

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



**ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs) EN NÚCLEOS DE
SEDIMENTOS PROFUNDOS DEL GOLFO DE MÉXICO**

T E S I S

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

MÓNICA ELIZABETH CASILLAS GALVÁN

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. ENERO, 2020

RESUMEN

El análisis de 25 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) incluidos los 16 HAPs enumerados como contaminantes prioritarios por la EPA, se llevó a cabo en núcleos de sedimentos profundos en 10 estaciones situadas en el Golfo de México. El objetivo principal fue determinar la concentración total e identificar fuentes potenciales de un grupo de HAPs. Se utilizaron varios índices para investigar los orígenes. Estos índices nos sugieren el posible origen principal (petrogénico o pirogénico) de estos compuestos. Se utilizó el análisis GC-MS en el modo de monitoreo de iones seleccionados (SIM). La concentración total de HAPs estuvo entre 41.6 – 204.4 ng g⁻¹ peso seco (con excepción del encontrado en el cm 1 del núcleo G44 de 537 ng g⁻¹ peso seco). Todos los núcleos muestran un incremento en las concentraciones de HAPs hacia la superficie, lo que sugiere un incremento en estos compuestos derivado de eventos de combustión, muy probablemente tanto los naturales como los de consumo de combustibles fósiles con su consecuente deposición en sedimentos profundos del Golfo de México. Porcentualmente, los componentes principales fueron HAP con cinco y seis anillos. El 97% de las muestras de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son principalmente de origen pirogénico en todos los núcleos de la zona. Esto se debe a que la forma de transporte de estos compuestos es la vía atmosférica principalmente.

Palabras clave: sedimentos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, Golfo de México, fechado ¹⁴C.

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs) EN NÚCLEOS DE
SEDIMENTOS PROFUNDOS DEL GOLFO DE MÉXICO

T E S I S

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

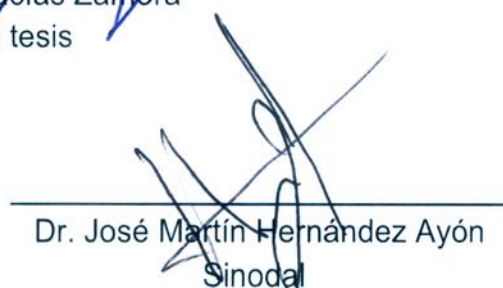
PRESENTA

MÓNICA ELIZABETH CASILLAS GALVÁN

Aprobada por:


Dr. José Vinicio Macías Zamora
Director de tesis


Dra. Nancy Ramírez Álvarez
Sinodal


Dr. José Martín Hernández Ayón
Sinodal

Dedicatoria

A mi madre que siempre a estado allí, por ser la impulsora de cada proyecto en mi vida y por ser el pilar de la fortaleza que me permite seguir adelante en cada etapa de mi vida. Eres una mujer que me hace llenar de orgullo, no hay manera de devolverte tanto que me has ofrecido. Esta tesis es un logro más que llevo a cabo, y sin lugar a dudas ha sido en gran parte gracias a ti, no sé dónde me encontraría de no ser por tus ayudas, compañía y amor.

TE AMO

Gracias a la vida por este nuevo triunfo y por lo que está por llegar.

Agradecimientos

Al Dr. José Vinicio Macías Zamora, por aceptarme como su estudiante, darme un espacio para trabajar, el compartir sus conocimientos y sus aventuras, por siempre estar disponible en todo momento, por todo su apoyo, paciencia, risas, dedicación y tiempo invertido en la elaboración de esta tesis y en mi formación como alumna. Por darme la gran oportunidad de exponer mi trabajo en otra parte del mundo. Con toda admiración y respeto, muchas gracias Dr. gracias por creer en mí.

A mis sinodales Dra. Nancy Ramírez Álvarez y Dr. José Martín Hernández Ayón, por sus comentarios, revisiones, consejos y su siempre grata disponibilidad, durante la elaboración de esta tesis y mi paso por el posgrado, muchas gracias.

A las técnicas de laboratorio de contaminantes orgánicos, Cristina y Mariana, por todo su apoyo y trabajo en las muestras de mi tesis, además por brindarme su amistad y noches de baile.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero a través de las becas de posgrado para la realización de mis estudios de maestría.

Al proyecto CIGOM por las muestras que hicieron posible la realización de este trabajo.

A la UABC, Facultad de Ciencias Marinas por brindarme las bases que me han servido a lo largo de los años para obtener este logro.

A mis hermanos Arely y Adrián, gracias por todo su apoyo, amor, por ser mis compañeros y por ser una motivación para salir adelante y enfrentar la vida.

A los amigos que siempre estuvieron a mi lado: Liza Fong, Gustavo Enriquez y Sandy Madrigal, por sus consejos, apoyo y por brindarme una amistad sincera.

Especialmente a Diego Ramírez, que ha sido mi amigo, mi compañero, mi complemento, agradezco por estar siempre a mi lado ayudándome a crecer. Gracias por estar en todo momento de luz y oscuridad, por tu amor, alegría, paciencia, comprensión y apoyo en mi vida. Gracias por darme el empujón de seguir adelante y por confiar en mí. Te amo infinitamente.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
HIPOTESIS.....	9
OBJETIVOS.....	9
Objetivo general	9
Objetivos particulares.....	10
ZONA DE ESTUDIO	10
METODOLOGÍA	13
Colecta de sedimentos profundos	13
Limpieza de material	14
Limpieza de resinas	14
Método analítico	14
Proceso de extracción de HAPs en sedimento	14
Análisis de compuestos orgánicos	17
Curva de calibración.....	18
Límite de detección	19

Control de calidad	20
Fechado de sedimentos	21
Análisis granulométrico	24
Análisis de carbono orgánico (CO).....	24
RESULTADOS.....	25
Características de los sedimentos.....	25
Fechado y tasa de sedimentación estimada	32
Concentraciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en sedimento.....	33
Razones de HAPs	39
DISCUSIÓN.....	44
Relación entre tamaño de grano y HAPs	44
Concentraciones de HAPs	45
Mecanismos de transportes	47
Origen de los contaminantes.....	48
Fechado y concentración de HAPs	49

CONCLUSIÓN	52
REFERENCIAS	54
ANEXOS	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentaje de tamaño de grano y CO de muestras superficiales de sedimento del GoM.....	28
Tabla 2. Fechado por AMS, donde las edades calibradas corresponden al rango de 2 sigma. Con fechas de calendario antes y después de cristo tentativas.....	32
Tabla 3. Concentración total (ng g ⁻¹ peso seco) de HAPs y su porcentaje agrupados por el número de anillos 2, 3-4, 5-6 en las muestras superficiales: A3, A8, B11, B15 y D28, del Golfo de México.....	37
Tabla 4. Parámetros del sedimento.....	71
Tabla 5. Continuación... parámetros del sedimento.....	72
Tabla 6. Valores numéricos representativos de cada índice.....	73
Tabla 7. Límites de detección de HAPs para cada núcleo de sedimento.....	73
Tabla 8. Concentración de HAPs del núcleo A5.....	74
Tabla 9. Concentración de HAPs del núcleo B18.....	74
Tabla 10. Concentración de HAPs del núcleo C22.....	74
Tabla 11. Concentración de HAPs del núcleo G44.....	74

Tabla 12. Concentración de HAPs del núcleo TS1.....74

Tabla 13. Concentración de HAPs de muestras superficiales.....74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones del crucero XIXIMI-V, donde los puntos rojos indican los sitios donde se colectaron muestras superficiales y los triángulos invertidos amarillos con punto rojo indican los sitios donde se colectaron núcleos de sedimento en el Golfo de México.....	11
Figura 2. Ciclo del ^{14}C en su equilibrio atmósfera-océano (Imagen tomada de http://detectingdesign.com/wp/2016/12/02/young-dinosaur-fossils/).....	23
Figura 3. Porcentaje de tamaño de grano de los núcleos de sedimentos del Golfo de México.....	26
Figura 4. Porcentaje de tamaño de grano del núcleo de sedimento TS1 del Golfo de México.....	27
Figura 5. Carbono orgánico (%) de los núcleos de sedimentos del Golfo de México.....	28
Figura 6. Distribución vertical de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) totales (ng g^{-1} peso seco) de los núcleos de sedimentos del Golfo de México. La línea color naranja representa los HAPs normalizados con respecto al tamaño de grano.....	30

Figura 7. Distribución vertical de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) totales (ng g-1 peso seco) de los núcleos de sedimentos del Golfo de México. La línea color naranja representa los HAPs normalizados con respecto al CO.....	31
Figura 8. Concentración total (ng g-1 peso seco) de HAPs de los núcleos A5 y B18, en el Golfo de México.....	34
Figura 9. Concentración total (ng g-1 peso seco) de HAPs de los núcleos C22, G44 y TS1, en el Golfo de México.....	36
Figura 10. Porcentaje de concentraciones de HAPs agrupados por el número de anillos 2, 3-4 y 5-6 en los núcleos de sedimentos: A5, B18, C22, G44 y TS1, del Golfo de México.....	38
Figura 11. Gráfico de la razón Fenantreno/Antraceno versus la razón de Fluoranteno/Pireno para los núcleos de sedimentos del Golfo de México que indican el origen de los HAPs.....	40
Figura 12. Gráfico de la razón Benzo[a]Antraceno/(Benzo[a]Antraceno+Criseno) versus la razón de Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) para los núcleos de sedimentos del Golfo de México que indican el origen de los HAPs.....	42
Figura 13. Gráfico de la razón Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) versus la razón de Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) para los núcleos de sedimentos del Golfo de México que indican el origen de los HAPs.	43

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos marinos son un gran factor representativo para explorar el origen y las fuentes de contaminantes en el medio ambiente (Guo *et al.*, 2011; Maciel *et al.*, 2016; Zanardi-Lamardo *et al.*, 2013). Debido a que los sedimentos son receptores de la mayoría de los desechos procedentes del continente, por lo tanto, estos pueden ser utilizados como indicadores del monitoreo espacial y temporal de contaminantes (Schneinder y Davey, 1995), entre ellos, hidrocarburos de petróleo y otras moléculas biomarcadoras, además de muchos otros contaminantes. En algunos casos, los sedimentos pueden ser capaces de acumular y preservar tales compuestos, así como de la biodegradación de la materia orgánica (Bonilla *et al.*, 2003).

Dependiendo de las propiedades de partición de los compuestos, incluyendo de manera muy particular los valores de K_{ow} y K_{oc} , una importante fracción de hidrocarburos se absorbe en las partículas suspendidas y se hunde hacia el fondo en donde se acumula en los sedimentos subyacentes, por lo que, adicionalmente, constituyen reservorios a largo plazo y fuentes secundarias de contaminación (Latimer y Quin, 1996).

Los hidrocarburos del petróleo incluyen una gran variedad de compuestos saturados, insaturados, aromáticos, cíclicos saturados, entre muchos más. Dos de sus principales componentes son los hidrocarburos alifáticos no ramificados o alcanos. Estos compuestos son de relativa fácil degradación y en sedimentos

profundos alejados de la costa, donde las velocidades de asentamiento de las partículas implican largos períodos de tiempo, se espera que no sobrevivan al viaje y sean metabolizados por bacterias antes de que lleguen al fondo. Su posible presencia entonces puede derivarse de que hayan sido depositados debido a la cercanía con una fuente tal como una chapopotera en el fondo marino.

Otro grupo de hidrocarburos del petróleo lo constituyen los aromáticos policíclicos (HAPs). Estos son un grupo diverso de compuestos orgánicos que, derivado de su aromaticidad química, tienen una gran persistencia en el ambiente acuático (Zhao *et al.*, 2016) y son capaces de resistir la biodegradación por periodos más largos de tiempo. Sin embargo, los HAPs tienen varios orígenes y su presencia en el sedimento no necesariamente indica que son derivados directos del petróleo. Si bien este grupo de sustancias llegan a representar un porcentaje que va generalmente entre un 0.2 y un 7% en el petróleo crudo (Albers, 2003), también puede ser derivados de la pirolisis o combustión incompleta de material orgánico, en el cual, a elevadas temperaturas la pirolisis de compuestos orgánicos produce fragmentos de moléculas y radicales que se combinan para dar lugar a los HAPs (Mastandrea *et al.*, 2005).

Estos compuestos están formados principalmente por dos o más anillos aromáticos condensados de átomos de carbono e hidrogeno (Harvey, 1991), los anillos pueden estar en forma de racimo, de forma recta o angulados y pueden o no contener ramificaciones. Estas sustancias orgánicas se han detectado en una variedad de condiciones ambientales, tienen una distribución cosmopolita

que se originan de fuentes múltiples incluidas fuentes biológicas (Boehm-Saba, 2008) y presentan una alta estabilidad en el ambiente, por lo que su degradación se produce generalmente de manera lenta.

Los HAPs con compuestos lipofílicos donde su solubilidad y por lo tanto su concentración en el agua es insignificante (Nasr *et al.*, 2010; Qiu *et al.*, 2009). Donde la solubilidad de estos compuestos en el agua disminuye con el aumento de su peso molecular. Como consecuencia de sus propiedades hidrofóbicas, los HAPs tienden a adherirse a partículas y acumularse en los sedimentos de fondo (Zaghden *et al.*, 2007). Por lo que la concentración de HAPs en sedimentos es mayor que en el agua aun en ambientes acuáticos contaminados.

Los HAPs se encuentran particularmente implicados en casos de contaminación ambiental, ya sea como contaminante de interés y/o como generados de daños a recursos naturales. En muchos estudios de contaminación se han reportado en el aire, agua, alimentos y suelo, procedentes de fuentes naturales o antropogénicas (Ortiz *et al.*, 2011).

También, los HAPs tanto de fuentes antropogénicas como naturales, representan un gran interés debido a que son contaminantes que poseen la capacidad de generar efectos carcinogénicos y/o mutagénicos (Maioli *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2017). La Lista de HAPs es grande y se enlistan más de 80 compuestos (NRC., 1983), sin embargo, los que más frecuentemente se miden es una lista mucho más reducida. Entre los componentes principales de

hidrocarburos aromáticos policíclicos de distintas fuentes incluyendo al petróleo, se incluyen los 16 HAPs prioritarios de la lista de *Environmental Protection Agency* de Estados Unidos (Simon *et al.*, 2006): naftfaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo [a] antraceno, criseno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, dibenzo [a,h] antraceno, benzo [g,h,i] perileno e indeno [1,2,3-c,d] pireno. Sin embargo, esta lista reducida es muy útil desde el punto de vista toxicológico. Si en cambio uno desea intentar determinar sobre los orígenes de estos compuestos, entonces la lista debe ser ampliada y se requiere incluir al menos, los homólogos alquilados (HAP1-HAP4) específicos del petróleo de los HAPs seleccionados (series alquiladas de naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, fluoreno y criseno) (Wang y Fingas, 2003).

Por otra parte, las actividades antropogénicas y emisiones naturales son fuentes de HAPs en los sedimentos. Las fuentes antropogénicas incluyen contaminaciones de HAPs petrogénicos y pirogénicos, donde las fuentes pirogénicas incluyen la combustión incompleta de materia orgánica, tal como la quema de combustibles fósiles, incendios de bosques y praderas, mientras que los HAPs petrogénicos son componentes derivados del petróleo (Qiu *et al.*, 2009; Perra *et al.*, 2009). La combustión de estos HAPs refleja el origen a partir del cual se derivaron, donde, un bajo peso molecular de HAPs proviene mayormente de recursos naturales (petrogénicos) y un mayor peso molecular de HAPs mayormente se origina a partir de la combustión (pirogénico) (Helfrich y

Armstrong, 1986). Además del peso molecular del compuesto, para la formación pirogénica de estos compuestos, un factor importante lo es la temperatura de combustión y la presencia relativa de oxígeno durante la combustión (FAO. www.fao.org › input › download › standards).

En ambientes marinos costeros, los HAPs son principalmente de origen antropogénico: escorrentía urbana, fugas accidentales de pozos petroleros, descargas industriales, perforación de plataforma u operaciones de lastre de buques (Fathallah *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2014). Sin embargo, es posible agregar contribuciones menores por combustión natural de materia orgánica. Inclusive, se producen diagenéticamente durante la evolución de la materia orgánica de los sedimentos.

Además, se han propuesto los incendios forestales naturales e incendios de praderas como fuentes importantes de HAPs depositados antes de la revolución industrial (Wakeham *et al.*, 1980 a, b). Dentro de ellos, los incendios de matorral costero puede ser una fuente importante y que año con año aparece con distintas intensidades, como lo menciona Estrellan-Lino (2010), los incendios son también una fuente natural de HAPs importante, sobre todo en áreas de sedimentos profundos en donde, los compuestos, las cenizas y los suelos contaminados por HAPs pueden entrar a la atmósfera y ser depositados a larga distancia. Otros mecanismos importantes para sitios alejados de la costa lo pueden representar el transporte por vientos de partículas contaminadas con HAPs o el transporte por escorrentías de ríos importantes (Kim *et al.*, 2011) dada

la menor densidad del agua dulce y la flotabilidad de las partículas suspendidas en dichas corrientes.

Las concentraciones de HAPs en sedimentos están frecuentemente controladas por el contenido de materia orgánica y tamaño de grano (Xia y Ball, 1999; Chiou *et al*, 1998; Wang *et al*, 2001). La materia orgánica juega un papel importante en la selección de HAPs, especialmente cuando el contenido de HAPs en los sedimentos es $> 0.1\%$ (Johnson *et al*, 2001).

En torno al rol del tamaño de grano, se espera que, a una mayor proporción de sedimento fino, mayor concentración de carbono orgánico y se esperaría una mayor acumulación de compuestos, su distribución en el ambiente depende de que estos factores lo dominen. Aunque en la absorción de HAPs aún está en discusión, esto debido a que Rockne *et al*. (2002) encontró altas concentraciones de HAPs en fracciones de tamaño de grano ($> 500 \mu\text{m}$), mientras que en otros estudios sugieren que las altas concentraciones de HAPs son asociadas con fracciones de menor tamaño (Kim *et al*, 1999). Aunque, Yang *et al*, (2008) sugirieron que los HAPs se asocian con la fracción de baja densidad dominada por residuos derivados de plantas y carbón en lugar del tamaño de grano (Wang *et al.*, 2014). Por otra parte, Mostafa *et al*, (2009) sugiere que la distribución y concentración de HAPs en sedimentos está determinada por sus fuentes de contaminación en vez del tipo de sedimento.

El Golfo de México (GoM) es una cuenca productora de petróleo con liberaciones de manera natural estimadas en 1,500 a 3,800 barriles de petróleo por día (Joye *et al*, 2014), esta región contiene abundantes depósitos de hidratos de gas y filtraciones de petróleo, que tienen un alto potencial de liberación de contaminantes orgánicos hacia el sedimento (Overton *et al*, 2004; Brooks *et al*, 1986).

Adicionalmente, el GoM es uno de los lugares donde han ocurrido los dos más grandes derrames de petróleo en el mundo. Uno de los más grandes derrames fue el derrame del pozo exploratorio *Ixtoc-I* de la compañía petrolera PEMEX (Petróleos Mexicanos) que ocurrió en 1979, donde la estimación del derrame fue de cerca de 317 millones de litros de petróleo al ambiente marino, a aproximadamente 80 Km al noroeste de Ciudad del Carmen, México (Sun *et al*, 2015; García-Cruz *et al*, 2018). En 2010, en la zona norte del Golfo de México, ocurrió lo que hasta hoy en día es el derrame de petróleo más grande de la historia, esto debido a la explosión y hundimiento de la plataforma de perforación “*Deepwater Horizon*” en el pozo Macondo de la compañía petrolera *British Petroleum*, liberando al medio ambiente marino alrededor de 650 millones de litros de petróleo (Perrons, 2013; Liu *et al*, 2016; Babcock-Adams *et al*, 2017).

A partir de este último derrame se decidió investigar sobre si este derrame podría haber alcanzado aguas y sedimentos mexicanos y si se podría obtener evidencias de ello. Así mismo, este derrame mostró el vacío de conocimiento del área del Golfo de México, sobre todo en el área más profunda, por lo que a través

de diferentes instituciones se iniciaron estudios que permitieran en un futuro evaluar, comparar y sugerir respuestas a este tipo de desastres ecológicos.

El proyecto CIGoM (Consortio de Investigación del Golfo de México) forma parte de estos estudios, que tiene en sus objetivos conocer el funcionamiento básico del GoM y sobre todo las condiciones bases de los derivados del petróleo y del mismo crudo cuando no existen derrames antropogénicos o naturales. Por ello, se realizaron una serie de cruceros, con el fin de muestrear y analizar distintas variables, tanto en agua como en sedimento para conocer el estado en el que se encuentra el GoM.

En este trabajo de tesis se analizaron las muestras de núcleos de sedimentos del crucero de junio 2016, con el fin de conocer las condiciones actuales en relación a las concentraciones de HAPs en núcleos de sedimentos profundos de dichas muestras e intentar definir sobre las distintas fuentes de los hidrocarburos aromáticos policíclicos encontrados en esta zona. Se esperaba también que existiera alguna evidencia que indicara la presencia de eventos periódicos de incrementos de estos compuestos que pudieran estar gobernados por las grandes fluctuaciones climáticas o por aquellos eventos no cíclicos, pero de naturaleza global como erupciones volcánicas mayores.

HIPOTESIS

- Los HAPs son compuestos complejos, recalcitrantes, hidrofóbicos que se adhieren a partículas y pueden alcanzar el sedimento marino profundo.
- Su presencia pudiera estar gobernada por fluctuaciones climáticas de carácter periódico en función de eventos que suceden en superficie de la tierra. Por lo que, se espera observar que los incrementos en las concentraciones de HAPs estén asociadas a estos eventos cíclicos globales y/o locales.
- Los HAPs encontrados en sedimentos profundos del Golfo de México pueden ser usados para identificar orígenes potenciales mediante la aplicación de distintos índices.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar la concentración total e identificar fuentes potenciales de un grupo de hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en núcleos de sedimentos profundos del Golfo de México para identificar la posible existencia de eventos cíclicos de mediano y largo plazo y poder correlacionarlos mediante un registro temporal, climático y oceanográfico. Así como la posible contribución de incendios y su característica producción de HAPs a los sedimentos del Golfo de México.

Objetivos particulares

- Identificar y cuantificar los HAPs en núcleos de sedimentos profundos del Golfo de México.
- Representar el registro temporal de los núcleos de sedimentos mediante su fechado (^{14}C).
- Relacionar la concentración y distribución de HAPs con el contenido de materia orgánica y tamaño de partículas.
- Buscar y asociar las variaciones en las concentraciones de HAPs a las fechas obtenidas para determinar posibles eventos cíclicos.
- Describir y discutir el origen de los HAPs en la región.

ZONA DE ESTUDIO

El Golfo de México (GoM) (Figura 1) es una cuenca oceánica que cubre un área de aproximadamente $1.5 \times 10^6 \text{ Km}^2$, posee extensas plataformas continentales que se adentran en el mar, dicho Golfo llega a alcanzar más de 3,000 m de profundidad. Este se encuentra localizado entre los trópicos y subtrópicos en el oeste del Océano Atlántico, siendo uno de los cuerpos de agua más estudiados en el mundo en particular en la parte norte del GoM, por ello, este estudio se enfoca en la parte central y sur del Golfo, partiendo de aproximadamente los 25°N hacia los 20°N y de aproximadamente los 96°O hacia los 85°O .

El GoM incluye aguas costeras eutróficas, haciéndolo un ecosistema marino muy productivo (estimado a $150 - 300 \text{ g C m}^{-2} \text{ año}^{-1}$; Heileman y Rabalais, 2008), y un importante reservorio global de biodiversidad y biomasa de peces, aves marinas y mamíferos marinos. Sin embargo, la productividad primaria en aguas profundas de esta región es relativamente baja, considerándose esta cuenca como un ecosistema oligotrófico (Rowe, 2017). Sus aguas oligotróficas se caracterizan por bajos niveles de nutrientes, lo que a su vez conduce a una baja productividad de los organismos autótrofos en esta región.

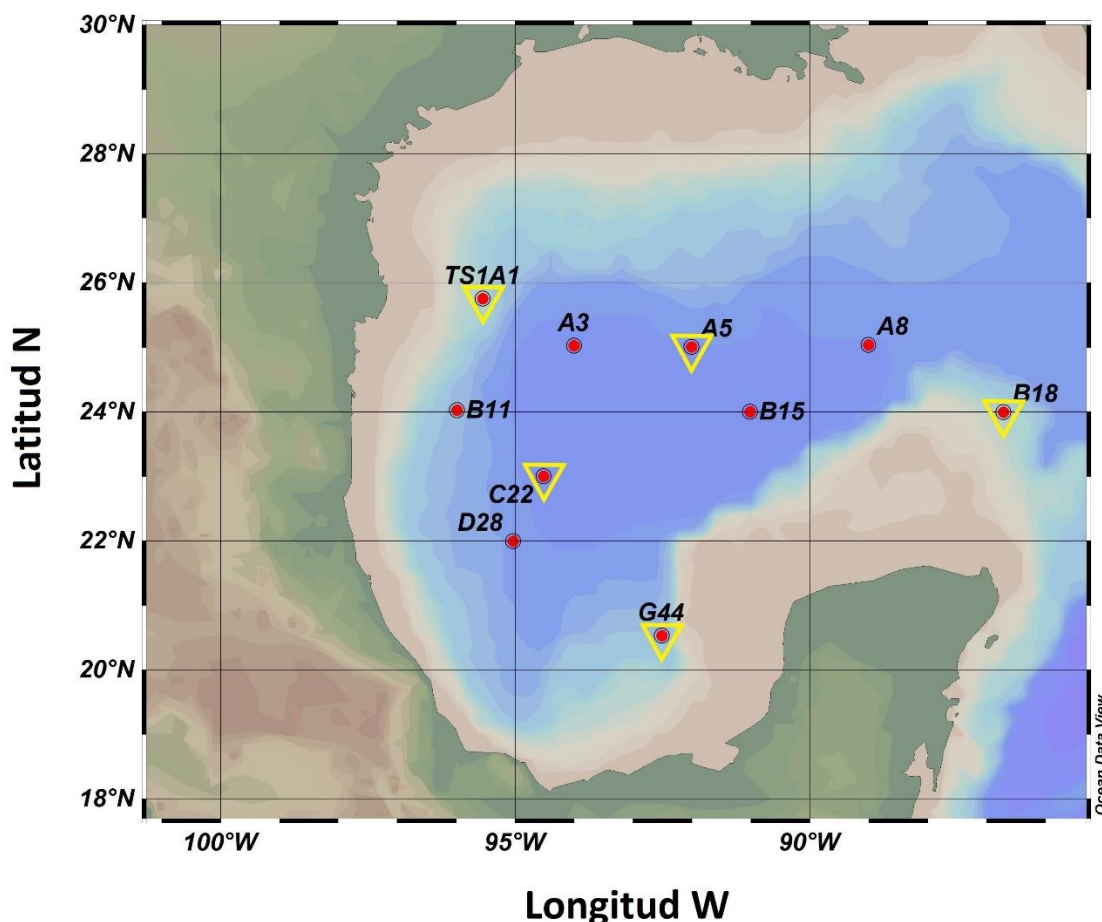


Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones del crucero XIXIMI-V, donde los puntos rojos indican los sitios donde se colectaron muestras superficiales y los triángulos invertidos amarillos con punto rojo indican los sitios donde se colectaron núcleos de sedimento en el Golfo de México.

La productividad biológica y la exportación de carbono orgánico hacia profundidades, está controlado principalmente por procesos de mesoescala dentro del GoM conducido por la dinámica de la corriente de Lazo y por la estratificación estacional de las aguas superficiales.

La circulación de las aguas del GoM está fuertemente influenciada por la corriente de Lazo, la cual es parte del Sistema de Corriente de Frontera Oeste del Atlántico Norte. Proveniente del Mar Caribe, la corriente de Yucatán se abre paso a través del canal de Yucatán, llegando a convertirse en la Corriente de Lazo en el Golfo de México, teniendo una salida por el estrecho de Florida. La corriente de Yucatán trae consigo distintas masas de agua, transportadas desde el Mar Caribe hasta el GoM (Zhang *et al.*, 2003; Portela *et al.*, 2018).

Se ha observado que la intensidad de la corriente es de hasta $1\text{-}2\text{ m s}^{-1}$ en la corriente de Lazo, y llega a profundidades de hasta 1,000 m. Dicha corriente de Lazo se caracteriza debido a que periódicamente (3 a 17 meses) desprende grandes remolinos anticiclónicos, los cuales dominan la circulación profunda en gran parte del GoM, ya que permanecen por varios meses (Cochrane, 1972). Estos remolinos, pueden llegar a tener un diámetro de 300 Km y alcanzar profundidades de 500 a 1,000 m, con velocidades de hasta 2 m s^{-1} aun después de separarse de la corriente de Lazo (Weisberg y Lui, 2017). Una parte de la corriente de Lazo se desvía hacia el oeste y se dirige a la bahía de Campeche donde se presenta la circulación anticiclónica de diferente escala a lo largo del

año. En términos generales, se presenta una corriente de salida al NE-NO del GoM (Nowlin, 1972; Monreal-Gómez *et al.*, 2004).

METODOLOGÍA

Colecta de sedimentos profundos

Durante el crucero XIXIMI-V (junio 2016), se colectaron 5 núcleos y 5 muestras superficiales (Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones del crucero XIXIMI-V, donde los puntos rojos indican los sitios donde se colectaron muestras superficiales y los triángulos invertidos amarillos con punto rojo indican los sitios donde se colectaron núcleos de sedimento en el Golfo de México.) de sedimentos profundos. Los sitios se seleccionaron espaciados aproximadamente con intervalos de 1° de latitud y 1° de longitud. Los núcleos de sedimento fueron colectados a bordo del BO/ Justo Sierra de la UNAM. Durante el crucero se utilizó un multinucleador con ocho líneas. La longitud de los núcleos fue generalmente de 15 cm de longitud y para las muestras únicamente superficiales, se tomaron 3 cm.

A bordo del barco, los núcleos fueron rebanados en intervalos de 1 cm. Las muestras de sedimento se almacenaron congeladas a -20°C en frascos ámbar de vidrio previamente descontaminado a bordo del barco y durante el transporte al laboratorio. Posteriormente, las muestras fueron secadas mediante el proceso de liofilización.

Limpieza de material

El proceso de limpieza incluye el uso de detergente “*Micro®*” al 2%. El material fue sumergido en esta solución durante 12 horas para posteriormente ser enjuagado con agua corriente y agua destilada. Una vez seco el material no volumétrico, este se calcina para quemar la materia orgánica en mufla a una temperatura de 400°C durante 4 horas. El material que no es calcinado, se descontamina mediante 3 lavados con cada uno de los solventes de limpieza: metanol, acetona y diclorometano grado alta pureza (HPLC).

Limpieza de resinas

La limpieza de resinas de sílica neutra, grado 62 de tamaño de malla de 60-200, 150 Å y alúmina básica Brockmann I, grado estándar, de tamaño de malla ~150, 58 Å, se realiza primeramente mediante su calcinación en mufla a 600°C durante 5 horas y posteriormente son activadas a 400°C durante 12 horas y colocadas en vacío dentro de un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente, para su posterior utilización. De la misma manera, este tratamiento de limpieza en mufla se aplica a la arena blanca y la tierra de diatomeas.

Método analítico

Proceso de extracción de HAPs en sedimento

Para la obtención de extractos necesarios para la determinación de hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de

sedimento, se utilizó una técnica modificada de Murphy *et al.*, (2012). Cada muestra de sedimento (incluyendo núcleos, muestras superficiales y estándares de referencia) se trató como sigue; 3 gramos de sedimento seco (1 g en el caso del material de referencia 1941b) se mezclan con 1.5 g de tierra de diatomeas. La muestra empacada es luego colocada en la parte superior de un sistema de extracción acelerada por solvente *Dionex ASE 350* equipado con celdas de acero inoxidable de 34 mL. Cada celda fue empacada secuencialmente con un filtro GF/F de fibra de vidrio sin aglutinante, seguido de 6 g de sílica, 13 g de alúmina básica, activadas. Posteriormente, se agregó una capa de arena blanca, seguida por la adición de fibra de cobre (activado previamente con HCl al 50%) para eliminar la interferencia del azufre elemental. Se agrega seguida una capa de arena blanca, previo al agregar el sedimento seco. El espacio vacío remanente en la celda es rellenado con arena blanca. Finalmente, se adicionan 100 μ L de los estándares surrogados para hidrocarburos alifáticos (1-chloro-undecene a concentración de 50 μ g mL⁻¹ y eicosene a 50 μ g mL⁻¹) así como 25 μ L de surrogado de HAPs deuterados (6 analitos) a una concentración de 10 μ g mL⁻¹.

El método de extracción consta de cuatro ciclos estáticos de 5 minutos a 100°C a presión constante de 1500 psi, con un volumen de recambio del 60% de la capacidad de la celda, 180 segundos de purga. El solvente de extracción utilizado fue diclorometano grado pesticida.

El extracto obtenido, fue transferido a tubos de concentración ámbar de 60 mL para posteriormente el solvente sea evaporado y el extracto se concentre

obteniendo un volumen de aproximadamente 2 mL mediante un rotoevaporador “*Rocket Synergytm Evaporator*” de la compañía *Thermo* con un método de mezcla de solventes con diclorometano, sin temperatura y a baja velocidad del rotor. Sucesivamente, se transfieren a tubos de concentración de 25 mL y se evapora nuevamente el solvente donde finalmente se concentra el extracto bajo un flujo tenue de nitrógeno grado alta pureza hasta aproximadamente 0.20 mL.

Para la purificación del extracto se realizó por cromatografía líquida en columnas abiertas de 10 cc. La columna cromatográfica con reservorio fue empacada secuencialmente con un tapón de fibra de vidrio, 1 g de arena blanca calcinada, 2 g de sílica, 2 g de alúmina básica, 1 g de arena blanca calcinada, tapón de cobre activado y 1 g de arena blanca calcinada. A cada columna cromatográfica se le agrego 20 mL de hexano y se drenó para verificar el flujo y acondicionar la columna. Se colocan tubos ámbar de 60 mL debajo de cada columna para la obtención de los grupos de compuestos y se transfiere el extracto de cada muestra una de las columnas utilizando una pipeta Pasteur. Se realizan varios enjuagues del recipiente para evitar que queden remanentes en las paredes del mismo. La columna se eluyó en secuencia con 15 mL de hexano para la extracción de hidrocarburos alifáticos, 30 mL de hexano:diclorometano (50:50) y 10 mL de diclorometano para extracción de hidrocarburos aromáticos (técnica modificada de Zeng y Vista, 1997).

Los extractos obtenidos fueron nuevamente concentrados hasta obtener un volumen aproximado de 2.0 mL mediante el rotoevaporador “*Rocket Synergy*

Evaporator”, seguido a ello, se transfirieron a tubos de concentración de 25 mL mediante varios lavados con diclorometano, para posteriormente concentrar bajo un flujo tenue de nitrógeno grado alta pureza hasta aproximadamente 0.05 mL. Después de ello, se resuspendieron con Isooctano grado alta pureza a 0.50 mL y finalmente se transfirió en un vial ámbar de 2 mL, en el cual se le adiciono 10µL de p-terfenil d₁₄ a concentración de 10µg mL⁻¹ (estándar interno).

Análisis de compuestos orgánicos

Los compuestos orgánicos se analizaron mediante un sistema de cromatógrafo de gases con detector de masas, Agilent modelo 5975 (GC/MSD), equipado con un inyector split/splitless, y la inyección se realizó en modo splitless. La temperatura de inyector se mantuvo a 280°C y la del detector a 300°C. Se programó el GC a temperatura inicial de 70°C (3 min) para incrementar luego a 300°C (26 min) con una rampa de temperatura de 5°C min⁻¹, con un tiempo total de corrida de 75 min. Se utilizo Helio como gas acarreador con una presión constante de 8.83 psi. La columna capilar utilizada 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 modo de ionización fue por impacto de electrones de 70 eV, 2000 V, 1.5 barridos s⁻¹ con tiempo de colecta/ion de 40 ms.

Los analitos que se cuantificaron son: naftaleno, 1-metil naftaleno, 2-metil naftaleno, bifenilo, 2-dimetil naftaleno, acenaftileno, acenafteno, 3-trimetil naftaleno, fluoreno, dibenzotiofeno, fenantreno, antraceno, 1-metil fenantreno,

fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b) fluoranteno, benzo (k) fluoranteno, benzo (e) pireno, benzo (a) pireno, perileno, indeno (1,2,3) pireno, dibenzo (a,h) antraceno y benzo (g,h,i) perileno.

Para la identificación, se seleccionó el modo de monitoreo de iones seleccionados (SIM) el cual se llevó a cabo utilizando los iones moleculares específicos para los HAPs individuales. Los datos cromatográficos se recopilaron y procesaron utilizando el software “*MSD ChemStation Data Analysis Application*”.

Curva de calibración

Se realizó una curva de calibración externa a partir de estándares externos, en donde se usó el modelo lineal $y = mx + b$, siendo el eje “y” correspondiente al área bajo la curva de cada uno de los estándares, y “x” siendo la variable independiente la cual corresponde a las distintas concentraciones de la curva de calibración, donde se realizaron al menos tres mediciones por cada concentración.

A partir de la solución inicial “*Custom Standard-Quote#200916-974 (CUS-19547, ULTRA Scientific USA)*” de 25 analitos de HAPs ($50\mu\text{g mL}^{-1}$ en diclorometano) se prepara una solución patrón inicial de $5\mu\text{g mL}^{-1}$ en isooctano grado pesticida. A partir de la solución patrón se prepararon soluciones de 1, 0.50, 0.25, 0.125, 0.0625 y $0.050\mu\text{g mL}^{-1}$ para la curva de calibración.

Como estándar surrogado se utilizó una solución de 6 analitos de HAPs (naftaleno-D8, acenafteno-D10, antraceno-D10, criseno-D12, perileno-D12 de “*ULTRA Scientific USA, Semi-Volatiles Internal Standard Mixture, ISM-560-1*” a $2000\mu\text{g mL}^{-1}$ en diclorometano) a una concentración de $10\mu\text{g mL}^{-1}$ para monitorear la eficiencia del proceso de extracción por medio del cálculo del porcentaje de recuperación.

El ajuste de la curva de calibración para la cuantificación de cada uno de los compuestos fue cuadrático.

Límite de detección

El límite de detección (siendo la cantidad más baja del analito en una muestra que puede detectarse con certeza aceptable, pero no cuantificarse como un valor exacto) de los compuestos de hidrocarburos aromáticos policíclicos, es determinado analizando por lo menos 10 veces un punto de la curva previamente elaborada, se calcula su media y su desviación estándar para luego posteriormente calcular el límite de detección (Food and Drug Administration, 2015) y se representa en la siguiente ecuación:

$$LD = 3 * SD * (0.5 \text{ mL} / 3 \text{ g})$$

Donde:

LD = Límite de detección.

SD = Desviación estándar.

0.5 = Volumen final del extracto (mL).

3 g = Peso promedio de las muestras analizadas (g).

Control de calidad

El control de calidad para poder vigilar la limpieza del procedimiento se llevó a través de blancos de procedimiento, en el cual la muestra problema en el empaçado de las celdas fue sustituida por arena blanca calcinada y se le agregaron estándares subrogados para hidrocarburos alifáticos (1-chloro-undecene a concentración de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ e eicosene a $50 \mu\text{g mL}^{-1}$) y 25 μL de subrogado de HAPs deuterados (6 analitos) a una concentración de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, así mismo se le añadió un estándar interno (p-terfenil d_{14}) a fin de poder determinar la eficiencia del procedimiento de extracción. De igual manera, se analizaron estándares de referencia (SRM®) 1941b trazables al laboratorio NIST (National Institute of Standards of Technology), el cual está diseñado para usarse en la evaluación de métodos analíticos para la determinación de HAPs seleccionados, además, proporciona valores de información para carbono orgánico (CO), carbono total, entre otros. También se analizaron estándares de calibración interna de instrumentación cromatográfica para monitorear la

respuesta del equipo SRM® 2260a del laboratorio NIST, el cual es una solución en tolueno de HAPs principalmente.

Los estándares de referencia analizados presentaron bajas recuperaciones para HAPs ligeros (bajo peso molecular) que van del 2 al 85 % de recuperación y con un promedio del 35%. Para compuestos de alto peso molecular, las recuperaciones fueron del 66 al 126 % con un promedio del 95%. No se realizaron correcciones derivadas de las recuperaciones por lo que los HAPs de bajo peso molecular se encuentran subestimados.

Fechado de sedimentos

El ^{14}C se forma en la atmósfera a causa de la interacción del flujo de neutrones secundarios provenientes de rayos cósmicos con los átomos de nitrógeno (Hua, 2009).

Una vez formado, el ^{14}C se oxida inmediatamente a $^{14}\text{CO}_2$, dispersándose rápido a causa de la circulación atmosférica para luego ser transferido y mantenerse en equilibrio con otros reservorios de carbono como la biosfera y los océanos, a través de procesos como la fotosíntesis y el intercambio gaseoso océano-atmósfera de CO_2 (Hua, 2009) (Figura 2).

Mientras los organismos que habitan en los diferentes reservorios de C están vivos, se encuentran incorporando ^{14}C constantemente con el ambiente, a través de la trama trófica y procesos metabólicos, lo que provee un flujo continuo

de este isótopo y compensa el decaimiento de su radioactividad, logrando un equilibrio entre los organismos y el medio en que viven donde se produce (Hua, 2009). Tras la muerte de los organismos, este proceso cesa, lo que provoca que su concentración de ^{14}C comience a decrecer. Dado que el decaimiento radioactivo sigue un proceso de cinética de primer orden, esto permite que el tiempo transcurrido desde la formación de organismo pueda ser determinado. La datación del carbono, es básicamente un método diseñado para medir la radioactividad residual.

El océano superficial (hasta alrededor de 200 m de profundidad) posee una edad aparente de alrededor de 400 años (Hughen *et al.*, 2004) en promedio más antigua que la atmósfera, lo que es conocido como “efecto reservorio marino”, denominado como “R” (Stuiver y Braziunas, 1986, 1993).

Los organismos marinos calcificadores, que se encuentran en la superficie del océano, pueden captar la señal isotópica característica del carbono inorgánico disuelto del mismo ambiente que los rodea. Siendo esto que, el efecto del reservorio regional, o ΔR , pueda ser calculado a partir de aquellos organismos que utilizan el carbono presente en el océano, tales como moluscos (Lorrain *et al.*, 2004; McConnaughey y Gillikin, 2008).

Por ello, se utilizaron foraminíferos planctónicos para el fechado por medio de espectrometría de masas por aceleradores ^{14}C (AMS, por sus siglas en inglés), en el cual se tomaron al menos 10 mg de foraminíferos planctónicos de

cada muestra seleccionada (Thomson, 1994; Brown, *et al*, 2001). El fechado de AMS ^{14}C se llevó a cabo en la Universidad de California en Irvine, en las instalaciones de *Keck Carbon Cycle AMS, Earth System Science Department*.

Las concentraciones de radiocarbono se dan como fracción del estándar moderno, D^{14}C , y la edad de radiocarbono convencional, siguiendo las convenciones de Stuiver y Polach (Radiocarbon, v. 19, p355, 1977). La calibración de los datos fechados a años calendario se realizó por el método de *CALIB RADIOCARBON CALIBRATION PROGRAM*, curva marine13.14c, con 2 sigma (Reimer *et al.*, 2013). Siendo el ΔR la diferencia que existe entre la edad ^{14}C de la atmósfera y el océano en un tiempo determinado. Este valor fue

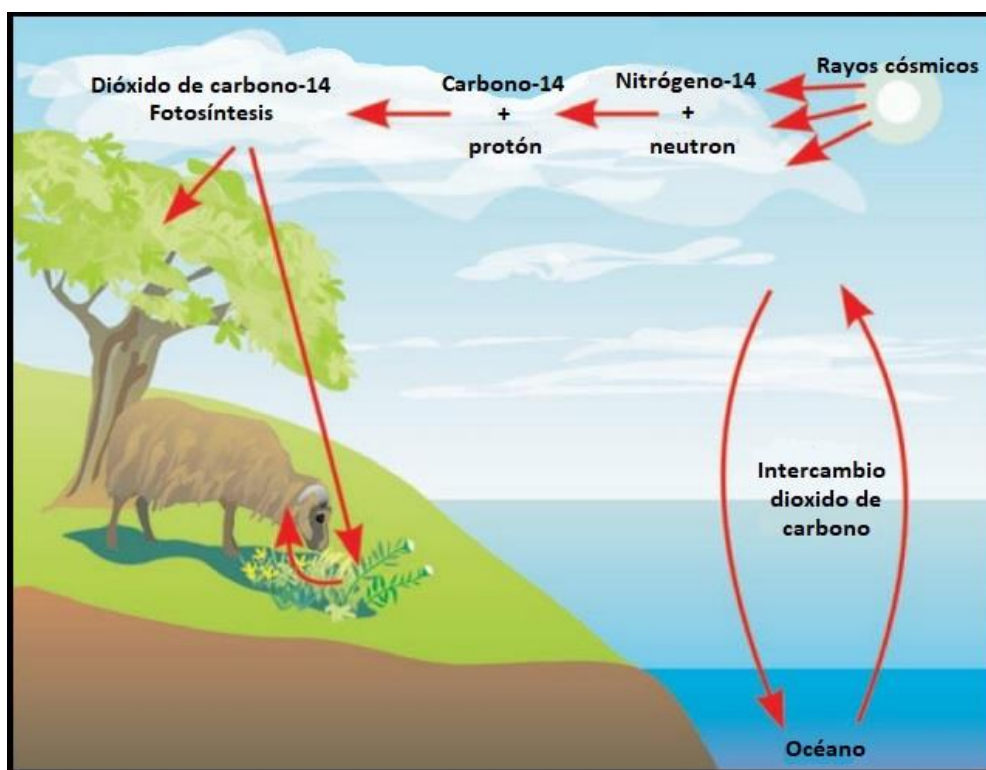


Figura 2. Ciclo del ^{14}C en su equilibrio atmósfera-océano (Imagen tomada de <http://detectingdesign.com/wp/2016/12/02/young-dinosaur-fossils/>).

calculado utilizando el promedio de tres puntos en el Golfo de México siendo estos: 1486, 1487 y 1881, por medio de los datos otorgados en www.calib.org/marine, obteniendo un ΔR de -35 con una desviación estándar de 7.

Análisis granulométrico

La determinación de las diferentes fracciones de tamaño de grano, se llevó a cabo mediante el análisis de cada una de las muestras de los núcleos de sedimento de aproximadamente 10 g cada una, el cual fueron tamizadas previamente con una malla metálica de 1.00 mm (1000 μm) de luz de malla. De esta manera, es posible eliminar la interferencia de partículas mayores a dicho tamaño. Una vez tamizada la muestra, se transfirió a tubos de polipropileno, donde posteriormente se tomó una alícuota para ser analizada mediante un analizador de tamaño de partícula marca Horiba modelo LA 910.

Análisis de carbono orgánico (CO)

Para el análisis de CO, se tomó aproximadamente 0.5 g de sedimento homogenizado y previamente tratado con HCl a 0.1 M para remover carbonatos. Las muestras acidificadas fueron secadas en mufla a una temperatura de 40°C. Finalmente se volvieron a homogenizar y su contenido de carbón orgánico se midió utilizando un analizador químico elemental marca LECO modelo CHNS-932. En este equipo, las muestras fueron encapsuladas en pesos de entre 2-3

mg en capsulas de estaño. Para el control de calidad se utilizaron blancos antes de iniciar y el material de referencia (SRM®) 1941b.

RESULTADOS

Características de los sedimentos

La distribución de tamaño de grano en los núcleos de sedimento colectados son principalmente limos ($> 4 \mu\text{m}$ a $< 63 \mu\text{m}$) para los 5 núcleos (Figura 3 y Figura 4, Tabla 1), con un promedio del 75 % para el núcleo A5; de 62 % para el núcleo B18; 74 % para el núcleo C22; 65 % para el núcleo G44; y del 71 % para el núcleo TS1, con un promedio del 70 % para todos los núcleos. El promedio de arena ($> 63 \mu\text{m}$) en los núcleos de sedimento es relativamente baja, con un intervalo de 10.6 a 46.9 % y el promedio de arcillas ($< 4 \mu\text{m}$) es baja, con un intervalo de 0.9 a 7.6 % en promedio.

El porcentaje de contenido de CO (Figura 5 y Tabla 1) en los núcleos de sedimento del GoM fluctúan del 3.1 a 10.4 % para todos los núcleos. En particular, fluctúan entre 3.5 a 7.2 % para el núcleo A5; de 9.9 a 10.4 % para el núcleo B18; de 4.2 a 6.5 % para el núcleo C22; de 6.5 a 9.3 % para el núcleo G44; y de 3.1 a 3.9 % para el núcleo TS1, valores similares a los reportados para zonas de alta productividad y para zonas por debajo de la zona mínima de

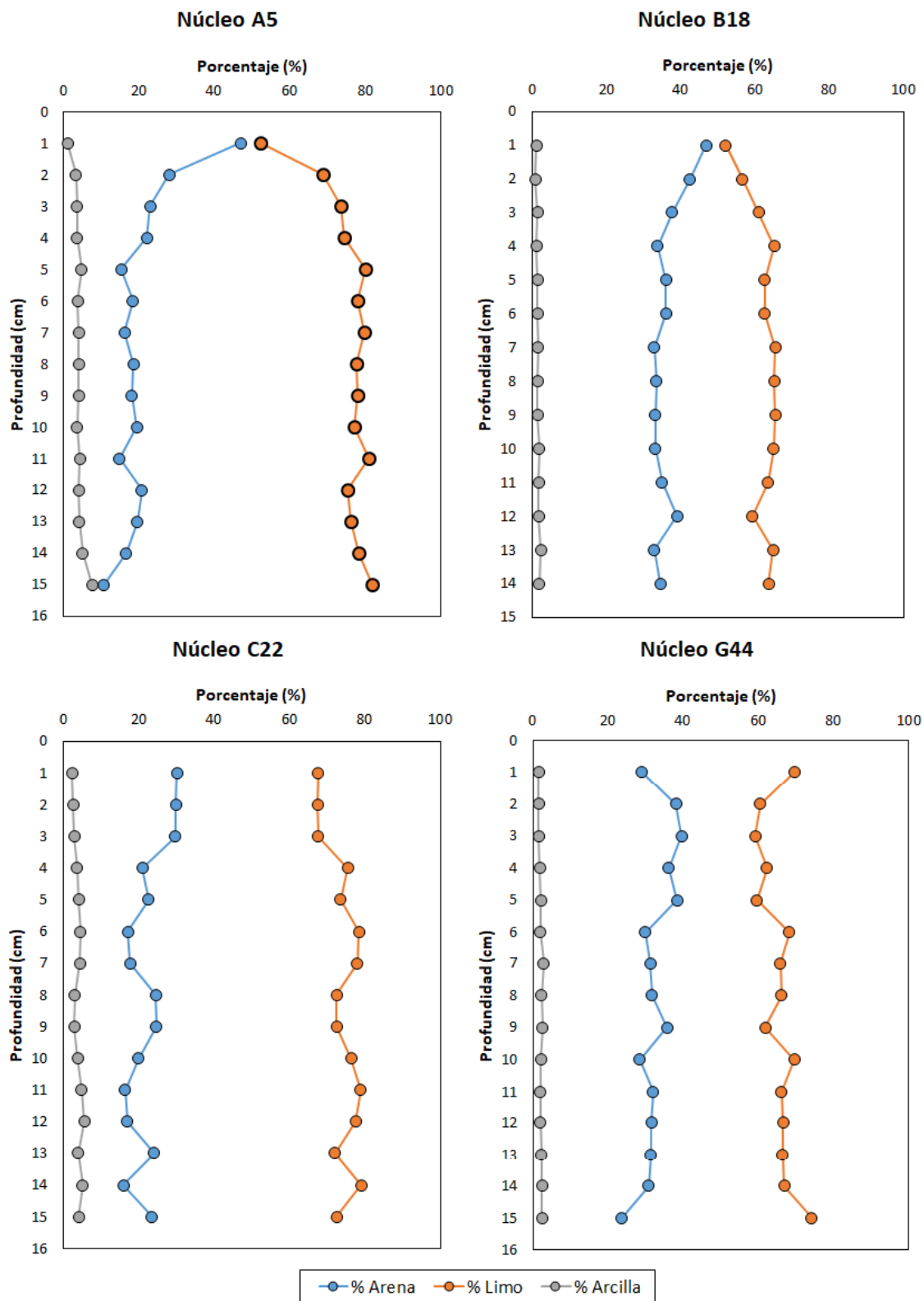


Figura 3. Porcentaje de tamaño de grano de los núcleos de sedimentos del Golfo de México.

oxígeno. Para ambientes marinos, se han reportado concentraciones menores al 5 % de carbono orgánico, 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 profundas y zonas por debajo de la zona mínima de oxígeno, siendo reportados valores del 4 al 20 % (Keil *et al.*, 1994, 1997; Bergamashi *et al.*, 1997).

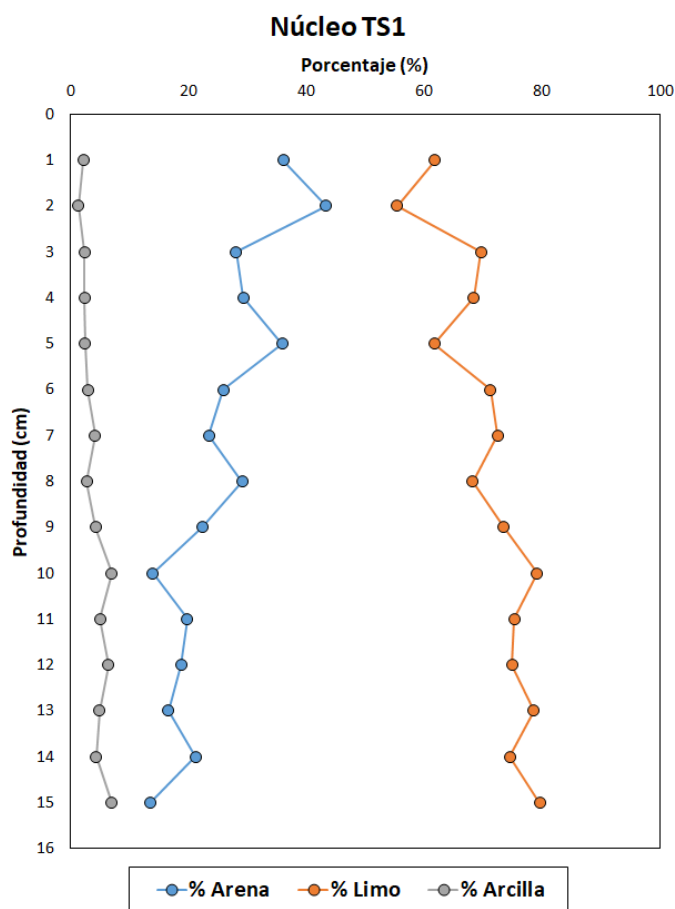


Figura 4. Porcentaje de tamaño de grano del núcleo de sedimento TS1 del Golfo de México.

Tabla 1. Porcentaje de tamaño de grano y CO de muestras superficiales de sedimento del GoM.

Estación	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	CO (%)
A3	30	68	2	4
A8	33	66	1	5
B11	19	78	4	4
B15	26	72	3	7
D28	28	69	3	5
A5	47	52	1	7
B18	47	52	1	10
C22	30	68	2	7
G44	29	70	1	9
TS1	36	62	2	4

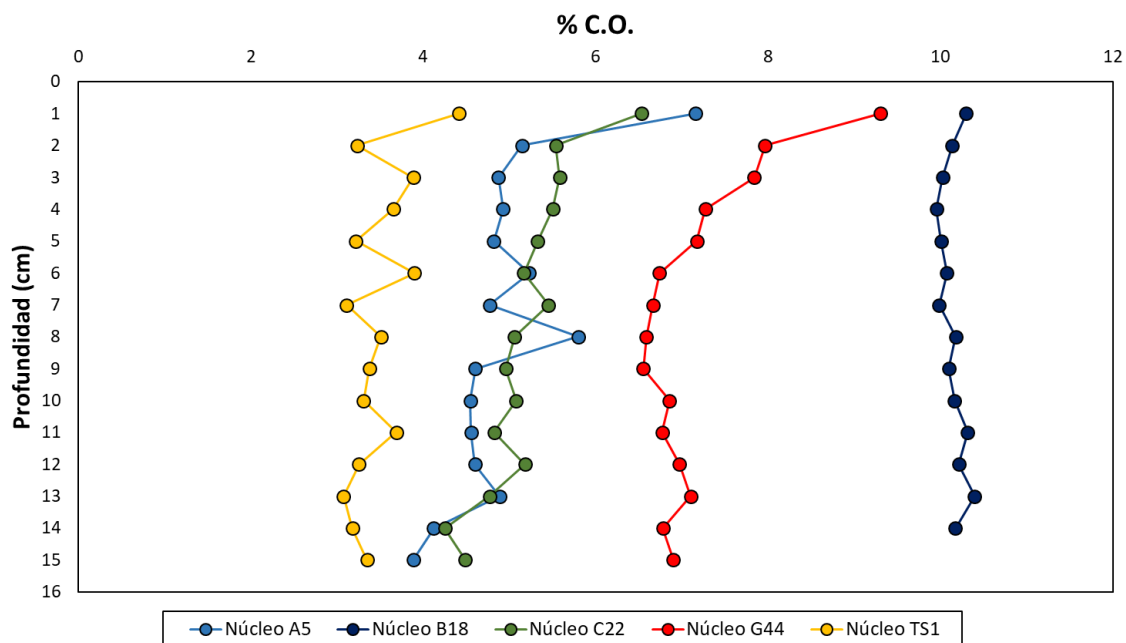


Figura 5. Carbono orgánico (%) de los núcleos de sedimentos del Golfo de México.

En la Figura 6 y Figura 7, se muestra la distribución vertical de las concentraciones totales de los 5 núcleos, donde el perfil azul es la concentración total de HAPs sin normalizar y el perfil naranja representa los HAPs normalizados con relación al tamaño de grano del sedimento para 16 μm en el caso de la Figura 6 y con relación al CO para la Figura 7. Esto, para poder observar el efecto del tamaño de las partículas de sedimentos (Klamer *et al.*, 1990; Liu y Dickhut, 1997; Baumard *et al.*, 1999) y de la concentración de CO sobre la acumulación de contaminantes orgánicos en los sedimentos. El cual, para reducir su efecto, la concentración es normalizada por dichos parámetros. La normalización consistió en dividir la concentración total del contaminante con el parámetro del sedimento y multiplicarlo por 100.

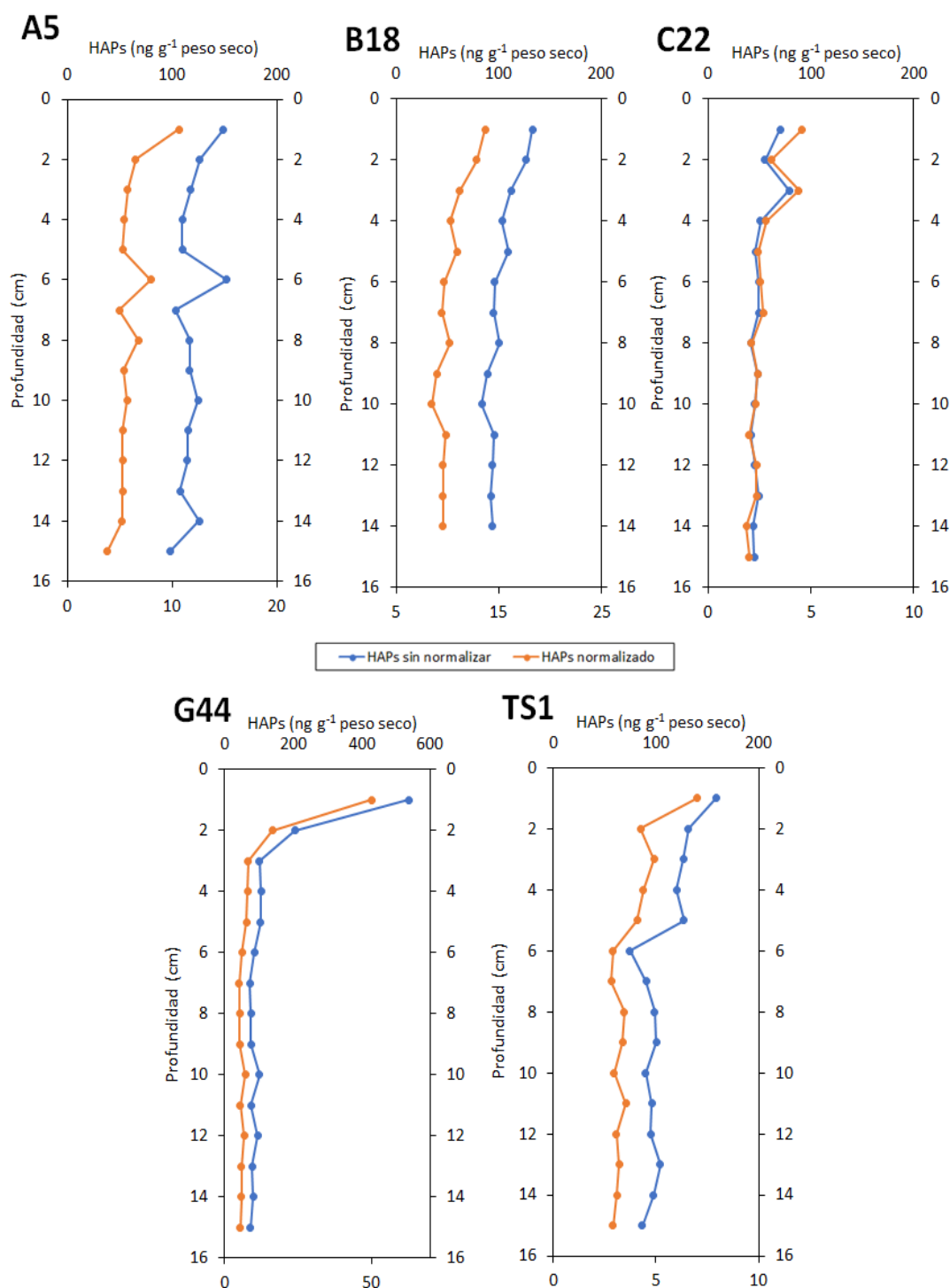


Figura 6. Distribución vertical de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) totales (ng g^{-1} peso seco) de los núcleos de sedimentos del Golfo de México. La línea color naranja representa los HAPs normalizados con respecto al tamaño de grano.

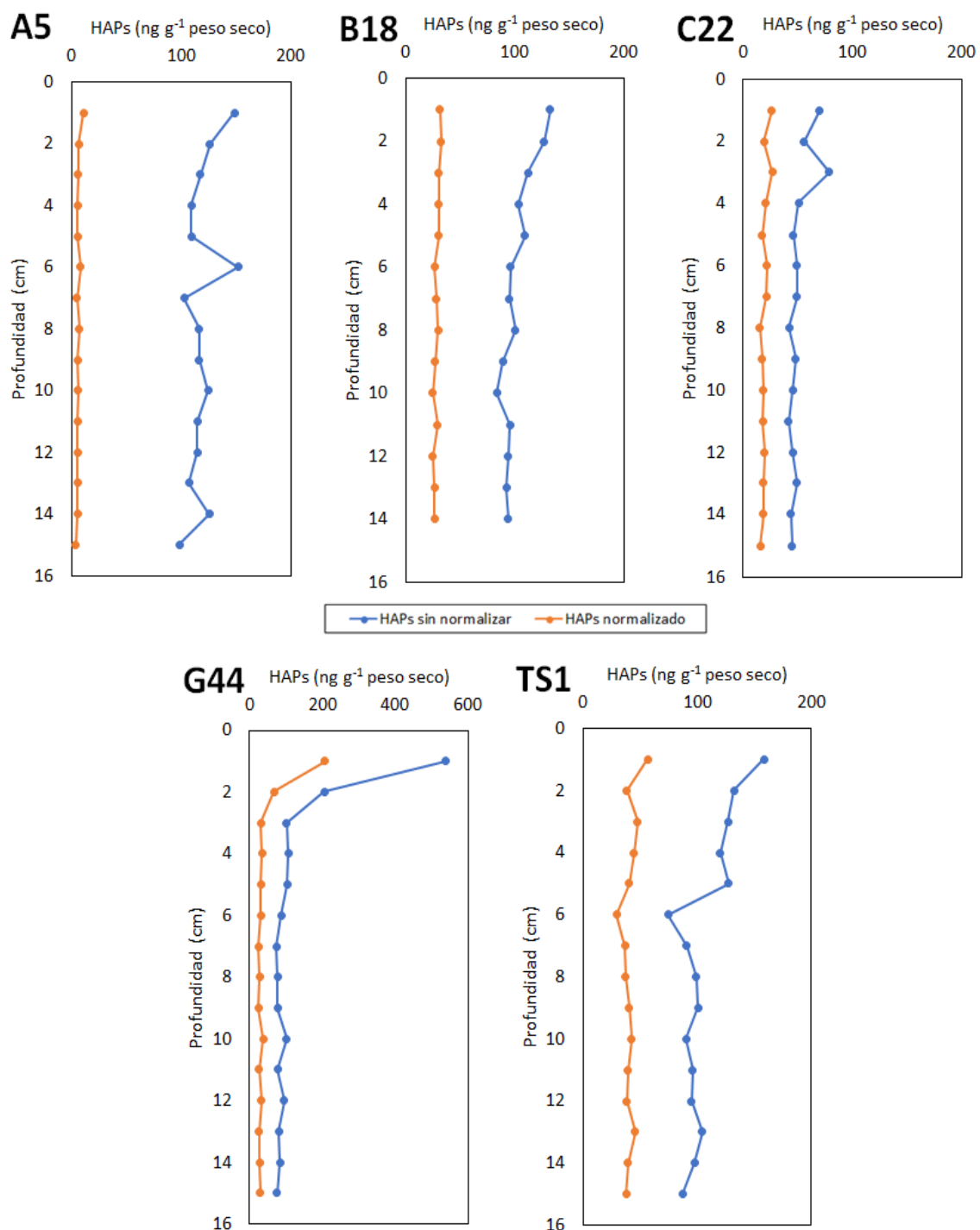


Figura 7. Distribución vertical de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) totales (ng g⁻¹ peso seco) de los núcleos de sedimentos del Golfo de México. La línea color naranja representa los HAPs normalizados con respecto al CO.

Fechado y tasa de sedimentación estimada

Se obtuvieron los siguientes valores de razones de sedimentación. Para el núcleo A5 se estima una tasa de sedimentación promedio neta de 6.8 cm por mil años, para el núcleo C22 de 3.5 cm por mil años y para el núcleo G44 que se encuentra relativamente cerca de la plataforma marítima de petróleo (Sonda de Campeche) una tasa de sedimentación promedio neta de 11.48 cm por mil años.

Tabla 2. Fechado por AMS, donde las edades calibradas corresponden al rango de 2 sigma. Con fechas de calendario antes y después de cristo tentativas.

Muestra	Profundidad del núcleo (m)	Edad ^{14}C (BP)	Edad ^{14}C Calibrada (BP)	Fecha Calendario	Tasa de sedimentación (cm/mil años)
A5-2	3,515	1725 $\pm$ 20	1303 $\pm$ 25	713 D.C.	3.44
A5-3,4		2065 $\pm$ 25	1668 $\pm$ 48	348 D.C.	5.88
A5-6		2240 $\pm$ 20	1885 $\pm$ 36	131 D.C.	11.43
A5-9		2452 $\pm$ 20	2146 $\pm$ 52	130 A.C.	9.41
A5-12		2740 $\pm$ 20	2514 $\pm$ 66	498 A.C.	6.96
A5-14		3295 $\pm$ 20	3181 $\pm$ 42	1165 A.C.	3.60
C22-2,3	3,271	1545 $\pm$ 18	1140 $\pm$ 40	876 D.C.	4.25
C22-7		2735 $\pm$ 15	2499 $\pm$ 67	483 A.C.	3.19
C22-10		2750 $\pm$ 15	2536 $\pm$ 64	520 A.C.	4.09
C22-14		3215 $\pm$ 20	3078 $\pm$ 50	1062 A.C.	4.00
C22-15		3740 $\pm$ 15	3715 $\pm$ 47	1699 A.C.	1.90
G44-4	2,354	495 $\pm$ 15	182 $\pm$ 47	1834 D.C.	2.13
G44-7,10		790 $\pm$ 18	468 $\pm$ 20	1548 D.C.	13.56
G44-12		880 $\pm$ 15	516 $\pm$ 16	1500 D.C.	17.39
G44-14		1015 $\pm$ 15	631 $\pm$ 23	1385 D.C.	14.81
G44-15		1120 $\pm$ 15	694 $\pm$ 22	1322 D.C.	9.52

Los núcleos fechados (Tabla 2) presentan una edad máxima de 3,740 años siendo representado por el núcleo C22 a una profundidad de 3,271 m, seguido por el núcleo A5 con una edad de 3,295 años, situado en la parte central del Golfo de México a una profundidad de 3,515 m y en el núcleo G44 a una profundidad de 2,354 m se representa una edad de 1,120 años.

Concentraciones de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en sedimento

Las concentraciones totales de los 25 HAPs cuantificados para el núcleo A5 fluctúan entre 98.2 hasta 152.3 ng g⁻¹ peso seco, en el núcleo B18 entre 83.4 hasta 132.6 ng g⁻¹ peso seco, en el núcleo C22 entre 41.7 a 78.6 ng g⁻¹ peso seco, en el núcleo G44 entre 73.8 a 537.2 ng g⁻¹ peso seco y para el núcleo TS1 entre 74.5 a 158.5 ng g⁻¹ peso seco.

Núcleo A5 (Figura 8). La mayor concentración de HAPs se encontró en el cm 6 y la menor concentración se situó en fondo (cm 15). Los hidrocarburos dominantes en todo el núcleo fueron indeno (1,2,3) pireno con una concentración total de 148.2 ng g⁻¹ peso seco y fenantreno con una concentración total de 147.1 ng g⁻¹ peso seco. El HAP dominante de dos anillos fue 3-trimetil naftaleno, el de tres anillos el fenantreno, el de 4 anillos el fluoranteno, el de 5 anillos el perileno y el de 6 anillos el indeno (1,2,3) perileno; este último compuesto de 6 anillos estuvo presente en todas las profundidades. Los HAPs de 5-6 anillos representaron poco más del 50% del total de HAPs (Figura 10).

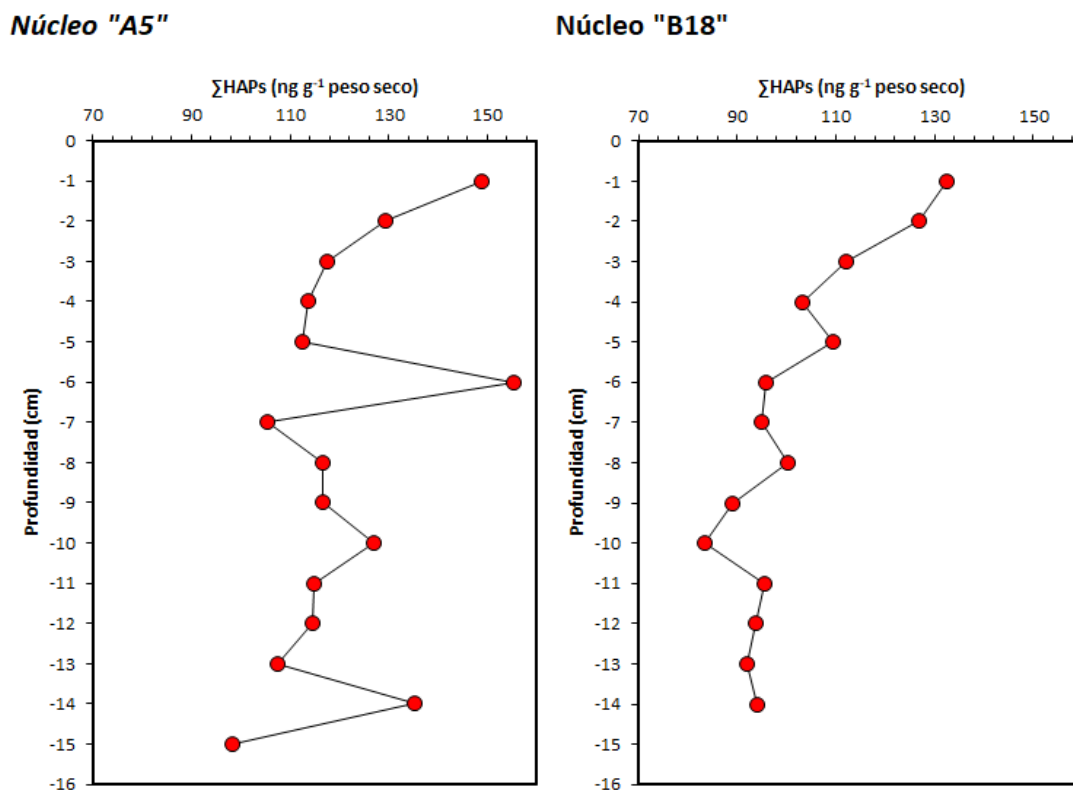


Figura 8. Concentración total (ng g⁻¹ peso seco) de HAPs de los núcleos A5 y B18, en el Golfo de México.

Núcleo B18 (Figura 8). En la parte superficial se encontró la mayor concentración de HAPs y en el cm 10 se sitúa la menor concentración. Los hidrocarburos dominantes de dos anillos fueron el 1-metil naftaleno y 3-trimetil naftaleno, en compuestos con 3 anillos fue el fenantreno, con 4 anillos el benzo(a) antraceno, de 5 anillos el perileno y en 6 anillos el benzo(g,h,i) perileno; en este núcleo los HAPs de 3-4 anillos fueron los que dominaron con el 46% del total de compuestos (Figura 10).

Núcleo C22 (Figura 9). Los hidrocarburos dominantes fueron el 2-dimetil naftaleno y 3-trimetil naftaleno (2 anillos), fenantreno (3 anillos), pireno (4 anillos), benzo(b) fluoranteno (5 anillos) e indeno (1,2,3) pireno (6 anillos). Los HAPs de 3-4 anillos representan más del 70% del total de los compuestos (Figura 10) y la mayor concentración del núcleo se encontró en el tercer centímetro y la menor concentración en el 8vo centímetro.

Núcleo G44 (Figura 9). En los primeros 2 centímetros se observan las mayores concentraciones (mayores a los 200 ng g⁻¹ peso seco) superando las más altas concentraciones de los demás núcleos, la menor concentración se encontró en el 7mo centímetro. Los hidrocarburos dominantes fueron el 3-trimetil naftaleno (2 anillos), fenantreno (3 anillos), criseno (4 anillos), perileno (5 anillos) y benzo(g,h,i) perileno; en este núcleo predominaron los HAPs de 5-6 anillos con más del 50% del total (Figura 10), sin embargo, en el total de la suma de todos los centímetro del núcleo, el fenantreno tiene la mayor concentración con 223.8 ng g⁻¹ peso seco y seguido de este el perileno con 157.3 ng g⁻¹ peso seco.

Núcleo TS1 (Figura 9). En este núcleo la menor concentración se encontró en el centímetro 6 y la mayor en la parte superficial con poco más del doble de diferencia. Los hidrocarburos dominantes fueron, de 2 anillos el 1-metil naftaleno, en 3 anillos el fenantreno, de 4 anillos el benzo(a) antraceno, de 5 anillos el perileno y de 6 anillos el indeno (1,2,3) pireno. Del total de los HAPs dominan los de 5-6 anillos con poco más del 40%.

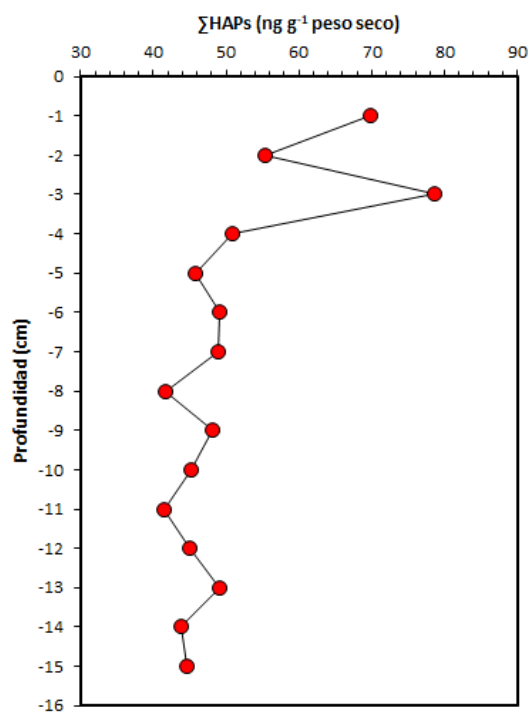
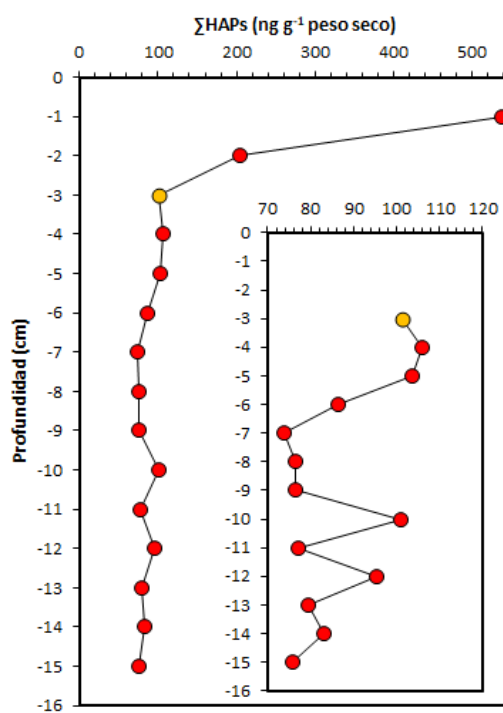
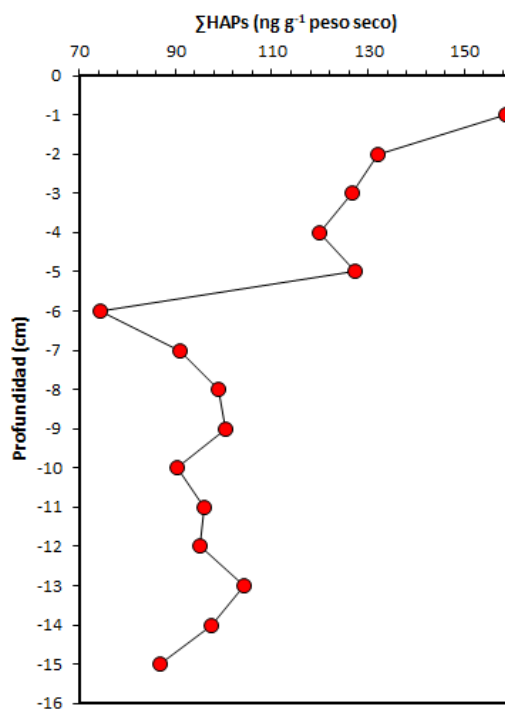
Núcleo "C22"**Núcleo "G44"****Núcleo "TS1"**

Figura 9. Concentración total (ng g^{-1} peso seco) de HAPs de los núcleos C22, G44 y TS1, en el Golfo de México.

En los núcleos B18 y TS1 se presentan mayores concentraciones de compuestos naftalenicos alquilados (2 anillos) del 16 al 21% en comparación de los otros núcleos en el cual se presentan menos del 10% (Figura 10).

Muestras superficiales. Además de los núcleos de 15 cm, se analizaron 5 muestras superficiales (Tabla 3) en el cual la muestra A3 presenta una concentración total de HAPs de 122.0 ng g⁻¹ peso seco, donde los hidrocarburos dominantes fueron el naftaleno (2 anillos), fenantreno (3 anillos), para los compuestos de 4 anillos se observa una relación muy estrecha entre fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno y criseno, en 5 anillos domina el perileno y en 6 anillos el indeno (1,2,3) pireno. En las siguientes 4 muestras no se detectaron los compuestos naftalenos alquilados (2 anillos) o se encuentran bajo el límite de detección (LOD), con excepción de 3-trimetil naftaleno para las muestras A8, B11 y D28.

Tabla 3. Concentración total (ng g⁻¹ peso seco) de HAPs y su porcentaje agrupados por el número de anillos 2, 3-4, 5-6 en las muestras superficiales: A3, A8, B11, B15 y D28, del Golfo de México.

Estación	Concentración total de HAPs (ng g ⁻¹ peso seco)	2 anillos (%)	3-4 anillos (%)	5-6 anillos (%)
A3	122.0	13	34	53
A8	126.5	2	41	56
B11	117.4	2	42	55
B15	109.5	0	42	58
D28	109.4	3	54	44

Para la muestra A8, se presenta una concentración total de 126.5 ng g^{-1} peso seco, una dominancia de fenantreno en HAPs de 3 anillos, benzo (a) antraceno de 4 anillos, perileno en 5 anillos y indeno (1,2,3) pireno de 6 anillos. Siguiendo con la muestra B11, presenta una concentración total de 117.4 ng g^{-1} peso seco, una dominancia de fenantreno de 3 anillos, para compuestos de 4 anillos se presenta una relación estrecha entre fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno y criseno, en 5 anillos se presenta dibenzo (a,h) antraceno y en 6 anillos indeno (1,2,3) pireno. En la muestra B15 se presenta una concentración total de 109.5 ng g^{-1} peso seco, una dominancia en compuestos de 3 anillos en fenantreno y 1-metil fenantreno, de 4 anillos el criseno, 5 anillos dibenzo (a,h) antraceno y para 6 anillos indeno (1,2,3) pireno. Por último, para la muestra D28 con una concentración total de 109.4 ng g^{-1} peso seco, el compuesto dominante

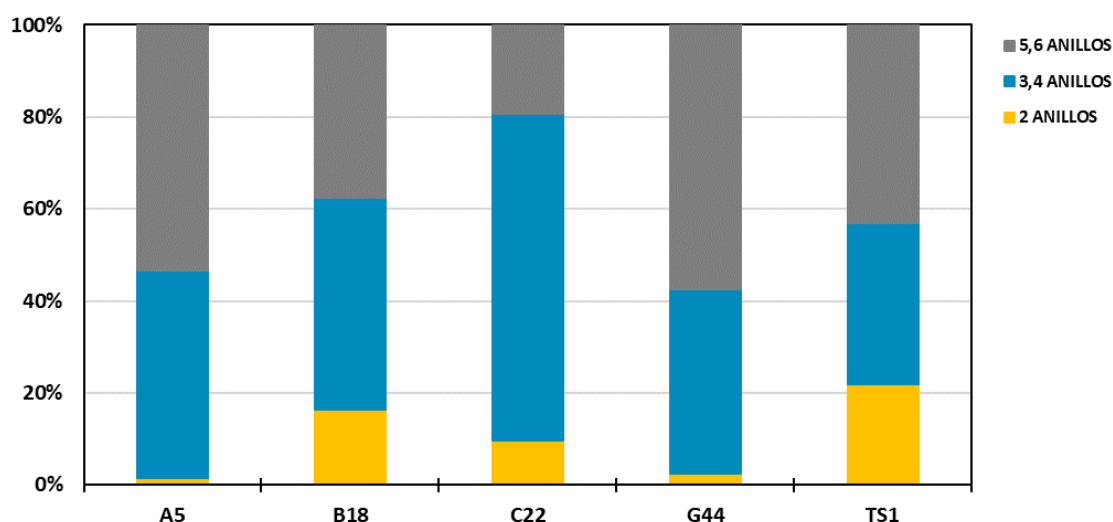


Figura 10. Porcentaje de concentraciones de HAPs agrupados por el número de anillos 2, 3-4 y 5-6 en los núcleos de sedimentos: A5, B18, C22, G44 y TS1, del Golfo de México.

de 3 anillos fue el fenantreno, en 4 anillos el fluoranteno, en 5 anillos el benzo (e) pireno y en 6 anillos el indeno (1,2,3) pireno.

En cuatro muestras superficiales se presentó una dominancia de HAPs de 5-6 anillos con más del 50%, solo en la muestra D28 se presentó una dominancia en compuestos de 3-4 anillos con más del 50% del total (Tabla 3).

Para poder tratar de determinar el origen de los HAPs en estos sedimentos, se utilizaron diversos índices (razones) que se describen a continuación. Los valores numéricos representativos de cada índice se presentan en la Tabla III (anexos).

Razones de HAPs

A bajas temperaturas (petrogénesis), donde hay una mayor estabilidad térmica se forman 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 razones de HAPs individuales (Wakeham *et al.*, 1980a; Garrigues *et al.*, 1995; Baumard *et al.*, 1999). Ha sido propuesto que valores altos en la razón Fluoranteno/Pireno y bajos de Fenantreno/Antraceno son típicos de fuentes pirogénicas y los de baja razón de Fluoranteno/Pireno y alta razón Fenantreno/Antraceno son característicos de fuentes petrogénicas (Budzinski *et al.*, 1997).

Fenantreno/Antraceno (Fen/Ant) (Isómeros P.M.=178). En este estudio ambos compuestos estuvieron presente en todos los núcleos, con excepción del antraceno en el núcleo G44 el cual estuvo ausente con excepción de las primeras dos profundidades, en el resto de las profundidades de dicho núcleo se presentaron por debajo del límite de detección, por ello, los valores de la razón Fen/Ant no pudieron ser calculados para todo el núcleo. La ausencia del antraceno puede deberse a varios factores: a una menor estabilidad en el medio, a que se produce más lentamente o que su límite de detección fue muy alto (4.8 ng g^{-1}) (Wakeham *et al.*, 1980a; Budzinski *et al.*, 1997). Los valores de Fen/Ant <10 se han encontrado para fuentes pirogénicas y >15 para fuentes petrogénicas (Baumard *et al.*, 1998a, b).

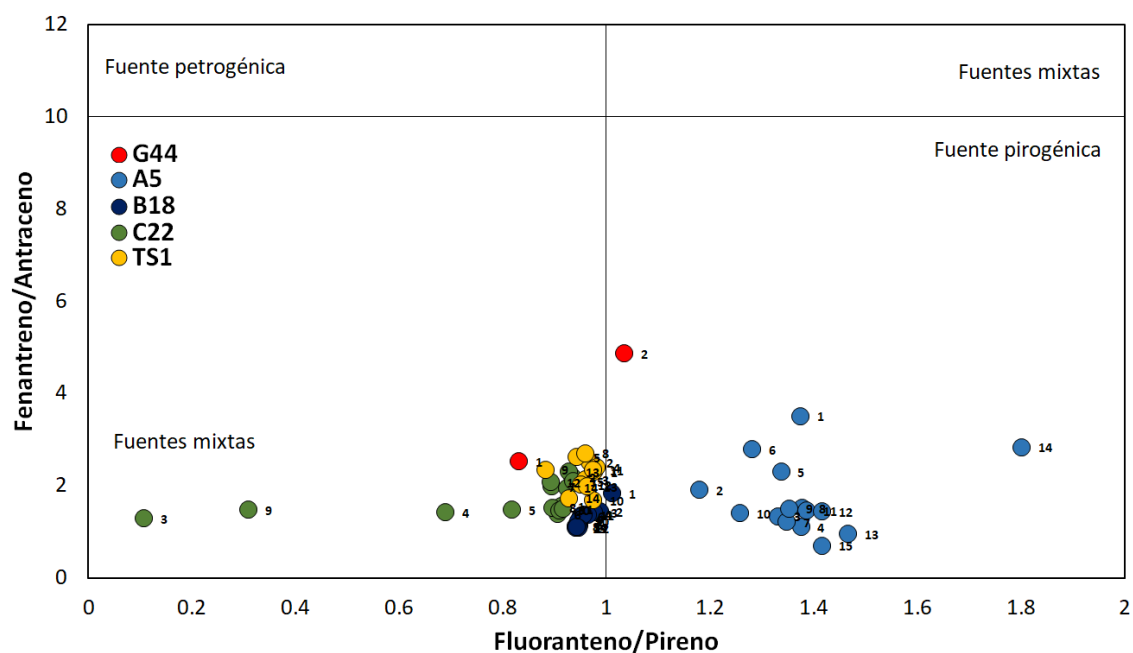


Figura 11. Gráfico de la razón Fenantreno/Antraceno versus la razón de Fluoranteno/Pireno para los núcleos de sedimentos del Golfo de México que indican el origen de los HAPs.

Fluoranteno/Pireno (Flnt/Pir) (Isómeros P.M.=202). En la mayoría de los núcleos (Figura 11) se mostraron valores < 1 en el índice Flnt/Pir, indicando una mezcla de orígenes con predominancia pirogénica, excepto en el núcleo A5 el cual en todas sus profundidades muestra valores > 1 , indicando una fuerte dominancia del origen pirogénico (Sicre *et al.*, 1987; Baumard *et al.*, 1998b). En valores < 1 indicando una mezcla de fuentes, al ser núcleos alejados de la costa, nos indican ser principalmente de transporte atmosférico. Ambos compuestos fueron detectados en todos los núcleos, con excepción de algunas profundidades del núcleo G44 las cuales se presentaron por debajo del límite de detección.

Benzo(a)antraceno/(Benzo(a)antraceno+Criseno) (B(a)Ant/B(a)Ant+Cri) (Isómeros P.M.= 228). Ambos compuestos estuvieron presentes en todas las muestras analizadas. En las muestras donde se calculó, la razón presentó valores > 0.35 característicos de fuentes pirogénicas, con excepción del núcleo C22 de la profundidad 2 a 15 cm, el cual se encuentra en el intervalo de 0.2 – 0.35 indicando ser de combustión de petróleo (Yunker *et al.*, 2002) (Figura 12).

Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) (Flnt/(Flnt+Pir)). Para esta razón (Figura 12) estuvieron presente ambos compuestos con excepción en algunas profundidades para el núcleo G44. Dicha razón nos indica que valores mayores a 0.5 son de origen pirogénico y valores menores a 0.4 son de origen petrogénico, en el intervalo de 0.4 a 0.5 nos señala ser de una combustión de petróleo (Brändli *et al.*, 2007). La mayoría de los núcleos indican ser de una combustión de petróleo, a excepción del núcleo A5 el cual presenta valores > 0.5 indicándonos

que su origen es principalmente por combustión de carbón, solo 2 profundidades del núcleo C22 presentó valores < 0.4 siendo estas en la profundidad 3 y 9 indicando una predominancia de origen petrogénico.

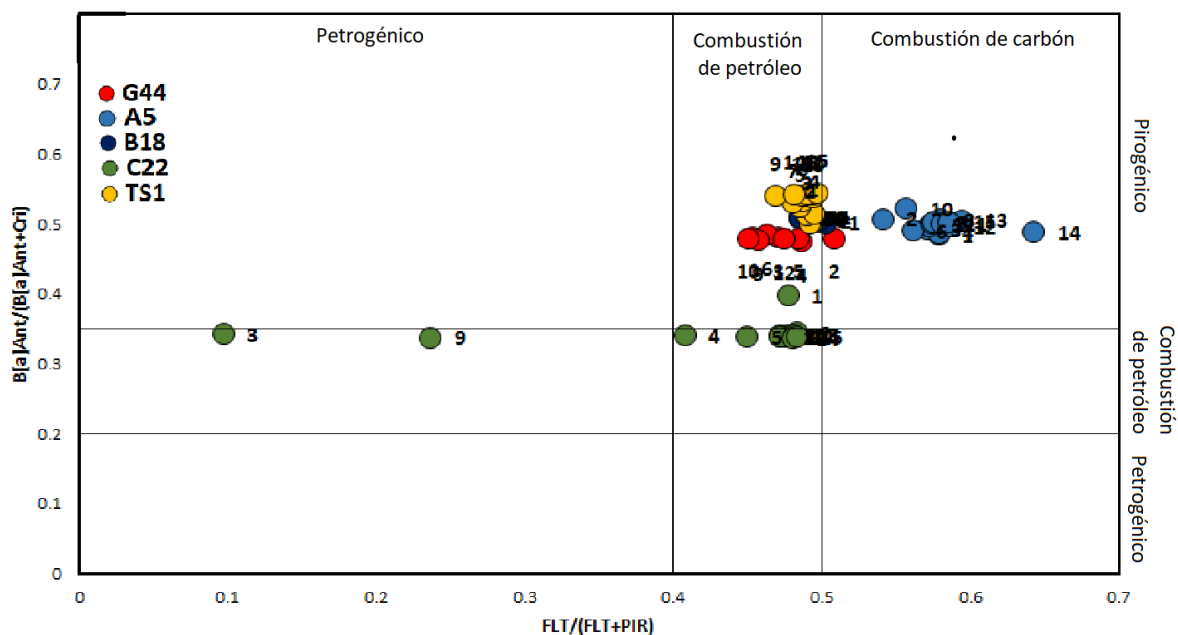


Figura 12. Gráfico de la razón Benzo[a]Antraceno/(Benzo[a]Antraceno+Criseno) versus la razón de Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) para los núcleos de sedimentos del Golfo de México que indican el origen de los HAPs.

Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) (Ant/(Ant+Fen)). Como anteriormente se menciona, ambos compuestos estuvieron presentes en todos los núcleos, exceptuando el núcleo G44 en sus 2 primeras profundidades y presentando el resto por debajo del límite de detección. Para una razón de $Ant/(Ant+Fen)$ se muestran valores < 0.1 indicando un origen petrogénico y > 0.1 origen pirogénico (Yunker et al., 2002). En este índice se mostró un valor > 0.1 (mayor que 0.1) para todas las muestras sin excepción (Figura 13).

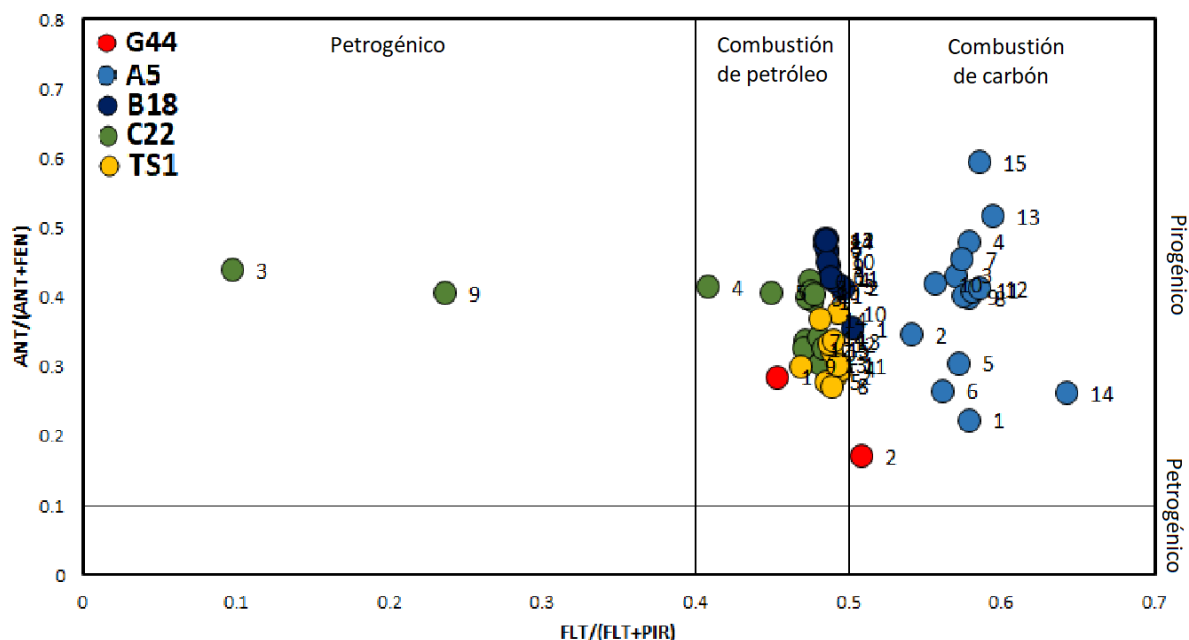


Figura 13. Gráfico de la razón Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) versus la razón de Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) para los núcleos de sedimentos del Golfo de México que indican el origen de los HAPs.

Dominancia por el número de anillos. Este es utilizado como indicador de fuentes, el cual se calcula como la suma de hidrocarburos con el mismo número de anillos. Así, en los HAPs dominantes de bajo peso molecular (2-3 anillos) indican ser de origen petrogénico y en los HAPs de alto peso molecular (4-6 anillos) indican ser de origen pirogénico (Marr *et al.*, 1999).

En la Figura 10, se mostraron las predominancias de los principales tipos de anillos analizados en este trabajo. Como se observa, en el núcleo A5, los hidrocarburos dominantes fueron los de 5-6 anillos con el 53%, en los otros cuatro núcleos dominaron los de 3-4 anillos, 46% en el núcleo B18, 71% en el núcleo C22 y el 57% en el núcleo G44. No obstante el núcleo TS1 mostró una

distribución de HAPs por número de anillos más homogénea, presentando un dominante del 43% para los hidrocarburos de 5-6 anillos, un 35% para los de 2-3 anillos y un 22% para 2 anillos.

DISCUSIÓN

Relación entre tamaño de grano y HAPs

Como se ha mencionado, se sabe que los contaminantes orgánicos dependen de gran medida del contenido de CO y del tamaño de grano de los sedimentos (Klamer *et al.*, 1990; Liu y Dickhut, 1997; Baumard *et al.*, 1999). Para poder reducir este efecto, se normalizaron los datos de concentración de HAPs por el parámetro de tamaño de grano. Se encontró una gran similitud entre el perfil de los contaminantes sin normalizar de con respecto a los normalizados con el CO (Figura 7). Lo cual nos sugiere que la distribución vertical de estos compuestos en el sedimento no está siendo afectada por esta característica del sedimento.

Debido a que no se presentó una amplia variación en los valores de CO con la profundidad, es probable que el aporte de materia orgánica ha permanecido constante a través del tiempo. Sin embargo, el tamaño de grano tuvo una influencia en los datos de concentración de HAPs a comparación del CO que tuvo similitud en perfiles. La relación entre HAPs y el tamaño de grano del sedimento parece un tanto compleja: algunos autores (Letellier y Budzinsky, 1999) sugirieron que la asociación de los HAPs con los sedimentos también

depende de diferentes procesos de sedimentación que afectan cada ubicación específica.

Concentraciones de HAPs

Es de amplio consenso que los valores de HAPs en sedimentos menores de 10 ng g^{-1} corresponden a un nivel de distribución basal de los ecosistemas. Estos valores son generalmente reportados en lugares prístinos y muy alejados de poblaciones. Las concentraciones que se encuentran entre 10 y 100 ng g^{-1} corresponden a niveles con baja contaminación, por ejemplo, en zonas turísticas (Baumard *et al.*, 1998). Por otro lado, los niveles de HAPs en el rango de 100 y $1,000 \text{ ng g}^{-1}$ son identificadas como zonas con moderado impacto antrópico; estos valores son hallados en general en zonas portuarias y costeras urbanizadas alrededor del mundo. Valores de HAPs por encima de $1,000 \text{ ng g}^{-1}$ indican niveles de moderados a altos de contaminación y probables procesos de introducción crónica de estos contaminantes en los sistemas. Para los valores por encima de los $10,000 \text{ ng g}^{-1}$ responden a procesos de contaminación severa de sedimentos, con efectos frecuentes observados sobre la biota (Long *et al.*, 1995).

La concentración total de HAPs estuvo entre $41.6 - 204.4 \text{ ng g}^{-1}$ peso seco (con excepción del encontrado en el cm 1 del núcleo G44 de 537.2 ng g^{-1} peso seco), estas fueron inferiores al valor ERL (rango de efectos bajo) establecido por

Long *et al.*, (1995), lo que sugiere que estos niveles de HAPs presentan poco riesgo para los organismos en esta área.

En los resultados obtenidos, se observa que los HAPs de bajo peso molecular presentaron las menores concentraciones en todas las localidades analizadas, esto se explica debido a que este tipo de compuestos se pierden relativamente más fácilmente por procesos de evaporación, y sobre todo en regiones tropicales con temperaturas elevadas y largos fotoperiodos (González, 1990, Botello *et al.*, 1993).

Al comparar las concentraciones obtenidas de HAPs con estudios previos reportados al norte del Golfo de México en el cual se encuentran concentraciones de $\sim 600 \text{ ng g}^{-1}$ peso seco indicando que su posible fuente de estos compuestos puede ser del Río Mississippi en comparación a sitios alejados de río con bajas concentraciones (Wade, *et al.*, 2008), podemos asociar esto a los núcleos con altas concentraciones situados relativamente cerca de desembocaduras de ríos, en el cual la zona sur del Golfo de México, está influenciada por aportes de grandes ríos siendo principalmente: Grijalva, Usumacinta, Champotón y Coatzacoalcos. No obstante, el núcleo G44, el cual presenta la mayor concentración, este se encuentra relativamente cercano a la Sonda de Campeche, que es una zona que tiene una actividad petrolera importante y coexiste con una zona de relativamente alta producción biológica, influenciada por los aportes de los ríos Grijalva y Usumacinta, aunque es poco probable que

pueda estar influenciada por estos aportes ya que se encuentra aproximadamente a una distancia de la costa de 260 Km.

La mayor concentración de estos contaminantes se encontró cercano a la Sonda de Campeche siendo en el núcleo G44 y en la porción norte del área de estudio, esto se puede dar principalmente por el movimiento de las corrientes marinas que se han registrado en esta área de estudio, las cuales al chocar con los giros que se desprenden de la Corriente de Lazo llegan a generar centros de acumulación (Caso *et al.*, 2004). Así mismo, las zonas marinas profundas del Golfo de México albergan filtraciones de petróleo y gas natural, el cual es un fenómeno natural que llega a ocurrir cuando el petróleo y gas profundamente generado migra a la superficie de la tierra mediante vías como fallas (Wilson *et al.*, 1974; NRC., 2003).

En general, las concentraciones observadas de HAPs están dentro de los rangos de bajos a moderados en contaminación sobre valores previos a derrames informado en esta área (Adhikari *et al.*, 2016), basados en la clasificación de Baumard *et al.*, (1998).

Mecanismos de transportes

Cabe mencionar que la concentración de los HAPs y en consecuencia las razones calculadas, son afectadas por los diferentes tipos de procesos químicos y mecanismos a los que se exponen durante su transporte; tales como la

degradación microbiana, solubilización, oxidación, fotólisis, intemperismo y otras reacciones químicas que ocurren posterior a su enterramiento.

Por la composición de los hidrocarburos encontrados las posibles fuentes de hidrocarburos a la zona, son principalmente la deposición atmosférica y la posible descarga de ríos a la zona cercana del núcleo G44, aunque no primordialmente y principalmente deposición atmosférica para el núcleo A5.

Origen de los contaminantes

La composición de HAPs pueden determinar diferentes fuentes de contaminación. Para poder determinar estas fuentes se utilizaron diversos métodos (índices de HAPs e índices de compuestos). Estos índices consideran la composición de la materia orgánica, la temperatura de combustión y la razón de combustible/aire (Maher y Aislabie, 1992; Garrigues *et al.*, 1995; Baumard *et al.*, 1999).

Como se ha mencionado anteriormente los HAPs representan los principales componentes tóxicos del petróleo. La fuente de estos puede provenir de filtraciones de petróleo natural, producción en mar para operaciones, derrames, transporte de sedimentos y deposición atmosférica.

En este estudio solo se encontraron indicadas 2 muestras de posible origen petrogénico, siendo estas del núcleo C22 corte (cm) 3 y 9 en la razón $Ant/(Ant/Fen)$, pero indicándose de origen pirogénico en la razón $Flt/(Flt+Pir)$.

En general, se encontró que la totalidad de las muestras son producto de combustión, asociándose en todos los índices a valores que indican ser de origen pirogénico, de fuentes mixtas tanto de combustión de petróleo o carbón. Dicho esto, se refuerza el mecanismo principalmente de introducción vía atmosférica siendo de los más importantes debido a que las ubicaciones de todas estas muestras no son costeras. Lo cual coincide con los estudios previos sobre sedimentos profundos en donde se menciona que los principales aportes en los sedimentos en el norte del Golfo de México provenían de fuentes mixtas de petróleo y de combustión de fósiles (Wang *et al.*, 2014; Yunker *et al.*, 2002).

Fechado y concentración de HAPs

Las tasas de sedimentación neta basadas en ^{14}C para los sedimentos del sur del Golfo de México, varió entre 1.90 a 17.4 cm por mil años, siendo el núcleo G44 con la mayor tasa de sedimentación. Dependiendo de las ubicaciones de muestreo, los primeros 2 cm superiores del sedimento analizado para HAPs en los núcleos A5 y C22 representan ~ 790 años de acumulación de sedimento.

En algunas muestras se realizó un promedio de fechas debido a que mostraban una inversión en edades, estos casos pueden presentarse en sedimentos donde las condiciones del agua de fondo no son anóxicas, el cual puede ser el punto en este trabajo, dando oportunidad a la presencia de una bioturbación por microfauna (foraminíferos bentónicos) y macrofauna (gusanos) el cual tienen a homogenizar el sedimento superior.

Para sedimentos relativamente recientes, pueden estar afectados por la inyección reciente de ^{14}C producido por las bombas nucleares, ocasionando una complicación adicional por procesos y efectos de las pruebas nucleares de 1950 que se mezclan en la zona más reciente, caso que se mostró en el 3er cm del núcleo G44, donde se midió una edad de 25 años, el cual no se muestra como una edad real, ya que la parte superior del núcleo contiene un exceso de ^{14}C de las pruebas nucleares de los años '50s y '60s.

En décadas posteriores, el exceso de ^{14}C en la atmósfera de las pruebas nucleares comenzó a ingresar al océano a través del intercambio de gases atmosfera-océano, por lo que los niveles de ^{14}C en la biomasa marina se acercaron por primera vez al estándar de radiocarbono “moderno” (donde las edades tienen a cero) y luego este lo superó. En general, lo que se está viendo en ese punto del núcleo G44 es un núcleo donde la edad de los foraminíferos esta sesgada muy joven por causas de la bomba de ^{14}C .

En el núcleo A5 se muestra una variación conforme la profundidad siendo en el corte 6 (cm) la mayor concentración encontrada, correspondiente a 713 años D.C (aproximadamente en el año 1300). Mientras que en el núcleo C22 se muestra una mayor concentración en el corte 3 (cm) correspondiente a 876 años D.C (año ~1140) y para el núcleo G44 su mayor concentración se encontró en superficie considerando este como año reciente (2016), exceptuando este punto, se muestra una variación a profundidad mostrando otro punto de mayor concentración en el corte 4 (cm) correspondiente a 1834 años D.C. (año ~182).

Se sugieren mezclas y/o aportes importantes en esos puntos de mayor concentración, el cual se tiene que remontar a eventos importantes para poder identificarlos de ser posibles. Se esperaba encontrar un patrón en los perfiles de concentración, sin embargo, esto no ocurrió, lo que parece indicar que son eventos únicos para HAPs.

Tampoco parecer ser que 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).

CONCLUSIÓN

Se encontraron y analizaron hidrocarburos aromáticos policíclicos en todas las muestras de sedimentos profundos del Golfo de México.

Las características del sedimento tal como tamaño de grano y carbono orgánico total no parecen influenciar las concentraciones de los compuestos de hidrocarburos aromáticos policíclicos de manera importante.

El 97% de las muestras de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son principalmente de origen pirogénico en todos los núcleos de la zona. La única excepción lo fueron dos posibles muestras del núcleo C22 el cual indica tener una posible influencia de origen petrogénica.

Las rutas de entrada de HAPs a sedimentos en zonas profundas del Golfo de México es principalmente deposición atmosférica.

Las concentraciones se encuentran dentro de los rangos bajo a nivel moderado de contaminación por HAPs en esta región, siendo poco probable que cause amenazas tóxicas a los organismos en los sedimentos.

Todos los núcleos muestran un incremento en las concentraciones de HAPs hacia la superficie, lo que sugiere un incremento en estos compuestos derivado de eventos de combustión, muy probablemente tanto los naturales como los de consumo de combustibles fósiles con su consecuente deposición en sedimentos profundos del Golfo de México.

Hasta donde se sabe, este es uno de los primeros estudios que cuenta con sedimentos profundos fechados en la parte sur del Golfo de México y con datos de concentraciones de HAPs.

REFERENCIAS

- Adhikari, P. L., Maiti, K., Overton, E. B., Rosenheim, B. E., Marx, B. D. (2016). Distributions and accumulation rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northern Gulf of Mexico sediments. *Environmental pollution*, 212, 413-423.
- Albers, P. H. (2003). Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Handbook of ecotoxicology*. Chapter 14.
- Babcock-Adams, L., Chanton, J. P., Joye, S. B., Medeiros, P. M., (2017). Hydrocarbon composition and concentrations in the Gulf of Mexico sediments in the 3 years following the Macondo well blowout. *Environmental pollution*. 229, 329-338.
- Barrick, R. C., Prahl, F. G. (1987). Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region—III. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 25(2), 175-191.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 17(5), 765-776.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Narbonne, J. F., Burgeot, T., Michel, X., Bellocq, J. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of

mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research*, 47(5), 415-439.

Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, T., Burgeot, T., Bellocq, J., (1998). Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 47: 77-90.

Bergamaschi, B. A., Tsamakis, E., Keil, R.G., Eglinton, T. I., Montlucon, D. B., Hedges, J. I., (1997). The effect of the grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular composition in Peru Margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 1247-1260.

Boehm, P., Saba, T., (2008). Identification and allocation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Exponent, Environmental Forensics Notes*. Vol. 4.

Bonilla, J., Aranda, S., Ramírez, C., Moya, J., Márquez, A. (2003). Calidad de los sedimentos superficiales de la Ensenada Grande del Obispo, estado Sucre–Venezuela.

Botello, A. V., Díaz, G., Villanueva, S. F., Salazar, S. (1993). Presence of PAHs in coastal environments of the southeast Gulf of Mexico. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 3 (Suppl 397), 404.

- Brändli, R. C., Bucheli, T. D., Kupper, T., Mayer, J., Stadelmann, F. X., Tarradellas, J. (2007). Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants. *Environmental Pollution*, 148(2), 520-528.
- Brooks, J. M., Cox, H. B., Bryant, W. R., Kennicutt II, M. C., Mann, R. G., McDonald, T. J., (1986). Association of gas hydrates and oil seepage in the Gulf of Mexico. *Organic Geochemistry*. 10 (1-3), 221-234.
- Brown, L., Cook, G. T., MacKenzie, A. B., Thomson, J., (2001). Radiocarbon age profiles and size dependency of mixing in northeast Atlantic sediments. *Radiocarbon*. 43(2B), 929-937.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58. 85-97.
- Caso, M., Pisantry, I., Ezcurra, E. (Eds.). (2004). Diagnóstico ambiental del Golfo de México (Vol. 1). Instituto Nacional de Ecología.
- Chiou, C. T., McGroddy, S. E., Kile, D. E., (1998). Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environmental science & technology*. 32 (2), 264-269.

Cochrane, J. (1972). Separation of an Anticyclone and Subsequent Developments in the Loop Current (1969). En: Capurro L., y J. Reids. Eds. Contributions on the Physical Oceanography of the Gulf of Mexico. Vol. 2. Texas A & M University. Oceanography Studies. Gulf Publishing Company. 288 pp.

Counting, A. M. S. "Introduction to Radiocarbon Determination by the Accelerator Mass Spectrometry Method".

Estrellan, C. R., Lino, F., (2010). Toxic emissions from open burning. Chemosphere. 80(3), 193-207.

Fathallah, S., Medhioub, M. N., Kraiem, M. M., (2012). Photo-induced toxicity of four polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to embryos and larvae of the carpet shell clam *Ruditapes decussatus*. Bulletin of environmental contamination and toxicology. 88 (6), 1001-1008.

García-Cruz, N. U., Sánchez-Avila, J. I., Valdés-Lozano, D., Gold-Bouchot, G., Aguirre-Macedo, L., (2018). Biodegradation of hexadecane using sediments from rivers and lagoons of the Southern Gulf of Mexico. Marine pollution bulletin. 128, 202-207.

Garrigues, P., Budzinski, H., Manitz, M. P., Wise, S. A. (1995). Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through

phenanthrene and chrysene compound distribution. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 7(4), 275-284.

González, C. E. (1990). Determinación de los niveles de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en sedimentos recientes de la plataforma continental de los estados de Tabasco y Campeche, México (Doctoral dissertation, Tesis. ENEP-Zaragoza. UNAM. México).

Guidance for Industry. US Food and Drug Administration. Marzo 2015.

Guo, W., Pei, Y., Yang, Z., Wang, C., (2011). Assessment on the distribution and partitioning characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lake Baiyangdian, a shallow freshwater lake in China. *J. Environ. Monit.* 13, 681-688.

Harvey, R. G., (1991). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity*. CUP Archive. Cambridge University Press, Cambridge.

Heileman, S., Rabalais, N. (2008). Gulf of Mexico LME, XV-50. The UNEP Large Marine Ecosystem Report: A perspective on changing conditions in LME's of the World Regional Seas. *UNEP Regional Seas Report and Studies*. (182), 673-698.

- Helfrich, J., Armstrong, D. D., (1986). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the southern basin of Lake Michigan. *J. Great Lakes Res.* 12 (3), 192-199.
- Hites, R. A., Laflamme, R. E., Windsor Jr, J. G., Farrington, J. W., Deuser, W. G. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(6), 873-878.
- Hua, Q., (2009). Radiocarbon: A chronological tool for the recent past. *Quaternary Geochronology*. 4: 378-390.
- Hughen, K. A., Baillie, M. G., Bard, E., Beck, J. W., Bertrand, C. J., Blackwell, P. G., ... & Edwards, R. L. (2004). Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP. *Radiocarbon*, 46(3), 1059-1086.
- Johnson, M. D., Huang, W., Weber, W. J., (2001). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria. *Environmental science & technology*. 35 (8), 1680-1687.
- Joye, S. B., Teske, A. P., Kostka, J. E., (2014). Microbial dynamics following the Macondo oil well blowout across Gulf of Mexico environments. *BioScience*. 64 (9), 766-777.

- Keil, R. G., Tsamakis, E., Fuh, C. B., Giddings, J. C., Hedges, J. I., (1994). Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2), 879-893.
- Keil, R. G., Tsamakis, E., Wolf, N., Hedges, J. I., Goñi, M., (1997). Relationships between organic carbon preservation and mineral surface area in Amazon fan sediments (Holes 932A and 942A). In *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* (Vol. 155, pp. 531-538). College Station, Tex: Ocean Drill. Program.
- Kim, E. J., Choi, S. D., Chang, Y. S., (2011). Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils after forest fires in South Korea. *Environmental Science and Pollution Research*. 18 (9), 1508.
- Kim, G. B., Maruya, K. A., Lee, R. F., Lee, J. H., Koh, C. H., Tanabe, S., (1999). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*. 38 (1), 7-15.
- Klamer, J. C., Hegeman, W. J. M., Smedes, F. (1990). Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia*, 208(3), 213-220.

- Latimer, J., Quinn, J. G., (1996). Historical trends and current inputs of hydrophobic organic compounds in an urban estuary: the sedimentary record. *Environmental Science & Technology*. 30, 623-633.
- Letellier, M., Budzinski, H. (1999). Microwave assisted extraction of organic compounds. *Analisis*, 27(3), 259-270.
- Liu, K., Dickhut, R. M. (1997). Surface microlayer enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay. *Environmental science & technology*, 31(10), 2777-2781.
- Liu, Z., Liu, J., Gardner, W. S., Shank, G. C., Ostrom, N. E., (2016). The impact of Deepwater Horizon oil spill on petroleum hydrocarbons in surface waters of the northern Gulf of Mexico. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 129, 292-300.
- Long, R., McDonald, D., Smith, S., Calder, F., (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*. 19: 81-87.
- Lorrain, A., Paulet, Y. M., Chauvaud, L., Dunbar, R., Mucciarone, D., Fontugne, M. (2004). $\delta^{13}\text{C}$ variation in scallop shells: increasing metabolic carbon contribution with body size?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(17), 3509-3519.

- Ma, Y., Halsall, C. J., Xie, Z., Koetke, D., Mi, W., Edinghaus, R., Gao, G., (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons in ocean sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean. *Environmental Pollution*. 227, 498-504.
- Maciel, D. C., de Souza, J. R. B., Taniguchi, S., Bicego, M. C., Schettini, C. A. F., Zanardi-Lamardo, E., (2016). Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: sources and spatial distribution. *Mar. Pollut. Bull.* 133, 566-571.
- Maher, W. A., Aislabie, J. (1992). Polycyclic aromatic hydrocarbons in nearshore marine sediments of Australia. *Science of the total environment*, 112(2-3), 143-164.
- Maioli, O. L. G., Rodrigues, K. C., Knoppers, B. A., Azevedo, D. A., (2011). Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Continental Shelf Research*. 31, 1116-1127.
- Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H., Gutierrez, A., (2005). Hidrocarburos aromáticos policíclicos: Riesgos para la salud y marcadores biológicos. Departamento de Toxicología Clínica/Laboral e Higiene Industrial. Santa Fe. Argentina. *Acta Bioquím Clín Latinoam*. 39 (1): 27-39.

- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., Hammond, S. K. (1999). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental science & technology*, 33(18), 3091-3099.
- McConnaughey, T., Gillikin, D. (2008). Carbon isotopes in mollusk shell carbonates. *Geo-Marine Letters*. 28:287-299.
- Monreal-Gómez, M. A., Salas-de-León, D. A., Velasco-Mendoza, H., Caso, M., Pisanty, I., Ezcurra, E. (2004). La hidrodinámica del Golfo de México. *Diagnóstico ambiental del Golfo de México*, 1. 47-68.
- Mostafa, A.R., Wade, T. L., Sweet, S. T., Al-Alimi, A. K. A., Barakat, A. O., (2009). Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *J. Marine. Syst.* 78:1-8.
- Murphy, B., Lingam, S., Richter, B., Carlson, R. (2012). Simultaneous Extraction of PAHs and PCBs from Environmental Samples Using Accelerated Solvent Extraction. Thermo Fisher Scientific, Salt Lake.
- Nasr, I. N., Arief, M. H., Abdel-Aleem, A. H., Malhat, F. M., (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquatic environment at El Menofiya Governorate, Egypt. *J. Appl. Sci. Res.* 6, 13–21.

- Nowlin Jr, W. D., (1972). Winter circulation patterns and property distributions. Contributions on the Physical Oceanography of the Gulf of Mexico Texas A & M University Studies. 3-53.
- National Research Council. (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluation of Sources and effects. National Academy Press (US).
- National Research Council. (2003). Oil in the sea III: inputs, fates, and effects. National Academies Press (US).
- Ortiz, R., Vega, S., Gutierrez, R., Gibson, R., Schettino, B., Ramírez, M., (2011). Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in top soils from rural terrains in Mexico City. Bull. Environ. Contam. Toxicol.
- Overton, E. B., Ashton, B. M., Miles, M. S., (2004). Historical polycyclic aromatic and petrogenic hydrocarbon loading in Northern Central Gulf of Mexico shelf sediments. Marine pollution bulletin. 49 (7-8), 557-563.
- Pavoni, B., Sfriso, A., Marcomini, A. (1987). Concentration and flux profiles of PCBs, DDTs and PAHs in a dated sediment core from the lagoon of Venice. Marine Chemistry, 21(1), 25-35.
- Perra, G., Renzi, m., Guerranti, C., Focardi, S.E., (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in sediments: distribution and sources in a lagoon system (Orbetello, Central Italy). Trans. Water. Bull. 3 (1), 45-58.

- Perrons, R. K., (2013). Assessing the damage caused by Deepwater Horizon: Not just another Exxon Valdez. *Marine pollution bulletin*. 71 (1-2), 20-22.
- Portela, E., Tenreiro, M., Pallás-Sanz, E., Meunier, T., Ruiz-Angulo, A., Sosa-Gutierrez, R., Cusi, S. (2018). Hydrography of the central and western Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Ocean*. 123(8), 5069-6038.
- Qiu, Y. W., Zhang, G., Liu, G. Q., Guo, L. L., Li, X. D., Wai, O., (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. *Estuar. Coast. Shelf Sci*. 83 (1), 60–66.
- Reimer, P. J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Ramsey, C. B., Grootes, P. M. (2013). IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon*, 55(4), 1869-1887.
- Rockne, K. J., Shor, L. M., Young, L. Y., Taghon, G. L., Kosson, D. S., (2002). Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: the role of sediment structure and organic carbon properties. *Environmental science & technology*. 36 (12), 2636-2644.
- Rowe G.T. (2017) Offshore Plankton and Benthos of the Gulf of Mexico. In: Ward C. (eds) *Habitats and Biota of the Gulf of Mexico: Before the Deepwater Horizon Oil Spill*. Springer, New York, NY

- Schneider, P., & Davey, S., (1995). Sediment contaminant off the coast of Sydney, Australia: A models for their distribution. *Mar. Poll. Bull.* 31 (4-12): 262-272.
- Sicre, M. A., Marty, J. C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaiges, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment* (1967), 21(10), 2247-2259.
- Simon, R., Palme, S., Anklaam, E. (2006). Single-laboratory validation of a gas chromatography–mass spectrometry method for quantitation of 15 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in spiked smoke flavourings. *Journal of chromatography A*, 1103(2), 307-313.
- Sun, S., Hu, C., Tunnell Jr, J. W., (2015). Surface oil footprint and trajectory of the Ixtoc-I oil spill determined from Landsat/MSS and CZCS observations. *Marine pollution bulletin.* 101 (2), 632-641.
- Stuiver, M., Braziunas, T. F. (1993). Modeling atmospheric ^{14}C influences and ^{14}C ages of marine samples to 10,000 BC. *Radiocarbon*, 35(1), 137-189.
- Stuiver, M., Pearson, G. W., Braziunas, T. (1986). Radiocarbon age calibration of marine samples back to 9000 cal yr BP. *Radiocarbon*, 28(2B), 980-1021.

- Stuiver, M., Polach, H. A. (1977). Discussion reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, 19(3), 355-363.
- Tan, Y. L., Heit, M. (1981). Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(11), 2267-2279.
- Thomson, J., Weaver, P. P.E., (1994). An AMS radiocarbon method to determine the emplacement time of recent deep-sea turbidites. *Sedimentary Geology*, 89(1-2). 1-7.
- Venkatesan, V. (1987). U.S. Patent No. 4,669,542. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Wade, T. L., Soliman, Y., Sweet, S. T., Wolff, G. A., Presley, B. J. (2008). Trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations in deep Gulf of Mexico sediments. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 55(24-26), 2585-2593.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C., Giger, W. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(3), 403-413.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C., Giger, W. (1980). Poly cyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments—II. Compounds derived from

biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(3), 415-429.

Wang, Z., Fingas, M., (2003). Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin*. 47, 423-452.

Wang, Z., Liu, Z., Xu, K., Mayer, L. M., Zhang, Z., Kolker, A. S., Wu, W., (2014). Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal sediments of the northern Gulf of Mexico. *Geochemical transactions*. 15 (1), 2.

Wang, X. C., Zhang, Y. X., Chen, R. F., (2001). Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin*. 42 (11), 1139-1149.

Weisberg, R. H., Liu, Y. (2017). On the Loop Current penetration into the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122(12), 9679-9694.

Wilson, R. D., Monaghan, P. H., Osanik, A., Price, L. C., & Rogers, M. A. (1974). Natural marine oil seepage. *Science*, 184(4139), 857-865.

Xia, G., Ball, W. P., (1999). Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environmental science & technology*. 33 (2), 262-269.

- Yang, Y., Ligouis, B., Pies, C., Grathwohl, P., Hofmann, T., (2008). Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil. *Environmental Pollution*. 151 (1), 121-129.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S., (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry*. 33(4), 489-515.
- Zaghden, H., Kallel, M., Elleuch, B., Oudot, J., Saliot, A., (2007). Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Stax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*. 105, 70-89.
- Zanardi-Lamardo, E., Bícago, M. C., Weber, R. R., (2013). The fate of an oil spill in São Sebastião channel: a case study. *Braz. J. Oceanogr.* 61, 93-104.
- Zeng, E. Y., Vista, C. L., (1997). Organic pollutants in the Coastal Environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental toxicology and chemistry*. 16 (2), 179-188.
- Zhang, C. L., Pancost, R. D., Sassen, R., Qian, Y., Macko, S. A. (2003). Archaeal lipid biomarkers and isotopic evidence of anaerobic methane oxidation associated with gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Organic Geochemistry*, 34(6), 827-836.

Zhao, M., Wang, W., Liu, Y., Dong, L., Jiao, L., Hu, L., Fan, D., (2016). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Bering Sea and western Arctic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*. 104, 379-385.

ANEXOS

Tabla 4. Parámetros del sedimento.

Núcleo	Profundidad	COT (%)	Tamaño de grano (%)		
			Arena (> 63 µm)	Limo (4 - 63 µm)	Arcilla (< 4 µm)
A5	1	7	47	52	1
	2	5	28	69	3
	3	5	23	73	4
	4	5	22	74	4
	5	5	15	80	5
	6	5	18	78	4
	7	5	16	80	4
	8	6	18	78	4
	9	5	18	78	4
	10	5	19	77	4
	11	5	15	81	4
	12	5	21	75	4
	13	5	20	76	4
	14	4	17	78	5
	15	4	11	82	8
B18	1	10	47	52	1
	2	10	43	57	1
	3	10	38	61	1
	4	10	34	65	1
	5	10	36	63	1
	6	10	36	63	1
	7	10	33	65	2
	8	10	33	65	2
	9	10	33	65	1
	10	10	33	65	2
	11	10	35	63	2
	12	10	39	59	2
	13	10	33	65	2
	14	10	34	64	2
C22	1	7	30	68	2
	2	6	30	67	3
	3	6	30	67	3
	4	6	21	75	4
	5	5	23	73	4
	6	5	17	78	5
	7	5	18	78	4
	8	5	25	72	3
	9	5	25	72	3
	10	5	20	76	4
	11	5	16	79	5
	12	5	17	77	6
	13	5	24	72	4
	14	4	16	79	5
	15	4	24	72	4

Tabla 5. Continuación... parámetros del sedimento.

Núcleo	Profundidad	COT (%)	Tamaño de grano (%)		
			Arena (> 63 µm)	Limo (4 - 63 µm)	Arcilla (< 4 µm)
G44	1	9	29	70	1
	2	8	38	60	1
	3	8	39	59	1
	4	7	36	62	2
	5	7	38	60	2
	6	7	30	68	2
	7	7	31	66	3
	8	7	32	66	2
	9	7	36	62	3
	10	7	28	69	2
	11	7	32	66	2
	12	7	32	67	2
	13	7	31	66	2
	14	7	31	67	2
	15	7	24	74	2
TS1	1	4	36	62	2
	2	3	43	55	1
	3	4	28	70	2
	4	4	29	68	2
	5	3	36	62	2
	6	4	26	71	3
	7	3	23	72	4
	8	4	29	68	3
	9	3	22	73	4
	10	3	14	79	7
	11	4	20	75	5
	12	3	19	75	6
	13	3	17	79	5
	14	3	21	74	4
	15	3	13	80	7
Muestras superficiales	A3	4	30	68	2
	A8	5	33	66	1
	B11	4	19	78	4
	B15	7	26	72	3
	D28	5	28	69	3

Tabla 6. Valores numéricos representativos de cada índice.

Razones de HAPs	Fuente pirogénica	Fuente petrógena	Fuentes mixtas/ Combustión de petróleo
Fenantreno/Antraceno	< 10	> 15	-
Fluoranteno/Pireno	< 1	> 1	-
Benzo[a]antraceno/(Benzo[a]antraceno+ Criseno)	> 0.35	< 0.2	0.2 - 0.35
Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno)	> 0.5	< 0.4	0.4 - 0.5
Antraceno/(Antraceno+Fenantreno)	> 0.1	< 0.1	-
Indeno[1,2,3]Pireno/(Indeno[1,2,3]Piren o+Benzo[g,h,i]Perileno)	> 0.5	< 0.2	0.2 - 0.5
Índice Compuesto	4-6 anillos	-	-
Dominancia por el número de anillos	4-6 anillos	2-3 anillos	-

Tabla 7. Límites de detección de HAPs para cada núcleo de sedimento.

Límites de detección de hidrocarburos aromáticos policíclicos para cada núcleo (ng g ⁻¹).					
COMPUESTOS	A5	B18	C22	G44	TS1 y muestras superficiales
Naftaleno	4.42	1.91	2.98	2.22	1.14
1-Metil Naftaleno	5.68	1.56	2.37	2.44	1.08
2-Metil Naftaleno	2.24	1.98	3.28	1.74	1.49
Bifenil	4.16	1.46	2.23	1.50	1.68
2-Dimetil Naftaleno	3.67	1.99	1.54	1.53	1.26
Acenaftileno	2.85	1.20	2.59	6.03	1.78
Acenafteno	3.05	1.99	2.56	2.24	1.19
3-Trimetil Naftaleno	2.34	1.61	1.26	1.76	1.55
Fluoreno	2.93	1.21	1.92	2.44	1.12
Dibenzotiofeno	2.25	1.39	1.03	2.72	1.04
Fenantreno	2.33	1.55	1.57	0.81	1.43
Antraceno	2.85	1.94	2.01	4.81	0.78
1-Metil Fenantreno	2.05	1.50	1.07	2.70	1.35
Fluoranteno	1.05	2.04	1.65	3.46	0.86
Pireno	2.42	1.76	1.44	3.69	1.14
Benzo(a) Antraceno	1.86	1.57	2.01	4.53	0.96
Criseno	2.64	1.76	1.73	2.64	1.09
Benzo(b) Fluoranteno	1.35	1.29	1.81	2.48	0.94
Benzo(k) Fluoranteno	3.32	1.81	2.87	3.89	1.27
Benzo(e)Pireno	0.84	1.70	0.98	2.67	1.37
Benzo(a) Pireno	2.42	1.24	3.75	5.21	2.27
Perileno	1.83	1.63	2.94	5.41	0.86
Indeno(1,2,3) Pireno	2.15	2.57	3.62	3.39	1.04
Dibenzo(a,h) Antraceno	4.11	1.77	5.97	2.12	1.68
Benzo(g,h,i) Perileno	1.98	1.45	3.36	3.04	2.18

Tabla 8. Concentración de HAPs del núcleo A5.

COMPUESTOS	Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (ng g ⁻¹ peso seco) en el núcleo A5.														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Naftaleno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	5.12	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD
1-Metil Naftaleno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	6.82	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
2-Metil Naftaleno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
Bifenil	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
2-Dimetil Naftaleno	LOD	LOD	N.D.	LOD	N.D.	4.91	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD
Acenaftileno	N.D.	N.D.	N.D.	LOD	N.D.	N.D.	LOD	N.D.	N.D.	LOD	N.D.	N.D.	N.D.	LOD	N.D.
Acenafteno	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
3-Trimetil Naftaleno	2.55	2.96	2.89	LOD	2.89	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD	LOD
Fluoreno	4.11	4.00	3.24	3.09	4.09	6.19	3.07	3.16	3.10	3.24	3.09	3.95	2.99	3.99	3.05
Dibenzotiofeno	3.29	3.18	2.72	2.61	2.89	4.34	2.75	2.74	2.68	2.81	2.65	2.70	2.57	3.68	2.57
Fenantreno	19.98	11.16	7.24	5.67	13.78	18.29	6.39	8.01	8.12	7.44	7.70	7.69	4.96	17.05	3.59
Antraceno	5.72	5.90	5.47	5.21	6.03	6.58	5.31	5.32	5.45	5.36	5.31	5.38	5.28	6.05	5.22
1-Metil Fenantreno	6.91	N.D.	5.72	5.67	5.89	7.03	6.19	5.77	5.84	5.70	5.85	5.96	5.69	6.62	5.68
Fluoranteno	9.17	7.28	6.84	6.28	7.23	8.23	6.71	6.62	6.85	7.34	6.84	6.88	5.87	7.69	5.48
Pireno	6.66	6.17	5.14	4.56	5.40	6.42	4.97	4.80	5.05	5.83	4.93	4.85	4.00	4.26	3.86
Benzo(a) Antraceno	7.97	7.40	6.64	6.48	6.69	6.72	6.65	6.67	6.61	8.12	6.69	6.60	6.67	6.57	6.56
Criseno	8.49	7.20	6.86	6.82	6.77	7.02	6.64	6.52	6.58	7.44	6.69	6.71	6.55	6.88	6.49
Benzo(b) Fluoranteno	9.29	6.50	6.40	5.72	6.53	6.15	6.26	6.14	6.39	9.02	6.48	5.85	5.93	5.89	5.81
Benzo(k) Fluoranteno	6.94	6.72	6.33	6.14	6.25	6.15	6.11	6.15	6.10	6.81	6.21	6.16	6.21	6.11	N.D.
Benzo(e)Pireno	8.21	7.59	7.01	6.56	7.00	6.80	6.88	6.55	6.84	7.76	6.46	6.52	6.49	6.54	6.53
Benzo(a) Pireno	8.26	8.88	7.86	7.88	N.D.	7.88	7.95	7.98	7.95	8.10	7.92	7.83	7.89	7.84	7.83
Perileno	9.65	11.13	8.64	8.77	9.25	8.87	8.78	11.63	10.34	10.44	10.04	9.55	7.86	8.62	7.77
Indeno(1,2,3) Pireno	11.17	10.71	9.76	9.69	9.84	9.95	9.41	9.94	9.80	9.94	9.48	9.76	9.77	9.53	9.42
Dibenzo(a,h) Antraceno	9.87	9.82	9.78	9.75	N.D.	9.86	N.D.	9.75	9.79	9.79	9.78	9.75	9.81	9.74	9.75
Benzo(g,h,i) Perileno	10.59	9.92	8.90	8.65	8.83	8.97	8.94	8.79	9.09	9.54	8.68	8.53	8.77	8.66	8.57
HAPs Total	148.81	126.54	117.43	109.53	109.39	152.31	103.03	116.53	116.59	124.67	114.81	114.69	107.34	125.73	98.18

Tabla 9. Concentración de HAPs del núcleo B18.

Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (ng g ⁻¹ peso seco) en el núcleo B18.														
COMPUESTOS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Naftaleno	3.43	4.37	3.38	3.42	3.79	3.98	4.15	2.98	3.55	4.24	3.89	2.94	3.73	3.86
1-Metil Naftaleno	3.32	3.43	3.26	3.24	3.26	3.39	3.39	3.12	3.24	3.57	3.33	3.03	3.51	3.52
2-Metil Naftaleno	2.92	2.98	2.91	2.89	2.90	2.95	2.97	2.84	2.89	3.03	2.92	2.78	2.92	2.98
Bifenil	3.20	3.20	3.25	3.13	3.17	3.28	3.16	3.10	3.14	3.32	3.20	2.96	3.18	3.23
2-Dimetil Naftaleno	N.D.	3.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Acenaftileno	3.72	3.70	3.68	3.67	3.67	3.67	3.67	3.68	3.67	3.67	3.67	3.67	3.67	3.67
Acenafteno	3.03	3.03	3.03	3.01	3.02	3.03	3.02	3.01	3.03	3.04	3.03	3.01	3.03	3.02
3-Trimetil Naftaleno	3.54	3.56	3.56	3.55	3.54	3.55	3.55	3.53	3.56	3.54	3.53	3.55	N.D.	3.57
Fluoreno	3.98	3.94	3.91	3.83	3.78	3.87	3.79	3.75	3.80	3.85	3.82	3.73	3.76	3.73
Dibenzotiofeno	3.66	3.53	3.56	3.49	3.41	3.48	3.43	3.40	3.48	3.45	3.48	3.38	3.39	3.40
Fenantreno	8.58	6.56	6.56	6.22	5.12	6.04	5.29	5.02	5.77	5.58	6.14	4.87	4.88	4.91
Antraceno	4.71	4.61	4.66	4.58	4.51	4.56	4.55	4.53	4.61	4.57	4.57	4.53	4.55	4.53
1-Metil Fenantreno	3.14	2.95	2.96	2.94	2.86	2.91	2.86	2.82	2.93	2.88	2.93	2.84	2.85	2.87
Fluoranteno	5.07	4.26	4.03	3.84	3.74	3.74	3.70	3.68	3.78	3.72	3.75	3.66	3.66	3.67
Pireno	5.01	4.31	4.13	3.98	3.94	3.92	3.91	3.90	3.97	3.93	3.91	3.86	3.88	3.89
Benzo(a) Antraceno	6.52	6.07	5.93	5.88	5.86	5.84	5.84	5.85	5.83	5.83	5.83	5.85	5.82	5.78
Criseno	6.51	6.00	5.81	5.69	5.66	5.65	5.64	5.64	5.65	5.61	5.62	5.61	5.63	5.61
Benzo(b) Fluoranteno	7.65	6.86	6.32	6.30	6.24	6.20	6.20	6.21	6.16	6.17	6.16	6.16	6.16	6.16
Benzo(k) Fluoranteno	7.30	7.04	6.90	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(e)Pireno	7.02	6.41	6.19	6.11	6.09	6.06	6.05	6.06	6.05	6.04	6.04	6.03	6.05	6.03
Benzo(a) Pireno	8.55	7.80	7.60	7.52	7.50	N.D.	N.D.	7.51	N.D.	N.D.	N.D.	7.49	7.50	N.D.
Perileno	7.87	7.64	7.53	7.40	7.39	7.40	7.40	7.36	7.36	7.33	7.34	7.34	7.34	7.33
Indeno(1,2,3) Pireno	7.58	6.57	6.07	5.90	5.84	5.80	5.78	5.82	N.D.	N.D.	5.76	N.D.	N.D.	5.77
Dibenzo(a,h) Antraceno	7.86	7.57	N.D.	N.D.	7.52	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(g,h,i) Perileno	8.38	7.30	6.81	6.63	6.57	6.52	6.54	6.55	6.52	N.D.	6.50	6.52	6.51	6.50
HAPs Total	132.58	126.75	112.02	103.22	109.38	95.82	94.89	100.35	88.98	83.40	95.43	93.79	91.98	93.99

Tabla 10. Concentración de HAPs del núcleo C22.

		Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (ng g ⁻¹ peso seco) en el núcleo C22.													
COMPUESTOS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Naftaleno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
1-Metil Naftaleno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
2-Metil Naftaleno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
Bifenil	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
2-Dimetil Naftaleno	2.44	2.52	2.42	2.45	2.44	2.42	2.46	2.42	2.41	2.43	2.41	2.45	2.45	2.43	2.45
Acenaftileno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
Acenafteno	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
3-Trimetil Naftaleno	2.46	2.50	2.43	2.48	2.44	2.43	2.48	2.46	2.43	2.43	2.43	2.43	2.48	2.46	2.49
Fluoreno	3.25	3.54	3.19	3.25	3.24	3.22	3.41	3.23	3.21	3.22	3.18	3.40	3.49	3.33	3.37
Dibenzotiofeno	2.54	2.74	2.48	2.47	2.45	2.48	2.66	2.49	2.48	2.48	2.47	2.67	2.75	2.63	2.65
Fenantreno	4.78	6.72	4.12	4.06	4.03	4.12	5.85	4.18	4.04	4.02	4.12	6.11	6.87	5.66	6.12
Antraceno	3.10	3.09	3.22	2.87	2.76	3.02	2.97	2.76	2.75	2.76	2.77	2.96	3.00	2.92	2.95
1-Metil Fenantreno	2.91	3.05	2.86	2.84	2.83	2.83	3.00	2.84	2.82	2.85	2.83	3.02	3.05	2.97	3.00
Fluoranteno	4.81	3.81	3.45	3.41	3.30	3.31	3.61	3.27	3.26	3.27	3.34	3.57	3.66	3.44	3.52
Pireno	5.26	4.07	31.81	4.94	4.03	3.65	4.03	3.65	10.48	3.59	3.63	4.00	3.93	3.72	3.75
Benzo(a) Antraceno	4.84	3.30	3.23	3.18	3.08	3.15	3.14	3.07	3.05	3.09	3.10	3.07	3.11	3.04	3.06
Criseno	7.37	6.28	6.21	6.16	6.03	6.16	6.07	6.00	5.99	6.00	6.04	6.02	6.02	6.02	5.99
Benzo(b) Fluoranteno	7.31	4.03	3.93	3.73	3.45	3.54	3.44	3.28	3.25	3.42	3.18	3.31	3.28	3.10	3.17
Benzo(k) Fluoranteno	4.28	3.20	3.03	2.93	LOD	2.92	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	2.91	LOD	LOD
Benzo(e)Pireno	4.44	2.47	2.37	2.28	2.05	2.20	2.14	2.04	2.05	2.09	2.05	2.05	2.07	2.02	2.01
Benzo(a) Pireno	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	N.D.	LOD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	LOD	N.D.	N.D.	N.D.
Perileno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
Indeno(1,2,3) Pireno	5.74	4.09	3.88	3.90	3.67	3.71	3.69	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
Dibenzo(a,h) Antraceno	LOD	LOD	LOD	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
Benzo(g,h,i) Perileno	4.40	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
HAPs Total	69.93	55.42	78.64	50.93	45.79	49.18	48.94	41.69	48.21	45.28	41.56	45.08	49.08	43.74	44.51

Tabla 11. Concentración de HAPs del núcleo G44.

COMPUESTOS	Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (ng g ⁻¹ peso seco) en el núcleo G44.														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Naftaleno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	2.45	LOD	4.19	LOD
1-Metil Naftaleno	6.32	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	3.54	LOD	LOD	LOD	LOD	2.49
2-Metil Naftaleno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
Bifenil	1.86	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	2.19	LOD	LOD	LOD
2-Dimetil Naftaleno	5.59	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	2.69	LOD	LOD	LOD	1.60	LOD
Acenaftileno	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD	N.D.	N.D.
Acenafteno	6.26	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
3-Trimetil Naftaleno	6.86	1.96	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	2.30	2.36	LOD	LOD	N.D.	2.07
Fluoreno	15.00	4.28	2.81	2.82	3.92	2.57	LOD	2.81	2.85	3.85	4.03	5.64	3.73	3.04	3.08
Dibenzotiofeno	11.50	3.82	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	3.29	LOD	LOD	LOD
Fenantreno	47.12	26.18	10.86	17.10	18.67	10.87	7.41	8.93	10.18	13.49	10.59	21.30	9.61	5.75	5.79
Antraceno	18.71	5.40	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	N.D.	LOD	LOD	LOD
1-Metil Fenantreno	16.41	5.53	2.72	2.81	2.94	LOD	LOD	LOD	LOD	2.71	LOD	3.19	LOD	LOD	LOD
Fluoranteno	22.79	11.48	4.53	4.97	4.66	3.64	LOD	LOD	3.54	3.68	LOD	4.14	LOD	LOD	LOD
Pireno	27.38	11.09	5.08	5.23	4.96	4.21	4.09	3.90	4.20	4.49	4.25	4.58	4.09	4.31	4.56
Benzo(a) Antraceno	31.58	10.40	5.45	5.36	5.12	5.02	4.81	4.72	4.79	4.87	4.76	4.73	4.67	4.72	4.76
Criseno	34.13	11.30	5.90	5.94	5.56	5.35	5.28	5.16	5.28	5.29	5.21	5.17	5.09	5.10	5.12
Benzo(b) Fluoranteno	37.40	13.89	8.39	8.24	7.84	7.30	6.59	6.28	6.22	6.70	6.26	N.D.	6.28	6.62	6.55
Benzo(k) Fluoranteno	42.31	13.06	6.91	6.90	6.71	6.56	6.34	6.33	6.37	6.40	6.44	6.28	6.30	6.38	6.38
Benzo(e)Pireno	34.37	11.68	6.42	6.20	5.73	5.47	5.33	5.20	5.28	5.49	5.44	5.23	5.24	5.41	5.37
Benzo(a) Pireno	N.D.	14.02	7.25	7.20	6.75	6.56	6.41	6.33	N.D.	6.51	N.D.	N.D.	6.28	6.34	N.D.
Perileno	40.84	15.27	8.91	8.16	7.51	7.13	6.82	6.78	7.07	7.35	7.24	7.14	8.23	9.21	9.60
Indeno(1,2,3) Pireno	40.43	15.16	9.61	9.32	8.41	7.51	6.76	6.50	6.72	7.14	6.80	6.55	6.46	6.54	6.22
Dibenzo(a,h) Antraceno	46.50	13.90	7.23	7.16	7.12	7.03	7.01	6.87	6.98	6.99	6.84	6.85	6.84	6.87	6.81
Benzo(g,h,i) Perileno	43.84	15.99	9.26	8.68	7.83	7.10	6.91	6.68	6.89	7.36	7.06	6.81	6.62	6.88	6.88
HAPs Total	537.23	204.42	101.35	106.09	103.73	86.31	73.78	76.52	76.36	100.85	77.28	95.52	79.44	82.95	75.69

Tabla 12. Concentración de HAPs del núcleo TS1.

COMPUESTOS	Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (ng g ⁻¹ peso seco) en el núcleo TS1.														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Naftaleno	8.48	N.D.	4.74	7.97	8.37	N.D.	N.D.	5.48	N.D.	N.D.	6.11	6.63	6.10	6.18	5.06
1-Metil Naftaleno	13.00	7.11	8.63	12.47	9.74	4.27	5.75	6.64	6.84	4.88	4.06	5.82	5.34	3.97	3.02
2-Metil Naftaleno	13.03	6.47	10.97	10.43	11.02	4.73	5.74	4.24	8.83	4.72	2.20	N.D.	4.94	N.D.	N.D.
Bifenil	3.17	2.93	2.64	2.73	3.05	2.34	2.72	2.82	2.68	2.65	2.92	2.76	2.52	2.78	2.17
2-Dimetil Naftaleno	10.12	3.76	N.D.	N.D.	3.68	3.05	3.20	3.62	3.60	3.20	3.44	3.40	3.36	3.19	2.86
Acenaftileno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Acenafteno	1.83	N.D.	1.72	N.D.	N.D.	1.73	1.78	1.85	N.D.	1.76	N.D.	1.81	1.82	1.84	1.78
3-Trimetil Naftaleno	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.77	N.D.	N.D.	N.D.	2.44
Fluoreno	N.D.	4.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.06	3.19	3.21	3.44	3.35	2.88	2.70
Dibenzotiofeno	2.41	N.D.	2.57	2.38	2.44	N.D.	2.42	N.D.	2.39	N.D.	N.D.	N.D.	2.33	N.D.	2.27
Fenantreno	7.86	8.97	7.01	7.77	8.34	5.18	6.58	8.51	7.32	5.25	7.40	6.44	6.05	5.45	5.31
Antraceno	3.43	3.59	3.32	3.26	3.20	N.D.	N.D.	3.16	3.14	3.16	3.18	3.20	3.07	3.17	N.D.
1-Metil Fenantreno	3.79	3.91	3.67	3.59	3.71	3.35	3.48	3.56	3.60	3.46	3.46	3.51	3.43	3.46	3.39
Fluoranteno	6.47	6.27	5.37	5.05	4.84	4.20	4.52	4.69	4.50	4.49	4.51	4.61	4.33	4.45	4.33
Pireno	6.62	6.47	5.59	5.14	5.12	4.41	4.88	4.88	5.09	4.60	4.62	4.84	4.49	4.79	4.38
Benzo(a) Antraceno	6.21	6.07	5.61	5.35	5.26	5.04	5.15	5.17	5.14	5.11	5.09	5.16	5.08	5.13	5.07
Criseno	6.18	6.05	5.33	5.06	4.77	4.46	4.57	4.41	4.38	4.39	4.31	4.40	4.30	4.36	4.28
Benzo(b) Fluoranteno	9.63	9.02	7.79	6.92	6.35	5.60	6.16	6.10	5.89	5.95	5.76	5.80	5.63	5.74	5.65
Benzo(k) Fluoranteno	6.65	6.73	6.15	N.D.	5.58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.79	N.D.	N.D.
Benzo(e) Pireno	6.36	6.21	5.58	5.13	4.97	4.71	4.80	4.78	4.74	4.74	4.69	4.74	4.66	4.67	4.63
Benzo(a) Pireno	8.23	8.30	7.86	7.67	7.60	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.48	N.D.
Perileno	8.65	10.00	8.54	7.54	8.11	8.14	8.57	8.55	8.03	8.28	8.06	8.10	7.82	7.95	7.58
Indeno(1,2,3) Pireno	10.19	10.04	8.93	7.70	7.45	7.02	7.18	7.18	7.05	7.13	6.96	7.08	6.87	6.96	6.91
Dibenzo(a,h) Antraceno	7.36	7.34	7.19	7.05	6.98	N.D.	6.96	6.94	6.92	6.97	6.92	6.94	6.92	6.93	6.93
Benzo(g,h,i) Perileno	8.80	8.58	7.63	6.82	6.57	6.26	6.40	6.36	6.27	6.27	6.20	6.28	6.16	6.20	6.10
HAPs Total	158.48	131.91	126.83	120.02	127.17	74.50	90.88	98.96	100.45	90.22	95.86	94.95	104.39	97.60	86.87

Tabla 13. Concentración de HAPs de muestras superficiales.

COMPUESTOS	Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (ng g ⁻¹ peso seco) en muestras superficiales.				
	A3	A8	B11	B15	D28
Naftaleno	3.52	LOD	LOD	LOD	LOD
1-Metil Naftaleno	3.21	LOD	LOD	LOD	LOD
2-Metil Naftaleno	2.15	LOD	LOD	LOD	LOD
Bifenil	2.22	LOD	LOD	LOD	LOD
2-Dimetil Naftaleno	2.92	LOD	N.D.	LOD	N.D.
Acenaftileno	2.50	N.D.	N.D.	LOD	N.D.
Acenafteno	1.86	LOD	N.D.	LOD	LOD
3-Trimetil Naftaleno	2.14	2.96	2.89	LOD	2.89
Fluoreno	2.75	4.00	3.24	3.09	4.09
Dibenzotiofeno	N.D.	3.18	2.72	2.61	2.89
Fenantreno	5.40	11.16	7.24	5.67	13.78
Antraceno	3.16	5.90	5.47	5.21	6.03
1-Metil Fenantreno	3.39	N.D.	5.72	5.67	5.89
Fluoranteno	5.24	7.28	6.84	6.28	7.23
Pireno	5.37	6.17	5.14	4.56	5.40
Benzo(a) Antraceno	5.78	7.40	6.64	6.48	6.69
Criseno	5.71	7.20	6.86	6.82	6.77
Benzo(b) Fluoranteno	8.49	6.50	6.40	5.72	6.53
Benzo(k) Fluoranteno	6.27	6.72	6.33	6.14	6.25
Benzo(e)Pireno	5.97	7.59	7.01	6.56	7.00
Benzo(a) Pireno	8.19	8.88	7.86	7.88	N.D.
Perileno	10.71	11.13	8.64	8.77	9.25
Indeno(1,2,3) Pireno	9.48	10.71	9.76	9.69	9.84
Dibenzo(a,h) Antraceno	7.28	9.82	9.78	9.75	N.D.
Benzo(g,h,i) Perileno	8.30	9.92	8.90	8.65	8.83
HAPs Total	122.03	126.54	117.43	109.53	109.39