las autoridades correspondientes.

#### 4.4.6. $\Sigma$ Ciclodienos

##### Sedimento superficial, junio, 2018

Las concentraciones totales de contaminantes expresados como  $\Sigma$ Ciclodienos presentaron grandes variaciones a lo largo de la zona de estudio, encontrándose en un rango entre 17.21 y 104.45 ng/g con un promedio de  $71.97 \pm 28.87$  ng/g. Las estaciones con un mayor contenido de ciclodienos fueron Mersey (MER 104.45 ng/g), Blanquilla (BQA 99.79 ng/g) y Vergara (VGA 93.11 ng/g), mientras que los sitios con los niveles más bajos correspondieron a Gallega (GALL 17.21 ng/g), Giote (GIO 39.12 ng/g) y Hornos (HOR 47.81 ng/g), todos ellos pertenecientes a los arrecifes del grupo norte, lo que evidencia la heterogeneidad en la distribución de las concentraciones (Figura 4.27). Considerando los compuestos individuales, las concentraciones variaron ampliamente entre < 0.01-37.07 ng/g, siendo el epóxido de heptacloro el compuesto dominante al estar presente en todos los sitios en altas concentraciones, mientras que el sulfato endosulfán fue el menos abundante.

Para cada uno de los contaminantes incluidos en este grupo, se tienen las siguientes observaciones:

- El heptacloro (compuesto parental) fue encontrado en la mayoría de los sitios excepto en Sargazo (SZO), Jamapa (JMP), Blanquilla (BQA) y Gallega (GALL) con un rango variable entre < 0.01 – 21.78 ng/g en Vergara. El epóxido de heptacloro, su metabolito, se detectó en casi todos los sitios con excepción de Gallega (GALL) en concentraciones que iban desde < 0.01 hasta 37.07 en Blanquilla (BQA). Una mayor cantidad del metabolito sugiere que en general la degradación del compuesto parental está tomando lugar en el sedimento.
- La presencia de aldrín fue reportada en todas las estaciones en concentraciones variables entre 7.59 ng/g en Sargazo (SZO) y 25.57 ng/ en Blanquilla (BQA), mientras que el dieldrín, su metabolito principal, únicamente se registró en Cabezo Sur (CS), Santiaguillo (SGUILLO), Sargazo (SZO) y Jamapa (JMP) en un rango entre < 0.01 - 11.15 ng/g en este último sitio. La menor abundancia del dieldrín sugiere que las entradas de aldrín al PNSAV han sido recientes. Los niveles de endrín no fueron detectados en las estaciones Gallega (GALL) y Jamapa (JMP) pero su concentración máxima alcanzó los 13.57 ng/g en Bahía Vergara (VGA). El producto de su degradación, endrín aldehído, siguió un patrón

similar, pues se registró en casi todos los puntos con excepción de Gallega (GALL), en concentraciones entre  $< 0.01$  y  $15.81$  ng/g en Bahía Vergara (VGA).

- El compuesto endosulfán I fue detectado en concentraciones variables entre  $< 0.01$  en Gallega (GALL) y  $11.13$  ng/g en Mersey (MER). Su contraparte isomérica endosulfán II se registró en casi todos los puntos con excepción de Gallega (GALL) y Vergara (VGA), en niveles que van desde  $< 0.01$  hasta  $9.42$  ng/g en Jamapa (JMP). El sulfato de endosulfán, principal residuo técnico del endosulfán, se presentó únicamente en cuatro sitios (Cabezo Sur (CS), Santiaguillo (SGUILLO), Giote (GIO) y Blanquilla (BQA) en concentraciones variables dentro del rango  $< 0.01 - 8.37$  ng/g, registrando este valor máximo en Blanquilla (BQA). Un mayor contenido de los isómeros endosulfán I y II, sugiere que su presencia en el sistema se debe a un aplicación reciente, pues si se tratara de un uso histórico, el sulfato de endosulfán sería predominante al ser menos volátil y más persistente.

Comparando con los datos de la tabla 4.7, los niveles máximos de  $\Sigma$ Ciclodienos en el PNSAV fueron entre 10 y 100 veces mayores a los encontrados en sitios como el puerto Karachi en Pakistán, el mar Bohai en China y la costa mediterránea de Egipto, cuyas concentraciones máximas no rebasan los  $10$  ng/g (Tan *et al.*, 2009; El Nemr *et al.*, 2012). En términos de compuestos individuales, los niveles de aldrín, dieldrín, endrín y endosulfán II en el PNSAV, también fueron mayores a los detectados en el puerto de Alejandría y la costa Cantabria (Barakat *et al.*, 2002; Gómez *et al.*, 2011).

Un estudio sobre contaminantes organoclorados realizado en la laguna de Alvarado, Veracruz en 2018, reveló concentraciones máximas de  $24.11$  ng/g,  $25.70$  ng/g y  $12.40$  ng/g obtenidas para heptacloro, epóxido de heptacloro y endrín aldehído, cifras comparables a las encontradas en este trabajo. Los plaguicidas aldrín, endrín y dieldrín, por otro lado, se encontraron en niveles cerca de dos veces mayores a los reportados para el PNSAV, lo que sugiere una aplicación continua e intensiva de estos contaminantes en la zona pese a que son compuestos cuyo uso está prohibido en el país de acuerdo a las disposiciones oficiales de las autoridades gubernamentales (Castañeda-Chávez *et al.*, 2018).

La proporción relativa de cada uno de los compuestos agrupados en la suma de ciclodienos se muestra en la figura 4.28, y está conformada de la siguiente manera: heptacloro y epóxido de heptacloro representaron  $11.25\%$  y  $23.77\%$ ; aldrín, dieldrín, endrín y endrín aldehído constituyeron  $19.98\%$ ,  $5.16\%$ ,  $10.97\%$  y  $10.99\%$  respectivamente; por su parte endosulfán I, II y sulfato endosulfán representaron  $8.89\%$ ,  $5.54\%$  y  $3.44\%$ .

Castañeda-Chávez y colaboradores (2018), señalan que si bien la circulación hidrodinámica y las características granulométricas del sedimento de la laguna de Alvarado pueden tener una influencia en la retención de los ciclodienos, la magnitud de la contaminación por este tipo de organoclorados en el sitio es consecuencia de la descarga de diferentes efluentes que atraviesan por zonas agrícolas antes de desembocar en ella. A partir de lo anterior, es posible pensar que las principales fuentes de ciclodienos en el PNSAV sean también debidas a las entradas fluviales de los ríos que confluyen en el sistema.

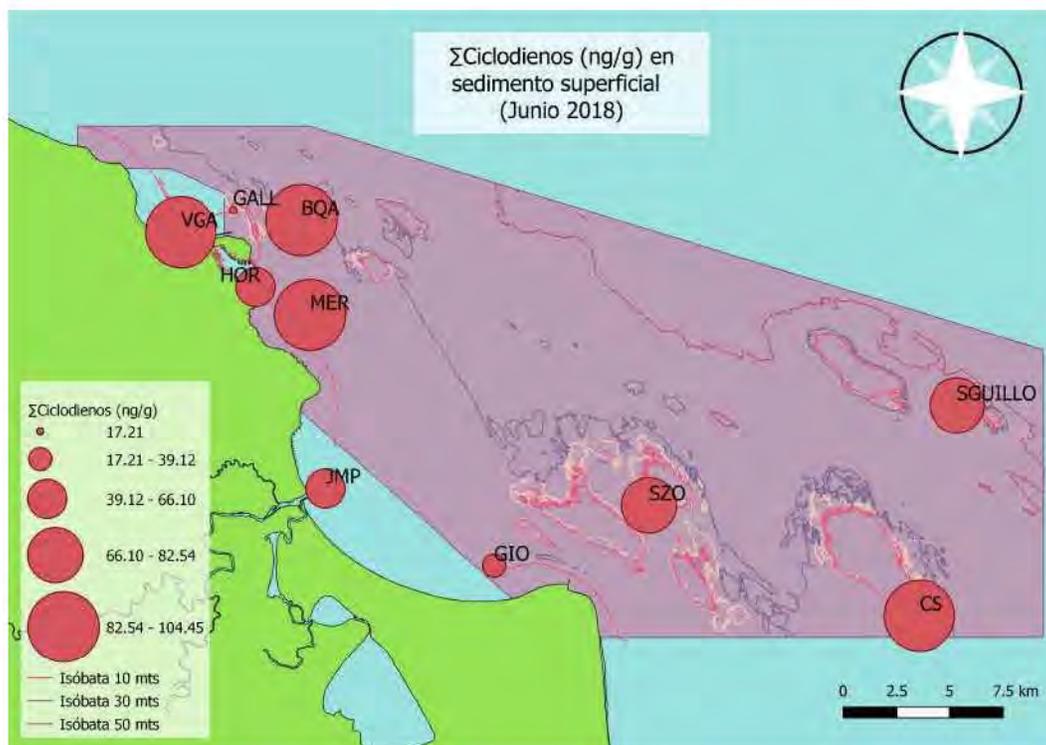


Figura 4.27: Variación espacial de  $\Sigma$ Ciclodienos (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

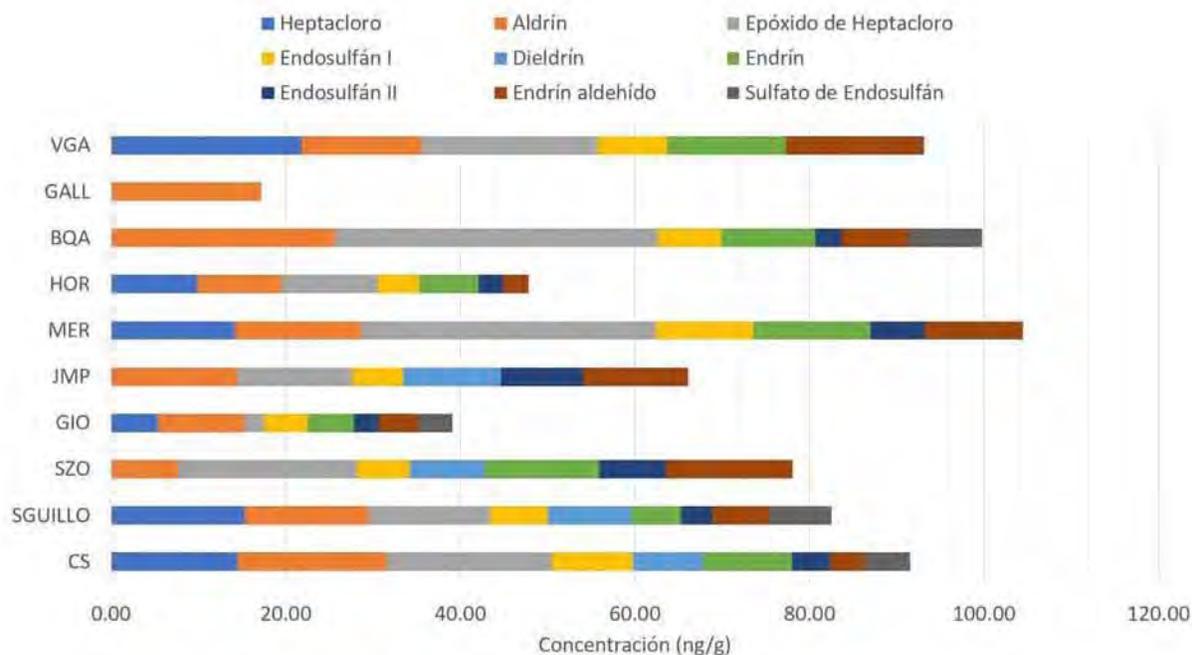


Figura 4.28: Concentración de  $\Sigma$ Ciclodienos (ng/g) en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

### Sedimento de trampas, mayo-septiembre, 2019

Los niveles de  $\Sigma$ Ciclodienos en sedimento de trampas presentaron grandes variaciones a lo largo de la zona de estudio, encontrándose en un rango entre 354.09 y 6450.50 ng/g con un promedio de  $2010.96 \pm 2062.67$  ng/g, valores que indican desde un inicio la gran dispersión de los datos.

Las estaciones que presentaron un contenido excesivamente alto de ciclodienos totales fueron Salmedina (SDINA 6450.50 ng/g), Blanca (BCA 4690.44 ng/g) y Galleguilla (GILLA 2909.75 ng/g), mientras que los sitios con niveles relativamente bajos correspondieron a Sargazo II (SZO II 354.09 ng/g), Rizo (RIZ 465.27 ng/g) y Cabezo Sur II (CS II 704.94 ng/g). Tomando en cuenta los compuestos individuales incluidos en el grupo, las concentraciones variaron entre  $< 0.01$  en varios puntos, y 3070.67 en Salmedina (SDINA) debido al sulfato de endosulfán. El epóxido de heptacloro coincidió en ser de nuevo el compuesto dominante en los sedimentos del PNSAV, encontrándose en todos los sitios con altas concentraciones, mientras que el endosulfán II fue el menos abundante. Como sucedió con el sedimento superficial, no fue posible definir un patrón claro de distribución de las concentraciones en el polígono, dada la heterogeneidad de los datos y el limitado número de estaciones (Figura 4.29).

En el caso del sedimento de trampas, para cada uno de los contaminantes incluidos en este grupo, se tienen las siguientes observaciones:

- El heptacloro y el epóxido de heptacloro fueron detectados en todas las estaciones de muestreo con una tendencia a presentar las concentraciones más bajas en Sargazo II (SZO II 29.83 y 100.32 ng/g respectivamente) y las más altas en Isla Salmedina (SDINA 869.26 ng/g y 1670.87 ng/g respectivamente). La abundancia del metabolito sugiere que el compuesto parental ha sufrido degradación a largo plazo.
- La presencia de aldrín fue reportada en todos los sitios variando entre 22.80 ng/g en Sargazo II (SZO II) y 541.13 ng/g en Salmedina (SDINA), mientras que el dieldrín, fue detectado en Palma (PAL), Giotte (GIO) y Cabezo Norte (CN), siendo este último lugar donde alcanzó su máxima concentración de 399.25 ng/g. La ausencia de este compuesto en los otros sitios sugiere una entrada reciente de aldrín al sistema, pues su degradación no ha sido suficiente como para permitir la detección de su metabolito. El endrín fue detectado únicamente en Santiago (STGO), Cabezo Norte (CN) y Blanca (BCA) con valores de 215.90, 315.65 y 1667.57 ng/g respectivamente, siendo este último sitio el más impactado por este compuesto. Por su parte, el endrín aldehído fue detectado en todos los puntos excepto Cabezo Sur II (CS II), Santiago (STGO) y Giotte II (GIO II). Su mayor concentración fue registrada en el arrecife Blanca (BCA 1056.41 ng/g). La abundancia relativa del endrín aldehído en el PNSAV puede ser asociada con la degradación a largo plazo de su compuesto parental.
- El endosulfán I se presentó en la mayoría de los sitios de estudio con niveles que variaron entre  $< 0.01$  y 308.29 ng/g en Galleguilla (GILLA). Su isómero, endosulfán II solamente

se detectó en Palma (PAL 24.41 ng/g) y Cabezo Sur (CS 90.48 ng/g), donde alcanzó su máxima concentración. Finalmente el sulfato de endosulfán fue encontrado en seis de las diez estaciones de muestreo en un rango muy amplio entre  $< 0.01$  y 3070.67 ng/g en Salmedina. De los tres compuestos, el sulfato endosulfán tuvo mayor abundancia en términos de presencia y concentración, sugiriendo que los compuestos parentales han sufrido degradación a largo plazo.

Como sucedió con los otros grupos de organoclorados los sedimentos de sitios previamente estudiados en la primer campaña se caracterizaron por tener niveles en promedio hasta 13 veces mayores de  $\Sigma$ Ciclodienos, como consecuencia de la mínima degradación que experimentan antes de llegar a la zona báltica.

La proporción relativa de cada uno de los compuestos agrupados en  $\Sigma$ Ciclodienos se muestra en la figura 4.30, y está conformada de la siguiente manera: heptacloro y epóxido de heptacloro representaron 9.98 % y 32.09 %; aldrín, dieldrín, endrín y endrín aldehído constituyeron 8.46 %, 3.08 %, 10.94 % y 10.85 % respectivamente; por su parte endosulfán I, II y sulfato de endosulfán representaron 3.25 %, 0.57 % y 20.79 %.

Desafortunadamente, la revisión bibliográfica no arrojó estudios en los que se hayan determinado niveles de ciclodienos en sedimentos provenientes de trampas, por lo que comparar las concentraciones encontradas en este trabajo con otras investigaciones no fue posible. Sin embargo, es evidente que la magnitud con la que se detectaron estos compuestos representa un problema ambiental relevante, pues las cifras obtenidas constituyen una estimación de la carga original de contaminantes que entra inicialmente al sistema arrecifal, sin mencionar que la presencia de algunos de ellos indica su uso ilegal en México pese a su prohibición.

Citando las recomendaciones de otros autores (Castañeda-Chávez *et al.*, 2018; García Hernández *et al.*, 2018), en el país es necesaria la regulación eficiente del uso y manejo no solo de organoclorados sino en general de sustancias contaminantes mediante programas que consideren un registro detallado de su empleo y la implementación de monitoreos constantes a nivel nacional, pues de otra manera la integración de los datos obtenidos por estudios ambientales se ve fuertemente limitada debido a la escasez actual de información.

A pesar de que se cuenta con diversos datos sobre los niveles de compuestos organoclorados en el PNSAV que son variables dentro de la misma región, hasta ahora ha sido posible identificar puntos focales de concentración de contaminantes en el parque: Mersey (MER) y Gallega (GALL) en términos de BPC y Mersey (MER) y Vergara (VGA) en términos de POC, no obstante quizá uno de los resultados más relevantes de este trabajo sea que incluso en aquellos sitios con niveles "bajos" de COP, el contenido de organoclorados que presentan siga siendo mayor a los valores reportados por otros estudios realizados tanto en México como en otros países (tabla 4.7), lo que supone un escenario de riesgo ambiental preocupante.

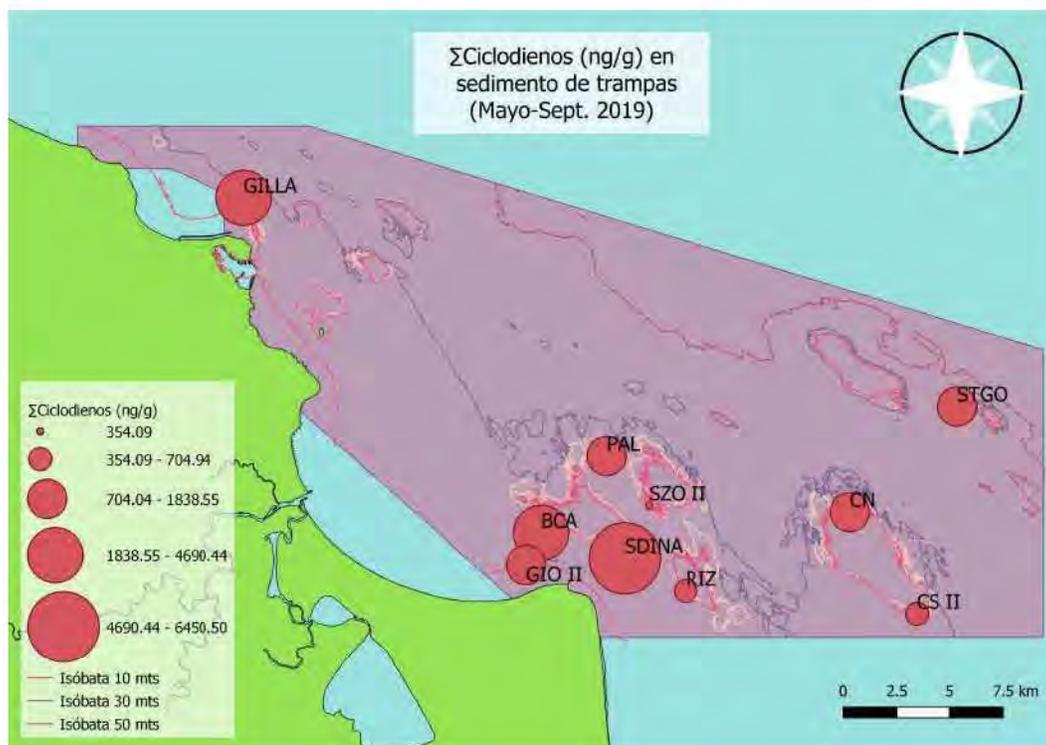


Figura 4.29: Variación espacial de ΣCiclodienos (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

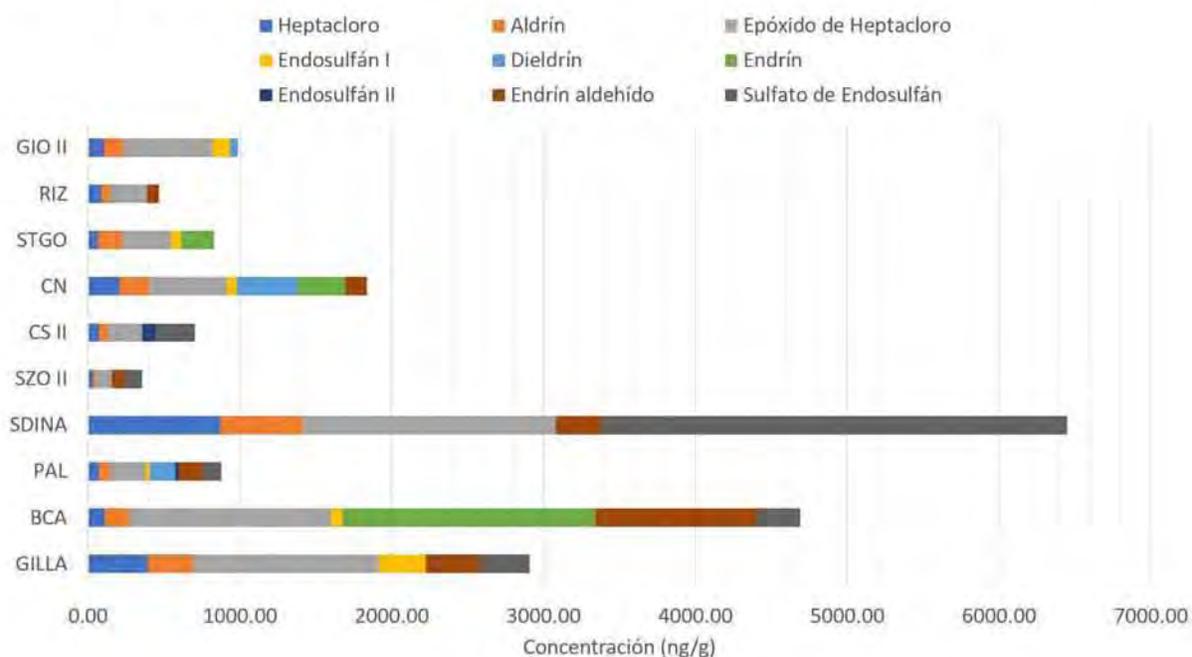


Figura 4.30: Concentración de ΣCiclodienos (ng/g) en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

## 4.5. Análisis estadístico

Como se pudo observar anteriormente, la disposición geográfica de los diferentes contaminantes no parece seguir un patrón relacionado con las características analizadas del sedimento. Teóricamente, las distribuciones y niveles de organoclorados en el mar están influenciadas simultáneamente por un conjunto de factores como son la distancia a la línea de costa, las condiciones hidrodinámicas locales, la profundidad, la tasa de ingreso de contaminantes al medio marino, sus propiedades fisicoquímicas y las características sedimentarias, lo que dificulta la interpretación de las observaciones (Yang *et al.*, 2020). En este trabajo se determinaron la textura y el contenido de materia orgánica y carbonatos en el sedimento del PNSAV. La relación entre dichas características y las concentraciones de contaminantes fue evaluada mediante una serie de análisis estadísticos cuyos resultados se muestran a continuación.

### 4.5.1. Resultados del análisis estadístico en sedimento superficial

#### Matriz de correlación

Los coeficientes de correlación de Spearman fueron calculados para identificar las relaciones entre cinco parámetros sedimentarios (% lodos, % arenas, % gravas, % MO y % Carbonatos) y las concentraciones de los distintos grupos de contaminantes organoclorados en sedimento superficial (Figura 4.31).

En la matriz se observa que las correlaciones positivas más significativas de los organoclorados con las propiedades del sedimento se dieron entre % MO y  $\Sigma$ BPC ( $\rho=0.81$ ,  $p < 0.001$ ), % de gravas y materia orgánica ( $\rho=0.70$ ,  $p < 0.05$ ). Mientras que las correlaciones negativas más significativas sucedieron entre arenas con materia orgánica y  $\Sigma$ BPC ( $\rho=-0.73$  y  $\rho=-0.68$  respectivamente,  $p < 0.05$ ). Un rasgo relevante es el hecho de que ningún grupo de plaguicidas mostró correlación significativa con alguno de los parámetros fisicoquímicos del sedimento.

De acuerdo al valor de los coeficientes, la concentración de  $\Sigma$ BPC en los sedimentos del PNSAV parece estar influenciada por el porcentaje de materia orgánica, la cual a su vez, está relacionada con el contenido de gravas y lodos, mientras que las arenas presentan una correlación inversa con cada uno de los parámetros anteriores. En general una asociación de la materia orgánica con el tamaño de partícula sugiere el efecto de la hidrodinámica en la acumulación de MO sedimentaria (Hu *et al.*, 2009), por lo que es posible inferir que los patrones de circulación del PNSAV ejercen una influencia sobre la distribución de la materia orgánica y por ende de los BPC.

Además de las corrientes marinas, la textura del sedimento y el contenido de MO por sí mismos, son factores conocidos por influenciar la distribución de contaminantes en matrices ambientales debido al proceso de adsorción. Algunos estudios previos han mostrado observaciones similares a las de este trabajo en las que la concentración de bifenilos tiene una mayor correlación con

el porcentaje de MO que con las fracciones sedimentarias, comportamiento que atribuyen a la fuerza del carácter hidrófobo de ambos componentes (BPC y MO). Sin embargo, en cuanto a la textura del sedimento, la idea general de que los contaminantes se van a la fracción más fina no sucede en todos los casos, pues se ha documentado que estos compuestos pueden distribuirse diferencialmente entre los distintos tamaños de partícula, de forma que las correlaciones no siempre son definidas (Schorer, 1997; Zhao *et al.*, 2009; Kampire *et al.*, 2017), como ocurrió en este caso.

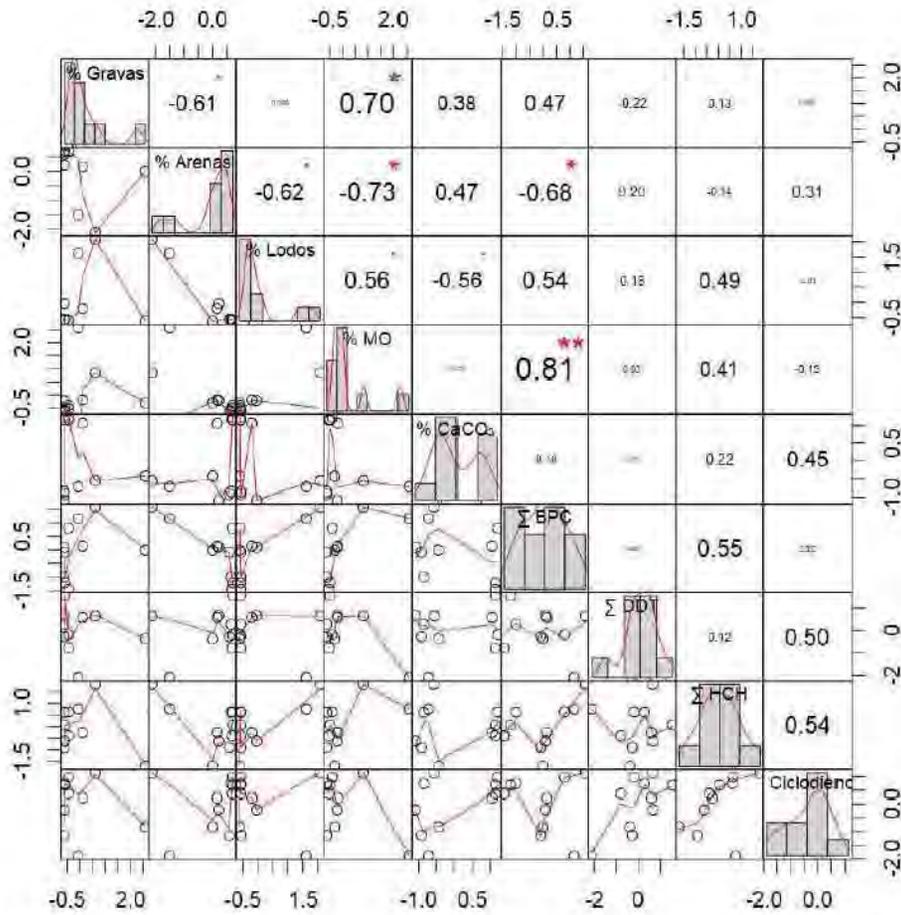


Figura 4.31: Dispersión bivariable (inferior), distribución de las variables (diagonal) y matriz de coeficientes de correlación de Spearman (superior) con sus respectivas significancias ( $p < (0.001, 0.01, 0.05, 0.1) \Leftrightarrow (***, **, *, .)$ ) para sedimento superficial. Junio, 2018.

La relación inversa del porcentaje de arenas con el contenido de BPC y MO, se ha asociado con una baja capacidad de adsorción de estas partículas, ocasionada por procesos abióticos que favorecen la difusión de oxígeno hacia el sedimento, provocando la oxidación de la materia orgánica y como consecuencia un aumento en la biodisponibilidad del contaminante y su liberación simultánea a otros compartimentos (agua, biota) (Davies y Tawari, 2010). A pesar de lo

anterior, en los sedimentos del PNSAV se observó que las gravas tienen una relación significativa con este componente. Schorer (1997) señala que la cantidad de materia orgánica presente en los sedimentos no sólo está influenciada por el tamaño de partícula sino también por su origen y composición, factores que determinan los mecanismos de adsorción sobre el sedimento. En general, partículas de tamaño > arena gruesa retienen flóculos algales y fragmentos de plantas, mientras que las fracciones finas están cubiertas por un revestimiento de sustancias húmicas y complejos difíciles de degradar. Por lo tanto una mejor descripción de la distribución de MO en los sedimentos del PNSAV requeriría un análisis complementario sobre su composición pues se podría identificar si existe alguna preferencia del contaminante hacia un tipo de material orgánico específico.

Contrario a lo que se esperaba, ninguno de los grupos de plaguicidas mostró correlaciones significativas con los parámetros del sedimento. La falta de asociación del contaminante se ha utilizado previamente como un indicador sobre su origen, sugiriendo que es más probable que provenga de depósito atmosférico en vez de escorrentía superficial (Yang *et al.*, 2020). No obstante, en el PNSAV la contribución de las descargas continentales no es despreciable dada la magnitud con la que se presentan y de hecho, varios estudios han señalado que la principal vía de ingreso de plaguicidas a ecosistemas marinos es a través de ríos y descargas de aguas residuales (Tabla 4.7). Por lo tanto, lo que sugieren los resultados de la matriz de correlación es que este tipo de organoclorados no sólo están ingresando al PNSAV por escorrentía sino que el depósito atmosférico también está teniendo una contribución significativa en su entrada al sistema, sin embargo, sería recomendable contar con un mayor número de muestras para sustentar esta observación.

### **Análisis de Componentes Principales (ACP)**

Los resultados del análisis de componentes principales realizado para identificar las posibles fuentes de los contaminantes organoclorados y la influencia de las características sedimentológicas se presentan en la tabla 4.12 con su correspondiente gráfico de correlación variable en la figura 4.32. La proyección de las variables originales sobre el espacio de las nuevas coordenadas, expresan su correlación con los nuevos ejes o componentes principales. Aquellas que representan información similar o varían de una forma comparable se agrupan juntas, mientras que las correlaciones negativas se expresan con una dirección similar pero en sentido opuesto. Las variables independientes entre sí forman aproximadamente un ángulo recto (Tran *et al.*, 2019). Los componentes principales fueron extraídos y los primeros tres explicaron el 83.08 % de la varianza total en los datos (Tabla 4.12).

El primer componente principal (CP1), representó el 47.56 % del total de la varianza, con altas cargas positivas para % lodos, % MO y  $\Sigma$ BPC y una alta carga negativa de % arenas. Las correlaciones previamente mostradas entre materia orgánica con el contenido de lodos y bifenilos respaldan la agrupación de estas variables dentro del mismo componente y sugieren que estas características del sedimento son las que tienen mayor influencia en la distribución de bifenilos policlorados en el área del PNSAV.

Tabla 4.12: Coeficientes de los primeros tres componentes principales en el análisis de ACP aplicado a datos del sedimento superficial. Junio, 2018.

Sedimento superficial	CP1	CP2	CP3
% Gravas	0.12	-0.29	0.77
% Arenas	-0.46	-0.12	-0.20
% Lodos	0.45	0.20	0.03
% MO	0.45	-0.04	-0.22
% Carbonatos	-0.23	0.26	-0.07
$\Sigma$ BPC	0.40	0.09	0.20
$\Sigma$ DDT	-0.24	0.38	0.42
$\Sigma$ HCH	0.25	0.55	-0.20
$\Sigma$ Ciclodienos	-0.19	0.59	0.23
<b>Varianza Explicada</b>	<b>47.56</b>	<b>23.46</b>	<b>12.06</b>
<b>Varianza Acumulada</b>	<b>47.56</b>	<b>71.02</b>	<b>83.08</b>

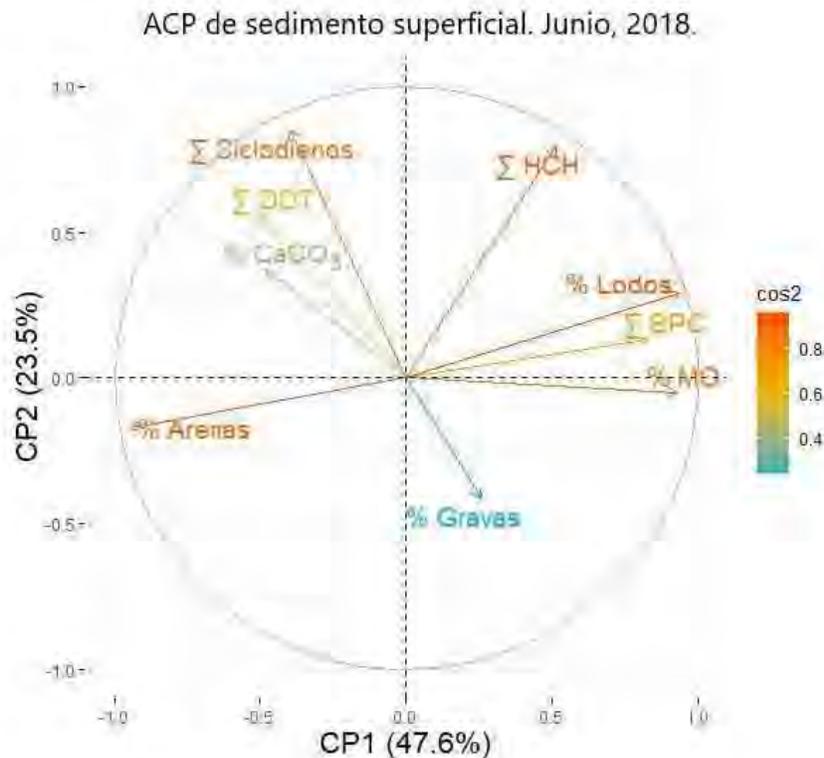


Figura 4.32: Círculo de correlación unitaria para los dos primeros componentes principales. La distribución de las variables corresponde al análisis de sedimento superficial (Junio, 2018), mientras que el valor del coseno cuadrado de sus coeficientes (la magnitud del vector) se representa por la escala de colores.

Asociaciones similares entre estos factores han sido reportadas en otros estudios (Hu *et al.*, 2009; Duodu *et al.*, 2017). Considerando que las fuentes de lodos y materia orgánica en el PNSAV son los ríos y aportes antropogénicos en forma de descargas de aguas residuales y urbanas (Celis, 2014), es posible inferir que los bifenilos en el sistema arrecifal provengan de la misma fuente, es decir que no sólo ingresan por depósito atmosférico sino también por escorrentía superficial, como lo sugerían los perfiles composicionales de sus congéneres en apartados anteriores. Por otro lado, la relación negativa entre las arenas y lodos, MO y BPC, son respaldadas nuevamente por la correlación de Spearman, por lo que se puede deducir que las arenas retienen menor cantidad de BPC.

El segundo componente principal (CP2), contribuyó con el 23.46 % de la varianza total con altas cargas positivas de  $\Sigma$ Ciclodienos,  $\Sigma$ HCH,  $\Sigma$ DDT y contenido de carbonatos, y una alta carga negativa del porcentaje de gravas. En la matriz de la figura 4.31, no se encontraron correlaciones significativas entre los grupos de plaguicidas y las características del sedimento, sin embargo, su inclusión en el mismo componente sugiere que estos compuestos tienen un origen en común y que su distribución está influenciada positivamente por los carbonatos y negativamente por las gravas (Kucuksezgin *et al.*, 2016).

En el caso de Veracruz, las entradas de plaguicidas organoclorados hacia el sistema arrecifal se derivan de la actividad agropecuaria, la descarga de aguas residuales y en algunos casos del uso de pintura antiincrustante en barcos. Hasta ahora no hay indicios de que los plaguicidas se encuentren repartidos diferencialmente entre las fuentes (dominancia de algún grupo de POC), más bien en cada una de ellas se presentan como una mezcla compleja de todos los compuestos involucrados.

En algunos estudios, se ha observado que un alto contenido de carbonatos puede funcionar como una especie de mecanismo de protección frente a los contaminantes. En la mayoría de los casos, los sedimentos carbonatados están compuestos principalmente de fragmentos no consolidados cuya porosidad y permeabilidad favorece el transporte advectivo de corrientes de agua entre las partículas de arena que suelen constituirlos. La condición anterior hace que los sedimentos de las zonas arrecifales se encuentren por lo tanto aireados, iluminados y habitados por densas poblaciones de microorganismos, lo que produce como consecuencia principal un incremento significativo en las tasas de mineralización de materia orgánica y de reciclamiento de los contaminantes que ingresan al mar (Rasheed *et al.*, 2004; Al-Masri *et al.*, 2009).

El encontrar en el CP2 una correlación positiva entre los carbonatos y los plaguicidas (contraria a lo que en general se ha observado) no necesariamente significa que existe una relación determinante entre ambos componentes, más bien, este resultado podría representar el depósito regular de los POC en sedimentos que dado el ambiente arrecifal en el que se encuentran son naturalmente arenosos y carbonatados (Janßen *et al.*, 2017). Es decir, si bien los carbonatos pueden ser un factor que está interviniendo en la distribución de los plaguicidas, hasta la fecha no hay investigaciones en las que se demuestre una afinidad química entre ambos, por lo que es posible que esta aparente relación se deba al tipo de sedimento dominante en el sistema y no a una influencia química directa ejercida por los carbonatos.

La ausencia del efecto de amortiguamiento de los contaminantes comúnmente observado en sitios con altos contenidos de carbonatos podría sugerir que la carga de COP que ingresa al PNSAV está superando su capacidad de reciclamiento en los sedimentos de modo que poseer una alta proporción de ellos no se refleja paralelamente en una disminución de las concentraciones de POC.

Por otro lado, la correlación negativa con las gravas, representada en el cuadrante opuesto del componente, reafirmaría que la distribución de los plaguicidas probablemente se concentra en las arenas como resultado de que esta sea la textura predominante en la mayoría de los sedimentos del PNSAV.

Es interesante notar que de acuerdo a los datos analizados, los POC no hayan mostrado una relación con los lodos como era de esperarse. Una posible explicación puede atribuirse a un proceso de adsorción competitiva entre las especies contaminantes hacia las partículas del sedimento pues se ha observado que los compuestos orgánicos tienden a excluirse competitivamente entre sí en función de la afinidad hacia la fracción mineral u orgánica de los sedimentos de acuerdo a su polaridad molecular (Chiou y Kile, 2000). A partir de los datos de la tabla B.2 del anexo, se puede observar que en general los BPC tienen un  $K_{oc}$  más grande que la mayoría de los POC (hasta de 42,500), lo que explicaría su marcada fijación hacia las partículas con alto contenido de MO, que en este caso correspondieron a los lodos. La subsecuente saturación de los sitios de adsorción en los lodos por parte de los BPC podría aclarar la disminuida presencia de los POC en esta fracción sedimentaria.

El tercer componente principal (CP3), representó el 12.06 % de la varianza total con altas cargas positivas de % gravas y  $\Sigma$ DDT, lo cual sugeriría que este grupo de plaguicidas tiene una afinidad por las gravas, contrario a lo indicado por el componente anterior. En el análisis de correlación ambos parámetros tuvieron una relación inversa aunque no significativa, pero tomando en cuenta la magnitud de sus cargas en el ACP, es posible inferir que el contenido de gravas podría tener una ligera influencia únicamente en la distribución de los DDT, en particular sobre alguno de los compuestos individuales que conforman el grupo (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD o *p,p'*-DDT).

En el biplot generado para el mismo conjunto de muestras se presentan además de las correlaciones entre las variables analizadas (vectores), los sitios de estudio en forma de observaciones (Figura 4.33). En términos de contaminantes se puede puntualizar lo siguiente:

- Mersey (MER) y Gallega (GALL) se encuentran cerca de  $\Sigma$ HCH y  $\Sigma$ BPC
- La distribución de Cabezo Sur (CS), Blanquilla (BQA), Vergara (VGA), Sargazo (SZO), Santiaguillo (SGUILLO), Jamapa (JMP) está concentrada en el segundo cuadrante del plano que incluye  $\Sigma$ Ciclodienos y  $\Sigma$ DDT.
- Hay una segregación de los sitios Giote (GIO) y Hornos (HOR) con respecto a todos los contaminantes analizados

Considerando que la cercanía de las observaciones a las variables está determinada por presentar un valor elevado en dichas variables, la separación interna de los sitios en distintos grupos se explica como consecuencia de su impacto diferencial en función del tipo de contaminante del que se hable: Mersey (MER) y Gallega (GALL) destacan por ser los sitios con las mayores concentraciones de bifenilos y hexaclorociclohexanos totales. Gioté (GIO) y Hornos (HOR) en general tienden a ser los menos impactados por  $\Sigma$ HCH,  $\Sigma$ DDT y  $\Sigma$ Ciclodienos. El resto de los sitios se caracteriza por tener concentraciones intermedias variables entre los grupos de organoclorados.

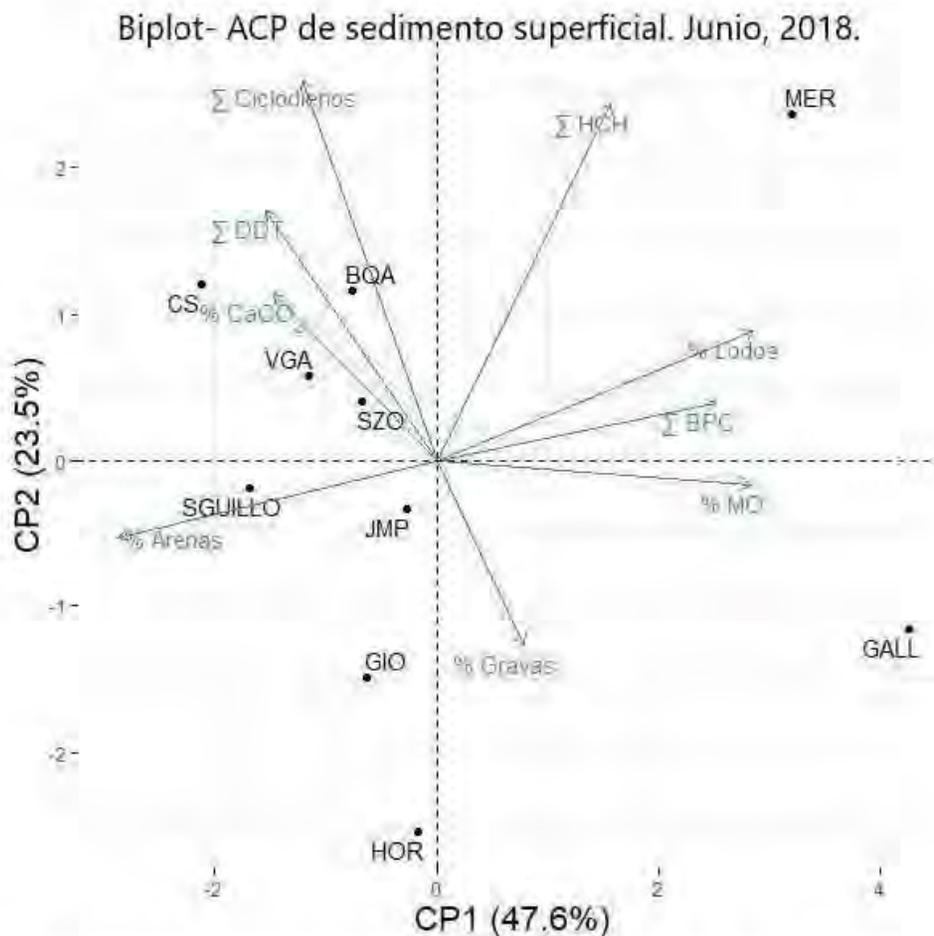


Figura 4.33: Gráfico biplot con los dos componentes principales para el análisis de sedimento superficial. Junio, 2018.

### Clúster Jerárquico Aglomerativo (CJA)

Los resultados del ACP fueron validados usando un análisis de clúster cuyos dendogramas se muestran en las figuras 4.34 y 4.35. Como se puede observar, en función de las características del sedimento y la concentración de los contaminantes, se distinguen dos grandes grupos que coinciden de manera general con lo descrito por el análisis de componentes principales (Figura 4.34). En el primer grupo, representado en color azul, la materia orgánica está estrechamente relacionada con el contenido de lodos y bifenilos policlorados, mientras que  $\Sigma$ HCH y el porcentaje gravas, si bien pertenecen al mismo grupo, se pueden considerar "hojas" con un menor grado de similitud dada la magnitud de las alturas con las que se unen a ramificaciones subyacentes. La disposición de las variables indica que el porcentaje de lodos y materia orgánica son los parámetros más relacionados con las concentraciones de bifenilos en sedimentos (como lo sugerido por el CP1), y que la cantidad de gravas parece tener un rol relativamente menos importante en la entrada de BPC al sistema arrecifal. En contraste con el comportamiento anterior, los hexaclorociclohexanos totales si parecen tener una influencia por el porcentaje de gravas en el sedimento (cargas positiva y negativa en CP2 respectivamente).

En el segundo grupo de color rojo, están incluidos dos subgrupos representados por  $\Sigma$ DDT- $\Sigma$ Ciclodienos y % arenas-carbonatos. La conjunción directa de ambos contaminantes con el contenido de carbonatos ya había sido identificada en el segundo componente principal. La inclusión de las arenas en el mismo grupo es congruente con el hecho de que justo los sedimentos carbonatados tienden a presentar una textura dominada por partículas gruesas de tamaño arena. El resultado anterior se contradice con lo sugerido por las cargas de gravas y  $\Sigma$ DDT en el tercer componente principal, las cuales parecían indicar que eran precisamente las gravas las que determinaban la distribución de *p,p'*-DDT y no las arenas como se plantea en el clúster. No obstante, tomando en cuenta que la aportación del CP3 a la varianza total es menor, y que en la matriz de correlación la  $\Sigma$ DDT muestra una relación negativa con las gravas (como sucedió en CP2) y positiva con las arenas, es factible concluir que es más probable que sean efectivamente las arenas las que influyen la distribución de estos plaguicidas.

El segundo clúster realizado con los datos de los sitios (Figura 4.35) generó cinco grupos clasificados de la siguiente manera:

Los grupos 1) Jamapa (JMP) - Giotte (GIO) y 2) Hornos (HOR), están estrechamente relacionados entre ellos y como se mencionó en el análisis del biplot, estos sitios se caracterizan por presentar las concentraciones más bajas de  $\Sigma$ HCH,  $\Sigma$ Ciclodienos y  $\Sigma$ DDT a pesar de su cercanía a la costa y las descargas continentales asociadas. El tercer grupo está formado por Santiaguillo (SGUILLO), Cabezo Sur (CS), Vergara (VGA), Blanquilla (BQA) y Sargazo (SZO), sitios caracterizados por tener una clasificación textural de arena ligeramente gravillosa y presentar concentraciones intermedias variables entre los cuatro tipos de contaminantes. Finalmente, los grupos 4 y 5 representados por Gallega (GALL) y Mersey (MER) respectivamente, también se encuentran relacionados. Ambos sitios destacan sobre todo por ser los lugares con mayor contenido de lodos y materia orgánica y por presentar las concentraciones más altas de  $\Sigma$ BPC y  $\Sigma$ HCH.

Clúster en función de las características (Sedimento superficial, junio, 2018).  
 CC= 0.85, 2 clúster(s)

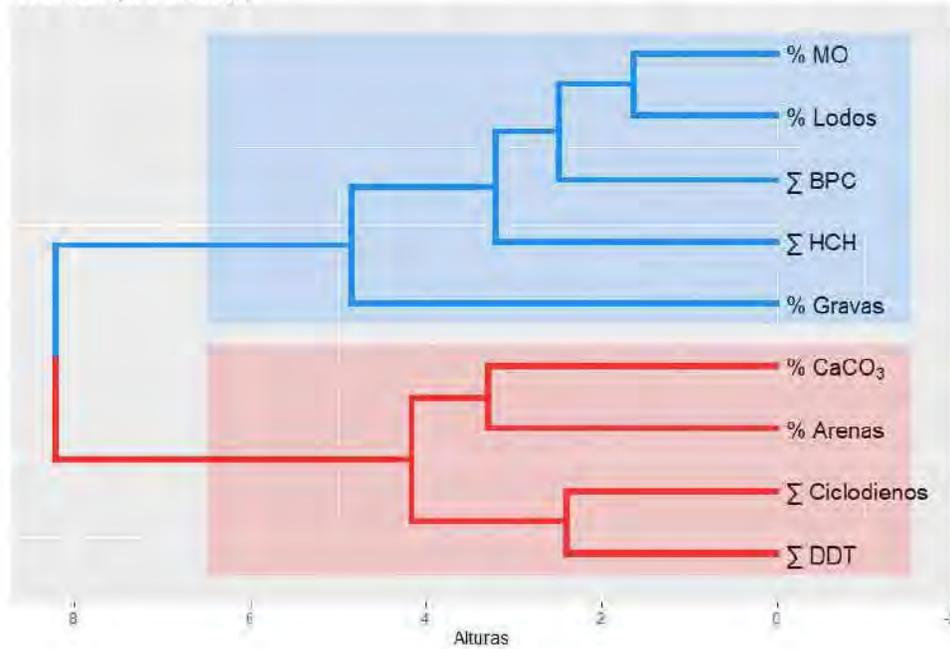


Figura 4.34: Clúster jerárquico para agrupar las características sedimentarias y las concentraciones de contaminantes en sedimento superficial (Junio, 2018). La estadística de brechas indicó un número óptimo de 2 clústeres (señalados en rojo y azul).

Clúster en función de los sitios (Sedimento superficial, junio, 2018).  
 CC= 0.893, 5 clúster(s)

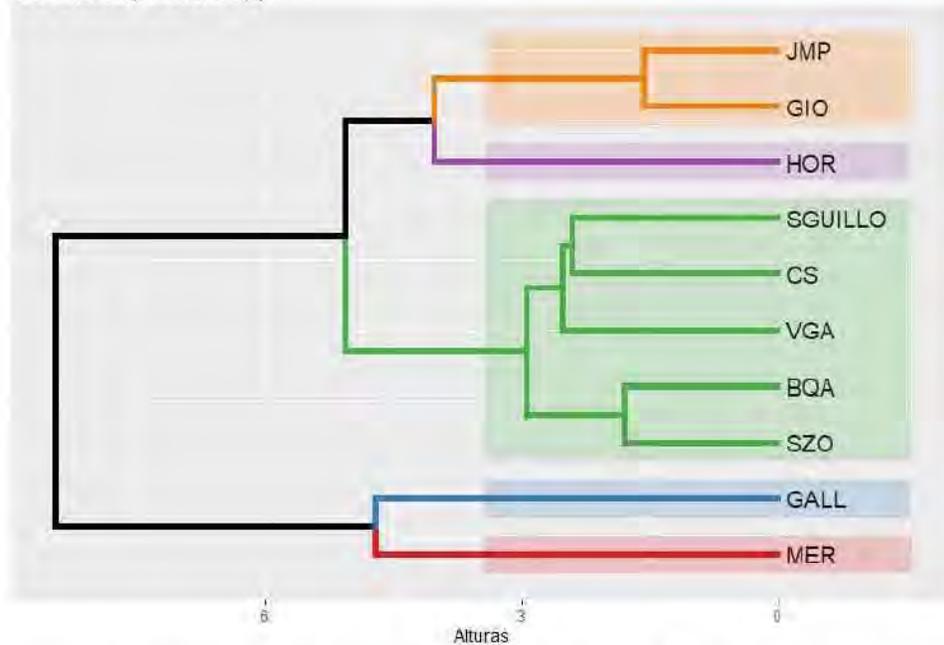


Figura 4.35: Clúster jerárquico para agrupar los sitios en función de las características del sedimento superficial (Junio, 2018). La estadística de brechas indicó un número óptimo de 5 clústeres (señalados por colores).

#### 4.5.2. Resultados del análisis estadístico de fracciones

Para el análisis de fracciones, los diferentes tamaños de arena fueron clasificados según la tabla 4.13. Estadísticamente hablando, considerar el tamaño de arenas gruesas es insignificante debido a que sólo se obtuvo un dato, por lo que se descartó en el análisis.

Tabla 4.13: Clasificación en grupos según el tamaño de arenas.

Tamaño de arena	Rango de tamaños	Rango de tamices $\phi$	Conteo
Muy finas	< 105 $\mu\text{m}$	3.25 – 3.75	11
Finas	105 - 177 $\mu\text{m}$	2.5 - 3	9
Medias	250 $\mu\text{m}$	-	10
Gruesas	595 $\mu\text{m}$	0.75	1

Como se mencionó en la sección de metodología, se optó por la prueba de Kruskal-Wallis para estudiar la influencia del tamaño de arenas en la concentración de contaminantes organoclorados de manera individual. Así, las diferencias significativas entre los tamaños para cada variable fueron estudiadas bajo la hipótesis nula de que las medianas de sus grupos son las mismas. Adicionalmente, el test de Wilcoxon permitió complementar las deficiencias del test KW, señalando las diferencias significativas entre cada grupo de manera individual. Los  $p$ -valores determinados por ambos estadísticos se resumen en la tabla 4.14.

Tabla 4.14: Los  $p$ -valores obtenidos por las pruebas de Kruskal Wallis (grupos) y Wilcoxon (entre grupos) se presentan para cada variable. Se resaltan en rojo las diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) que rechazan la hipótesis nula.

	%MO	%Carbonatos	$\Sigma\text{BPC}$	$\Sigma\text{POC}$	$\Sigma\text{HCH}$	$\Sigma\text{Cicl}$	$\Sigma\text{DDT}$
Grupos	0.49	0.062	0.539	0.139	0.01	0.351	0.69
Muy finas - finas	0.69	0.027	0.88	0.55	0.77	0.33	0.77
Muy finas - medias	0.5	0.15	0.39	0.099	0.0048	0.35	0.35
Finas - medias	0.25	0.35	0.36	0.11	0.013	0.28	0.9

Únicamente, se encontraron diferencias significativas entre las medianas de los grupos para un contaminante clasificado dentro de los POC. A partir de esto, la prueba de Wilcoxon determinó que, en particular para  $\Sigma\text{HCH}$ , las arenas de tamaño medio contienen una concentración significativamente diferente de las arenas finas y muy finas. Lo anterior se puede comprobar visualmente mediante gráficas de cajas y bigotes que se muestran en la figura 4.36, donde el  $p$ -valor del test KW es señalado en el título del gráfico mientras que los  $p$ -valores determinados por la prueba de Wilcoxon se encuentra situados sobre las líneas horizontales que unen las cajas de cada grupo.

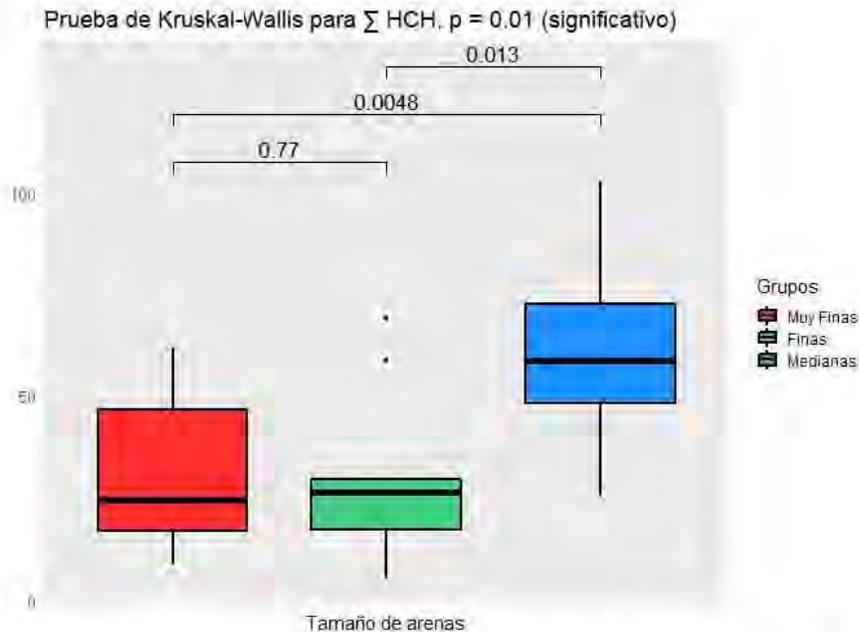


Figura 4.36: Gráfica de cajas y bigotes para la variación en la concentración de  $\Sigma$ HCH con los  $p$ -valores calculados por la prueba de Kruskal-Wallis y entre grupos individuales. Fracciones de sedimento superficial. Junio, 2018.

En la figura anterior se observa que el tamaño de arena sólo influyó en las concentraciones de  $\Sigma$ HCH, siendo mayores conforme incrementa el tamaño de la partícula. Este mismo comportamiento se observó para  $\Sigma$ BPC y % de carbonatos, pero no de manera significativa. En los otros grupos de contaminantes ( $\Sigma$ Ciclodienos y  $\Sigma$ DDT) y en el % de materia orgánica, también hubo una ligera reducción de concentración en las arenas finas comparado con las arenas muy finas. Pero nuevamente, ninguno de los anteriores mostró diferencias significativas, por lo que no se puede asegurar una relación entre el tamaño de arenas con los niveles de organoclorados. Finalmente, para el % de carbonatos, se observó que la concentración es significativamente menor en las arenas muy finas en comparación con las arenas finas.

Los resultados de este análisis estadístico muestran que las concentraciones de  $\Sigma$ HCH tienden a incrementar conforme aumenta el tamaño de partícula, sin embargo, fue el único contaminante donde se observó este comportamiento, por lo que no se puede asegurar que esta sea una tendencia predominante en el sedimento del PNSAV. Si bien el análisis puede estar limitado por el escaso número de fracciones consideradas, de igual manera señala que los contaminantes pueden no tener una preferencia por los tamaños de partículas finos. Como se mencionó anteriormente, varios autores han reportado que la distribución de los organoclorados es más heterogénea de lo que se piensa y que el fenómeno de la contaminación tiende a igualar las concentraciones en las distintas fracciones sedimentarias ya sea por la formación de agregados que se comportan químicamente como arcillas o por las condiciones hidrodinámicas que movilizan los compuestos a diferentes sitios, modificando el papel del tamaño de la partícula en la adsorción (Schorer, 1997; Krauss y Wilcke, 2002; Devesa-Rey *et al.*, 2011).

### 4.5.3. Resultados del análisis estadístico en sedimento de trampas

#### Matriz de correlación

De forma análoga al análisis del sedimento superficial, los coeficientes de correlación de Spearman fueron calculados para identificar las relaciones entre dos parámetros sedimentarios (% MO y % Carbonatos) y las concentraciones de los distintos grupos de contaminantes organoclorados en el sedimento de trampas (Figura 4.37).

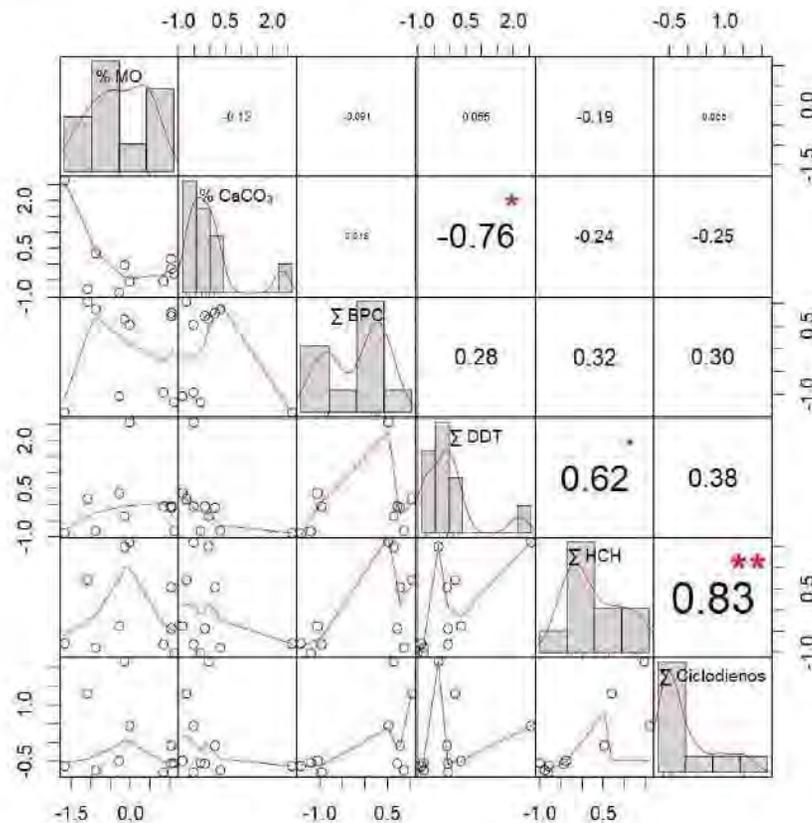


Figura 4.37: Dispersión bivariable (inferior), distribución de las variables (diagonal) y matriz de coeficientes de correlación de Spearman (superior) con sus respectivas significancias ( $p < (0.001, 0.01, 0.05, 0.1) \Leftrightarrow (***, **, *, .)$ ) para sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019.

En la matriz se observan pocas correlaciones significativas entre los parámetros medidos. Las correlaciones positivas se dieron entre  $\Sigma$ HCH y  $\Sigma$ Ciclodienos ( $\rho = 0.83, p < 0.01$ ) y hubo una correlación negativa entre carbonatos y  $\Sigma$ DDT ( $\rho = -0.76, p < 0.05$ ). Los bifenilos policlorados no presentaron relación alguna con las características del sedimento.

De acuerdo al valor de los coeficientes, la concentración de  $\Sigma$ DDT en el sedimento de trampas del PNSAV parece estar influenciada por el porcentaje de carbonatos. La  $\Sigma$ DDT a su vez está relacionada con los otros grupos de plaguicidas, por lo que éstos también podrían ser susceptibles de una influencia sedimentaria.

Como se mencionó en la discusión del apartado anterior, un alto contenido de carbonatos en general se ha asociado con una disminución en la cantidad de contaminantes orgánicos por la eficiencia de su reciclamiento en los sedimentos, de modo que la correlación negativa encontrada es congruente con lo descrito en la literatura (Al-Masri *et al.*, 2009).

En el sedimento de las trampas los niveles de carbonatos suelen ser bajos por una disolución que experimentan los carbonatos particulados como respuesta a la degradación de la materia orgánica durante su paso a través de la columna de agua (Emerson y Archer, 1990). No obstante, para estas muestras sería arriesgado suponer que su bajo contenido de carbonatos es lo que explica las concentraciones excesivamente altas de organoclorados que presentaron. Si bien la baja proporción de carbonatos puede influir en este resultado, el material sedimentario colectado por trampas posee una mayor cantidad de contaminantes *per se*, debido a que el reciclamiento de estos compuestos se lleva a cabo predominantemente en la zona béntica, por lo que es necesario ser cuidadoso con la interpretación de la matriz.

Es interesante notar que ninguno de los grupos de contaminantes se relacionó significativamente con la MO, pese a los altos valores de este parámetro registrados en el sedimento de las trampas. Como se indicó, la falta de asociación de los compuestos con algunas características sedimentarias sugiere una contribución importante del depósito atmosférico sobre los niveles en los que se presentan (Yang *et al.*, 2020). Considerando las relaciones entre los contaminantes, es probable que todos se originen de fuentes comunes, entendidas entonces como emisiones atmosféricas y descargas de aguas residuales.

### **Análisis de Componentes Principales (ACP) y Clúster Jerárquico Algorimerativo (CJA)**

Los resultados del análisis de componentes principales realizado para identificar las posibles fuentes de los contaminantes organoclorados y la influencia de las características sedimentológicas se presentan en la tabla 4.15 con su correspondiente gráfico de correlación variable (Figura 4.38).

De los seis componentes principales extraídos, los primeros tres representaron el 84.89 % de la varianza total en los datos. El primer componente principal (CP1), representó el 49.93 % del total de la varianza, con altas cargas positivas para  $\Sigma$ BPC,  $\Sigma$ DDT,  $\Sigma$ HCH y  $\Sigma$ Ciclodienos y una alta carga negativa de carbonatos. Las correlaciones mostradas entre el porcentaje de carbonatos y DDT totales, asociados a su vez con los demás plaguicidas respaldan la agrupación de estas variables dentro del mismo componente y sugieren dos cosas: que los carbonatos pueden tener una influencia en la distribución de los organoclorados, y que estos compuestos al relacionarse estrechamente, se presentan en el sedimento de manera simultánea como una mezcla compleja.

Tabla 4.15: Coeficientes de los primeros tres componentes principales en el análisis de ACP aplicado a datos del sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019.

Sedimento de trampas	CP1	CP2	CP3
% MO	0.04	0.71	0.31
% Carbonatos	-0.33	-0.55	-0.07
$\Sigma$ BPC	0.43	-0.10	0.52
$\Sigma$ DDT	0.41	0.20	-0.75
$\Sigma$ HCH	0.56	-0.17	-0.12
$\Sigma$ Ciclodienos	0.47	-0.33	0.24
<b>Varianzas Explicadas</b>	<b>46.93</b>	<b>25.15</b>	<b>12.81</b>
<b>Varianzas Acumuladas</b>	<b>46.93</b>	<b>72.08</b>	<b>84.89</b>

ACP de sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019.

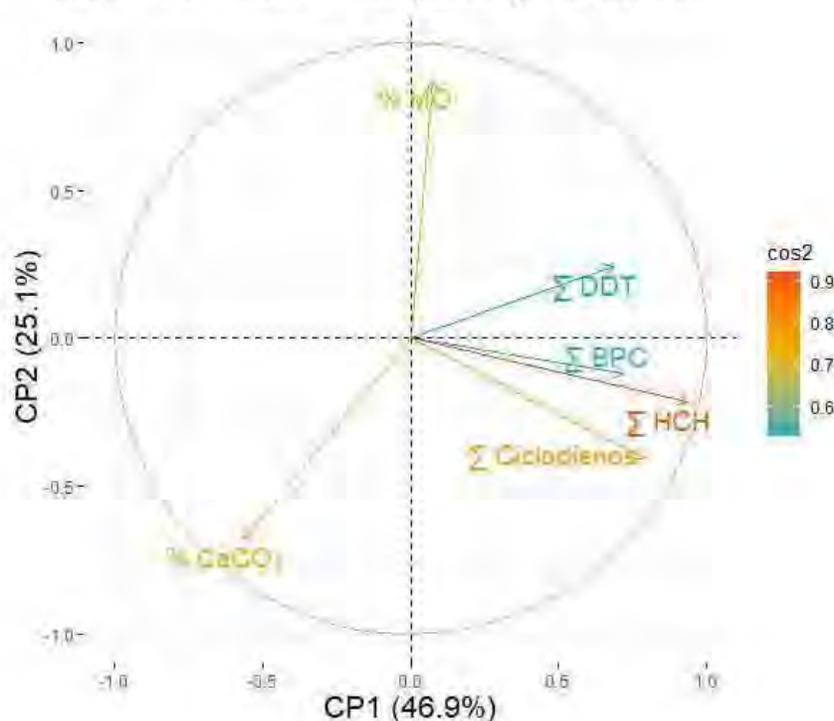


Figura 4.38: Círculo de correlación unitaria para los dos primeros componentes principales. La distribución de las variables corresponde al análisis de sedimento de trampas (Mayo-Sept., 2019), mientras que el valor del coseno cuadrado de sus coeficientes (la magnitud del vector) se representa por la escala de colores.

El segundo componente principal (CP2), contribuyó el 25.15 % de la varianza total con una carga alta positiva de MO y cargas negativas de carbonatos y  $\Sigma$ Ciclodienos, mientras que el tercer componente (CP3), representó el 12.81 % de la varianza total, con altas cargas positivas de MO y  $\Sigma$ BPC y una alta carga negativa de  $\Sigma$ DDT. La información de los componentes anteriores indica que la materia orgánica tiene una relación positiva con los bifenilos policlorados (como ocurrió en el sedimento superficial) y negativa con la suma de DDT y Ciclodienos. Considerando la magnitud de las concentraciones con las que se presentó, es posible inferir que la MO pueda ejercer una influencia incluso mayor a la de los carbonatos en la distribución de ciertos plaguicidas por los que tenga una afinidad específica de acuerdo a su composición elemental. Sin embargo, observando la disposición espacial de los vectores en el círculo de correlación (Figura 4.38), las características del sedimento se muestran casi ortogonales a los contaminantes, implicando que son variables independientes o no correlacionadas, por lo tanto no se puede definir con claridad qué propiedad del sedimento de las trampas tiene una influencia dominante sobre los organoclorados.

Desafortunadamente, los pocos estudios que han investigado la presencia de COP en sedimentos de trampas se limitan a describir sus flujos de entrada. No existen hasta la fecha reportes sobre la influencia de las características sedimentarias en los contaminantes retenidos por material colectado por trampas. De ahí que la discusión se vea limitada por la falta de información al respecto.

Con el fin de validar las observaciones del ACP, también se realizó un CJA con las muestras (Figura 4.39). En función de las características del sedimento y la concentración de los contaminantes, se distinguen 3 grupos que confirman de manera general lo descrito por el ACP.

Clúster en función de las características (Sedimento de trampas, Mayo-Sept., 2019).  
CC= 0.957, 3 clúster(s)

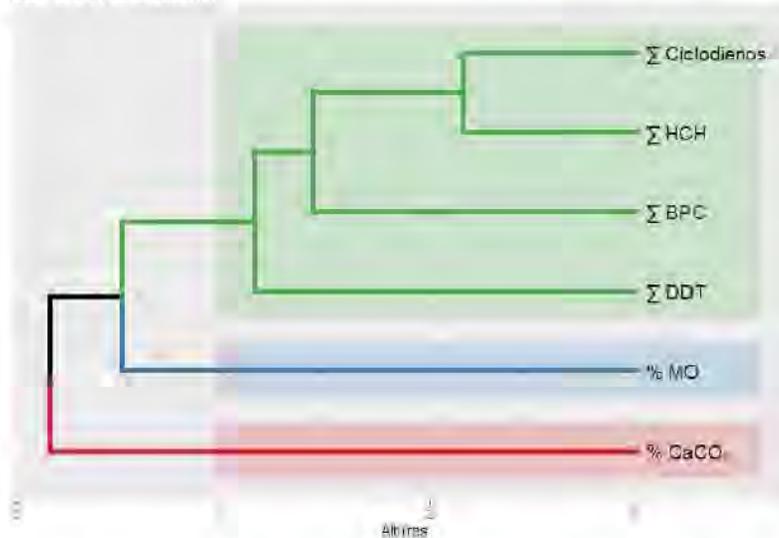


Figura 4.39: Clúster jerárquico para agrupar las características sedimentarias y las concentraciones de contaminantes en sedimento de trampas (Mayo-Sept., 2019). La estadística de brechas indicó un número óptimo de 3 clústeres (señalados por colores).

El primer grupo, representado en color verde, contiene todos los contaminantes organoclorados dentro de los cuales los ciclodienos parecen tener un mayor grado de similitud con los hexaclorociclohexanos (alto coeficiente de correlación en matriz), mientras que  $\Sigma$ BPC y  $\Sigma$ DDT se presentan como ramificaciones separadas por la magnitud de sus alturas. El segundo (azul) y tercer grupo (rojo), están constituidos por el porcentaje de materia orgánica y carbonatos respectivamente. La separación de ambos parámetros en grupos independientes confirma que no se relacionan con la distribución de los contaminantes organoclorados en el sedimento de las trampas y sugiere que la presencia de estos compuestos está más relacionada con otros factores como son los mecanismos de transporte y depósito, así como las tasas de ingreso y degradación en el sistema arrecifal.

En cuanto a la distribución espacial de los sitios, en el biplot se observa la formación de algunas agrupaciones organizadas de manera general como se indica a continuación (Figura 4.40): Las estaciones Salmedina (SDINA), Blanca (BCA) y Galleguilla (GILLA) se encuentran cerca de los vectores que representan a los contaminantes organoclorados. Cabezo Norte (CN), Santiago (STGO), Giotte II (GIO II), Sargazo (SZO) y Palma (PAL) se concentran en su mayoría entre el primer y segundo cuadrante cerca del vector de MO. Rizo (RIZ) y Cabezo Sur II (CS II) se ubican en el tercer cuadrante asociados con los carbonatos.

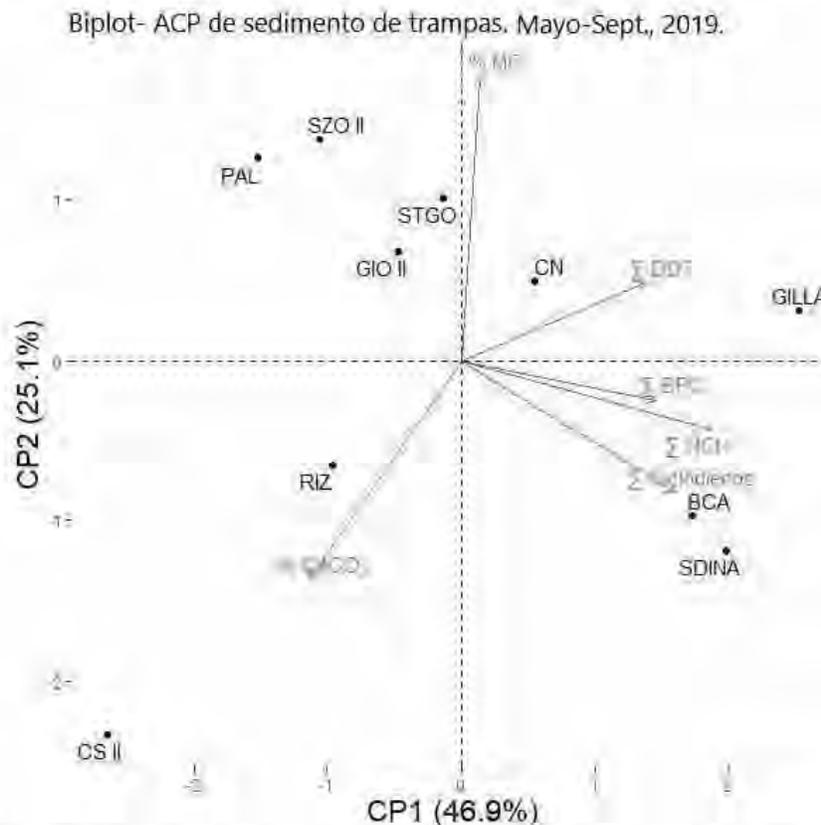


Figura 4.40: Gráfico biplot con los primeros dos componentes principales para el análisis de sedimento de trampas. Mayo-Sept., 2019.

Considerando la cercanía de las observaciones a los vectores de las variables, se podría esperar que los sitios incluidos en cada grupo se caractericen por presentar un valor elevado en las variables en cuestión. Sin embargo, de acuerdo a los resultados del clúster, son pocos los sitios cuya posición esté determinada por la dominancia de un factor. En el dendograma de la figura 4.41 se muestran 6 grupos clasificados de la siguiente manera:

Clúster en función de los sitios (Sedimento de trampas, Mayo-Sept., 2019).  
CC= 0.777, 6 clúster(s)

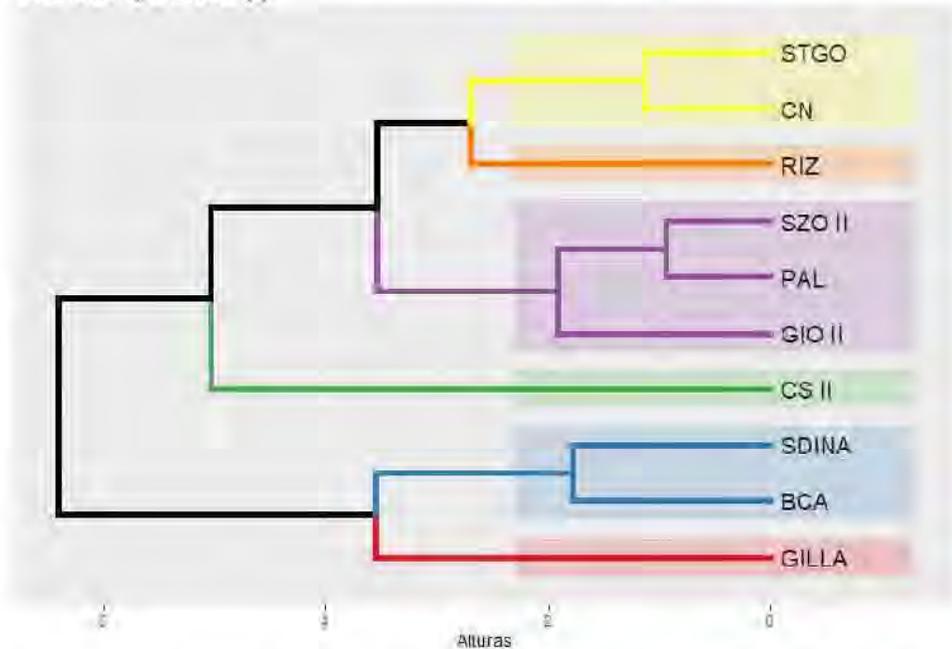


Figura 4.41: Clúster jerárquico para agrupar los sitios en función de las características del sedimento de trampas (Mayo-Sept., 2019). La estadística de brechas indicó un número óptimo de 6 clústeres (señalados por colores).

El primer grupo (amarillo) está formado por Santiago (STGO) y Cabezo Norte (CN), arrecifes localizados al sur, en los cuales como era de esperarse por su asociación al vector, presentaron un alto contenido de materia orgánica, pese a su lejanía a la costa. Los grupos 2) (naranja) y 4) (verde) están conformados por las estaciones Rizo (RIZ) y Cabezo Sur II (CS II), también ubicadas al sur del sistema arrecifal y a pesar de no encontrarse secuencialmente en el clúster, ambos coinciden con poseer los mayores contenidos de carbonatos y bajas concentraciones de  $\Sigma\text{DDI}$ .

El tercer grupo (morado) incluye a los sitios Sargazo II (SZO II), Palma (PAL) y Giotte II (GIO II). La segregación espacial de los tres lugares da una idea sobre la heterogeneidad de sus valores en las distintas variables, y como se puede observar no hay un parámetro dominante que defina su distribución; la similitud entre ellos en este sentido se basa en la aleatoriedad de sus valores. Finalmente, los grupos 5 (azul) y 6 (rojo) representados por Salmedina (SDINA) - Blanca (BCA) y Galleguilla (GILLA) corresponden a sitios con las concentraciones más altas de COP.

## 4.6. Estimación del riesgo por organoclorados sobre la comunidad bentónica

### 4.6.1. Estimación del riesgo en sedimento superficial

Los potenciales riesgos provocados por bifenilos y plaguicidas organoclorados en los sedimentos del PNSAV fueron evaluados utilizando los criterios de calidad establecidos y los índices de riesgo sobre las concentraciones de efecto. Los niveles de los contaminantes con sus valores correspondientes de ERL, ERM, TEL y PEL se muestran en la tabla 4.16. El número de sitios en diferentes rangos de frecuencia y probabilidad de efectos biológicos adversos se presenta a la derecha. A partir de los datos se derivan las siguientes notaciones:

- Las concentraciones de lindano ( $\gamma$ -HCH) fueron mayores que los valores de ERM y PEL en cuatro sitios, Santiaguillo (SGUILLO), Giotte (GIO), Jamapa (JMP) y Vergara (VGA) sugiriendo una alta toxicidad del sedimento con potencial de causar daño sobre la comunidad bentónica que habita estos lugares.
- Los niveles de  $p,p'$ -DDE y  $p,p'$ -DDD fueron menores al ERL en el arrecife Gallega (GALL), indicando que en este sitio los efectos adversos ocasionados por estos contaminantes rara vez serían observados. El resto de las muestras presentaron concentraciones encontradas entre el ERL y ERM, sugiriendo una toxicidad intermedia y la posibilidad de que los organismos bentónicos presenten efectos adversos. Específicamente para el  $p,p'$ -DDD, Blanquilla (BQA) y Bahía Vergara (VGA) presentaron concentraciones superiores al PEL, por lo que se espera que ambos lugares probablemente haya un riesgo.
- En Jamapa (JMP) y Gallega (GALL), las concentraciones de endrín fueron inferiores tanto al ERL como al TEL, sugiriendo que no hay un riesgo importante en estos lugares, sin embargo, Cabezo Sur (CS), Sargazo (SZO), Mersey (MER), Vergara (VGA) y Blanquilla (BQA) son lugares en los que los niveles del endrín superaron el ERL, por lo que es probable que la comunidad bentónica ya esté experimentando un impacto por su exposición al plaguicida.
- En cuanto al  $p,p'$ -DDT, Santiaguillo (SGUILLO), Blanquilla (BQA) y Gallega (GALL) pueden considerarse sitios en los que los efectos adversos son poco frecuentes pues presentaron concentraciones <ERL y TEL. Cabezo Sur (CS), Sargazo (SZO), Mersey (MER), Giotte (GIO) y Vergara (VGA) por otro lado tuvieron niveles >PEL, indicando la necesidad de atención al nivel de contaminación por  $p,p'$ -DDT en estos lugares.
- Giotte (GIO), Mersey (MER), Blanquilla (BQA), Hornos (HOR), Gallega (GALL) y Vergara (VGA) tuvieron niveles de dieldrín menores al extremo inferior del rango de efectos (ERL y TEL), por lo que se pueden considerar sitios de poco riesgo por este contaminante, al contrario de Cabezo Sur (CS), Santiaguillo (SGUILLO), Sargazo (SZO) y Jamapa (JMP) cuyas concentraciones son mayores a las del ERM y PEL.

Tabla 4.16: Comparación de niveles de organoclorados en sedimento superficial del PNSAV (Junio, 2018) con los criterios de calidad del sedimento (CCME, 2002; Brodie *et al.*, 2013).

Contaminante	Valores guía de calidad del sedimento (ng/g)					Número de sitios *					
	ISQG's Australia		ISQG's Canadá		Conc. en PNSAV	Raro	Ocasional	Frecuente	Sin efecto	Posible	Probable
	ERL	ERM	TEL	PEL	Rango (promedio)	<ERL	ERL-ERM	>ERM	<TEL	TEL-PEL	>PEL
$\gamma$ -HCH	0.32	1	0.32	0.99	0-29.52 (7.19)	6	0	4	6	0	4
<i>p,p'</i> -DDE	2.2	27	2.07	374	0-12.23 (7.72)	1	9	0	1	9	0
Dieldrín	0.02	8	0.72	4.3	0-11.14 (3.72)	6	0	4	6	0	4
Endrín	0.02	8	2.67	62.4	0-13.57 (7.90)	2	3	5	2	8	0
<i>p,p'</i> -DDD	2	20	1.22	7.81	0-9.52 (6.22)	1	9	0	1	7	2
<i>p,p'</i> -DDT	1	7	1.19	4.77	0-16.35 (5.72)	3	4	3	3	1	6
$\Sigma$ BPC	22.7	180	21.6	189	11.59-29.79 (20.34)	7	3	0	7	3	0
$\Sigma$ DDT	1.58	46.1	3.89	51.7	0-34.11 (19.66)	1	9	0	1	9	0

\* De acuerdo a la concentración de contaminantes, los sitios fueron clasificados en función de la frecuencia y probabilidad de riesgo biológico.

- Las concentraciones de  $\Sigma$ DDT se asociaron con una toxicidad intermedia hacia la comunidad bentónica en todos los sitios, al encontrarse entre ERL-ERM y TEL-PEL, con excepción de Gallega (GALL) en donde los niveles fueron inferiores al ERL y TEL.
- Finalmente, las concentraciones de bifenilos policlorados fueron menores que los valores de ERL y TEL en seis sitios, Cabezo Sur (CS), Santiaguillo (SGUILLO), Sargazo (SZO), Giotte (GIO), Vergara (VGA), Jamapa (JMP) y Blanquilla (BQA), sugiriendo que este tipo de compuestos no representan un riesgo significativo y por lo tanto efectos biológicos adversos raramente son esperados. Únicamente Hornos, Mersey y Gallega fueron asociados a un riesgo de rango intermedio al presentar niveles entre ERL-ERM y TEL-PEL.

Comúnmente, los rangos de las concentraciones químicas delimitados por los valores de ERL, ERM, TEL y PEL, están asociados a una incidencia diferencial de efectos adversos en cada uno de ellos. Generalmente, los daños tienen una relación directa con las concentraciones de modo que aumentan su severidad al incrementar la cantidad de contaminante presente en el sedimento. El cálculo de la incidencia se hace a partir de pruebas biológicas (bioensayos en organismos) en conjunto con análisis químicos que proveen información definitiva respecto a la toxicidad potencial del sedimento asociado a un compuesto bajo una amplia variedad de condiciones (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1995). El detalle de la clasificación de los sitios en las diferentes categorías de riesgo se muestra en la tabla B.5 del anexo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados.

Los índices de riesgo fueron calculados para el mejor y peor escenario usando como valores criterio el ERM y ERL, respectivamente. Dichos resultados se presentan en las tablas 4.17 y 4.18 con sus correspondientes gráficas en las figuras 4.42a y 4.42b. Asimismo en la subfigura (a) se señalan los sitios más afectados por lindano, que fue el compuesto con mayor riesgo. A pesar de la diferencia en la magnitud de algunas cifras (ocasionada por un cambio drástico en las concentraciones criterio), se puede observar que tienen una congruencia con la descripción anterior al señalar los mismos lugares en los cuales los niveles de COP representan un riesgo.

Resumiendo la información extraída de los índices, en ambos escenarios las concentraciones de  $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD y la suma de bifenilos totales no representan un riesgo en los diez sitios de muestreo. El lindano se considera un riesgo en ambos casos para Santiaguillo (SGUILLO), Giotte (GIO), Jamapa (JMP) y Vergara (VGA), de la misma manera en la que el dieldrín lo es en Santiaguillo (SGUILLO), Sargazo (SZO) y Jamapa (JMP) y el  $p,p'$ -DDT en Cabezo Sur (CS), Sargazo (SZO) y Jamapa (JMP). Bajo el mejor escenario, el endrín tiene un impacto en los sitios Cabezo Sur (CS), Sargazo (SZO), Mersey (MER), Blanquilla (BQA) y Vergara (VGA), sin embargo, considerando el peor escenario se incluyen también Santiaguillo (SGUILLO) y Giotte (GIO). Finalmente, la  $\Sigma$ DDT para el mejor escenario no representa un riesgo en ningún sitio, en contraste con el peor escenario en el que todos los lugares salvo Santiaguillo (SGUILLO) y Gallega (GALL) están asociados a potenciales efectos adversos en la comunidad bentónica.

Tabla 4.17: Índices de riesgo para el mejor escenario usando como criterio de calidad el ERM. Sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

Índice $IR_m$ (ERM) Riesgo si > 1									
Muestra	Gamma-HCH	$p,p'$ -DDE	Dieldrín	Endrín	$p,p'$ -DDD	$p,p'$ -DDT	$\Sigma$ BPC	$\Sigma$ DDT	IR prom
Cabezo Sur (CS)	0.00	0.37	0.99	1.28	0.39	2.34	0.07	0.74	0.77
Santiagoillo (SGUILLO)	12.96	0.26	1.19	0.71	0.26	0.00	0.06	0.27	1.96
Sargazo (SZO)	0.00	0.30	1.07	1.64	0.35	1.45	0.12	0.55	0.68
Giote (GIO)	11.93	0.22	0.00	0.67	0.29	0.78	0.11	0.37	1.80
Jamapa (JMP)	17.44	0.32	1.39	0.00	0.35	1.47	0.12	0.56	2.71
Mersey (MER)	0.00	0.45	0.00	1.68	0.38	0.83	0.17	0.56	0.51
Hornos (HOR)	0.00	0.33	0.00	0.85	0.21	0.44	0.11	0.35	0.29
Blanquilla (BQA)	0.00	0.31	0.00	1.35	0.48	0.00	0.14	0.39	0.33
Gallega (GALL)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.02
Vergara (VGA)	29.52	0.31	0.00	1.70	0.39	0.87	0.08	0.48	4.17

Tabla 4.18: Índices de riesgo para el peor escenario usando como criterio de calidad el ERL. Sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

$IR_p$ (ERL) Riesgo si > 10									
Muestra	Gamma-HCH	$p,p'$ -DDE	Dieldrín	Endrín	$p,p'$ -DDD	$p,p'$ -DDT	$\Sigma$ BPC	$\Sigma$ DDT	IR prom
Cabezo Sur (CS)	0.00	4.52	397.89	511.19	3.91	16.35	0.57	21.59	119.50
Santiagoillo (SGUILLO)	40.49	3.22	475.42	285.36	2.63	0.00	0.51	7.81	101.93
Sargazo (SZO)	0.00	3.62	427.84	655.37	3.51	10.14	0.93	15.92	139.67
Giote (GIO)	37.28	2.69	0.00	266.54	2.86	5.46	0.88	10.82	40.81
Jamapa (JMP)	54.52	3.87	557.30	0.00	3.54	10.26	0.92	16.37	80.85
Mersey (MER)	0.00	5.56	0.00	672.57	3.82	5.82	1.31	16.26	88.17
Hornos (HOR)	0.00	4.02	0.00	339.50	2.14	3.10	0.89	10.26	44.99
Blanquilla (BQA)	0.00	3.79	0.00	540.50	4.76	0.00	1.11	11.30	70.18
Gallega (GALL)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	0.00	0.15
Vergara (VGA)	92.26	3.79	0.00	678.65	3.92	6.07	0.63	14.09	99.93

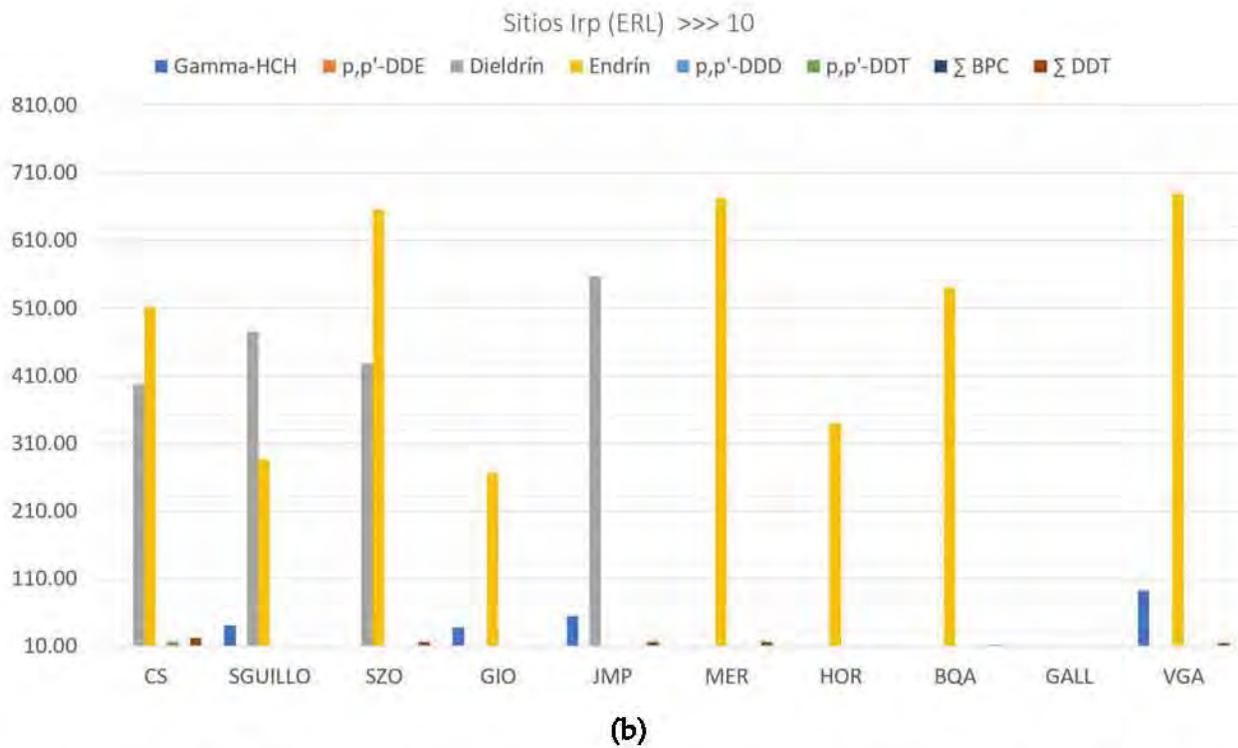
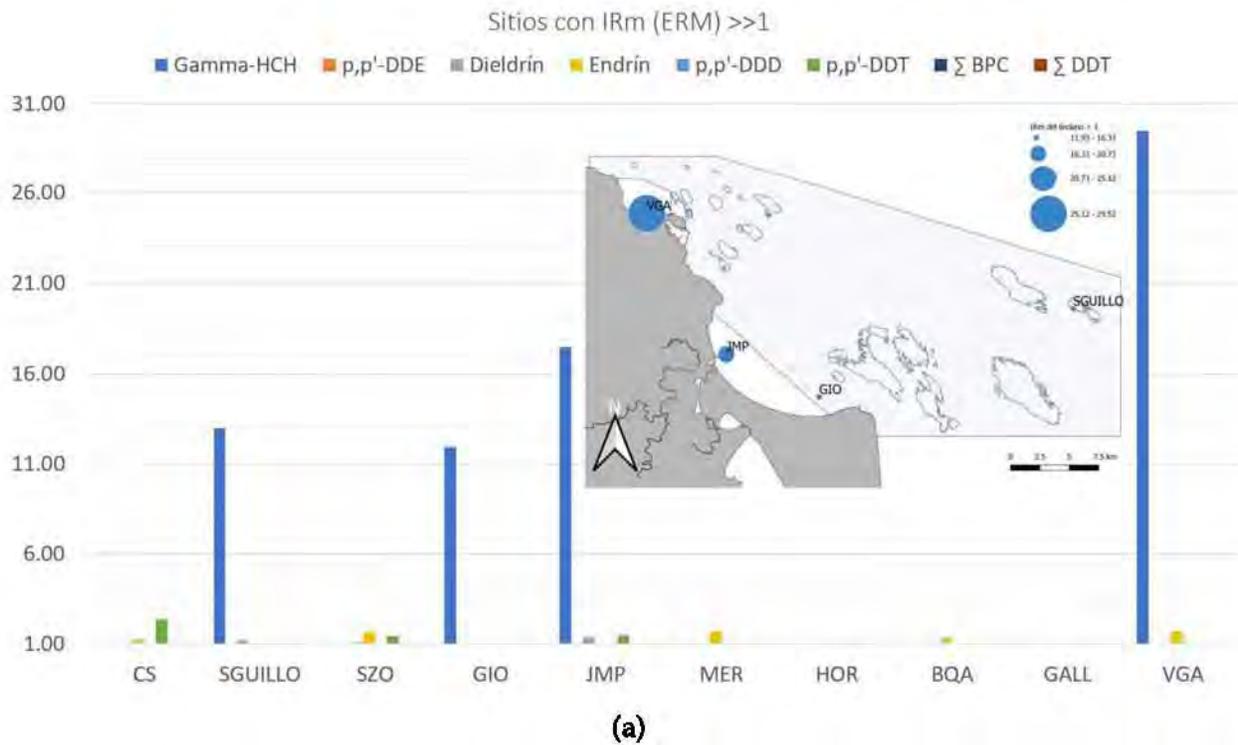


Figura 4.42: Índices de riesgo del sedimento superficial para (a) mejor y (b) peor escenario usando como criterios de calidad el ERM y ERL, respectivamente.

La característica más llamativa entre las gráficas de la figura 4.42 es el aumento excesivo en la magnitud del cociente IR<sub>p</sub> de endrín y dieldrín, sin embargo, este cambio se explica considerando los valores de los criterios de calidad, pues mientras el ERM es de 8 ng/g en ambos plaguicidas, la concentración para el ERL disminuye hasta 0.02 ng/g. El incremento en el número de sitios considerados de riesgo por este mismo índice se debe a la misma causa: los valores más bajos que presenta se reflejan en una mayor probabilidad de que las concentraciones ambientales lo superen. De ahí la preocupación que representan los niveles de lindano cuyo cociente IR<sub>m</sub> es mucho mayor a 1 (≈30), lo que significa que las concentraciones en las que se encuentra son incluso mayores a los valores de calidad más permisibles.

En función del impacto de la mezcla de contaminantes (medido por el IR<sub>prom</sub>), la prioridad de los lugares quedó establecida de la siguiente forma: Vergara (VGA), Jamapa (JMP), Santiaguillo (SGUILLO) y Gioté (GIO) constituyen sitios considerados de alta prioridad, Cabezo Sur (CS), Sargazo (SZO) y Mersey (MER) tienen una prioridad media-alta, mientras que Blanquilla (BQA) y Hornos (HOR) media-baja, Gallega (GALL) fue el sitio con la prioridad más baja (Figura 4.43).

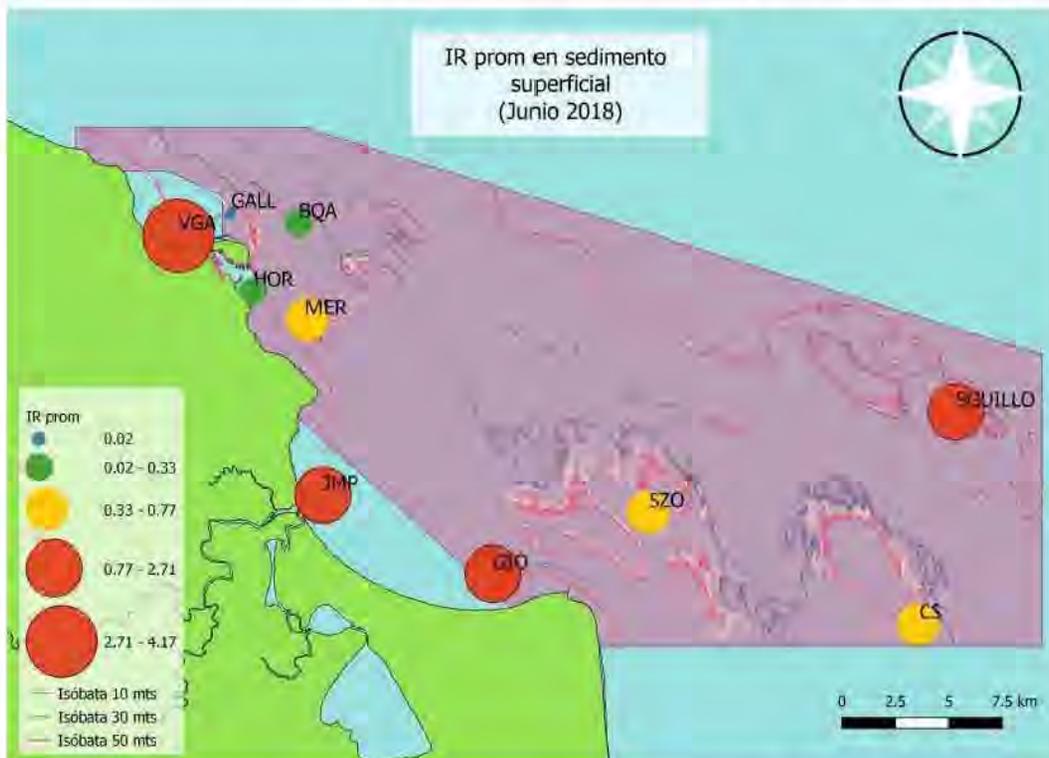


Figura 4.43: Variación espacial del IR<sub>prom</sub> en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

En la imagen se puede observar una tendencia general en la que la lejanía a la costa parece tener un efecto de amortiguamiento sobre la significancia de la mezcla de contaminantes en los sedimentos, con excepción de Santiaguillo, sitio considerado de alta prioridad y cuyo estatus de área núcleo en el PNSAV hace aún más urgente la necesidad de implementar estrategias de mitigación en particular para esta zona.

Se sabe que las concentraciones químicas en los sedimentos pueden estar determinadas por fuentes puntuales como son las descargas continentales, por lo que en ocasiones se recomienda la comparación de los niveles de contaminantes en los efluentes con criterios de calidad del sedimento como una forma para determinar si medidas de control en la fuente original pueden ayudar a proteger la calidad de los sedimentos (Long *et al.*, 1998).

Los índices relativamente bajos en Hornos (HOR) y Gallega (GALL) a pesar de su cercanía a la costa podrían ser atribuidos a condiciones *in situ*, pues se ha demostrado que la toxicidad potencial de los sedimentos estimada a partir de criterios de calidad depende de una amplia gama de factores geoquímicos y biológicos cuya influencia debe medirse con más pruebas (Long *et al.*, 1998).

Si bien, resulta evidente que se requieren estudios mucho más extensos en el área, se puede considerar un logro de este trabajo el haber realizado la primera evaluación preliminar de riesgo por organoclorados en el PNSAV, con la que se ha identificado los contaminantes con mayor impacto ambiental y los sitios prioritarios de atención con base en la frecuencia y el grado en que las concentraciones criterio han sido excedidas. La información presentada hasta ahora puede ser útil como un antecedente para futuros estudios que busquen realizar una evaluación de riesgo más refinada y completa.

### 4.6.2. Estimación del riesgo en sedimento de trampas

El riesgo ocasionado por contaminantes organoclorados en el sedimento de trampas también fue determinado siguiendo la metodología anterior. En la tabla 4.19 están las concentraciones establecidas por los criterios de calidad del sedimento (ERL, ERM, TEL PEL) y las detectadas en el material colectado por las trampas. La incidencia de sitios en diferentes rangos de frecuencia y probabilidad de efectos adversos se presenta a la derecha. De la tabla se desprenden las siguientes observaciones:

- Las concentraciones de lindano ( $\gamma$ -HCH) fueron mayores que los valores de ERM y PEL en todos los sitios de estudio sugiriendo una alta toxicidad del sedimento con potencial de causar daño sobre la comunidad bentónica.
- Los niveles de *p,p'*-DDE únicamente fueron inferiores al ERL y TEL en Cabezo Sur II (CS II), Rizo (RIZ), y Giote II (GIO II), por lo que se consideran sitios de menor preocupación, sin embargo, el resto de las muestras tiene concentraciones mayores al ERM o en un rango entre TEL y PEL, lo que indica que se les debe dar una prioridad en el manejo de este contaminante.
- Palma (PAL), Cabezo Norte (CN) y Giote II (GIO II) son sitios con un riesgo importante por su exposición a dieldrín, al superar los valores de ERM y PEL. Mientras que Blanca (BCA), Santiago (STGO) y Cabezo Norte (CN) son los sitios con un mayor impacto por endrín.

Tabla 4.19: Comparación de niveles de organoclorados en sedimento de trampas del PNSAV (Mayo-Sept., 2019) con los criterios de calidad del sedimento (CCME, 2002; Brodie *et al.*, 2013).

Contaminante	Valores guía de calidad del sedimento					Número de sitios*					
	ISQG's Australia		ISQG's Canadá		Conc. en PNSAV	Raro	Ocasional	Frecuente	Sin efecto	Posible	Probable
	ERL	ERM	TEL	PEL	Rango (promedio)	<ERL	ERL-ERM	>ERM	<TEL	TEL-PEL	>PEL
$\gamma$ -HCH	0.32	1	0.32	0.99	20.16-416.08 (167.31)	0	0	10	0	0	10
<i>p,p'</i> -DDE	2.2	27	2.07	374	0-523.35 (153.92)	3	0	7	3	6	1
Dieldrín	0.02	8	0.72	4.3	0-399.24 (61.88)	7	0	3	7	0	3
Endrín	0.02	8	2.67	62.4	0-1667.56 (219.91)	7	0	3	7	0	3
<i>p,p'</i> -DDD	2	20	1.22	7.81	0-162.20 (45.14)	6	0	4	6	0	4
<i>p,p'</i> -DDT	1	7	1.19	4.77	0-1819.86 (356.29)	5	0	5	5	0	5
$\Sigma$ BPC	22.7	180	21.6	189	51.73-582.63 (356.61)	0	4	6	0	4	6
$\Sigma$ DDT	1.58	46.1	3.89	51.7	0-2155.65 (555.36)	1	2	7	1	2	7

\* De acuerdo a la concentración de contaminantes, los sitios fueron clasificados en función de la frecuencia y probabilidad de riesgo biológico.

- En el caso del  $p,p'$ -DDD y  $p,p'$ -DDT, Galleguilla (GILLA), Blanca (BCA) y Cabezo Norte (CN) coinciden con ser los más afectados pues las concentraciones de estos contaminantes son superiores tanto al ERM como al PEL. Rizo (RIZ) es otro de los sitios impactados por el  $p,p'$ -DDD, mientras que Giotte (GIO II) II y Sargazo II (SZO II) lo fueron para el  $p,p'$ -DDT.
- En cuanto a  $\Sigma$ BPC y  $\Sigma$ DDT totales, Galleguilla (GILLA), Blanca (BCA), Salmedina (SDINA), Santiago (STGO) y Cabezo Norte (CN) , son los sitios en los que las concentraciones presentadas superaron los valores límite de ERM y PEL, indicando que el sedimento de esos lugares presenta un potencial tóxico relevante. Sargazo II (SZO II) y Giotte II (GIO II) también fueron otras estaciones que presentan un riesgo por sus niveles de DDT, así como Rizo (RIZ) para los bifenilos. El resto de los sitios se encontraron entre los valores extremos de los rangos, sugiriendo una toxicidad intermedia del sedimento y la posibilidad de que los organismos bentónicos presenten efectos adversos.

En comparación con el sedimento superficial, resulta evidente un incremento general en el número de sitios que presentan un riesgo alto de contaminación por distintos compuestos, lo cual es una condición que se esperaba considerando que desde un inicio, las concentraciones de organoclorados en el material colectado por las trampas fueron hasta cien veces mayores a las del sedimento del lecho marino. De manera análoga a lo realizado con las muestras anteriores, el detalle de la clasificación de los sitios en las diferentes categorías de riesgo y sus porcentajes de incidencia de efectos adversos se muestra en la tabla B.6 del anexo.

Los resultados de los índices de riesgo calculados para el mejor y peor escenario se presentan en las tablas 4.20 y 4.21 con sus correspondientes gráficas en la figura 4.44. Como lo sucedido con las muestras anteriores, la información que presentan sigue siendo congruente con la descripción general sobre qué sitios tienen mayor grado de riesgo en función de un determinado contaminante. La diferencia en la magnitud de los valores de dieldrín y endrin se conserva y los sitios más impactados por estos contaminantes se señalan en el mapa de la subfigura 4.44b.

Las gráficas ilustran de manera mucho más clara las diferencias en las concentraciones de contaminantes entre los distintos escenarios. Como se puede observar, en el sedimento de trampas la mayoría de los contaminantes constituyen un riesgo grave dada las concentraciones en las que se presentan.

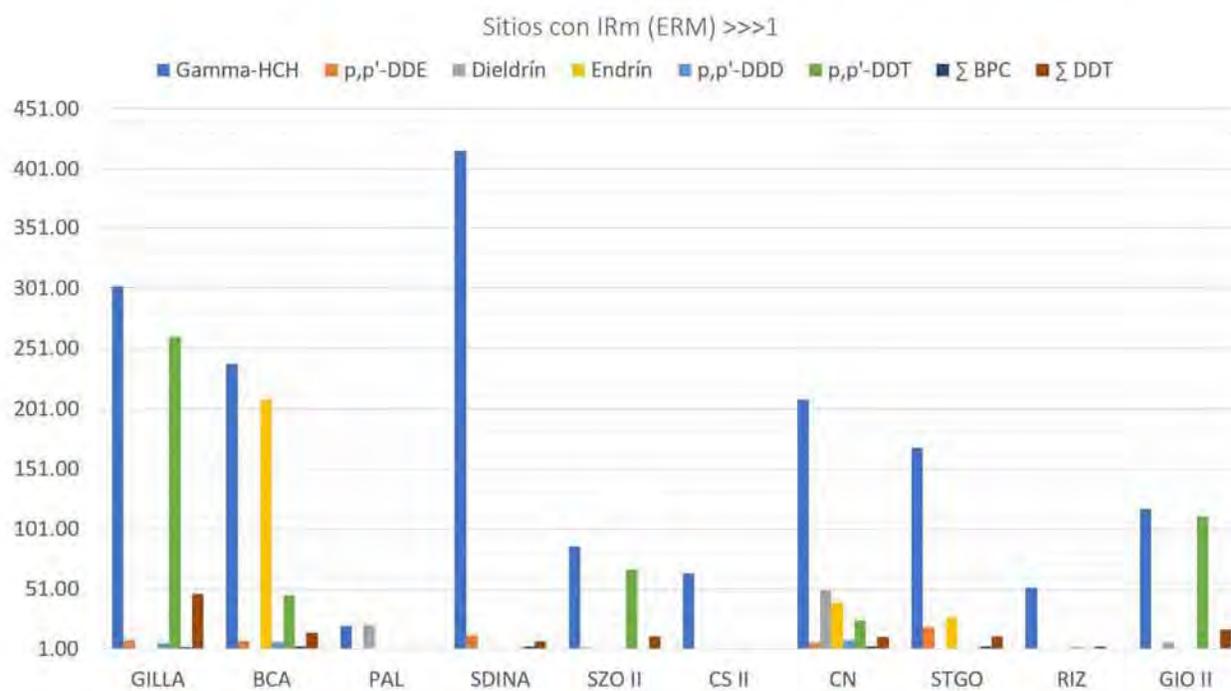
Un resumen de la información extraída a partir de los índices sería el siguiente: En función de la cantidad de sitios que presentan un riesgo significativo en ambos escenarios, el lindano, seguido del  $p,p'$ -DDE, y las sumas totales de DDT y BPC representan los contaminantes que se presentaron en altas concentraciones en la mayoría de los sitios (entre 7 y 10 estaciones). El  $p,p'$ -DDT y el  $p,p'$ -DDD se presentaron con una menor frecuencia de riesgo, al impactar menos de la mitad de las estaciones (Galleguilla (GILLA), Blanca (BCA), Cabezo Norte (CN), entre ellos). El endrin representó un riesgo para los sitios Blanca (BCA), Cabezo Norte (CN) y Santiago (STGO), mientras que el dieldrín lo es en Palma (PAL), Cabezo Norte (CN) y Giotte II (GIO II). Si bien tanto el endrin como el dieldrín constituyeron un riesgo únicamente en tres sitios, sus valores en los cocientes son excesivamente altos (sobre todo en el IRp), producto de los elevados niveles iniciales en los que se encuentran en el sedimento de las trampas.

Tabla 4.20: Índices de riesgo para el mejor escenario usando como criterio el ERM. Sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

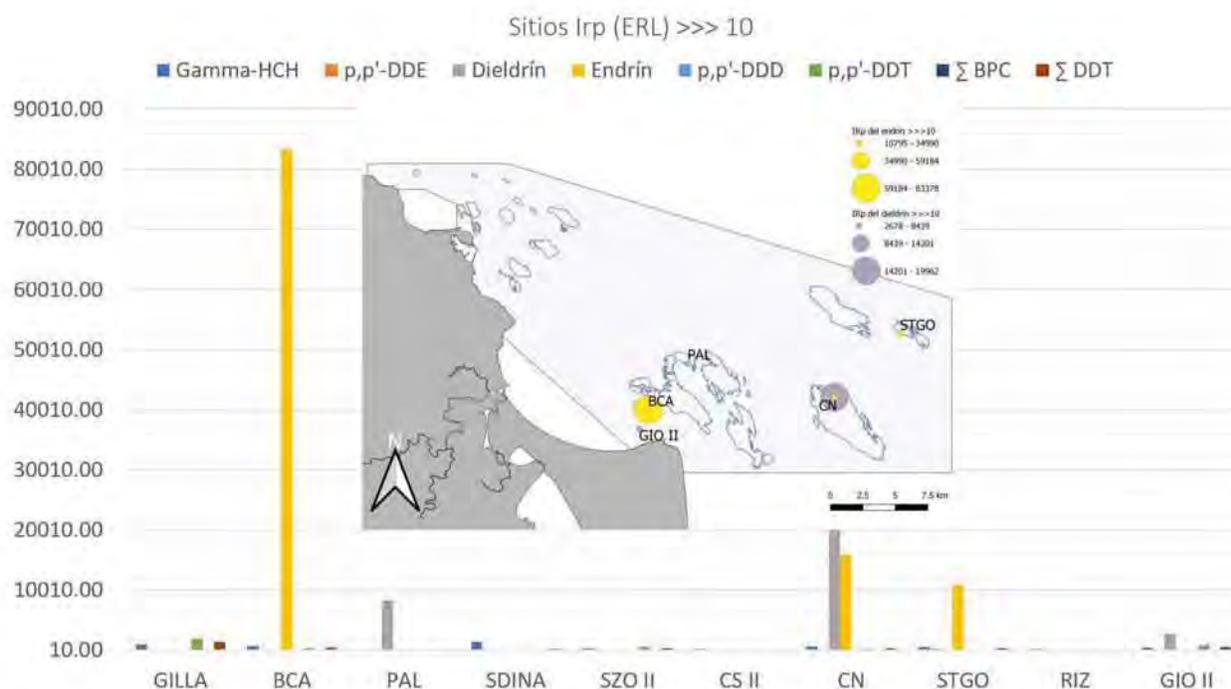
Muestra	IRm (ERM) Riesgo si > 1							Σ BPC	Σ DDT	RQ prom
	Gamma-HCH	p,p'-DDE	Dieldrín	Endrín	p,p'-DDD	p,p'-DDT				
Galleguilla (GUILLA)	302.06	8.27	0.00	0.00	5.63	259.98	2.61	46.76	78.16	
Blanca (BCA)	238.46	7.81	0.00	208.45	6.56	45.89	3.24	14.39	65.60	
Palma (PAL)	20.16	1.34	20.76	0.00	0.00	0.00	0.55	0.78	5.45	
Salmedina (SDINA)	416.09	12.25	0.00	0.00	0.00	0.00	2.76	7.18	54.79	
Sargazo II (SZO II)	86.14	2.00	0.00	0.00	0.00	66.85	0.82	11.32	20.89	
Cabezo Sur II (CS II)	63.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	8.01	
Cabezo Norte (CN)	208.65	5.96	49.91	39.46	8.11	25.08	2.94	10.82	43.86	
Santiago (STGO)	168.28	19.38	0.00	26.99	0.00	0.00	2.85	11.35	28.61	
Rizo (RIZ)	52.17	0.00	0.00	0.00	2.27	0.00	3.03	0.98	7.31	
Giote II (GIO II)	117.30	0.00	6.69	0.00	0.00	111.19	0.72	16.88	31.60	

Tabla 4.21: Índices de riesgo para el peor escenario usando como criterio el ERL. Sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

Muestra	IRp (ERL) Riesgo si > 10							Σ BPC	Σ DDT	RQprom
	Gamma-HCH	p,p'-DDE	Dieldrín	Endrín	p,p'-DDD	p,p'-DDT				
Galleguilla (GUILLA)	943.94	101.43	0.00	0.00	56.31	1819.87	20.72	1364.34	538.33	
Blanca (BCA)	745.20	95.86	0.00	83378.29	65.61	321.24	25.67	419.84	10631.46	
Palma (PAL)	63.01	16.39	8302.10	0.00	0.00	0.00	4.40	22.82	1051.09	
Salmedina (SDINA)	1300.28	150.37	0.00	0.00	0.00	0.00	21.91	209.38	210.24	
Sargazo II (SZO II)	269.18	24.56	0.00	0.00	0.00	467.96	6.48	330.37	137.32	
Cabezo Sur II (CS II)	199.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.28	0.00	25.20	
Cabezo Norte (CN)	652.04	73.15	19962.35	15782.45	81.10	175.56	23.28	315.62	4633.19	
Santiago (STGO)	525.87	237.89	0.00	10795.12	0.00	0.00	22.63	331.24	1489.09	
Rizo (RIZ)	163.03	0.00	0.00	0.00	22.69	0.00	24.05	28.72	29.81	
Giote II (GIO II)	366.58	0.00	2677.65	0.00	0.00	778.35	5.69	492.63	540.11	



(a)



(b)

Figura 4.44: Índices de riesgo del sedimento de trampas para (a) mejor y (b) peor escenario usando como criterios de calidad el ERM y ERL, respectivamente.

Como era de esperarse, en función del impacto de la mezcla de contaminantes, todos los sitios se consideran de alta prioridad dada la magnitud de sus índices (Figura 4.45). Si bien las concentraciones excesivas de organoclorados en el sedimento de las trampas dejan en claro el papel imprescindible de la comunidad bentónica en el reciclamiento de los compuestos, el cálculo de sus índices da una idea sobre el grado de riesgo que representan las cargas iniciales de contaminantes que son suministradas al sistema.

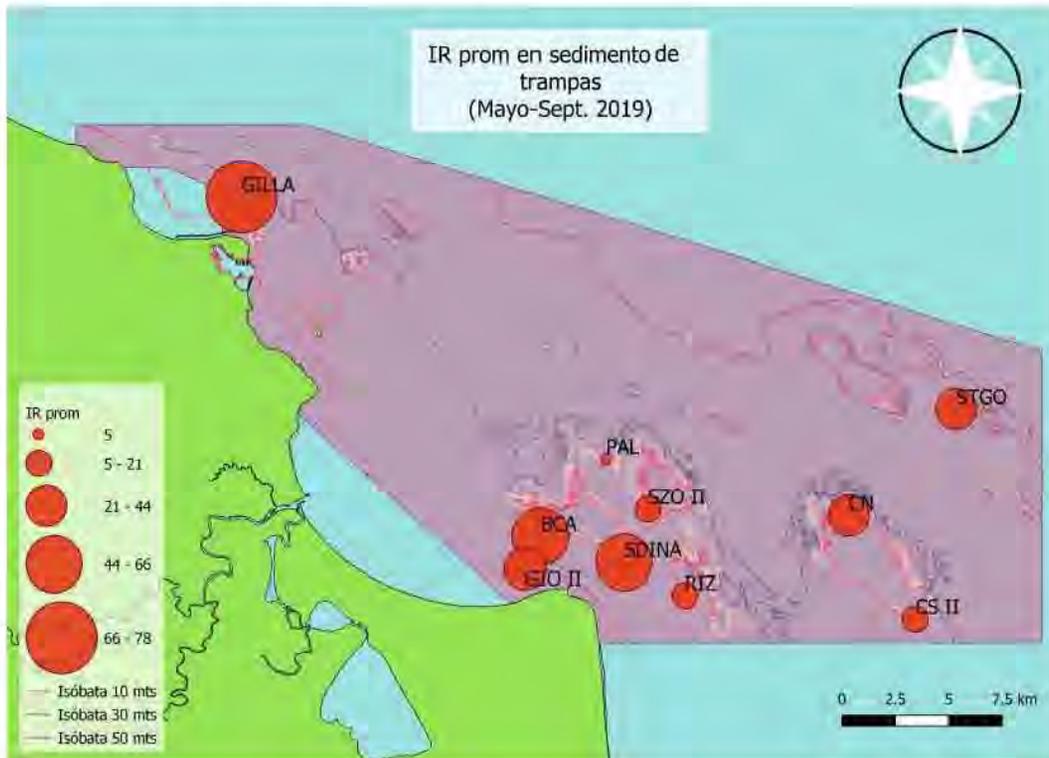


Figura 4.45: Variación espacial del  $IR_{prom}$  en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

En la figura 4.45 se puede observar también una tendencia similar a la del sedimento superficial en la que los cocientes de riesgo más altos se encuentran en general cerca de la costa, evidenciando a las descargas continentales como una de las principales vías de ingreso de contaminantes, de ahí la necesidad de implementar las estrategias de control y mitigación desde estos puntos que son parte del origen de los compuestos.

Hasta la fecha no se han realizado estudios en los que se evalúe el riesgo por contaminantes en sedimento de trampas, por lo que no es posible comparar los valores de los cocientes con datos de literatura científica. En general, los índices de riesgo en trabajos que usan sedimento del lecho marino no suelen tener valores más allá de 145, y en la mayoría de los casos las cifras son comparables con las calculadas en el sedimento superficial, lo que confirma el uso de trampas como la principal causa en la discrepancia entre los datos (El Nembr *et al.*, 2012; Yun *et al.*, 2015; Kucuksezgin *et al.*, 2016; Tang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020).

# Capítulo 5

## Conclusiones

Como se propuso en el objetivo principal, se determinó la concentración de contaminantes organoclorados en sedimentos del PNSAV, identificando las características que influyen su distribución y asociando los niveles encontrados con posibles efectos adversos sobre la biota de la zona mediante una estimación del riesgo que dichas sustancias representan.

En términos de las características del sedimento superficial, la textura predominante en la mayoría de las muestras es de arenas gravilosas. Sólo Mersey (MER) y Gallega (GALL) corresponden a fangos ligeramente gravilosos por su alto contenido de lodos. Los niveles de materia orgánica, carbonatos y contaminantes variaron notablemente entre las muestras como consecuencia de las diferencias en el tipo de material sedimentario analizado. El promedio de materia orgánica en sedimento superficial y de trampas fue de  $0.7 \pm 1.2\%$  y  $5.5 \pm 2.0\%$  respectivamente. Las bajas concentraciones de MO en sedimento superficial se atribuyen al proceso de remineralización que experimenta durante su descenso en la columna de agua. El contenido promedio de carbonatos en sedimento superficial fue de  $43.5 \pm 31.8\%$  mientras que en sedimentos de trampas fue de  $17.2 \pm 12.5\%$ . En general se observó que los sitios cercanos a la línea de costa presentan menor contenido de carbonatos posiblemente por un efecto de dilución asociado a las descargas continentales.

El análisis de las fracciones mostró que la distribución de la materia orgánica, carbonatos y contaminantes entre partículas de diferente tamaño es heterogénea, pues no se observa una tendencia de aumento en las concentraciones de estas variables hacia fracciones finas.

El sedimento de las trampas se caracterizó por poseer concentraciones de organoclorados entre 10 y 100 veces mayores a las detectadas en el sedimento superficial. Este enriquecimiento de contaminantes podría reflejar la carga inicial con la que ingresan directamente al PNSAV y denota la importancia de la comunidad bentónica en el reciclamiento de los compuestos una vez que llegan al lecho marino.

Los ciclodienos y hexaclorociclohexanos fueron los contaminantes más importantes en el área al presentarse en mayores concentraciones totales que los otros grupos de organoclorados. Los sitios más impactados en cuanto a sedimento superficial fueron Mersey (MER), Blanquilla (BQA), Vergara (VGA) mientras que en Salmedina (SDINA), Blanca (BCA) y Galleguilla (GILLA) fueron los más impactados en términos de sedimento de trampas. Las fuentes de BPC pueden ser atribuidas a su uso extensivo en las lugares adyacentes al área natural protegida, especialmente en parques industriales y en la zona portuaria, mientras que los plaguicidas están asociados con regiones agrícolas y ganaderas en las que se aplican. Las principales vías de ingreso de estos contaminantes son las descargas fluviales e industriales y el depósito atmosférico.

Análisis composicionales del *p,p'*-DDT, indicaron aplicaciones recientes del contaminante en Galleguilla (GILLA) y Sargazo II (SZO II) y una degradación predominantemente anaerobia en Blanquilla (BQA) y Cabezo Norte (CN). Por su parte las razones isoméricas de  $\alpha$ -HCH/ $\gamma$ -HCH indicaron la entrada reciente de lindano puro en Santiaguillo (SGUILLO), Giotte (GIO), Jamapa (JMP) y Vergara (VGA) (sedimento superficial) y en todos los sitios donde fueron dispuestas las trampas. Pese a su prohibición, se detectaron altas concentraciones de aldrín y endrín en los sedimentos lo que denota una aplicación ilegal y reciente de estos compuestos en la zona continental aledaña.

Los resultados de los análisis estadísticos para el sedimento superficial sugieren que el contenido de lodos y materia orgánica son las características que determinan la distribución de los bifenilos policlorados, mientras que carbonatos y arenas influyen en la distribución de los plaguicidas organoclorados, aunque esto puede deberse a la naturaleza carbonatada del sedimento. En el material de las trampas no fue posible definir qué propiedad tiene una influencia sobre los contaminantes.

De acuerdo a los índices de riesgo calculados a partir de los criterios de calidad del sedimento, en todas las muestras de sedimento superficial con excepción de Gallega (GALL), el  $\gamma$ -HCH, dieldrín y endrín son contaminantes de preocupación debido a que sus niveles se encontraron por encima de los criterios de calidad (ERL, ERM) y probablemente están causando efectos biológicos adversos sobre los organismos bentónicos. En el sedimento de las trampas, el panorama de riesgo es similar en todos los sitios, sólo que se incluyen como contaminantes de preocupación los integrantes de la familia química del *p,p'*-DDT y los bifenilos totales. En función del impacto por la mezcla de contaminantes, los sitios Vergara (VGA), Jamapa (JMP), Santiaguillo (SGUILLO) y Giotte (GIO) fueron considerados de alta prioridad, mientras que Gallega (GALL) se consideró el único lugar de prioridad más baja. Como era de esperarse por la magnitud de sus concentraciones, todas las estaciones estudiadas en sedimentos de trampas se consideraron de alta prioridad.

Si bien la cantidad de muestras fue una limitante y se sugeriría realizar otro muestreo en una cuadrícula regular geostatísticamente fundamentada, hasta la fecha este trabajo es la primera investigación realizada sobre contaminantes organoclorados en sedimentos marinos del Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano, por lo que los datos proporcionados pueden ser de utilidad como una primera línea base de referencia para futuros programas de monitoreo en el área del PNSAV.

# Capítulo 6

## Recomendaciones

Los compuestos organoclorados son un grupo de sustancias químicas persistentes bioacumulables y tóxicas capaces de producir efectos adversos significativos tanto en la salud humana como en el ambiente. La presencia de estos compuestos en los sedimentos de PNSAV en altas concentraciones sugiere que existe un impacto sustancial de la contaminación sobre el medio marino que conforma el sistema arrecifal.

Los resultados de este estudio además de brindar un panorama preliminar sobre el estado actual del ecosistema en materia de COP, también señalan la imperiosa necesidad de regular el uso de estos compuestos desde su aplicación en la zona continental mediante la implementación de estrategias para la gestión del riesgo por contaminación en los ríos principales de las cuencas a las que pertenece el ANP y la selección de enfoques adecuados para la mitigación de los impactos asociados, como lo han recomendado estudios ambientales similares.

Si bien de acuerdo al programa de manejo la protección del PNSAV se lleva a cabo de manera conjunta entre dependencias gubernamentales y consejos de cuenca locales, los hallazgos de este trabajo demuestran que la efectividad de las iniciativas existentes y esfuerzos actuales para reducir la descarga de contaminantes es insuficiente en el mantenimiento de la integridad ecológica del ecosistema.

Dentro del contexto anterior, se ha observado que uno de los medios más efectivos para el control de la contaminación es el monitoreo continuo del sistema mediante la realización de estudios a largo plazo que involucren la toma de múltiples muestras no sólo en el área marina de interés sino también dentro de la cuenca en la que se ubica, con el fin de identificar origen, escala y severidad del problema (Chitrakar *et al.*, 2019), por lo que es recomendable que se sigan estas medidas como una base regular para dar seguimiento al conflicto ambiental y direccionarlo de modo que se cumpla con los objetivos de conservación del programa de manejo del PNSAV.

Comúnmente el control de la contaminación es más efectivo si se tiene como apoyo adicional la creación de campañas y programas públicos de concientización en los que se describan los beneficios proporcionados por el ecosistema en riesgo y los impactos negativos derivados de contaminar un área natural relevante social, económica y ambientalmente (Wear y Thurber, 2015).

De manera particular, uno de los resultados del estudio que puede ayudar a identificar sitios potenciales de acumulación de organoclorados es la marcada tendencia de los bifenilos policlorados a distribuirse en sedimentos superficiales con alto contenido de lodos. La consistencia de este comportamiento sugiere que dentro del área, los lugares de baja energía (caracterizados por la presencia de sedimentos fangosos) son susceptibles de almacenar mayores cantidades de contaminantes, específicamente de BPC y por ende se vuelve indispensable su monitoreo continuo.

Actualmente existen varias técnicas diseñadas para la remoción de compuestos orgánicos del sedimento marino y agua, sin embargo, su aplicación es limitada ya que a menudo implica altos costos operacionales (Rashed, 2013), de ahí que en la mayoría de los casos sea preferible priorizar acciones de fomento para el uso racional de agroquímicos (o compuestos alternativos menos dañinos), la disposición adecuada de residuos y el tratamiento de aguas residuales, cuyo cumplimiento sea estrictamente supervisado. Asimismo, es necesaria una mayor coordinación entre los actores involucrados en el manejo integral de la cuenca y la zona costera de forma que su desafiante labor de prevenir la contaminación en el PNSAV se vea reflejada a futuro en una visible disminución en la cantidad de organoclorados que ingresan al sistema arrecifal a través de distintos efluentes.

Como recomendación final se hace especial énfasis en la necesidad de establecer las disposiciones legislativas pertinentes en cuanto al uso y manejo ambiental de los organoclorados, pues a lo largo de la investigación fueron notorios vacíos importantes de información sobre el registro detallado de las emisiones de estos compuestos (tipo y volumen) y la normatividad respecto a sus niveles máximos permisibles en diferentes compartimentos ambientales. El monitoreo sugerido como parte esencial de las estrategias de mitigación requiere una definición concreta de las fuentes de contaminación regional sobre las cuales es necesaria la vigilancia, así como de criterios de calidad del sedimento, por lo que la falta de estos datos limita el alcance de dichas medidas y como consecuencia dificulta la protección eficiente del ambiente costero y marino del PNSAV de una mayor degradación capaz de ocasionar con el paso del tiempo, la desaparición paulatina del ecosistema.

# Bibliografía

- Adebola, K. H. Classification of persistent organic pollutants (POPs) according to an international convention (Stockholm convention) and a diagramatic representation of the microbial degradation of hexachlorocyclohexane (HCH), Lindane.
- Aislabie, J., Richards, N. & Boul, H. (1997). Microbial degradation of DDT and its residues—a review. *New Zealand journal of agricultural research*, 40(2), 269-282.
- Al-Masri, M., Rasheed, M, Alawi, M Et al. (2009). Degradation of organochlorine pesticides in carbonate sediments from the Aqaba Gulf, Red Sea. *Res. J. Environ. Toxicol*, 3, 147-158.
- Albert, L. & Viveros, A. (2019). *Plaguicidas y Ambiente*. CCMSS.
- Alharbi, O. M., Khattab, R. A., Ali, I. Et al. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442-453.
- APIVER, (2019). *Histórico de buques*. Recuperado el 5 de octubre de 2019, desde <https://www.puertodeveracruz.com.mx/wordpress/tramites-y-servicios/historico-de-buques/>
- Arceo, P., Pérez-España, H., Bello, J., Granados-Barba, A., Salas-Monreal, D. & Ortíz-Lozano, L. D. (2010). Economic evaluation of fisheries and tourist services of the Veracruz Reef System National Park, Mexico: a spatial approach.
- Arellano-Méndez, L. U., Bello-Pineda, J., Aké-Castillo, J. A., Pérez-España, H. & Martínez-Cardenas, L. (2016). Distribución espacial y estructura morfométrica de las praderas de *Thalassia testudinum* (Hydrocharitaceae) en dos arrecifes del Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano, México. *Revista de Biología Tropical*, 64(2), 427-448.
- Ashraf, M. A. (2017). Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge. Springer.
- Baker, J. E., Eisenreich, S. J. & Eadie, B. J. (1991). Sediment trap fluxes and benthic recycling of organic carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorobiphenyl congeners in Lake Superior. *Environmental Science & Technology*, 25(3), 500-509.
- Barakat, A. O., Kim, M., Qian, Y. & Wade, T. L. (2002). Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria Harbour, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 44(12), 1426-1434.
- Barakat, A. O., Mostafa, A., Wade, T. L., Sweet, S. T. & El Sayed, N. B. (2013). Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Chemosphere*, 93(3), 545-554.
- Barlas, N., Çok, I. & Akbulut, N. (2006). The contamination levels of organochlorine pesticides in water and sediment samples in Uluabat Lake, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118(1-3), 383-391.

- Bidlan, R. & Manonmani, H. (2002). Aerobic degradation of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) by *Serratia marcescens* DT-1P. *Process Biochemistry*, 38(1), 49-56.
- Birch, G. (2017). Assessment of human-induced change and biological risk posed by contaminants in estuarine/harbour sediments: Sydney Harbour/estuary (Australia). *Marine pollution bulletin*, 116(1-2), 234-248.
- Blocksom, K. A., Walters, D. M., Jicha, T. M., Lazorchak, J. M., Angradi, T. R. & Bolgrien, D. W. (2010). Persistent organic pollutants in fish tissue in the mid-continental great rivers of the United States. *Science of the Total Environment*, 408(5), 1180-1189.
- Brenner, J. & Pérez-España, H. (2019). Línea base para el monitoreo de los arrecifes del Sistema Arrecifal Veracruzano (PNSAV) a través de la metodología AGRRA (Atlantic and Gulf Rapid Reef Assessment).
- Brodie, J., Waterhouse, J., Maynard, J., Bennett, J., Furnas, M., Devlin, M., Lewis, S., Collier, C., Schaffelke, B., Fabricius, K. Et al. (2013). Assessment of the relative risk of water quality to ecosystems of the Great Barrier Reef. A report to the Department of the Environment and Heritage Protection, Queensland Government, Brisbane-Report 13/28.
- Buchanan, J. & Longbottom, M. (1970). The determination of organic matter in marine muds: the effect of the presence of coal and the routine determination of protein. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 5(2), 158-169.
- Calvert, S. (1987). Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments. *Geological Society, London, Special Publications*, 26(1), 137-151.
- Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental health perspectives*, 83, 145-177.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, C. C. M. E. (1995). *Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life* (Vol. 1). Canadian Council of Ministers of the Environment.
- Castañeda-Chávez, M. D. R., Lango-Reynoso, F. & Navarrete-Rodríguez, G. (2018). Hexachlorocyclohexanes, cyclodiene, methoxychlor, and heptachlor in sediment of the Alvarado lagoon system in Veracruz, Mexico. *Sustainability*, 10(1), 76.
- Castineira Latorre, C., Di Lello, C. & Blasi, A. M. (2016). Exploitation and manipulation of the sedimentary pedological resource by moundbuilders from upper delta of the Parana river and shoreline of Gualaguaychu-Argentina. *Intersecciones en Atropología*, 17, 7-21.
- CCME. (2002). *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. (inf. téc.). Canadian Council of Ministers of the Environment.
- CEC. (2006). *North American regional action plan (NARAP) on Lindane and Other Hexachlorocyclohexane (HCH) Isomers*. (inf. téc.). Commission for Environmental Cooperation.
- Celis, O. (2014). *Evaluación Ambiental de la Porción Norte del SAV Y Zona Marítima Adyacente de la Plataforma Continental Somera del Estado de Veracruz, México* (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México.
- CEMDA. (s.f.). *El sistema arrecifal veracruzano. Reporte de un área natural protegida amenazada*. (inf. téc.). Centro Mexicano de Derecho Ambiental.
- Changyong, F., Hongyue, W., Naiji, L., Tian, C., Hua, H., Ying, L. Et al. (2014). Log-transformation and its implications for data analysis. *Shanghai archives of psychiatry*, 26(2), 105.
- Chattopadhyay, S. & Chattopadhyay, D. (2015). Remediation of DDT and its metabolites in contaminated sediment. *Current Pollution Reports*, 1(4), 248-264.

- Cheremisinoff, N. P. & Rosenfeld, P. (2010). *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production Vol. 3: Best Practices in the Agrochemical Industry* (Vol. 3). William Andrew.
- Chi, J. (2009). Vertical fluxes and accumulation of organochlorine pesticides in sediments of Haihe River, Tianjin, China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 82(4), 510-515.
- Chi, J., Wang, Q. Y., Huang, J. J. & Huang, G. L. (2008). Sedimentation and seasonal variation of hexachlorocyclohexanes in sediments in a eutrophic lake, China. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 43(7), 611-616.
- Chiou, C. T. & Kile, D. E. (2000). *Contaminant sorption by soil and bed sediment; is there a difference?* (Inf. téc.). US Geological Survey.
- Chitrakar, P., Baawain, M. S., Sana, A. & Al-Mamun, A. (2019). Current Status of Marine Pollution and Mitigation Strategies in Arid Region: A Detailed Review. *Ocean Science Journal*, 54(3), 317-348.
- COFEPRIS, (2016). *Cátalogo de plaguicidas*. Recuperado el 4 de septiembre de 2018, desde <http://siipris03.cofepris.gob.mx/Resoluciones/Consultas/ConWebRegPlaguicida.asp>
- Čulin, J. & Bielić, T. (2015). Ship-source pollution by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants. *Pomorstvo*, 29(1), 90-94.
- Dachs, J. & Méjanelle, L. (2010). Organic pollutants in coastal waters, sediments, and biota: a relevant driver for ecosystems during the Anthropocene? *Estuaries and Coasts*, 33(1), 1-14.
- Davidson, I. & Ravi, S. (2005). Agglomerative hierarchical clustering with constraints: Theoretical and empirical results, En *European Conference on Principles of Data Mining and Knowledge Discovery*. Springer.
- Davies, O. & Tawari, C. (2010). Season and tide effects on sediment characteristics of trans-okpoka creek, upper bonny Estuary, Nigeria. *Agriculture and Biology Journal of North America*, 1(2), 89-96.
- Day, W. H. & Edelsbrunner, H. (1984). Efficient algorithms for agglomerative hierarchical clustering methods. *Journal of classification*, 1(1), 7-24.
- Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F. & Barral, M. T. (2011). Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain). *Environmental monitoring and assessment*, 179(1-4), 371-388.
- DGPCE. (2004). *Guía para la realización del análisis de riesgo ambiental* (inf. téc.). Dirección General de Protección Civil y Emergencias.
- Dikshith, T. S. S. & Diwan, P. V. (2003). *Industrial guide to chemical and drug safety*. Wiley Online Library.
- Dodge, Y. (2008). *The concise encyclopedia of statistics*. Springer Science & Business Media.
- DOF, (1991). *Cátalogo Oficial de Plaguicidas*. Recuperado el 20 de noviembre de 2018, desde [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4739545&fecha=19/08/1991](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4739545&fecha=19/08/1991)
- DOF, (2012). *Acuerdo por el que se dan a conocer los estudios técnicos de aguas nacionales superficiales de la Cuenca Hidrológica Río La Antigua*. Recuperado el 18 de noviembre de 2018, desde [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4739545&fecha=19/08/1991](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4739545&fecha=19/08/1991)
- DOF, (2016). *Protección ambiental-Bifenilos Policlorados (BPCs)-Especificaciones de manejo*. Recuperado el 19 de noviembre de 2018, desde [https://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5426547&fecha=23/02/2016](https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5426547&fecha=23/02/2016)

- Doong, R.-a., Lee, S.-h., Lee, C.-c., Sun, Y.-c. & Wu, S.-c. (2008). Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. *Marine pollution bulletin*, 57(6-12), 846-857.
- Duodu, G. O., Goonetilleke, A. & Ayoko, G. A. (2017). Factors influencing organochlorine pesticides distribution in the Brisbane River Estuarine sediment, Australia. *Marine pollution bulletin*, 123(1-2), 349-356.
- Edgar, P. J., Hursthouse, A. S., Matthews, J. E. & Davies, I. M. (2003). An investigation of geochemical factors controlling the distribution of PCBs in intertidal sediments at a contamination hot spot, the Clyde Estuary, UK. *Applied Geochemistry*, 18(2), 327-338.
- El Nemr, A., Moneer, A. A., Khaled, A. & El-Sikaily, A. (2012). Contamination and risk assessment of organochlorines in surface sediments of Egyptian Mediterranean coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 38(1), 7-21.
- Emerson, S. & Archer, D. (1990). Calcium carbonate preservation in the ocean. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 331(1616), 29-40.
- EPA, (2020). *Persistent Organic Pollutants. A Global Issue, A Global Response*. Recuperado el 12 de febrero de 2019, desde <https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response>
- Farris, J. S. (1969). On the cophenetic correlation coefficient. *Systematic Zoology*, 18(3), 279-285.
- Folk, R. L. (1954). The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary-rock nomenclature. *The Journal of Geology*, 62(4), 344-359.
- García-Gutiérrez, C. & Rodríguez-Meza, G. D. (2012). Problemática y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas en Sinaloa. *Ra Ximhai*, 8(3), 1-10.
- García Hernández, J., Leyva Morales, J. B., Martínez Rodríguez, I. E., Hernández Ochoa, M. I., Aaldana Madrid, M. L., Rojas García, A. E., Betancourt Lozano, M., Pérez Hernández, N. E., Perera Ríos, J. H. Et al. (2018). Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México. CONACYT.
- Gaudette, H. E., Flight, W. R., Toner, L. & Folger, D. W. (1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 44(1), 249-253.
- Ghasemi, A. & Zahediasl, S. (2012). Normality tests for statistical analysis: a guide for non-statisticians. *International journal of endocrinology and metabolism*, 10(2), 486.
- Gobierno de Veracruz, (s.f.). *Veracruz Estadísticas Ganaderas 2017*. Recuperado el 30 de marzo de 2020, desde [http://www.veracruz.gob.mx/agropecuaria/veracruz-estadisticas-ganaderas/?fbclid=IwAR0Mb8tAgs0i5HzG986KcJE0E9oaTUDG4DtmS\\_4iMNj\\_fib\\_SSuuYSreUd0](http://www.veracruz.gob.mx/agropecuaria/veracruz-estadisticas-ganaderas/?fbclid=IwAR0Mb8tAgs0i5HzG986KcJE0E9oaTUDG4DtmS_4iMNj_fib_SSuuYSreUd0)
- Gómez, S., Gorri, D. & Irabien, Á. (2011). Organochlorine pesticide residues in sediments from coastal environment of Cantabria (northern Spain) and evaluation of the Atlantic Ocean. *Environmental monitoring and assessment*, 176(1-4), 385-401.
- González-Mille, D. J., Ilizaliturri-Hernández, C. A., Espinosa-Reyes, G., Costilla-Salazar, R., Díaz-Barriga, F., Ize-Lema, I. & Mejía-Saavedra, J. (2010). Exposure to persistent organic pollutants (POPs) and DNA damage as an indicator of environmental stress in fish of different feeding habits of Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico. *Ecotoxicology*, 19(7), 1238-1248.

- Granados-Barba, A., Abarca-Arenas, L. G. & Vargas-Hernández, J. M. (2007). Investigaciones Científicas en el Sistema Arrecifal Veracruzano. *Universidad Autónoma de Campeche*, ISBN 968-5722-53-6. 304.
- Gwiazda, R, Paull, C., Ussler III, W & Alexander, C. (2015). Evidence of modern fine-grained sediment accumulation in the Monterey Fan from measurements of the pesticide DDT and its metabolites. *Marine Geology*, 363, 125-133.
- Hayat, M. T., Xu, J., Ding, N. & Mahmood, T. (2010). Dynamic behavior of persistent organic pollutants in soil and their interaction with organic matter, En *Molecular environmental soil science at the interfaces in the earth's critical zone*. Springer.
- Hesse, P. R. & Hesse, P. (1971). A textbook of soil chemical analysis.
- Hornbuckle, K. C., Smith, G. L., Miller, S. M., Eadie, B. J. & Lansing, M. B. (2004). Magnitude and origin of polychlorinated biphenyl (PCB) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) compounds resuspended in southern Lake Michigan. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109(C5).
- Horta-Puga, G, Cházaro-Olvera, S, Winfield, I, Lozano-Aburto, M. & Arenas-Fuentes, V. (2016). Metales pesados en macroalgas del Sistema Arrecifal Veracruzano, sur del Golfo de México. *Revista Bio Ciencias*, 3(4), 326-339.
- Horta-Puga, G & Tello-Musi, J. (2009). Sistema Arrecifal Veracruzano: condición actual y programa permanente de monitoreo: Primera etapa. *Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Informe final SNIB-CONABIO proyecto No. DM005. México DF.*
- Hu, L., Zhang, G., Zheng, B., Qin, Y., Lin, T. & Guo, Z. (2009). Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China. *Chemosphere*, 77(5), 663-672.
- Huntley, D., Leeks, G. & Walling, D. (2000). *Land Ocean Interaction*. IWA Publishing.
- IARC, (2016). *Persistent Organic Pollutants*. Recuperado el 19 de noviembre de 2018, desde <https://cancer-code-europe.iarc.fr/index.php/en/ecac-12-ways/pollutants-recommendation/44-box/188-box-6-persistent-organic-pollutants-pops>
- INEGI. (2017). *Anuario estadístico y geográfico de Veracruz de Ignacio de la Llave 2017* (inf. téc.). Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- Janßen, A., Wizemann, A., Klicpera, A., Satari, D. Y., Westphal, H. & Mann, T. (2017). Sediment composition and facies of coral reef islands in the Spermonde Archipelago, Indonesia. *Frontiers in Marine Science*, 4, 144.
- Jayaraj, R., Megha, P. & Sreedev, P. (2016). Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary toxicology*, 9(3-4), 90-100.
- Jeremiason, J. D., Eisenreich, S. J., Baker, J. E. & Eadie, B. J. (1998). PCB decline in settling particles and benthic recycling of PCBs and PAHs in Lake Superior. *Environmental science & technology*, 32(21), 3249-3256.
- Jones, K. C. & De Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental pollution*, 100(1-3), 209-221.
- Kampire, E, Rubidge, G & Adams, J. (2017). Characterization of polychlorinated biphenyls in surface sediments of the North End Lake, Port Elizabeth, South Africa. *Water SA*, 43(4), 646-654.

- Krauss, M. & Wilcke, W. (2002). Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of urban soils. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 430-437.
- Kruskal, W. H. & Wallis, W. A. (1952). Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American statistical Association*, 47(260), 583-621.
- Kucuksegin, F, Pazi, I, Gonul, L. & Duman, M. (2016). Organochlorine compounds in surface sediments from the northern coast of Cyprus, Eastern Mediterranean: Levels, possible sources and potential risk. *Marine pollution bulletin*, 109(1), 591-596.
- Liu, J. T., Hsu, R. T., Yang, R. J., Wang, Y. P., Wu, H., Du, X., Li, A., Chien, S. C., Lee, J., Yang, S. Et al. (2018). A comprehensive sediment dynamics study of a major mud belt system on the inner shelf along an energetic coast. *Scientific reports*, 8(1), 1-14.
- Long, E. R., Field, L. J. & MacDonald, D. D. (1998). Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 17(4), 714-727.
- Loring, D. H. & Rantala, R. T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-science reviews*, 32(4), 235-283.
- Lowe, R. & Ghisalberti, M. (2016). Sediment transport processes within coral reef and vegetated coastal ecosystems: a review. *Report of Theme*.
- Ma, Y., Halsall, C. J., Crosse, J. D., Graf, C., Cai, M., He, J., Gao, G. & Jones, K. (2015). Persistent organic pollutants in ocean sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(4), 2723-2735.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G. & Berger, T. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 39(1), 20-31.
- Montes, A. M., González-Farías, F. A. & Botello, A. V. (2012). Pollution by organochlorine pesticides in Navachiste-Macapule, Sinaloa, Mexico. *Environmental monitoring and assessment*, 184(3), 1359-1369.
- Morey, S. L., Martin, P. J., O'Brien, J. J., Wallcraft, A. A. & Zavala-Hidalgo, J. (2003). Export pathways for river discharged fresh water in the northern Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C10).
- Morse, J. (2003). Formation and diagenesis of carbonate sediments. *Treatise on geochemistry*, 7, 407.
- Noreña-Barroso, E, Gold-Bouchot, G & Ceja-Moreno, V. (2007). Temporal variation of persistent organic pollutant (POP) residue concentrations in sediments from the Bay of Chetumal, Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 79(2), 141-146.
- OMS, (2020). *Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas*. Recuperado el 15 de noviembre de 2018, desde [https://www.who.int/ipcs/assessment/public\\_health/dioxins/es/](https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/dioxins/es/)
- Ortíz, I., Avila-Chávez, M. A. & Torres, L. G. (2013). Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, 4(1), 1-21.
- Ortiz, L, Sánchez, E & Gutiérrez, M. (1993). Análisis de suelos, fundamentos y técnicas. *Parte I. Universidad Autónoma del Estado de Morelos*.
- Ortiz-Lozano, L. (2012). Identification of priority conservation actions in marine protected areas: Using a causal networks approach. *Ocean & coastal management*, 55, 74-83.

- Ostertagová, E., Ostertag, O. & Kováč, J. (2014). Methodology and application of the Kruskal-Wallis test, En *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publ.
- Phillips, J. H., Haderlie, E. & Lee, W. L. (1975). *An analysis of the dynamics of DDT in marine sediments*. National Environmental Research Center.
- Pikkarainen, A.-L. (2007). Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Baltic Sea sediments and bivalves. *Chemosphere*, 68(1), 17-24.
- Pleština, R. (2003). Pesticides and Herbicides | Types of Pesticide.
- Qu, C., Sun, Y., Albanese, S., Lima, A., Sun, W., Di Bonito, M., Qi, S. & De Vivo, B. (2018). Organochlorine pesticides in sediments from Gulfs of Naples and Salerno, Southern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 195, 87-96.
- Quensen, J. F., Mueller, S. A., Jain, M. K. & Tiedje, J. M. (1998). Reductive dechlorination of DDE to DDMU in marine sediment microcosms. *Science*, 280(5364), 722-724.
- Rashed, M. N. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, 167-194.
- Rasheed, M., Wild, C., Franke, U. & Huettel, M. (2004). Benthic photosynthesis and oxygen consumption in permeable carbonate sediments at Heron Island, Great Barrier Reef, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59(1), 139-150.
- Rizzi, J., Taniguchi, S. & Martins, C. C. (2017). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban-and industrial-impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Marine pollution bulletin*, 119(1), 390-395.
- Rosales-Hoz, L., Kasper-Zubillaga, J. J., Carranza-Edwards, A. & Hernández, O. C. (2008). Geochemical composition of surface sediments near Isla de Sacrificios coral reef ecosystem, Veracruz, Mexico. *Hidrobiológica*, 18(2), 155-165.
- Ruiz-Fernández, A. C., Sprovieri, M., Piazza, R., Frignani, M., Sanchez-Cabeza, J.-A., Feo, M. L., Bellucci, L. G., Vecchiato, M., Pérez-Bernal, L. H. & Páez-Osuna, F. (2012). 210Pb-derived history of PAH and PCB accumulation in sediments of a tropical inner lagoon (Las Matas, Gulf of Mexico) near a major oil refinery. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 136-153.
- Sakan, S., Ostojić, B. & Đorđević, D. (2017). Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. *Journal of Geochemical Exploration*, 180, 91-100.
- Salas-Monreal, D., Salas-Pérez, J., Marin-Hernandez, M., Chacon-Gomez, I. & Avendaño-Álvarez, J. O. (2015). Dinámica Marina del Sistema Arrecifal Veracruzano. *Aportes al conocimiento del Sistema Arrecifal Veracruzano: hacia el Corredor Arrecifal del Suroeste del Golfo de México*, 25-50.
- Salas-Pérez, J. d. J. & Granados-Barba, A. (2008). Oceanographic characterization of the Veracruz reefs system. *Atmósfera*, 21(3), 281-301.
- Sang, S., Petrovic, S. & Cuddeford, V. (1999). Lindane—a review of toxicity and environmental fate. *World Wildl Fund Can*, 1724.
- Saraçli, S., Doğan, N. & Doğan, N. (2013). Comparison of hierarchical cluster analysis methods by cophenetic correlation. *Journal of Inequalities and Applications*, 2013(1), 203.
- Schorer, M. (1997). Pollutant and organic matter content in sediment particle size fractions. *IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences*, 243, 59-68.
- SEDECOP, (2019). *Hazardous Substances Data Bank*. Recuperado el 22 de septiembre de 2019, desde <http://parquesindustriales.veracruz.gob.mx/mxsig/>

- Seiter, K., Hensen, C., Schröter, J. & Zabel, M. (2004). Organic carbon content in surface sediments—defining regional provinces. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(12), 2001-2026.
- SEMARNAT. (2011). *Estadísticas del Agua en México* (inf. téc.). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- SEMARNAT. (2017). *Programa de Manejo Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano* (inf. téc.). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Shi, J., Li, P., Li, Y., Liu, W., Zheng, G. J.-S., Xiang, L. & Huang, Z. (2016). Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediments from Shantou Bay, China: Sources, seasonal variations and inventories. *Marine pollution bulletin*, 113(1-2), 585-591.
- Shlens, J. (2014). A tutorial on principal component analysis. *arXiv preprint:1404.1100*.
- Skoček, V & Saadallah, A. (1972). Grain-size distribution, carbonate content and heavy minerals in eolian sands, southern desert, Iraq. *Sedimentary Geology*, 8(1), 29-46.
- Sokal, R. R. & Rohlf, F. J. (1962). The comparison of dendrograms by objective methods. *Taxon*, 11(2), 33-40.
- Soubaneh, Y. D., Gagné, J.-P., Lebeuf, M., Gouteux, B., Nikiforov, V. & Awaleh, M. O. (2014). Sorption behaviors of a persistent toxaphene congener on marine sediments under different physicochemical conditions. *Chemosphere*, 114, 310-316.
- Stockholm Convention, (2008). *What are POPs?* Recuperado el 12 de noviembre de 2018, desde <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>
- Syakti, A. D., Asia, L., Kanzari, F., Umasangadji, H., Malleret, L., Ternois, Y., Mille, G. & Doumenq, P. (2012). Distribution of organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine sediments directly exposed to wastewater from Cortiou, Marseille. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(5), 1524-1535.
- Szmytkiewicz, A. & Zalewska, T. (2014). Sediment deposition and accumulation rates determined by sediment trap and <sup>210</sup>Pb isotope methods in the Outer Puck Bay (Baltic Sea). *Oceanologia*, 56(1), 85-106.
- Tan, L., He, M., Men, B. & Lin, C. (2009). Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84(1), 119-127.
- Tang, D., Liu, X., He, H., Cui, Z., Gan, H. & Xia, Z. (2020). Distribution, sources and ecological risks of organochlorine compounds (DDTs, HCHs and PCBs) in surface sediments from the Pearl River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 152, 110942.
- Thode, H. C. (2002). *Testing for normality* (Vol. 164). CRC press.
- Tibshirani, R., Walther, G. & Hastie, T. (2001). Estimating the number of clusters in a data set via the gap statistic. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)*, 63(2), 411-423.
- Torres-Olvera, M. J., Durán-Rodríguez, O. Y., Torres-García, U., Pineda-López, R. & Ramírez-Herrejón, J. P. (2018). Validation of an index of biological integrity based on aquatic macroinvertebrates assemblages in two subtropical basins of central Mexico. *Latin american journal of aquatic research*, 46(5), 945-960.
- TOXNET, (2018). *Hazardous Substances Data Bank*. Recuperado el 19 de noviembre de 2018, desde <https://toxnet.nlm.nih.gov/>

- Tran, T. A. M., Malarvannan, G., Hoang, T. L., Covaci, A., Elskens, M. Et al. (2019). Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment and fish in Cau Hai lagoon of Central Vietnam: Human health risk assessment. *Marine pollution bulletin*, 141, 521-528.
- USEPA. (1998). *Guidelines for Ecological Risk Assessment EPA/630/R-95/002F* USEPA (inf. téc.). United States Environmental Protection Agency.
- Vallarino, A. & von Osten, J. R. (2017). Comparison of organochlorine and PAHs residues in terns eggs from two natural protected areas in the Gulf of Mexico. *Marine pollution bulletin*, 116(1-2), 48-55.
- van Dam, J. W., Negri, A. P., Uthicke, S. & Mueller, J. F. (2011). Chemical pollution on coral reefs: exposure and ecological effects. *Ecological impacts of toxic chemicals*, 187-211.
- Vázquez-Botello, A., Villanueva-Fragoso, S. & Rosales-Hoz, L. (2004). Metals distribution and contamination in the Gulf of Mexico, En *Environmental Analysis of the Gulf of Mexico*. Harte Research Institute for Gulf of Mexico Studies.
- Wakeham, S. G., Farrington, J. W., Gagosian, R. B., Lee, C., DeBaar, H., Nigrelli, G. E., Tripp, B. W., Smith, S. O. & Frew, N. M. (1980). Organic matter fluxes from sediment traps in the equatorial Atlantic Ocean. *Nature*, 286(5775), 798-800.
- Wear, S. L. & Thurber, R. V. (2015). Sewage pollution: mitigation is key for coral reef stewardship. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1355.
- Whitall, D., Mason, A., Pait, A., Brune, L., Fulton, M., Wirth, E. & Vandiver, L. (2014). Organic and metal contamination in marine surface sediments of Guánica Bay, Puerto Rico. *Marine pollution bulletin*, 80(1-2), 293-301.
- Wold, S., Esbensen, K. & Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 2(1-3), 37-52.
- Wurl, O. & Obbard, J. P. (2005). Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments. *Chemosphere*, 58(7), 925-933.
- Yang, X., Wang, L., Zhang, A., Liu, X., Bidegain, G., Zong, H., Guan, C., Song, M., Qu, L., Huang, W. Et al. (2020). Levels, sources and potential risks of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments of Qingduizi Bay, China: Does developing mariculture matter? *New Challenges in Marine Pollution Monitoring*.
- Yu, H.-Y., Bao, L.-J., Liang, Y. & Zeng, E. Y. (2011). Field validation of anaerobic degradation pathways for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and 13 metabolites in marine sediment cores from China. *Environmental science & technology*, 45(12), 5245-5252.
- Yun, X., Yang, Y., Liu, M. & Wang, J. (2015). Concentrations and risk assessment of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the East Lake, China. *Ecotoxicology*, 24(1), 172-180.
- Zamudio-Alemán, R. E., Castañeda-Chávez, M., Lango-Reynoso, F., Galaviz-Villa, I., Amaro-Espejo, I. A. & Romero-González, L. (2014). Metales pesados en sedimento marino del Parque Nacional Sistema Arrecifal Veracruzano. *Rev. Iberoam. Cienc*, 1(4), 159-168.
- Zavala-Hidalgo, J., Morey, S. L. & O'Brien, J. J. (2003). Seasonal circulation on the western shelf of the Gulf of Mexico using a high-resolution numerical model. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C12).

- Zhang, C., Liu, L., Ma, Y. & Li, F. (2018). Using isomeric and metabolic ratios of DDT to identify the sources and fate of DDT in Chinese agricultural topsoil. *Environmental science & technology*, 52(4), 1990-1996.
- Zhao, Z., Zhang, L., Wu, J. & Fan, C. (2009). Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides in surface sediments and benthic organisms from Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 77(9), 1191-1198.

# **Anexos**

# Anexo A

## Descripción de cuencas de ríos

*Cuenca del Río la Antigua.* La Cuenca Hidrológica Río La Antigua se encuentra 10 km al norte del PNSAV. Tiene una superficie de aportación de 3,443.9 km<sup>2</sup>. Abarca parte de los Estados de Puebla y Veracruz, siendo en este último donde ubica su descarga hacia el Golfo de México. Se cuentan 20 municipios pertenecientes a la cuenca del río, los cuales son: La Antigua, Apazapan, Ayahualulco, Boca del Río, Coatepec, Cosautlán, Ixhuacán, Jalcomulco, Paso de Ovejas, Puente Nacional, Tenampa, Teocelo, Talcotepec, Tlatetela, Totutla, Veracruz, Xico, Chichiquila, Chilchotla y Quimixtlán (DOF, 2012).

*Cuenca del río Jamapa.* La cuenca del Río Jamapa tiene un área de 3929 km<sup>2</sup>, nace en las faldas del Pico de Orizaba y desciende hacia la costa, recorriendo una distancia aproximada de 100 kms de la llanura o planicie costera veracruzana. Está formada por los ríos Jamapa y Cotaxtla que unidos desembocan directamente en el centro del parque nacional. Durante su recorrido, el caudal es utilizado para fines diversos, incluyendo el agrícola, ganadero, industrial y urbano (SEMARNAT, 2017). La cuenca está formada por los siguientes 25 municipios: Alpatláhuac, Atoyac, Boca del Río, Calchahualco, Camarón de Tejeda, Carrillo Puerto, Comapa, Córdoba, Coscomatepec, Cotaxtla, Cuitláhuac, Huatusco, Ixhuatlán del Café, Ixhuatlancillo, Jamapa, Medellín de Bravo, Manlio Fabio Altamirano, Paso del Macho, Sochiapa, Soledad de Doblado, Tepatlaxco, Tomatlán, Totutla, Yanga y Zentla (SPC Veracruz, 2017).

*Cuenca del río Papaloapan.* La cuenca del río abarca un área de 46,517 km<sup>2</sup> y comprende territorialmente las entidades federativas de Puebla, Oaxaca y Veracruz. Desemboca 35 km al sur del PNSAV un volumen aproximado de 44, 662 millones de metros cúbicos al año por lo que es considerado el segundo sistema fluvial más importante del país después del Grijalva-Usumacinta (SEMARNAT, 2017). Durante su paso por Veracruz atraviesa 64 municipios, algunos de los cuales se enlistan a continuación: Acultzingo, Alvarado, Amatlán, Camerino Z. Mendoza, Catemaco, Coetzala, Cuichapa, Fortín, Hueyapan de Ocampo, Huiloapan de Cuauhtémoc, Ignacio de la Llave, Ixtaczoquitlán, Lerdo de Tejada, Mariano Escobedo, Omealca, Orizaba, Playa Vicente, Tehuipango, Tequila, Texhuacan, Tezonapa, Tierra Blanca, Tlilapan, Tres Valles, Tuxtilla, Tlacotalpan, Xoxocotla y Zongolica (SPC Veracruz, 2017).

## Anexo B

### Tablas complementarias

Tabla B.1: Listado de parques industriales e ingenios azucareros en los municipios de los ríos que desembocan en PNSAV

<b>Río La Antigua</b>			
<b>Ingenios azucareros</b>		<b>Parques Industriales</b>	
<b>Nombre</b>	<b>Municipio</b>	<b>Nombre</b>	<b>Municipio</b>
El Modelo	La Antigua	Ciudad Industrial Bruno Pagliai	Veracruz
Mahuixtlán	Coatepec	Industrial Santa Fe	Veracruz
		Industrial y Comercial Veracruz	Veracruz
		Industrial Olmeca	Veracruz
		Parque Logístico San Julián	Veracruz
		Industrial Tamaca	Veracruz
		Business Park	Veracruz
<b>Río Jamapa</b>			
<b>Ingenios azucareros</b>		<b>Parques Industriales</b>	
<b>Nombre</b>	<b>Municipio</b>	<b>Nombre</b>	<b>Municipio</b>
Central el Potrero	Atoyac	Agroparque Industrial Emilio Lázaro y José Gorbeña	Córdoba
Progreso	Paso del Macho		
San Miguelito	Córdoba		
San José de Abajo	Cuitláhuac		
<b>Río Papaloapan</b>			
<b>Ingenios azucareros</b>		<b>Parques Industriales</b>	
<b>Nombre</b>	<b>Municipio</b>	<b>Nombre</b>	<b>Municipio</b>
La Providencia	Cuichapa	Córdoba-Amatlán	Amatlán
Motzorongo	Tezonapa	Ixtac	Ixtaczoquitlán
CIASA	Hueyapan de Ocampo	Valle de Orizaba	Huiloapan
Constancia	Tezonapa		
El Carmen	Ixtaczoquitlán		
San Cristóbal	Carlos A. Carrillo		
San Nicolás	Cuichapa		
San Pedro	Lerdo de Tejada		
Tres Valles	Tres Valles		

Tabla B.2: Propiedades generales de los compuestos organoclorados.

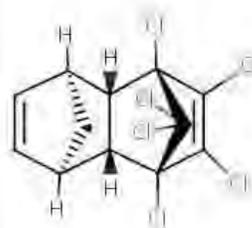
Compuesto	Características fisicoquímicas		Persistencia en compartimentos ambientales		Potencial cancerígeno de acuerdo a IARC
<p><i>Aldrín</i></p> 	Número CAS	309-00-2	Atmósfera	113 hr	Grupo 2A. Probable carcinógeno en humanos
	Uso	Insecticida			
	Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>	Suelo	20-100 días	
	Peso molecular	364.91			
	Punto de fusión / ebullición	104 °C / 145 °C	Agua	Semanas	
	Coefficiente Kow	6.50			
	Coefficiente Koc	400 a 28, 000			
	Solubilidad en agua	0.027 mg/L			
<p><i>Hexacloro-ciclohexano</i> (<math>\gamma</math>-HCH Lindano)</p> 	Número CAS	58-89-9	Atmósfera	84 días	Grupo 1. Carcinógeno para humanos
	Uso	Insecticida			
	Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	Suelo	15 días (condiciones anaerobias)	
	Peso molecular	290.83			
	Punto de fusión / ebullición	112.5 °C / 311 °C	Agua	Más de 10 años	
	Coefficiente Kow	3.72			
	Coefficiente Koc	400 a 2000			
	Solubilidad en agua	7.3 mg/L			
<p><i>Diclorodifenil-tricloroetano</i> (DDT)</p>	Número CAS	50-29-3	Atmósfera	5 días	Grupo 2A. Probable carcinógeno en humanos
	Uso	Insecticida			

Tabla B.2 Propiedades generales de los compuestos organoclorados.

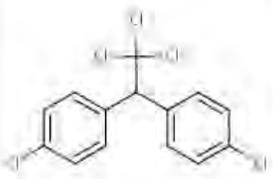
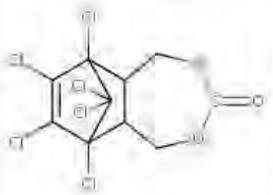
Compuesto	Características fisicoquímicas		Persistencia en compartimentos ambientales		Potencial cancerígeno de acuerdo a IARC
	Fórmula molecular	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	Suelo	2-15 años (condiciones anaerobias)	
	Peso molecular	354.49			
	Punto de fusión / ebullición	108.5 °C / 260 °C	Agua	hasta 12 años	
	Coefficiente Kow	6.91			
	Coefficiente Koc	1.13x10 <sup>5</sup> a 3.5x10 <sup>5</sup> no móvil			
	Solubilidad en agua	0.0055 mg/L			
<i>Endosulfán</i> 	Número CAS	115-29-7	Atmósfera	5 días	Grupo 3. No clasificado como carcinógeno para humanos
	Uso: Insecticida	Insecticida			
	Fórmula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S			
	Peso molecular	406.93			
	Punto de fusión / ebullición	106 °C / 106 °C			
	Coefficiente Kow	3.83			
	Coefficiente Koc	350 a 19,953 mov. moderada a nula.			
	Solubilidad en agua	0.53 mg/L			
<i>Endrín</i>	Número CAS	72-20-8	Atmósfera	2 a 7 días	Grupo 3. No clasificado como carcinógeno
	Uso	Insecticida, rodenticida			
	Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O	Suelo	4 a 8 años	
	Peso molecular	380.91			

Tabla B.2 Propiedades generales de los compuestos organoclorados.

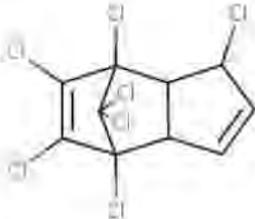
Compuesto	Características fisicoquímicas	Persistencia en compartimentos ambientales	Potencial cancerígeno de acuerdo a IARC	
	Punto de fusión / ebullición	200 °C / -	Agua 12 a 13 años	
	Coefficiente Kow	5.20		
	Coefficiente Koc	11,420 no móvil		
	Solubilidad en agua	0.25 mg/L		
<b>Heptacloro</b> 	Número CAS	76-44-8	Atmósfera 1.4 a 6.3 horas	Grupo 2B. Posible carcinógeno en humanos
	Uso	Insecticida	Suelo 40 días a 5.5 años	
	Fórmula molecular	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub>		
	Peso molecular	373.32	Agua 1.5 años	
	Punto de fusión / ebullición	96 °C / 145 °C		
	Coefficiente Kow	6.10		
	Coefficiente Koc	13,330 a 661,000 no móvil		
<b>Bifenilos policlorados (BPC)</b> <b>Aroclor 1254</b> 	Solubilidad en agua	0.18 mg/L	Atmósfera 22 a 79 días	Grupo 1. Carcinógeno para humanos
	Número CAS	11097-69-1		
	Uso	Industria		
	Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	Suelo hasta 3 años	
	Peso molecular	326.4 g/mol	Agua 82 días a 2 años	
	Punto de fusión / ebullición	10 °C / 390 °C		
	Coefficiente Kow	6.30		
	Coefficiente Koc	42,500		
Solubilidad en agua	0.057 mg/L			

Tabla B.3: Concentraciones (ng/g) de BPC y POC en sedimento superficial del PNSAV. Junio, 2018.

Compuesto	CS	SGUILLO	SZO	GIO	JMP	MER	HOR	BQA	GALL	VGA
CB28	5.45	4.86	6.55	3.56	5.37	4.01	4.21	6.54	16.46	< 0.01
CB52	< 0.01	< 0.01	2.47	5.95	3.43	< 0.01	6.45	< 0.01	10.85	8.46
CB101	< 0.01	< 0.01	1.92	1.80	1.65	5.51	1.62	5.56	< 0.01	3.62
CB118	2.41	2.15	4.21	1.56	5.18	3.42	1.53	1.61	< 0.01	< 0.01
CB138	3.25	2.90	< 0.01	3.60	1.04	3.51	1.70	2.34	< 0.01	< 0.01
CB153	< 0.01	< 0.01	3.69	1.97	2.32	11.18	2.89	6.88	< 0.01	2.20
CB180	1.89	1.68	2.34	1.44	1.94	2.16	1.87	2.24	< 0.01	< 0.01
$\alpha$ -HCH	6.58	< 0.01	< 0.01	6.48	8.59	17.24	< 0.01	12.65	< 0.01	< 0.01
$\beta$ -HCH	26.17	21.47	38.39	14.80	12.68	37.48	< 0.01	27.08	33.13	45.63
$\gamma$ -HCH	< 0.01	12.96	< 0.01	11.93	17.44	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	29.52
$\delta$ -HCH	29.84	17.60	16.88	7.24	8.13	48.08	22.10	35.72	45.28	< 0.01
Heptacloro	14.50	15.33	< 0.01	5.36	< 0.01	14.16	9.86	< 0.01	< 0.01	21.78
Aldrín	16.98	14.16	7.59	9.90	14.49	14.49	9.67	25.57	17.21	13.74
Epóxido de Heptacloro	19.04	13.92	20.59	2.29	13.13	33.77	11.05	37.07	< 0.01	20.22
Endosulfán I	9.30	6.65	6.06	4.97	5.89	11.13	4.76	7.25	< 0.01	7.99
<i>p,p'</i> -DDE	9.95	7.09	7.97	5.92	8.51	12.23	8.84	8.33	< 0.01	8.35
Dieldrín	7.96	9.51	8.56	< 0.01	11.15	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Endrín	10.22	5.71	13.11	5.33	< 0.01	13.45	6.79	10.81	< 0.01	13.57
Endosulfán II	4.38	3.62	7.66	2.83	9.42	6.22	2.79	2.92	< 0.01	< 0.01
<i>p,p'</i> -DDD	7.82	5.26	7.03	5.71	7.08	7.63	4.27	9.52	< 0.01	7.84
Endrín aldehído	3.87	6.57	14.49	4.43	12.02	11.23	2.89	7.78	< 0.01	15.81
Sulfato de Endosulfán	5.28	7.07	< 0.01	4.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	8.37	< 0.01	< 0.01
<i>p,p'</i> -DDT	16.35	< 0.01	10.14	5.46	10.26	5.82	3.10	< 0.01	< 0.01	6.07
$\Sigma$ BPC	12.99	11.59	21.18	19.86	20.92	29.79	20.27	25.16	27.31	14.28
$\Sigma$ POC	188.24	146.91	158.48	96.66	138.80	232.93	86.13	193.09	95.62	190.52

Tabla B.4: Concentraciones (ng/g) de BPC y POC en sedimento de trampas del PNSAV. Mayo-Sept., 2019.

Compuesto	GILLA	BCA	PAL	SDINA	SZO II	CS II	CN	STGO	RIZ	GIO II
CB28	< 0.01	185.56	< 0.01	154.70	84.87	< 0.01	64.45	91.31	18.61	< 0.01
CB52	125.94	114.82	23.51	220.70	39.20	29.21	128.66	70.03	22.81	74.21
CB101	87.52	107.38	59.44	121.94	23.00	< 0.01	75.27	47.77	100.00	54.97
CB118	37.69	43.91	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	54.28	< 0.01	15.18	< 0.01
CB138	219.20	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	22.54	< 0.01	81.42	145.84	< 0.01
CB153	< 0.01	< 0.01	16.87	< 0.01	< 0.01	< 0.01	135.87	223.11	243.56	< 0.01
CB180	< 0.01	130.97	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	69.88	< 0.01	< 0.01	< 0.01
$\alpha$ -HCH	252.27	190.13	46.77	348.64	74.04	57.40	162.67	103.27	45.43	97.26
$\beta$ -HCH	395.89	148.75	74.68	160.74	105.60	87.95	177.43	140.63	73.19	155.42
$\gamma$ -HCH	302.06	238.46	20.16	416.09	86.14	63.78	208.65	168.28	52.17	117.30
$\delta$ -HCH	415.94	387.54	54.53	390.84	20.00	82.78	337.98	39.96	77.02	106.92
Heptacloro	389.80	110.58	71.19	869.26	29.83	71.22	206.06	63.32	87.33	108.44
Aldrín	301.68	159.45	71.93	541.13	22.80	60.09	197.91	162.65	58.33	124.70
Epóxido de Heptacloro	1225.37	1331.52	236.09	1670.87	100.32	224.23	512.70	321.21	243.51	587.46
Endosulfán I	308.29	72.71	27.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	64.35	66.40	< 0.01	114.53
<i>p,p'</i> -DDE	223.16	210.89	36.05	330.82	54.03	< 0.01	160.92	523.35	< 0.01	< 0.01
Dieldrín	< 0.01	< 0.01	166.04	< 0.01	< 0.01	< 0.01	399.25	< 0.01	< 0.01	53.55
Endrín	< 0.01	1667.57	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	315.65	215.90	< 0.01	< 0.01
Endosulfán II	< 0.01	< 0.01	24.41	< 0.01	< 0.01	90.48	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
<i>p,p'</i> -DDD	112.63	131.22	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	162.21	< 0.01	45.37	< 0.01
Endrín aldehído	365.00	1056.41	156.18	298.57	87.46	< 0.01	142.63	< 0.01	76.09	< 0.01
Sulfato de Endosulfán	319.61	292.21	125.02	3070.67	113.69	258.92	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
<i>p,p'</i> -DDT	1819.87	321.24	< 0.01	< 0.01	467.96	< 0.01	175.56	< 0.01	< 0.01	778.35
$\Sigma$ BPC	6431.57	6318.67	1110.08	8097.64	1161.84	996.85	3223.96	1804.98	758.44	2243.94
$\Sigma$ POC	470.35	582.64	99.81	497.35	147.07	51.75	528.40	513.64	546.01	129.18

Tabla B.5: Clasificación del sedimento superficial en las diferentes categorías de riesgo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados.

Contaminante	Sitios encontrados bajo los SQG						% Incidencia de efectos adversos		
	ISQGI Aus		ISQGIh Aus	ISQGI Can		ISQGIh Can			
	<ERL	ERL-ERM	>ERM	<TEL	TEL-PEL	>PEL	<TEL	TEL-PEL	>PEL
$\gamma$ -HCH	CS HOR SZO BQA MER GALL	0	SGUILLO GIO JMP VGA	CS HOR SZO BQA MER GALL	0	SGUILLO GIO JMP VGA	3	21	26
<i>p,p'</i> -DDE	GALL	CS SGUILLO SZO GIO JMP MER HOR BQA VGA	0	GALL	CS SGUILLO SZO GIO JMP MER HOR BQA VGA	0	5	16	50
Dieldrín	GIO MER HOR BQA GALL VGA	0	CS SGUILLO SZO JMP	GIO MER HOR BQA GALL VGA	0	CS SGUILLO SZO JMP	4	13	50
Endrín	JAM GALL	SGUILLO GIO HOR	CS SZO MER BQA VGA	JAM GALL	CS SGUILLO SZO GIO MER HOR BQA VGA	0	*	*	*

Tabla B.5: Clasificación del sedimento superficial en las diferentes categorías de riesgo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados.

	Sitios encontrados bajo los SQG								
<i>p,p'</i> -DDD	GALL	CS SGUILLO SZO GIO JMP MER HOR BQA VGA	0	GALL	CS SGUILLO SZO GIO JMP MER HOR	BQA VGA	4	11	46
<i>p,p'</i> -DDT	SGUILLO BQA GALL	GIO MER HOR VGA	CS SZO JMP	SGUILLO BQA GALL	HOR	CS SZO GIO JMP MER VGA	8	5	59
$\Sigma$ BPC	CS SGUILLO SZO GIO VGA JMP BQA	MER HOR GALL	0	CS SGUILLO SZO GIO VGA JMP BQA	MER HOR GALL	0	16	37	55
$\Sigma$ DDT	GALL	CS SGUILLO VGA SZO GIO JMP MER HOR BQA	0	GALL	CS SGUILLO VGA SZO GIO JMP MER HOR BQA	0	*	*	*

Tabla B.6: Clasificación del sedimento de trampas en las diferentes categorías de riesgo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados.

Contaminante	Sitios encontrados bajo los SQG								
	ISQGI Aus			ISQGI Can			% Incidencia de efectos adversos		
	<ERL	ERL-ERM	>ERM	<TEL	TEL-PEL	>PEL	<TEL	TEL-PEL	>PEL
$\gamma$ -HCH	0	0	GILLA BCA PAL SDINA SZO II CS II CN STGO RIZ GIO II	0	0	GILLA BCA PAL SDINA SZO II CS II CN STGO RIZ GIO II	3	21	26
<i>p,p'</i> -DDE	CS II RIZ GIO II	0	GILLA BCA PAL SDINA SZO II CN STGO	CS II RIZ GIO II	GILLA BCA PAL SDINA SZO II CN	STGO	5	16	50
Dieldrín	GILLA BCA SDINA SZO II CS II STGO RIZ	0	PAL CN GIO II	GILLA BCA SDINA SZO II CS II STGO RIZ	0	PAL CN GIO II	4	13	50
Endrín	GILLA PAL SDINA SZO II	0	BCA CN STGO	GILLA PAL SDINA SZO II	0	BCA CN STGO	*	*	*

Tabla B.6: Clasificación del sedimento de trampas en las diferentes categorías de riesgo con sus respectivos porcentajes de incidencia de efectos observados.

	Sitios encontrados bajo los SQG								
	CS II RIZ GIO II			CS II RIZ GIO II					
<i>p,p'</i> -DDD	PAL SDINA SZO II CS II STGO GIO II	0	GILLA BCA CN RIZ	PAL SDINA SZO II CS II STGO GIO II	0	GILLA BCA CN RIZ	4	11	46
<i>p,p'</i> -DDT	PAL SDINA CS II STGO RIZ	0	GILLA BCA SZO II CN GIO II	PAL SDINA CS II STGO RIZ	0	GILLA BCA SZO II CN GIO II	8	5	59
$\Sigma$ BPC	0	PAL SZO II CS II GIO II	GILLA BCA SDINA RIZ STGO CN	0	PAL SZO II CS II GIO II	GILLA BCA SDINA RIZ STGO CN	16	37	55
$\Sigma$ DDT	CS II	PAL RIZ	GILLA BCA SDINA SZO II CN STGO GIO II	CS II	PAL RIZ	GILLA BCA SDINA SZO II CN STGO GIO II	*	*	*