

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS**



**DETERMINACIÓN DE PAH's POR LA QUEMA CONTROLADA DE  
MATORRAL COSTERO Y SU POSIBLE INFLUENCIA EN SEDIMENTOS  
MARINOS DE LA CUENCA DE LAS CALIFORNIAS.**

**TRABAJO DE TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

**PRESENTA**

**YESENIA GONZALEZ ESPARZA**

***ENSENADA B. C.***

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS**

**DETERMINACIÓN DE PAH's POR LA QUEMA CONTROLADA DE MATORRAL  
COSTERO Y SU POSIBLE INFLUENCIA EN SEDIMENTOS MARINOS DE LA  
CUENCA DE LAS CALIFORNIAS.**

**TRABAJO DE TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

**PRESENTA**

**YESENIA GONZÁLEZ ESPARZA**

**Aprobado por:**



---

**Dr. José Vinicio Macías Zamora**

**Director de tesis**



---

**Dra. María Victoria Orozco Borbón**

**Sinodal**



---

**Dra. Nancy Ramírez Álvarez**

**Sinodal**

## AGRADECIMIENTOS

En primera instancia quiero agradecer a mis padres (Olivia y J. Refugio) que con su cariño y esfuerzo han hecho posible y mas fácil el camino recorrido, ya que siempre me brindan su apoyo incondicionalmente en cada una de las etapas de mi vida, los amo. A mis hermanas (Karen y Karina) que también han estado ahí para apoyarme las quiero muchísimo.

A toda mi familia, tíos, tías, primos, primas que estuvieron ahí alentándome a seguir con mis estudios.

A mi novio (Jucey) quien le a tocado recorrer este camino conmigo (incluyendo muestreos) gracias por tu amor y apoyo, te amo.

A mis abuelos que forman una parte importante de mi vida (Gollita, Enrique y Francisco) y muy especialmente a mi abuelita Gollita a la que amo y dedico este trabajo estés donde estés siempre estarás en mi corazón.

Al Dr. José Vinicio Macías Zamora por haber creído en mí y darme su confianza y apoyo para el desarrollo de este trabajo. Así también a mis sinodales Nancy Ramírez por compartir sus conocimientos conmigo y tener la paciencia para ayudarme con el desarrollo de este trabajo y Ma. Victoria Orozco por sus consejos en la escritura del mismo.

A mis amig@s Criss, Fátima, Dulce que siempre estuvieron ahí para apoyarme y escuchar en diversas ocasiones mis presentaciones y darme sus consejos, muchas gracias los quiero. A mis amigas las *mamis* gracias por su apoyo y amistad las quiero un montón Criss, Rocío, Gaby, Citlalin, Angie, Irlanda. A Félix muchas gracias por estar ahí siempre que necesito de tu ayuda

en el laboratorio y muestreos. Sara con quien compartí mi estancia en el laboratorio, gracias por tus consejos y las emocionantes platicas del día a día en el laboratorio y tu valiosa amistad. A mis amigos de la nivelación en especial a equipo VIP, Nora, Edgar y Sergie que siempre estuvieron echándome porras, mil gracias los extraño mucho.

Se agradece a la UABC que mediante la Facultad de Ciencias Marinas-Instituto de Investigaciones Oceanologicas hicieron posible mi formación profesional.

## TABLA DE CONTENIDO

### RESUMEN

1.-Introduccion.....	1
2.-Antecedentes.....	6
3.- Objetivos.....	7
3.1. Objetivo general.....	7
3.2. Objetivos particulares.....	8
4. Hipótesis.....	8
5.- Área de estudio.....	9
6. Materiales y metodología.....	11
6.1.Procedimiento de colecta.....	11
6.1.1.Colecta de sedimentos superficiales.....	11
6.1.2.Colecta de plantas típicas de las región.....	11
6.1.3.Colecta en plantas de tratamiento de la región .....	13
6.1.4.Colecta de combustibles.....	14
6.2. Limpieza del material.....	15
6.3. Métodos analíticos.....	15
6.3.1.Proceso de extracción en sedimentos superficiales.....	15
6.3.2. Proceso de extracción en plantas típicas de la región .....	17
6.3.3. Proceso de extracción en plantas de tratamiento.....	17
6.3.4.Proceso de extracción en combustibles.....	18
6.4. Medición de concentración de PAH's totales.....	20
6.5. Control de calidad.....	22
6.6. Análisis granulométrico.....	22
6.7.Analisis de carbono orgánico.....	23
6.8. Calculo de concentración.....	23
6.9. Porcentaje de recuperación.....	23
6.10. Limite de detección.....	24
7. Resultados y discusión.....	25
8. Conclusiones .....	57
9. Referencias.....	58

## **LISTA DE TABLAS**

Tabla I.- Especies colectadas de plantas representativas de la zona de estudio.

Tabla II.- Lista de 25 PAH's analizados en este estudio

Tabla III.- Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en el suelo.

Tabla IV.- PAH's en la descarga de tres plantas de tratamiento en la ciudad de Ensenada.

Tabla V.- Grupos generados mediante diagrama de cluster para las concentraciones de PAH's en sedimentos superficiales

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Localidades de las muestras de sedimentos superficiales en la Cuenca de las Californias.

Figura 2.- Esquema de la quema controlada de las plantas.

Figura 3.- Colecta de material particulado en las plantas de tratamiento.

Figura 4.- Colecta de PAH's por la quema de Combustibles.

Figura 5.- Diagrama del procedimiento analítico .

Figura 6.- Analizador de distribución de tamaño de partículas.

Figura 7.- Imagen satelital de incendios de matorral costero en octubre del 2007.

Figura 8.- Concentración de PAH's obtenidas de la quema de biomasa de plantas C3.

Figura 9.- Concentración de PAH's obtenidas de la quema de biomasa de plantas CAM.

Figura 10.- Concentración de PAH's obtenidas de la quema de biomasa de plantas C4.

Figura 11.- Abundancias de PAH's en la quema de vegetación tipo C3, C4 y CAM.

Figura 12.- Concentración relativa de PAH's colectada de la quema de biomasa de plantas C3, C4 y CAM en escala logarítmica.

Figura 13.- Aporte de PAH's via aguas de desecho.

Figura 14.- Abundancias relativas en muestras compuestas de aguas residuales.

Figura 15.-Aporte de PAHs por combustibles.

Figura 16.- Abundancias relativas de las muestras de gasolina y diesel.

Figura 17.- Grafica de cajas y bigotes en base a la mediana y valores máximos y mínimos de la concentración de PAH's en cada zona de estudio.

Figura 18.- Análisis de regresión y coeficiente de determinación de %CO para los sedimentos de Cuenca de las Californias.

Figura 19.- Análisis de regresión y coeficiente de determinación de  $<63\mu\text{m}$  vs PAH's para los sedimentos de Cuenca de las Californias.

Figura 20.- Diagrama de las razones Fluoranteno / Pireno vs Fenantreno/Antraceno para sedimentos de la Cuenca Sur de las Californias indicando el posible origen de PAH's

Figura 21.- Diagrama de las razones Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) vs Antraceno /(Antraceno + Fenantreno) para sedimentos de la Cuenca Sur de las Californias indicando el posible origen de PAH's.

Figura 22.- Diagrama de las razones Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) vs Indeno Pireno /(indeno Pireno + B(ghi)Perileno) para sedimentos de la Cuenca Sur de las Californias indicando el posible origen de PAH's.

Figura 23.- Concentración total de PAH's en ng/g en peso seco en sedimentos (se ve muy oscuro, cambiar la paleta) superficiales marinos de la Cuenca Sur de las Californias.

Figura 24.- Abundancias de PAH's en cada zona del área de estudio.

Figura 25.- Diagrama cluster de racimos para concentraciones de

Figura 26.-Diagramas ternarios del total de PAH's en todas las estaciones de la Cuenca de las Californias en sedimentos marinos superficiales

## RESUMEN.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's), son una clase de contaminantes orgánicos persistentes de gran relevancia ambiental debido a las repercusiones ecotoxicológicas en el medio marino y terrestre. La exposición prolongada de la población expuesta a estos contaminantes puede ser perjudicial a la salud, dado que tienen la capacidad de afectar órganos como riñón e hígado y pueden actuar como agentes mutagénicos y carcinogénicos. En este estudio se pretende determinar la concentración total de PAHs presentes en 80 muestras de sedimentos superficiales del 2008 en la parte sur de la Cuenca de las Californias, que comprende la zona costera entre San Diego, California y Ensenada, Baja California. Se analizaron 3 muestras compuestas de aguas residuales de tres de las mas importantes plantas de tratamiento, de emisiones de vehículos y de vegetación típica mediante quema controlada de 13 especies distintas típicas de matorral costero para evaluar los principales aportes antropogénicos y biogénicos en la zona de estudio. La cuantificación de un total de 25 PAHs se realizó empleando un cromatógrafo de gases con un detector selectivo de masas (GC-MSD).

Las concentraciones totales de PAHs en sedimentos ( $\Sigma 25\text{PAHs}$ ) presentaron valores en el rango de 0.27-207 ng/g dw, con una concentración media de 27.11 ng/g. Su distribución fue mayor en zonas donde ocurren descargas de aguas residuales municipales e industriales, así también en zonas donde se encuentran refinerías de PEMEX y arroyos, lo que sugiere una influencia directa de estas fuentes en los patrones de distribución de estos contaminantes. Razones moleculares empleadas como indicadores para evaluar posibles fuentes potenciales de PAHs en sedimentos, sugieren que existe PAHs de

origen pirolítico posiblemente derivado de los incendios de matorral costero que se presentan en esta zona año con año. Pero también existen aportes petrogénicos asociados a los aportes urbanos, puertos y marinas localizados en la zona de estudio, por lo que tanto los aportes pirolítico como petrogénicos se presentan en proporciones similares a lo largo de la zona de estudio .

**Palabras clave:** PAH's, sedimentos, origen.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los compuestos orgánicos conocidos como hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH's por sus siglas en inglés), son compuestos orgánicos, producto de pirólisis o combustión incompleta de materia orgánica que contiene carbono e hidrógeno. A elevadas temperaturas, la pirólisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas y radicales que se combinan para dar lugar a los PAH's (Mastandrea *et al.*, 2005). Están formados por dos o más anillos aromáticos condensados. Los anillos pueden estar en forma recta, angulada o racimada. Los sistemas conjugados de orbitales  $\pi$  de los PAH's son los responsables de su estabilidad química. Son sólidos a temperatura ambiente y su volatilidad es pequeña. Son solubles en muchos disolventes orgánicos, pero prácticamente insolubles en agua, tanto menos cuanto mayor sea su peso molecular.

Los PAH's son típicamente implicados en casos de contaminación ambiental, ya sea como contaminantes de interés y/o generadores de daños a los recursos naturales. Debido a su asociación con muchas de las actividades industriales y municipales, así como su origen natural (filtraciones de petróleo, la erosión), los hidrocarburos aromáticos policíclicos son cosmopolitas y se encuentran generalmente como resultado de las mezclas de fuentes (Boehm-Saba, 2008). En muchos estudios de contaminación se han encontrado en el aire, agua, alimentos y suelo, procedentes de fuentes naturales o antropogénicas (Ortiz *et al.*, 2011).

Son compuestos de una distribución cosmopolita que se originan de fuentes múltiples y que presentan una alta estabilidad en el ambiente por lo que

su degradación ocurre de manera lenta. Los distintos orígenes, frecuentemente pueden ser asignados o distinguidos entre ellos debido a sus diferencias en las señales isotópicas principalmente del  $^{13}\text{C}$  como ha sido reportado previamente (Mazeas and Budzinski, 1999., McRae, *et al.*, 1998). Adicionalmente, varios estudios han intentado asociar el origen de los PAHs en función de los componentes relativos de las distintas fuentes (Li *et al* 2012, Kim *et al* 2008, Hu *et al* 2010). Por ejemplo Liu *et al* 2012 analizo los PAHs en sedimentos colectados de la plataforma continental de China, que abarca el Mar Amarillo, el interior del Mar de China Oriental, y el Mar de China Meridional, determinando las concentraciones de PAHs antropogénicos, derivados principalmente de residuos mixtos de biomasa, carbón, petróleo y productos de la combustión, donde el transporte fluvial y la deposición atmosférica explican el aporte de estos compuestos hacia los sedimentos de la plataforma continental de China. En dicha zona, las concentraciones altas de estos compuestos probablemente fueron resultado del aumento de las emisiones de PAH de la industria de coque y la combustión del carbón nacional en el norte y sur de china.

El interés del estudio de los aromáticos polinucleares se deriva de que se ha determinado que afectan la salud de diferentes organismos y del hombre al ser clasificados como carcinógenos, mutagénicos y tóxicos (Connel *et al* 1997). En los últimos años, se ha prestado creciente atención al comportamiento ambiental de los PAH's en los sistemas estuarinos, ya que estas zonas actúan como zonas de transito en el que los contaminantes son trasportados desde los ríos a los océanos (Oros y Ross 2004; Luo *et al*, 2006; Wang *et al* 2008)

La introducción al medio marino de estos compuestos proviene de diversas fuentes antropogénicas incluyendo la quema de combustibles fósiles, los derrames accidentales de petróleo, la descarga de operaciones industriales, aguas de desecho municipal y urbanas, deposición atmosférica y la incineración de residuos como lo menciona Hites *et al.*, 1977.

Los PAH's una vez en el aire posteriormente se depositan en el suelo, la vegetación, o en otras superficies. Los principales mecanismos para la eliminación de los PAH's en la atmosfera son la depositación y transformación química (Boström *et al.*, 2002). La combustión de combustibles fósiles es la principal fuente de emisión de PAH's (referencia). Otras emisiones proceden de la combustión de residuos y madera, así como de los vertidos de petróleo crudo o refinado que en sí mismo contiene PAH's. Estos compuestos también están presentes en el humo del tabaco y en los alimentos a la parrilla, ahumados y fritos (Mastandrea *et al.*, 2005). Las emisiones de carbono de los incendios forestales han sido una preocupación para los ciclos globales del carbono y el cambio climático como lo menciona Choi *et al.*, 2006. Una fuente natural que puede ser importante y que año con año aparece con distintas intensidades es la de incendios de matorral costero, ya que como lo menciona Estrellan-Lino (2010) los incendios son también una fuente natural de PAH's importante, sobre todo en áreas de sedimentos profundos.

Considerando que en esta región costera compartida, solo en 2007 se consumieron más de 207,000 Ha de matorral costero incluyendo más de 1,300 casa habitaciones en el sur de California. De estas hectáreas quemadas, se estiman que 149,392 Ha y cerca de 1,000 casas fueron quemadas solo en el condado de San Diego (US Bureau of Labor, 2007). La estimación del área

afectada por incendios en Baja California alcanza 29,685 Ha según reportó el Centro Nacional de Control de Incendios Forestales (CENCIF). Así también el CENCIF reporta para el 2007 que a nivel nacional Baja California representa el primer lugar en superficie de afectación por incendios forestales con una superficie afectada de 29,685 hectáreas (Tchikoué *et al*, 2008).

Una simple estimación utilizando algunos factores de emisión estimados, para 207,000 Ha., considerando que se producen aproximadamente 1.1 Kg/h de PAH's por cada 2.83 Ha quemadas y suponiendo una hora de incendio por simplicidad, es claro que se producen hasta cerca de 74 toneladas de PAH's en el sur de California y hasta cerca de 10 toneladas en Baja California para un total cercano a las 85 toneladas de PAH's por temporada. Mucho de este material termina en la zona costera debido a la depositación tanto seca como húmeda por los eventos de lluvia que arrastran aquel material que aunque depositado en tierra, es capturado por las corrientes de los drenajes de las cuencas locales y llega finalmente al mar.

Sin embargo, existen pocos datos disponibles del destino de los PAH's en los suelos afectados por incendios forestales (García- Falcón *et al.*, 2006). Se conoce que muchas propiedades físicas, químicas mineralógicas y biológicas de los suelos se ven alterados por los incendios forestales (Eun-Jung *et al.*, 2011).

La contaminación del suelo por PAH's se considera como un buen indicador del nivel de contaminación del medio ambiente por las actividades humanas (Ortiz *et al.*, 2011) . Wild & Jones (1995) estiman que 90 % de los PAH's emitidos son retenidos en los suelos; ya que estos contaminantes tienen un tiempo de residencia de más de 20 años en el ambiente (Wilcke 2007). Las

concentraciones de PAH's medidos en suelos de sitios no contaminados van de 0.1 a 54  $\mu\text{g g}^{-1}$  y muchos autores atribuyen tales valores a los aportes antropogénicos por emisiones de quema de materiales vegetales y/o combustibles (Wang et al. 2010). Además, los PAH's en el suelo y el agua son potencialmente peligrosos para la salud humana debido a la absorción de raíces de las plantas que puede resultar en la bioconcentración (Ortiz *et al.*, 2011).

Una vez emitidos al medio ambiente los contaminantes orgánicos persistentes como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, tienden a permanecer durante largos periodos en el medio ambiente y están sujetos a diversos procesos de partición y transporte. Por otra parte, las cenizas y los suelos contaminados por PAH's pueden entrar en la atmósfera o ser transportados por la escorrentía en los ríos y lagos (Eun-Jung *et al.*, 2011).

Los PAH's tienen mucha importancia en el ambiente porque se reconoce que sus productos metabólicos han mostrado propiedades tanto carcinogénicas como mutagénicas (Mai, *et al.*, 2003). Los PAH's al reaccionar con otras sustancias no significa que se inactiven como tales; por el contrario, muchos de ellos se transforman en cancerígenos más potentes que el correspondiente compuesto progenitor. Así el benzo(a)antraceno que está presente en el alquitrán de hulla, en el humo del cigarrillo y en las fábricas de gas, es un carcinógeno débil, pero algunos de sus derivados son mucho más dañinos como los 6, 7, 8 y 12- metilbenzo(a)antraceno y algunos de sus derivados dimetilados.

En relación al impacto en el hombre, al menos 7 de los PAH's han sido clasificados por la Agencia de Protección del Ambiente en Estados Unidos

como “probables carcinógenos humanos”. Al mismo tiempo, se reconoce que presentan otros efectos adversos a la salud humana incluyendo toxicidades al hígado, riñones y hemoglobina (EPA, 2001).

Debido a su naturaleza hidrofóbica los PAH's se asocian preferencialmente a partículas y de manera especial a fases de carbono de las partículas. Como consecuencia, los sedimentos representan el reservorio mas importante de PAH's (Culotta, *et al.*, 2006). Los efectos sobre la salud de la biota, se hacen evidentes con la exposición al sedimento (Thorsen, *et al.*, 2004). Por medio de la alimentación, los organismos bénticos que habitan y se alimentan con sedimentos contaminados, pueden experimentar los efectos negativos de las sustancias.

## **2. ANTECEDENTES**

La carcinogenicidad de los PAH's se demostró en 1915 cuando se manifestó que la exposición de las orejas de los conejos a los materiales que contienen PAH's causaron tumores en los sitios de aplicación, y unos años mas tarde ese material resultó ser tumorigeno en la piel de los ratones por efecto la pintura (Phillips, 1983).

Eun-Jung *et al.*, (2011) menciona que en los incendios forestales, los suelos quemados y las cenizas se caracterizan por mayores niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos. El patrón de PAH's indica claramente que los suelos en las regiones de los incendios forestales son contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos emitidos directamente por la quema de la biomasa, por lo que sugieren que los incendios forestales son una fuente importante natural de PAH's.

Estudios de PAH's en sedimentos marinos superficiales de Bahía Todos Santos han mostrado mayores concentraciones cerca del cañón de la bahía y su distribución va en dirección de las corrientes de la misma (Macías-Zamora *et al.*, 2002).

El crecimiento poblacional experimentado por la ciudad de Ensenada, junto con un aumento en las actividades portuarias, las marinas y la reciente operación de un puerto deportivo han aumentado el potencial para la introducción de hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros contaminantes en la bahía. Cuatro fuentes de PAH's se sospechaba inicialmente como los principales proveedores de estos productos químicos a la bahía: i) un aumento en el tráfico de botes y barcos, ii) incremento de los contaminantes de partículas del aire urbano, iii) la quema de arbustos, hierbas y arbustos de las colinas locales, que ocurre con frecuencia durante el verano, y iv) las descargas de aguas residuales en el puerto o cerca de las instalaciones portuarias en la bahía (Macías-Zamora *et al.*, 2002).

### **3. OBJETIVOS.**

#### **3.1 Objetivo General.**

Determinar la concentración total de los compuestos aromáticos polinucleares y abundancias relativas en sedimentos superficiales en la zona costera marina de San Diego-Tijuana y hasta la bahía de Ensenada Baja California, así como la posible contribución de los incendios de matorral costero y su intrínseca producción de PAH's a los sedimentos de esta zona costera.

### **3.2 Objetivos particulares.**

- Determinar la abundancia y distribuciones típicas de PAH's producidos por la combustión de varias especies de plantas típicas de la región y su comparación con aquellas distribuciones y abundancias relativas encontradas en sedimentos costeros para asignar posibles fuentes.

- Determinar las abundancias relativas de los estratos de muestreo seleccionados en la Cuenca Sur de las Californias y compararlos con fuentes puntuales y difusas.

- Determinar la contribución de PAH's que se introduce vía aguas de desecho, combustión de diesel y gasolina local, y PAH's de otras fuentes en la región costera Tijuana-Ensenada.

### **4. HIPÓTESIS.**

- La quema de matorral costero es una fuente importante de PAH's a sedimentos superficial costero.
- Es posible identificar las fuentes de PAH's en el sedimento marino.

## 5. ÁREA DE ESTUDIO.

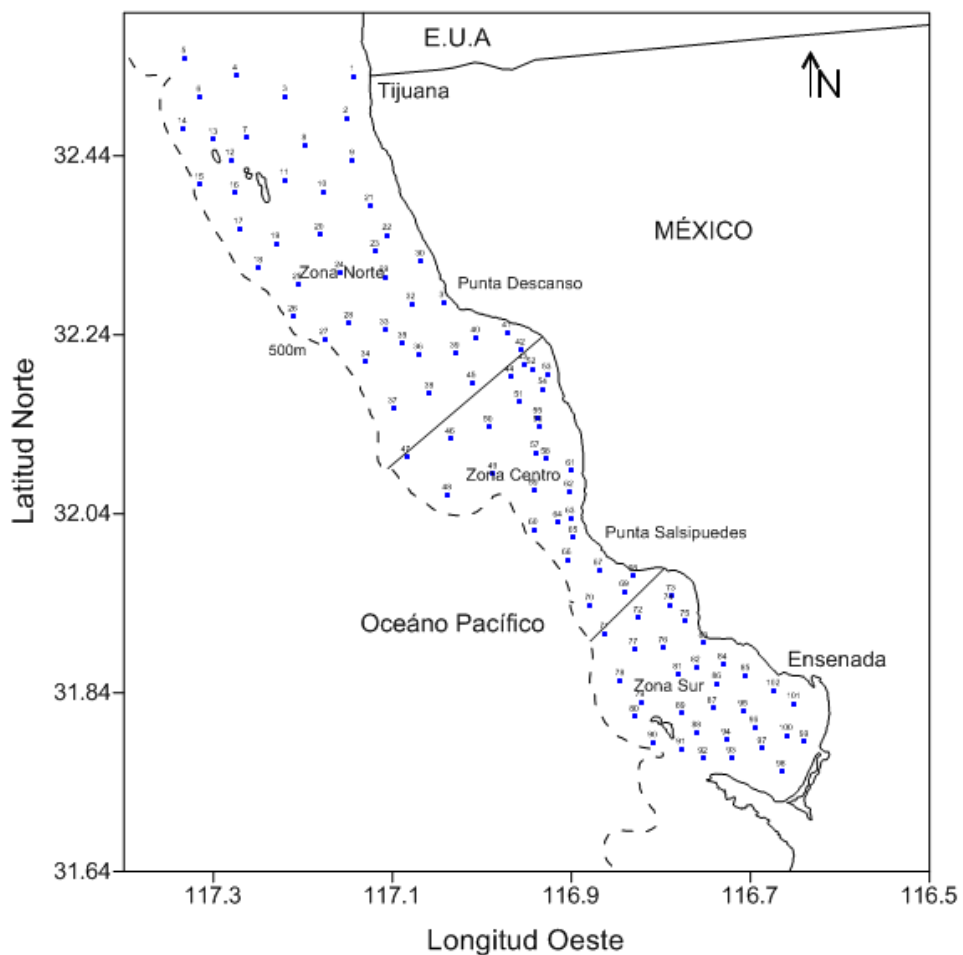
La cuenca de las californias se extiende desde Punta Concepción en Santa Bárbara, California, E.U.A., hasta Cabo Colonett en Baja California, México. Se sitúa entre los 31°50' y 32°26' N y los 117°24' y 117°44'. Su topografía es accidentada presentando cuencas y cañones submarinos que actúan como trampas de sedimentos finos y de material particulado provenientes de aguas de escurrimiento, de descargas de aguas de desecho o de actividades de dragado. Algunas de estas cuencas se encuentran completamente cerradas o semicerradas, lo que le confiere a la zona una circulación característica. El cambio de dirección de la costa es lo que hace que la circulación sea particularmente compleja (ver referencias de SCCWRP)

La Cuenca de las Californias limita al oeste con la corriente de California que presenta una circulación de norte a sur. Al este se presenta un giro ciclónico permanente, el Remolino del Sur de California, que rompe la corriente de California y lleva agua hacia el norte (a través de la contracorriente de California) y al centro de la cuenca. Las características físicas de la zona, a pequeña escala, están regidas por la topografía, pero los cambios ambientales generalmente son a gran escala, principalmente de tipo intermareal como el fenómeno del niño (Partida-Gutiérrez *et al.*, 2003).

Esta zona es caracterizada por una biología rica y variada, la cual se ve afectada por el gran número de asentamientos humanos que se distribuyen a lo largo de la zona costera, y en donde habitan más de 21 millones de habitantes (Ramírez, 2008). En esta área se vierten los desechos de las plantas de tratamiento de aguas residuales de San Diego, Los Ángeles y los condados de

Orange y Ventura, en E.U.A., y de Tijuana, Rosarito y Ensenada en México, además de descargas clandestinas (Bascom, 1982).

Este estudio se desarrolla en la parte Sur de la Cuenca de las Californias que abarca el área que comprende Bahía de Todos Santos, ubicada entre los  $31^{\circ}42.96'$  y los  $31^{\circ}54'$  de latitud Norte y entre los  $116^{\circ}36'$  y los  $116^{\circ}48.96'$  de longitud Oeste. (Ramírez, 2008). La cuenca de las californias limita al oeste con la corriente de California que presenta una circulación de Norte a Sur (Bustillos, 2003).



**Figura1.- Localidades de las muestras de sedimentos superficiales en la Cuenca de las Californias.**

## **6. MATERIALES Y METODOLOGÍA**

### **6.1 Procedimiento de colecta.**

#### **6.1.1 Colecta de sedimentos superficiales.**

Se utiliza como plataforma el proyecto de Cuenca-08 (Bight-08) mediante el cual se realizó un muestreo estratificado al azar, mediante el programa Generalized Random Tessellation Stratified (GRTS), se colectaron aproximadamente 80 muestras de sedimentos marinos recientes en la costa desde la frontera Tijuana-San Diego y hasta la Bahía de Todos Santos. Los sedimentos superficiales se colectaron utilizando una draga tipo Van Veen (0.1 m<sup>2</sup>) (Stubbs *et al.* 1987), las muestras se tomaron del centro de la draga con espátulas de acero inoxidable y se colocaron en recipientes de vidrio ámbar previamente limpios.

#### **6.1.2 Colecta de plantas típicas de la región.**

Los sitios de colecta de plantas típicas fueron seleccionados en base a localidades geográficas representativas de la costa Noroccidental de Baja California donde se presentan incendios forestales cada verano. Se tomaron las plantas más representativas de la zona las cuales se presentan en la Tabla I. Se realizó la quema controlada de las plantas empleando un asador previamente limpio con acetona donde se introdujo la planta, colocando filtros PUF con un flujómetro universal de gases modelo ADM 2000 (Agilent Technologies) se atrapó el humo derivado de las plantas, los filtros fueron etiquetados y almacenados en refrigeración para su posterior análisis.

Tabla I.- Especies colectadas de plantas representativas de la zona de estudio.

<b>PLANTAS TÍPICAS DE LA REGIÓN.</b>
<b><i>Salvia leucophylla</i> (C4)</b>
<b><i>Salvia mellifera</i> (C4)</b>
<b><i>Baccharis sarothroides</i> (C3)</b>
<b><i>Euphorbia misera</i> (C4)</b>
<b><i>Agave shawi</i></b>
<b><i>Artemisa californica</i> (C4)</b>
<b><i>Atriplex canescens</i> (C4)</b>
<b><i>Echinocereus maritimus</i> (CAM)</b>
<b><i>Opuntia ramosissima</i> (CAM)</b>
<b><i>Encelia californica</i> (C3)</b>
<b><i>Adenostoma fasciculatum</i> (C3)</b>
<b><i>Eriogonium fasciculatum</i> (C3)</b>
<b><i>Cactus sp.</i></b>



**Figura 2.- Esquema de la quema controlada de las plantas.**

### **6.1.3 Colecta en plantas de tratamiento de la región.**

En Abril del 2013 se colectaron muestras compuestas en los efluentes de tres plantas de tratamiento del área de estudio (Planta El Sauzal, El Naranja y El Gallo), para identificar material particulado proveniente de las descargas de aguas residuales, utilizando seis muestras compuestas de 19 litros de acuerdo a NOM 001 SEMARNAT 1996, muestreando en intervalos de 3 horas durante un periodo de 12 horas, las cuales fueron mezcladas con el fin de obtener la muestra compuesta. De estas muestras se analizó el material particulado retenido por filtros GF/F con luz de malla de 47mm considerando un volumen de 19 litros. Los filtros con el material particulado fueron secados en estufa a 50°C, una vez secos se realizó el análisis químico.



**Figura 3.- Colecta de material particulado en las plantas de tratamiento.**

#### **6.1.4 Colecta de combustibles.**

La colecta de material particulado de combustibles (gasolina y diesel) fue realizado directamente del escape de automóviles que usaban estos combustibles, utilizando filtros PUF con un flujómetro universal de gases modelo ADM 2000 (Agilent Technologies) los cuales consecutivamente a la colecta fueron almacenados en refrigeración para su posterior análisis químico.



**Figura 4.- Colecta de PAH's por la quema de Combustibles.**

## **6.2 Limpieza del material**

El material de laboratorio se prelimpió con una solución de detergente Micro y agua destilada para posteriormente ser quemado en una mufla a 400°C durante 4 horas. El material de polietileno y volumétrico que no se introdujo en la mufla fue lavado con metanol, acetona y diclorometano grado alta pureza.

## **6.3 Métodos analíticos.**

### **6.3.1 Proceso de extracción en sedimentos superficiales.**

El análisis de las muestras se realizó utilizando el método modificado propuesto por Zeng y Vista (1997). Para la extracción de los contaminantes orgánicos se utilizó un sistema Soxhlet, para lo cual se colocó un dedal de extracción donde se agregó 25 gr de sedimento y se le colocó un tapón de fibra de vidrio para la extracción, posteriormente se le agregó 25µl de surrogado de PAH's deuterados a una concentración de 20µg/ml. Se agregaron perlas de

ebullición al matraz colector. La muestra se extrajo por 12 horas aproximadamente en 200ml de diclorometano y el extracto se concentró en baño María a 55°C, colocando una columna Snyder sobre el matraz de extracción. Posteriormente se concentró hasta aproximadamente 1ml en un rota evaporador. El extracto obtenido, fue luego transferido a tubos de concentración mediante varios lavados del matraz receptor con hexano y concentrado a un volumen de 1.0 ml mediante un flujo de nitrógeno grado AP (Alta Pureza).

La separación y purificación del extracto se hizo por cromatografía líquida. Para esto se colocó un tapón de fibra de vidrio y 1cm de arena calcinada en el fondo de la columna cromatográfica. Se agregaron 12 cm de gel sílice desactivado al 3% con agua grado HPLC en suspensión con hexano, 6cm de alúmina desactivada al 3% con agua grado HPLC en suspensión con hexano y finalmente 1cm de arena calcinada como tapón. Se drenó con hexano la columna. Se colocó un matraz de 125ml debajo de la columna y se transfirió todo el extracto a la columna utilizando una pipeta Pasteur realizando enjuagues repetidos del recipiente para evitar que se quede algo en las paredes del mismo. La columna se eluyó en secuencia con 15ml de hexano para extraer la fracción alifática (fracción 1) y posteriormente con 40ml de hexano:diclorometano (70:30 v/v) para extraer la fracción aromática (fracción 2). Ambas fracciones fueron concentradas con rota evaporador a 1ml y el extracto obtenido, fue transferido a tubos de concentración mediante varios lavados del matraz receptor con hexano y vuelto a concentrar a un volumen de 0.5 ml mediante un flujo suave de nitrógeno grado AP (Alta Pureza), y finalmente se colectan en un vial ámbar de 2 mL.

### **6.3.2 Proceso de extracción en plantas típicas de la región.**

Los contaminantes orgánicos se extrajeron con un sistema Soxhlet, para lo cual se colocó el filtro para la extracción, posteriormente se le agrego 25µl de subrogado de PAH's deuterados a una concentración de 20µg/ml. Se agregaron perlas de ebullición al matraz colector. La muestra se extrajo por 12 horas aproximadamente en 200ml de éter de petróleo y el extracto se concentró en baño María a 55°C, colocando una columna Snyder sobre el matraz de extracción. Posteriormente se concentró a aproximadamente a 1ml en rota evaporador. El extracto obtenido, fue transferido a tubos de concentración mediante varios lavados del matraz receptor con hexano y concentrado a un volumen de 1 ml mediante un flujo de nitrógeno grado AP.

La separación y purificación del extracto se realizo como esta descrito anteriormente.

### **6.3.3 Proceso de extracción en plantas de tratamiento.**

Para la extracción de los contaminantes orgánicos del material particulado proveniente de las plantas de tratamiento se extrajeron con un sistema Soxhlet, para lo cual se coloco los filtros GF/F agregando 25µl de surrogado de PAH's deuterados a una concentración de 20µg/ml. Se agregó perlas de ebullición al matraz colector. La muestra se extrajo por 12 horas aproximadamente en 200ml de diclorometano y el extracto se concentró en baño María a 55°C, colocando una columna Snyder sobre el matraz de extracción. Posteriormente se concentro a aproximadamente a 1ml en rota evaporador. El extracto obtenido, fue transferido a tubos de concentración mediante varios lavados del matraz receptor con hexano y concentrado a un volumen de 1 ml mediante un flujo de nitrógeno grado AP.

La separación y purificación del extracto se realizó como esta descrito anteriormente.

#### **6.3.4 Proceso de extracción en combustibles.**

Para la extracción de los contaminantes orgánicos en combustibles se extrajeron con un sistema Soxhlet donde se colocó los filtros PUF para la extracción, posteriormente se le agregó 25µl de subrogado de PAH's deuterados a una concentración de 20µg/ml. Se agregó perlas de ebullición al matraz colector. La muestra se extrajo por 12 horas aproximadamente en 200ml de éter de petróleo y el extracto se concentró en baño María a 55°C, colocando una columna Snyder sobre el matraz de extracción. Posteriormente se concentró a aproximadamente a 1ml en rota evaporador. El extracto obtenido, fue transferido a tubos de concentración mediante varios lavados del matraz receptor con hexano y concentrado a un volumen de 1 ml mediante un flujo de nitrógeno grado AP .

La separación y purificación del extracto se realizó como esta descrito anteriormente.

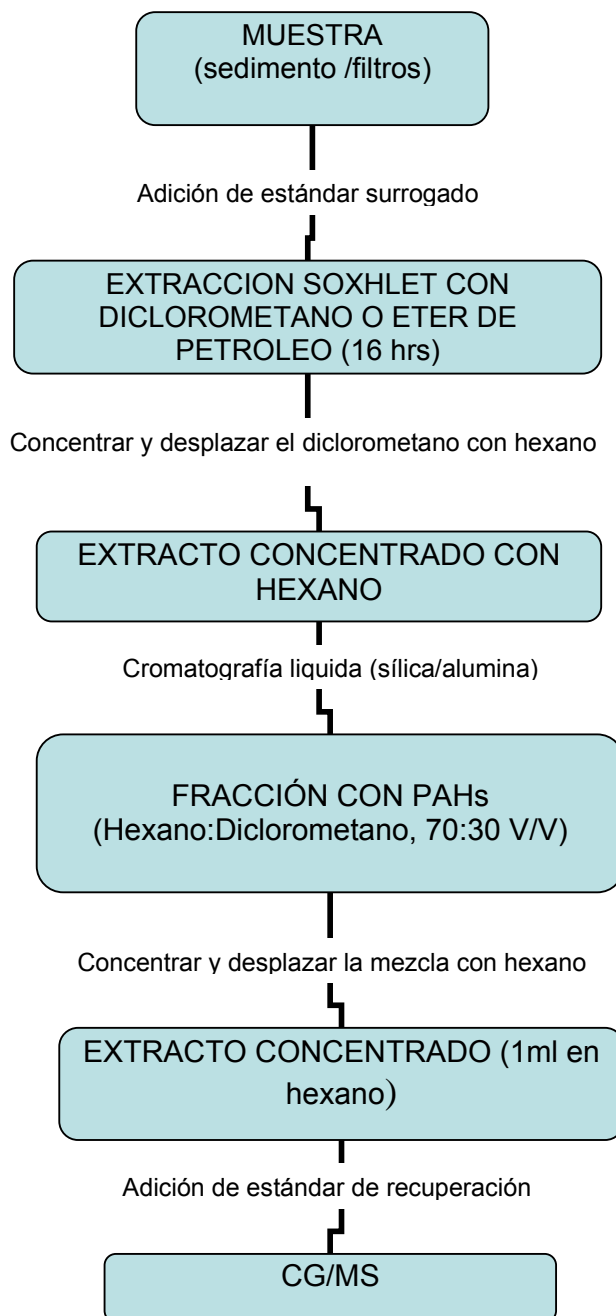


Figura 5.- Diagrama del procedimiento analítico.

#### **6.4.- Medición de concentración PAH's Totales.**

Para la determinación de la suma 25 PAH's (Tabla II) en cada una de las muestras (sedimento, plantas, plantas de tratamiento y combustibles) se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo HP5890 acoplado a un detector selectivo de masas modelo HP5972 equipado con un automuestreador, donde los extractos son inyectados, se monitorean los iones de cuantificación y de confirmación para estos compuestos, se asegura un bajo límite de detección mediante el modo SIM y una correcta determinación del compuesto utilizando el modo del ión total (TIC) donde ambos modos son utilizados en cada corrida. La columna cromatográfica utilizada es de sílica fundida DB-5 de 0.025 mm D.I x 30m de longitud, usando helio como gas acarreador a un flujo de 1 ml/min. El sistema de inyección fue splitless o Split cerrado y el barrido se realizó en el modo de monitoreo del ión selectivo. Las temperaturas del inyector y el detector fueron de 280°C y 300°C, respectivamente. El programa del horno consistió en una rampa de temperatura iniciada a 70°C por 3 min, la cual fue aumentada hasta 300°C a una razón de 5°C/min y mantenida a esta temperatura durante 26 minutos. El tiempo de corrida para cada muestra fue de 75 minutos.

**Tabla II.- Lista de 25 PAHs analizados en este estudio.**

<b>COMPUESTOS</b>	<b>IONES</b>		
p-TERFD14	244	243	
NAFTA	128	127	129
1M-NAFTA	142	141	115
2M-NAFTA	142	141	115
BIFENIL	154	153	155
2DM-NAFTA	156	155	153
ACENAFTY	152	151	153
ACENAFTE	153	154	152
3TM-NAFTA			
FLUORENE	166	165	163
DBTIOFENO	184	185	139
FENANTRENO	178	176	179
ANTRACENO	178	176	179
1M-FENANTRENO	192	191	189
FLUORANTENO	202	200	203
PIRENO	202	200	203
B(A) ANTRAC	228	226	113
CRISENO			
B(b) FLUORANTENO	252	250	126
B(k) FLUORANTENO	252	250	126
B(e) PIRENO	252	250	126
B(a) PIRENO	252	250	126
PERILENO	252	250	126
I(123) PIRENO	276	277	138
DB(AH) ANTRAC	278	276	139
B(ghi) PERILENO	276	277	138

### **6.5.-Control de calidad.**

El control de calidad se llevó a cabo a través de blancos de procedimiento y estándares de referencia. La cuantificación se realizó por el método de estándar interno utilizándose PAH's deuterados, se utilizó un estándar de recuperación (p-terfenil- d14) del laboratorio Ultrascientific.

### **6.6.- Análisis granulométrico.**

La determinación de las diferentes fracciones de tamaño de grano, se llevó a cabo mediante el análisis de una muestra de aproximadamente 10 g la cual fue tamizada previamente con una malla metálica de 1000 $\mu$ m de luz de malla, con el fin de eliminar la interferencia de las partículas mayores a dicho tamaño. Una vez tamizada la muestra se transfirió a tubos de polipropileno en donde se adicionaron aproximadamente 30 ml de solución dispersante de ortofosfato de sodio. Posteriormente se tomó una alícuota en un analizador láser de distribución de tamaño de partículas marca HORIBA LA 910.



**Figura 6.- Analizador de distribución de tamaño de partículas.**

### **6.7 Análisis de carbono orgánico (CO)**

Para el análisis del CO la muestra seca fue homogenizada con una espátula , y posteriormente tratada con HCl 0.1 M para remover carbonatos. Las muestras acidificadas fueron secadas 40°C. Finalmente se volvieron a homogenizar y su contenido de carbón orgánico se midió en un analizador marca Carlo Erba Modelo 1106 conectado a un integrador Spectra Physics Minigrator. Para el control de calidad se utilizaron blancos antes de iniciar con la medición de muestras y después de cada diez muestras analizadas

### **6.8 Cálculo de la concentración**

Los cálculos se basan en el estándar surrogado adicionado antes de la extracción y separación de los compuestos en la muestra, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$C = (C_m) * (V_e / V_s)$$

En donde:

**C<sub>m</sub>**= Concentración en el extracto de la muestra ug/ml

**V<sub>e</sub>**=Volumen final del extracto (ml)

**V<sub>s</sub>**= Cantidad de la muestra originalmente extraída (g)

### **6.9 Porcentaje de recuperación**

El porcentaje de recuperación es parte del control de calidad dentro del procedimiento de la extracción de los compuestos. Este porcentaje nos indica

la eficiencia en los diferentes pasos del análisis. En general se consideraron como muestras de buena calidad aquella cuyo porcentaje de recuperación fue igual o mayor a 50%.

$$PR = ((A_{surr} * C_{is}) / (C_{surr} * A_{is})) * 100$$

Donde:

**PR**= Porcentaje de recuperación

**A<sub>surr</sub>**= Área del surrogado.

**C<sub>is</sub>**=Concentración del estándar interno

**A<sub>is</sub>**=Área del estándar interno

**C<sub>surr</sub>**=Concentración del surrogado.

### **6.10 Límite de detección (LD)**

El LD fue calculado por el producto obtenido de utilizar tres veces la desviación estándar del ruido de fondo (DSR). El ruido se define como el total de las señales presentes en el cromatograma de un blanco de procedimiento y solo se integraron las señales comprendidas dentro del rango de aparición de hidrocarburos.

$$L.D. = 3 * SD$$

Donde:

L.D.=Límite de detección.

S.D.=Desviación estándar del ruido de los blancos.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### PAH's en vegetación típicas de la región.

Las concentraciones obtenidas en la quema de vegetación típica que se muestran en la figura 8, 9 y 10 muestran que las concentraciones de PAH's obtenidos de estas se encuentran en un rango de 3.43-11661.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mostrando concentraciones mas altas de las encontradas en los sedimentos superficiales de el área de estudio. Como se menciona en la metodología se recolecto vegetación típica de tres tipos de plantas clasificadas de acuerdo al tipo de metabolismo fotosintético que realizan (C3, C4 y CAM). Todas las plantas fijan el carbono a través de un ciclo fotosintético que involucra sobre todo intermediarios que contienen tres átomos de carbono.

Las plantas C3 a las que solamente disponen de ese ciclo básico, presentaron concentraciones promedio en un rango de 3.73-24.28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que las plantas C4 que utilizan, además del ciclo de síntesis de tres carbonos, otro con compuestos de cuatro carbonos, presentaron concentración promedio en un rango 5.54 a 6839.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , y las plantas CAM mostraron concentraciones promedio en un rango de 6.09 a 28.57  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Como se muestran en estas graficas podemos darnos cuenta que el aporte de PAH's por la quema de biomasa es alto, por lo que podríamos sugerir que el régimen natural de incendios que se presentan en esta región año con año, son una fuente importante. En la figura 7 se presenta una imagen satelital de los incendios ocurridos en octubre del 2007 en la zona de estudio y se puede observar que la intensidad de estos incendios es impresionante con lo cual podríamos inferir que contribuyen al aporte de estos compuestos. En los últimos años los incendios son más numerosos, y se presentan en distintas intensidades en

ausencia histórica de control de fuego, y como resultado de un proceso natural (Bullock 1999).

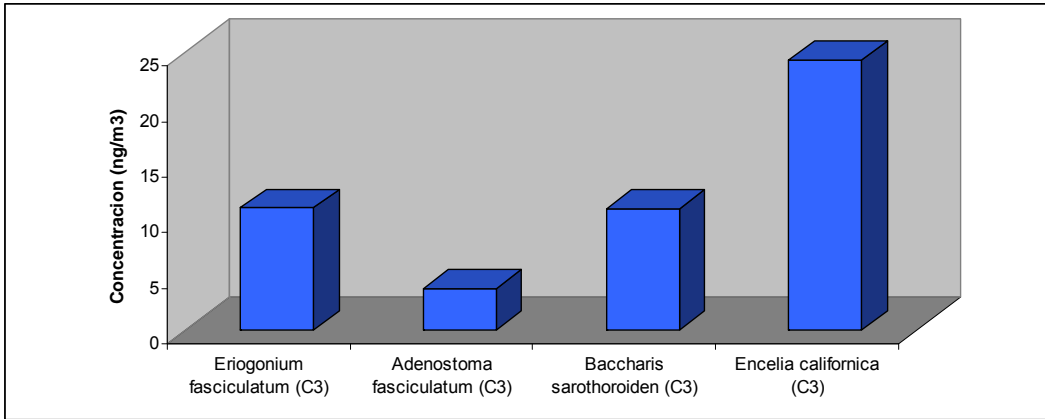


**Figura 7.- Imagen satelital de incendios de matorral costero en octubre del 2007.**

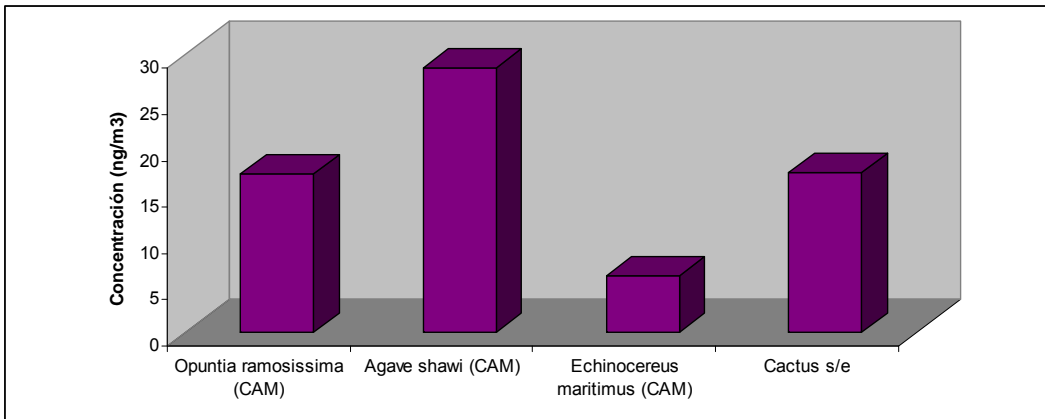
Así también Bullock (1999), menciona que la fisonomía de los matorrales no resultan solamente por la interacción del follaje con la radiación solar y el

viento, si no también de la historia de incendios y las interacciones con la fauna, lo que se refleja en la forma de fijación de carbono en cada una de las especies, y como consecuencia una diferenciación de concentraciones de PAHs entre las distintas especie de plantas. El régimen natural de incendios así como su posible manejo siguen siendo temas controvertidos, y se propone que Baja California debería jugar un papel importante en la discusión sobre el futuro manejo del fuego en California (Minnich 1983).

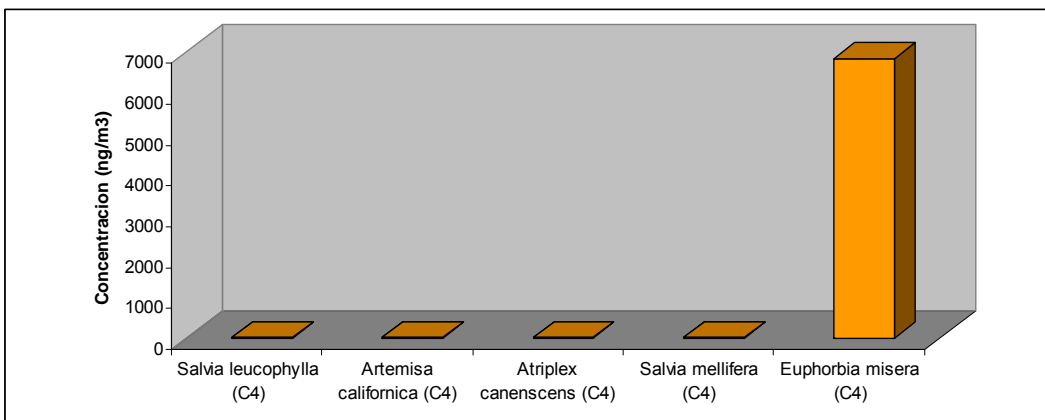
Es importante mencionar que una vez emitidos al medio ambiente los contaminantes orgánicos persistentes como los PAHs tienden a permanecer durante largos periodos de tiempo en el medio ambiente y están sujetos a diversos procesos de partición y transporte (Kim et al 2011). Por otra parte las cenizas y los suelos contaminados por PAHs pueden entrar en la atmosfera y ser almacenados en el ambiente a través de deposición húmeda o seca, incluso en zonas remotas de las montañas o ser transportados por la esorrentía en ríos. Por lo que se requiere del seguimiento integral de la circulación del aire, ríos y suelos con el fin de entender mejor la contaminación por PAHs por incendios de matorral costero.



**Figura 8- Concentración de PAH's obtenidas de la quema de biomasa de plantas C3.**



**Figura 9.- Concentración de PAH's obtenidas de la quema de biomasa de plantas CAM.**



**Figura 10.- Concentración de PAH's obtenidas de la quema de biomasa de plantas C4.**

En cuanto a las abundancias de la quema de vegetación típica de la región (Figura 11) en general se observa que las abundancias relativas de PAHs son de 2 a 6 anillos en donde se observó que los compuestos predominantes en la vegetación fueron: Fenantreno, B(a)Antraceno, Criseno y Naftaleno, los cuales podrían considerarse los compuestos representativos de esta fuente.

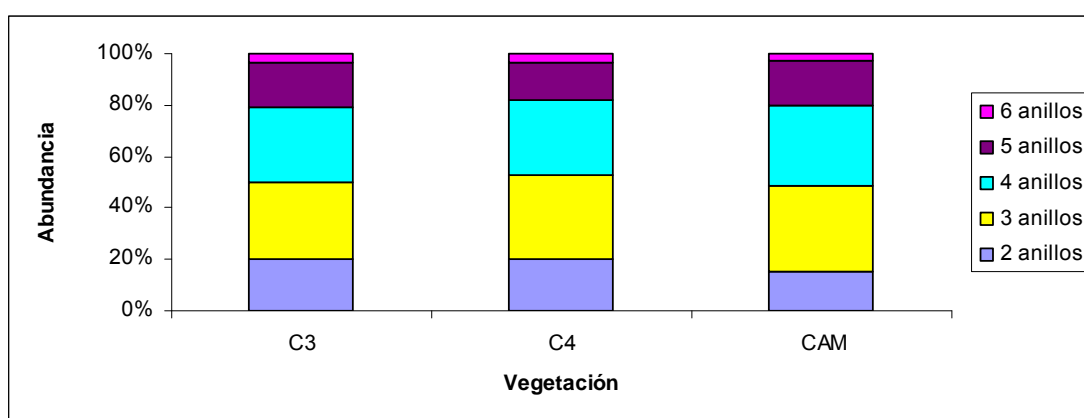


Figura 11.- Abundancias de PAH's en la quema de vegetación tipo C3, C4 y CAM.

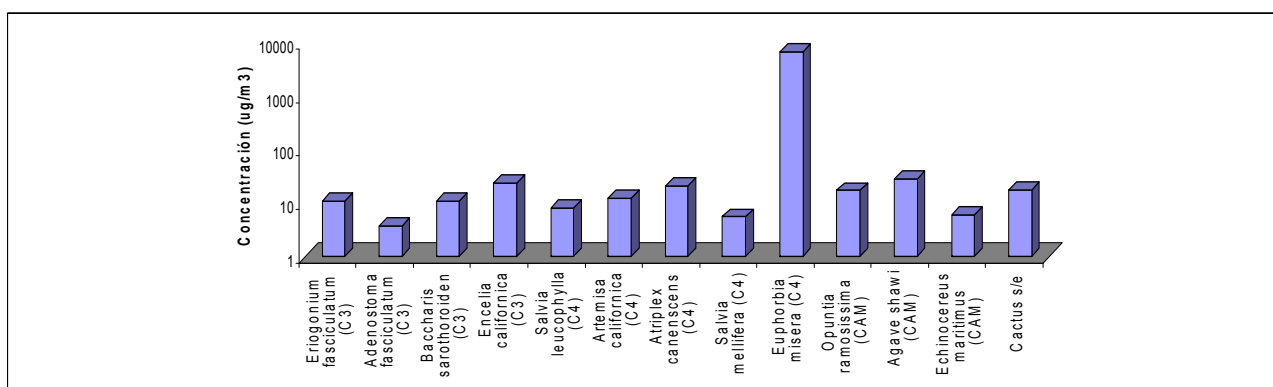


Figura 12.- Concentración relativa de PAH's colectada de la quema de biomasa de plantas C3, C4 y CAM en escala logarítmica.

En la figura 12 se observan de manera general las concentración de PAH's en cada una de las plantas analizadas donde se observa claramente que las plantas tipo C4 son las que aportan mas de estos compuestos al medio al ser incendiadas, lo cual seria de esperarse ya que el sistema de fijación de estas plantas requiere de mas carbonos para su fijación que las plantas C3 y CAM. Así también se podría atribuir a que son plantas más carnosas por lo cual contribuyen mas con estos compuestos.

### **PAH's en plantas de tratamiento.**

Las aguas residuales han sido objeto de diversos estudios enfocados a determinar la calidad del agua y hacer un pronóstico de calidad del ambiente marino, tomando en cuenta aspectos tales como el incremento de población y de las actividades humanas (Martínez y Ramírez., 2001).

El destino final de la mayoría de las aguas residuales, crudas o tratadas generadas en la zona urbana del área de estudio tiene como cuerpo receptor final el océano. Históricamente las aguas residuales municipales han sido una de las mayores fuentes de contaminación en el ambiente marino dentro de la Cuenca de las Californias (SCCWRP, 1999). En específico, la ciudad de Ensenada donde se realizaron muestreos de las plantas de tratamiento de El Gallo, El Naranjo y El Sauzal , el cuerpo receptor final es la bahía de Ensenada, en un estudios enfocado a la calidad del agua se observo que mejoró en el año 2001 respecto al periodo 1999-2000 debido a que las concentraciones de nitrógeno total, fosforo total, grasas y aceites, demanda química de oxigeno y coliformes fecales fueron en su mayoría menores o similares a las determinandas en el periodo 1999-2001 (contaminantes regidos por la NOM-

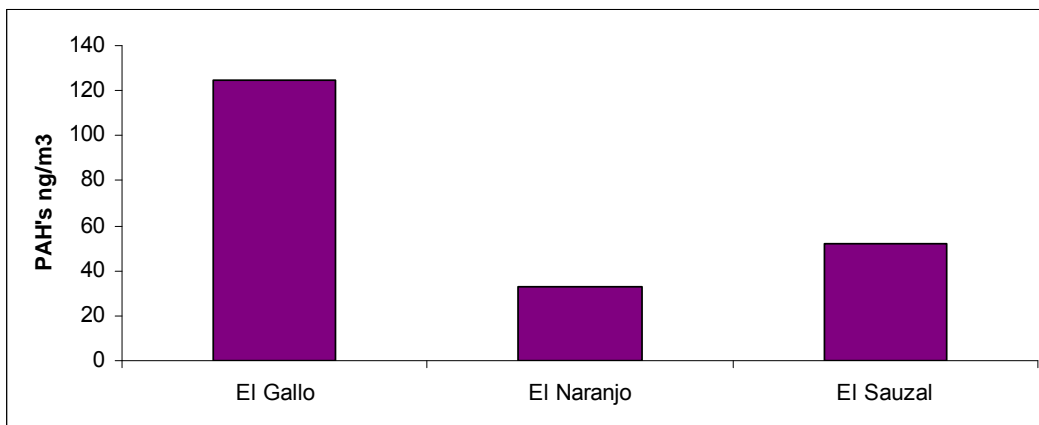
001-ECOL-1996), así también no mostraron concentraciones superiores a las permisibles. Así también los datos de calidad del agua residual no captada por el sistema de alcantarillado, indican que en ocasiones las descargas tienen concentraciones de contaminantes básicos muy por encima de los máximos permisibles, y estos representan un riesgo potencial para la salud de los habitantes y para las actividades de la acuicultura, pesca, actividades recreativas y turísticas que se llevan a cabo en la zona (Martínez y Ramírez , 2001).

Respecto a los PAHs existen una norma de regulación en México (NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012) que se aprobó para su publicación en el 2004, donde se presentan los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación, pero hasta la realización de este estudio en las plantas de tratamiento estos compuestos aun no son controlados, por lo que estos contaminantes son vertidos a la costa sin ningún tratamiento previo de eliminación, de aquí la importancia de tener datos de estos contaminantes en esta zona, para de alguna manera llevar a cabo un registro para su posible control y reducción de ser posible a futuro.

**Tabla III.-Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en el suelo.**

HIDROCARBUROS ESPECÍFICOS	USO DE SUELO PREDOMINANTE (ug/g BASE SECA)			MÉTODO ANALÍTICO
	Agrícola, forestal, pecuario y de conservación	Residencial y recreativo	Industrial y comercial	
Benceno	6	6	15	NMX-AA-141-SCFI-2007
Tolueno	40	40	100	NMX-AA-141-SCFI-2007
Etilbenceno	10	10	25	NMX-AA-141-SCFI-2007
Xilenos (suma de isómeros)	40	40	100	NMX-AA-141-SCFI-2007
Benzo[a]pireno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008
Dibenzo[a,h]antraceno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008
Benzo[ a ]antraceno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008
Benzo[b]fluoranteno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008
Benzo[k]fluoranteno	8	8	80	NMX-AA-146-SCFI-2008
Indeno (1 ,2,3-cd)pireno	2	2	10	NMX-AA-146-SCFI-2008

Es importante mencionar que la planta de tratamiento el Gallo y el Sauzal fueron diseñadas para tratar 250 litros por segundo (LPS) y 60 LPS respectivamente y debido a que esta capacidad fue rebasada por el crecimiento de la ciudad, los gobiernos federal, estatal y municipal plantearon el desarrollo del sistema de tratamiento El Naranja, con una capacidad de 500 LPS con posibilidades de crecer hasta 1000 LPS.



**Figura 13.- Aporte de PAH's via aguas de desecho.**

En la figura 13 se observa las concentraciones obtenidas para cada una de las plantas de tratamiento como resultado de una muestra compuesta, donde se observa que el aporte de PAHs es mayor en la planta de tratamiento El Gallo con una concentración promedio diaria de 124.7 ng/m<sup>3</sup> y la menor concentración promedio diaria en la planta de tratamiento El Naranja con un valor de 33.2 ng/m<sup>3</sup>.

**Tabla IV.- PAH's en la descarga de tres plantas de tratamiento en la ciudad de Ensenada.**

<b>Planta de Tratamiento</b>	<b>Concentración ng/m<sup>3</sup></b>
El Gallo	124.7
El Naranja	33.2
El Sauzal	51.8

Se esperaba tener un mayor aporte de PAH's en la planta de tratamiento El naranja por ser la planta residual mas grande en la zona, pero en épocas de muestreo estas plantas de tratamiento no se encontraban en sus condiciones mas optimas de tratado de aguas. Al realizar una estimación promedio anual del aporte de estos compuestos a la bahía de Ensenada se calculo que la planta de tratamiento el Gallo tiene un aporte anual del 4kg y las plantas de tratamiento de El Naranja y Sauzal un aporte de 1kg al año.

En cuanto a abundancias (Figura 14) se observa que en la planta el Gallo y el Sauzal existe mayor predominancia de los compuestos de 2 anillos, esto es debido posiblemente a que la llegada de las aguas residuales a estas plantas es de fuentes cercanas ya que estas plantas de tratamiento se encuentran dentro de la ciudad, así también puede ser posible que el tratamiento de aguas residuales no es el adecuado para este tipo de compuestos y por esta razón

estos este presentes .En la planta el Naranja las abundancias de estos compuestos son de 4 a 6 anillos y esto podemos asociarlo a que las aguas de desecho de esta planta de tratamiento presentan un tratamiento más optimo, y uno de los factores involucrados podría ser que esta planta tiene menor tiempo laborando en comparación a las otras, ya que como se menciona anteriormente esta planta de tratamiento fue la última en establecerse debido a la demanda en la ciudad, esta podría ser una de las causas de un mejor tratamiento de aguas residuales. Los compuestos más predominantes en el análisis de aguas residuales fueron el Bifenil y el Criseno, los cuales podríamos considerar representativos de esta fuente. La determinación de estos compuestos en aguas de desecho es de gran importancia para las entidades ambientales, debido a los deterioros que causan éstos al ambiente.

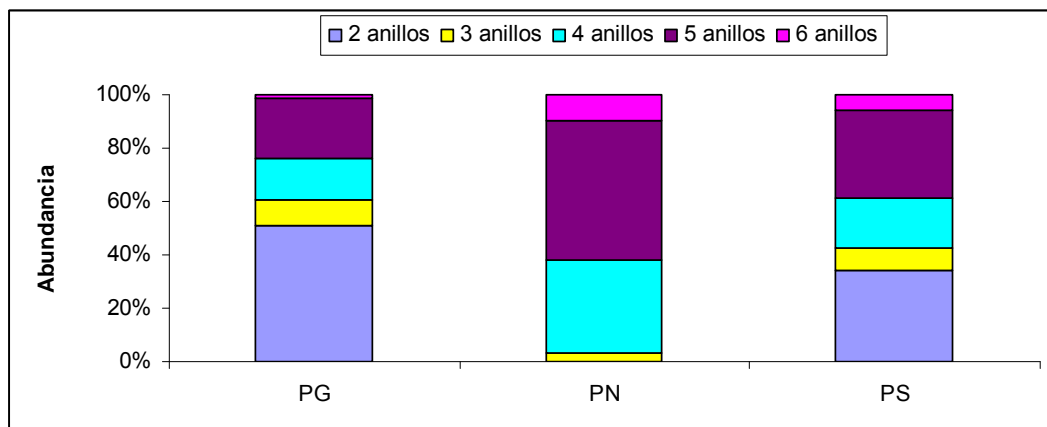


Figura 14.- Abundancias relativas en muestras compuestas de aguas residuales.

### PAH's en combustibles.

En cuanto a los PAHs producidos por combustibles, como lo son la gasolina y diesel (figura 15), se observa que la gasolina tiene una mayor contribución de PAH's, con una concentración promedio de 38504.2 ng/m<sup>3</sup> y el diesel de 8516.04 ng/m<sup>3</sup>. En cuanto a abundancia se puede apreciar que la gasolina en su mayoría presentando casi el 100% en compuestos de 2 anillos, en cambio el diesel presenta abundancias predominantes de 2 a 5 anillos (figura 16). Con esto podríamos sugerir que la fuente por combustibles es mayor en gasolinas y podría ser asociado a la combustión de automóviles que es una fuente de aporte de PAH's a la zona de estudio. De manera general los compuestos más representativos en estas muestras fueron Naftalenos y Pirenos.

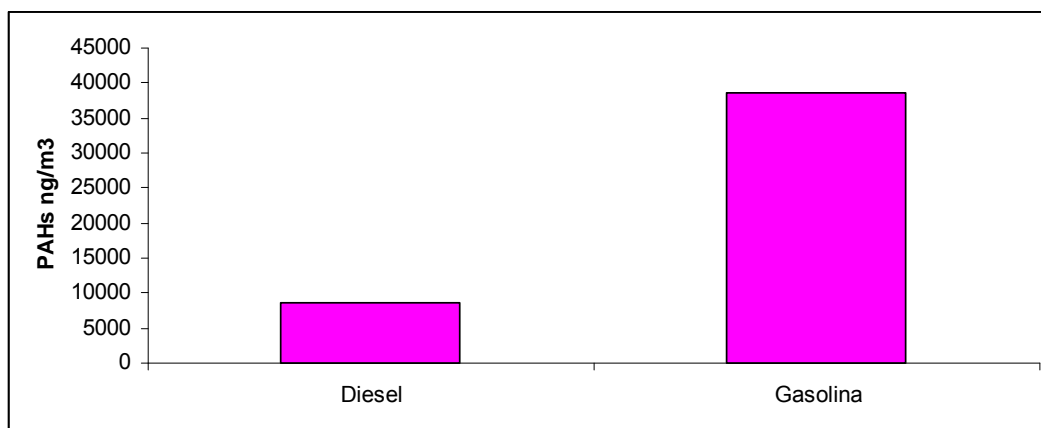
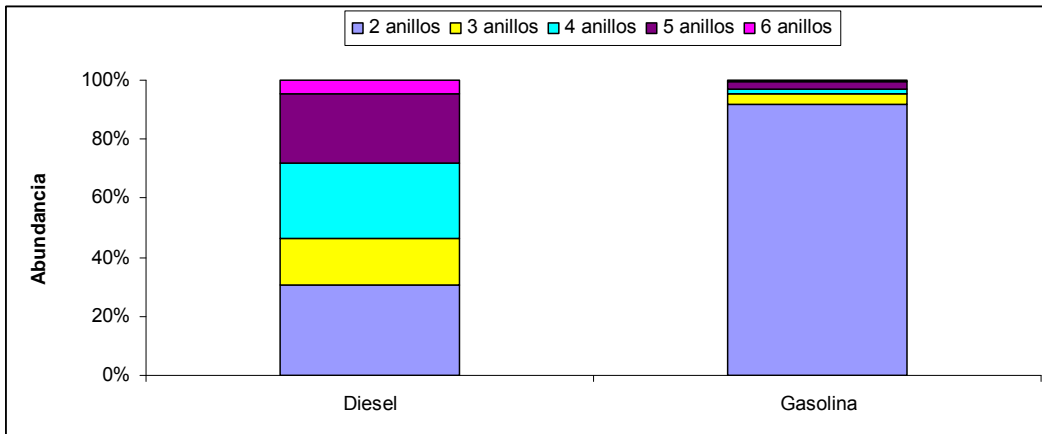


Figura 15.-Aporte de PAHs por combustibles.



**Figura 16.- Abundancias relativas de las muestras de gasolina y diesel.**

#### **PAH's en sedimentos marinos.**

La concentración total de PAH's en sedimentos costeros detectados en la Cuenca de las Californias se presento en un intervalo de concentración de 0.24 - 207 ng/g en peso seco. En un estudio anterior Macías-Zamora et al., (2002) reportó para la sección sur del área de estudio (Bahía Todos Santos) un rango de concentración de 7.6 a 813 ng/g en peso seco, con lo que podemos observar que las concentraciones obtenidas en este estudio están por debajo de las obtenidas en el 2002. Una de las posibles causas como ya se ha mencionado anteriormente son las aguas de desecho municipales que históricamente han sido una de las mayores fuentes de contaminación en el ambiente marino dentro de la Cuenca de las Californias, y año con año han ido mejorando el tratamiento de las mismas lo que conlleva a una disminución en las concentraciones de estos compuestos (SCCWRP, 1999)

Así también a diferencia de muchos contaminantes orgánicos persistentes los PAH's a menudo son metabolizados por los organismos acuáticos, reduciendo así su persistencia en el medio ambiente (Burgess et al 2003). Pero también otra posible causa es que la tasa de degradación aumenta al

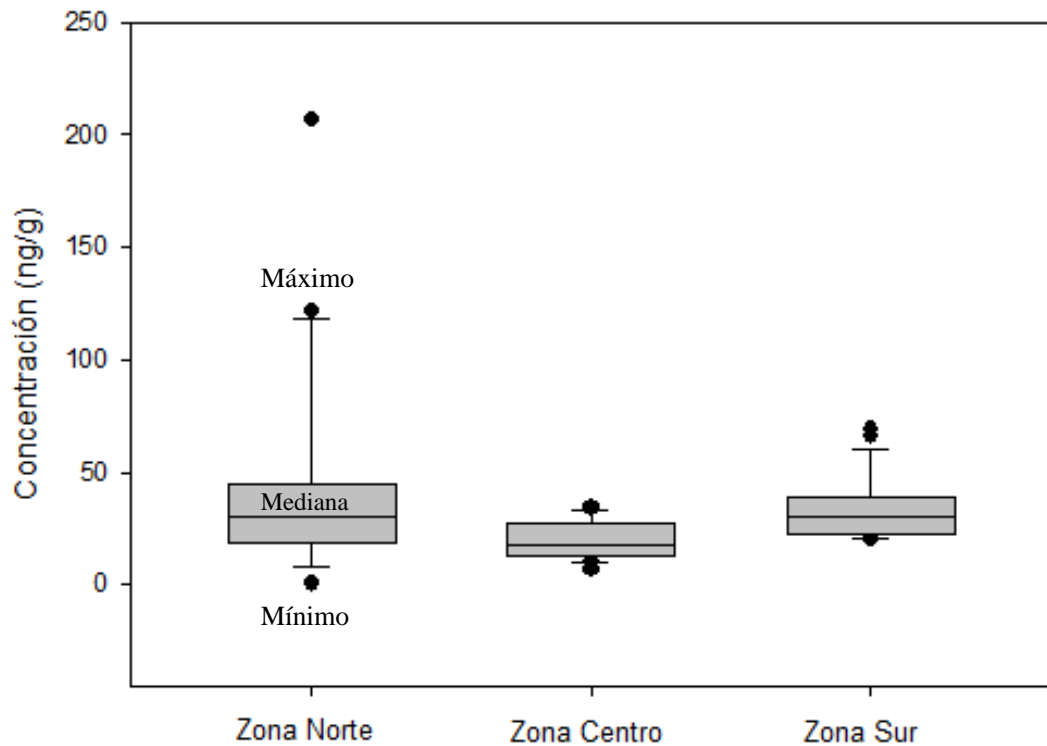
decrecer el número de anillos en estos compuestos, como se puede observar en las abundancias de esta zona existe predominancia de compuestos de 2 anillos (Figura 24), por lo tanto podríamos asociar esta baja de concentración a la rápida degradación de estos compuestos (Burgess et al 2003). Una visión general de las tasas de degradación de los HAP en los suelos contaminados se da por Wilson y Jones (1993). Como ejemplo, los estudios de laboratorio en suelos contaminados con creosota mostró que los PAH's de dos anillos exhibió una vida media <10 días, PAH's de tres anillos mostró una vida media <100 días (McGinnis et al. 1988). En otro estudio (Herbes y Schwall., 1978), se observaron las mismas diferencias en las tasas de degradación de los diferentes PAHs, aunque se encontraron tasas de degradación ligeramente más altas. Así también un estudio más reciente (Wilcke 2007) menciona que estos contaminantes tienen un tiempo de residencia de más de 20 años en el ambiente.

Hay dos factores que se cree que son responsables de las diferentes tasas de degradación. En primer lugar, las tasas de absorción bacterianas de los compuestos con pesos moleculares más altos han demostrado ser inferiores a las tasas de absorción de bajo peso molecular PAH's. El segundo y más importante es la biodisponibilidad de los PAH's (Douben ,2003).

El límite de detección se presentó en un rango de 0.0003-0.01 ug/g y todas las estaciones se encontraron por encima del límite. La concentración mayor se presentó en la estación 14 (Figura 1) que se presenta frente a las costas de California-Tijuana con una concentración de 207.0 ng/g.

En la figura 17 se observa una presentación usual de cajas y bigotes, la cual nos ofrece información acerca del sesgo de la forma de distribución de los

cuartiles, así como información de los valores extremos de los datos. En esta figura el área de estudio es dividida en tres secciones, con el fin de observar la influencia local en cada una de estas, ya que en la Zona Norte y Zona Sur presenta una mayor población a diferencia de la Zona Centro, con esto se pretende observar si existen diferencias en cuanto a concentraciones en cada zona de estudio. Se observa que la zona norte es la que presenta mayor grado de contaminación en contraste con la zona centro y sur, sin embargo existe una diferencia mínima. Por lo tanto es posible que exista influencia local en cada una de las secciones, ya que en la zona Norte se encuentra Tijuana y San Diego es posible que estén influenciando con un mayor aporte de estos compuestos hacia el medio por ser la sección con mas población, en contraste con la zona Sur en donde se encuentra la ciudad de Ensenada con mucho menor población, y la zona centro la cual podríamos considerar la zona control, ya que en esta sección de la zona de estudio es la menos poblada. Con esto podemos inferir que el efecto antropogénico está siendo muy importante en la contribución de estos compuestos al medio marino, en contraste con el efecto natural, ya sea por aguas de desecho o vía atmosférica.



**Figura 17.- Grafica de cajas y bigotes en base a la mediana y valores máximos y mínimos de la concentración de PAH's en cada zona de estudio.**

En las figuras 18 y 19 se muestran un diagrama de dispersión entre el porcentaje de CO y la concentración de PAH's (%CO vs PAH's) y entre el porcentaje de la fracción de tamaño de grano <63µm y la concentración de PAH's (<63µm vs PAH's) respectivamente. Debido al carácter hidrofóbico de los PAH's se esperaba que su distribución este relacionada con el contenido de CO y el tamaño de grano fino <63 µm, al existir la relación con estos parámetros, pueden ser utilizados como normalizadores, y de esta manera poder comparar lo niveles de concentración de diferentes áreas. En este estudio se utilizaron estos parámetros para determinar si los factores CO y fracción menor de 63 µm son capaces de controlar las concentraciones de

estos compuestos. Sin embargo, no se encontró una asociación entre el CO o el tamaño de grano con la concentración de PAH's. Así también el valor de coeficiente de determinación ( $r^2$ ) en la zona de estudio fue muy pequeño, esto indica que aparentemente no existe efecto ni del tamaño de grano ni de la materia orgánica en la concentración de los PAH's.

Varios investigadores proponen que el carbono orgánico sedimentario esta formado por dos dominios, 'tipo gel' y 'vidriosos' (Xing y Pignatello 1996; Xing et al 1996;. LeBoeuf y Weber 1999; Weber et al 1999). El dominio de tipo gel es similar a la interpretación original de carbono sedimento orgánico, siendo homogéneo y amorfo, mientras que el dominio vidrioso es más condensada. Y debido a que los PAH's interactúan de forma diferente con las dos formas de carbono: carbono se disuelve en el gel (absorción) y asociando principalmente con la superficie de carbón vítreo (adsorción). El dominio de gel se describe generalmente como que tiene relativamente rápida absorción y cinética de desorción, mientras que el dominio cristalino se reporta como un comportamiento extremadamente lento de adsorción/desorción (Douben 2003). Esta podría ser una posible causa de que los PAH's no tengan una relación directa con el CO , los cuales podrían estar siendo desadsorbidos.

Esto significa que cuanto más lineales son los PAH's mas , fácilmente des adsorbido estará. Como consecuencia, mas biodisponible puede encontrarse, debido a que se equilibre mucho más rápidamente con las aguas intersticiales que los PAH's no lineal. Así también la concentración total de un contaminante en un sedimento o suelo no es indicativo de su biodisponibilidad (Douben 2003). Más bien, debido a la biodisponibilidad puede verse afectada por el tipo de separación y la velocidad de desorción de los contaminantes de los sedimentos

y suelos, una opinión comúnmente aceptada es que la biodisponibilidad (medida como la biodegradabilidad, bioacumulación o toxicidad), está más fuertemente relacionada con los contaminantes que pueden intercambiarse rápidamente entre las fases de su entorno.

Otra posible causa podría deberse a la dilución que sufren estos compuestos debido al sitio donde son vertidos ya sea mediante aguas residuales que ayudan a distribuir estos compuestos o zonas de alta energía que al igual ayuda a la dispersión de las partículas.

Por ejemplo, SCCWRP (1999) reporta que la PLWTP y la PTPB descargaron la mitad ( $6.77 \times 10^8$  L/día) y la séptima parte ( $1.72 \times 10^8$  L/día) del volumen descargado por la JWPCP ( $13.4 \times 10^8$  L/día), respectivamente. En contraste con las plantas de tratamiento ubicadas en el área de estudio en donde las aguas de desecho son vertidas sobre a línea de costa. (Ramírez Álvarez, 2000) Las aguas residuales al tener menor salinidad y mayor temperatura que el cuerpo receptor facilita la flotabilidad de las partículas asociadas a los PAH's ayudando a estos compuestos a transportarse mayores distancias, así también los procesos de mezcla producto del oleaje y las corrientes en el área. Esto se combina con el transporte de estos compuestos hacia el Sur, debido a corrientes cuya dirección predominante es en esta dirección (Lynn y Simpson, 1987; National Research Council, 1990). La amplia distribución observada en este estudio nos podría indicar que la zona de estudio ha tenido contacto con aguas residuales, lo que nos habla de la facilidad de estos compuestos de transportarse a grandes distancias.

Otra posible causa podría ser que el tamaño de grano fino  $<63 \mu\text{m}$  no contiene este tipo de compuestos debido a los procesos de erosión ya que a lo

largo del recorrido de estos compuestos hacia el océano sufren procesos dinámicos, como lo son las mareas u oleaje, que contribuyen a la distribución de estos compuestos en la zona de estudio.

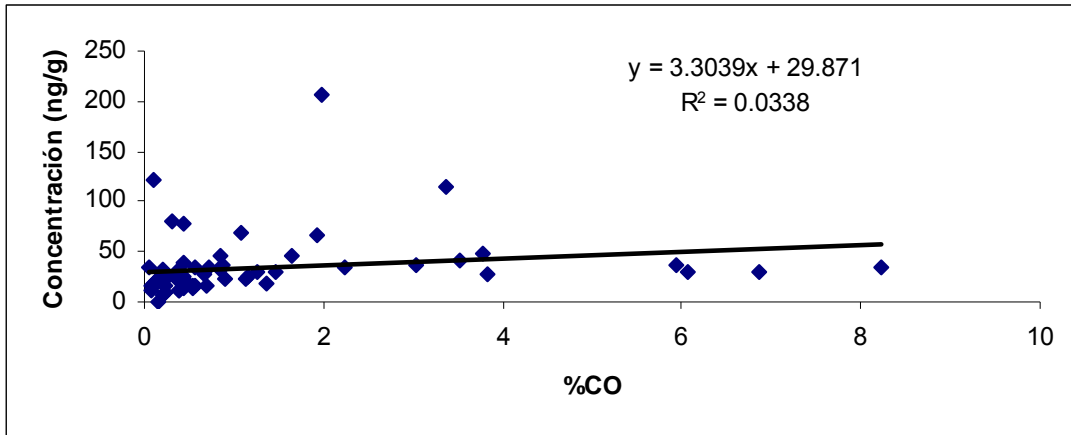


Figura 18.- Análisis de regresión y coeficiente de determinación de %CO para los sedimentos de Cuenca de las Californias.

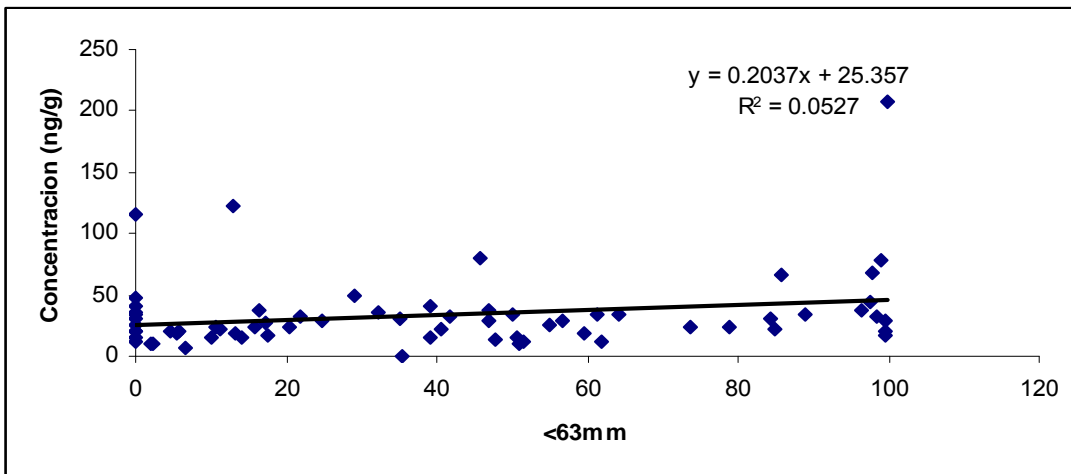
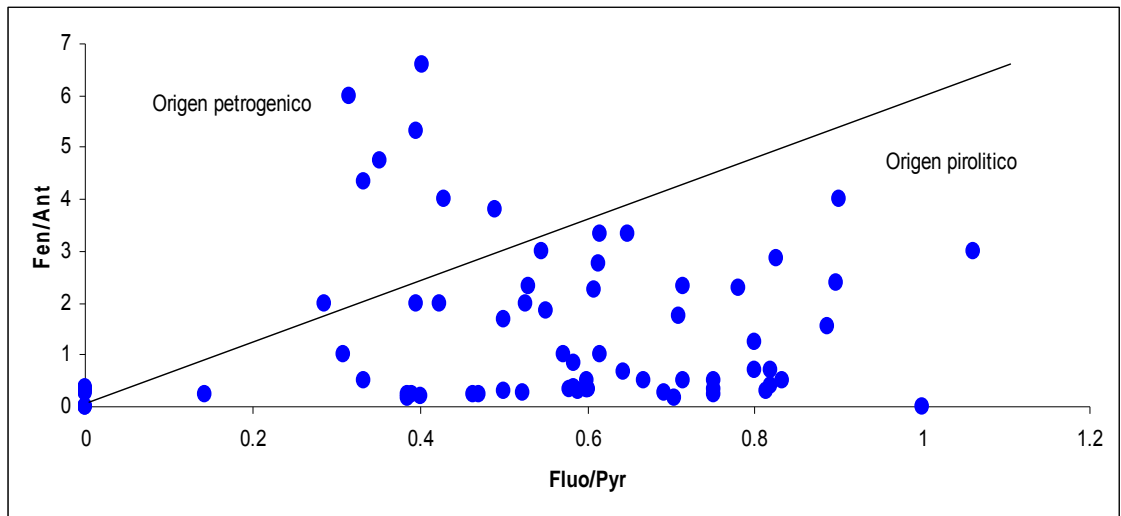


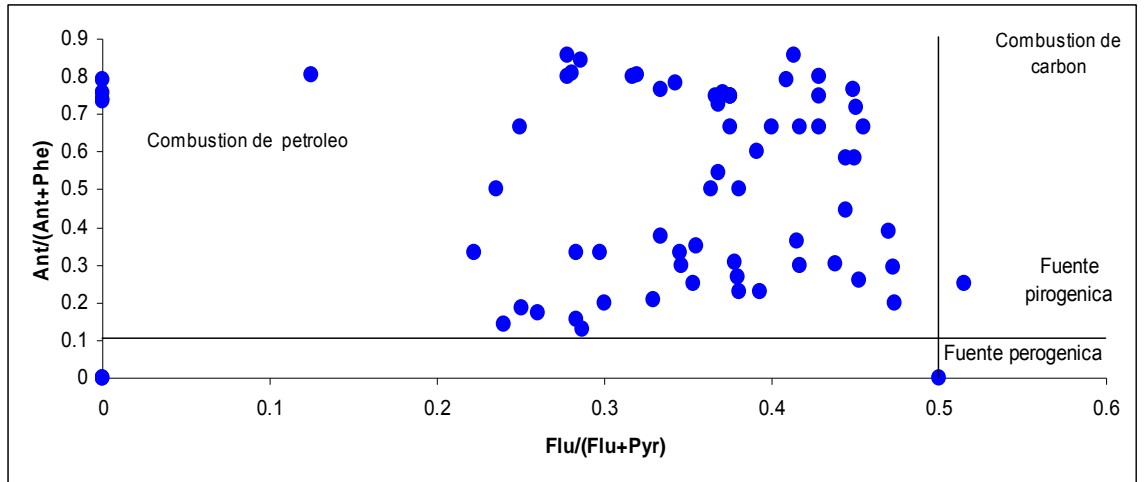
Figura 19.- Análisis de regresión y coeficiente de determinación de <63µm vs PAH's para los sedimentos de Cuenca de las Californias.

Comúnmente diversos autores utilizan los índices moleculares de PAH's para determinar las potenciales fuentes de los PAH's. Basado en principios termodinámicos Budzinski et al (1997), han propuesto el uso de razones combinadas Fluoranteno/Pireno vs Fenantreno/Antraceno (figura 20) para distinguir entre el origen petrogénico o pirolítico, en este estudio se muestra que los PAH's presentes en los sedimentos de la Cuenca Sur de las Californias se ubican mayoritariamente en valores pirolíticos, es decir, se presenta una dominancia de PAH's originados ya sea por combustión de sustancias líquidas fósiles o bien por la quema de productos naturales tales como el matorral costero. Otra explicación sugerida es que estos PAH's podrían haber sido originados en procesos de incendios, comunes en la región en época de verano. Los vientos dominantes en la zona es en sentido tierra – mar, son vientos que aparecen de manera característica en la climatología del sur de California y norte de Baja California lo cual permite sustentar que los PAH's originados en estos procesos de quema podrían haberse depositado subsecuentemente en la zona costera mediante procesos de transporte de corto y largo alcance seguidos de procesos de deposición seca y húmeda. A pesar de que existen pocos datos acerca de destino PAH's en suelos afectados por incendios y de acuerdo a estudios de monitoreo sobre contaminación por estos compuestos en sedimentos cercanos a sitios de incendios de matorral costero, los PAH's producidos por los incendios de estos parecen ser absorbidos por la ceniza y la superficie del suelo y transportados aguas abajo por la escorrentía (Choi et al 2002). Así también la lixiviación de las cenizas parece ser la razón principal de la rápida disminución de los niveles de PAH's en el suelo quemado.

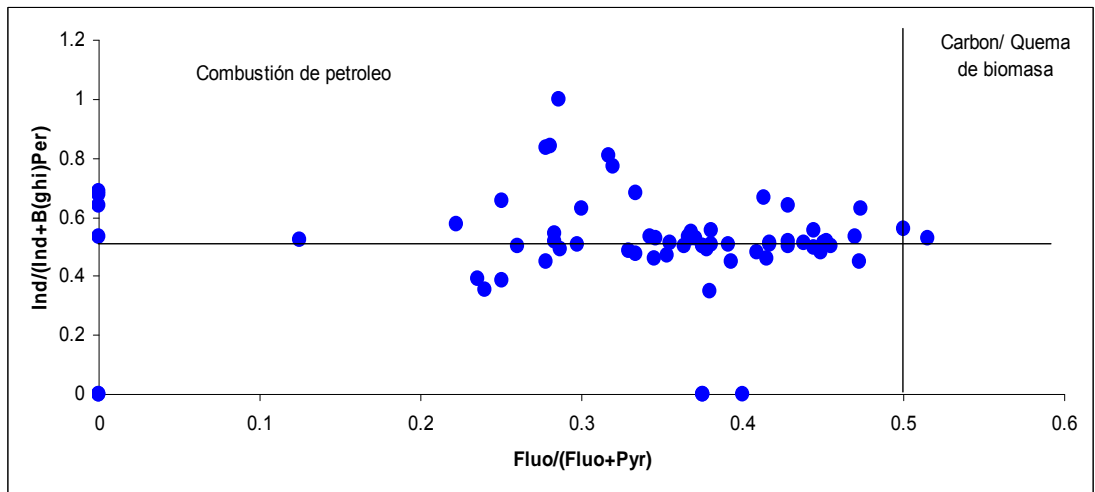


**Figura 20.- Diagrama de las razones Fluoranteno/Pireno vs Fenantreno/Antraceno para sedimentos de la Cuenca Sur de las Californias indicando el posible origen de PAHs**

Un segundo diagrama propuesto por Li et al 2012 (Figura 21) evidencio aportes de petrogénica; al igual que el tercer diagrama propuesto por Kim et al (2011)(Figura 22), estos aportes petrogénicos pueden estar asociados al transporte marítimo que se presenta en la zona, ya que hay presencia de puertos y marinas en la costa, así también refinerías y el aporte de combustión de combustibles fósiles posiblemente depositados por esorrentía o deposición seca o húmeda desde la zona urbana.



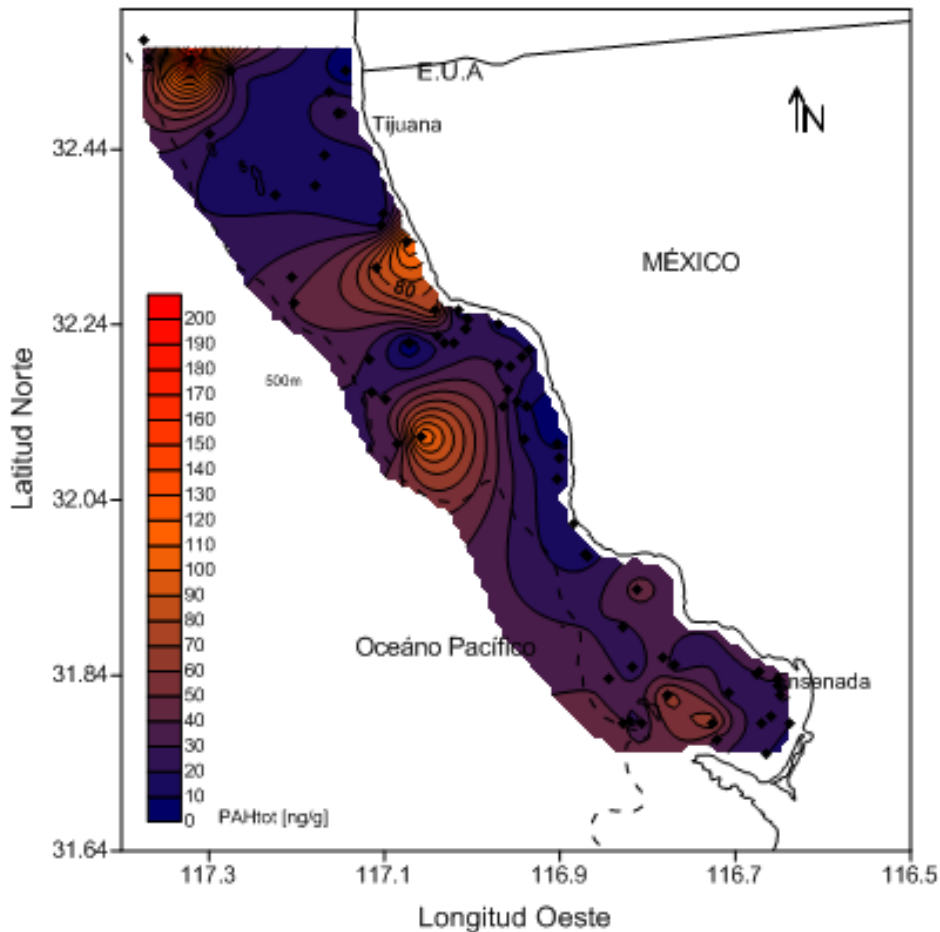
**Figura 21.- Diagrama de las razones Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) vs Antraceno /(Antraceno + Fenantreno) para sedimentos de la Cuenca Sur de las Californias indicando el posible origen de PAHs.**



**Figura 22.- Diagrama de las razones Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno) vs Indeno Pireno /(indeno Pireno + B(ghi)Perileno) para sedimentos de la Cuenca Sur de las Californias indicando el posible origen de PAH's.**

En cuanto a la distribución superficial de PAH's que se muestra en la figura 23 en general se encuentran las mayores concentraciones hacia afuera de la línea de costa y cercanas a la isobata de los 200m, a lo largo de la zona de estudios los compuestos parecen formar centros concéntricos donde están acumulándose de manera temporal, uno de estos centro se encuentra enfrente de la costa de San Diego- Tijuana , estas concentraciones altas pueden estar influenciadas, ya que justo en esta zona se encuentra el Río Tijuana y la Planta de Aguas Residuales Binacional la cual cuenta con un emisor submarino a 90m de la costa, debido elevada carga de materia orgánica y significativa baja del caudal del Río Tijuana durante la mayor parte del año que deterioran la calidad de sus aguas, el problema de la contaminación del agua en esta ciudad se centra principalmente a su recorrido por las áreas suburbanas donde son contaminados por lo escurrimientos superficiales de las aguas residuales generados por asentamientos humanos que carecen de servicios de drenaje sanitario (Hurtado et al, 2011 ). Otro centro concéntrico se encuentra frente a la Planta de Tratamiento de Punta Banderas y la refinería de PEMEX la cual podría ser una fuente puntual que contribuye al aporte de estos compuestos, esto se podría apoyar al observar las abundancias de PAH's (Figura 24), ya que justo en esta zona, una estación presenta abundancia de PAH's de 3 anillos en un 100%, lo que nos indica que realmente existe una fuente puntual en esta zona. Mas al sur frente a las costas de la Misión se observa otra concentración alta, aquí se presenta el arroyo La Misión que posiblemente este influyendo el aporte de PAH's . En la zona sur hacia la Bahía de Ensenada también se observan concentraciones relativamente altas y en cuanto a las abundancias se observa que persisten las abundancias de 2 anillos lo que nos

indica que existen fuentes cercanas que están influyendo las concentraciones de PAH's, ya que en Ensenada (Bahía Todos Santos) como lo menciona Macias-Zamora en el 2002 ha ido incrementado su población, al mismo tiempo a incrementado también las operaciones en el puerto y la marina así también el potencial de introducción de PAH's y otros contaminantes hacia la bahía. Es importante resaltar el aporte de aguas residuales ya que como se había mencionado anteriormente en la bahía se descarga directamente en la costa las aguas tratadas de las plantas de tratamiento El Gallo, El Naranja y el Sauzal. Por otro lado el constante dragado del puerto donde este sedimento es depositado cercano a la Isla Todos Santos lo cual genera la resuspensión de sedimentos y como consecuencia de PAH's. ya que como menciona Wilcke 2007, estos contaminantes tienen un tiempo de residencia de más de 20 años en el ambiente, por lo cual la constante deposición de sedimentos se refleja en altas concentraciones de estos compuestos. Las concentraciones de PAH's medidos en suelos de sitios no contaminados van de 0.1 a 54  $\mu\text{g g}^{-1}$  y muchos autores atribuyen tales valores a los aportes antropogénicos por emisiones de quema de materiales vegetales y/o combustibles (Wang et al. 2010).



**Figura 23.- Concentración total de PAH's en ng/g en peso seco en sedimentos superficiales marinos de la Cuenca Sur de las Californias.**

En cuanto a la abundancia se observa de manera general que prevalecen los PAHs de 4, 5 y 6 anillos en la zona norte y centro del área de estudio, a diferencia de la zona sur, como se menciono anteriormente hay mas abundancia de PAH's mas ligeros en todas las estaciones presentándose con mayor abundancia los de 2 anillos, que puede ser asociado a la cercanía de las fuentes. Se puede observar también que en la zona norte la estación 23 la abundancia de PAH's de 3 anillos representa el 100% por lo que podemos decir que esta estación representa una fuente puntual de estos compuestos.

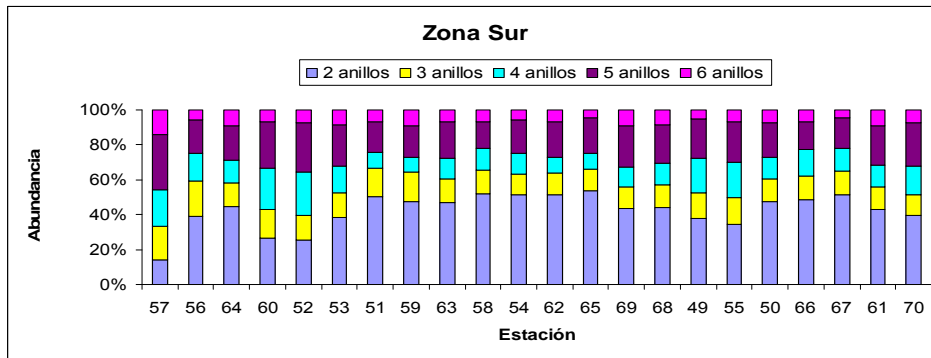
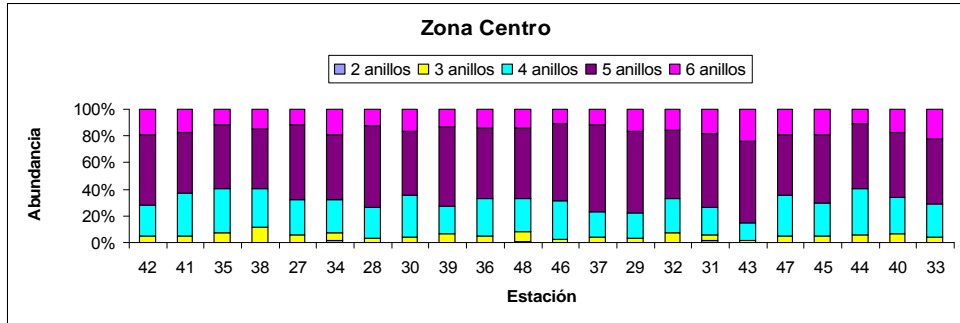
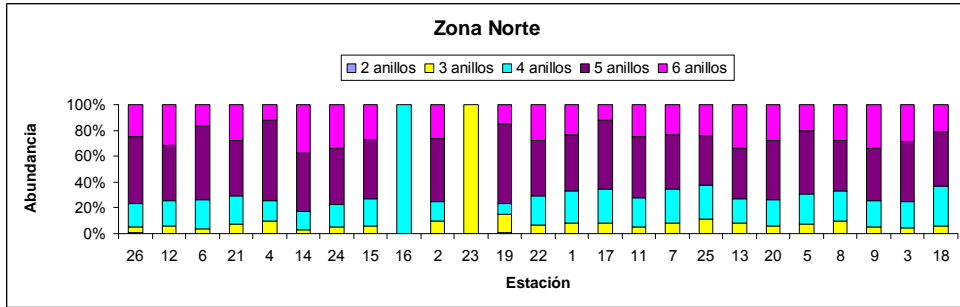


Figura 24.- Abundancias de PAH's en cada zona del área de estudio.

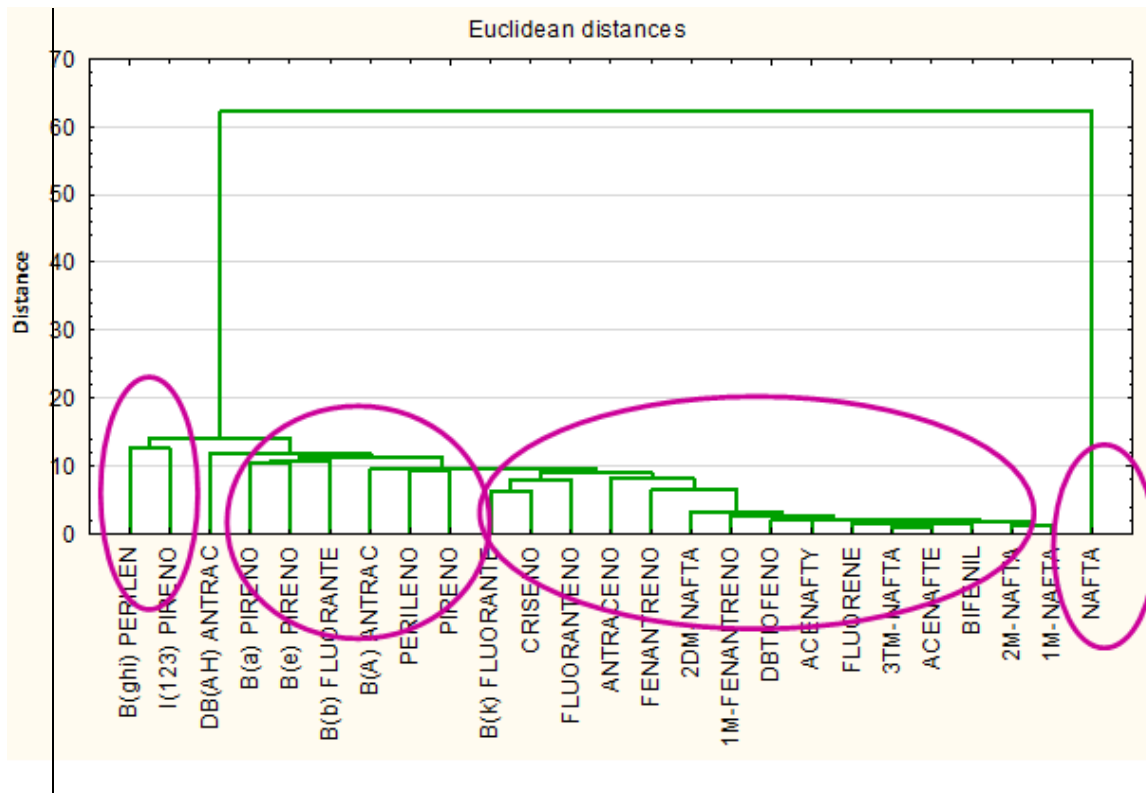


Figura 25.- Diagrama de racimos para concentraciones de PAH's

En la figura 25 se muestra un diagrama de agrupación jerárquica para las concentraciones de PAH's en sedimentos marinos superficiales, donde se puede observar que en este diagrama cuatro grupos fueron discriminados (Tabla V). Las especies que se encuentran en grupos implica que pueden provenir de una fuente común (García et al., 2004). Así en la figura. 24, en el grupo 1 las especies presentes se asocian al origen pirogénico de acuerdo a Thorsen et al. (2004), el grupo 2 podría representar las fuentes de emisiones de diesel; el grupo 3 asociado principalmente a combustión de matorral costero y plantas de tratamiento; y finalmente el grupo 4, podría ser el marcador de emisión de gasolina. Las posibles fuentes reflejan la importancia del aporte local de PAH's hacia la zona costera, ya que el destino final de las aguas residuales crudas o tratadas generadas en la zona urbana en el área de

estudio tiene como cuerpo receptor final el océano, de igual manera la contribución de la quema de matorral costero es reflejada como una fuente importante de estos compuestos, y debido a que estas dos fuentes (Aguas residuales y Quema de matorral costero) representan el grupo mas grande, podríamos sugerir que estas son las fuentes principales de PAH's hacia la zona de estudio.

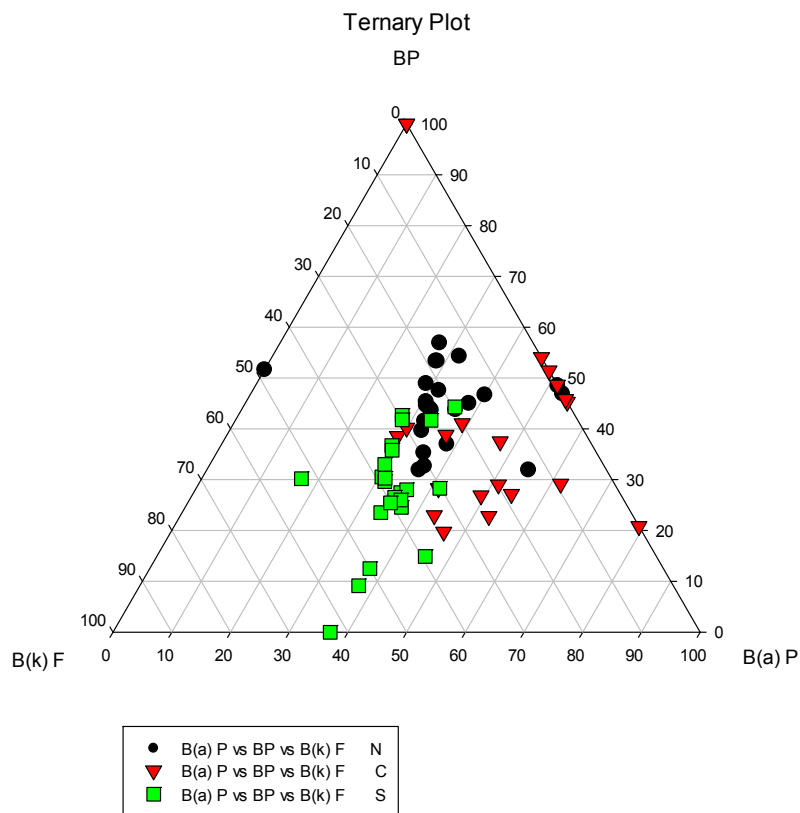
**Tabla II.- Grupos generados mediante diagrama de cluster para las concentraciones de PAH's en sedimentos superficiales**

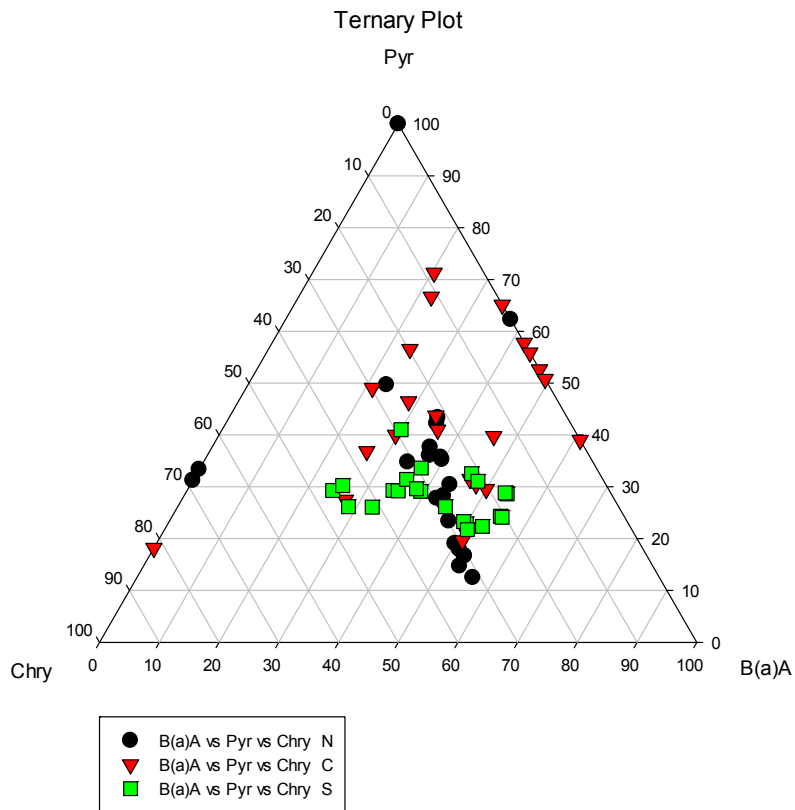
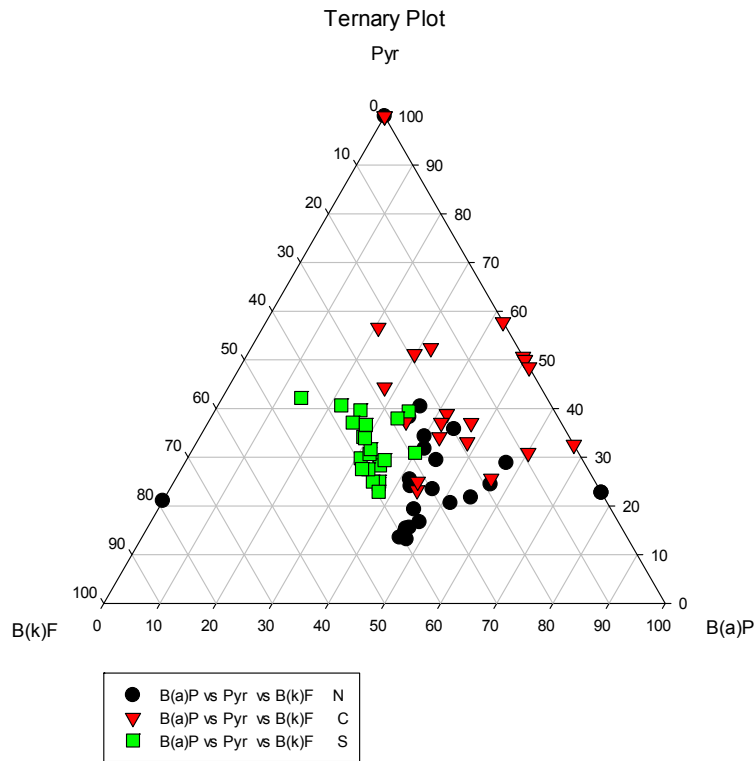
<b>Grupo</b>	<b>Compuestos</b>
1	B(ghi) Perileno, I(123) Pireno
2	DB(AH)Antraceno, B(a)Pireno, B(e) Pireno, B(b)Fluoranteno, B(a)Antraceno, Perileno , Pireno
3	B(k)Fluoranteno, Criseno, Fluoranteno, Antraceno, Fenantreno, 2DM-Naftaleno , 1M.-Fenantreno, DBTiofeno, Acenaftileno, Fluoreno , 3TM-Naftaleno, Acenafteno, bifenil, "M-Naftaleno, 1M-Naftaleno
4	Naftaleno

Adicionalmente todas las concentraciones de cada una de las estaciones fueron graficadas utilizando diagramas ternarios como se muestra en la figura 26, la proporción de tres PAH's se representan en cada uno de los diagramas, se utilizan en un intento de distinguir las diferentes fuentes de PAH's. En cada diagrama se diferencian las tres secciones de la zona de estudio (Zona Norte,

Zona Centro y Zona Sur). De manera general la composición de las estaciones es muy similar en cada uno de los diagramas, esto nos sugiere que el contenido de los PAH's en cada una de las estaciones son de una fuente en común, lo cual podría ser el resultado de la influencia de las fuentes locales en la zona de estudio.

Se observa claramente que las estaciones de la zona centro son las que muestran diferencias en composición en algunas estaciones, posiblemente debido a que predominan abundancias de compuestos de 4 y 5 anillos como se observo anteriormente en la figura 24, así también en esta zona al parecer es la menos influenciada por aportes antropogénicos lo cual podría ser una posible causa de las diferencias en composición.





**Figura 26.-Diagramas ternarios del total de PAH's en todas las estaciones de la Cuenca de las Californias en sedimentos marinos superficiales.**

Tabla VI. Guía de valores ERL y ERM de PAHs en sedimentos superficiales (ng/g peso seco) (Long *et. al.*, 1995; Mai *et al.*, 2002; Lui *et. al.*, 2009).

COMPUESTOS	ERL	ERM	ZONA NORTE		ZONA CENTRO		ZONA SUR	
			Promedio	Valor máximo	Promedio	Valor máximo	Promedio	Valor máximo
NAFTA	160	2100	—	—	—	0.1	1.8	28.2
ACENAFTY	16	500	0.2	0.4	—	—	52	3
ACENAFTE	44	640	—	—	—	—	1.4	23.7
FLUORENO	19	540	0.2	0.4	0.1	0.2	2.1	39.3
ANTRACENO	853	1100	0.1	2.1	0.2	0.4	8.2	165.6
FENANTRENO	240	1500	1.0	4.1	1.0	2.0	23.4	488.8
FLUORANTENO	600	5100	2.0	8.6	1.0	2.4	47.8	1095.5
PIRENO	665	2600	2.6	9.6	2.0	4.8	45.9	1086.5
B(A) ANTRAC	261	1600	3.3	8.0	1.4	2.5	24.4	523.6
CRISENO	384	2800	2.3	7.2	0.8	2.2	37.8	894.4
B(a) PIRENO	340	1600	36.9	889.9	2.0	4.6	36.9	889.9
B(b) FLUORANTENO	320	1880	5.1	26.5	1.0	2.3	35.0	785.2
B(k) FLUORANTENO	280	1620	2.9	8.9	1.0	2.3	30.7	795
B(ghi) PERILENO	430	1600	6.6	34.7	1.6	3.4	15.2	525.6

Se utilizaron los índices ERL (effect-range-low) y ERM (effect-range-medium) para comparar los resultados en este estudio con los establecidos para estos compuestos por Long *et. al.*, 1995 , y así determinar el posible impacto en el ambiente del área de estudio o en las poblaciones que dependen de este. Al analizar los resultados obtenidos de ERL, nos evidencia que los valores cercanos a este rango están asociados a las zonas en donde el contaminante pudiera estar generando un daño ambiental a razón del 10%, sin embargo el ERM, estaría indicando que seguramente habrá efectos adversos si se llega a la concentración indicada dentro de este valor. Se considera que el

ERL y ERM se han desarrollado a partir de datos de toxicidad aguda, a su vez también se utilizaron los datos subletales e histopatológicos de pruebas de laboratorio, considerando a estas razones como un instrumento confiable para evaluar diferentes efectos en los ecosistemas analizados.

Conforme a la tabla VI se analizan algunos PAH's medidos considerando su promedio y el valor máximo de cada zona evaluada y su referencia con los valores de ERL y ERM. En el caso de la zona Norte, se obtienen B(a) PIRENO con 889.9 (ng/g), que excede el valor de ERL de 340 (ng/g), sin llegar a la razón de ERM. En cuanto a la zona Centro, ninguno de los valores de la tabla sobrepasa la ERL, considerándola como una zona con baja presencia o exposición a los PAH's. AL evaluar la zona Sur, se encontró que los compuestos: Fenantreno, fluorantreno, pireno, B(a) Antraceno, Criseno, B (a) Pireno, B (b) Fluoranteno, B (k) Fluoranteno y B(ghi) Perileno excedieron la ERL, lo que nos refleja una posible influencia en las poblaciones y considerando efectos adversos en el ambiente. Evidentemente la zona que sobrepasó el índice de ERL de PAH's de los valores medidos, fue la zona Sur mostrando que en esta zona se pudieran desencadenar eventos moderados a nivel ecológico, por lo que es necesario regular de mejor manera el uso de estos compuestos dentro del ambiente para evitar el deterioro del ecosistema.

Es necesaria mayor información para determinar claramente las fuentes probables de los HAP medidos en la zona de estudio. La Medición de la señal isotópica de los PAH's mediante la técnica de Cromatografía de gases acoplado al espectrómetro de masas ( $\delta^{13}\text{C}$  GC-IRMS) sería recomendable, ya que de esta manera sería posible identificar las señales de las distintas fuentes

de estos compuestos en las zonas de estudio y posteriormente ser identificadas en los sedimentos marinos, y de esta manera determinar con certeza la fuente principal de estos compuestos.

## **8.CONCLUSIONES.**

- Las concentraciones de PAH's son parecidas a lo largo del área de estudio, pero en comparación a años anteriores las concentraciones han disminuido considerablemente y podría ser el reflejo de la mejora en las plantas de tratamiento en la zona de estudio.
- Los resultados de este estudio sugieren que el aporte antropogénico de PAH's está siendo más importante que el aporte natural hacia la zona de estudio ya sea via aguas de desecho o vía atmosférica.
- La concentración de PAH's en general no presento asociación con el CO y Tamaño de grano (fracción <math><63\mu\text{m}</math>).
- La influencia de las fuentes locales se ve reflejada en las concentraciones de PAH's en sedimentos superficiales de la zona de estudio, reflejando de manera general que el origen de estos compuestos es una mezcla de fuentes.
- El origen pirolítico de los PAH's en la zona de estudio es una fuente importante de estos compuestos, pero aun es difícil determinar si es la fuente principal en los sedimentos superficiales de la Cuenca de las Californias.

## Referencias.

Bascom W. (1982). The effects of waste disposal on the coastal Waters of southern California Environ. Sci. Technol., 16:226A- 236A.

Boehm P., Saba T., 2008. Identification and Allocation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Environmental Forensics Notes, Vol.4 , 5pp.

Boström Carl-Elis., Gerde P., Hanberg A., Jernström B., Johansson C., Kyrklund T., Rannug A., Törnqvist M., Victorin K., Westerholm R., 2002. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. Special Report. *Environ Health Perspect* 110(suppl 3):451–489.

Bullock S. H., 1999. La vegetación del noroeste de Baja California en el contexto de la inestabilidad ambiental. *Revista Chilena de Historia Natural*. 72:501-516.

Budzinski H., Jones I., Belloeq J., Pierard C., Garrigues P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58, 85-97.

Choi S-D, Lee K, Chang Y-S (2002) Large rate of uptake of atmospheric carbon dioxide by planted forest biomass in Korea. *Global Biogeochem Cy* 16:36.1–36.5.

Choi S-D., Chang Y-S., Park B-K, 2006. Increase in carbon emission from forest fires after intensive reforestation and forest management programs. *Sci Total Environ*, 372:225-235.

Crucianelli S., 2009. Estuario de Bahía Blanca: Una Historia de Peces Ulcerados y Lentitud Estatal . Consultado el 17 de abril del 2013:

<http://www.sololocal.info/noticias/1-de-bahia/108-estuario-de-bahia-blanca-una-historia-de-peces-ulcerados-y-lentitud-estatal.html>

Culotta, L., De Stefano, C., Gianguzza, A., Mannino, M. R. and Orecchio, S. (2006). The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy). *Marine Chemistry* 99: 117-127.

Douben Peter , 2003. PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Unilever Colworth R&D, Safety and Environmental Assurance Centre, Sharnbrook, Bedford, UK. Wiley Editorial Offices, 406 pág.

Eun-Jung K., Sung-Deuk C., Yoon-Seok C. 2011. Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils after forest fires in South Korea. *Environ Sci Pollut Res* 18:1508–1517

Estrellan CR, lino F (2010) Toxic emissions from open burning. *Chemosphere* 80:193–207

García-Falcón MS, Soto-González B, Simal-Gaándara J (2006) Evolution of the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in burnt woodland soils. *Environ Sci Technol* 40:759–763

Hoffman, E. J., , Mill, G. L., Latimer, J. S., Quin, J. G. (1984). Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environmental Science and Technology*. 18: 580-587.

Ismet, Cok., birgul Mazmanci, Mehmet A. Mazmanci, Cafer Turgut., Bernhard Herkelmann., Karl Werner Schramm, 2012. Analysis of human milk to assess exposure to PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the vicinity Mediterranean city Mersin, Turkey. *ELSEVIER., Environment International* 40 (2012) 63-69.

Kim E. J., Choi S-D., Chang Y-S., 2011. Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils after forest fires in South Korea Environ Sci Pollut Res , 18:1508–1517

Li W-H., Tian Y-Z., Shi G-L., Guo C-S., Li X., Feng Y-C., 2012. Concentrations and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China. Ecotoxicology and Environmental Safety 75, 198-206.

Liu, A.X., Lang, Y.H., Xue, L.D., Liu. J., 2009. Ecological risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Laizhou Bay. Environmental Monitoring Asses. 159, 429-436.

Macías-Zamora, J. V., E. Mendoza-Vega, and J. A. Villaescusa-Celaya. 2002. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B.C., Mexico. Chemosphere. 46 (3): 459-468.

Mai, B.X., Fu, J.M., Sheng, G.Y., kang, Y.H., Lin, Z., Zhang, G., et al., 2002., Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta., China., Environmental Pollutant, 117, 457-474.

Mai B., Qi S., Zeng E. Y., Yang Q., Zhang G., u J., Sheng G., Peng P., Wang Z., 2003. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the coastal region off Macao China: Assessment of input source and transport pathways using compositional analysis. Eviron Sci. Technol. 37, 4855-4863.

Martínez E., Ramírez V., 2001. Seguimiento al estudios de la calidad del agua en la bahía de Ensenada, B. C.. Anuario 2001, 73-80 pp

Mastandrea C., Chichizola C., Ludueña B., Sánchez H., Álvarez H., Gutiérrez A., 2005. Hidrocarburos aromáticos policíclicos: Riesgos para la salud y marcadores biológicos. Departamento de Toxicología Clínica/Laboral e Higiene Industrial. Santa Fe. Argentina. Acta Bioquím Clín Latinoam ; 39 (1): 27-36.

Mazeas, L. and Budzinski, H. 1999., Quantification of petrogenic PAH in marine sediment using molecular stable carbon isotopic ratio measurement. *Analisis*, 27 (3): 200-203.

McRae, C., Snape, C. E., and Fallick, A. E. 1998. Variations in the stable isotope ratios of specific aromatic and aliphatic hydrocarbons from coal conversion processes. *Analyst*, 128: 1519-1523.

Minnich Ra., 1983. Fire mosaics in southern California and northern Baja California. *Science* 219:1287-1294.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. SECRETARIA DE MEDIO AMBIENTE, RECURSOS NATURALES Y PESCA.

Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, Limites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Ortiz R., Vega S., Gutiérrez R., Gibson R., Schettino B., Ramirez M., 2011. Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Top Soils from Rural Terrains in Mexico City. *Bull Environ Contam Toxicol*

Partida-Gutiérrez D.I., Villaescusa J. A., Macias-Zamora J.V., Castellón F. F., 2003. Contaminantes orgánicos persistentes en núcleos de sedimentos de la región sur de la Cuenca de las Californias. *Ciencias Marinas*, Octubre, Vol. 29,

No 004, Universidad Autónoma de Baja California Ensenada, México. Pp 521-534

Perera FP, Rauh V, Whyatt RM, Tang D, Tsai WY, Bernert JT, et al. 2005. A summary of recent findings on birth outcomes and developmental effects of prenatal ETS, PAH, and pesticide exposures. *Neurotoxicology* 2005; 26: 573–87.

Phillips DH. 1983. Fifty years of benzo[a]pyrene. *Nature* 303:468–472.

Ramírez-Álvarez, Nancy (2008). Uso de <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N y la razón C/N para evaluar el impacto del material orgánico particulado en las aguas residuales en los sedimentos superficiales y las comunidades bénticas del Sur de la Cuenca de Las Californias (Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Baja California).

Ramirez-Alvarez Nancy (2000)

Stubbs, H.H., D.W. Diehl, and G.P. Hershelman. 1987. A Van Veen grab sampling method. *So. Calif. Coastal Water Res. Proj., Long Beach, CA., Tech. Rep. No. 204.* 4 pp.

Tchikoué H., Rodríguez T. D., Santillán P. J., Cíntora G. C., 2008. Evaluación externa de los apoyos para la prevención y combate de incendios forestales ejercicio fiscal 2007. Universidad Autónoma Chapingo División de Ciencias Forestales, 397 Pág.

U.S. Bureau of Labor Statistics. 2007. October 2007 California Wildfires: An employment and wage profile of the affected Counties. *Issues in Labor Statistics.* pp 1-7

U.S. EPA. (2001). Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment; Washington, D.C. 1992. <http://www.epa.gov/iris/index.html>.

Wang W, Massey-Simonich SL, Xue M, Zhao J, Zhang N, Wang R, Cao J, Tao S (2010) Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China. *Environmental Pollution* 158: 1245-1251

Wilcke W (2007) Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma* 141: 157-166.

Wild SR, Jones KC (1995) Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88: 91-108.

Zeng, E, and Vista, CL. 1997. Organic pollutants in the Coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16 (2): 179-188.

Zhang L., Bai Z., You Y., Wu J., Feng., Zhu T., 2009. Chemical and stable carbon isotopic characterization for PAHs in aerosol emitted from two indoor sources. *Chemosphere* 75, 453-461.

# ANEXOS

ZONA NORTE ESTACIONES	COMPUESTOS DE PAH'S (ng/g peso seco)												
	NAF	1M-NAF	2M-NAF	BIF	2DM-NAF	ACENF	ACENFT	3TM-NAF	FLUR	DBT	FEN	ANTR	1M-FEN
26	0	0	0	0.625	0	0	0	0	0.125	0.250	1.750	1.000	0.625
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.125	0.625	0.875	0.375
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.250	2.374	1.000	0.625
21	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.125	0.749	0.749	0.500
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.250	0.750	0.375
14	0	0	0	0	0	0.375	0	0	0.250	0.375	2.625	2.125	0.875
24	0	0	0	0	0	0	0	0	0.333	0.667	2.333	1.500	0.833
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.375	0.750	0.250
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.250	0.750	0.375
23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0	0.250
19	0	0	0	0.125	0	0	0	0	0	0.250	0.375	0.750	0.375
22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.749	0.749	0.500
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.250	0.750	0.250
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.375	0.750	0.375
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.375	0.750	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0.375	0.375	4.124	1.375	0.500
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.250	1.750	0.875	1.000
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0	1.750	0.875	1.125
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.375	0.750	0.375
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0.250	0.750	0.375
8	0	0	0	0.125	0	0	0	0	0	0.375	1.625	0.875	0.625
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.250	0.625	0.875	0.375
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0.125	0	0	0.750	0.375
18	0	0	0	0	0	0.125	0	0	0	0.125	0.625	0.750	0.500

NAF=NAFTA, 1M-NAF=1M-NAFTA, 2M-NAF=2M-NAFTA, BIF=BIFENIL, 2DM-NAF=2DM-NAFTA, ACENF=ACENAFY, ACENFT=ACENAFTE, 3TM-NAF=3TM-NAFTA, FLUR=FLUORENE, DBT=DBTIOFENO, FEN=FENANTRENO, ANTR=ANTRACENO, 1M-FEN=1M-FENANTRENO.

ZONA NORTE ESTACIONES	COMPUESTOS DE PAH'S (ng/g peso seco)											
	FLR	PIR	B(A)ANT	CRIS	B(b)FLUR	B(k)FLUR	B(e)PIR	B(a)PIR	PER	DB(AH)ANT	I(123)PIR	B(ghi)PER
26	2.750	3.875	4.000	2.875	7.500	3.000	7.500	9.000	5.750	7.500	9.000	10.500
12	1.125	1.375	2.750	1.750	4.000	2.500	3.000	3.250	2.625	0	5.750	5.500
6	8.622	9.621	4.498	5.248	12.620	4.623	12.370	19.117	9.246	11.121	9.121	11.121
21	0.999	1.623	2.498	1.623	2.997	2.248	2.498	2.872	2.498	0	4.246	4.121
4	0.375	0.625	0	1.375	1.875	1.875	1.625	2.125	2.000	0	0	1.875
14	6.500	8.125	8.000	7.250	26.499	8.875	15.500	20.374	9.250	11.500	43.749	34.749
24	5.166	5.833	5.666	4.000	11.499	5.166	7.499	8.832	8.832	7.833	20.998	18.498
15	0.625	0.875	2.499	1.500	2.749	2.124	2.124	2.624	2.249	0	3.499	3.374
16	0	0.250	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.375	0.625	0	1.250	1.875	0	1.500	2.125	2.000	0	2.000	2.000
23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0.375	0.625	0	0	1.875	0	1.500	2.125	2.000	0	0	1.875

22	0.999	1.749	2.498	1.499	2.998	2.248	2.373	2.873	2.498	0	4.246	4.246
1	0.375	0.500	2.249	1.249	1.999	1.874	1.624	0	1.999	0	1.999	1.999
17	0.500	0.750	2.375	1.375	2.125	1.875	1.750	2.250	2.125	0	0	2.250
11	0.625	0.750	2.375	1.375	2.375	2.000	2.000	2.375	2.250	0	2.875	2.875
7	6.498	6.123	5.123	3.249	7.498	3.374	5.498	7.623	3.999	5.623	9.997	8.997
25	1.375	3.250	2.625	1.625	3.000	2.250	2.375	3.000	2.500	0	4.250	4.125
13	1.875	4.750	2.875	0	5.125	2.750	3.750	4.250	3.125	0	8.625	8.000
20	0.750	1.000	2.624	1.625	2.999	2.124	2.374	2.874	2.624	0	4.124	3.874
5	0.375	0.625	2.250	1.375	2.000	1.875	1.625	2.250	2.000	0	2.000	2.000
8	1.375	2.500	2.750	1.750	3.625	2.125	2.750	3.250	2.500	0	5.124	4.875
9	1.500	1.875	2.875	2.000	4.375	2.375	3.375	3.750	3.000	0	6.874	6.999
3	1.125	1.750	2.875	1.875	4.000	2.375	3.500	4.374	3.000	0	5.374	5.249
18	1.750	2.999	3.374	2.124	3.124	2.249	2.624	3.499	2.374	0	3.749	3.374

FLR=FLUORANTENO, PIR=PIRENO, B(A)ANT=B(A)ANTRACENO, CRIS=CRISENO, B(b)FLUR=B(b)FLUORANTENO, B(k)FLUR=B(k)FLUORANTENO, B(e)PIR=B(e)PIRENO, B(a)PIR=B(a)PIRENO, PER=PERILENO, DB(AH)ANT=DB(AH)ANTRACENO, I(123)PIR=I(123)PIRENO, B(ghi)PER=B(ghi)PERILENO.

ZONA CENTRO ESTACIONES	COMPUESTOS DE PAH'S (ng/g peso seco)													
	NAF	1M-NAF	2M-NAF	BIF	2DM-NAF	ACENF	ACENFT	3TM-NAF	FLUR	DBT	FEN	ANTR	1M-FEN	
42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.434	0.186	0.124	
41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.124	0.062	0.373	0.0
35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.062	1.185	0.249	0.0
38	0	0	0	0	0	0	0	0	0.062	0.187	2.056	0.311	0.748	
27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.810	0.187	0	
34	0	0.068	0	0.272	0.068	0	0	0	0	0.068	1.361	0.408	0	
28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.739	0.123	0	
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.248	0.124	0	
39	0	0.063	0	0	0	0	0	0	0.063	0	0.751	0.188	0	
36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.246	0.436	0	
48	0	0.062	0	0	0.062	0	0	0	0.187	0	0.750	0.187	0.062	
46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.122	0.122	0	
37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.373	0.186	0	
29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.687	0.250	0.125	
32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.063	1.000	0.188	0.438	
31	0.062	0.312	0	0	0.125	0	0	0	0.062	0	0.750	0.250	0	
43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.123	0	0	
47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.437	0.187	0	
45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.312	0.187	0.125	
44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.624	0.187	0.187	
40	0	0	0	0.071	0	0	0	0	0	0.071	1.355	0.357	0.499	
33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.562	0.250	0.187	

NAF=NAFTA, 1M-NAF=1M-NAFTA, 2M-NAF=2M-NAFTA, BIF=BIFENIL, 2DM-NAF=2DM-NAFTA, ACENF=ACENAFY, ACENFT=ACENAFTE, 3TM-NAF=3TM-NAFTA, FLUR=FLUORENE, DBT=DBTIOFENO, FEN=FENANTRENO, ANTR=ANTRACENO, 1M-FEN=1M-FENANTRENO.

ZONA CENTRO	COMPUESTOS DE PAH'S (ng/g peso seco)											
	ESTACIONES	FLR	PIR	B(A)ANT	CRIS	B(b)FLUR	B(k)FLUR	B(e)PIR	B(a)PIR	PER	DB(AH)ANT	I(123)PIR
42	0.621	0.869	0.869	1.428	1.738	0	1.117	1.800	2.234	1.614	1.552	1.490
41	0.622	1.618	1.182	0	1.743	0	1.431	1.182	0	0.560	1.556	0.311
35	1.185	3.367	1.122	0.561	2.183	0.998	1.310	2.058	1.372	1.185	1.122	1.122
38	1.931	4.797	1.371	0.561	3.053	1.931	1.869	1.744	3.177	1.495	2.243	2.305
27	0.623	1.869	1.682	0	1.931	0.810	1.371	2.367	1.184	1.371	0.748	1.184
34	1.633	2.653	1.633	1.429	3.741	0	2.177	2.585	4.082	1.837	3.061	2.449
28	0.739	2.340	1.848	1.170	2.956	0.677	3.264	4.558	2.340	2.340	1.170	2.156
30	0.248	0.869	1.366	0.621	1.366	0	0.683	0	1.552	1.055	0.931	0.683
39	0.751	1.752	0.939	0.000	1.940	0.876	1.627	1.877	2.253	1.126	1.377	0.813
36	2.368	2.867	2.119	2.181	3.988	1.620	3.054	4.175	3.116	1.994	2.555	2.368
48	0.562	0.625	1.624	0.937	1.812	0.875	1.562	1.187	1.937	0.625	1.374	0.812
46	0.245	0.795	1.345	0.550	1.345	0	1.161	0.795	1.528	0.978	0.428	0.672
37	0.621	1.180	0.931	0	1.801	1.490	1.614	2.049	1.180	1.242	0.745	0.869
29	1.187	1.937	2.249	0.687	3.874	1.375	3.999	4.249	3.561	2.437	1.812	3.374
32	1.063	2.688	1.125	0.938	2.625	1.000	2.188	1.563	2.625	1.375	1.938	1.625
31	1.125	2.062	2.000	0	3.312	1.187	2.562	2.312	3.250	1.750	2.187	2.437
43	0.123	0.123	0.000	0.554	1.354	0	0.554	0	1.477	0.492	0.861	0.677
47	0.562	1.062	1.562	0.750	1.750	0	0.562	1.062	1.812	0.625	1.250	1.125
45	0.499	0.999	1.561	0	0.999	0	1.561	1.061	1.998	0.624	1.124	1.249
44	1.372	2.121	1.872	1.185	1.872	1.560	1.435	1.996	1.622	0.561	0.873	1.061
40	1.783	3.637	1.569	2.211	3.780	2.282	0.000	2.282	6.561	1.783	2.924	3.067
33	1.062	1.750	1.250	1.750	3.187	1.187	1.812	2.187	2.312	1.000	2.625	2.687

FLR=FLUORANTENO, PIR=PIRENO, B(A)ANT=B(A)ANTRACENO, CRIS=CRISENO, B(b)FLUR=B(b)FLUORANTENO, B(k)FLUR=B(k)FLUORANTENO, B(e)PIR=B(e)PIRENO, B(a)PIR=B(a)PIRENO, PER=PERILENO, DB(AH)ANT=DB(AH)ANTRACENO, I(123)PIR=I(123)PIRENO, B(ghi)PER=B(ghi)PERILENO.

ZONA SUR	COMPUESTOS DE PAH'S											
	ESTACIONES	FLR	PIR	B(A)ANT	CRIS	B(b)FLUR	B(k)FLUR	B(e)PIR	B(a)PIR	PER	DB(AH)ANT	I(123)PIR
57	2.00	2.56	1.87	1.81	2.31	1.69	1.94	2.25	2.44	1.94	2.94	2.81
56	1.19	1.69	3.81	1.44	0.94	1.81	1.44	1.44	1.81	2.31	2.00	1.00
64	0.81	1.00	2.19	1.19	0.81	1.25	1.25	1.19	1.56	1.81	1.69	1.81
60	2.29	4.93	9.29	3.00	3.29	4.29	2.57	3.21	3.86	4.50	4.50	1.07
52	2.29	5.86	8.29	3.86	4.43	5.86	3.14	4.07	4.86	1.00	5.21	1.00
53	0.25	1.75	3.00	1.94	1.62	2.31	1.62	1.81	1.56	1.75	2.00	1.81
51	0.56	0.75	0.62	1.19	0.81	1.19	1.19	1.12	0.81	0.94	1.56	0.87
59	0.56	0.81	0.69	1.19	0.94	1.25	0.62	1.19	0.81	1.81	1.62	1.75
63	0.00	1.06	2.25	1.25	0.37	1.37	1.31	1.31	1.62	1.94	1.81	0.87
58	0.00	0.94	2.18	1.19	0.37	1.12	1.12	1.12	0.75	0.87	1.56	0.87
54	0.62	1.06	1.25	1.31	1.06	1.00	0.75	1.37	0.94	2.06	1.06	0.94
62	0.25	0.75	0.94	1.19	0.81	1.19	0.56	1.06	1.50	1.75	1.56	0.81
65	0.56	0.69	0.75	1.19	0.81	1.19	0.56	1.12	1.50	1.75	0.81	0.81
69	0.69	1.19	1.44	1.44	1.25	1.69	1.37	1.44	1.81	2.25	2.06	1.81
68	0.75	1.44	1.94	1.56	1.31	1.75	1.44	1.50	1.87	2.19	2.06	1.81
49	1.25	3.12	4.81	2.12	1.94	2.87	1.94	1.69	2.00	2.56	2.75	0.00
55	1.44	3.06	5.69	1.87	2.00	2.31	0.56	2.69	2.69	3.75	3.00	0.87
50	0.69	1.37	1.56	1.44	1.25	1.31	0.81	1.06	1.19	2.50	2.12	1.00
66	0.00	1.69	3.87	1.44	1.00	1.75	0.81	0.56	1.12	2.31	2.19	1.00
67	0.00	1.19	2.81	1.31	0.37	1.37	1.25	1.19	0.87	1.94	1.00	0.87
61	0.87	1.50	1.94	1.62	1.44	2.19	1.50	1.75	2.06	1.87	2.37	1.94
70	0.94	2.44	2.69	2.12	2.00	2.62	1.81	2.12	1.94	2.12	1.69	2.06

FLR=FLUORANTENO, PIR=PIRENO, B(A)ANT=B(A)ANTRACENO, CRIS=CRISENO,  
 B(b)FLUR=B(b)FLUORANTENO, B(k)FLUR=B(k)FLUORANTENO, B(e)PIR=B(e)PIRENO, B(a)PIR=B(a)PIRENO,  
 PER=PERILENO, DB(AH)ANT=DB(AH)ANTRACENO, I(123)PIR=I(123)PIRENO, B(ghi)PER=B(ghi)PERILENO.

ZONA SUR ESTACIONES	COMPUESTOS DE PAH'S												
	NAF	1M-NAF	2M-NAF	BIF	2DM-NAF	ACENF	ACENFT	3TM-NAF	FLUR	DBT	FEN	ANTR	1M-FEN
57	1.12	1.25	0.69	1.94	0.69	0.56	0.44	0.44	1.31	0.62	2.44	1.06	0.87
56	15.62	1.06	1.37	0.69	1.25	1.31	0.56	0.50	1.12	1.94	0.62	3.69	0.87
64	15.62	0.75	0.56	0.25	0.50	0.44	0.50	0.25	0.44	0.69	0.50	1.62	0.75
60	17.86	1.07	1.07	0.50	1.14	2.64	0.71	0.50	1.00	1.14	1.21	4.93	1.43
52	17.86	1.00	1.00	0.50	0.86	1.14	0.79	0.50	0.29	1.36	1.14	4.86	1.71
53	15.62	0.81	0.44	0.19	0.31	0.50	0.50	0.31	0.56	0.81	0.56	2.31	0.81
51	15.60	0.87	0.50	0.25	0.37	0.37	0.50	0.25	0.50	0.81	0.50	2.00	0.69
59	15.60	0.87	0.62	0.25	0.25	0.50	0.50	0.37	0.50	1.12	0.56	2.12	0.69
63	15.62	0.87	0.62	0.31	0.56	0.50	0.50	0.31	0.44	0.87	0.56	1.56	0.44
58	15.60	0.81	0.56	0.25	1.12	0.37	0.50	0.25	0.44	0.62	0.50	1.44	0.69
54	15.59	0.81	0.62	0.31	1.50	0.44	0.50	0.31	0.25	0.25	0.44	1.37	0.69
62	15.60	0.75	0.44	0.25	0.62	0.37	0.50	0.25	0.50	0.56	0.44	0.87	0.69
65	15.62	0.81	0.62	0.31	1.31	0.37	0.50	0.25	0.44	0.56	0.44	1.12	0.69
69	15.62	0.94	0.69	0.37	0.62	0.62	0.50	0.31	0.25	0.75	0.44	1.31	0.81
68	15.62	1.12	1.00	0.50	2.00	0.75	0.50	0.31	0.50	0.75	0.50	1.81	0.94
49	15.62	1.25	1.31	0.56	2.75	0.75	0.62	0.37	0.50	0.94	0.69	3.69	1.00
55	15.62	1.25	1.50	0.81	1.12	1.06	0.62	0.50	0.69	1.06	0.81	3.31	1.06
50	15.62	1.12	0.94	0.44	1.37	0.62	0.50	0.31	0.25	0.81	0.50	1.62	0.75
66	15.62	1.75	1.37	1.12	3.06	0.81	0.56	0.31	0.50	0.25	0.62	2.37	1.00
67	15.62	1.19	0.81	0.69	2.31	0.56	0.50	0.31	0.44	0.75	0.56	1.75	0.50
61	15.62	1.31	0.87	0.56	2.06	1.00	0.56	0.31	0.50	0.69	0.56	1.50	0.94
70	15.62	0.94	0.81	0.44	2.12	0.62	0.50	0.37	0.50	0.31	0.56	2.25	1.06

NAF=NAFTA, 1M-NAF= 1M-NAFTA, 2M-NAF=2M-NAFTA, BIF= BIFENIL, 2DM-NAF=2DM-NAFTA, ACENF=ACENAFY, ACENFT=ACENAFTE, 3TM-NAF=3TM-NAFTA, FLUR=FLUORENE, DBT=DBTIOFENO, FEN=FENANTRENO, ANTR=ANTRACENO, 1M-FEN=1M-FENANTRENO.

<b>COMPUESTOS</b>	<b>LD ng/g</b>
NAFTA	0.00177
1M-NAFTA	0.00046
2M-NAFTA	0.00068
BIFENIL	0.00099
2DM-NAFTA	0.00050
ACENAFTY	0.00067
ACENAFTE	0.00049
3TM-NAFTA	0.00039
FLUORENE	0.00046
DBTIOFENO	0.00075
FENANTRENO	0.00079
ANTRACENO	0.00035
1M-FENANTRENO	0.00042
FLUORANTENO	0.00051
PIRENO	0.00043
B(A) ANTRAC	0.00141
CRISENO	0.00026
B(b) FLUORANTENO	0.00184
B(k) FLUORANTENO	0.00264
B(e) PIRENO	0.00183
B(a) PIRENO	0.00208
PERILENO	0.00154
I(123) PIRENO	0.00750
DB(AH) ANTRAC	0.00573
B(ghi) PERILENO	0.01186

<b>COMPUESTOS</b>	<b>DIESEL ng/m<sup>3</sup></b>	<b>GASOLINA ng/m<sup>3</sup></b>
<b>NAFTA</b>	714.40	17474.77
<b>1M-NAFTA</b>	904.60	11858.14
<b>2M-NAFTA</b>	526.46	5715.72
<b>BIFENIL</b>	444.65	266.09
<b>2DM-NAFTA</b>	0	0
<b>ACENAFTY</b>	99.22	26.20
<b>ACENAFTE</b>	92.48	955.01
<b>3TM-NAFTA</b>	0	0
<b>FLUORENE</b>	114.40	211.56
<b>DBTIOFENO</b>	0	0
<b>FENANTRENO</b>	675.52	246.24
<b>ANTRACENO</b>	175.61	61.58
<b>1M-FENANTRENO</b>	212.24	16.59
<b>FLUORANTENO</b>	254.56	52.45
<b>PIRENO</b>	957.20	56.75
<b>B(A) ANTRAC</b>	462.56	202.39
<b>CRISENO</b>	489.97	177.73
<b>B(b) FLUORANTENO</b>	237.55	187.10
<b>B(k) FLUORANTENO</b>	475.69	218.24
<b>B(e) PIRENO</b>	410.81	174.59
<b>B(a) PIRENO</b>	445.85	163.40
<b>PERILENO</b>	300.34	218.24
<b>I(123) PIRENO</b>	221.34	95.60
<b>DB(AH) ANTRAC</b>	129.11	72.22
<b>B(ghi) PERILENO</b>	171.47	53.70

COMPUESTOS	PG ng/m <sup>3</sup>	PN ng/m <sup>3</sup>	PS ng/m <sup>3</sup>
NAFTA	9.474	0	3.947
1M-NAFTA	2.368	0	0.263
2M-NAFTA	13.421	0	0.526
BIFENIL	38.158	0	12.895
2DM-NAFTA	0	0	0
ACENAFTY	0	0	0
ACENAFTE	0	0	0
3TM-NAFTA	0	0	0
FLUORENE	1.316	0	0
DBTIOFENO	0.789	0	0.263
FENANTRENO	5.526	0.263	2.632
ANTRACENO	3.158	0.789	1.316
1M-FENANTRENO	1.316	0.000	0.263
FLUORANTENO	1.842	0.789	1.316
PIRENO	2.368	1.579	1.579
B(A) ANTRAC	7.368	3.158	3.158
CRISENO	8.158	6.053	3.684
B(b) FLUORANTENO	3.947	2.895	2.895
B(k) FLUORANTENO	6.316	2.632	2.632
B(e) PIRENO	3.947	4.737	4.737
B(a) PIRENO	6.579	2.895	2.895
PERILENO	5.263	2.632	2.632
I(123) PIRENO	1.579	2.105	2.105
DB(AH) ANTRAC	1.842	1.579	1.053
B(ghi) PERILENO	0	1.053	1.053

\*PG= Planta de tratamiento El Gallo, PN= Planta de tratamiento El Naranja,  
PS= Planta de tratamiento El Sauzal.

