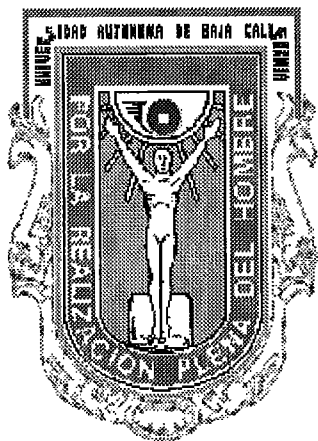




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS

HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO EN NÚCLEOS DE SEDIMENTOS DE LA
REGIÓN CENTRAL DE LA CUENCA DE LAS CALIFORNIAS

TRABAJO DE TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA
PRESENTA
DULCE ISELA DE FÁTIMA PARTIDA GUTIÉRREZ

ENSENADA, B.C.

DICIEMBRE, 2000

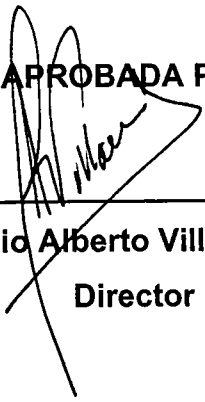
**HIDROCARBUROS DEL PETRÓLEO EN NÚCLEOS DE SEDIMENTOS DE LA
REGIÓN CENTRAL DE LA CUENCA DE LAS CALIFORNIAS**

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

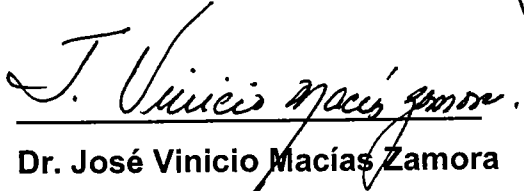
PRESENTA

Biól. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez

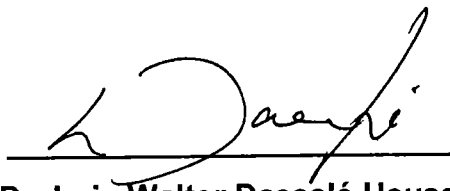
APROBADA POR



M. en C. Julio Alberto Villaescusa Celaya
Director



Dr. José Vinicio Macías Zamora
Sinodal



Dr. Luis Walter Daesslé Heuser
Sinodal

RESUMEN

En enero de 1998 se colectaron 4 núcleos de sedimento a bordo del buque oceanográfico "Francisco de Ulloa", en la región central de la Cuenca de las Californias, entre Tijuana y Ensenada; con el fin de reconstruir la historia de la contaminación por hidrocarburos del petróleo en la zona. Los núcleos se fecharon con bifenilos policlorados (BPC's) y pesticidas clorados, y muestran tasas de sedimentación promedio entre 0.20 y 0.37 cm a⁻¹. Las concentraciones de hidrocarburos alifáticos (HA's) variaron entre 0.30 y 3.38 µg g⁻¹ peso seco. Las concentraciones más bajas de hidrocarburos alifáticos se encontraron alejadas de la frontera (núcleo IV). Al parecer los HA's provienen principalmente de fuentes alóctonas biogénicas. Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's) presentaron un rango de concentraciones amplio de 0.99 a 673.4 ng g⁻¹ peso seco. En los núcleos situados al norte, se observó un decremento en la concentración con la profundidad. El núcleo cercano a Ensenada (IV) fue el que presentó la concentración más alta además de un incremento con la profundidad. Los HAP's presentes en el núcleo más cercano a la frontera (I) y aquel cercano a Ensenada (IV), fueron principalmente de fuentes petrogénicas. En los núcleos cercanos al Norte del área de estudio (excepto el núcleo I) se observó una señal mezclada. El perileno se mantuvo constante con la profundidad y fue el único HAP determinado de origen diagenético.

DEDICATORIA

A Dios, por estar siempre conmigo.

A mi familia, por todo su amor, comprensión y apoyo. Porque aun en la distancia siempre los siento cerca.

A mis grandes amigos Marce, Gaspar, Galdy, Jorge, Adrián, Sinhué, Dévora, Miriam, Mayra, Ruth, Edgar, Héctor y Martín, porque en los momentos cuando más los necesité estuvieron conmigo para darme una palabra de aliento.

A mis compañeros de grupo, pero especialmente a mis compañeros de laboratorio: Nancy y René, por los momentos compartidos.

A mis maestros, por brindarme su ayuda dentro y fuera de las aulas.

Especialmente a mi director de tesis, Julio , por ser un gran maestro y amigo, quien me apoyó en todo momento.

Al Dr. Vinicio, porque más que un maestro es un excelente amigo.

A Walter, por su gran entusiasmo y por tener siempre tiempo para mis dudas.

A Francisco Delgadillo, por su espíritu de superación y su amistad.

A los directivos y personal administrativo de la FCM, por apoyarme durante la realización del posgrado.

Y a todo el personal del IIO por su amistad y confianza.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó con el financiamiento interno de la UABC y con el financiamiento externo de SIMAC, SCCWRP, CCA y CONACyT, a través de los proyectos “ Contaminantes orgánicos en núcleos de la frontera México-E.U.A” (No. 4078-31) e “ Intercambio de contaminantes orgánicos persistentes (COP's) en la cuenca de las Californias, costa de Baja California ” (No. 970106006).

Se agradece a la UABC, quien a través de la FCM-IIO, hicieron posible mi formación profesional.

A mi comité de tesis: M. en C. Julio Alberto Villaescusa Celaya, Dr. Vinicio Macías Zamora y Dr. Walter Daesslé Heuser, por sus acertadas sugerencias en este trabajo.

A la Dra. Roxana Rico Mora, por sus valiosos comentarios sobre el escrito.

Al Dr. Miguel Angel Huerta Díaz, por invitarnos a participar en el crucero METOX-3; así como a la tripulación del buque oceanográfico “Francisco de Ulloa”, y a nuestros compañeros de crucero, por su ayuda en la colecta de las muestras.

A mis compañeros de laboratorio Nancy Ramírez Álvarez y René Valdivia Cruz, por el trabajo en equipo realizado en el procesamiento de las muestras.

Al Dr. Felipe Castellón C., por la realización del análisis de área superficial del sedimento.

A CONACyT, por su apoyo financiero durante la realización de mis estudios de Maestría (No. 117674).

ÍNDICE

1.Introducción	1
1.1 Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's)	1
1.2 Hidrocarburos alifáticos (HA's)	3
1.3 Mecanismos de transporte	4
1.4 Aplicación de los hidrocarburos del petróleo	6
1.5 Otros COP's importantes (Hidrocarburos clorados)	6
1.5.1 Bifenilos policlorados (BPC's)	6
1.5.2 Pesticidas clorados	6
1.5.3 Aplicación	7
1.6 Perspectivas	7
2. Antecedentes	8
3. Hipótesis	10
4. Objetivos	10
5. Área de estudio	10
6. Materiales y métodos	13
6.1 Procedimiento de colecta	13
6.2 Limpieza de material	13
6.3 Procedimiento de extracción de compuestos orgánicos	14
6.4 Identificación y cuantificación	15
6.4.1 Hidrocarburos alifáticos	15
6.4.2 Hidrocarburos aromáticos polinucleares	15
6.4.2.1 Control de calidad analítica	17
6.4.3 Hidrocarburos clorados	17
6.4.3.1 Control de calidad analítica	19
6.4.4 Límite de detección	19

6.5 Cálculo del área superficial del sedimento	19
6.6 Carbono y nitrógeno orgánico total	20
7. Resultados	21
7.1 Características de los sedimentos	21
7.2 Cronología química	23
7.2.1 Bifenilos policlorados en la Cuenca de las Californias	23
7.2.2 Pesticidas clorados en la Cuenca de las Californias	23
7.3 Hidrocarburos alifáticos (HA's)	26
7.4 Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's)	26
7.4.1 HAP's individuales	30
7.4.1.1 Naftalenos	30
7.4.1.2 Fluoreno	30
7.4.1.3 Fenantreno	30
7.4.1.4 4,5-HAP's	30
7.4.2 Razones de HAP's individuales	31
7.4.2.1 Fenantreno/Antraceno	31
7.4.2.2 Fluoranteno/Pireno	31
7.4.2.3 Benzo(a)antraceno/Criseno	32
7.4.2.4 Benzo(a)pireno/Benzo(g,h,i)perileno	32
7.4.2.5 Benzo(a)pireno/Perileno	32
7.4.2.6 Benzo(e)pireno/Benzo(a)pireno	33
7.4.2.7 Benzo(b)fluoranteno/Benzo(k)fluoranteno	33
7.4.2.8 Naftalenos/Fenantrenos	33
7.4.2.9 Benzo(g,h,i)perileno/Indeno(1,2,3-c,d)perileno	34
7.4.2.10 Fluoranteno/Benzo(b)fluoranteno y Pireno/Indeno(1,2,3-c,d)pireno	34
7.4.3 Razones de distribución de homólogos de alquilo sobre compuestos relacionados.	35

7.4.3.1 Naftalenos alquilados/Naftaleno no alquilado	35
7.4.3.2 Fenantrenos alquilados/Fenantreno no alquilado	36
7.4.4 Índice compuesto: Índice de contaminación por combustión (COMB).	37
7.4.5 Dominancia por el número de anillos	37
8. Discusión	41
8.1 Características del sedimento	41
8.2 Cronología química	43
8.2.1 Bifenilos policlorados (BPC's)	43
8.2.2 Pesticidas clorados	44
8.3 Hidrocarburos alifáticos (HA's)	46
8.4 Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's)	48
8.4.1 Distribución espacial	48
8.4.2 Variación temporal	49
8.4.3 Relación entre los HAP's, el COT y el AS	50
8.4.4 Origen de los contaminantes	51
8.4.4.1 De origen petrogénico	51
8.4.4.2 De origen pirogénico	51
8.4.4.3 De origen diagenético (Perileno)	52
8.4.5 Mecanismos de transporte	53
9. Conclusiones	55
10. Sugerencias para futuras investigaciones	56
11. Literatura citada	57

LISTA DE TABLAS

I.	Límite de detección para hidrocarburos del petróleo (HA's y HAP's) e hidrocarburos clorados (BPC's y pesticidas).	70
II.	Características composicionales.	71
III.	Bifenilos policlorados (ng/g peso seco).	73
IV.	Pesticidas clorados (ng/g peso seco).	75
V.	Hidrocarburos alifáticos (µg/g peso seco).	77
VI.	Características de los Hidrocarburos Alifáticos (HA's).	79
VII.	Hidrocarburos aromáticos polinucleares (ng/g peso seco).	80
VIII.	Características de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP's).	85
IX.	HAP's de origen diagenético.	85
X.	Índices de hidrocarburos aromáticos polinucleares.	86

LISTA DE FIGURAS

1.	Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo.	12
2.	Características de los sedimentos de la Cuenca de las Californias: A) área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), B) carbono orgánico total (%), C) razón C/N.	22
3.	Bifenilos policlorados totales (ng g^{-1} peso seco).	24
4.	Pesticidas clorados totales (ng g^{-1} peso seco).	24
5.	Hidrocarburos alifáticos (HA's) totales ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) para: A) Núcleo I, B) Núcleo II, C) Núcleo III, D) Núcleo IV.	27
6.	Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's) totales (ng g^{-1} peso seco) para: A) Núcleo I, B) Núcleo II, C) Núcleo III, D) Núcleo IV.	29
7.	Concentraciones relativas de HAP's agrupados por el número de anillos para: A) Núcleo I, B) Núcleo II, C) Núcleo III, D) Núcleo IV.	38
8.	Concentraciones absolutas de HAP's de diferentes fuentes para: A) Núcleo I, B) Núcleo II, C) Núcleo III, D) Núcleo IV.	40

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes la zona fronteriza entre México y E.U.A. se ha visto afectada por un incremento demográfico. Ésto ha traído como consecuencia un aumento en los volúmenes de aguas residuales vertidas al mar vía emisores submarinos de las plantas de tratamiento del sur de California (SCCWRP, 1997). Asimismo, en el lado mexicano de la Cuenca de las Californias las aguas residuales son descargadas sobre la línea de costa con tratamiento primario.

Dentro de los compuestos conocidos como contaminantes orgánicos persistentes (COP's), los hidrocarburos del petróleo son una de las familias más estudiadas por los efectos nocivos sobre la biota, por su uso generalizado y por su amplia distribución en el ambiente. Los hidrocarburos del petróleo comprenden una amplia gama de compuestos con diferentes propiedades físicas y químicas (Blumer *et al.*, 1972).

1.1 Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's).

Debido a su extensa distribución y toxicidad, los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's) se han constituido en los principales objetos de estudio entre los hidrocarburos del petróleo. Se ha demostrado que algunos HAP's son xenobióticos, carcinogénicos y mutagénicos, que afectan los diferentes niveles ecológicos (desde el nivel de organismo hasta el de comunidades) y que culminan en la alteración de las cadenas tróficas (Blumer *et al.*, 1972; Bascom, 1982; Maher y Aislabie, 1992; Kennish, 1997). Los HAP's son una mezcla compleja de moléculas alquiladas y no alquiladas (Hites *et al.*, 1980). Éstos pueden ser generados a partir de diferentes fuentes: (1) De origen natural producidos por pirólisis (producto de incendios forestales y de pastizales), por filtraciones naturales y por aromatización *in situ*, resultado de transformaciones postdeposicionales de precursores biogénicos. Ejemplos de

este último caso son: El perileno, que es sintetizado a partir de quinonas de origen marino o terrestre; el reteno, derivado del ácido abiético, diterpeno presente en coníferas y en lípidos de plantas vasculares; fenantrenos alquilados, por dehidrogenación de esteroides; perhidrocrisenos polimetilados y perhidropicenos (Orr y Grady, 1967; Aizensthat, 1973; Wakeham *et al.*, 1979; Ramdahl, 1983; Louda y Baker, 1984). (2) De origen antropogénico producto de: (a) pirólisis de combustibles fósiles (carbón y petróleo) y de madera, y (b) petrogénico a consecuencia de derrames de petróleo. En general, se ha encontrado que los HAP's en sedimentos marinos son principalmente de origen pirogénico y sólo del 2 al 4% se asocian a fuentes petrogénicas (Hites *et al.*, 1977; Laflamme y Hites, 1978; Wakeham *et al.*, 1980a; Budzinski *et al.*, 1997).

Para determinar el origen de los HAP's en los diferentes compartimentos ambientales, se ha propuesto el cálculo de diversos índices. Entre los índices más empleados se encuentran: (a) La razón entre la distribución de los homólogos de alquilo (DHA) sobre la distribución de los compuestos relacionados (DCR) o no alquilados; (b) el cálculo de índices de HAP's individuales, tales como la razón fenantreno/antraceno (F/A); fluoranteno/pireno (Fl/P); benzo(a)antraceno/criseno (BaA/Cri) y (c) los diagramas ternarios (Maher y Aislabie, 1992).

Se ha determinado que, cuando los HAP's son de origen petrogénico, predominan las especies alquiladas sobre los compuestos no alquilados. En cambio, si la fuente es pirogénica, los homólogos de alquilo son escasos (Hites *et al.*, 1980; Cranwell y Koul, 1989; Zeng y Vista, 1997). En general, los índices de HAP's individuales Fl/P, BaA/Cri tienden a ser más bajos en muestras de origen petrogénico que en las de origen pirogénico, mientras que la razón F/A tiende a presentar valores mayores en las primeras. En las fuentes pirogénicas estas razones pueden variar como resultado del tipo de combustible empleado y de la temperatura de combustión. También se ha encontrado que los

hidrocarburos de origen petrogénico presentan mayor abundancia de HAP's de bajo peso molecular, en contraste con los de origen pirogénico, donde las especies de elevado peso molecular (pireno, benzopirenos y azarenos) son dominantes (Laflamme y Hites, 1978; Venkatesan *et al.*, 1980; Takada *et al.*, 1990; Maher y Aislabie, 1992; Wakeham, 1996).

1.2 Hidrocarburos alifáticos (HA's).

Aunque se considera que los hidrocarburos alifáticos (HA's) presentan baja toxicidad para la biota, éstos son útiles porque proveen información acerca de la fuente de los hidrocarburos en el medio. Éstos pueden ser originados por fuentes biogénicas, marinas o terrestres y petrogénicas (Venkatesan *et al.*, 1980; Wakeham, 1996; Tran *et al.*, 1997). Para identificar las fuentes de hidrocarburos usando los alcanos, se han empleado diversos índices, tales como: (1) El hidrocarburo alifático o n-alcano más abundante (HM); (2) la razón de los HA's de bajo peso molecular con respecto a los de alto peso molecular (LMW/HMW), el cual considera a aquellos menores de 20 carbonos con respecto a aquellos mayores de 21 carbonos; (3) la razón de los HA's totales con respecto al hexadecano, el cual es raro en lípidos, por lo que su valor es elevado en fuentes biogénicas; (4) el índice de preferencia del carbono (IPC); (5) la razón del pristano con respecto al heptadecano (Pri/C_{17}); (6) la razón del fitano con respecto al octadecano (Phy/C_{18}); y (7) la razón del pristano con respecto al fitano (Weston y Woolhouse, 1987; Cranwell y Koul, 1989; Terrell y Conteras, 1991; Wang y Fingas, 1995; Tran *et al.*, 1997; Norgate *et al.*, 1999).

Los HA's de origen petrogénico son una mezcla compleja de alcanos lineales, cíclicos y ramificados, lo que confiere una "joroba" típica en los cromatogramas conocida como mezcla compleja sin resolver (o U.C.M. por sus siglas en inglés). Además no existe una preferencia por carbonos pares e

impares, por lo que el índice de preferencia del carbono es igual a 1, presentan bajas concentraciones de alcanos de C_{21} - C_{35} , elevadas concentraciones de hidrocarburos totales, de pristano y fitano, así como algunos biomarcadores del tipo de esteranos y hopanos que ofrecen información acerca de la degradación, maduración y evolución del petróleo (Farrington *et al.*, 1977; Venkatesan *et al.*, 1980; Wakeham *et al.*, 1980a; Curiale *et al.*, 1985; Volkman *et al.*, 1992; Wakeham, 1996; Norgate *et al.*, 1999).

1.3 Mecanismos de transporte.

Los hidrocarburos del petróleo son introducidos al medio marino por diferentes mecanismos. En zonas costeras son movilizados principalmente por aportes fluviales, mientras que en el mar abierto y zonas remotas, el transporte atmosférico es dominante. Los aportes fluviales introducen HAP's de origen pirogénico y petrogénico, que se encuentran unidos a material particulado, como asfalto, partículas de llantas, lubricantes, diesel, grasas y aceites y del escape de los automóviles. En contraste, los HAP's de origen pirogénico son transportados principalmente a través de la atmósfera (Wakeham *et al.*, 1980a; Gschwend y Hites, 1981; Takada *et al.*, 1990; Budzinski *et al.*, 1997).

Durante su transporte los compuestos sufren transformaciones. Los que son transportados por vía atmosférica están expuestos a sufrir foto-oxidación, oxidarse al reaccionar con óxidos de nitrógeno o ser removidos del medio por las plantas. Estudios realizados en E.U.A., muestran que hasta un $44\% \pm 18\%$ de los HAP's antropogénicos son removidos por la vegetación, dependiendo del contenido lipídico de la misma y de la temperatura del ambiente (Simonich y Hites, 1994).

Los compuestos que se transportan por ríos y escurrimientos están sujetos a otras transformaciones. Los HA's de cadenas cortas se disuelven

rápidamente o son biodegradados, en tanto los de cadenas largas se adsorben a material particulado. Los HAP's de bajo peso molecular son también más solubles, volátiles y biodegradables, mientras que los de mayor peso molecular tienden a bioacumularse. La degradación biológica de los hidrocarburos puede ocurrir en ambientes óxicos o anóxicos, siendo más eficiente en medios óxicos (Rueter *et al.*, 1994; McNally *et al.*, 1998; Hayes *et al.*, 1999). Se ha observado que determinadas bacterias aeróbicas son capaces de utilizar al hidrógeno de los n-alcanos y de los ácidos grasos como donadores electrónicos, mientras que ciertas bacterias anaeróbicas emplean a los n-alcanos e hidrocarburos aromáticos (principalmente de 2 y 3 anillos) para reducir el sulfato. En general, se puede decir que la degradación y desadsorción en la columna de agua ocurre rápidamente (Rueter *et al.*, 1994; McNally *et al.*, 1998).

La serie de transformaciones que sufren los hidrocarburos del petróleo en el medio ambiente son capaces de producir un halo a partir de su fuente. En zonas remotas se observan bajas concentraciones de HA's y de HAP's (en el orden de los ng/g), mientras que en zonas urbanas, las concentraciones pueden llegar a ser altas (en el orden de los µg/g; Laflamme y Hites, 1978; Wakeham *et al.*, 1980a; Gschwend y Hites, 1981; Wakeham, 1996; Tran *et al.*, 1997). También puede presentarse un gradiente temporal observable en núcleos de sedimentos no bioturbados. Antes de 1850, las concentraciones de HAP's reportadas eran de 5 a 10 veces menores que en la actualidad, siendo principalmente resultado de incendios forestales. Después de 1850, se presentó un rápido incremento en la concentración de HAP's (2 a 3 veces mayor que en la actualidad) como consecuencia de la revolución industrial y en 1930 decreció como consecuencia del cambio del uso del carbón a petróleo y gas, como los combustibles más comunes (Laflamme y Hites, 1978; Hites *et al.*, 1980; Wakeham *et al.*, 1980a; Gschwend y Hites, 1981).

1.4 Aplicación de los hidrocarburos del petróleo.

Los hidrocarburos del petróleo pueden ser utilizados como trazadores de contaminación, pirogénica o petrogénica, y de fuentes de materia orgánica, autóctona o alóctona, lo cual nos puede ayudar a obtener un buen registro histórico en sedimentos no alterados.

1.5 Otros COP's importantes (Hidrocarburos clorados).

1.5.1. Bifenilos policlorados (BPC's).

Los BPC's comenzaron a ser producidos en E.U.A. en 1930 y se emplearon como parte de transformadores, capacitores, fluidos hidráulicos, lubricantes, adhesivos, pinturas, recubrimientos y aislantes. De 1930 a 1957 su uso fue mínimo, pero su producción se incrementó después de la segunda guerra mundial, alcanzando un máximo en el ámbito mundial en 1970. En el período comprendido entre 1970 y 1977 fueron prohibidos por la US-EPA (US Environmental Protection Agency), reflejándose en un decremento considerable de sus concentraciones ambientales (Hom *et al.*, 1974; Hermanson *et al.*, 1991; Valette-Silver *et al.*, 1993; Latimer y Quinn, 1996; Venkatesan *et al.*, 1999).

1.5.2. Pesticidas clorados.

Uno de los pesticidas más utilizado en la historia, es el DDT. El DDT (Diclorodifeniltricloroetano) comenzó a ser producido en 1940, su uso se incrementó ligeramente entre 1950-1955 y alcanzó un máximo en el período comprendido entre 1969-1974. Después de 1972 su uso fue restringido en E.U.A. A partir de su reglamentación, los pesticidas organoclorados fueron substituidos por organofosforados, carbofuranos y carbamatos, entre otros, debido a que estos pesticidas son más solubles, tienen un menor tiempo de residencia, presentan un coeficiente de partición con la materia orgánica más

bajo y son menos bioacumulables (Domagalski y Kuivila, 1993; Fuller *et al.*, 1999; Venkatesan *et al.*, 1999).

1.5.3 Aplicación.

En los últimos años, el uso de los hidrocarburos clorados y otros marcadores químicos (compuestos organosilícicos, organoestañados, organoplomo y algunos metales pesados, entre otros) se ha extendido como una técnica alternativa para el fechado de sedimentos. El método cuenta con las ventajas de ser más económico y en cuanto al equipo de laboratorio, genera datos más finos en períodos de tiempo relativamente corto (<100 años) y de no producir grandes discrepancias en sedimentos perturbados como ocurre con los isótopos radiactivos (Kilby y Batley, 1993). La principal desventaja de este método consiste en que en áreas alejadas a la fuente los marcadores químicos tienden a diluirse, lo que hace más difícil su análisis, razón por lo cual sólo se aplican satisfactoriamente en zonas cercanas a la fuente, tampoco se recomiendan en áreas donde la velocidad de sedimentación es mayor de 0.5 cm/año, debido a que en ellos, se ve favorecida la mezcla vertical del sedimento (Latimer y Quinn, 1996; Venkatesan *et al.*, 1999).

1.6 Perspectivas.

En la parte mexicana de la Cuenca de las Californias, la información sobre los niveles de contaminación y el origen de los hidrocarburos del petróleo es escasa, lo que impide tomar las medidas adecuadas para reducir la contaminación. Por ello, el presente trabajo tiene como propósito general conocer la concentración de algunos COP's en núcleos de sedimentos de la parte mexicana de la Cuenca de las Californias. Asimismo, se pretende conocer el origen de estos compuestos y se discute sobre los posibles

mecanismos de transporte de estos compuestos, desde la fuente hasta los sedimentos donde son acumulados.

2. ANTECEDENTES

Diversos autores han realizado estudios sobre registros históricos de los aportes de hidrocarburos del petróleo hacia el sedimento, determinando su origen, distribución, flujos, enriquecimiento, así como mecanismos de transporte y depositación (Hites *et al.*, 1977, 1980; Wakeham *et al.*, 1980a, 1980b; Gschwend y Hites, 1981; Pavoni *et al.*, 1987; Cranwell y Koul, 1989; Smith y Levy, 1990; Latimer y Quinn, 1996; Wakeham, 1996; Yunker *et al.*, 1996; Chernova *et al.*, 1999).

En la Cuenca de las Californias, los estudios de hidrocarburos del petróleo están principalmente enfocados a sedimentos superficiales. Éstos muestran que las zonas más contaminadas son los puertos de San Pedro (Los Angeles, E.U.A.) y Long Beach, a consecuencia de las actividades de navegación y al aporte de aguas residuales urbanas e industriales (Venkatesan *et al.*, 1980; Cross *et al.*, 1987). Estos estudios han mostrado que las zonas costeras presentan las mayores concentraciones de estos contaminantes y como consecuencia los más altos índices de toxicidad, además de reportarse anormalidades fenotípicas y genotípicas en diversos grupos de organismos (Bascom, 1982; Cross *et al.*, 1987). Simoneit y Kaplan (1980) encontraron como fuentes principales de HAP's en la región a las actividades antropogénicas y filtraciones naturales o "chapopoterías".

En la Bahía de San Francisco, California, los sedimentos superficiales presentan una variación espacial de hidrocarburos, como resultado de las condiciones hidrológicas, las descargas riverinas y los ciclos de marea (Domagalski y Kuivila, 1993). Los estudios efectuados en núcleos de sedimentos revelan una señal biogénica anterior a la colonización de la zona, y

posteriormente una señal antropogénica durante el presente siglo (Hostettler *et al.*, 1999; Pereira *et al.*, 1999; Van Geen y Luoma, 1999).

En el sur de California, se ha encontrado que los hidrocarburos alifáticos en los sedimentos son de origen antropogénico frente a la planta de tratamientos de aguas residuales de Punta Loma (PLWTP) y de origen biogénico frente a la ciudad de San Diego y la desembocadura del Río Tijuana (Tran *et al.*, 1997). Con respecto a los HAP's en la zona, éstos son principalmente de origen pirogénico y, en menor proporción de origen petrogénico sin ser identificadas las fuentes puntuales (Zeng y Vista, 1997).

Los estudios en la parte mexicana de la "Cuenca de las Californias" se limitan a aquellos realizados en la región fronteriza por Macías-Zamora (1996) y Macías-Zamora *et al.* (1997), y algunos trabajos en la Bahía de Todos Santos, Ensenada (Salas-Flóres, 1984; Mendoza-Vega, 1996; Villegas-Jiménez, 1996). Macías-Zamora (1996) y Macías-Zamora *et al.* (1997), indican que los hidrocarburos del petróleo muestran un gradiente de Norte a Sur, producto de las características físicas de la zona y un decremento hacia la costa. En la zona fronteriza dominan los hidrocarburos de origen antropogénico, presentándose sólo una pequeña contribución de origen biogénico. En la Bahía de Todos Santos son abundantes los HAP's de origen pirogénico, con excepción de la zona cercana al puerto de Ensenada, donde se presentan HAP's de origen petrogénico. Los trabajos anteriormente citados se enfocan a la distribución espacial de los hidrocarburos y no consideran la variación temporal de estos contaminantes en el medio ambiente. El objetivo del presente estudio es obtener un registro histórico de la contaminación por hidrocarburos del petróleo en la porción mexicana de la Cuenca de las Californias.

3. HIPÓTESIS

- Las mayores concentraciones de hidrocarburos de origen antropogénico se localizan en la región central de la Cuenca de las Californias, debido a la ubicación de las probables fuentes y las características físicas (corrientes) de la región.
- Las mayores concentraciones de hidrocarburos del petróleo se encuentran en sedimentos de depositación reciente debido al aumento en la densidad demográfica.

4. OBJETIVOS

1. Medir las concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares e hidrocarburos alifáticos en núcleos de sedimento en la región central de la Cuenca de las Californias.
2. Describir la variación vertical de los hidrocarburos de petróleo en los núcleos de sedimento.
3. Discutir el origen de los hidrocarburos de petróleo en la región.

5. ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio en el Pacífico Mexicano, abarca desde la frontera México-E.U.A., hasta Ensenada, B.C. ($31^{\circ}50'$ N a $32^{\circ}26'$ N; $117^{\circ}24'$ W a $117^{\circ}44'$ W). Forma parte de la región conocida como la Cuenca de las Californias, que se extiende desde Punta Concepción en Santa Bárbara, E.U.A., hasta Cabo Colonett en Baja California, México (Fig. 1).

La topografía de la Cuenca de las Californias es accidentada e incluye islas, planicies y cuencas de 600 a 2,500 m de profundidad. Las cuencas y los cañones submarinos sirven como trampas de sedimento fino y de material particulado proveniente de aguas de escurrimiento, procesos de erosión, aportes durante las tormentas, descargas de aguas residuales domésticas e

industriales, deposición atmosférica y de actividades de dragado, entre otras. Algunas de las cuencas, están completamente cerradas o semicerradas, confiriéndole una circulación restringida a las cuencas, favoreciendo la preservación de los sedimentos. Entre las cuencas más importantes se encuentran las de Santa Bárbara, Santa Mónica y San Pedro (Niiler *et al.*, 1989; Bookman, 1990; Dailey *et al.*, 1993).

El patrón de circulación en la Cuenca de las Californias es complejo. Al oeste de la Cuenca de las Californias, circula la corriente de California, la cual forma parte del giro anticiclónico del Pacífico Norte y se desplaza hacia el sur, con una velocidad promedio de 25 cm s^{-1} (Lynn y Simpson, 1987). En las zonas cercanas a la costa (ca. 150 Km), se presenta una inversión estacional en la dirección del flujo. Así, en otoño e invierno la corriente se desplaza hacia el norte y se denomina contracorriente costera. En julio se forma un giro ciclónico al Sur de Punta Concepción, a este giro se le denomina el remolino del sur de California, que está bien desarrollado en verano y otoño, pero es débil en invierno y primavera. Asimismo, existe una corriente de fondo, que se forma en el este del Pacífico Ecuatorial y fluye hacia los polos a lo largo de la costa de Norteamérica (Lynn y Simpson, 1987). Su profundidad, posición y espesor varían estacionalmente, dependiendo de la intensidad y dirección del viento; por lo que en primavera esta corriente es muy débil o ausente (Lynn y Simpson, 1987; Niiler *et al.*, 1989).

Las características oceanográficas a pequeña escala, están regidas por la topografía de la zona, que produce un fuerte flujo geostrófico principalmente en los primeros 100 m de profundidad, alcanzando una velocidad máxima de 10 cm s^{-1} (Lynn y Simpson, 1987; Niiler *et al.*, 1989; Bookman, 1990; Dailey *et al.*, 1993).

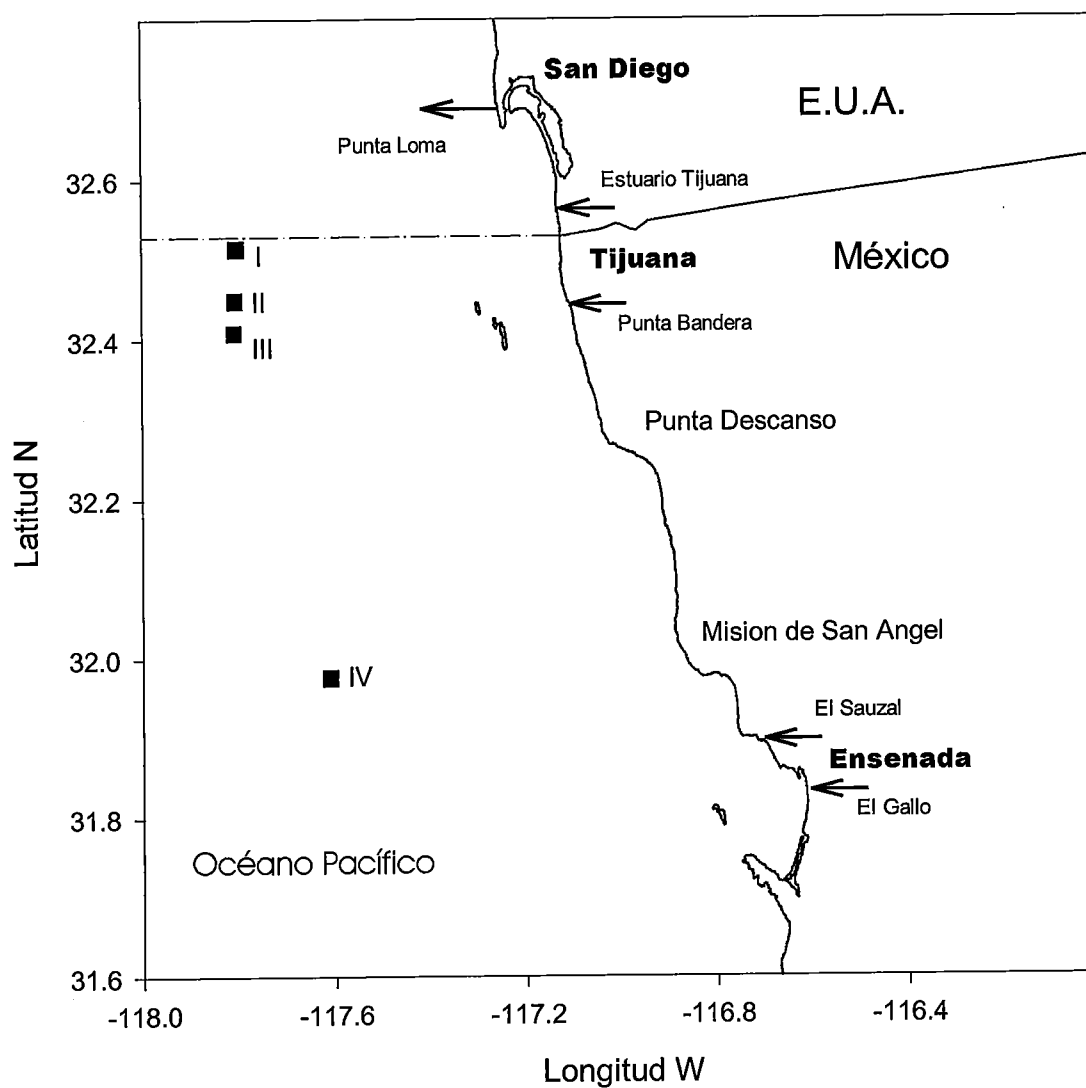


Fig. 1 Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo.

Los cambios climáticos son a gran escala, principalmente de tipo interanual como el fenómeno del Niño, donde las aguas frías son desplazadas

por aguas cálidas pobres en nutrientes, resultando en un cambio en la estructura de las comunidades (Bookman, 1990; Dailey *et al.*, 1993).

Debido a su carácter semiárido, la mayoría de los ríos están secos todo el año. Esta zona está influenciada por las descargas de aguas residuales de las ciudades y condados de San Diego, Los Angeles, Orange y Ventura en E.U.A. (Bascom, 1982), y por las descargas de aguas residuales de las ciudades de Tijuana (Planta de Punta Banderas) y Ensenada (Plantas del Gallo y El Sauzal) en el lado mexicano.

El oleaje, es un factor importante tanto en el transporte de aguas residuales descargadas en la línea de costa y escurrimientos, como en la erosión de playas (Bookman, 1990).

6. MATERIALES Y MÉTODOS.

6.1 *Procedimiento de colecta.*

Se colectaron 4 núcleos de sedimento en enero de 1998, a bordo del buque oceanográfico "Francisco de Ulloa", en el área localizada entre la frontera México-E.U.A. y Ensenada, B.C. a profundidades de 1,500 m (Fig. 1). Se empleó un muestreador de caja ("box corer") de 40x40x60 cm y un nucleador de gravedad. Una vez en la superficie, cada núcleo fue extruído, seccionado cada centímetro y almacenado a -20 °C en frascos ámbar de vidrio previamente descontaminado.

6.2 *Limpieza de material.*

El material de laboratorio se lavó con detergente Micro[®] y se quemó en una mufla a 400 °C por 4 horas. El material volumétrico se descontaminó con metanol y diclorometano.

6.3 Procedimiento de extracción de compuestos orgánicos.

Para el análisis de las muestras se utilizó la técnica propuesta por Zeng y Vista (1997): Los contaminantes orgánicos se extrajeron con un sistema Soxhlet, para lo cual se colocaron aproximadamente 15 g de sedimento seco en un “dedal” (o thimble) de extracción. Posteriormente se le agregó el surrogado de HAP's deuterados (naftaleno-d₈, acenaftileno-d₁₀, antraceno-d₁₀, criseno-d₁₂ y perileno-d₁₂) a una concentración de 5 µg/mL (10 veces el límite de detección). Se agregó fibra de cobre activado con HCl (para eliminar el azufre elemental) al matraz colector. La muestra se extrajo por 12 horas aproximadamente (1 ciclo/4 min) en 200 mL de diclorometano y el extracto se concentró en baño maría a 55 °C, colocando una columna Snyder sobre el matraz de extracción. Se transfirió a un tubo de concentración de 25 mL y se intercambió el solvente por hexano; finalmente se concentró a 1 mL con nitrógeno ultra alta pureza (UAP).

La separación y purificación del extracto se hizo por cromatografía líquida. Para esto, se colocó un tapón de fibra de vidrio y 0.5 cm de arena calcinada en el fondo de la columna cromatográfica (11x300 mm). Se agregaron 12 cm de gel de sílice desactivado al 3% con agua grado HPLC en suspensión con hexano, 6 cm de alúmina desactivada al 3% con agua grado HPLC en suspensión con hexano y finalmente 0.5 cm de arena calcinada como tapón. Se agregaron 10 mL de hexano a la columna y se drenó. Se colocó un matraz de 250 mL debajo de la columna y se transfirieron 0.5 mL del extracto a la columna usando una pipeta Pasteur. La columna se eluyó en secuencia con 15 mL de hexano para extraer la fracción alifática (fracción 1) y posteriormente con 40 mL de hexano: diclorometano (70:30 v/v) para extraer la fracción aromática (fracción 2). Ambas fracciones fueron concentradas a 0.5 mL.

6.4 Identificación y cuantificación.

6.4.1 Hidrocarburos alifáticos. La fracción alifática se analizó en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 Plus con detector de ionización de flama (GC/FID), equipado con un inyector split/splitless, en modo splitless y una columna capilar HP-5 (5% fenil-metil polisiloxano) de 30 m de longitud, 320 μm de diámetro y 0.25 μm de espesor de fase estacionaria. La temperatura de la columna se programó de 70 °C (3 min) a 300 °C (25 min) con un aumento de 7 °C/min. Se utilizó hidrógeno a una presión constante de 8 mPa, como gas acarreador. La temperatura del inyector se mantuvo a 275 °C y la del detector a 315 °C. Se inyectaron manualmente 2 μL de la muestra.

La cuantificación se realizó por el método del estándar externo. Los estándares utilizados fueron UST-310 (C_{17} , C_{18} , pristano y fitano) y SFL-601 (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24} , C_{26} , C_{28} , C_{30} , C_{32} , C_{34} , C_{36} , C_{38} , C_{40}) del laboratorio Ultra Scientific.

6.4.2 Hidrocarburos aromáticos polinucleares. La fracción aromática se analizó en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II acoplado a un espectrómetro de masas HP 5972 (GC/MS), equipado con un inyector split/splitless, modo splitless. La temperatura del inyector se mantuvo a 280 °C y la del detector a 300 °C. La temperatura programada del GC fue de 70 °C (3.00 min) a 300 °C (26 min) con un incremento en la temperatura de 5 °C/min; con un tiempo total de corrida de 75 min. El gas transportador fue Helio con una presión constante de 8.83 Psi. La columna capilar usada fue una HP-5 (5 % fenil-metil polisiloxano) de 30 m de longitud, 250 μm de diámetro interno y 0.25 μm de grosor de fase estacionaria. El detector selectivo de masas operó bajo el modo de monitoreo de ion total comprendiendo masas de 50 a 550 (el modo de ionización fue por impacto de electrones de 70 eV, 2000 V, 1.5 barridos/s, tiempo de colecta/ion: 40 ms).

La cuantificación se realizó por el método del estándar interno, utilizándose HAP's deuterados (naftaleno-d₈, fenantreno-d₁₀, acenafteno-d₁₀, acenaftileno-d₁₀, perileno-d₁₂). Se midió el factor de respuesta de los diferentes compuestos, inyectando un estándar de referencia del laboratorio AccuStandard Inc. que contenía 28 hidrocarburos aromáticos en diclorometano (Naftaleno, SC₁-Naftaleno, Bifenil, SC₂-Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, SC₃-Naftaleno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, SC₁-Fenantreno, 3,6-Dimetilfenantreno, Fluoranteno, Pireno, 2,3-Benzofluoreno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(e)pireno, Benzo(a)pireno, Perileno, 9,10-Difenilanthraceno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno) y un estándar de recuperación (p-terfenil-d₁₄) del laboratorio Ultrascientific.

El factor de respuesta (FR) se calculó con la siguiente fórmula:

$$FR = (A_a * C_{surr}) / (A_{surr} * C_a)$$

Donde:

FR= Factor de respuesta por HAP deuterado.

A_a= Área del analito de interés.

A_{surr}= Área del surrogado.

C_a= Concentración del analito de interés.

C_{surr}= Concentración del surrogado.

El cálculo de la concentración del extracto fue el siguiente:

$$Ce = (A_a * C_{surr}) / (A_{surr} * FR)$$

Donde:

Ce= Concentración del extracto.

El cálculo de la concentración en el sedimento fue el siguiente:

$$C = Ce * (V/Sw)$$

Donde:

C= Concentración en el sedimento.

V= Volumen del extracto.

Sw= Peso seco de la muestra.

El porcentaje de recuperación se calculó de la siguiente manera:

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

Donde:

PR= Porcentaje de recuperación.

C_{is} = Concentración del estándar interno (p-terfenil- d_{14}).

A_{is} = Área del estándar interno (p-terfenil- d_{14}).

FR_{sis} = Factor de respuesta de la mezcla Surrogado+Estándar Interno, obtenido por:

$$FR_{sis} = (A_{surr} * C_{is}) / (A_{is} * C_{surr})$$

6.4.2.1 Control de calidad analítica.

Se analizaron estándares de referencia HS-3 del laboratorio NRCC (National Research Council of Canada) y estándares de calibración interna (SMBE6) de SCCWRP (Southern California Coastal Water Research Project). Las muestras analizadas presentaron del 60 al 101 % de recuperación, con un promedio de 85 %.

6.4.3 Hidrocarburos clorados. La estimación de la reconstrucción cronológica de los núcleos de sedimentos se realizó empleando los perfiles de compuestos organoclorados (Pesticidas y BPC's). Los pesticidas y BPC's se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 con detector de captura de electrones (GC/ECD), equipado con un inyector split/splitless, modo splitless. Se utilizó una columna capilar de sílica fundida DB-XLB de 60 m de longitud, 320 μ m de diámetro y 0.25 μ m de espesor. La temperatura de la columna se programó de 60 °C a 300 °C (25 min), con tres rampas de temperatura, la primera a 150 °C, la segunda a 250 °C y la tercera de 300 °C; siendo un tiempo total de corrida de 92 min. Como gas acarreador se usó Helio, a una presión constante de 25

Psi. La temperatura del inyector se mantuvo a 275 °C y la del detector a 325°C. Se inyectaron manualmente 2 µL de cada muestra.

La cuantificación se realizó con el método del estándar interno. Para determinar el porcentaje de recuperación se agregaron el surrogado (Tetracloro-m-xileno o TCMx, BPC₆₅ y BPC₂₀₉) como estándar interno antes de la extracción, y estándares de recuperación (BPC₃₀ y BPC₂₀₅) antes de la inyección, a una concentración de 10 µg/mL (10 veces el límite de detección). Los BPC's fueron identificados con un estándar de referencia del laboratorio AccuStandard Inc. que contenía 41 congéneres de BPC's (Tabla I). Los pesticidas fueron identificados con un estándar de referencia del laboratorio UltraScientific US-127 que contenía 18 compuestos (Tabla I).

La concentración se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$C = A * (A_a/A_{surr})B * (I_{surr}/Sw)$$

Donde:

C = Concentración.

A = Constante (intercepto).

B = Constante (pendiente).

A_a = Área del analito de interés.

A_{surr} = Área del surrogado (BPC₆₅ o BPC₂₀₉).

I_{surr} = Concentración del surrogado agregado a la muestra.

Sw = Peso seco de la muestra.

El porcentaje de recuperación se calculó de la siguiente manera:

$$PR = (RAM/RAS) * 100$$

Donde:

PR = Porcentaje de recuperación.

RAM= Razón de las muestras.

RAS= Razón del estándar.

$$RAM = (A_{surr}/A_{is})$$

$$RAS = (A_{surr}/A_{is})$$

Donde:

A_{surr} = Área del surrogado (BPC₆₅ o BPC₂₀₉)

A_{is} = Área del estándar interno (BPC₃₀ o BPC₂₀₅)

6.4.3.1 Control de calidad analítica.

Se analizaron estándares de referencia HS-1 del laboratorio NRCC. Y estándares de calibración interna SMBE6 del laboratorio SCCWRP. Las muestras analizadas presentaron del 52 al 120 % de recuperación, con un promedio de 93 %.

6.4.4 Límite de detección.

Los límites de detección de los compuestos orgánicos: hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos polinucleares e hidrocarburos clorados (Tabla I), se calcularon por el método propuesto por Foley y Dorsey (1984) y Vial y Jardy (1999), que se resume en la siguiente ecuación:

$$\text{L.D.} = 3 \cdot \text{SD} / \text{FR}$$

Donde:

L.D. = Límite de detección.

SD = Desviación estándar del ruido de los blancos.

FR = Factor de respuesta del analito de interés.

6.5 Cálculo del área superficial del sedimento.

La determinación del área superficial de las partículas, es un parámetro importante debido a que la adsorción de contaminantes orgánicos a las superficies de las partículas juega un papel importante en la distribución y biodisponibilidad de los COP's en el medio ambiente acuático (Keil *et al.*, 1994, 1997; Mayer, 1994; Hedges y Keil, 1995; Bergamaschi *et al.*, 1997; Gustafsson *et al.*, 1997; Thimsen y Keil, 1998; Kubicki y Apitz, 1999).

El análisis de área superficial se efectuó en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de la Materia Condensada de la U.NA.M., Ensenada. El análisis se determinó por adsorción de nitrógeno, usando el método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) multipuntos. Se pesaron 0.5 g de sedimento seco y las muestras se trataron a 350 °C durante 12 horas, para remover la materia orgánica, y se purgaron durante 2 horas con argón a 200 °C. El análisis se realizó en un analizador de área superficial marca Micromeritics modelo Gemini, bajo condiciones establecidas en el manual. Se utilizaron 5 puntos dentro del rango de presiones relativas (P/P_0) de 0.1 a 0.3.

Para efectos de calibración y para determinar la reproducibilidad del método, se analizaron un estándar de área superficial baja (caolinita $16.2 \pm 0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y otro de área superficial alta (sílica-alúmina $218 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

6.6 Carbono y nitrógeno orgánico total.

La razón C/N permite distinguir entre materia orgánica de origen marino y terrestre (Bergamaschi *et al.*, 1997; Mitra *et al.*, 1999; Pereira *et al.*, 1999). Se han reportado valores de 4 a 12 para plancton fresco, 6 para bacterias y, de 12 a 14 ó > 18 para las plantas terrestres (Prahl *et al.*, 1984; Middelburg, 1992; Bergamaschi *et al.*, 1997).

El análisis del contenido de carbono orgánico y nitrógeno orgánico total se realizó en la Universidad de California en Santa Bárbara. Este análisis se realizó en un analizador elemental Exeter Analytical, modelo CEC 440HA. Para el análisis elemental se emplearon ca. 0.5 g de sedimento seco, que fue previamente tratado con 5 mL de HCl 2N durante 24 horas y secado a 60 °C para eliminar los carbonatos.

7. RESULTADOS

7.1 Características de los sedimentos.

Los sedimentos colectados son principalmente de tamaño arcillas, con áreas superficiales entre 9.1 (1 cmbs) y 17.5 m²g⁻¹ (18 cmbs) para el núcleo I; de 10.1 (3 cmbs) a 16.8 m²g⁻¹ (1 cmbs) para el núcleo II; de 10.4 (9 cmbs) a 15.7 m²g⁻¹ (15 cmbs) para el núcleo III; y de 7.6 (2 cmbs) a 16.3 m²g⁻¹ (13 cmbs) para el núcleo IV (donde cmbs representa: centímetros bajo superficie del sedimento; Tabla II; Fig. 2a).

Las concentraciones de COT en los núcleos fueron muy uniformes (Fig. 2b), fluctuando entre 1.9 (25 cmbs) y 2.7 % (1 cmbs) para el núcleo I; de 2.3 (13 cmbs) a 2.4 % (1 y 5 cmbs) para el núcleo II; de 1.8 (15 cmbs) a 2.2 % (1 cmbs) para el núcleo III; y de 1.6 (15 cmbs) a 2.1 % (7 cmbs) para el núcleo IV, valores similares a los reportados para ambientes costeros. Para sedimentos marinos, se han reportado concentraciones menores al 5 % de carbono orgánico total (COT), correspondiendo valores del 1 al 3 % para ambientes costeros y del 0.1 al 1 % para sedimentos profundos (Bergamaschi *et al.*, 1997). Sin embargo, se encuentran valores más elevados para zonas de alta productividad, aguas poco profundas (< 75 m) y zonas de mínimo oxígeno; para estas últimas se reportan valores del 4 al 20% (Keil *et al.*, 1994, 1997; Mayer, 1994; Bergamaschi *et al.*, 1997).

Las razones encontradas presentaron poca variación, oscilando entre 7.2 y 8.1 (Fig. 2c). Sus valores indican mezcla de entradas de materia orgánica de origen marino y terrestre altamente degradado (Pereira *et al.*, 1999).

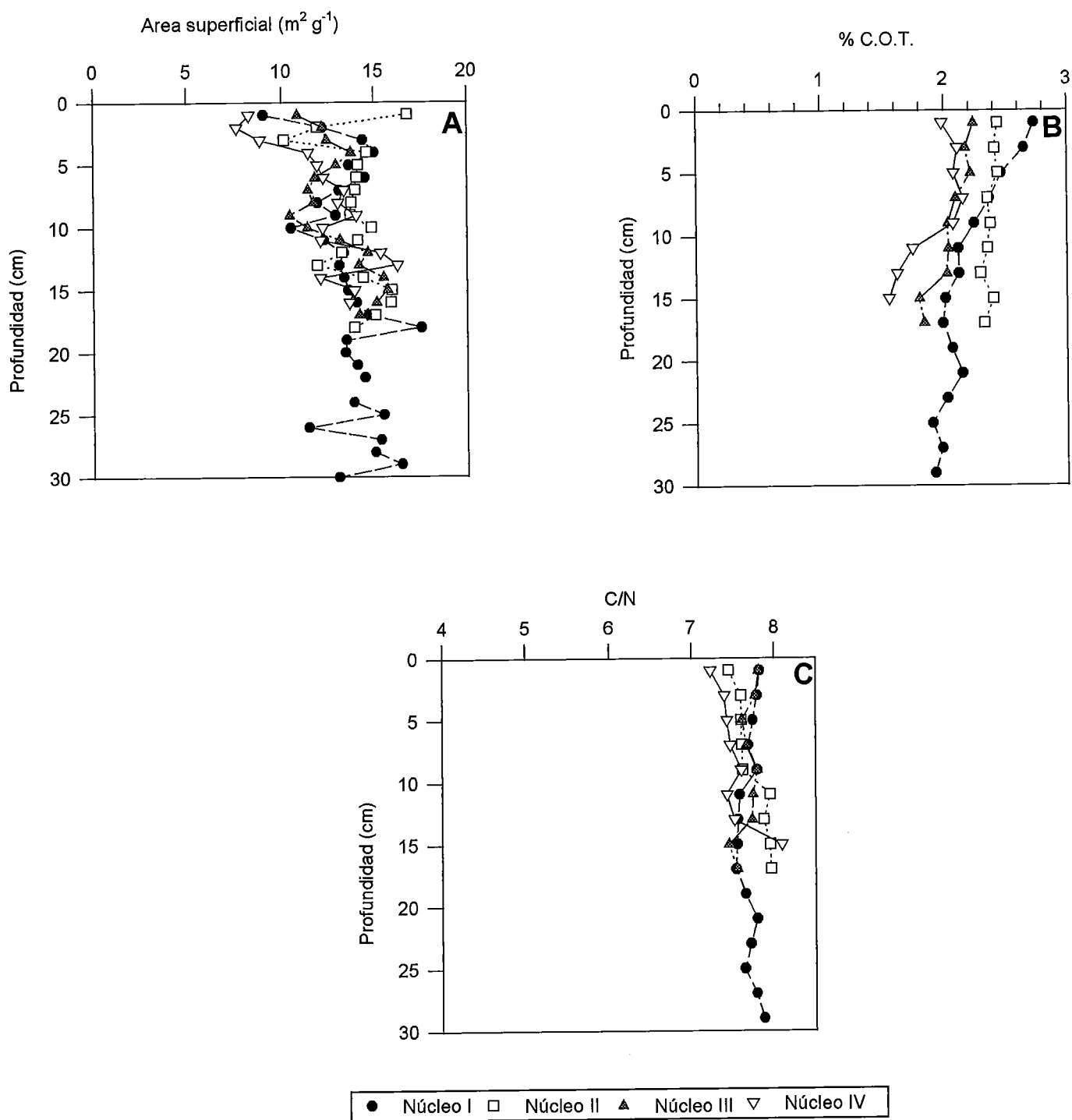


Fig. 2 Características de los sedimentos de la Cuenca de las Californias: A) área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), B) carbono orgánico total (%), C) razón C/N

7.2 Cronología química.

En el presente trabajo, la cronología de los sedimentos se realizó por medio del marcador químico BPC's. Los BPC's son compuestos orgánicos sintéticos químicamente estables, resistentes a la biodegradación e hidrofóbicos por lo que tienden a unirse a las partículas finas y permanecer en los sedimentos por largos períodos de tiempo (Kilby y Batley, 1993; Phillips *et al.*, 1997).

7.2.1 Bifenilos policlorados en la Cuenca de las Californias.

En la tabla III se muestran los resultados de los BPC's obtenidos en los núcleos. Las concentraciones totales oscilaron entre 0.18 (12 cmbs) y 1.64 ng/g (1 cmbs) para el núcleo I, entre 0.28 (7 cmbs) y 7.15 ng/g (1 cmbs) para el núcleo II, entre 0.50 (3 cmbs) y 1.43 ng/g (1 cmbs) para el núcleo III y entre 0.18 (4 cmbs) y 1.54 ng/g (1 cmbs) para el núcleo IV (Fig. 3). Estas concentraciones son bajas, pero 3 órdenes de magnitud mayor a sus límites de detección (<0.001 a 0.008 ng/g).

Debido a las bajas concentraciones encontradas, se empleó la fecha de mayor utilización a escala mundial (1970) para el primer máximo y se consideró una razón de depositación constante. Se calcularon las siguientes tasas de sedimentación: Núcleo I, 0.55 cm/año; núcleo II, 0.27 cm/año; núcleo III, 0.36 cm/año y núcleo IV, 0.17 cm/año.

7.2.2 Pesticidas clorados en la Cuenca de las Californias.

Los pesticidas encontrados están constituidos principalmente por el p,p'-DDT y sus metabolitos (p,p'-DDE y p,p'-DDD) y bajas concentraciones de γ -clordano y γ -BHC (Tabla IV).

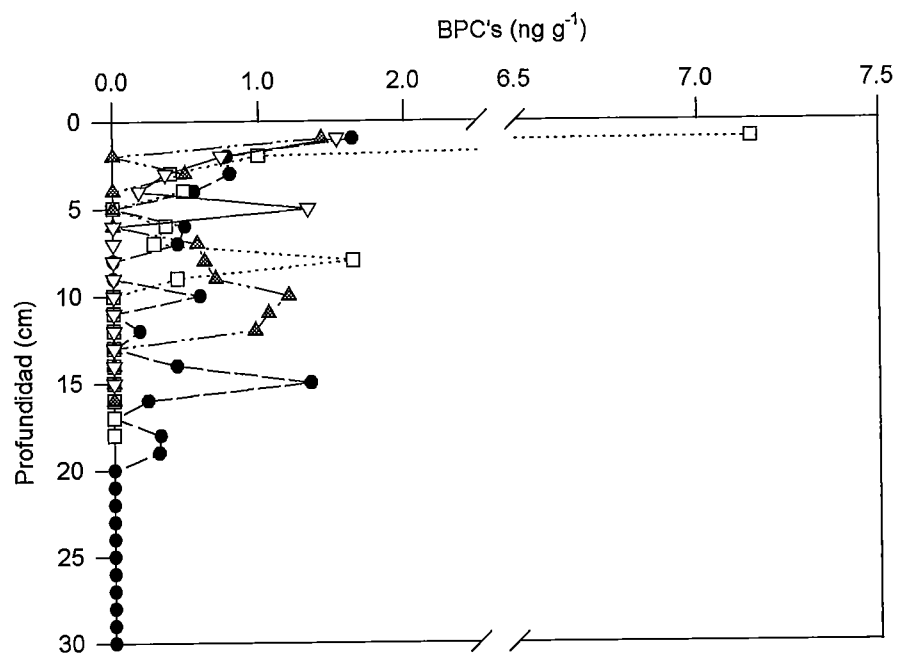


Fig. 3 Bifenilos policlorados totales (ng g^{-1} peso seco).

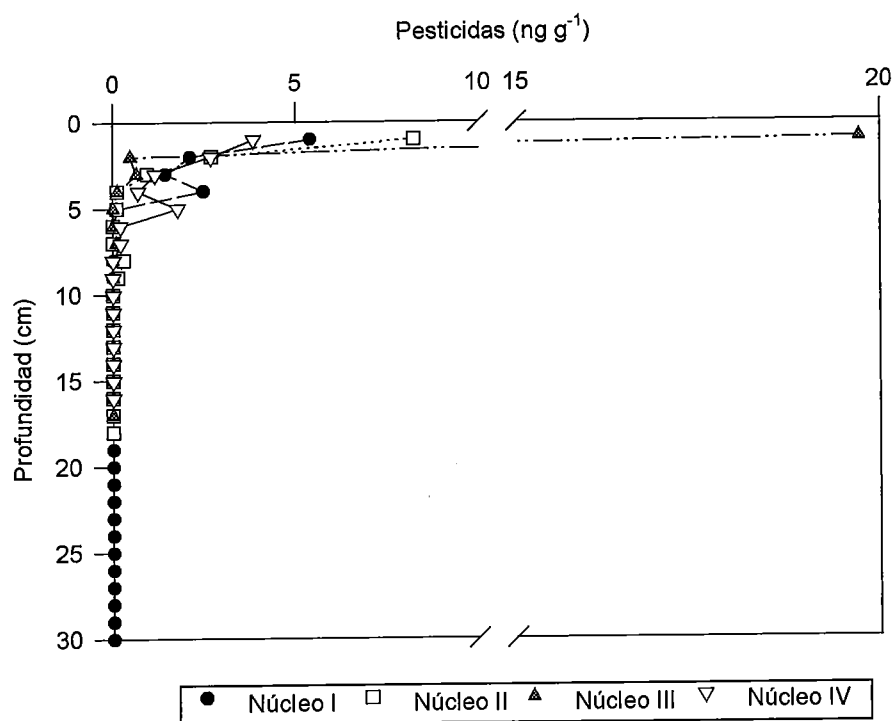


Fig. 4 Pesticidas clorados totales (ng g^{-1} peso seco).

Para el núcleo I (Fig. 4), la concentración total varió entre 0.12 (5 cmbs) y 5.40 ng/g (1 cmbs); para el núcleo II, entre 0.10 (5 cmbs) y 8.24 (1 cmbs); para el núcleo III, entre 0.09 (7 cmbs) y 19.71 ng/g (1 cmbs) y para el núcleo IV entre 0.21 (6 cmbs) y 3.85 (1 cmbs).

En la zona de estudio, el DDT y sus metabolitos constituyeron el 92 % de los pesticidas totales para el núcleo I, el 95 % para el núcleo II y el 97 % para los núcleos III y IV. Debido a que su mayor utilización en la zona se presentó en 1972 y asumiendo una sedimentación constante, se calcularon tasas de sedimentación de 0.2 cm/año para el núcleo I, 0.36 cm/año para el núcleo II, 0.28 cm/año para el núcleo III y de 0.24 cm/año para el núcleo IV. Así, conjuntando esta información con la generada por BPC's, se obtuvieron las siguientes tasas de sedimentación (Tabla I):

Tabla I. Razón de sedimentación estimada (cm/año)			
Núcleo	BPC's	DDT's	Promedio
I	0.55	0.20	0.37 ± 0.25
II	0.27	0.36	0.31 ± 0.06
III	0.36	0.28	0.32 ± 0.06
IV	0.17	0.24	0.20 ± 0.05

Otros pesticidas organoclorados reportados para la Bahía de San Francisco posterior a 1952 son el α -clordano, dieldrín y aldrín (Venkatesan *et al.*, 1999), siendo el de mayor importancia el α -clordano. En el presente trabajo se encontró un isómero, el γ -clordano, que sumó < 7 % de los pesticidas totales en el núcleo I, < 2 % en los núcleos II y III y el 3 % en el núcleo IV. El γ -BHC (Hexacloro ciclohexano) representó < 2 % de los pesticidas totales en los núcleos I y II, < 1 % en el núcleo III, mientras que en el núcleo IV no fue detectado. Finalmente, el α -BHC representó < 2 % del núcleo II, < 1 % del

núcleo III y no se detectó en los núcleos I y IV. Basándose en las cronologías calculadas, se estima que el γ -clordano fue introducido al medio a partir de mediados de los 80's.

7.3 Hidrocarburos alifáticos (HA's).

En la tabla V se muestran los resultados de los alcanos obtenidos para los diferentes núcleos. El núcleo I (Fig. 5) presenta concentraciones totales de 0.4 (a los 30 cmbs) a 3.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (a los 5 cmbs), el intervalo para el núcleo II fue de 0.3 (9 cmbs) a 3.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (1 cmbs), el núcleo III los HA's variaron de 0.6 (16 cmbs) hasta los 2.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (6 cmbs) y en el núcleo IV se encontraron entre 0.7 (6 cmbs) hasta 1.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (8 cmbs).

En los núcleos de sedimentos estudiados no se encontraron evidencias de alcanos petrogénicos, tales como la mezcla compleja sin resolver (U.C.M.), así como tampoco hidrocarburos ramificados (pristano y fitano). En general, los HA's predominantes fueron de cadena larga de 27 a 33 carbonos, con una marcada preferencia por los carbonos impares, con algunas excepciones indicadas en la Tabla V.

El hidrocarburo dominante (HM), fue el nC_{29} . El índice de preferencia por el carbono (IPC), además de otros índices mencionados en la Tabla VI, ofrecen información sobre el origen de estos compuestos. El ICP está dado por la fórmula propuesta por Colombo *et al.* (1989):

$$\text{ICP} = 2 * (\text{nC}_{27} + \text{nC}_{29}) / (\text{nC}_{26} + 2 * \text{nC}_{28} + \text{nC}_{30})$$

Así, el IPC fue ≥ 0 .

7.4 Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's).

Los niveles de HAP's totales en el núcleo I fluctuaron entre 0.99 (26 cmbs) hasta 363.3 ng g^{-1} (7 cmbs), en el núcleo II entre 1.6 (12 cmbs) hasta

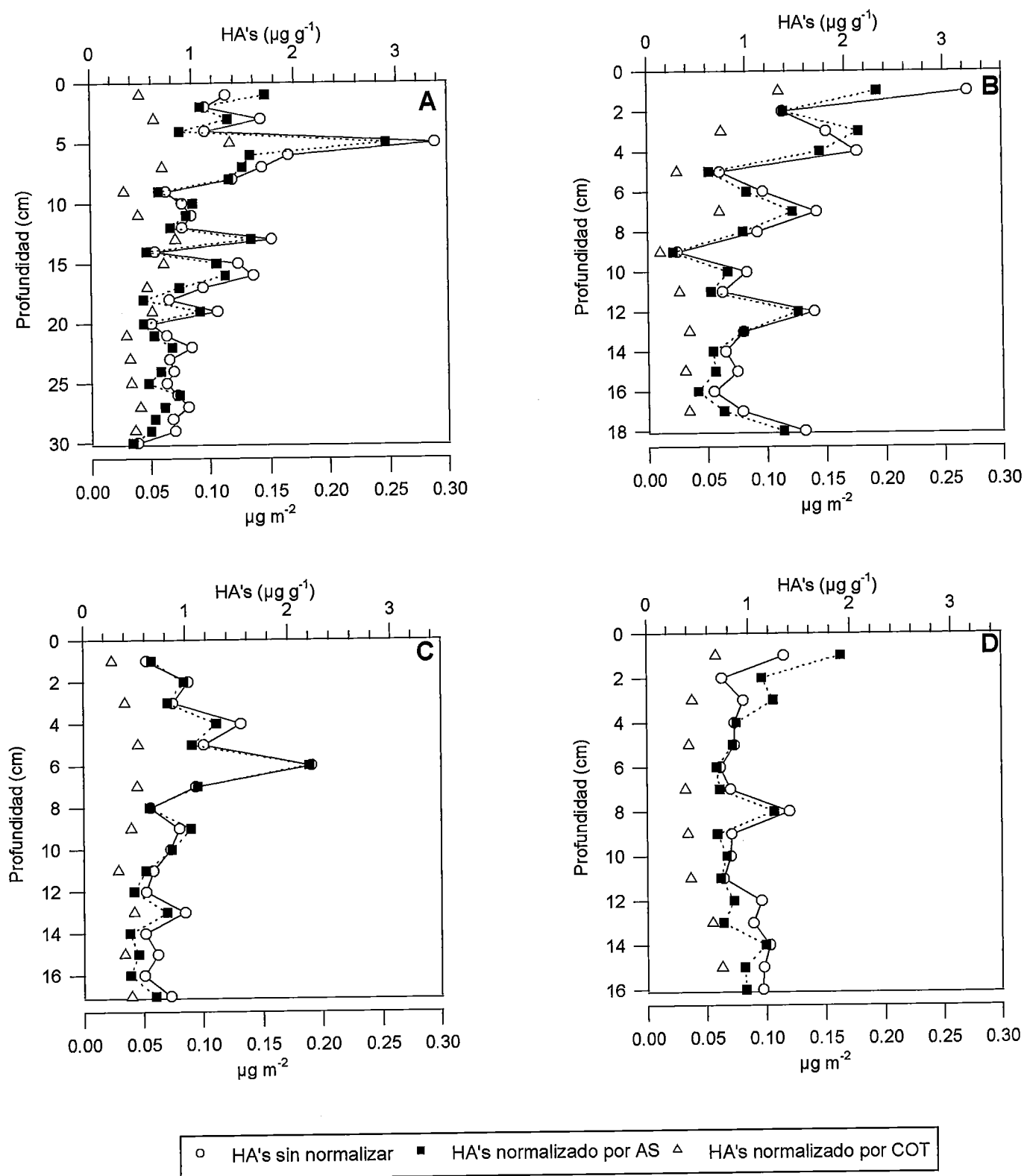


Fig. 5 Hidrocarburos alifáticos (HA's) totales ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) para: A) Núcleo I, B) Núcleo II, C) Núcleo III, D) Núcleo IV.

68.8 ng g⁻¹ (1 cmbs), en el núcleo III entre 1.4 (9 cmbs) a 35.9 ng g⁻¹ (2 cmbs) y en el núcleo IV entre 13.7 (4 cmbs) hasta 673.4 ng g⁻¹ (13 cmbs) (Fig. 6).

Núcleo I. Los hidrocarburos dominantes de dos anillos fueron los naftalenos alquilados, de tres anillos el fluoreno, de 4 anillos el pireno, de 5 anillos el perileno y de 6 anillos sólo se encontró el benzo(g,h,i)perileno a 1 cm de profundidad. El fluoranteno y el pireno (HAP's de 4 anillos) se comportaron de manera similar, la máxima concentración se presentó a los 24 cm, profundidad en la cual el criseno también presenta la máxima concentración. El perileno fue el único HAP de 5 anillos presente, pero no mostró el mismo comportamiento que los HAP's de 4 anillos, por lo que se sugiere un origen diferente (Tabla VII).

Núcleo II. Los hidrocarburos dominantes de dos anillos fueron el naftaleno, de tres anillos el fenantreno, de 4 anillos el pireno, y de 5 anillos el perileno; este último estuvo presente en todas las profundidades y mostró una distribución similar a los HAP's de 4 anillos con excepción de las zonas más profundas (15-18 cm). No se detectaron HAP's de 6 anillos (Tabla VII).

Núcleo III. Los hidrocarburos dominantes fueron el naftaleno (2 anillos), el fenantreno (3 anillos), el fluoranteno (4 anillos). No se detectaron HAP's de 5 y 6 anillos, con excepción del perileno, que estuvo presente en la mayor parte del núcleo, el benzo(b)fluoranteno (a 2 cmbs) y benzo(a)pireno (a 12 cmbs). El perileno, mostró un comportamiento diferente a los HAP's de 4 anillos (Tabla VII).

Núcleo IV. En los primeros 5 cm se observó una relación muy estrecha en los hidrocarburos de 4 y 5 anillos (fluoranteno, pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno), siendo los más abundantes el fluoranteno y el pireno, que estuvieron presentes en la mayor parte del núcleo. En contraste, el perileno mostro un patrón de distribución diferente a los compuestos antes mencionados. Finalmente, en las zonas más profundas del núcleo dominaron los naftalenos alquilados (2 anillos) (Tabla VII).

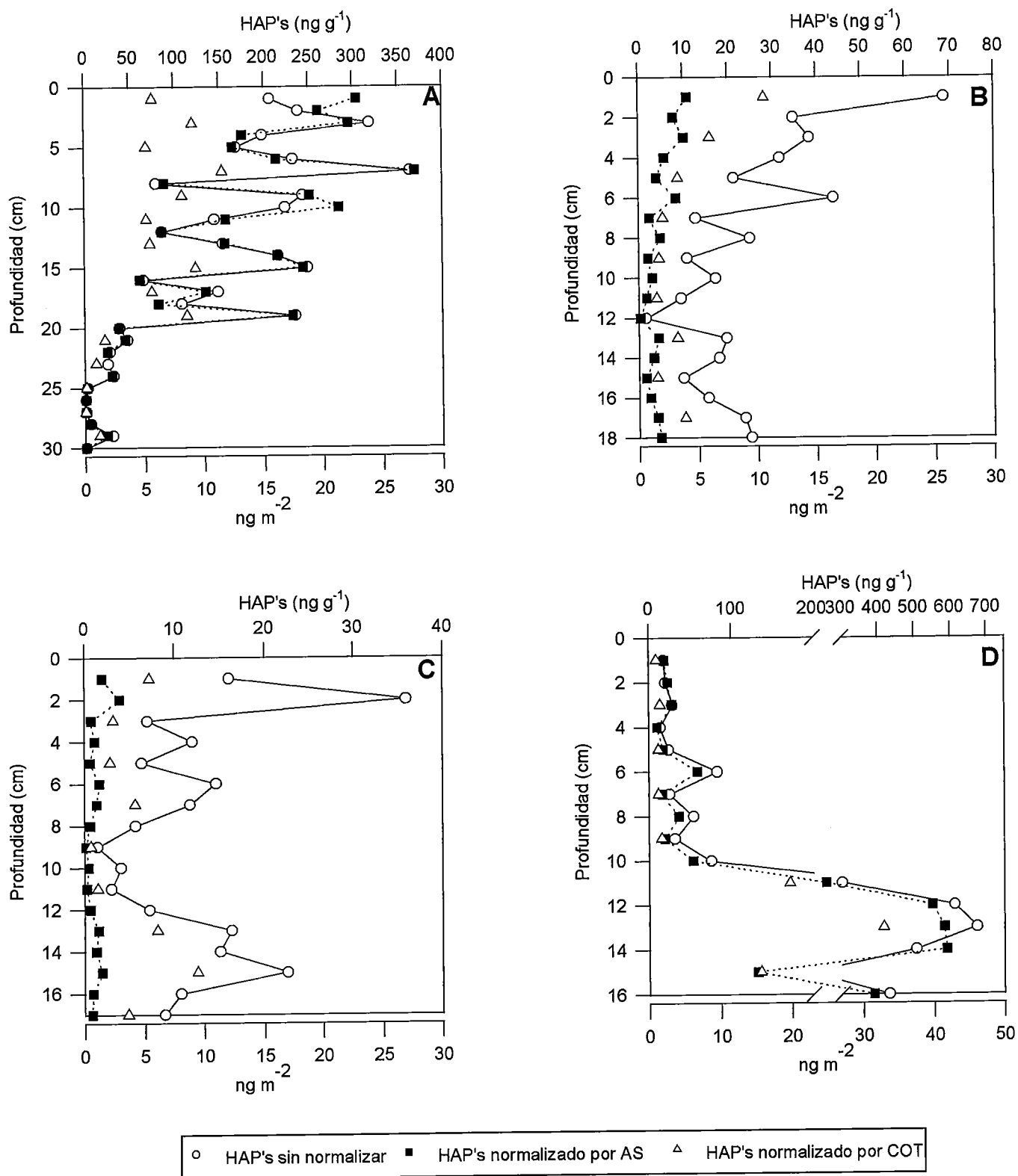


Fig. 6 Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's) totales (ng g^{-1} peso seco) para: A) Núcleo I, B) Núcleo II, C) Núcleo III, D) Núcleo IV. Observe las diferencias en las escalas.

Para tratar de determinar el origen de los HAP's en estos sedimentos, se utilizaron varios índices que se describen a continuación. Los valores numéricos se presentan en la Tabla X.

7.4.1 HAP's individuales.

7.4.1.1 Naftalenos (N). Incluye la suma de naftalenos alquilados y no alquilado, que son característicos de petróleo crudo relativamente no intemperizado. Junto con el fenantreno, los naftalenos son útiles para identificar las entradas petrogénicas relacionadas con el petróleo crudo, por lo que pueden presentarse naturalmente en concentraciones elevadas (Steinhauer y Boehm, 1992). En los núcleos I y IV, la concentración de estos compuestos fue elevada, con un promedio de 113.5 y 170.5 ng g⁻¹, respectivamente. En los núcleos II y III las concentraciones fueron bajas, con promedios de 9.3 y 4.3 ng g⁻¹, respectivamente.

7.4.1.2 Fluoreno (Flu). También la presencia de fluoreno se ha asociado con fuentes petrogénicas (Steinhauer y Boehm, 1992). En general, su concentración fue baja en estas muestras, con un promedio de 7.1 ng g⁻¹ para el núcleo I, de 0.1 ng g⁻¹ para el núcleo II y de 7.7 ng g⁻¹ para el núcleo IV, en el núcleo III el fluoreno no fué detectado.

7.4.1.3 Fenantreno (F). Es la suma de fenantrenos alquilados y no alquilado que pueden tener su origen en fuentes petrogénicas, pirogénicas y diagenéticas (Steinhauer y Boehm, 1992). La concentración promedio fue de 2.9 ng g⁻¹ para el núcleo I, de 4.9 ng g⁻¹ para el núcleo II, de 3.3 ng g⁻¹ para el núcleo III y de 4.1 ng g⁻¹ para el núcleo IV.

7.4.1.4 4,5-HAP. Es la suma de hidrocarburos de 4 y 5 anillos y son indicadores de fuentes pirogénicas. En general, las concentraciones fueron bajas, presentando un promedio de 3.3 ng g⁻¹ para el núcleo I, 7.9 ng g⁻¹ para el núcleo II, 3.5 ng g⁻¹ para el núcleo III y 8.5 ng g⁻¹ para el núcleo IV.

7.4.2 Razones de HAP's individuales.

Se ha encontrado que a bajas temperaturas (petrogénesis), donde hay una mayor estabilidad térmica se forman los isómeros más estables (fenantreno, pireno, criseno). A altas temperaturas (pirogénesis) aumenta la energía de formación (entalpía), por lo que se ven favorecidos los isómeros más inestables, como el antraceno, fluoranteno y benzo(a)antraceno, entre otros. Esto permite diferenciar ambas fuentes a través de índices de HAP's individuales (Wakeham *et al.*, 1980a; Budzinski y Garrigues, 1995; Baumard *et al.*, 1999).

Se ha propuesto que valores altos en la razón FI/Pir y bajos de F/A son típicos de fuentes pirogénicas y que los de baja razón FI/Pir y alta razón F/A son característicos de fuentes petrogénicas.

7.4.2.1 Fenantreno/Antraceno (F/A) (Isómeros P.M.= 178). En este estudio, debido a que el antraceno estuvo ausente en la mayoría de las muestras, los valores de la razón F/A no pudieron ser calculados, excepto para los núcleos II a los 3 cm de profundidad (II-3cmbs), III-6cmbs, los que presentaron un valor $F/A > 1.0$. La ausencia de antraceno puede deberse a tres factores: (1) a su menor estabilidad en el medio, (2) a que se produce más lentamente o (3) a que su límite de detección fue muy alto (Wakeham *et al.*, 1980a; Budzinski *et al.*, 1997). Se ha encontrado valores de $F/A < 10.0$ para fuentes pirogénicas y > 10 para fuentes petrogénicas. Por ejemplo, el diesel puede alcanzar valores de hasta 37 (Budzinski *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1999). En sitios urbanos se ha encontrado que esta razón varía entre 3 y 4, pero en zonas alejadas de la fuente se elevan hasta 10 y 30, debido a una mayor fotooxidación, solubilidad y oxidación del antraceno (Gschwend y Hites, 1981).

7.4.2.2 Fluoranteno/Pireno (FI/Pir). Diversos estudios muestran que la razón FI/Pir varía entre 1.3 a 1.7 en lugares alejados de las fuentes. Valores mayores, se han encontrado en sedimentos depositados antes de la revolución industrial. En zonas urbanas, son de ca. 1.0 y entre 0.6 a 0.8 en los polvos de

la calle (Gschwend y Hites, 1981; Cranwell y Koul, 1989; Budzinski *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1999). En general, se observaron valores bajos < 1.0 en el índice FI/Pir, lo cual puede relacionarse con aportes a través de escurrimientos, ya que esto produciría una mayor solubilidad del fluoranteno. Con excepción de los núcleos I a los 13 cm de profundidad (I-13cmbs), I-16cmbs, I-19cmbs, I-24cmbs, II-14cmbs, III-2cmbs, III-4cmbs, III-7cmbs y IV-16cmbs, donde las razones son >1.0 . El fluoranteno, se encontró en el 53 % de las muestras del núcleo I, en el 50 % del núcleo II, en el 35 % del núcleo III y en el 56 % del núcleo IV. El pireno se detectó en el 67 % del núcleo I, en el 72 % del núcleo II, en el 29 % del núcleo III, y en el 87 % del núcleo IV.

7.4.2.3 Benzo(a)antraceno/Criseno (BaA/Cri), (Isómeros P.M.= 228). Ambos hidrocarburos estuvieron ausentes en la mayor parte de las muestras analizadas. El BaA sólo estuvo presente en el 7 % de las muestras analizadas para el núcleo I, en el 11 % del núcleo II, en el 12 % del núcleo III y en el 6 % del núcleo IV. El criseno, se presentó en el 13 % de las profundidades del núcleo I, en el 17 % del núcleo II, en el 12 % del núcleo III y en el 25 % del núcleo IV. En las muestras donde se calculó, esta razón presentó valores < 1.0 , característicos de fuentes petrogénicas.

7.4.2.4 Benzo(a)Pireno/Benzo(g,h,i)perileno (BaP/B(g,h,i)P). Esta razón no pudo ser calculada debido a que el B(g,h,i)P, sólo se encontró en el núcleo I a 1 cm de profundidad; donde presenta una razón > 1.0 , característica de fuentes petrogénicas. El BaP, se presentó en el 3 % de las muestras analizadas del núcleo I, en el 11 % del núcleo II y en el 6 % del núcleo IV.

7.4.2.5 Benzo(a)Pireno/Perileno (BaP/Per). El perileno, se detectó, aunque en bajas concentraciones en la mayor parte de los sedimentos estudiados. Este compuesto se encontró en el 100 % de las muestras de los núcleos I y II, en el 24 % del núcleo III y en el 94 % del núcleo IV. En general, esta razón fue < 1.0 , con algunas excepciones como en los núcleos I y II a 1 cm de profundidad, donde fue > 1.0 .

7.4.2.6 Benzo(e)Pireno/Benzo(a)Pireno (BeP/BaP). En organismos marinos este índice se relaciona con la transformación biológica (oxidación y/o hidroxilación) preferencial del BaP con respecto al BeP, ya que este último tiende a ser bioacumulado. En sedimentos marinos, esta razón es un buen indicador de la fuente y el tiempo de residencia de estos compuestos, debido a que el BeP se degrada más rápidamente por reacciones fotolíticas (Baumard *et al.*, 1999). Se han encontrado valores de ca. 1.0 para zonas urbanas, de 2 a 4 para lugares remotos, de 1.44 para el polvo de la calle, de 0.43 para el hollín, de 6.69 para el petróleo crudo y 1.78 para zonas donde existen embarcaciones de motor (Gschwend y Hites, 1981; Cranwell y Koul, 1989; Liu y Dickhut, 1997). El BeP, estuvo presente en el 13 % de las muestras del núcleo I, en el 17 % de las muestras del núcleo II, en el 6 % de las muestras del núcleo III y en el 19 % de las muestras del núcleo IV. En las estaciones en que pudo ser calculada la razón BeP/BaP, se obtuvieron valores > 1.0 (1.1-1.6) similares a los reportados para zonas urbanas (Gschwend y Hites, 1981; Cranwell y Koul, 1989). Lo que sugiere que los HAP's fueron transportados en un tiempo relativamente corto (Liu y Dickhut, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1999).

7.4.2.7 Benzo(b)Fluoranteno/Benzo(k)Fluoranteno (BbF/BkF). El isómero BbF, al igual que el BjF (no estimado en este trabajo), es más abundante que el BkF, por su mayor estabilidad en el medio. Ésto fue observado en los núcleos I a 1 cm de profundidad (I-1cmbs), I-2cmbs, II-1cmbs, II-2cmbs, III-2cmbs, IV-2cmbs y IV-3cmbs, siendo similar a lo reportado en las partículas transportadas por el viento (Venkatesan *et al.*, 1987). Sin embargo ocurrió lo contrario en los núcleos II-9cmbs, III-1cmbs y IV-1cmbs, lo que se relaciona con partículas de origen pirogénico, transportadas por escurrimientos.

7.4.2.8 Naftalenos/Fenantrenos (N/F). Este índice se ha utilizado para determinar el ingreso de petróleo reciente al medio ambiente. En sedimentos prístinos, los naftalenos se presentan en cantidades muy bajas por lo que la

razón es $\ll 1.0$, mientras que en petróleos crudos sus valores son $\gg 1.0$, llegando a alcanzar valores de 4.0 (Steinhauer y Boehm, 1992). La razón N/F fue en general alta sugiriendo aportes de petróleo no intemperizado, con algunas excepciones, las cuales indican fuentes pirogénicas. Para el núcleo I, en general se presentaron valores $\gg 1.0$ (3.79-129), excepto en los últimos 5 cm, donde ambos compuestos no se detectaron. En el núcleo II, los valores fueron > 1.0 (1.07-6.64), con excepción de los 2, 9 y 14 cmbs. En el núcleo III, fueron muy variables (0 a 16.83) pero en general > 1.0 . En el núcleo IV, fueron $\gg 1.0$ (5.74-636.00), excepto en la parte más superficial del núcleo (1, 2 y 4 cmbs) donde estuvieron ausentes.

7.4.2.9 Benzo(g,h,i)Perileno/Indeno(1,2,3-c,d)perileno B(g,h,i)P/IP.

Esta razón se ha empleado como un indicador de la combustión de petróleo, cuyos productos se caracterizan por presentar valores > 1.0 (Zhang *et al.*, 1993). En nuestro estudio, esta razón no pudo ser calculada debido a que el B(g,h,i)P sólo se encontró en el núcleo I-1cm y el IP estuvo ausente en la mayor parte de las muestras.

7.4.2.10 Fluoranteno/Benzo(b)fluoranteno (FI/BbF) y Pireno/Indeno(1,2,3-cd)pireno (P/IP). Se han establecido índices como el FI/BbF y P/IP, que indican la abundancia relativa de compuestos tetracíclicos, con respecto a los penta y hexacíclicos. La mayor abundancia de los penta y hexacíclicos indican fuentes pirogénicas. En general, como resultado de incendios forestales naturales, estos índices han mostrado una dominancia de compuestos de mayor peso molecular antes de 1900 (Cranwell y Koul, 1989). En las muestras estudiadas, el índice FI/BbF fue > 1 , con excepción del núcleo II a 1cm de profundidad. El índice P/IP no fue calculado debido a que el IP, no se encontró en ninguno de los núcleos estudiados. La ausencia de IP, que es producto de la combustión de madera o carbón y generado en altas concentraciones en incendios forestales y de pastizales (Yunker *et al.*, 1996),

nos sugiere que los HAP's de fuentes pirogénicas pueden ser producto de la pirólisis de derivados del petróleo.

7.4.3 Razones de distribución de homólogos de alquilo sobre compuestos relacionados (DHA/DCR).

Otro método utilizado para determinar la fuente de HAP's, es la distribución de pesos moleculares, debido a que, una mayor energía de activación genera una amplia gama de pesos moleculares (principalmente de 4 a 6 anillos), mientras que temperaturas bajas favorecen la formación de HAP's de 2 y 3 anillos (Laflamme y Hites, 1978; Hites *et al.*, 1980; Cranwell y Koul, 1989; Budzinski y Garrigues, 1995; Baumard *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1999). Lo contrario ocurre con el grado de alquilación, debido a que un aumento en la temperatura favorece el rompimiento de los enlaces de los grupos alquilo. Por ello en fuentes petrogénicas dominan los HAP's de bajo peso molecular, principalmente en sus formas alquiladas. En las fuentes pirogénicas dominan los de elevado peso molecular sin sustituyentes alquilados (Youngblood y Blumer, 1975; Laflamme y Hites, 1978; Björseth *et al.*, 1979; Sporstøl *et al.*, 1983; Boehm y Farrington, 1984).

Entre los hidrocarburos de bajo peso molecular indicadores de fuentes petrogénicas se encuentran los naftalenos (alquilados y no alquilados) y el fluoreno. En contraste, los fenantrenos no son específicos y pueden ser generados por fuentes diversas, tales como la combustión, diagénesis o petrogénesis (Barrick y Prah, 1987; Steinhauer y Boehm, 1992; Marr *et al.*, 1999). El HAP dominante en productos del petróleo (como gasolina y diesel) es el naftaleno.

7.4.3.1 Naftalenos alquilados/Naftaleno no alquilado ($SC_1, SC_2, SC_3N/N$). Para el núcleo I, los naftalenos alquilados fueron muy abundantes (hasta el 87 % de los HAP's totales), pero el naftaleno sólo estuvo presente en pocas muestras (13%), por lo que esta razón mostró valores >>

1.0. Para el núcleo II, los naftalenos alquilados estuvieron presentes en el 50% del núcleo y el naftaleno en el 78 % y las razones calculadas fueron > 1.0 (57%) y < 1.0 (43 %). En el núcleo III, los naftalenos alquilados estuvieron presentes en el 35 % de las muestras, en tanto el naftaleno se presentó en el 47 %, generando razones $> \text{ó} < 1.0$ (50 %). Finalmente, en el núcleo IV, los naftalenos alquilados estuvieron presentes en el 75% del núcleo y el naftaleno en el 25% de las muestras, generando razones $>> 1.0$, con excepción de la profundidad de 3 cm.

7.4.3.2 Fenantrenos alquilados/Fenantrenos no alquilado ($SC_1F + 3,6-F/F$). Los fenantrenos alquilados pueden ser generados por diagénesis temprana de compuestos orgánicos o por petrogénesis (Wakeham *et al.*, 1980a; Venkatesan *et al.*, 1987). Esta razón varía de 0.5 a 1 en los sedimentos con residuos producto de la combustión, de 2 a 6 en productos de combustibles fósiles y asfalto; de 4.0 para el rompimiento o “cracking” del petróleo; de 1.0 para polvos de la calle y urbanos; cercanos a 0.5 por precipitación atmosférica; de 0.7 a 8.2 para los escapes de los autos; de 1.24 ± 0.20 para polvos de calles de tráfico pesado y de 0.65 ± 0.27 para las de tráfico ligero (Youngblood y Blumer, 1975; Prahly y Carpenter, 1984; Takada *et al.*, 1990). En el núcleo I, los fenantrenos alquilados se presentaron en el 67 % de las muestras y el fenantreno en el 80 %. En el núcleo II, los fenantrenos alquilados se presentaron en el 67 %, mientras que el fenantreno se encontró en el 94 %. En el núcleo III, los fenantrenos alquilados se presentaron en el 41 % y el fenantreno en el 88 %. En el núcleo IV, los fenantrenos alquilados se presentaron en el 62 % y el fenantreno en el 87 %. En todos los núcleos la razón fue < 1.0 , con excepción de los núcleos II a 4 cm de profundidad (II-4cmbs), y III-6cmbs, donde fue mayor a la unidad.

7.4.4 Índice compuesto: Índice de contaminación por combustión (COMB).

Es un indicador de fuentes pirogénicas naturales o antropogénicas. En él se incluyen los HAP's de 4 a 6 anillos (Fl, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BeP, BaP, IP, B(g,h,l)Per). En el núcleo I, los valores de este índice fueron generalmente bajos, entre 0 a 42 % (24 cmbs) y con un promedio de 2 %. Para el núcleo II, los porcentajes oscilaron de 0 a 52 % (2 cmbs) con un promedio de 16 %. Para el núcleo III, de 0 a 56 % (2 cmbs), con un promedio de 12 %. Finalmente, para el núcleo IV, el COMB varió entre 0 a 88 % (1 cmbs), con un promedio de 18 %.

7.4.5 Dominancia por el número de anillos.

Es utilizado como indicador de la fuente, se calcula como la suma de hidrocarburos con el mismo número de anillos, incluyendo compuestos alquilados y no alquilados. Así, en los HAP's de origen petrogénico dominan los de bajo peso molecular (2-3 anillos) y en los HAP's de origen pirogénico los de alto peso molecular (4-6 anillos). La combustión de vehículos ligeros aporta cantidades significativas de HAP's de 4 y 5 anillos, con una dominancia del B(g,h,l)P (6 anillos), mientras que los vehículos pesados generan HAP's de 4 anillos, siendo el fluoranteno y el pireno los dominantes (Marr *et al.*, 1999).

Para el núcleo I (Fig. 7), los hidrocarburos dominantes fueron los de 2 anillos en el 73 % de las muestras; con excepción de los 25 cm de profundidad donde dominaron los de 3 anillos y los 26, 27 y 30 cmbs donde el perileno (HAP de 5 anillos) fue el único hidrocarburo detectado.

En el núcleo II los HAP's de 2 anillos estuvieron presentes en el 39 % de las muestras, con excepción de los 14 cm de profundidad (donde dominaron los HAP's de 3 anillos), 2 cmbs (donde dominaron los HAP's de 4 anillos), 9 y 12 cmbs (donde dominaron los HAP's de 5 anillos).

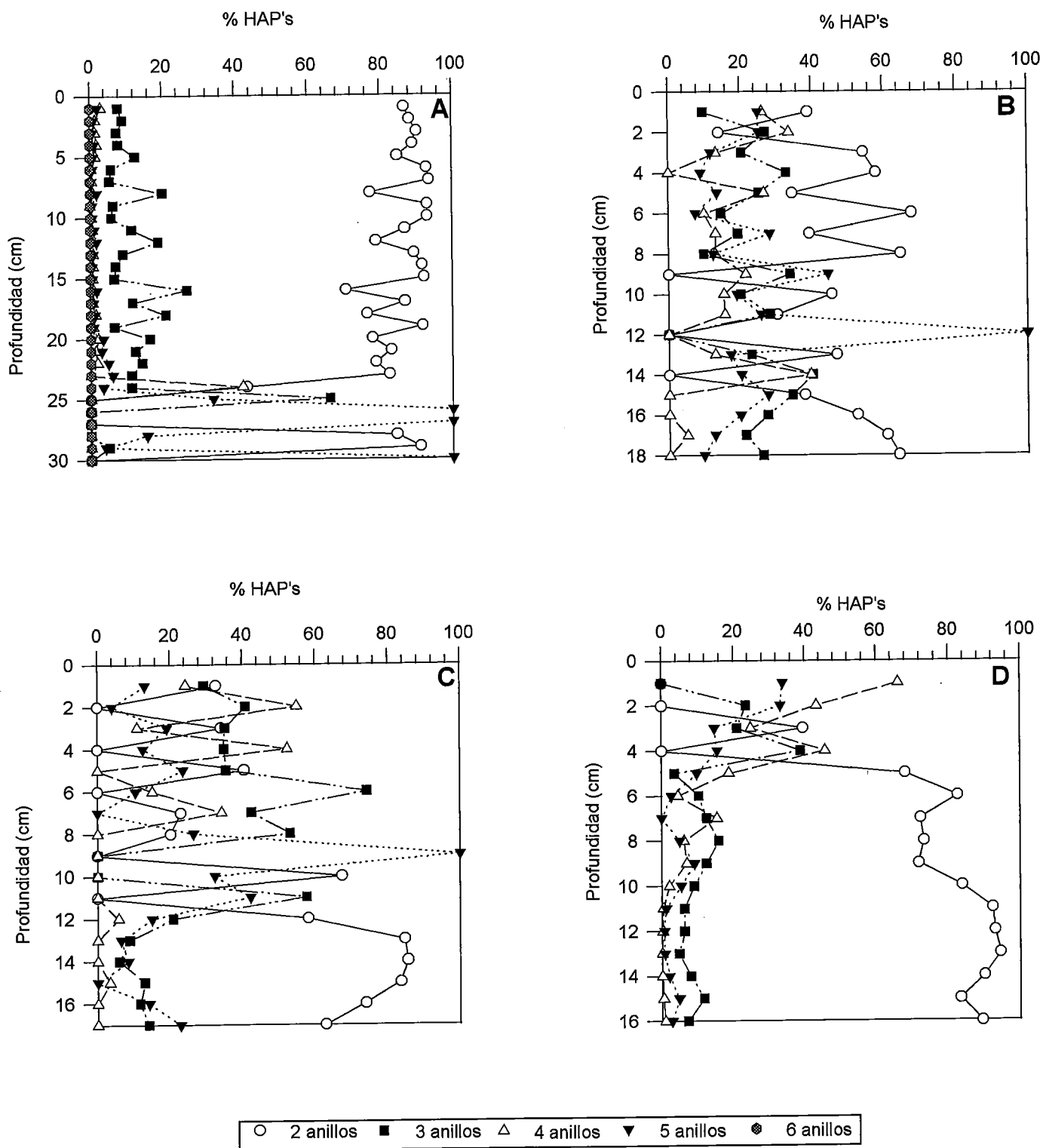


Fig. 7 Concentraciones relativas de HAP's agrupados por el número de anillos para: A) Núcleo I, B) Núcleo II, C) Núcleo III, D) Núcleo IV.

En el núcleo III la distribución de los HAP's por número de anillos fue muy heterogénea, ya que los HAP's de 2 anillos se presentaron en el 39 % de las muestras, los de 3 anillos en los niveles de 3, 6, 7, 8 y 11 cm de profundidad, los de 4 anillos en las muestras de 2 y 4 cmbs y de 5 anillos sólo a los 9 cmbs.

En el núcleo IV, fueron dominantes los de 2 anillos en el 65 % de las muestras, con excepción de las muestras a 1, 2 y 4 cm de profundidad, donde dominaron los de 4 anillos. En general los HAP's de 6 anillos estuvieron ausentes en todos los núcleos, excepto en el núcleo I a 1cm de profundidad.

En la figura 8 se muestran los HAP's agrupados por su fuente de origen, donde se incluyen los HAP's de 2 y 3 anillos característicos de fuentes petrogénicas, los de 4 a 6 anillos en fuentes pirogénicas y al perileno de origen diagenético.

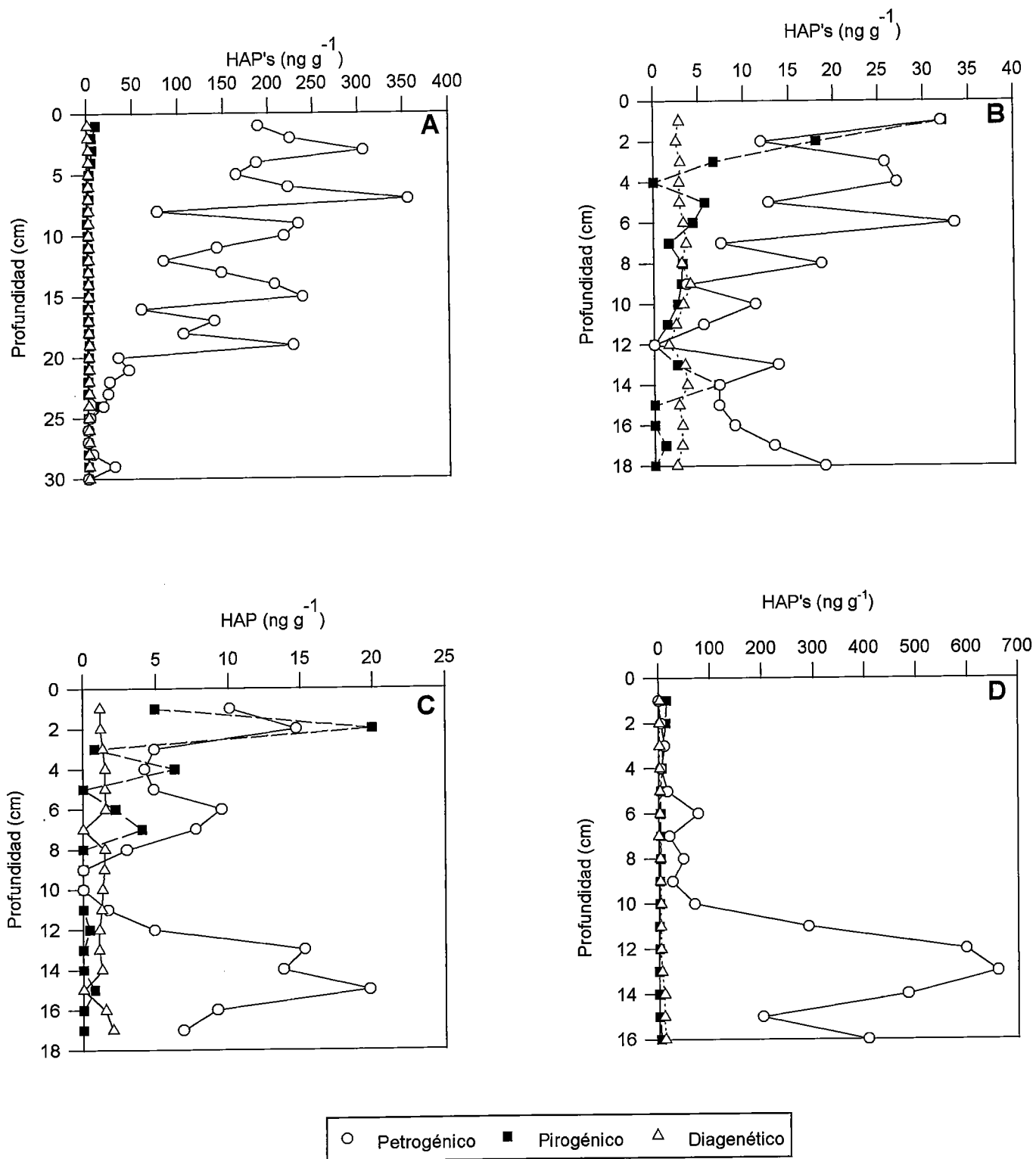


Fig. 8 Concentraciones absolutas de HAP's de diferentes fuentes para: A) Núcleo I, B) Núcleo II, C) Núcleo III, D) Núcleo IV. Observe las diferencias en las escalas.

8. DISCUSIÓN

8.1 Características del sedimento.

Generalmente, en sedimentos marinos existe una fuerte relación entre el área superficial de las partículas y el contenido de materia orgánica total (Keil *et al.*, 1994, 1997; Mayer, 1994; Hedges y Keil, 1995; Bergamaschi *et al.*, 1997; Thimsen y Keil, 1998).

El nitrógeno total (NT) covaría con el carbono orgánico total (COT) y ambos presentan una correlación positiva con el área superficial (AS), lo que sugiere que la hidrodinámica controla no sólo el tamaño de grano, sino también el contenido de la materia orgánica (Mayer *et al.*, 1988; Hedges y Keil, 1995; Bergamaschi *et al.*, 1997).

En el presente estudio, la correlación entre COT y AS fue baja ($r^2 = 0.06$ a 0.48), debido a que el área superficial no varía significativamente a lo largo de los núcleos. Y el COT disminuye con la profundidad; presumiblemente por la degradación del COT después de su depositación. Sin embargo, existen otros factores que pueden afectar esta relación. Entre los principales factores se encuentra la posible depositación de sedimentos pobres en materia orgánica (MO), los cambios en la reactividad de la materia orgánica depositada, la asociación de la MO con el espacio interlamelar de las arcillas (lo que la protege temporalmente, ca. 10 años, del ataque enzimático) y la dilución del material depositado autóctono por compuestos sedimentarios alóctonos (Middelburg, 1989; Mayer, 1994; Hedges y Keil, 1995; Wakeham, 1996; Bergamaschi *et al.*, 1997; Keil *et al.*, 1997).

En los núcleos estudiados, la concentración de COT varió de 1 a 3 mgC m⁻². Estos valores son mayores a los reportados para áreas costeras (0.5 a 1 mgC m⁻²) y sedimentos marinos profundos (0.1 a 1 mgC m⁻²), pero similares a aquellos en zonas altamente productivas, contaminadas o subóxicas (2 mgC m⁻²), como el margen del Perú (Keil *et al.*, 1994, 1997; Bergamaschi *et al.*,

1997). Las altas concentraciones de COT y NT en la Cuenca de las Californias, pueden asociarse a diversos factores como la presencia de surgencias o a un aporte importante de material refractario de origen terrestre, como ligninas, taninos o cutinas. Por su estructura química y por encontrarse adsorbido a los mesoporos (< 10 nm) de las superficies minerales, el material refractario queda menos disponible a las enzimas hidrolíticas, lo que favorece su preservación y enterramiento (Middelburg, 1989, 1992; Middelburg *et al.*, 1993; Mayer, 1994; Hedges y Keil, 1995; Wakeham, 1996; Bergamaschi *et al.*, 1997; Keil *et al.*, 1997). Otros factores potenciales para el enriquecimiento en COT, son la ocurrencia de reacciones de humificación y/o condensación en estos sedimentos.

Bergamaschi *et al.* (1997), reportan valores de 1.5 a 4.3 % de COT y de 0.2 a 0.5 % de NT para el área superficial encontrada ($9.06-17.54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Nuestros resultados (1.80 a 2.73 % para COT y de 0.19 a 0.35 % para NT) se encuentran comprendidos en los intervalos mencionados. Sin embargo, los valores encontrados para la razón C/N (7.23-8.09), son menores a los reportados por los mismos autores (8.8 y 10). Ésto puede atribuirse a 3 factores: (1) Mayor degradación de carbono, (2) un enriquecimiento de material orgánico con alto contenido de nitrógeno ó (3) una mayor preservación del nitrógeno. Lo anterior puede ser resultado de mayores aportes de material orgánico marino proveniente de zonas profundas y menores aportes de detritus terrestre (Keil *et al.*, 1994; Bergamaschi *et al.*, 1997; Pereira *et al.*, 1999).

Debido a que no se presentó una amplia variación en los valores de COT y NT con la profundidad, es probable que el aporte de MO ha permanecido constante a través del tiempo, además de ser diagenéticamente estable.

8.2 Cronología química.

Para las cuencas localizadas en el sur de California (*i.e.* San Clemente, Santa Catalina, Santa Bárbara, San Pedro) las tasas de sedimentación varían entre 0.27 y 0.9 cm/año (Hom *et al.*, 1974; Bertine y Goldberg, 1977; Schmidt y Reimers, 1991). En la parte mexicana de esta Cuenca la tasa de sedimentación calculada por el método del ^{210}Pb es de ca. 0.12 cm/año (Nava, comunicación personal). Las tasas de sedimentación calculadas (de 0.2 ± 0.05 a 0.37 ± 0.25 cm/año) en este estudio, a partir de los BPC's son consistentes con las obtenidas por otras técnicas.

8.2.1 Bifenilos policlorados (BPC's).

Las concentraciones de BPC's fueron bajas (0.18-7.15 ng g⁻¹ peso seco) comparadas con otras áreas cercanas a la costa del Sur de California. Por ejemplo, estudios recientes en sedimentos de la Bahía de San Francisco muestran concentraciones entre 0.8 y 32 ng g⁻¹, con valores más elevados en el período comprendido entre 1969 y 1982 con la máxima depositación alrededor de 1975 (Venkatesan *et al.*, 1999). Para la Cuenca de Santa Bárbara se estimó una tasa de depositación de BPC's totales para 1967 de 1.2×10^{-4} gm a⁻¹, provenientes principalmente de la ciudad de Los Angeles (Hom *et al.*, 1974). En cuanto al aporte por aguas residuales, se ha calculado que el flujo combinado de las plantas de tratamientos del Sur de California, significó un ingreso de 8730 kg de BPC's en 1971 (máximo histórico reportado), de 1127 kg para 1980 y a partir de 1988 los valores han sido muy bajos para ser detectados (SCCWRP, 1997).

Los núcleos presentaron concentraciones muy similares entre sí, lo que indica un aporte homogéneo al área, principalmente atmosférico. Las mayores concentraciones relativas se encuentran en el núcleo II.

Los perfiles observados de BPC's totales se caracterizaron por presentar un máximo superficial, un segundo máximo subsuperficial y un decremento con la profundidad. Este tipo de perfil es característico de áreas donde la acumulación de BPC's es continua, tales como en zonas donde existen descargas riverinas o en regiones de bajas concentraciones de BPC's, donde se han erosionado los sedimentos recientes por acción de la turbulencia, flujos de turbidez, bioturbación, difusión, advección o dragado (Pavoni *et al.*, 1987; Swackhamer y Armstrong, 1988; Oliver *et al.*, 1989; Hermanson *et al.*, 1991; Van Zoest y Van Eck, 1993; Latimer y Quinn, 1996). También se han observado este tipo de perfiles como resultado de un enriquecimiento de BPC's en la microcapa superficial (Liu y Dickhut, 1997).

De los procesos que modifican el perfil de BPC's, probablemente la advección a través del agua intersticial, que depende de la solubilidad y desadsorción de los diferentes congéneres, sea el más importante en la zona. En contraste, es poco probable que la difusión, sea significativa en esta zona, debido al elevado coeficiente de partición octanol-agua (K_d) que caracteriza a estos compuestos (Van Zoest y Van Eck, 1993).

Las diferencias observadas en los perfiles de BPC's y pesticidas, así como en sus concentraciones, pueden asociarse a diferencias históricas y a los diferentes mecanismos de introducción al ambiente marino (Coakley *et al.*, 1993; Venkatesan *et al.*, 1999).

8.2.2 Pesticidas clorados.

Las concentraciones de DDT reportadas en este trabajo son de 2 a 3 órdenes de magnitud menores ($0.10-19.37 \text{ ng g}^{-1}$ peso seco) que las encontradas en sedimentos superficiales de Palos Verdes, las Cuencas de Santa Mónica, San Nicolás, San Pedro, y de la bahía de San Francisco (Venkatesan *et al.*, 1980, 1999; Eganhouse y Pontolillo, 2000; Eganhouse *et al.*, 2000). Sin embargo, son similares a las reportadas en sedimentos

profundos de Nueva Inglaterra (Venkatesan *et al.*, 1987). Como se mencionó anteriormente, las concentraciones de DDT se encuentran determinadas por su lejanía de las fuentes (plantas de tratamiento y aguas residuales clandestinas), y en consecuencia, una mayor degradación y dilución. Por ejemplo, para la Bahía de San Francisco, una zona de intensa actividad agrícola, se encontró valores de 2 ton/año para 1967 (Domagalski y Kuivila, 1993; Valette-Silver *et al.*, 1993; Van Geen y Luoma, 1999; Venkatesan *et al.*, 1999). El ingreso de DDT por las plantas de tratamientos del sur de California, E.U.A., llegó a ser de 21527 kg en 1971 y ha disminuído hasta 3.1 kg (SCCWRP, 1997; Venkatesan *et al.*, 1999).

En núcleos de sedimento de la Bahía de San Francisco existe un máximo subsuperficial (22 ng g⁻¹) correspondiente al período comprendido entre 1969-1974, época en que el DDT fue el pesticida de mayor uso en los E.U.A. (Venkatesan *et al.*, 1999). Asimismo, se reportan altas concentraciones de DDD, producto de la dechlorinación de DDT bajo condiciones anóxicas o por su introducción directa como pesticida (TDE o rotano) a través de escurrimientos. En este estudio al igual que en las Cuencas de San Pedro y San Nicolás (Venkatesan *et al.*, 1980), después del p,p'-DDT el metabolito más abundante fue el p,p'-DDE. Este comportamiento se asocia con una mayor estabilidad del DDE en el medio marino, así como a la dehidroclorinación del DDT en condiciones aeróbicas (Venkatesan *et al.*, 1980, 1999; Oliver *et al.*, 1989; Van Zoest y Van Eck, 1993; Eganhouse *et al.*, 2000).

La razón DDD/DDE (Tabla IV) muestra valores generalmente < 1, con excepción del núcleo III a los 2 y 3 cm de profundidad, sugiriendo degradación aeróbica de DDT a DDE (Aguilar, 1984; Venkatesan *et al.*, 1999).

En resumen, la presencia de DDT y sus metabolitos en las cuencas de las Californias, se relaciona principalmente con el aporte histórico de este contaminante por aguas residuales (Niedoroda *et al.*, 1996).

8.3 Hidrocarburos alifáticos (HA's).

Las concentraciones de hidrocarburos alifáticos encontradas en este estudio son más bajas que las reportadas para las cuencas del Sur de California, para la cuenca de Nueva York y para sedimentos del Mar Negro; pero similares con las reportadas para sedimentos profundos del margen del sur de Nueva Inglaterra, la Bahía de Buzzards en Massachusetts, el cañón Hudson en la costa de Nueva York (todos en E.U.A.), el lago de Windermere en Inglaterra y para sedimentos costeros de Nueva Zelanda (Farrington *et al.*, 1977; Venkatesan *et al.*, 1980, 1987; Cranwell y Koul, 1989; Kennicutt y Brooks, 1990; Steinhauer y Boehm, 1992; Wakeham, 1996).

Los valores de HA's son un orden de magnitud menores a los reportados para sedimentos superficiales costeros de Baja California (en 1988), San Diego (sedimentos cercanos a la Planta de Punta Loma) y la Cuenca de San Nicolás, pero del mismo orden de magnitud ($\approx 1.08 \mu\text{g g}^{-1}$) que los sedimentos superficiales de la costa de Baja California (en 1990 y 1991) y las descargas del río Tijuana (Venkatesan *et al.*, 1980; Macías-Zamora, 1996; Macías-Zamora *et al.*, 1997; Tran *et al.*, 1997).

Los HA's encontrados en los sedimentos estudiados (principalmente cadenas largas de $n\text{-C}_{27}$ a $n\text{-C}_{33}$, con una preferencia por carbonos impares), sugiere un origen biogénico. La abundancia de HA's de cadenas largas en sedimentos alejados de la costa se asocian a fuentes alóctonas, producto de plantas vasculares terrestres, pastizales, bosques caducos, humus tipo "mull" (característico de medios básicos) o al aporte de aguas residuales (Blumer *et al.*, 1971; Cranwell, 1973; Kennicutt y Brooks, 1990; Steinhauer y Boehm, 1992; Volkman *et al.*, 1992).

La presencia y dominancia de alcanos característicos de fuentes alóctonas biogénicas, son comunes en sedimentos marinos profundos o en lugares remotos debido a la degradación selectiva de alcanos de menor peso

molecular (Philp y Oung, 1988; Tran *et al.*, 1997). Se ha sugerido que la presencia de alcanos de elevado peso molecular en áreas remotas está determinada por el transporte atmosférico, asociados con las partículas más finas, aunque tampoco se descarta la posibilidad de que estos provengan de la zonas costera y posteriormente hayan sido transportados por advección lateral al talud continental (Cranwell, 1973; Goldberg *et al.*, 1977; Venkatesan *et al.*, 1987; Volkman *et al.*, 1992; Wakeham, 1996). Sin embargo, en los núcleos estudiados, los HA's mostraron una distribución muy similar a los BPC's, por lo que se favorece la hipótesis de un mecanismo de introducción atmosférica vía aerosoles.

Las concentraciones constantes del alcano $n\text{-C}_{29}$ en todas las profundidades, demuestra el alto grado de estabilidad y preservación de este compuesto, por lo que se sugiere un aporte constante de material terrígeno a través del rango de tiempo estudiado (Wakeham, 1996).

La presencia de hidrocarburos de bajo peso molecular ($n\text{-C}_{21}$) en los núcleos I a los 13 cm de profundidad (I-13cmbs), I-28cmbs, II-3cmbs, II-4cmbs y II-18cmbs, puede relacionarse con el aporte de detritus producto de algas y cianobacterias a los sedimentos (Venkatesan *et al.*, 1987; Volkman *et al.*, 1992). De acuerdo a Blumer *et al.* (1971), el $n\text{-C}_{21}$ constituye el n -alcano más abundante en la diatomea central *Rhizosolenia setigera* (Bacillariophyceae) y lo relacionan a una probable hidrogenación del *cis*-3,6,9,12,15,18-heneicosahexaeno o HEH ($\text{C}_{21}\text{H}_{32}$), un alqueno dominante en gran cantidad de diatomeas centrales, algas pardas, criptomonadinas y euglénidos (clases Bacillariophyceae, Dinophyceae, Cryptophyceae, Haptophyceae y Euglenophyceae). Este alqueno es sintetizado principalmente en la fase de crecimiento exponencial (Blumer *et al.*, 1971).

Las distribuciones anómalas observadas en los núcleos I a 5 cm de profundidad ($n\text{C}_{22}$, $n\text{C}_{24}$, $n\text{C}_{26}$, $n\text{C}_{28}$, $n\text{C}_{30}$, $n\text{C}_{32}$) y II a 1 cm de profundidad ($n\text{C}_{28}$, $n\text{C}_{30}$, $n\text{C}_{35}$, $n\text{C}_{38}$, $n\text{C}_{39}$, $n\text{C}_{40}$), pueden estar asociados con el aporte ocasional

de materia orgánica de aguas residuales. Asimismo, podría deberse a la diagénesis de ácidos grasos y alcoholes presentes en hongos y bacterias, el aporte de hidrocarburos termogénicos o a una mezcla en estas fuentes (Blumer *et al.*, 1971; Cranwell, 1973; Kennicutt y Brooks, 1990). Sin embargo, los resultados obtenidos en el área de estudio no permiten elucidar una fuente en particular.

La distribución de HA's en las Cuencas de San Pedro y San Nicolás, la Bahía de San Francisco y las costas de San Diego, muestran una mezcla de fuentes petrogénicas y biogénicas alóctonas (Simoneit y Kaplan, 1980; Venkatesan *et al.*, 1980; Domagalski y Kuivila, 1993; Macías-Zamora, 1996; Macías-Zamora *et al.*, 1997; Tran *et al.*, 1997). En este estudio, la ausencia de U.C.M. puede relacionarse a factores como la degradación biológica, mecanismos de introducción atmosférica de HA's o la ausencia de una fuente petrogénica importante (Venkatesan *et al.*, 1980; Curiale *et al.*, 1985; Cranwell y Koul, 1989). Un caso similar ocurre en sedimentos del Mar Beaufort, donde existe un aporte significativo de material orgánico de origen terrestre (Yunker *et al.*, 1996). En el Mar Beaufort, la U.C.M. está ausente, aunque la presencia de isoprenos indican una cierta influencia de fuentes petrogénicas.

La diferencia observada para los perfiles, puede relacionarse con variaciones en los aportes, pérdidas diagenéticas y probablemente la difusión a través de aguas intersticiales (Farrington *et al.*, 1977; Venkatesan *et al.*, 1980).

8.4 Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's).

8.4.1 Distribución espacial.

En las muestras las concentraciones de HAP's variaron entre 0.99 y 673 ng g⁻¹. Estos valores son inferiores a los reportados para áreas contaminadas del Norte de la Cuenca de las Californias, la Bahía de Buzzards, el estuario la Gironde (Farrington *et al.*, 1977; Venkatesan *et al.*, 1980; Budzinski *et al.*,

1997). Sin embargo, son similares a las encontradas en zonas remotas, como el Mar Báltico, el Mar Beaufort, el sur de Nueva Inglaterra y otras cuencas del Atlántico (Hites *et al.*, 1980; Boehm y Farrington, 1984; Venkatesan *et al.*, 1987; Steinhauer y Boehm, 1992; Baumard *et al.*, 1999). En latitudes bajas (15 °S-24 °N) hay menores concentraciones de HAP's, incrementándose de 1 a 3 órdenes de magnitud de los 27 a los 48 °N, como resultado de un mecanismo de transporte atmosférico y de la cercanía con las fuentes (Ohkouchi *et al.*, 1999). Asimismo, se ha observado un decremento en las concentraciones desde la costa hacia mar abierto, como respuesta a los mecanismos de degradación de contaminantes y a procesos de dilución con la distancia de la fuente (Venkatesan *et al.*, 1987; Yunker *et al.*, 1996; Baumard *et al.*, 1999).

En la porción mexicana de la Cuenca de las Californias, la concentración más alta se presentó en la zona más alejada de la costa y la frontera. Las mayores concentraciones corresponden a los naftalenos alquilados, cuyo principal mecanismo de transporte es por vertimientos directos de petróleo o asociado a partículas presentes en las descargas de aguas residuales.

8.4.2 Variación temporal.

Los núcleos I y II, mostraron claramente una disminución en la concentración de HAP's con la profundidad, mientras que en el núcleo IV se presentó el máximo en la parte interior del núcleo. En contraste, el perfil observado en el núcleo III fue muy variable, con dos máximos (uno en la superficie y otro en el fondo), lo que sugiere una posible mezcla y/o aportes "instantáneos" importantes. A diferencia de diversas partes del mundo (*e.g.*, Pettaquamscut, el Sur de Nueva Inglaterra, Windermere, las bahías de Dabob, Massachusetts y de San Francisco), en las muestras estudiadas no se encontró un máximo subsuperficial, correspondiente a la industrialización (posterior a 1885). Tampoco se encontró un decremento a partir de 1950,

como resultado de la transición en el combustible fósil empleado de carbón a petróleo o gas (Hites *et al.*, 1980; Wakeham *et al.*, 1980a; Tan y Heit, 1981; Barrick y Prahl, 1987; Pavoni *et al.*, 1987; Venkatesan *et al.*, 1987).

8.4.3 Relación entre los HAP's, el COT y el AS.

Como se mencionó anteriormente, se sabe que la acumulación de contaminantes orgánicos en los sedimentos depende en gran medida del contenido de COT y del área superficial de las partículas de sedimentos (Klamer *et al.*, 1990; Liu y Dickhut, 1997; Baumard *et al.*, 1999). Para reducir este efecto, la concentración de los contaminantes estudiados fue normalizada por estos parámetros. La normalización consistió en dividir la concentración del contaminante entre el COT o el AS. Se encontró una gran similitud entre el perfil de los contaminantes sin normalizar con respecto a los normalizados (Fig. 6), lo que indica que la distribución vertical de estos compuestos en el sedimento no está siendo afectada por estas características del sedimento.

Las bajas correlaciones HAP/AS pueden relacionarse al estrecho intervalo de valores en el AS. Otro factor relacionado con el AS, es el tipo de hidrocarburo presente ya que como resultado de la agregación de partículas pequeñas a detritus de baja densidad se han encontrado altas concentraciones de hidrocarburos en partículas de mayor tamaño (53 - 100 μm), (Liu y Dickhut, 1997; Pereira *et al.*, 1999).

Las bajas correlaciones HAP/COT, pueden deberse a la homogeneidad en la distribución de COT con la profundidad. Estos valores son comunes en zonas profundas, debido a la menor productividad orgánica asociada a éstas en comparación con las zonas costeras. También sugiere que el mecanismo de transporte de los HAP's es dominado por vías acuosas (escurrimientos, aguas residuales, entre otras) más que atmosféricas (Smith y Levy, 1990).

8.4.4 Origen de los contaminantes.

Se utilizaron diversos métodos para determinar las fuentes de HAP's (índices de HAP's individuales, DHA/DCR, e índices compuestos). Estos índices consideran la composición de la materia orgánica, la temperatura de combustión y la razón combustible/aire (Maher y Aislabie, 1992; Budzinski y Garrigues, 1995; Baumard *et al.*, 1999).

8.4.4.1 De origen petrogénico.

Aunque se ha sugerido que los principales aportes en sedimentos profundos son las fuentes pirogénicas, en este estudio se encontraron como fuentes dominantes a los HAP's de origen petrogénico, lo cual es similar a lo registrado en sedimentos profundos de Groelandia, el Mar de Barents y Beaufort. En este último los de origen pirogénico sólo constituyeron un 20% del total (Steinhauer y Boehm, 1992; Yunker *et al.*, 1996; Ohkouchi *et al.*, 1999). Para las Cuencas de las Californias también se reportan aportes principalmente de origen petrogénico, pero se diferencian en sus bajas concentraciones, ya que en estas cuencas la actividad petrolera, así como el aporte por "chapopoterías" naturales es relativamente importante (Simoneit y Kaplan, 1980; Venkatesan *et al.*, 1980; 1987; Hornafius *et al.*, 1999; Clark *et al.*, 2000).

8.4.4.2 De origen pirogénico.

En general, se encontraron concentraciones bajas de HAP's producto de combustión. La correlación entre los componentes de 4 y 5 anillos fue baja, lo que indica variación en la composición de los HAP's pirogénicos como resultado de la variación en la materia orgánica, de las temperaturas de combustión y a la degradación selectiva de los compuestos (Barrick y Prahl, 1987).

Es necesario mencionar que los principales aportes de origen

pirogénico, coinciden en los años de ca. 1950 para los núcleos I y II, finales de los 80's para los núcleos III y IV, principios de los 90's para los núcleos II y III, y finales de los 90's para los núcleos II y IV. El máximo en ca. 1950 es consistente con otras partes del mundo debido al gran consumo de carbón como combustible (Hites *et al.*, 1980; Zhang *et al.*, 1993; Wakeham, 1996). Finales de los 80's puede relacionarse al amplio uso de petróleo como combustible en E.U.A. (Zhang *et al.*, 1993).

8.4.4.3 De origen diagenético (Perileno).

Los HAP's de origen diagenético generalmente son constituyentes menores, de los cuales en este estudio sólo el perileno fue detectado. Este compuesto presentó concentraciones relativamente bajas (promedio 2.41 ng g⁻¹) y una distribución uniforme a lo largo de los núcleos, con excepción del núcleo IV (Fig. 8d). Su concentración y distribución es similar a la reportada por Venkatesan *et al.* (1980) para la Cuenca de San Nicolás y un orden de magnitud menor que el reportado para la Cuenca de San Pedro.

El perileno puede ser producido *in situ* en sedimentos anóxicos con tasas de depositación altas. Se han propuesto como precursores a la materia orgánica de origen marino (diatomeas) y terrestre (a partir de las quinonas), así como a una fuente pirogénica (Orr y Grady, 1967; Aizenshtat, 1973; Wakeham *et al.*, 1979, 1980b; Louda y Baker, 1984).

Para determinar su fuente, se compararon los perfiles de los HAP's de 4 y 5 anillos con el del perileno, encontrándose un origen diferente (diagenético) para los núcleos I, III y IV, y para las zonas más profundas del núcleo II. En la parte superficial del núcleo II su perfil es similar al presentado por otros HAP's de 4 y 5 anillos, por lo que se relaciona con un aporte pirogénico (Hites *et al.*, 1980; Tan y Heit, 1981).

8.4.5 Mecanismos de transporte.

Es necesario considerar que la concentración de los HAP's y en consecuencia las razones calculadas, son afectadas por los diferentes tipos de conductas químicas y mecanismos a los que se exponen durante su transporte; tales como degradación microbiana, solubilización, oxidación, fotólisis, intemperismo y otras reacciones químicas que ocurren posterior a su enterramiento (Lee *et al.*, 1978; Björseth *et al.*, 1979; Spies *et al.*, 1987; Maher y Aislabie, 1992). Así, la razón DHA/DCR refleja cambios ocurridos en los HAP's durante su transporte y enterramiento, resultado de su distancia de la fuente y el tiempo de transporte (Laflamme y Hites, 1978; Sporstøl *et al.*, 1983; Colombo *et al.*, 1989; Zeng y Vista, 1997; Mitra *et al.*, 1999).

Por la composición de los hidrocarburos encontrados las posibles fuentes de hidrocarburos a la zona, son las descargas de aguas residuales (de las Plantas de Tratamientos de Punta Loma, de Tijuana, Ensenada y descargas clandestinas), aportes del río Tijuana, escurrimientos, descargas durante las tormentas, arroyos, actividades de navegación (por los puertos de Los Angeles, San Diego y Ensenada), derrames accidentales de petróleo y la termoeléctrica de Rosarito y probablemente por la presencia de filtraciones naturales, pues éstas se han reportado para regiones de la Cuencas de las Californias (Venkatesan *et al.*, 1980; Macías-Zamora, 1996; Macías-Zamora *et al.*, 1997; Zeng y Vista, 1997). Aunque se sabe que los HAP's derivados de aguas residuales en su mayoría se degradan o diluyen en la columna de agua o en la interface sedimento-agua, otros estudios muestran que son más difíciles de ser degradados aquellos compuestos que se encuentran adsorbidos a partículas o que presentan un mayor número de alquilaciones (Barrick y Prah, 1987; Maher y Aislabie, 1992). Recientemente se ha observado que la exposición de las bacterias a un determinado tipo de hidrocarburo, aumenta la degradación selectiva de algunos tipos de compuestos, lo que favorecería la preservación de los naftalenos cercanos a

sus fuentes. No obstante la presencia de oxígeno en la columna de agua favorece la degradación de los mismos por lo que las concentraciones encontradas son bajas.

Las diferencias observadas en las concentraciones de los núcleos pueden ser atribuidas a variaciones en la velocidad de sedimentación (Tan y Heit, 1981). Es decir, una mayor tasa de sedimentación puede contribuir en la dilución de HAP's, lo que ayudaría a explicar las mayores concentraciones encontradas en el núcleo IV con respecto al núcleo I (Valette-Silver *et al.*, 1993; Pereira *et al.*, 1999). Las bajas concentraciones encontradas en los núcleos II y III, puede relacionarse a su mayor distancia de la fuente.

La diferencia observada en los perfiles de HA's y HAP's sugiere un diferente mecanismo de introducción. Así los HA's y los HAP's de origen pirogénico, generalmente se unen a partículas muy finas y son movilizados grandes distancias por un transporte atmosférico. En contraste los HAP's de origen petrogénico son introducidos por escurrimientos o vertimiento directo por lo que no se encuentran a grandes distancias de su fuente (Harrison *et al.*, 1975; Cranwell y Koul, 1989; Wang *et al.*, 1999).

Su distribución también fue diferente al patrón presentado por BPC's, debido a su mecanismo de transporte, siendo dominado por una fase particulada (para los HAP's) en contraste con una fase gaseosa (para los BPC's) (Gschwend y Hites, 1981; Yunker *et al.*, 1996; Marr *et al.*, 1999). De esta forma, los BPC's estarían indicando variaciones en escala global y los HAP's variaciones regionales (Van Zoest y Van Eck, 1993).

9. CONCLUSIONES

- Para los hidrocarburos alifáticos (HA's) se propone una fuente alóctona biogénica (plantas vasculares terrestres), dominado por un mecanismo de introducción atmosférico vía aerosoles. Las bajas concentraciones encontradas son características de lugares alejados de las fuentes.
- Al igual que para la distribución de carbono orgánico total, no se encontraron variaciones en los perfiles de HA's, lo que sugiere que su aporte ha sido constante con el tiempo.
- Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's) son principalmente de origen petrogénico en los núcleos I y IV. En los núcleos II y III, se observó una señal petrogénica, pirogénica y diagenética mezclada.
- La distribución espacial de HAP's está influenciada fuertemente por la circulación prevaleciente en la zona, lo que genera mayores concentraciones en los núcleos I y IV.
- En general, la variación en los perfiles de HAP's sugieren que han habido cambios en sus aportes y sus procesos de degradación.
- El análisis de los índices de HAP's mostró un mecanismo de introducción consistente con escurrimientos y aportes de aguas residuales, que probablemente provienen de los puertos de San Diego, Los Angeles y de las ciudades de Tijuana y Ensenada.
- En base a BPC's y pesticidas, se calcularon tasas de sedimentación entre 0.2 y 0.37 cm/año en promedio para todos los núcleos.
- Las tasas de sedimentación calculadas pueden ser afectadas por procesos de bioturbación y mezcla en la capa más superficial.

10. SUGERENCIAS PARA FUTURAS INVESTIGACIONES

Para futuros estudios, se propone la determinación de biomarcadores (triterpenos, hopanos, diasteranos y esteranos) e isótopos estables (C y N), que permiten tener una mejor visión de la fuente de la materia orgánica.

Se sugiere el uso del método de monitoreo de ion simple en lugar del monitoreo de ion total, para obtener una mayor sensibilidad y poder cuantificar HAP's que se encuentren en muy bajas concentraciones. Asimismo se propone cuantificar HAP's en sus formas alquiladas, heterocíclicos azufrados (dibenzotiofenos) y ftalato para confirmar la presencia de escurrimientos de aguas residuales domésticas y del lavado de calles. Además de la determinación de azarenos y del metileno fenantreno, como indicadores de fuentes pirogénicas.

Se recomienda determinar otros HAP's de origen diagenético como el reteno (1-metil-7 isopropil-fenantreno), pimantreno (1,7-dimetilfenantreno), perhidrocrisenos y perhidropicenos, para establecer con mayor claridad el origen del perileno.

11. LITERATURA CITADA

- Aguilar, A. (1984). Relationship of DDE/DDT in marine mammals to the chronology of DDT input into the ecosystem. *Canadian J. Fish. Aquatic Science* 41: 840-844.
- Aizenshtat, Z. (1973). Perylene and its geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 559-567.
- Barrick, R.C., F.G. Prahl (1987). Hydrocarbon Geochemistry of the Puget Sound Region- III. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 25: 175-191.
- Bascom, W. (1982). The effects of waste disposal on the coastal waters of Southern California. *Environ. Sci. Technol.* 16 (4): 226A-236A.
- Baumard, P., H. Budzinski, P. Garrigues, H. Dizer, P.D. Hansen (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Mar. Environ. Res.* 47: 17-47.
- Bergamaschi, B.A., E. Tsamakis, R.G. Keil, T.I. Eglinton, D.B. Montlucon, J.I. Hedges (1997). The effect of the grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 1247-1260.
- Bertine, K.K., E.D. Goldberg (1977). History of Heavy Metal Pollution in Southern California Coastal Zone-Reprise. *Environ. Sci. Technol.* 11 (3): 297-299.
- Bjørseth, A., G. Lunde, A. Lindskog (1979). Long-range transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 13: 45-53.
- Blumer, M., R.R.L. Guillard, T. Chase (1971). Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 8: 183-189.

- Blumer, M., P.C. Blokker, E.B. Cowell, D.F. Duckworth (1972). Chapter 2: Petroleum. In: *A Guide to Marine Pollution* (E.D. Goldberg, ed.). Gordon & Breach, Science Publishers, Inc. New York. 19-39 pp.
- Boehm, P.D., J.W. Farrington (1984). Aspects of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Geochemistry of Recent Sediments in the George's Bank Region. *Environ. Sci. Technol.* 18 (11): 840-845.
- Bookman, C.A. (1990). *Monitoring Southern California's Coastal Waters*. National Academy Press, Washington, D.C. 154 pp.
- Budzinski, H., P. Garrigues (1995). Les composés aromatiques alkylés dans l'environnement sédimentaire ancien et récent. *Analisis* 23: 372-377.
- Budzinski, H., I. Jones, J. Bellocq, C. Piérard, P. Garrigues (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58: 85-97.
- Clark, J.F., L. Washburn, J.S. Hornafius, B.P. Luyendyk (2000). Dissolved hydrocarbon flux from natural marine seeps to the Southern California Bight. *J. Geophys. Res.* 105 (C5): 11509-11522.
- Coakley, J.P., E. Nagy, J.-B. Sérodes (1993). Spatial and Vertical Trends in Sediment-Phase Contaminants in the Upper Estuary of the St. Lawrence River. *Estuaries* 16 (3B): 653-669.
- Colombo, J.C., E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil, J.A. Catoggio (1989). Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 23 (7): 888-894.
- Cranwell, P.A. (1973). Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwat. Biol.* 3: 259-265.
- Cranwell, P.A., V.K. Koul (1989). Sedimentary record of Polycyclic Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons in the Windermere Catchment. *Wat. Res.* 23 (3): 275-283.

- Cross, J.N., J.T. Hardy, J.E. Hose, G.P. Hershelman, L.D. Antrim, R.W. Gossett, E.A. Crecelius (1987). Contaminant Concentrations and Toxicity of Sea-surface Microlayer Near Los Angeles, California. *Mar. Environ. Res.* 23: 307-323.
- Curiale, J.A., D.Cameron, D.V. Davis (1985). Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 271-288.
- Chernova, T.G., A.L. Paropkari, Y.I. Pikovskii, T.A. Alekseeva (1999). Hydrocarbons in the Bay of Bengal and Central Indian Basin bottom sediments: indicators of geochemical processes in the lithosphere. *Mar. Chem.* 66: 231-243.
- Dailey, M.D., D.J. Reish, J.W. Anderson (1993). *Ecology of the Southern California Bight: A Synthesis and Interpretation*. University of California Press. Los Angeles, 766 pp.
- Domagalski, J.L., K.M. Kuivila (1993). Distributions of Pesticides and Organic Contaminants Between Water and Suspended Sediment, San Francisco Bay, California. *Estuaries* 16 (3A): 416-426.
- Eganhouse, R.P., J. Pontolillo, T.J. Leiker (2000). Diagenetic fate of organic contaminants on the Palos Verdes Shelf, California. *Mar. Chem.* 70: 289-315.
- Eganhouse, R.P., J. Pontolillo (2000). Depositional history of organic contaminants on the Palos Verdes Shelf, California. *Mar. Chem.* 70: 317-338.
- Farrington, J.W., N.M. Frew, P.M. Gschwend, B.W. Tripp (1977). Hydrocarbons in Cores of Northwestern Atlantic Coastal and Continental Margin Sediments. *Estuarine and Coastal Marine Science* 5: 793-808.
- Foley, P., J.G. Dorsey (1984). Clarification of the Limit of Detection in Chromatography. *Chromatographia* 18 (9): 503-511.

- Fuller, C.C., A. Van Geen, M. Baskaran, R. Anima (1999). Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb , ^{234}Th , ^{137}Cs , and $^{239,240}\text{Pu}$. *Mar. Chem.* 64: 7-27.
- Goldberg, E.D., E. Gamble, J.J. Griffin, M. Koide (1977). Pollution History of Narragansett Bay as Recorded in its Sediments. *Estuarine and Coastal Marine Science* 5: 549-561.
- Gschwend, P.M., R.A. Hites (1981). Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 2359-2367.
- Gustafsson, Ö., F. Haghsseta, C. Chan, J. MacFarlane, P.M. Gschwend (1997). Quantification of the Dilute Sedimentary Soot Phase: Implications for PAH Speciation and Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 31: 203-209.
- Harrison, R.M., R. Perry, R.A. Wellings (1975). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Raw, Potable and Waste Waters. *Wat. Res.* 9: 331-346.
- Hayes, L.A., K.P. Nevin, D.R. Lovley (1999). Role of prior exposure on anaerobic degradation of naphthalene and phenanthrene in marine harbor sediments. *Org. Geochem.* 30: 937-945.
- Hedges, J.I., R.G. Keil (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Mar. Chem.* 49 : 81-115.
- Hermanson, M.H., E.R. Christensen, D.J. Buser, L. Chen (1991). Polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from Green Bay and Lake Michigan. *J. Great Lakes Res.* 17 (1): 94-108.
- Hites, R.A., R.E. Laflamme, J.W. Farrington (1977). Sedimentary Polycyclic Aromatic Hydrocarbon: The Historical Record. *Science* 198 (4319): 829-831.
- Hites, R.A., R.E. Laflamme, J.G. Windsor (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbon in an anoxic sediment core from Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A.). *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 873-878.

- Hom, W., R.W. Risebrough, A. Soutar, D.R. Young (1974). Deposition of DDE and Polychlorinated Byphenyls in Dated Sediments of the Santa Barbara Basin. *Science* 184 (4142): 1197-1199.
- Hornafius, J.S., D. Quigley, B.P. Luyendyk (1999). The world's most spectacular marine hydrocarbon seeps (Coal Oil Point, Santa Barbara Channel, California): Quantification of emissions. *J. Geophys. Res.* 104 (C9): 20703-20711.
- Hostettler, F.D., W.E. Pereira, K.A. Kvenvolden, A. Van Geen, S.N. Luoma, C.C. Fuller, R. Anima (1999). A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. *Mar. Chem.* 64: 115-127.
- Keil, R.G., E. Tsamaskis, C.B. Fuh, J.C. Giddings, J.I. Hedges (1994). Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (2): 879-893.
- Keil, R.G., E. Tsamakis, N. Wolf, J.I. Hedges, M. Goñi (1997). 3.3 Relationships between organic carbon preservation and mineral surface area in Amazon Fan sediments (Holes 932A and 942 A). In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. vol. 155* (Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., and Peterson, L.C. Eds.). 531-538.
- Kennicutt, M.C., J.M. Brooks (1990). Unusual normal alkane distributions in offshore New Zealand sediments. *Org. Geochem.* 15 (2): 193-197.
- Kennish, M.J. (1997). *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, Inc. 524p.
- Kilby, G.W., G.E. Batley (1993). Chemical Indicators of Sediment Chronology. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 44: 635-647.
- Klamer, J.C., W.J.M. Hegeman, F. Smedes (1990). Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia* 208: 213-220.

- Kubicki, J.D., S.E. Apitz (1999). Models of natural organic matter and interactions with organic contaminants. *Org. Geochem.* 30: 911-927.
- Laflamme, R.E., R.A. Hites (1978). The global distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 289-303.
- Latimer, J.S., J.G. Quinn (1996). Historical Trends and Current Inputs of Hydrophobic Organic Compounds in an Urban Estuary: The Sedimentary Record. *Environ. Sci. Technol.* 30: 623-633.
- Lee, R.F., W.S. Gardner, J.W. Anderson, J.W. Blaylock, J. Barwell-Clarke (1978). Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures. *Environ. Sci. Technol.* 12 : 832-838.
- Liu, K., R.M. Dickhut (1997). Surface Microlayer Enrichment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 31 (10): 2777-2781.
- Louda, J.W., E.W. Baker (1984). Perylene, occurrence, alkylation and possible sources in deep-ocean sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 1043-1058.
- Lynn, R.J., J.J. Simpson (1987). The California Current System: The Seasonal Variability of its Physical Characteristics. *J. Geophys. Res.* 92 (C12): 12947-12966.
- Macías-Zamora, J.V. (1996). Distribution of Hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California. *Environ. Pollut.* 92: 45-53.
- Macías-Zamora, J.V., J.A. Villaescusa-Celaya, E.A. Gutiérrez-Galindo, G. Flórez- Muñoz (1997). Pollution studies on Pacific Coastal waters of Northern Baja California, Mexico. In: R.V. Thurton (Ed). **Fish Physiology, Toxicology, and Water Quality Proceedings of the Fourth International Symposium, Bozeman, Montana, U.S.A., September 19-21, 1997.** Environmental Protection Agency. Ecosystems Research Division, U.S.A., pp. 179-188.

- Maher, W.A., J. Aislabie (1992). Polycyclic aromatic hydrocarbons in nearshore marine sediments of Australia. *The Science of the Total Environment* 112: 143-164.
- Marr, L.C., T.W. Kirchstetter, R.A. Harley, A.H. Miguel, S.V. Hering, S.K. Hammond (1999). Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3091-3099.
- Mayer, L.M. (1994). Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58 (4): 1271-1284.
- Mayer, L.M., S.A. Macko, L. Cammen (1988). Provenance, Concentrations and Nature of Sedimentary Organic Nitrogen in the Gulf of Maine. *Mar. Chem.* 25: 291-304.
- McNally, D.L., J.R. Mihelcic, D.R. Lueking (1998). Biodegradation of Three- and Four-Ring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Aerobic and Denitrifying Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2633-2639.
- Mendoza-Vega, E. (1996). Origen y transporte de algunos hidrocarburos poliaromáticos en sedimentos recientes de la Bahía de Todos Santos, B.C., México. *Tesis Lic. Fac. de Ciencias Marinas. U.A.B.C.* 79 pp.
- Middelburg, J.J. (1989). A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53:1577-1581.
- Middelburg, J.J. (1992). Organic Matter Decomposition in the Marine Environment. *In: Encyclopedia of Earth System Science.* 3: 493-499.
- Middelburg, J.J., T. Vlug, F.J. Jaco, W.A. Van der Nat (1993). Organic matter mineralization in marine sediments. *Global and Planetary Change.* 8: 47-58.
- Mitra, S., T.M. Dellapenna, R.M. Dickhut (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Distributions within Lower Hudson River Estuarine

- Sediments: Physical Mixing Vs. Sediment Geochemistry. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 49: 311-326.
- Niedoroda, A.W., D.J.P. Swift, C. Reed, J.K. Stull (1996). Contaminant dispersal on the Palos Verdes continental margin: III. Processes controlling transport, accumulation and re-emergence of DDT-contaminated sediment particles. *The Science of the Total Environ.* 179: 109-133.
- Niiler, P.P., P-M. Poulain, L.R. Haury (1989). Synoptic three-dimensional circulation in an onshore-flowing filament of the California Current. *Deep-Sea Research.* 36 (3):385-405.
- Norgate, C.M., C.J. Boreham, A.J. Wilkins (1999). Changes in hydrocarbon maturity indices with coal rank and type, Buller Coalfield, New Zealand. *Org. Geochem.* 30: 985-1010.
- Ohkouchi, N., K. Kawamura, H. Kawahata. (1999). Distributions of Three- to Seven-Ring Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on the Deep Sea Floor in the Central Pacific. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3086-3090.
- Oliver, B.G., M.N. Charlton, R.W. Durham (1989). Distribution, Redistribution, and Geochronology of Polychlorinated Biphenyl Congeners and Other Chlorinated Hydrocarbons in Lake Ontario Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 23 (2): 200-208.
- Orr, W.L., J.R. Grady (1967). Perylene in basin sediments off Southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31:1201-1209.
- Pavoni, B., A. Sfriso, A. Mancomini (1987). Concentration and flux profiles of PCB's, DDT's and PAH's in a dated sediment core from the Lagoon of Venice. *Mar. Chem.* 21 (1); 25-35.
- Pereira, W.E., F.D. Hostettler, S.N. Luoma, A. Van Geen, C. C Fuller, R.J. Anima (1999). Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay California. *Mar. Chem.* 64: 99-113.

- Phillips, C.R., M.I. Venkatesan, R. Bowen (1997). Chapter 16. Interpretations of Contaminant Sources to San Pedro Shelf Sediments Using Molecular Markers and Principal Component Analysis. In: *Molecular Markers in Environmental Geochemistry* (Eganhouse, R.P. Ed.). American Chemical Society, Washington, DC. 242-260 pp.
- Philp, R.P., J-N. Oung (1988). Biomarkers: occurrence, Utility, and Detection. *Analytical Chemistry*. 60 (15): 887A-896A.
- Prahl, F.G., R. Carpenter (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-phase associations in Washington coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 1013-1023.
- Prahl, F.G., R. Carpenter (1984). Hydrocarbons in Washington coastal sediments. *Est. Coastal Shelf Sci.* 18: 703-720.
- Prahl, F.G., E. Crecelius, R. Carpenter (1984). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Washington Coastal Sediments: An Evaluation of Atmospheric and Riverine Routes of Introduction. *Environ. Sci. Technol.* 18 (9): 687-693.
- Ramdahl, T. (1983). Retene- a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306: 580-582.
- Rueter, P., R. Rabus, H. Wilkes, F. Aeckersberg, F.A. Rainey, H.W. Jannasch, F. Widdel (1994). Anaerobic oxidation of hydrocarbons in crude oil by new types of sulphate-reducing bacteria. *Nature* 372: 455-458.
- Salas-Flóres, L.M. (1984). Determinación de hidrocarburos derivados del petróleo en grasas y aceites de la capa superficial del agua y sedimento en la dársena del Puerto de Ensenada, B.C., en condiciones de baja producción pesquera. *Tesis. Lic. Fac. Ciencias Marinas. U.A.B.C.* 87 pp.
- SCCWRP (1997). Characteristics of Effluents from Large Municipal Wastewater Treatment Facilities in 1995 (Raco-Rands, V.). pp. 3-16 In: S.B. Weisberg, C. Francisco, D. Hallock, L. (eds.) *Southern California Coastal Water Research Project Annual Report 1996*. Westminster, CA.

- Schmidt, H., C.E. Reimers (1991). The Recent History of Trace Metal Accumulation in the Santa Barbara Basin, Southern California Borderland. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 33: 485-500.
- Simoneit, B.R.T., I.R. Kaplan (1980). Triterpenoids as molecular indicators of paleoseepage in recent sediments of the Southern California Bight. *Marine Environ. Res.* 3: 113-128.
- Simonich, S.L., R.A. Hites (1994). Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature* 370: 49-51.
- Smith, J.N., E.M. Levy (1990). Geochronology for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contamination in Sediments of the Saguenay Fjord. *Environ. Sci. Technol.* 24 (6): 874-879.
- Spies, R.B., B.D. Andresen, D.W. Rice (1987). Benzthiazoles in estuarine sediments as indicators of street runoff. *Nature* 327: 697-699.
- Sporstøl, S., N. Gjøs, R.G. Lichtenthaler, K.O. Gustavsen, K. Urdal, F. Oreld, J. Skei (1983). Source Identification of Aromatic Hydrocarbons in Sediments Using GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* 17 (5): 282-286.
- Steinhauer, M.S., P.D. Boehm (1992). The Composition and Distribution of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Nearshore Sediments, River Sediments, and Coastal Peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for Detecting Anthropogenic Hydrocarbon Inputs. *Mar. Environ. Res.* 33: 223-253.
- Swackhamer, D.L., D.E. Armstrong (1988). Horizontal and vertical distribution of PCBs in Southern Lake Michigan sediments and the effect of Waukegan Harbor as a point source. *J. Great Lakes Res.* 14 (3): 277-290.
- Takada, H., T. Onda, N. Ogura (1990). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dusts and Their Source Materials by

- Capillary Gas Chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 24 (8): 1179-1186.
- Tan, Y.L., M. Heit (1981). Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 2267-2279.
- Terrell, D.J., E.R. Contreras (1991). Biomarcadores e isótopos en la identificación de hidrocarburos. *Bol. AMGP XLI* (2): 33-46.
- Thimsen, C.A., R.G. Keil (1998). Potential interactions between sedimentary dissolved organic matter and mineral surfaces. *Mar. Chem.* 62 (1-2): 65-76.
- Tran, K., C.C. Yu, E.Y. Zeng (1997). Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 2. Petrogenic and Biogenic Sources of Aliphatic Hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* 16 (2): 189-195.
- Valette-Silver, N., S.B. Bricker, W. Salomons (1993). Historical Trends in Contamination of Estuarine and Coastal Sediments: An Introduction to the Dedicated Issue. *Estuaries* 16 (3B): 575-576.
- Van Geen, A., S.N. Luoma (1999). The impact of human activities on sediments of San Francisco Bay, California: an overview. *Mar. Chem.* 64: 1-6.
- Van Zoest, R., G.T.M. Van Eck (1993). Historical input and behavior of hexachlorobenzene, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in two date sediment cores from Scheldt estuary, SW Netherlands. *Marine Chemistry* 44: 95-103.
- Venkatesan, M.I., S. Brenner, E. Ruth, J. Bonilla, I.R. Kaplan (1980). Hydrocarbons in age-dated sediment cores from two basins in the Southern California Bight. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 789-802.

- Venkatesan, M.I., R.P. de Leon, A. Van Geen, S.N. Luoma (1999). Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay. *Mar. Chem.* 64: 85-97.
- Venkatesan, M.I., E. Ruth, S. Steinberg, I.R. Kaplan (1987). Organic Geochemistry of sediments from the Continental Margin off Southern New England, U.S.A.-Part II. Lipids. *Mar. Chem.* 21: 267-299.
- Vial, J., A. Jardy (1999). Experimental Comparison of the Different Approaches To Estimate LOD and LOQ of and HPLC Method. *Anal. Chem.* 71 (14): 2672-2677.
- Villegas-Jiménez, A. (1996). Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surficial sediments of Bahia de Todos Santos, B.C., Mexico. *Hidrobiologia* 6: 25-32.
- Volkman, J.K., D.J. D.G. Holdsworth, G.P. Neill, H.J. Bavor (1992). Identification of natural, antropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the Total Environmental* 112: 203-219.
- Wakeham, S.G., C. Schaffner, W. Gigger, J.J. Boon, J.W. De Leeuw (1979). Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 1141-1144.
- Wakeham, S.G., C. Schaffner, W. Giger (1980a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments- I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 403-413.
- Wakeham, S.G., C. Schaffner, W. Giger (1980b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments- II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 415-429.
- Wakeham, S.G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Mar. Chem.* 53: 187-205.

- Wang, Z.D., M. Fingas (1995). Using Biomarkers Compounds to Track the Source of Spills Oil and to Monitor the Oil Weathering Process. *LC-GC* 13 (12): 951-958.
- Wang, Z., M. Fingas, Y.Y. Shu, L. Sigouin, M. Landriault, P. Lambert, R. Turpin, P. Campagna, J. Mullin (1999). Quantitative Characterization of PAHs in Burn Residue and Soot Samples and Differentiation of Pyrogenic PAHs from Petrogenic PAHs-The 1994 Mobile Burn Study. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3100-3109.
- Weston, R.J., A.D. Woolhouse (1987). Organic geochemistry of the sedimentary basins of New Zealand part IV. A. biomarker study of the petroleum seepage and some well core bitumens from the geothermal region of Ngawha Springs. *Applied Geochemistry* 2: 305-319.
- Youngblood, W.W., M. Blumer (1975). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39: 1303-1314.
- Yunker, M.B., L.R. Snowdon, R.W. MacDonald, J.N. Smith, M.G. Fowler, D.N. Skibo, F.A. McLaughlin, A.I. Danyushevskaya, V.I. Petrova, G.I. Ivanov (1996). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Composition and Potential Sources for Sediment Samples from the Beaufort and Barents Seas. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1310-1320.
- Zeng, E.Y., C.L. Vista (1997). Organic Pollutants in the Coastal Environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* 16 (2): 179-188.
- Zhang, X., E.R. Christensen, M.F. Gin (1993). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dated Sediments from Green Bay and Lake Michigan. *Estuaries* 16 (3B): 638-652.

Tabla I. Límite de detección para hidrocarburos del petróleo (HA's y HAP's) e hidrocarburos clorados (BPC's y pesticidas).						
HA's	(µg/g)	HAP's	(ng/g)	BPC's	(ng/g)	Pesticida (ng/g)
C-8	0.030			18	0.008	
C-9	0.033	Naftaleno	0.030	28	0.002	
C-10	0.035	SC1-Naftaleno	0.026	52	0.003	a-BHZ 0.0003
C-11	0.073	Bifenil	0.086	49	0.003	
C-12	0.106	SC2-Naftaleno	0.120	44	0.003	g-BHZ 0.0004
C-13	0.096	SC3-Naftaleno	0.132	37	0.002	
C-14	0.086			74	0.001	β-BHZ 0.0007
C-15	0.075			70	0.001	
				66	0.001	Heptacloro 5.3E-05
C-16	0.065	Acenaftileno	0.065	101	0.002	
Pry	0.055	Acenafteno	0.120	99	0.001	Aldrín 0.0001
C-17	0.060	Fluoreno	0.100	119	0.001	
C-18	0.062	Fenantreno	0.049	81	0.002	Heptacloro epóxico 0.0002
Phy	0.045	Antraceno	0.049	87	0.002	
C-19	0.048	SC1-Fenantreno	0.036	77	0.001	g-clordano 0.0007
C-20	0.048	3,6-dimetilfenantreno	0.085	110	0.001	
				151	0.001	a-clordano 0.0009
C-21	0.040			123	0.001	
C-22	0.032			149	0.001	Endosulfán I 0.0007
C-23	0.049	Fluoranteno	0.050	118	0.001	
C-24	0.065	Pireno	0.049	114	0.001	pp'-DDE 0.0001
C-25	0.099	2,3-Benzofluoreno	0.148	153	0.000	
		Benzo(a)antraceno	0.104	105	0.001	Dieldrín 0.0001
C-26	0.130	Criseno	0.100	168	0.006	
C-27	0.157			138	0.007	Endrín 0.0009
C-28	0.182			158	0.006	
C-29	0.185			187	0.006	pp'-DDD 0.0004
C-30	0.188	Benzo(b)fluoranteno	0.125	183	0.003	
		Benzo(k)fluoranteno	0.121	126	0.005	Endosulfán II 0.0005
C-31	0.155	Benzo(e)pireno	0.131	128	0.004	
C-32	0.125	Benzo(a)pireno	0.137	167	0.005	Endrín aldehído 0.0004
C-33	0.056	Perileno	0.132	177	0.006	
C-34	0.003	9,10-difenilantraceno	0.080	156	0.003	pp'-DDT 0.0568
C-35	0.066	Dibenzo(a,h)antraceno	0.049	157	0.004	
				180	0.006	Endosulfán sulfato 0.0050
C-36	0.015			170	0.005	
C-37	0.083			169	0.003	Metoxicloro 0.0002
C-38	0.034	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.048	189	0.005	
C-39	0.107	Benzo(g,h,i)perileno	0.048	194	0.003	
C-40	0.060			206	0.005	

Tabla II. Características composicionales.						
Prof. (cm)	% C	% H	% N	C/N	Area sup. (m2/g)	mgC/m2
I-1	2.734	1.75	0.35	7.82	9.06	3.02
I-2					12.20	
I-3	2.653	1.781	0.341	7.79	14.39	1.84
I-4					15.01	
I-5	2.469	1.81	0.319	7.74	13.63	1.81
I-6					14.50	
I-7	2.369	1.808	0.308	7.68	13.12	1.81
I-8					11.93	
I-9	2.243	1.813	0.288	7.79	12.92	1.74
I-10					10.50	
I-11	2.115	1.94	0.279	7.58	12.27	1.72
I-12					13.34	
I-13	2.118	1.917	0.28	7.56	13.11	1.62
I-14					13.38	
I-15	2.012	1.939	0.267	7.55	13.60	1.48
I-16					14.06	
I-17	1.991	1.952	0.264	7.54	14.68	1.36
I-18					17.54	
I-19	2.065	1.802	0.27	7.65	13.47	1.53
I-20					13.42	
I-21	2.142	1.719	0.275	7.79	14.07	1.52
I-22					14.46	
I-23	2.022	1.865	0.262	7.71		
I-24					13.87	
I-25	1.903	1.907	0.249	7.64	15.48	1.23
I-26					11.44	
I-27	1.981	1.784	0.255	7.78	15.34	1.29
I-28					15.01	
I-29	1.923	1.817	0.244	7.87	16.46	1.17
I-30					13.05	
II-1	2.435	1.969	0.327	7.45	16.81	1.45
II-2					11.92	
II-3	2.414	2.19	0.318	7.6	10.14	2.38
II-4					14.60	
II-5	2.437	2.099	0.321	7.6	14.12	1.73
II-6					14.04	
II-7	2.354	2.29	0.309	7.61	13.97	1.69
II-8					13.77	
II-9	2.377	2.226	0.312	7.62	13.70	1.73
II-10					14.87	
II-11	2.354	2.032	0.296	7.95	14.11	1.67
II-12					13.24	
II-13	2.295	2.054	0.292	7.87	11.91	1.93
II-14					14.40	
II-15	2.401	2.076	0.302	7.95	15.96	1.50
II-16					15.89	
II-17	2.324	2.018	0.292	7.96	15.07	1.54
II-18					13.92	

Continuación...

Tabla II. Características composicionales.						
Prof. (cm)	% C	% H	% N	C/N	Area sup. (m2/g)	mgC/m2
III-1	2.239	1.532	0.287	7.81	10.86	2.06
III-2					12.19	
III-3	2.174	1.697	0.28	7.77	12.45	1.75
III-4					13.75	
III-5	2.214	1.803	0.291	7.61	12.94	1.71
III-6					11.80	
III-7	2.093	1.907	0.273	7.66	11.42	1.83
III-8					11.71	
III-9	2.034	1.781	0.261	7.79	10.43	1.95
III-10					11.40	
III-11	2.037	1.829	0.263	7.74	13.14	1.55
III-12					14.65	
III-13	2.025	1.809	0.262	7.73	14.16	1.43
III-14					15.51	
III-15	1.8	1.735	0.241	7.45	15.71	1.15
III-16					15.11	
III-17	1.839	1.872	0.244	7.55	14.18	1.30
IV-1	1.985	1.772	0.275	7.23	8.27	2.40
IV-2					7.62	
IV-3	2.108	1.823	0.285	7.4	8.86	2.38
IV-4					11.44	
IV-5	2.079	1.901	0.28	7.43	11.92	1.74
IV-6					12.25	
IV-7	2.152	1.773	0.288	7.47	13.38	1.61
IV-8					13.05	
IV-9	2.073	1.718	0.273	7.6	14.04	1.48
IV-10					12.22	
IV-11	1.749	1.94	0.235	7.43	12.09	1.45
IV-12					15.34	
IV-13	1.623	1.865	0.216	7.52	16.26	1.00
IV-14					12.08	
IV-15	1.556	2.292	0.192	8.09	13.92	1.12
IV-16					13.65	

* El número romano indica el núcleo y el número arábigo indica la profundidad.

Tabla III. Bifenilos policlorados (ng/g peso seco).

[illegible]

Continuación ...

Tabla III. Bifenilos policlorados (ng/g peso seco).																
BPC	18	52	101	77	123	153	168	138	180	170	169	189	194	206	Total	
III-1	*	0.22	0.42	*	*	*	*	*	*	*	*	0.36	*	0.43	1.43	
III-2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
III-3	*	*	0.26	*	*	*	*	*	*	*	*	0.24	*	*	0.50	
III-4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
III-5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
III-6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
III-7	0.29	*	*	*	*	*	*	*	0.29	*	*	*	*	*	0.58	
III-8	*	*	*	0.63	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.63	
III-9	*	*	*	0.70	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.70	
III-10	*	*	*	1.20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.20	
III-11	*	*	*	1.06	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.06	
III-12	*	*	*	0.97	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.97	
III-13	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
III-14	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
III-15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
III-16	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
III-17	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-1	*	*	0.36	*	*	*	*	1.17	*	*	*	*	*	*	1.54	
IV-2	*	*	0.21	*	*	*	*	*	*	*	*	0.53	*	*	0.75	
IV-3	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.36	*	*	0.36	
IV-4	0.18	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.18	
IV-5	*	*	0.18	*	*	*	*	0.86	*	*	*	0.29	*	*	1.33	
IV-6	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-7	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-10	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-11	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-13	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-14	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
IV-16	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	

* No detectado

Continuación ...

Tabla IV. Pesticidas clorados (ng/g peso seco).									
	a-BHZ	g-BHZ	g-clordano	pp'-DDE	pp'-DDD	pp'-DDT	Pesticidas totales	pp'-DDT y metabolitos	DDD/DDE
III-1	*	0.10	0.24	10.20	1.81	7.36	19.71	19.37	0.18
III-2	*	*	*	0.22	0.26	*	0.48	0.48	1.19
III-3	*	*	0.14	0.19	0.32	*	0.65	0.51	1.63
III-4	*	*	*	*	0.13	*	0.13	0.13	0
III-5	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-6	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-7	0.09	*	*	*	*	*	0.09	*	0
III-8	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-9	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-10	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-11	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-12	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-13	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-14	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-15	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-16	*	*	*	*	*	*	*	*	*
III-17	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-1	*	*	0.20	0.76	0.13	2.76	3.85	3.65	0.17
IV-2	*	*	0.12	0.67	0.14	1.78	2.70	2.58	0.20
IV-3	*	*	*	0.28	*	0.87	1.16	1.16	0
IV-4	*	*	*	0.17	0.07	0.45	0.69	0.69	0.38
IV-5	*	*	*	0.24	0.10	1.45	1.79	1.79	0.40
IV-6	*	*	*	0.14	0.07	*	0.21	0.21	0.45
IV-7	*	*	*	0.12	0.09	*	0.22	0.22	0.78
IV-8	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-9	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-10	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-11	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-12	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-13	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-14	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-15	*	*	*	*	*	*	*	*	*
IV-16	*	*	*	*	*	*	*	*	*

* No detectado

Tabla V. Hidrocarburos alifáticos (µg/g peso seco).

	C-21	C-22	C-23	C-24	C-25	C-26	C-27	C-28	C-29	C-30	C-31	C-32	C-33	C-35	C-37	C-38	C-39	C-40	HA totales	CPI	HM
I-1	*	*	*	*	*	*	0.26	*	0.53	*	0.40	*	0.15	*	*	*	*	*	1.33	&	C-29
I-2	*	*	*	*	*	*	0.22	*	0.45	*	0.34	*	0.13	*	*	*	*	*	1.13	&	C-29
I-3	*	*	*	*	0.18	*	0.28	*	0.59	*	0.42	*	0.20	*	*	*	*	*	1.67	&	C-29
I-4	*	*	*	*	*	*	0.22	*	0.46	*	0.33	*	0.12	*	*	*	*	*	1.13	&	C-29
I-5	*	0.10	0.15	0.17	0.23	0.22	0.34	0.26	0.69	0.28	0.51	0.18	0.25	*	*	*	*	*	3.38	2.01	C-29
I-6	*	*	*	*	0.18	*	0.30	*	0.70	*	0.51	*	0.25	*	*	*	*	*	1.94	&	C-29
I-7	*	*	*	*	0.18	*	0.28	*	0.63	*	0.43	*	0.16	*	*	*	*	*	1.68	&	C-29
I-8	*	*	*	*	*	*	0.27	*	0.55	*	0.40	*	0.17	*	*	*	*	*	1.39	&	C-29
I-9	*	*	*	*	*	*	*	*	0.42	*	0.32	*	*	*	*	*	*	*	0.74	&	C-29
I-10	*	*	*	*	*	*	*	*	0.44	*	0.33	*	0.13	*	*	*	*	*	0.90	&	C-29
I-11	*	*	*	*	*	*	*	*	0.49	*	0.36	*	0.14	*	*	*	*	*	0.99	&	C-29
I-12	*	*	*	*	*	*	*	*	0.45	*	0.33	*	0.12	*	*	*	*	*	0.90	&	C-29
I-13	0.17	*	*	*	0.16	*	0.26	*	0.57	*	0.41	*	0.18	*	*	*	*	*	1.77	&	C-29
I-14	*	*	*	*	0	*	*	*	0.36	*	0.26	*	*	*	*	*	*	*	0.63	&	C-29
I-15	*	*	*	*	0.24	*	0.27	*	0.46	*	0.34	*	0.13	*	*	*	*	*	1.44	&	C-29
I-16	*	*	*	*	0.17	*	0.26	*	0.57	*	0.41	*	0.17	*	*	*	*	*	1.59	&	C-29
I-17	*	*	*	*	*	*	0.22	*	0.44	*	0.32	*	0.11	*	*	*	*	*	1.10	&	C-29
I-18	*	*	*	*	*	*	*	*	0.46	*	0.32	*	*	*	*	*	*	*	0.77	&	C-29
I-19	*	*	*	*	*	*	0.24	*	0.48	*	0.36	*	0.15	*	*	*	*	*	1.24	&	C-29
I-20	*	*	*	*	*	*	*	*	0.33	*	0.26	*	*	*	*	*	*	*	0.59	&	C-29
I-21	*	*	*	*	*	*	*	*	0.43	*	0.32	*	*	*	*	*	*	*	0.74	&	C-29
I-22	*	*	*	*	*	*	*	*	0.49	*	0.35	*	0.14	*	*	*	*	*	0.99	&	C-29
I-23	*	*	*	*	*	*	*	*	0.38	*	0.28	*	0.10	*	*	*	*	*	0.77	&	C-29
I-24	*	*	*	*	*	*	*	*	0.39	*	0.30	*	0.13	*	*	*	*	*	0.81	&	C-29
I-25	*	*	*	*	*	*	*	*	0.37	*	0.28	*	0.10	*	*	*	*	*	0.74	&	C-29
I-26	*	*	*	*	*	*	*	*	0.42	*	0.31	*	0.12	*	*	*	*	*	0.85	&	C-29
I-27	*	*	*	*	*	*	*	*	0.47	*	0.35	*	0.13	*	*	*	*	*	0.95	&	C-29
I-28	0.15	*	*	*	*	*	*	*	0.38	*	0.27	*	*	*	*	*	*	*	0.80	&	C-29
I-29	*	*	*	*	*	*	*	*	0.40	*	0.30	*	0.12	*	*	*	*	*	0.82	&	C-29
I-30	*	*	*	*	*	*	*	*	0.25	*	0.20	*	*	*	*	*	*	*	0.45	&	C-29
II-1	*	*	*	*	*	*	0.35	0.31	0.86	0.34	0.63	*	0.27	0.15	*	0.10	0.14	0.11	3.25	2.56	C-29
II-2	*	*	*	*	*	*	*	*	0.54	*	0.40	*	0.18	*	0.25	*	*	*	1.37	&	C-29
II-3	0.18	*	*	*	*	*	0.28	*	0.66	*	0.48	*	0.20	*	*	*	*	*	1.81	&	C-29
II-4	0.19	*	*	*	*	*	0.29	*	0.73	*	0.57	*	0.28	*	*	*	*	0.07	2.12	&	C-29
II-5	*	*	*	*	*	*	*	*	0.37	*	0.27	*	0.10	*	*	*	*	*	0.73	&	C-29
II-6	*	*	*	*	*	*	*	*	0.57	*	0.42	*	0.18	*	*	*	*	*	1.17	&	C-29
II-7	*	*	*	*	*	*	0.26	*	0.67	*	0.52	*	0.26	*	*	*	*	*	1.71	&	C-29
II-8	*	*	*	*	*	*	*	*	0.55	*	0.40	*	0.16	*	*	*	*	*	1.11	&	C-29
II-9	*	*	*	*	*	*	*	*	0.30	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.30	&	C-29
II-10	*	*	*	*	*	*	*	*	0.51	*	0.36	*	0.13	*	*	*	*	*	1.00	&	C-29
II-11	*	*	*	*	*	*	*	*	0.43	*	0.32	*	*	*	*	*	*	*	0.75	&	C-29
II-12	*	*	*	*	*	*	*	*	0.96	*	0.71	*	*	*	*	*	*	*	1.68	&	C-29
II-13	*	*	*	*	*	*	*	*	0.48	*	0.35	*	0.13	*	*	*	*	*	0.96	&	C-29
II-14	*	*	*	*	*	*	*	*	0.45	*	0.34	*	*	*	*	*	*	*	0.78	&	C-29
II-15	*	*	*	*	*	*	*	*	0.45	*	0.33	*	0.13	*	*	*	*	*	0.90	&	C-29
II-16	*	*	*	*	*	*	*	*	0.38	*	0.28	*	*	*	*	*	*	*	0.66	&	C-29
II-17	*	*	*	*	*	*	*	*	0.47	*	0.35	*	0.13	*	*	*	*	*	0.95	&	C-29
II-18	0.14	*	*	*	*	*	0.23	*	0.56	*	0.44	*	0.21	*	*	*	*	*	1.58	&	C-29

Continuación ...

Tabla V. Hidrocarburos alifáticos (µg/g).								
	C-27	C-28	C-29	C-31	C-33	HA totales	CPI	HM
III-1	*	*	0.35	0.27	*	0.62	&	C-29
III-2	*	*	0.55	0.35	0.13	1.03	&	C-29
III-3	*	*	0.43	0.32	0.13	0.88	&	C-29
III-4	0.29	*	0.60	0.45	0.19	1.54	&	C-29
III-5	0.21	*	0.47	0.35	0.15	1.18	&	C-29
III-6	0.44	0.88	0.64	0.27	*	2.23	1.23	C-29
III-7	*	*	0.53	0.40	0.17	1.10	&	C-29
III-8	*	*	0.37	0.28	*	0.65	&	C-29
III-9	*	*	0.47	0.35	0.13	0.94	&	C-29
III-10	*	*	0.41	0.32	0.12	0.85	&	C-29
III-11	*	*	0.39	0.29	*	0.68	&	C-29
III-12	*	*	0.35	0.26	*	0.61	&	C-29
III-13	*	*	0.48	0.36	0.15	0.99	&	C-29
III-14	*	*	0.34	0.26	*	0.60	&	C-29
III-15	*	*	0.41	0.31	*	0.72	&	C-29
III-16	*	*	0.33	0.25	*	0.59	&	C-29
III-17	*	*	0.41	0.31	0.13	0.85	&	C-29
IV-1	*	*	0.66	0.50	0.19	1.35	&	C-29
IV-2	*	*	0.36	0.28	0.10	0.74	&	C-29
IV-3	*	*	0.46	0.34	0.15	0.95	&	C-29
IV-4	*	*	0.42	0.32	0.13	0.86	&	C-29
IV-5	*	*	0.42	0.32	0.12	0.86	&	C-29
IV-6	*	*	0.36	0.27	0.09	0.72	&	C-29
IV-7	*	*	0.40	0.30	0.12	0.82	&	C-29
IV-8	0.23	*	0.56	0.43	0.19	1.40	&	C-29
IV-9	*	*	0.40	0.31	0.12	0.83	&	C-29
IV-10	*	*	0.40	0.30	0.12	0.82	&	C-29
IV-11	*	*	0.37	0.27	0.11	0.75	&	C-29
IV-12	0.22	*	0.43	0.32	0.14	1.12	&	C-29
IV-13	0.21	*	0.41	0.29	0.13	1.04	&	C-29
IV-14	0.24	*	0.47	0.33	0.16	1.20	&	C-29
IV-15	0.24	*	0.45	0.31	0.15	1.14	&	C-29
IV-16	0.24	*	0.44	0.31	0.15	1.13	&	C-29

* No detectado

& Marcada preferencia por carbonos impares

Tabla VI. Características de los Hidrocarburos Alifáticos (HA's).		
	BIOGÉNICO	PETROGÉNICO
U.C.M. (Mezcla compleja sin resolver).	Ausente	Presente
HM (Hidrocarburo mayor)	Bacterias: cadenas cortas de nC_{16} - nC_{36} Algas bénticas: cadenas de nC_{15} - nC_{19} Plantas vasculares terrestres y esporas: cadenas largas de nC_{25} - nC_{33} con dominancia de $n-C_{29}$	C_{18}
LMW/HMW (razón de hidrocarburos de bajo a alto peso molecular) $\leq C_{20}$ y $\geq C_{21}$	Algas bénticas y plancton: > 1 Plantas vasculares terrestres: < 1	≈ 1
IPC (Índice de preferencia del carbono)	Tendencias diferentes Plantas vasculares terrestres: $IPC_{29-35} > 4$ $< n-C_{23}$ 0.02 - 2.08 $> n-C_{23}$ 0.10 - 6.13	≈ 1
Razón C_{16} (Σn -alcanos/ $n-C_{16}$)	Alta (50)	Baja (15)
C_{17}/Pri	Variables (0-3.7)	1.7-3.2
C_{18}/Phy	Variables (0.33-3.1)	2.6-4.5
Pri/Phy	Alto en medios óxicos (> 1.0 alta degradación microbiana)	≈ 1.0

Tabla VII. Hidrocarburos aromáticos polinucleares (ng/g peso seco) en el núcleo I.															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Naftaleno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1-Naftaleno	79.05	91.74	157.68	92.31	*	131.47	223.19	*	109.68	168.87	*	*	89.84	92.12	117.19
Bifenil	2.74	2.53	*	1.74	*	3.94	*	*	3.25	*	*	*	*	1.99	3.45
SC2-Naftaleno	56.43	68.65	67.49	43.58	49.92	46.69	59.25	*	66.81	*	55.11	*	5.74	64.05	66.20
Acenaftileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Acenafteno	3.92	5.31	5.38	3.32	*	3.77	4.81	*	4.87	4.22	*	*	3.64	4.18	4.18
SC3-Naftaleno	41.11	47.82	62.52	38.74	93.17	34.06	57.46	61.30	46.67	39.47	70.73	67.64	41.62	39.27	41.97
Fluoreno	7.39	10.55	13.83	8.04	18.71	7.23	12.72	13.28	8.59	7.56	13.83	13.38	8.31	7.66	8.70
Fenantreno	4.07	4.38	4.00	3.40	2.46	2.61	2.15	2.12	2.13	1.64	2.34	2.27	1.96	2.48	2.66
Antraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1-Fenantreno	1.03	1.53	0.72	0.98	*	0.28	0.48	0.44	*	*	0.54	0.48	*	1.08	1.09
3,6-dimetilfenantreno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fluoranteno	1.84	1.39	1.46	1.24	1.02	*	0.78	*	*	*	*	0.54	0.79	0.77	0.68
Pireno	2.43	2.15	2.02	1.76	1.69	1.01	1.03	0.69	*	0.70	0.88	*	0.46	0.77	0.88
2,3-Benzofluoreno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)antraceno	0.87	*	0.49	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Criseno	1.30	*	0.81	0.84	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(b)fluoranteno	1.06	0.47	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(k)fluoranteno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(e)pireno	1.26	0.97	0.82	0.66	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)pireno	1.09	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Perileno	1.00	1.25	1.61	1.65	1.73	1.51	1.40	1.48	1.49	1.41	1.56	1.54	1.24	1.30	1.51
9,10-difenilantraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Indeno(1,2,3-cd)pireno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Dibenzo(a,h)antraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(g,h,i)perileno	0.23	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
HAP's totales	206.81	238.75	318.84	198.25	168.69	232.54	363.27	79.30	243.50	223.87	144.97	85.84	153.60	215.66	248.50

Continuación...

Tabla VII. Hidrocarburos aromáticos polinucleares (ng/g peso seco) en el núcleo I.															
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Naftaleno	*	*	*	*	4.90	*	2.68	2.76	*	*	*	*	*	2.33	*
SC1-Naftaleno	*	83.45	*	95.15	12.37	24.82	10.86	8.71	9.24	*	*	*	5.30	17.90	*
Bifenil	*	3.45	*	3.57	2.43	*	1.10	0.97	*	*	*	*	*	*	*
SC2-Naftaleno	*	*	*	70.55	6.38	8.15	4.14	5.46	*	*	*	*	*	*	*
Acenaftileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Acenafteno	3.70	3.67	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC3-Naftaleno	45.75	41.98	82.63	45.93	3.80	6.34	2.64	2.89	4.43	*	*	*	*	7.53	*
Fluoreno	9.84	9.18	17.95	10.29	1.40	2.45	1.01	0.98	*	*	*	*	*	1.55	*
Fenantreno	2.70	2.92	3.38	4.25	3.19	2.72	2.08	1.88	2.55	*	*	*	*	*	*
Antraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1-Fenantreno	1.10	0.66	1.27	1.31	1.72	0.70	0.82	*	1.06	1.21	*	*	*	*	*
3,6-dimetilfenantreno	*	0.96	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fluoranteno	0.46	0.92	0.79	0.89	*	*	*	*	8.22	0.53	*	*	*	*	*
Pireno	0.13	*	0.80	0.74	0.86	0.69	0.52	*	4.41	*	*	*	*	*	*
2,3-Benzofluoreno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)antraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Criseno	*	*	*	*	*	*	*	*	0.70	*	*	*	*	*	*
Benzo(b)fluoranteno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(k)fluoranteno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(e)pireno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)pireno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Perileno	1.17	1.27	1.35	2.05	1.36	1.49	1.35	1.56	1.11	1.04	1.05	1.40	0.98	1.24	1.20
9,10-difenilantraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Indeno(1,2,3-cd)pireno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Dibenzo(a,h)antraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(g,h,i)perileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
HAP's totales	64.85	148.44	108.18	234.74	38.42	47.38	27.20	25.20	31.72	2.78	1.05	1.40	6.28	30.56	1.20

Continuación ...

Tabla VII. Hidrocarburos aromáticos polinucleares (ng/g peso seco) en el núcleo II.																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Naftaleno	7.82	0.65	5.36	3.53	1.67	9.16	5.00	5.29	*	7.81	2.86	*	*	*	3.74	4.64	8.15	5.47
SC1-Naftaleno	17.48	1.89	14.06	13.06	5.69	17.85	*	10.89	*	*	*	*	9.22	*	*	*	*	6.85
Bifenil	1.57	2.35	1.59	1.83	*	2.79	*	*	*	*	*	*	*	*	*	3.51	6.35	3.85
SC2-Naftaleno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Acenaftileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Acenafteno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC3-Naftaleno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fluoreno	*	*	1.46	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.88
Fenantreno	5.58	7.72	4.82	4.25	4.44	4.78	2.46	2.44	2.80	2.88	2.66	*	3.50	6.13	3.40	3.36	3.85	3.96
Antraceno	*	*	1.60	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1-Fenantreno	1.08	1.70	*	1.21	0.96	1.63	*	*	0.85	0.55	*	*	1.01	1.08	*	0.88	1.21	1.74
3,6-dimetilfenantreno	*	*	*	5.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fluoranteno	4.48	3.63	1.82	*	1.66	1.64	*	1.32	*	1.03	*	*	1.01	3.82	*	*	*	*
Pireno	7.33	5.49	3.25	*	2.80	2.71	1.66	1.91	2.31	1.59	0.81	*	1.51	3.30	*	*	1.19	*
2,3-Benzofluoreno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)antraceno	1.96	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.66	*	*	*	*	*	*	*
Criseno	4.20	2.64	*	*	1.22	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(b)fluoranteno	5.00	2.07	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(k)fluoranteno	1.78	*	*	*	*	*	*	*	0.74	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(e)pireno	4.14	2.62	1.59	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)pireno	3.20	1.61	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Perileno	2.82	2.51	2.96	2.83	2.88	3.28	3.59	3.09	4.06	3.25	2.42	1.61	3.38	3.62	2.73	3.06	3.02	2.42
9,10-difenilantraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Indeno(1,2,3-cd)pireno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Dibenzo(a,h)antraceno	0.31	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(g,h,i)perileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
HAP's totales	68.76	34.87	38.52	31.72	21.32	43.83	12.71	24.93	10.77	17.11	9.40	1.61	19.64	17.95	9.87	15.44	23.77	25.17

Continuación...

Tabla VII. Hidrocarburos aromáticos polinucleares (ng/g peso seco) en el núcleo III.																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Naftaleno	1.72	*	2.39	*	2.57	*	2.70	*	*	*	*	3.35	2.52	*	3.38	*	1.80
SC1-Naftaleno	1.79	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	10.79	12.88	13.45	7.93	3.79
Bifenil	*	*	*	*	*	*	*	1.14	*	2.74	*	0.83	*	*	2.07	*	*
SC2-Naftaleno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Acenaftileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Acenafteno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC3-Naftaleno	1.79	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.52	*	*	*	*
Fluoreno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fenantreno	3.89	12.22	1.88	4.21	1.79	4.50	4.05	2.99	0	0	1.72	1.51	1.17	0.90	2.07	1.26	1.25
Antraceno	*	*	*	*	*	1.40	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1-Fenantreno	0.87	2.49	0.59	*	0.47	*	0.95	*	*	*	*	*	0.28	*	0.88	*	*
3,6-dimetilfenantreno	*	*	*	*	*	4.98	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fluoranteno	1.23	10.74	*	3.52	*	2.22	2.32	*	*	*	*	*	*	*	0.77	*	*
Pireno	1.94	7.40	0.77	2.76	*	*	1.71	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2,3-Benzofluoreno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)antraceno	*	0.64	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.42	*	*	*	*	*
Criseo	0.78	0.96	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(b)fluoranteno	*	0.24	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(k)fluoranteno	0.19	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(e)pireno	0.78	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)pireno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Perileno	1.15	1.21	1.35	1.51	1.50	1.54	*	1.50	1.44	1.32	1.26	1.08	1.07	1.28	*	1.53	2.03
9,10-difenilantraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Indeno(1,2,3-cd)pireno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Dibenzo(a,h)antraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(g,h,i)perileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
HAP's totales	16.12	35.91	6.98	12.01	6.34	14.64	11.73	5.63	1.44	4.06	2.98	7.19	16.34	15.06	22.62	10.72	8.87

Continuación...

Tabla VII. Hidrocarburos aromáticos polinucleares (ng/g peso seco) en el núcleo IV.																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Naftaleno	*	*	5.74	*	4.35	3.80	*	2.75	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1-Naftaleno	*	*	*	*	11.78	52.79	*	25.03	*	48.70	123.21	341.55	414.16	203.51	*	174.78
Bifenil	*	*	5.47	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC2-Naftaleno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	90.67	120.35	130.48	150.60	67.08	126.89
Acenaftileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Acenafteno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	6.12	8.70	8.79	11.40	*	9.36
SC3-Naftaleno	*	*	*	*	*	11.89	17.81	11.65	22.51	14.25	63.51	105.17	91.36	100.14	109.26	82.90
Fluoreno	*	*	1.67	*	*	3.41	*	3.83	*	3.59	9.77	23.76	19.76	20.20	21.14	15.74
Fenantreno	*	4.21	3.49	4.18	*	4.16	3.06	3.82	3.16	3.12	2.84	4.47	3.76	6.14	3.50	5.12
Antraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1-Fenantreno	*	0.54	0.81	1.12	0.84	0.99	*	0.85	0.72	*	*	1.11	*	2.52	*	0.56
3,6-dimetilfenantreno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fluoranteno	3.50	2.64	2.02	2.09	1.64	1.39	1.42	1.21	*	*	*	*	*	*	*	2.17
Pireno	4.48	4.41	3.58	3.21	2.79	2.33	2.36	2.05	2.15	1.51	1.05	1.27	*	*	0.83	1.33
2,3-Benzofluoreno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)antraceno	1.01	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Criseno	2.66	1.70	1.45	0.96	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(b)fluoranteno	0.46	1.62	0.90	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(k)fluoranteno	0.59	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(e)pireno	2.74	1.73	1.33	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(a)pireno	*	1.51	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Perileno	2.16	1.84	1.94	2.12	2.31	2.20	*	2.65	2.83	4.01	3.27	3.78	5.08	10.13	9.93	11.62
9,10-difenilantraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Indeno(1,2,3-cd)pireno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Dibenzo(a,h)antraceno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Benzo(g,h,i)perileno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
HAP's totales	17.61	20.21	28.41	13.68	23.72	82.94	24.65	53.85	31.37	75.18	300.43	610.17	673.39	504.64	211.74	430.49

Tabla VIII. Características de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP's).

	PIROGÉNICO	PETROGÉNICO
DHA/DCR (Distribución de los homólogos de alquilo/Distribución de los compuestos relacionados)	Escasos homólogos de alquilo	Abundantes homólogos de alquilo
Naftalenos alquilados	Escasos	Abundantes
MF/F (Metilfenantreno/Fenantreno)	Bajos	Altos
Razones de HAP's individuales		
F/A (Fenantreno/Antraceno)	Bajos (< 10)	Altos (>10)
FI/Pir (Fluoranteno/Pireno)	Altos (>1)	Bajos (<1)
BaA/Cri (Benzo(a)antraceno/criseno)	Altos	Bajos
Pesos moleculares	Altos (4 a 6 anillos)	Bajos (2 a 3 anillos)
Mecanismo de dispersión	Atmosférico o por escurrimientos	Vertimiento directo (derrame o filtración)

Tabla IX. HAP's de origen diagenético.

PERILENO	RETENO (1-metil-7-isopropilfenantreno).	FENANTRENOS ALQUILADOS	PIMANTRENOS
Origen terrestre o marino (diatomeas)	Presente en resinas de coníferas y en lípidos de plantas vasculares	Incendios forestales	Presente en resinas de coníferas
Quinonas (pigmento) en ambiente reductor	Ácido abiético (diterpeno)	Fenantraquinona (dehidrogenación de esteroides)	Ácido pimárico
Se han encontrado en sedimentos marinos y de agua dulce	Se han encontrado en sedimentos de bosques, lagos y océanos	Se han encontrado en sedimentos de marinos y de pantanos	

Tabla X. Indices de Hidrocarburos aromáticos polinucleares para el núcleo I.

HAP's individuales (ng/g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
N	176.59	208.21	287.70	174.63	143.08	212.22	339.90	61.30	223.16	208.34	125.84	67.64	137.20	195.43	225.35
Flu	7.39	10.55	13.83	8.04	18.71	7.23	12.72	13.28	8.59	7.56	13.83	13.38	8.31	7.66	8.70
F	5.11	5.91	4.72	4.38	2.46	2.89	2.63	2.56	2.13	1.64	2.87	2.74	1.96	3.55	3.75
4,5-HAP	10.84	6.23	7.21	6.14	4.45	2.51	3.21	2.17	1.49	2.11	2.44	2.08	2.49	2.84	3.07
Indices															
HAP's individuales															
F/A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fl/Pir	0.76	0.64	0.72	0.70	0.60	0	0.76	0	*	0	0	*	1.73	1.00	0.77
BaA/Cri	0.67	*	0.61	0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaP/B(g,h,i)P	4.84	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaP/Per	1.09	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BeP/BaP	1.15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
N/F	34.57	35.22	60.97	39.88	58.23	73.56	129.00	23.98	104.55	127.42	43.83	24.65	70.12	54.99	60.14
DHA/DCR															
SC1,SC2,SC3N/N	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1F+ 3,6-F/F	0.25	0.35	0.18	0.29	0	0.11	0.22	0.21	0	0	0.23	0.21	0	0.44	0.41
Indice compuesto															
COMB	10.07	4.98	5.60	4.49	2.71	1.01	1.81	0.69	0	0.70	0.88	0.54	1.25	1.54	1.56
Origen (ng/g)															
Pirogénesis	10.07	4.98	5.60	4.49	2.71	1.01	1.81	0.69	0	0.70	0.88	0.54	1.25	1.54	1.56
Petrogénesis	189.09	224.68	306.25	187.05	164.25	222.33	355.25	77.13	233.89	217.54	142.53	83.76	147.47	206.65	237.80
Diagénesis	1.00	1.25	1.61	1.65	1.73	1.51	1.40	1.48	1.49	1.41	1.56	1.54	1.24	1.30	1.51
No. de anillos (%)															
2	86.71	88.27	90.23	88.96	84.82	92.95	93.57	77.30	92.98	93.06	86.80	78.80	89.32	91.55	92.07
3	7.94	9.12	7.50	7.94	12.55	5.97	5.55	19.97	6.41	5.99	11.52	18.78	9.06	7.14	6.69
4	3.11	1.48	1.50	1.93	1.61	0.43	0.50	0.87	0	0.31	0.61	0.63	0.81	0.71	0.63
5	2.13	1.13	0.76	1.16	1.03	0.65	0.38	1.87	0.61	0.63	1.07	1.79	0.81	0.60	0.61
6	0.11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HAP's totales (ng/g)	206.81	238.75	318.84	198.25	168.69	232.54	363.27	79.30	243.50	223.87	144.97	85.84	153.60	215.66	248.50

Continuación...

Tabla X. Índices de Hidrocarburos aromáticos polinucleares para el núcleo I.															
HAP's individuales (ng/g)	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
N	45.75	125.42	82.63	211.63	27.45	39.32	20.32	19.81	13.67	0	0	0	5.38	27.77	0
Flu	9.84	9.18	17.95	10.29	1.40	2.45	1.01	0.98	0	0	0	0	0	1.55	0
F	3.79	4.53	4.65	5.56	4.91	3.43	2.89	1.88	3.60	1.92	0	0	0	0	0
4,5-HAP	1.77	2.19	2.94	3.68	2.22	2.18	1.87	1.56	14.45	0.99	0.99	1.40	0.99	1.24	1.13
Índices															
HAP's individuales															
F/A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fl/Pir	3.47	*	0.99	1.20	0	0	0	*	1.86	*	*	*	*	*	*
Bz(a)A/Cri	*	*	*	*	*	*	*	*	0	*	*	*	*	*	*
Bz(a)Pir/Bz(g,h,l)Per	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Bz(a)Pir/Per	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bz(e)Pir/Bz(a)Pir	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
N/F	12.06	27.66	17.75	38.03	5.59	11.47	7.02	10.54	3.79	0.00	*	*	*	*	*
DHA/DCR															
SC1,SC2,SC3N/N	*	*	*	*	4.61	*	6.59	6.18	*	*	*	*	*	10.89	*
SC1F+ 3,6-F/F	0.41	0.55	0.38	0.31	0.54	0.26	0.39	0	0.41	0.23	*	*	*	*	*
Índices compuestos															
COMB	0.60	0.92	1.60	1.63	0.86	0.69	0.52	0	13.33	0	0	0	0	0	0
Origen (ng/g)															
Pirogénesis	0.60	0.92	1.60	1.63	0.86	0.69	0.52	0	13.33	0	0	0	0	0	0
Petrogénesis	59.39	139.14	105.24	227.49	33.77	45.19	24.23	22.67	17.28	1.92	0	0	5.38	29.32	0
Diagénesis	1.17	1.27	1.35	2.05	1.36	1.49	1.35	1.56	1.11	0.99	0.99	1.40	0.99	1.24	1.13
No. de anillos (%)															
2	70.55	86.82	76.38	91.68	77.79	82.99	78.76	82.48	43.10	0	0	0	84.43	90.85	0
3	26.73	11.71	20.90	6.76	16.43	12.41	14.36	11.33	11.36	66.09	0	0	0	5.08	0
4	0.92	0.62	1.48	0.69	2.24	1.46	1.92	0	42.03	0	0	0	0	0	0
5	1.80	0.85	1.24	0.87	3.54	3.15	4.96	6.19	3.51	33.91	100.00	100.00	15.57	4.06	100.00
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HAP's totales (ng/g)	64.85	148.44	108.18	234.74	38.42	47.38	27.20	25.20	31.72	2.91	0.99	1.40	6.37	30.56	1.13

Continuación...

Tabla X. Índices de Hidrocarburos aromáticos polinucleares para el núcleo II.																		
HAP's individuales (ng/g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
N	25.29	2.54	19.42	16.59	7.37	27.01	5.00	16.18	0	7.81	2.86	0	9.22	0	3.74	4.64	8.15	12.32
Flu	0	0	1.46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.88
F	6.66	9.42	4.82	10.46	5.40	6.41	2.46	2.44	3.65	3.43	2.66	0	4.51	7.21	3.40	4.24	5.07	5.70
4,5-HAP	34.92	20.56	9.62	2.83	8.55	7.63	5.25	6.31	7.11	5.87	3.88	1.61	5.91	10.74	2.73	3.06	4.20	2.42
Índices																		
HAP's individuales																		
F/A	*	*	3.01	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fl/Pir	0.61	0.66	0.56	*	0.59	0.60	0	0.69	0	0.65	0	*	0.67	1.16	*	*	0	*
BaA/Cri	0.47	0	*	*	0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaP/B(g,h,l)P	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaP/Per	1.14	0.64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BeP/BaP	1.29	1.63	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
N/F	3.80	0.27	4.03	1.59	1.36	4.22	2.03	6.64	0	2.28	1.07	*	2.04	0	1.10	1.09	1.61	2.16
DHA/DCR																		
SC1,SC2,SC3N/N	2.24	2.91	2.63	3.69	3.41	1.95	0	2.06	*	0	0	*	*	*	0	0	0	1.25
SC1F+ 3,6-F/F	0.19	0.22	0	1.46	0.22	0.34	0	0	0.30	0.19	0	*	0.29	0.18	0	0.26	0.31	0.44
Índice compuesto																		
COMB	32.10	18.05	6.67	0	5.67	4.34	1.66	3.23	3.05	2.62	1.46	0	2.52	7.12	0	0	1.19	0
Origen (ng/g)																		
Pirogénesis	32.10	18.05	6.67	0	5.67	4.34	1.66	3.23	3.05	2.62	1.46	0	2.52	7.12	0	0	1.19	0
Petrogénesis	31.95	11.96	25.70	27.05	12.76	33.41	7.46	18.62	3.65	11.24	5.52	0	13.73	7.21	7.14	8.87	13.22	18.90
Diagénesis	2.82	2.51	2.96	2.83	2.88	3.28	3.59	3.09	4.06	3.25	2.42	1.61	3.38	3.62	2.73	3.06	3.02	2.42
No. de anillos (%)																		
2	39.07	14.02	54.56	58.09	34.56	67.98	39.34	64.90	0	45.65	30.40	0	46.95	0	37.91	52.75	61.01	64.23
3	9.69	27.01	20.46	32.97	25.32	14.62	19.34	9.77	33.94	20.05	28.29	0	22.96	40.16	34.48	27.44	21.31	26.14
4	26.14	33.72	13.18	0	26.62	9.91	13.09	12.94	21.46	15.32	15.57	0	12.85	39.68	0	0	4.99	0
5	25.11	25.25	11.80	8.94	13.51	7.49	28.22	12.39	44.61	18.97	25.74	100	17.24	20.16	27.61	19.81	12.68	9.63
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HAP's totales (ng/g)	68.76	34.87	38.52	31.72	21.32	43.83	12.71	24.93	10.77	17.11	9.40	1.61	19.64	17.95	9.87	15.44	23.77	25.17

Continuación...

Tabla X. Índices de Hidrocarburos aromáticos polinucleares para el núcleo III.																	
HAP's individuales (ng/g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
N	5.30	0	2.39	0	2.57	0	2.70	0	0	0	0	3.35	13.83	12.88	16.83	7.93	5.58
Flu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
F	4.76	14.72	2.47	4.21	2.26	9.48	5.00	2.99	0	0	1.72	1.51	1.45	0.90	2.95	1.26	1.25
4,5-HAP	6.07	21.20	2.12	7.80	1.50	3.76	4.04	1.50	1.44	1.32	1.26	1.50	1.07	1.28	0.77	1.53	2.03
Índices																	
HAP's individuales																	
F/A	*	*	*	*	*	3.22	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fl/Pir	0.63	1.45	0	1.27	*	*	1.36	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaA/Cri	0	0.67	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaP/B(g,h,l)P	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaP/Per	0	0	0	0	0	0	*	0	0	0	0	0	0	0	*	0	0
BeP/BaP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
N/F	1.11	0	0.97	0	1.14	0	0.54	0	*	*	0	2.23	9.56	14.24	5.71	6.31	4.45
DHA/DCR																	
SC1,SC2,SC3N/N	2.09	*	0	*	0	*	0	*	*	*	*	0	4.49	*	3.98	*	2.11
SC1F+ 3,6-F/F	0.22	0.20	0.31	0	0.26	1.11	0.23	0	*	*	0	0	0.24	0	0.42	0	0
Índice compuesto																	
COMB	4.91	19.99	0.77	6.28	0	2.22	4.04	0	0	0	0	0.42	0	0	0.77	0	0
Origen (ng/g)																	
Pirogénesis	4.91	19.99	0.77	6.28	0	2.22	4.04	0	0	0	0	0.42	0	0	0.77	0	0
Petrogénesis	10.06	14.72	4.86	4.21	4.84	9.48	7.70	2.99	0	0	1.72	4.86	15.27	13.79	19.78	9.19	6.84
Diagénesis	1.15	1.21	1.35	1.51	1.50	1.54	0	1.50	1.44	1.32	1.26	1.08	1.07	1.28	0	1.53	2.03
No. de anillos (%)																	
2	32.85	0	34.25	0	40.59	0	23.02	20.28	0	67.50	0	58.15	84.60	85.51	83.56	73.99	62.93
3	29.53	40.98	35.38	35.08	35.71	74.30	42.57	53.11	0	0	57.68	20.93	8.85	6.01	13.04	11.73	14.14
4	24.46	54.98	11.07	52.31	0	15.17	34.40	0	0	0	0	5.85	0	0	3.40	0	0
5	13.17	4.04	19.30	12.61	23.69	10.53	0	26.61	100.00	32.50	42.32	15.07	6.55	8.48	0	14.28	22.93
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HAP's totales (ng/g)	16.12	35.91	6.98	12.01	6.34	14.64	11.73	5.63	1.44	4.06	2.98	7.19	16.34	15.06	22.62	10.72	8.87

Continuación...

Tabla X. Índices de Hidrocarburos aromáticos polinucleares para el núcleo IV.																
HAP's individuales (ng/g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
N	0	0	5.74	0	16.14	68.48	17.81	39.43	22.51	62.95	277.39	567.07	636.00	454.25	176.34	384.58
Flu	0	0	1.67	0	0	3.41	0	3.83	0	3.59	9.77	23.76	19.76	20.20	21.14	15.74
F	0	4.75	4.30	5.31	0.84	5.14	3.06	4.67	3.88	3.12	2.84	5.58	3.76	8.66	3.50	5.68
4,5-HAP	17.61	15.46	11.23	8.38	6.74	5.91	3.78	5.92	4.98	5.52	4.32	5.05	5.08	10.13	10.76	15.12
Índices																
HAP's individuales																
F/A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fl/Pir	0.78	0.60	0.56	0.65	0.59	0.60	0.60	0.59	0	0	0	0	*	*	0	1.63
BaA/Cri	0.38	0	0	0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaP/B(g,h,i)P	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
BaP/Per	0	0.82	0	0	0	0	*	0	0	0	0	0	0	0	0	0
BeP/BaP	*	1.14	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
N/F	*	0	1.34	0	19.21	13.31	5.82	8.44	5.81	20.19	97.83	101.57	169.05	52.43	50.35	67.68
DHA/DCR																
SC1,SC2,SC3N/N	*	*	0	*	2.71	17.03	*	13.35	*	*	*	*	*	*	*	*
SC1F+ 3,6-F/F	*	0.13	0.23	0.27	*	0.24	0	0.22	0.23	0	0	0.25	0	0.41	0	0.11
Índice compuesto																
COMB	15.46	13.62	9.29	6.26	4.43	3.71	3.78	3.26	2.15	1.51	1.05	1.27	0	0	0.83	3.50
Origen (ng/g)																
Pirogénesis	15.46	13.62	9.29	6.26	4.43	3.71	3.78	3.26	2.15	1.51	1.05	1.27	0	0	0.83	3.50
Petrogénesis	0	4.75	11.71	5.31	16.98	77.03	20.87	47.93	26.39	69.66	290.00	596.42	659.53	483.12	200.98	406.00
Diagénesis	2.16	1.84	1.94	2.12	2.31	2.20	0	2.65	2.83	4.01	3.27	3.78	5.08	10.13	9.93	11.62
No. de anillos (%)																
2	0	0	39.47	0	68.04	82.56	72.26	73.22	71.76	83.74	92.33	92.94	94.45	90.02	83.28	89.34
3	0	23.50	21.01	38.77	3.54	10	12.41	15.79	12.36	8.93	6.23	6.24	4.80	7.98	11.64	7.15
4	66.17	43.30	24.84	45.76	18.67	4.47	15.33	6.06	6.85	2.01	0.35	0.21	0	0	0.39	0.81
5	33.83	33.20	14.68	15.47	9.75	2.65	0	4.93	9.03	5.33	1.09	0.62	0.75	2.01	4.69	2.70
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HAP's totales (ng/g)	17.61	20.21	28.41	13.68	23.72	82.94	24.65	53.85	31.37	75.18	300.43	610.17	673.39	504.64	211.74	430.49