

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS

"Caracterización de las fuentes de ácidos grasos en los  
sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos."

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFIA COSTERA  
PRESENTA:

**OCEAN: Jorge Pacheco Muñoz**



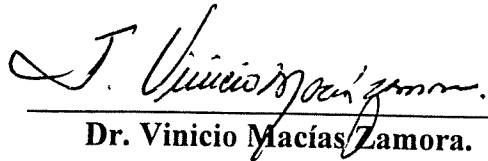
---

**Dr. Victor F. Camacho Ibar**  
PRESIDENTE DEL JURADO



---

**Dr. José D. Carriquiry Beltrán**  
SINODAL PROPIETARIO



---

**Dr. Vinicio Macías Zamora.**  
SINODAL PROPIETARIO

ENSENADA, B.C.

DICIEMBRE DE 1997.

## RESUMEN

En este estudio se caracterizan las principales fuentes de ácidos grasos en los sedimentos superficiales BTS, con el fin de hacer inferencias sobre la intensidad del aporte de las principales fuentes y de los procesos diagénéticos que ocurren en la columna de agua y en el sedimento. Se colectaron 24 muestras de sedimento superficial durante campañas oceanográficas realizadas en agosto de 1993, para el análisis de ácidos grasos mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas. Con el propósito de determinar las principales fuentes de los ácidos grasos y de clasificar los sedimentos de la BTS en base a estas fuentes se utilizaron métodos estadísticos multivariados incluyendo el análisis factorial (AF), de grupos (AC) y discriminante (AD).

Se determinaron un máximo de 84 ácidos grasos aunque únicamente 43 de ellos estuvieron presentes en todas las muestras. Las concentraciones de ácidos grasos totales mas elevadas ( $40-79 \mu\text{g g}^{-1}$ ) se presentaron en las estaciones ubicadas en la pendiente del cañón submarino y en las estaciones mas profundas del exterior de la bahía. El alto índice  $C_{24:0}/C_{16:0}$  indica que estas zonas son sitios de acumulación de materia orgánica y posiblemente de mejor preservación de ácidos grasos.

Los resultados del AF indican que existen cinco fuentes principales de ácidos grasos: bacterias, plantas terrestres y pastos marinos, zooplancton, dinoflagelados y organismos fitoplanctónicos.

Los sedimentos superficiales de la BTS se clasificaron en cinco regiones, mostrando una zonación similar a las propuestas por Walton (1955) y Riverroll-Schroeder (1985). Esta zonación está controlada principalmente por las condiciones hidrodinámicas y el aporte de sedimentos y carbono hacia la bahía. La similitud en la zonación de los diferentes estudios indica que los mecanismos que controlan la distribución de sedimentos y MO en la BTS probablemente hayan permanecido estables en la últimas 4 décadas. Las diferencias entre las regiones en la contribución fitoplanctónica se deben a una posible diferencia en la productividad de las aguas entre la parte interna y externa de la bahía, así como a las transformaciones diagénéticas de los ácidos grasos fitoplanctónicos en la columna de agua. La contribución zooplanctónica en cada región es principalmente determinada por una menor diagénesis en columna de agua, a su vez determinada por la alta velocidad de asentamiento de las partículas del zooplancton, y por los factores que controlan la acumulación de la MO en los sedimentos. La contribución terrígena es controlada principalmente por el transporte de las partículas finas y la eficiencia en la preservación de los ácidos grasos terrígenos. Las contribuciones bacterianas parecen reflejar el acoplamiento biogeoquímico de la actividad bacteriana con la productividad primaria en las regiones someras y mas dinámicas, mientras que en las áreas más profundas el aporte ácidos grasos bacterianos parece estar controlado por la actividad bacteriana sedimentaria.

## DEDICATORIA

“ Amantes y locos tienen la mente tan arrebatada,  
tan poblada de fantasías, que perciben  
más de lo que la pura razón es capaz de aprehender.  
El orate, el que pena de amor y el poeta  
destilan imaginación...”

W. Shakespeare

A la memoria de Fernando Muñoz

A las que sueñan despiertas:

A pesar de todo, me trae cada día la loca **Esperanza** la dulce alegría  
A pesar de todo, sigo yo adelante será en mi camino **Ixchel** mi constante.

Al que vive como un ser de otro planeta :

Fernando Pacheco.

## Agradecimientos

Al director de tesis el Dr Victor F. Camacho Ibar, por su dirección y apoyo en todo momento.

Al Dr Vinicio Macias y a MC Julio Villaescusa por su desinteresada ayuda y orientación del presente trabajo.

Al Dr J D. Carriquiry B por enseñarme a trabajar con un elevado sentido de responsabilidad, profesionalismo y por revelar la otra cara de la ciencia.

Al CONACyT, por el apoyo al proyecto " Proyecto de Modernización de la infraestructura para investigación en Geoquímica y Contaminación Marina (F538-T9309) con el que se adquirió el GC-MSD usado en esta investigación".

Este proyecto de tesis fue financiado por la UABC a través del proyecto Geoquímica Orgánica e Inorgánica de sedimentos en Aguas Costeras Mexicanas (4029).

Al colegio de posgraduados en Tijuana por dejarnos usar sus instalaciones

Ahora si mis valedores:

A los seres universalmente más queridos mis padres y mis hermanos

A Victor Camacho quien no sufrio de contagio doctoral y me permitio ser parte de sus manos, gracias. A los colegas y técnicos del Dpto de geoquímica. Especialmente a Sergio A y a Chavez V, Isabel, Miguel, Flor, Pedro, Lalo, Beto, Alex y a un colado al Tex .

A mis maestros que dejarón algo más que sus conocimientos especialmente a Ana Luz Quintanilla, Luis Delgado, Roman Lizarraga, Vinicio M y Alberto Z.

A mis amigos: R Quero, Daniel M y Annouck P .

A todo el personal de biblioteca, intendencia y administrativo de la UABC: a Angelica, Lalo, Goyo, Olga, Katty, Jaime, José, Alberto, Coleguin, Tony, Chucky, Polo, El cuba, Sharpe, Cacho y a todos los que se me escapan de la mente.

Al angel que pasa, llega y me abraza, al angel para un final ....(N. Ramos).

# CONTENIDO

<b>I INTRODUCCION</b> _____	<b>1</b>
I.2 Planteamiento del problema.....	8
I.3 Hipótesis.....	8
I.4 Objetivo.....	9
<b>II DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO</b> _____	<b>10</b>
<b>III METODOLOGIA</b> _____	<b>19</b>
III.1 Muestreo y almacenamiento.....	19
III.2 Análisis sedimentológico.....	19
III.3 Limpieza de material.....	20
III.4 Pretratamiento de reactivos.....	20
III.5 Determinación de ácidos grasos.....	21
III.6 Análisis cromatográfico.....	24
III.7 Procesamiento estadístico.....	26
III.7.1 Análisis de factores.....	27
III.7.2 Análisis de grupos.....	28
III.7.3 Análisis discriminante.....	29
III.7.4 Análisis de varianza no paramétrico.....	30
<b>IV RESULTADOS</b> _____	<b>31</b>
IV.1 Distribución de ácidos grasos totales.....	31
IV.2 Análisis para clasificación de ácidos grasos.....	35
IV.3 Análisis para clasificación de estaciones.....	38
<b>V DISCUSIONES</b> _____	<b>44</b>
V.1 Distribuciones de ácidos grasos totales.....	44
V.2 Caracterización de las fuentes de ácidos grasos.....	46
V.3 Distribución espacial de los principales fuentes de ácidos grasos.....	51
V.3.1 Contribución fitoplanctónica.....	53
V.3.2 Contribución terrígena.....	57
V.3.3 Contribución bacteriana.....	59
V.3.4 Contribución zooplanctónica.....	65
<b>VI CONCLUSIONES</b> _____	<b>67</b>
<b>VII LITERATURA CITADA</b> _____	<b>69</b>

## ANEXO

I Nomenclatura de ácidos grasos.....	77
II Fragmentogramas típicos de metil ésteres de ácidos grasos.....	82
III Tabla de resultados.....	84

## LISTA DE FIGURAS

<b>Fig.</b>	<b>pag</b>
1 Esquema del ciclo del carbono orgánico en el océano (Tomado de Wakeham y Lee, 1989).....	2
2 Batimetría de la BTS y ubicación de las estaciones de muestreo.....	11
3 Localización de celdas litorales y los principales arroyos para la BTS (Tomada de Cruz-Colin, 1994).....	12
4 Corrientes superficiales, transporte litoral y principales zonas de descarga de aguas residuales en la BTS (Tomado de Garcia-Gastelum, 1997).....	14
5 Grupos sedimentológicos descritos por Riverroll-Schroeder (1985).....	15
6 Esquema general del protocolo analítico para la determinación de ácidos grasos.....	23
7 Parámetros utilizados para el análisis cromatográfico.....	25
8 Cromatogramas típicos de ácidos grasos en muestras de sedimentos superficiales.....	32
9 Cromatograma que muestra la resolución de una mezcla de ácidos grasos a una concentración de $5 \mu\text{g ml}^{-1}$ .....	33
10 Cromatograma que muestra la contaminación en un blanco durante el análisis de ácidos grasos.....	34
11 Distribución espacial de ácidos grasos totales ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) en los sedimentos superficiales de la BTS. Las líneas representan la concentración y los diferentes sombreados la profundidad.....	36
12 Representación de las cargas del análisis de factores (a) F-1, (b) F-2, (c) F-3 y (e) F-5. Las barras sombreadas indican los análisis con mayor carga en el factor.....	37
13 (a) Dendograma del análisis de grupo en modo-Q (b) Distribución espacial de los gruposm, en los sedimentos superficiales en la BTS.....	39

14 Distribución espacial de las dos primeras raíces canónicas discriminantes (Modo-Q).....	41
15 Distribución espacial de la fracción limosa-arcillosa (< 63 µm) en los sedimentos superficiales de la BTS. Las isoclinas indican el porcentaje de esta fracción y el sombreado la batimetría.....	42
16 Distribución espacial de la materia orgánica (MO) en los sedimentos superficiales en la BTS. Las isoclinas indican el contenido de MO (%) y el sombreado la batimetría.....	43
17 Curvas de regresión lineal entre (a) % finos y % MO (b) AGT (µg/g y % MO, (c) AGT vs % finos.....	45
18 Contribución relativa de las principales fuentes de ácidos grasos en base a los biomarcadores de la Tabla II.....	52
19 Diagrama de cajas y bigotes para los ácidos grasos a) cy-17, b) 18:2w9.....	55
20 Distribución espacial del índice 24:0/16:0 en sedimentos superficiales de la BTS.....	58
21 Diagrama de cajas y bigotes para los ácidos grasos a) 22:0, b) 24:0, c) 26:0 d) 28:0 .....	60
22 Diagrama de cajas y bigotes para los ácidos grasos a) i-15:0, b) a-15:0 c) i-16:0, d) 17:1 .....	64
II.1 Fragmentogramas del ácido hexadecenoico metil ester con una probabilidad de similitud de 94%. a) Espectro de la muestra 23F, b) Espectro de un estandar puro.....	83
II.2 Fragmentogramas del ácido tetracosanoico metil ester con una probabilidad de similitud del 99% a) Espectro de la muestra 23F, b) Espectro de un estandar puro.....	83

### LISTA DE TABLAS

I Principales ácidos grasos que describen las diferentes fuentes en la BTS...	52
II Resultados del análisis de varianza no parametrico Kurskal-Wallis, y de las diferencias significativas de Tukey's al 95% de confianza de las cinco regiones clasificadas por medio del AC (modo-Q). Las diferencias no significativas son tabuladas por medio de una linea....	54
III.1 Carga de los factores (modo-R) para las fuentes de ácidos grasos en los sedimentos superficiales en la BTS.....	85
III.2 Distancia Cuadrada de Mahalanobis.....	86

III.3 Valores de F a $p < 0.05$ , del análisis discriminante en modo-Q.....	86
III.4 Niveles de significancia del análisis discriminante en modo-Q.....	86
III.5 Prueba ji-cuadrada ( $\chi^2$ ) para las raíces canónicas discriminantes.....	86
III.6 Concentraciones individuales de ácidos grasos por estación ( $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco).....	87

## I.- INTRODUCCION

Los elementos C,H,N,O,P y S son importantes constituyentes de la materia viva. Cada elemento es transferido a través del **sistema** océano-atmósfera-continente por medio de procesos químicos, biológicos y geológicos (Hedges, 1992); estos mecanismos dinámicos son conocidos como ciclos biogeoquímicos (Odum, 1971).

El ciclo biogeoquímico del carbono ha sido prioridad de estudio para la comunidad científica debido a que ha regulado el clima en los últimos 150 000 años (Summons, 1993). El entender el ciclo del carbono en el océano es fundamental para explicar el funcionamiento del **sistema** océano-atmósfera-continente, esencialmente porque el océano es el principal reservorio de carbono y contiene el 95 % del carbono móvil (BOFS, 1989).

El ciclo del carbono en el océano está integrado básicamente por tres formas: volátil (COV), disuelta (COD) y particulada (COP). Esta última se incorpora al ecosistema acuático por varios mecanismos, principalmente por procesos autótrofos, fijando el carbono atmosférico a través de la fotosíntesis y almacenándolo como carbono orgánico en forma de biomasa. Este material puede transportarse a través de la columna de agua y llegar al fondo del océano, sin embargo, más del 90 % se integra a una serie de cambios y transformaciones biogeoquímicas por procesos biológicos, químicos y físicos (Fig. 1), como la fotooxidación, la degradación oxidativa y la adsorción a partículas. Estos cambios se denominan diagénesis temprana (Henrichs, 1992), y pueden ser observados por cambios en la composición química del material particulado (Wakeham y Lee, 1993) como lo es la migración del doble enlace,

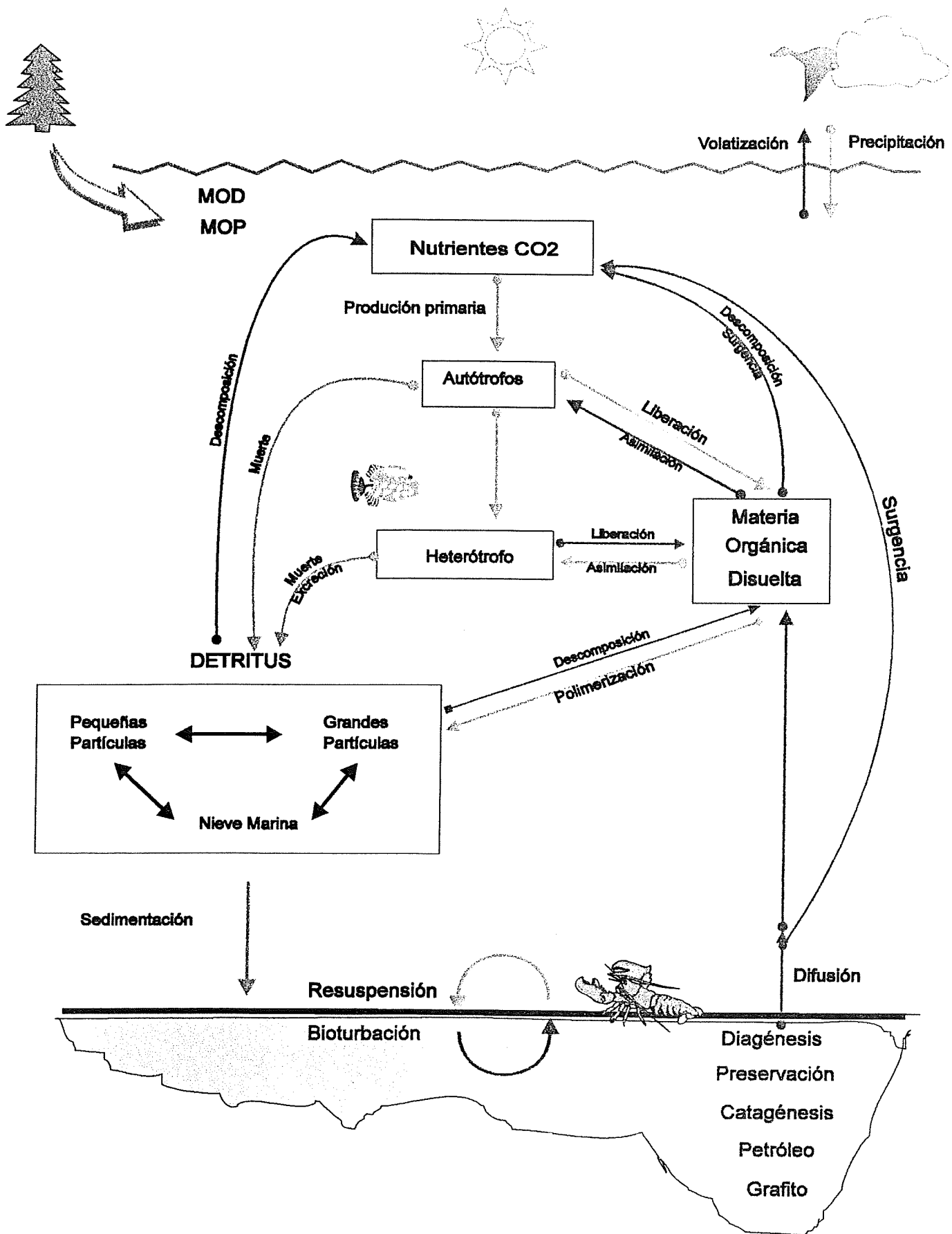


Fig. 1.- Esquema del ciclo del carbono orgánico en el océano (Tomado de Wakeham y Lee, 1993)

rearreglo estereoquímico o cambio del grupo funcional dentro de la molécula (Hedges y Prahl, 1993).

La materia orgánica (MO) se encuentra asociada a un amplio espectro de tamaño de partículas, desde coloides hasta grandes agregados. Además, existe una alta correlación positiva entre el contenido de MO y el área superficial de las partículas (Mayer *et al.*, 1985). Por lo tanto, las matrices inorgánicas influyen fuertemente en el contenido y distribución de la MO en los sedimentos marinos. Otros factores como la mineralogía, la capacidad hidráulica de las partículas y la porosidad, influyen en la preservación selectiva y en la distribución de los compuestos orgánicos en los sedimentos marinos (Premuzic *et al.*, 1982; Tegelaar *et al.*, 1989).

En el océano más del 95% del COP está asociado a partículas  $<20 \mu\text{m}$ , que tienen una velocidad de asentamiento  $\leq 1 \text{ md}^{-1}$  (Wakeham y Lee, 1993). Durante el transporte hacia el fondo, las partículas son influenciadas por organismos y procesos diagenéticos, por lo que la calidad y composición de la MO de las partículas sedimentadas dependerá de la intensidad de los procesos de producción y degradación de la MO que ocurren en la columna de agua. Únicamente una pequeña fracción (1-10%) del material biosintetizado en las aguas superficiales alcanza el fondo (Bishop *et al.*, 1978; Martín *et al.*, 1987). Estos compuestos orgánicos (lípidos, pigmentos, carbohidratos y aminoácidos) asociados al material sedimentario (MOS), a través del tiempo reúnen información acerca de la historia evolutiva del sistema natural.

Los lípidos son moléculas importantes en los procesos metabólicos y en la estructura celular de los organismos marinos. Por su carácter hidrofóbico son predominantes en partículas y sedimentos, presentan una gran diversidad estructural y ubicuidad (Reemtsma e Ittekkot, 1992). Su estructura básica es resistente a procesos diagenéticos, por lo tanto son importantes **biomarcadores**, es decir, son trazadores químicos de su origen biológico.

Los ácidos grasos son las moléculas lípidicas más abundantes. Se conocen más de 500 ácidos grasos en plantas y microorganismos (Killops y Killops, 1993), no obstante, solo algunos son representativos de un grupo biológico específico. Es posible evaluar las fuentes de carbono orgánico (CO) en los sedimentos marinos, por medio de una prueba cualitativa que indique la ausencia ó presencia de los biomarcadores de ácidos grasos extraídos en los sedimentos marinos, la nomenclatura de estas moléculas se explica en el Anexo-I. Resultados de diversos estudios sugieren las siguientes generalidades : la presencia de ácidos grasos ramificados (i-15, a-15, 10Me-16:0) y ácidos grasos de cadena impar (17:0, 15:0) son característicos de bacterias (Perry *et al.*, 1979; Volkman *et al.*, 1980). Por otro lado, el zooplancton contiene considerables cantidades de ácidos grasos monoinsaturados (16:1w9, 18:1w9, 20:1, 22:1) (Lee *et al.*, 1971; Albers *et al.*, 1996). Los ácidos grasos de origen fitoplanctónico se encuentran representados principalmente por las moléculas 14:0, 16:0, 16:1w7 y por los ácidos grasos polinsaturados 18:2, 18:3, 18:4, 20:5 (Ackman *et al.*, 1968; Chuecas y Riley, 1969; Pugh, 1971). Los ácidos grasos saturados de cadena larga (22:0, 24:0, 26:0 y 28:0) son biomarcadores de plantas vasculares y detritus de pastos marinos (Nichols *et al.*, 1982; Englinton y Hamilton, 1967). Sin embargo, el perfil de los

ácidos grasos puede variar para cada grupo biológico, dependiendo de las condiciones medio ambientales que influyen en la composición bioquímica y en el estado fisiológico de los organismos (Pöhl y Zurheide, 1979; Mayzaud y Ackman, 1989; Hama, 1991).

Los modelos estadísticos multivariados aplicados a datos de análisis geoquímicos de ácidos grasos; permite establecer relaciones biogeoquímicas y se obtiene información detallada acerca de su origen, transporte y transformación del material orgánico en un medio ambiente depositacional. Mayzaud y Ackman (1989) confirmaron el efecto de algunos parámetros ambientales sobre el estado fisiológico de los organismos, aplicando análisis de componentes principales (ACP). Reemtsma e Ittekkot (1992) a través de un ACP combinado con un procedimiento de regresión múltiple determinaron el origen del COP en la columna de agua y ponderaron la contribución de cada una de las fuentes.

Los ácidos grasos también son utilizados para describir procesos biogeoquímicos y el efecto de la diagénesis temprana, por medio de la suma ó relación de los ácidos grasos que describen procesos de alteración ó medios ambientes específicos. El estado de oxidación y la intensidad de la actividad bacteriana puede ser medida por medio de la relación entre los biomarcadores de bacterias aeróbicas y bacterias anaeróbicas [18:1w7/18:1w9]; [16:1w7/16:0]; [a-15/15:0] (Wakeham y Canuel, 1989; Wakeham y Beier, 1991). La relación [16:0/16:1] indicativa de las condiciones fisiológicas de los organismos fitoplanctónicos (Pugh, 1971). La relación  $\Sigma C16 / \Sigma C18$  vs fucoxantina, es utilizada para observar la predominancia de las poblaciones de diatomeas (Scribe *et al.*, 1991).

A pesar de que muchos biomarcadores son aplicados con un alto poder resolutivo para la determinación de las fuentes, poseen significantes desventajas, una de las principales es la alteración diagénética que sufren durante el transporte y la depositación. El nivel de conocimiento sobre la diagénesis temprana de ácidos grasos en el mar se resume a cinco trabajos publicados aproximadamente, estos trabajos coinciden que la calidad de la MO influye sobre los procesos diagénéticos. La MOS es una mezcla de constituyentes derivados de un gran número de fuentes que cubre un espectro de reactividad de las moléculas (Canuel *et al.*, 1996). Por ejemplo, un ácido graso 20:5 característico de una fuente diatomacea, puede ser degradado preferencialmente en relación al ácido graso 24:0 característico de plantas vasculares.

Sun y Wakeham (1994) en base a la constante de degradación (K), determinaron que los ácidos grasos ramificados C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> e insaturados C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> son aparentemente más reactivos que los ácidos grasos normales y los saturados. Por otro lado Canuel y Martens (1996) encontraron que los ácidos grasos de origen fitoplanctónico (14:0,16:1 y PUFA's C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>) tienen razones de degradación mayores que los ácidos grasos de cadena larga C<sub>24</sub>. Estas diferencias pueden ser promovidas por varios factores que influyen en la susceptibilidad de descomposición, uno de estos factores es la estructura molecular, la cual dependerá de su fuente y otro es debido a los efectos de matriz, como es la incorporación de la MO a matrices inorgánicas como las arcillas, microporos y la protección por macromoléculas que pueden proteger a los lípidos del ataque microbiano. También, la alteración previa a la depositación puede determinar la reactividad de los componentes. Otra variable importante es la preservación, la cual depende de la eficiencia de enterramiento (definida como la tasa

de aporte entre la tasa de depositación), ya que los procesos sedimentarios pueden cambiar la reactividad de la MO post-enterramiento, convirtiendo material lábil a menos reactivo, a través del tiempo (Canuel *et al.*, 1996).

En los medios ambientes costeros la importancia de las fuentes de carbono depende de la relación existente entre las condiciones medio ambientales y la intensidad de los procesos de producción y destrucción de la MO. En la Bahía de Todos Santos (BTS) los trabajos sobre distribución de MO y tamaño de grano realizados por Walton (1955); Emery (1957); Riveroll-Schroeder (1985); Romero-Vargas (1992) y Mendoza-Vega (1996) indican que los grupos sedimentológicos y el contenido de MO en los sedimentos no han cambiado significativamente en los últimos cuarenta años.

Sistemas costeros similares a la BTS presentan variaciones temporales en la tasa de degradación de la MO. Estas variaciones son posibles de estudiar en escalas interanuales, por medio de trampas de sedimentos (Canuel *et al.*, 1996), no obstante, las fluctuaciones estacionales en la tasa de degradación parecen permanecer constantes sobre un largo período de tiempo (Haddad y Martens., 1987). Por lo tanto, la preservación de los ácidos grasos dependerá de la cantidad y la naturaleza de las fuentes específicas, de la alteración durante el transporte hacia el sedimento y de la eficiencia de enterramiento.

En este trabajo se determinará y evaluarán cualitativamente las principales fuentes de ácidos grasos que se encuentran distribuidos en los sedimentos superficiales de la BTS, explicando las posibles diferencias entre estos aportes.

## **I. 2.- Planteamiento del problema.**

La BTS se ha estudiado desde dos enfoques, el primero desde un enfoque oceanográfico descriptivo, con estudios esporádicos, puntuales y con un número reducido de variables. Otros estudios han evaluado algunos contaminantes orgánicos e inorgánicos en sedimentos, organismos y/o agua, y determinado sus posibles fuentes. Esta información, sin embargo, no permite determinar los procesos biogeoquímicos que gobiernan este ecosistema marino.

Los biomarcadores en sedimentos aportan información integrada acerca del funcionamiento biogeoquímico en ecosistemas costeros. Por lo tanto, a partir del contenido de ácidos grasos en los sedimentos de la BTS es posible hacer inferencias sobre: transporte horizontal de sedimentos finos y acumulación de materia orgánica, intensidad de la diagénesis en columna de agua, productividad en la columna de agua, etc.

## **I.3 .-Hipótesis**

Es posible que por medio del estudio de ácidos grasos en los sedimentos de la BTS, se puedan explicar procesos de producción, reciclamiento, descomposición y transporte de las partículas así como definir áreas de depositación y preservación de MO. Estos procesos probablemente se vea reflejado a través de sus fuentes. y muestren importantes contrastes entre las regiones sedimentológicas definidas por Riveroll-Schroeder (1985), en base al tamaño de grano y el contenido de MO.

Los eventos de surgencia fuera de la BTS, y la posterior advección de aguas ricas en nutrientes hacia su interior, favorecen una alta producti

vidad, por lo que posiblemente se comporta esta bahía como un sistema predominantemente autotrófico. La productividad primaria genera una alta biomasa fitoplanctónica, de tal forma que la contribución de los ácidos grasos de origen fitoplanctónico puede ser importante. También la presencia de biomarcadores bacterianos puede ser elevada ya que la alta producción primaria debe generar una alta actividad heterotrófica, tanto en columna de agua como en los sedimentos superficiales.

#### **I.4.- Objetivo**

Determinar las diferentes fuentes de ácidos grasos en los sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos.

## II.- DESCRIPCION DEL AREA DE ESTUDIO

La bahía de Todos Santos se localiza en la costa noroeste de Baja California, entre las latitudes 31° 55'N a 31°43'N y las longitudes 116°45'W a 116°37'W, y cubre una área aproximada de  $2.4 \times 10^8 \text{ m}^2$  (Secretaría de Marina, 1974). Está protegida por dos pequeñas islas al oeste (Fig. 2) que separan físicamente dos entradas, una al N de 12 Km de ancho con profundidades menores de 50 m y bajos de hasta 6 m, y otra al S de 6 Km de ancho con pendientes pronunciadas y profundidades de hasta 400 m, que corresponden al cañón submarino (Argote *et al.*, 1975). En general las aguas de la bahía son poco profundas ya que aproximadamente el 80% del área se encuentra a menos de 50 m, con un promedio de 30 m de profundidad.

La zona costera presenta playas rocosas y cantos rodados al norte y playas arenosas al sur, con una laguna costera, el Estero de Punta Banda, con una extensión aproximada de 7.4 Km, la cual es cubierta por pastos marinos, con canales de marea con aporte de agua dulce durante el período de lluvias. El límite sur de la bahía presenta una gran extensión de cantiles constituidos en un 70% por arenas finas y lutitas. El material erosionado de la zona costera es transportado hacia el interior de la bahía por las corrientes litorales a través de las celdas litorales definidas por (Cruz-Colin, 1994) (Fig. 3):

CELDA I: abarca la extensión entre Punta San Miguel y Punta Morro.

CELDA II: de Punta Morro al Puerto de Ensenada.

CELDA III: desde la boca del arroyo El gallo a la boca del Estero de Punta Banda.

CELDA IV: desde la boca del Estero de Punta Banda a la península de Punta Banda

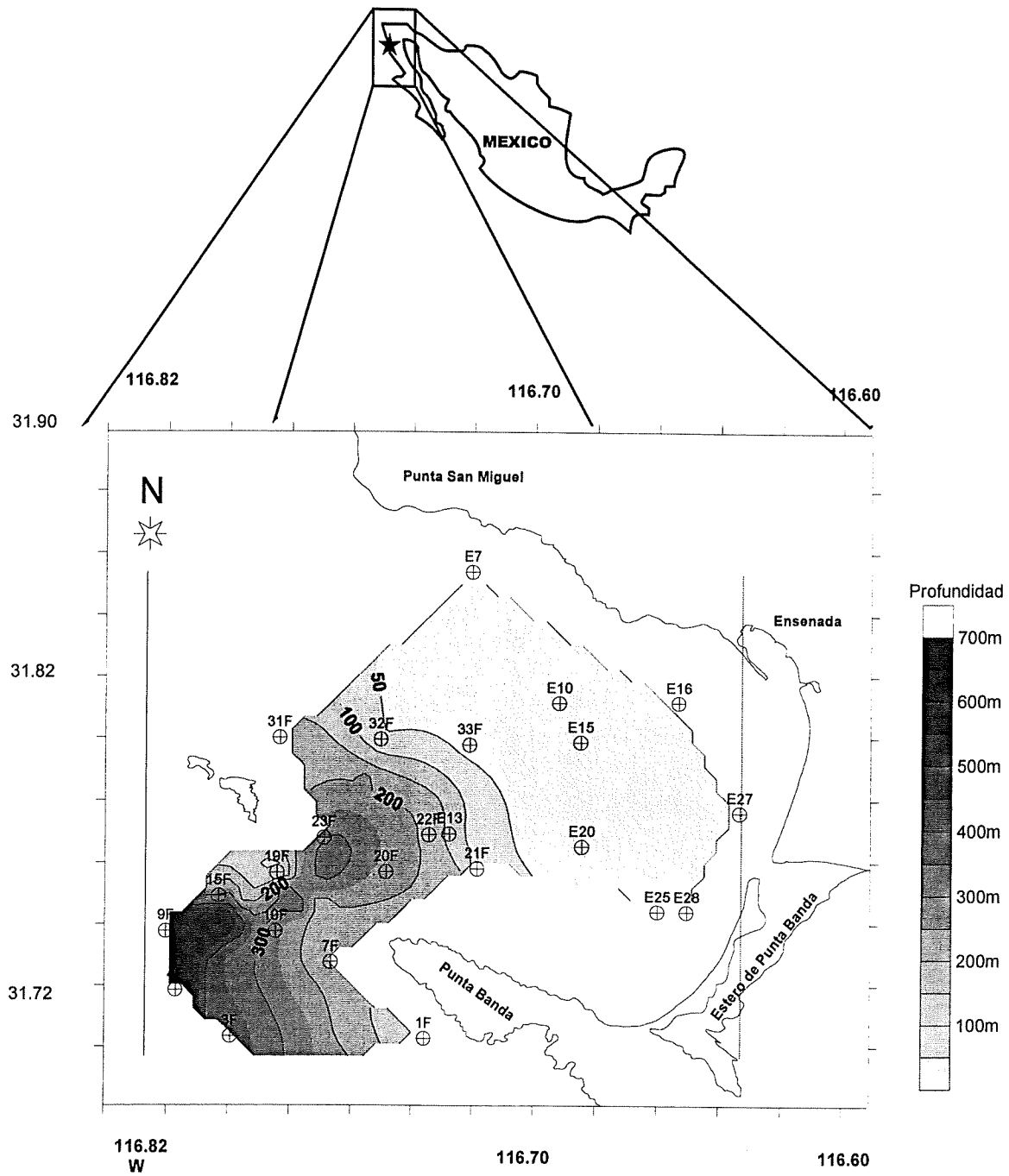


Fig. 2.-Batimetría de la BTS y ubicación de las estaciones de muestreo.

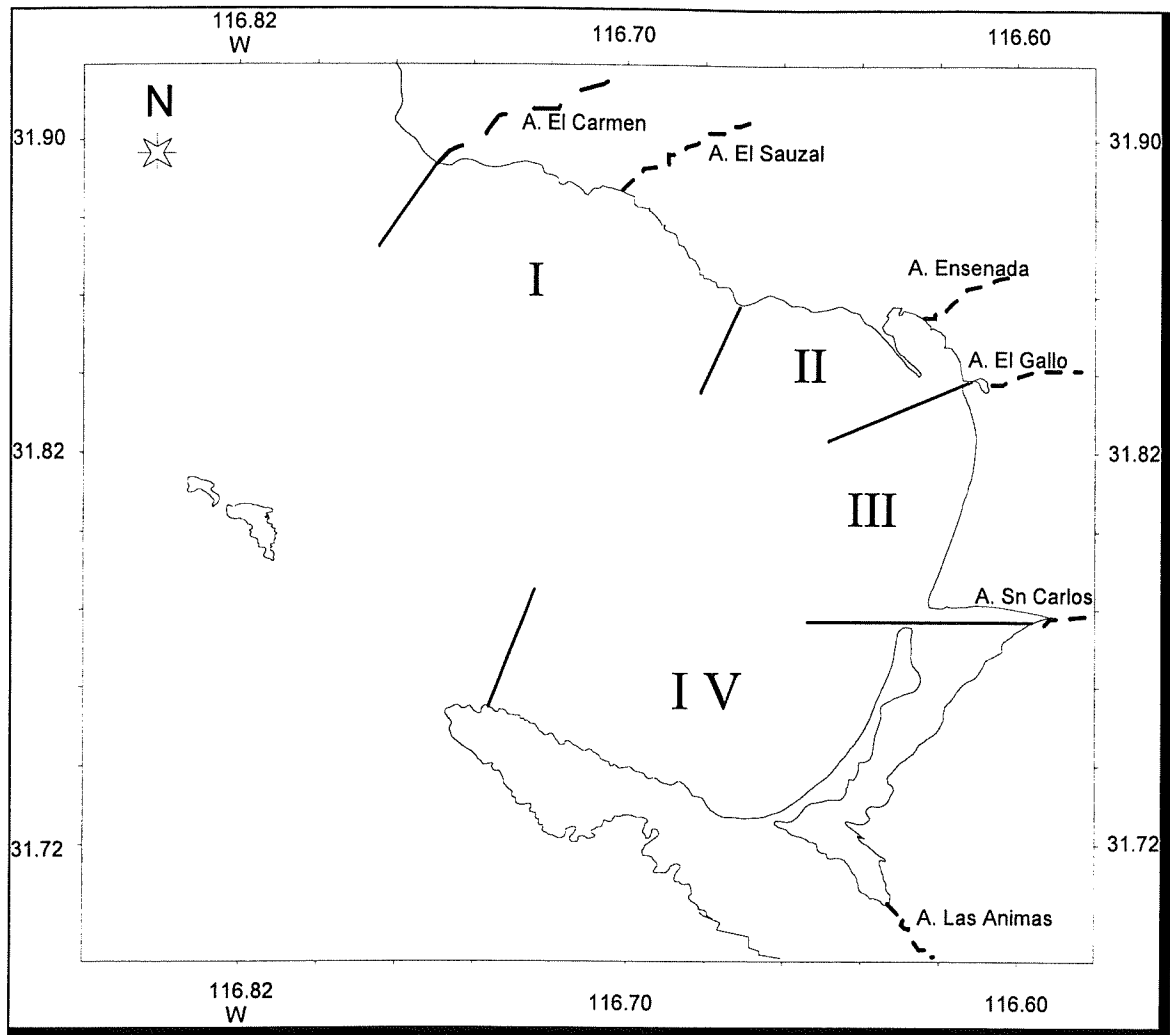


Fig. 3.- Localización de celdas litorales y los principales arroyos para la BTS (Tomada de Cruz-Colin, 1994).

La bahía presenta cinco arroyos principales que aportan sedimentos : el arroyo El Carmen, con una cuenca de drenaje de 180 Km<sup>2</sup>, desemboca en Punta San Miguel, en el extremo norte de la bahía; el arroyo Ensenada, con una cuenca de drenaje de 250 Km<sup>2</sup>, desemboca en la rada del puerto de Ensenada; el arroyo San Carlos con una cuenca de drenaje de 736 Km<sup>2</sup> , desemboca en la parte norte del Estero de Punta Banda; el arroyo Las Animas desemboca en el extremo sur del Estero de Punta Banda. Estos afluentes aportan material sedimentario a la bahía durante el período de precipitación, el cual ocurre entre los meses de diciembre y febrero (Secretaría de Marina, 1974).

En la BTS se encuentran tres zonas de descargas (Fig. 4) de aguas residuales, domesticas, industriales y mixtas (Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1985; Manjarrez-Peña, 1987). Las descargas tienen una importante influencia en la bahía hasta la isobata de los 20 m, predominando el material biogénico y biodegradable (Segovia-Zavala, 1984).

En base a los estudios de Emery (1957), Walton (1955) y Riveroll-Schroeder (1985), los sedimentos superficiales de la BTS se han clasificado en tres grupos (Fig. 5) en base al tamaño de grano y porcentaje de MO.

Grupo I: Sedimentos de arena gruesa a fina, con medias de  $1\phi$  a  $3\phi$ , pobremente sorteados con asimetría negativa. Este grupo se encuentra localizado en la boca norte de la bahía, presenta una baja tasa de sedimentación y una baja concentración de MO ( 0.5 a 0.85 %).

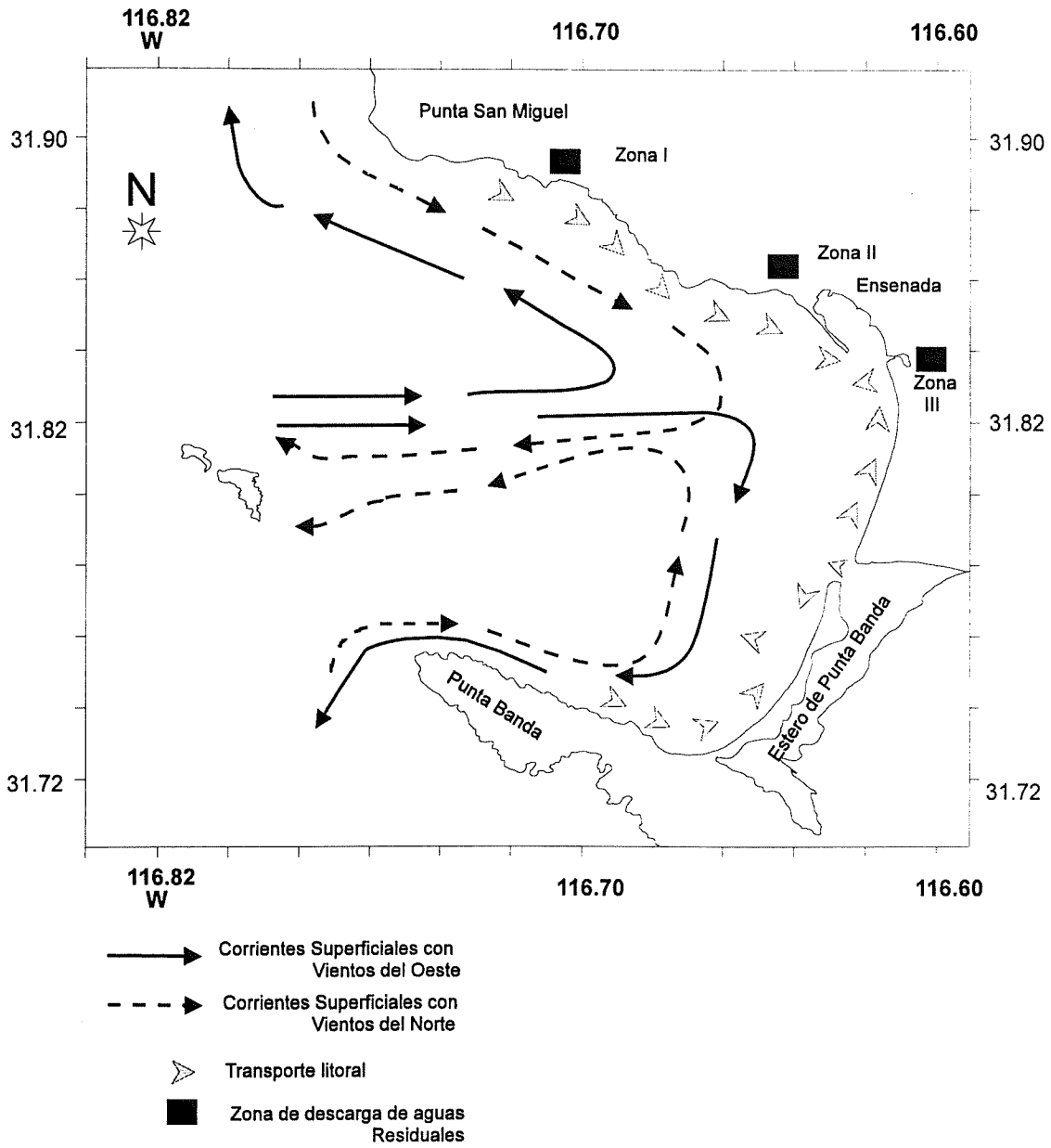
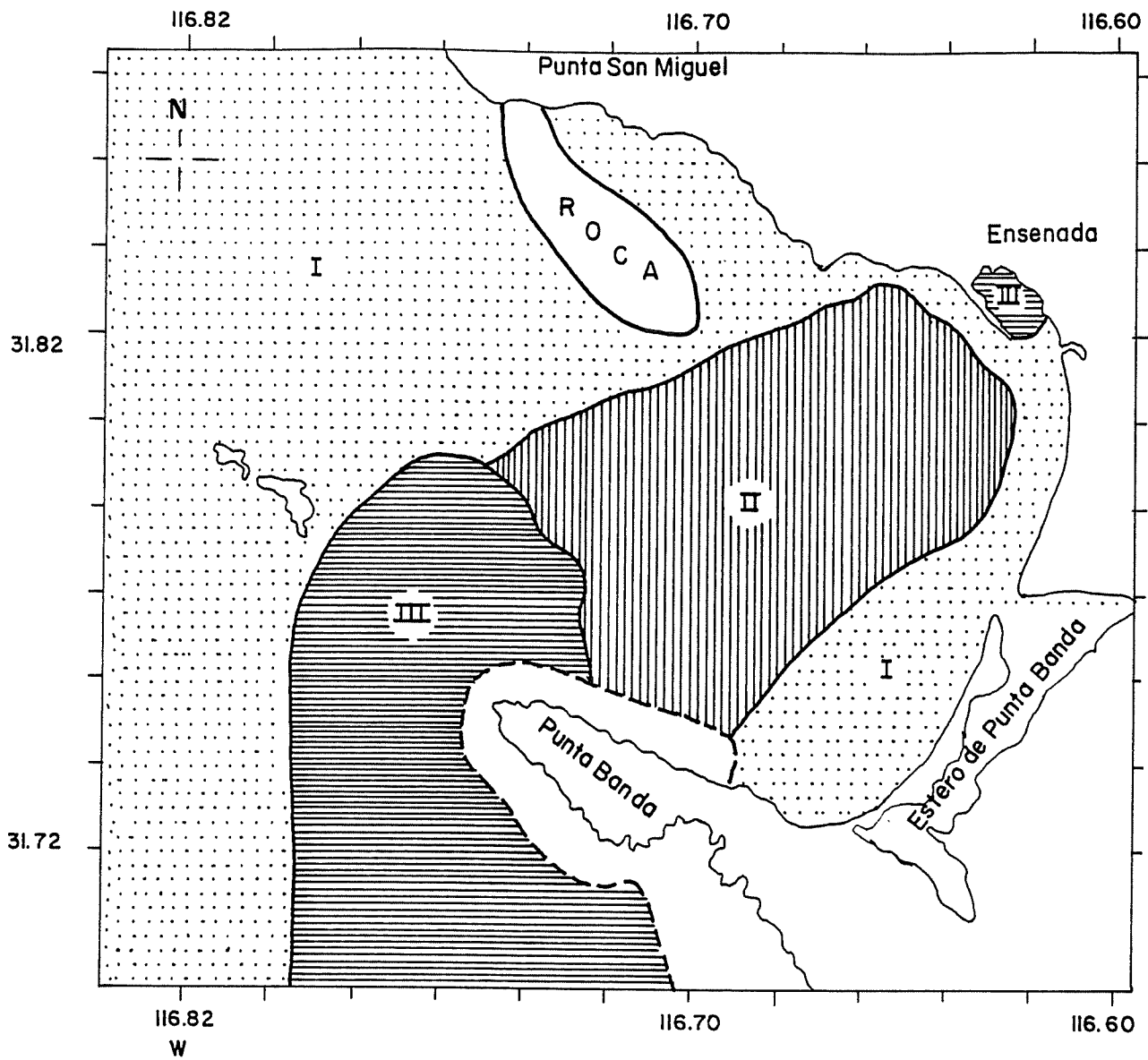


Fig. 4.- Corrientes superficiales, transporte litoral y principales zonas de descarga de aguas residuales en la BTS. (Tomado de García-Gastelum, 1997).



GRUPO	% M.O.	MEDIA (Ø)
I	0 - 0.5	0 - <3.5
II	0 - 2.0	>3.5 - <6.5
III	2.7 - 5.6	>4.0 - <6.5

Fig. 5.- Grupos sedimentológicos descritos por Riveroll-Schroeder (1985).

Grupo II: Sedimentos de arena fina a muy fina, con medias de 3  $\phi$  a 4  $\phi$ , bien sorteados y moderado contenido de MO ( 0.85 a 3.40 %), este grupo cubre gran parte del área de la bahía.

Grupo III: Sedimentos finos con medias mayores a 5  $\phi$ , asimetría negativa, pobremente sorteados y alto contenido de MO (>3.40%).

Estudios realizados con hidrocarburos poliaromaticos por Villegas-Jiménez (1994) y Mendoza-Vega (1996) así como de metales pesados por Romero-Vargas (1995) en los sedimentos superficiales de la BTS, encuentran que la distribución de estos contaminantes están regulados principalmente por el contenido de MO y el tamaño de grano. Esta distribución se manifiesta por medio de un gradiente, el cual se incrementa de la zona costera hacia el cañón submarino.

En la BTS los vientos gobiernan el patrón de circulación de las aguas superficiales. La velocidad promedio de las corrientes superficiales es de 15 cm s<sup>-1</sup> entre marzo y agosto, para el período de septiembre a enero es de aproximadamente la mitad de dicha velocidad y con una definición menor en la circulación (Alvarez-Sánchez *et al.*, 1988). En general se observan principalmente dos tendencias en la circulación superficial muy similar a 30m de profundidad (Argote-Espinoza *et al.*, 1975)

a) Cuando los vientos locales tienen una fuerte componente norte, principalmente durante octubre y noviembre. Las aguas fluyen hacia el interior de la bahía por la parte norte siguiendo el perfil de la costa y gira hacia el exterior por la zona de las islas. En la parte sur se aprecia un giro el cual sigue el contorno del cañón, las aguas

penetran a la bahía por la zona adyacente a Punta Banda y fluye hacia el exterior a la altura de las islas (Fig. 4)

b) Cuando los vientos locales presentan una fuerte componente en dirección oeste o sureste, durante enero, mayo, junio, julio y agosto. Las aguas tienden a fluir de la zona de las islas hacia el interior formándose dos giros uno hacia el exterior por la zona adyacente a Punta San Miguel y otro gira siguiendo el contorno del cañón y fluyen hacia afuera de la costa por la zona adyacente a Punta Banda (Fig. 4).

Las surgencias se presentan en forma continua a lo largo del año, aunque sus mayores intensidades son en los meses de abril a julio (Gómez-Valdéz, 1983). Los eventos de surgencia se originan fuera de Punta Banda y fertilizan las aguas del interior de la bahía por procesos advectivos (Alvarez y Alvarez, 1982; Millán-Núñez y Loya-Salinas, 1993).

Las mayores abundancias de fitoplancton dentro de la bahía han sido reportadas en la zona norte entre las islas y Punta Banda (Rivas-Lozano y Millán-Núñez, 1991). El fitoplancton en el interior de la BTS esta constituido predominantemente por nanoplancton, seguido por diatomeas que en un 90 % se constituyen por *Nitzschia longissima* y el resto por *Chaetoceros sp* un tercer grupo menos abundante son los dinoflagelados constituidos principalmente por *Euxivella sp*, *Gonyaulax sp*, *Prorocentrum sp* y *Peridinium sp*. La biomasa fitoplanctónica cambia únicamente entre junio y noviembre, manifestandose incrementos de diatomeas, debido a los periodos de surgencia y durante el período de relajación los dinoflagelados son los más abundantes (Gaxiola-Castro y Alvarez-Borrego, 1984; González-Morales y Gaxiola-Castro, 1991; Rivas-Lozano y Millan-Núñez, 1991).

La abundancia y composición taxonómica de los organismos zooplantónicos no presenta importantes cambios en el interior de la BTS. Se observan valores mayores a 10 000 ind m<sup>-3</sup> durante mayo y agosto y durante el invierno los valores más bajos menores a 1 000 ind m<sup>-3</sup>, siendo los copépodos el grupo más abundante. El orden Calanoide presenta el mayor número de individuos (el 78.42% de todos los copépodos). *Acantia tonsa*, *Paracalanus parvus* y *Labidocena trispinosa* y los ciclopoideos *Corycaeus anglicus* y *Othiona sp* fueron los más abundantes, pero durante el verano también se registraron importantes poblaciones de *Calanus pacificus*. (Jimenez-Pérez, 1989).

### **III.- METODOLOGIA**

#### **III.1.- Muestreo y almacenamiento.**

Las muestras fueron colectadas durante las campañas oceanográficas OGEO-08-93 durante agosto de 1993. La ubicación de las estaciones seleccionadas para este estudio se muestran en la figura 2.

Para la obtención de las muestras se utilizó una draga Van Veen de 5 kg de capacidad. Se colectaron aproximadamente 100 grs de sedimentos superficiales tomados de la parte central de la draga, y se colocaron en bolsas de plástico y se almacenaron a -20°C hasta su análisis.

#### **III.2.- Análisis sedimentológico.**

El análisis sedimentológico consistió en la determinación granulométrica de acuerdo a la técnica descrita por Folk (1974). La información granulométrica fue proporcionada por el Dr José D Carriquiry investigador del la División de Geoquímica Ambiental (IIO-UABC).

La determinación del contenido de materia orgánica se realizó mediante el método descrito por Dean (1974), la cual consiste en la eliminación de humedad del sedimento por medio de evaporación a 60 °C hasta llevar a peso constante para posteriormente eliminar el material orgánico presente en la muestra de sedimento seco ( $\cong 1$  g) calcinando a 550 °C por 1 h.

### **II.3.- Limpieza del material**

El material de cristal, incluyendo dedos de extracción (Alundum), se colocó en baño maría a 80°C en jabón micro (2%) durante 12 h y se enjuagó con agua desionizada hasta quedar libre de la solución jabonosa; finalmente el material se colocó en la mufla a 450°C durante 4 h. El material de cristal se enjuagó con metanol ácido al 2% (MeOH-HCl) y posteriormente con un enjuague secuencial de tres soluciones: metanol (MeOH), mezcla diclorometano: metanol (DCM :MeOH) y diclorometano (DCM).

### **III.4.- Pretratamiento de reactivos.**

Todos los solventes utilizados fueron de alta pureza grado pesticida (B&J), la calidad de los solventes es confirmada concentrando 100 ml del solvente a casi sequedad, finalmente se transfiere a un vial y se redisuelve con 20 ml de hexano para posteriormente ser analizados en el GC-FID y GC-DSM. El MeOH y el hexano presentaron algunos residuos, sin embargo, la señal de estos es débil y no interfieren en los análisis de ácidos grasos. El DCM no presentó ningún residuo. La calidad del agente derivatizante  $\text{BCl}_3$  fue probada extrayendo 5 ml de  $\text{BCl}_3$  con 3 ml hexano tres veces, concentrando a casi sequedad para su posterior análisis cromatográfico.

El agua desionizada empleada en la preparación de los reactivos es previamente extraída con hexano, de la misma manera se limpió la solución a 1N de KOH (J.T. Baxter) con 20% de MeOH.

Los cristales de NaCl (JT, Baxter), de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -anhidro (Sigma) y la silica gel (Blo-sil-A, 70-260 Mesh-Scientific Products) son extraídos en un sistema Soxhlet, con una

mezcla 2:1 de DCM:MeOH durante 12 h, posteriormente se dejan secar a 60°C en el horno. El Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-anhidro y la silica gel son activados a 450°C durante 4 h.

### III.5.- Determinación de ácidos grasos.

El análisis de ácidos grasos en sedimentos esta basado en el método reportado por Wakeham y Canuel (1989) y Wakeham y Beier (1991), que consiste principalmente en : I) obtener la fracción orgánica extraída mediante solventes; II) disociar las moléculas enlazadas a los ácidos grasos mediante una hidrólisis alcalina; III) convertir los ácidos grasos a esteres metilados mediante una derivatización con tricloruro de boro en metanol (BCl<sub>3</sub>); IV) mediante cromatografía en columna, se purifican los ácidos grasos de otros componentes que pudieran interferir en el análisis; y V) se cuantifican los analitos mediante el análisis de cromatografía de gases con detector de ionización de flama (GC-FID), y se confirma su identidad con cromatografía de gases-acoplado a un detector selectivo de masas (GC-DSM) (Fig. 6).

La MO se extrajo por reflujo utilizando una mezcla de DCM:MeOH 2.3:1, posteriormente se eliminó el agua y el MeOH por medio de una extracción liquido-liquido con NaCl 5%. Para recuperar únicamente la fase de DCM, se enjuagó la fase acuosa tres veces con DCM con la finalidad de recuperar posibles residuos orgánicos y finalmente se concentra el extracto orgánico (ELT) para ser almacenado a -20°C en un vial de 4 ml para su análisis posterior.

La obtención de los ácidos grasos enlazados a otras moléculas lipídicas, se realizó por medio de una hidrólisis alcalina con KOH- 20% MeOH a alta temperatura.

Posteriormente se separan los lípidos neutros tal como esteroides, hidrocarburos y alcoholes, y el extracto se acidificó con HCl 6N para obtener ácidos grasos libres para su metilación.

Los ácidos grasos libres son convertidos a ésteres metilados de ácidos grasos, con ayuda de un catalizador  $\text{BCl}_3$  y a alta temperatura, bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar la ruptura de los dobles o triples enlaces.

La muestra se purificó por medio de una cromatografía en columna, a través de eluciones de polaridad creciente. Los FAME'S fueron aislados en la fracción F4, posteriormente se sustituye el solvente por hexano y se transfiere a un vial para inyectar en el GC-FID.

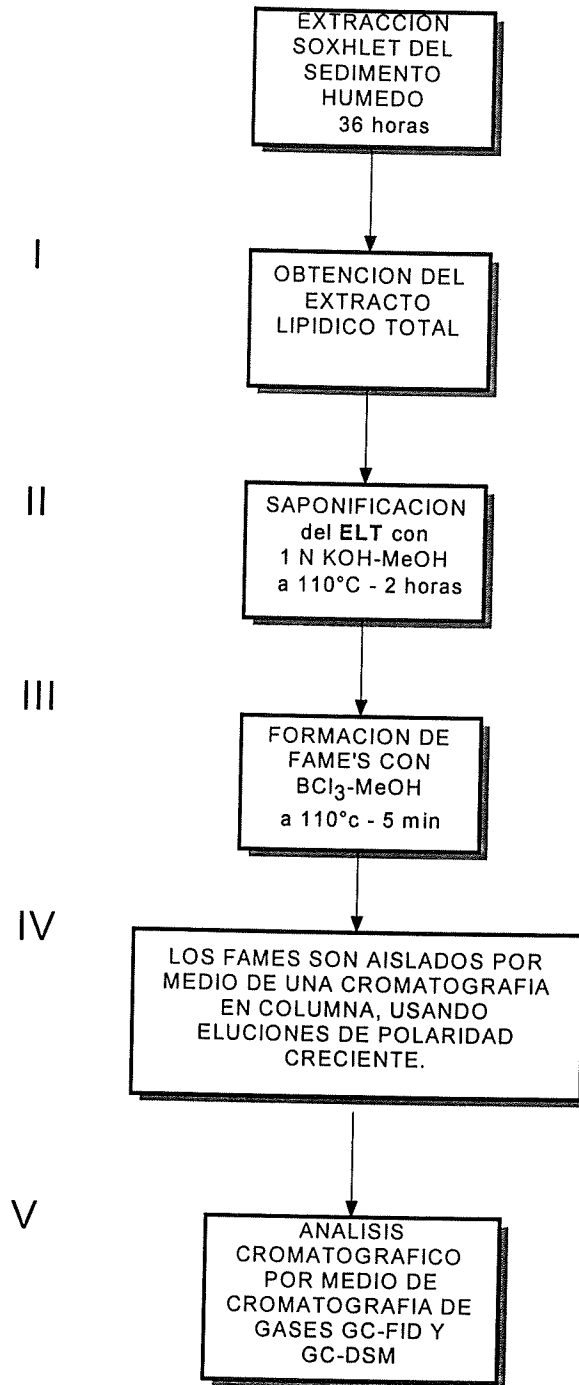


Fig. 6.- Esquema general del protocolo analítico para la determinación de ácidos grasos.

### **III.6 .- Análisis cromatográfico.**

La determinación de los ácidos grasos se realizó con un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama GC-FID, Hewlet-Packard 5890 serie II, utilizando los parámetros descritos en la figura 7. La confirmación de los analitos se realizó por medio de cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-DSM) Hewlet-Packard 5972A utilizando los parámetros descritos en la figura 7.

La identificación estuvo basada en la comparación de los tiempos de retención de los picos en la muestra, con los tiempos de retención obtenidos con una mezcla de estándares puros (SIGMA). La confirmación de cada uno de los analitos eluidos en el GC-FID se realizó comparando los fragmentogramas de los picos en las muestras con los fragmentogramas de ácidos grasos almacenados en la biblioteca del GC-DSM (II.1). Esta biblioteca se generó con estándares puros de ácidos grasos metilados y con espectros de masas de ácidos grasos metilados presentes en la biblioteca NIST-75.

Las concentraciones de los ácidos grasos fueron calculadas en base al área bajo la curva de cada pico en el cromatograma y referido al estándar interno ácido etil-ester araquidonico; posteriormente las concentraciones fueron referidas al peso seco de los sedimentos.

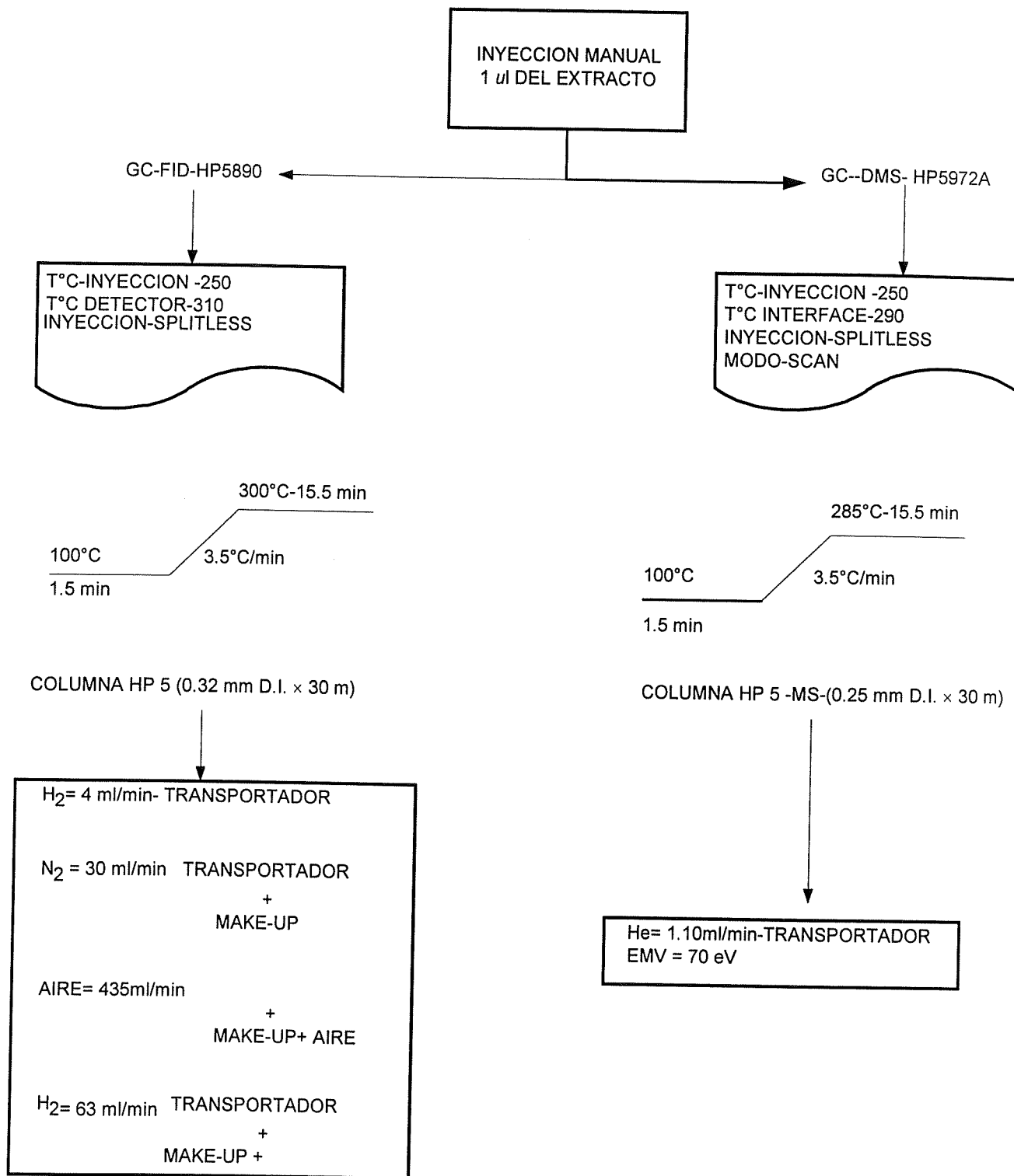


Fig. 7.- Parámetros utilizados para el análisis cromatográfico

A continuación se describe la ecuación utilizada para el cálculo de las concentraciones:

$$[AG] = A_a * [[(S.I) * (V_{spk}/V_f) * (1/V_i) * (1/A_{s.i})] * V_f * (V_{ELT}/V_A)] / P.S$$

**AG**= La concentración del analito de interés en ng/g.

**A<sub>a</sub>**= Area del analito de interés.

**S.I**= Concentración del estándar interno en ng/μl.

**V<sub>spk</sub>**= Volumen de la alícuota del estándar interno.

**V<sub>f</sub>**= Volumen final del vial

**V<sub>i</sub>**= Volumen de inyección

**A<sub>s,i</sub>**= Area del estándar interno.

**V<sub>ELT</sub>**= Volumen del Extracto Lipídico Total.

**V<sub>A</sub>**= Volumen del ELT analizado

**P.S**= Peso del sedimento seco.

El método para la determinación de ácidos grasos implementado en el laboratorio de Geoquímica Ambiental - IIO, fue intercalibrado con el método desarrollado por el Dr Stuart Wakeham en el laboratorio de Skidaway Institute of Oceanography (SIO), a través del análisis de seis muestras sedimentarias del Golfo de California. El método aplicado en el laboratorio de Geoquímica Ambiental - IIO se obtuvieron el 78% de los analitos y el 84% de recuperación con respecto a los resultados obtenidos en el laboratorio de SIO.

### III.7.- Procesamiento estadístico.

Para establecer cuales son las principales fuentes de ácidos grasos en los sedimentos superficiales y para evaluar su contribución relativa de cada una de las

fuentes en el medio ambiente depositacional se aplicó un análisis de factores (AF). Para identificar y determinar la distribución espacial de las fuentes de ácidos grasos en la BTS se realizó un análisis de clasificación (cluster o de grupos). Se utilizó un análisis discriminante (AD) para confirmar si los grupos definidos en el análisis cluster son significativamente diferentes.

Todos los análisis estadísticos se realizaron a partir de los datos normalizados por el contenido de MO. En estudios recientes Mayzaud *et al.* (1989) y Reemtsma e Ittekkot (1992), aplicaron el método de análisis de componentes principales, utilizando el porcentaje de los ácidos grasos individuales con respecto a los ácidos grasos totales, sin embargo, el análisis no proporciona un claro escenario de la variación entre muestras, debido a que estos son dependientes de la concentración de otros ácidos grasos (Hayakawa *et al.*, 1996), por lo tanto si normalizamos con respecto al contenido de MO se suprime la influencia de los ácidos grasos a altas concentraciones, sin embargo, se encontró que las distribuciones sin normalizar y normalizadas muestran las mismas tendencias.

### **III.7.1.- Análisis de factores.:**

Con el análisis de factores (AF) se estableció cuales son las principales fuentes de ácidos grasos en los sedimentos superficiales y cuales moléculas son las mas importantes en cada fuente, en el medio ambiente depositacional.

Mayzaud *et al.* (1989), Reemtsma e Ittekkot (1992) y Hayakawa *et al.* (1996) utilizarón el método de ACP-modo-R para ácidos grasos en particulas en suspensión con

el objetivo de determinar las principales fuentes de CO que participan en el ecosistema marino.

La extracción de los factores se basó en el modelo de ACP, se escogieron cinco factores, reteniendo aquellos con un eigenvalor mayor a la unidad. Finalmente se realizó una rotación "Varimax", con el objetivo de maximizar las varianzas de cada una de las variables en el factor.

### **III.7.2.- Análisis de grupos.**

Con el objetivo de clasificar los diferentes ácidos grasos en varios grupos, definidos por su ambiente depositacional (distribución espacial) se aplicó un análisis cluster.

Sicre *et al.* (1988) utilizaron el procedimiento de clasificación jerárquica cluster con el propósito de discriminar las fuentes marinas, suponiendo que los compuestos muestran comportamientos diagenéticos similares.

El análisis cluster consistió en la clasificación de las estaciones (Modo-Q) utilizando datos estandarizados con respecto a su media y a su desviación estándar poblacional. Se utilizó el coeficiente de "Distancia Euclidiana" como una medida de disimilitud. El método promedio ponderado (Weighted-pair-group-average -WPGA) fue el que se utilizó para la agrupación jerárquica.

### III.7.3.- Análisis discriminante.

Para confirmar si los grupos definidos en el análisis cluster son significativamente diferentes se utilizó el análisis discriminante (AD). Este método es comúnmente utilizado por paleontólogos para comparar diversas variables de especímenes de diferentes localidades (Davies, 1986).

Se empleó la distancia de Mahalanobis para medir la distancia de una observación multivariada del centroide de la población para apreciar que tan dispersos son los centroides de cada uno de los grupos y que tan estrechas son las observaciones alrededor de cada grupo. Esto es confirmado a través de una prueba de hipótesis en base a una distribución F.

Las funciones discriminantes, o raíces canónicas discriminantes, son usadas para determinar si varios grupos son distintos. Generalmente las dos primeras raíces son adecuadas funciones discriminantes entre los grupos y esto se puede comprobar a través de una prueba de hipótesis conocida como Lambda de Wilk's ( $\Lambda$ ), en relación al número de grupos, número de objetos y número de elementos en la variable vector, y la razón varía de 0 a 1. Para comprobar si la función discriminante varía significativamente de grupo a grupo se aplica el estadístico  $\chi^2$  (ji-cuadrada).

La correlación canónica (R-canónica) es una buena medida de que tan adecuada es la función discriminante entre grupos en el intervalo de (0-1).

### III.7.4.- Análisis de varianza no paramétrico.

Con el propósito de conocer cuáles son los principales ácidos grasos que discriminan entre las regiones propuestas a partir del AC (modo-Q), se realizó un análisis de varianza de una clasificación por rangos de Kruskal-Wallis con un  $\alpha = 0.05$ . La prueba examina la hipótesis de nulidad ( $H_0$ ) que propone que la variable (ácido graso) no muestre diferencias entre regiones. Cuando la hipótesis nula fue rechazada, se determinaron las diferencias significativas entre las regiones por medio de comparaciones múltiples utilizando la prueba de Tukey que compara las medianas a un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ .

Rajendran *et al.* (1993) utilizó la prueba de Tukey en ácidos grasos enlazados a fosfolípidos (PLFA) en sedimentos superficiales de la bahía Ise en Japón, mostrando que la mayoría de los PLFA no se enriquecen significativamente a diferentes profundidades y concluyendo que la comunidad microbiana es uniforme en la bahía.

## IV.- RESULTADOS

### IV.1. Distribución de ácidos grasos totales

Las muestras de sedimento superficial en la BTS presentan dos tipos característicos de cromatogramas (Fig. 8 a,b). Las muestras que se encuentran alejadas de la costa presentan un cromatograma como el de la figura 8a donde destaca la señal de los ácidos grasos saturados de cadena larga 22:0, 24:0, 26:0, 28:0, 30:0. Estas muestras, también son abundantes en compuestos mono y polinsaturados. Por el contrario, como se muestra en la figura 8b, las muestras que están cerca de la costa presentan una débil señal de los ácidos grasos saturados de cadena larga.

La figura 9 ilustra un cromatograma para un estándar de ácidos grasos a una concentración de  $25 \mu\text{g ml}^{-1}$ . En general se observa una adecuada resolución, sin embargo, los ácidos grasos polinsaturados y los isómeros de 18 carbonos no presentan una adecuada separación, y existe coelución de algunas moléculas. Las moléculas que coeluyen únicamente son identificadas mediante el GC-DSM. El protocolo analítico presentó contaminación con tres ácidos grasos 14:0 ( $24 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$ ), 16:0 ( $38 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$ ), y 18:0 ( $31 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$ ) (Fig. 10), sin embargo, la señal de estos contaminantes fue dos ó más ordenes de magnitud menor a la señal de las muestras, por lo que su presencia no afecta los resultados.

En los sedimentos superficiales de la bahía se lograron detectar hasta 84 ácidos grasos. En general, todas las estaciones presentan un mínimo de 43 ácidos grasos. La mayor abundancia de ácidos grasos totales (AGT) se presentó en la estación F-23, ubicada en la pendiente del cañón submarino, con una concentración de  $172 \mu\text{g g}^{-1}$ . Las estaciones F10 y F20 presentan concentraciones de

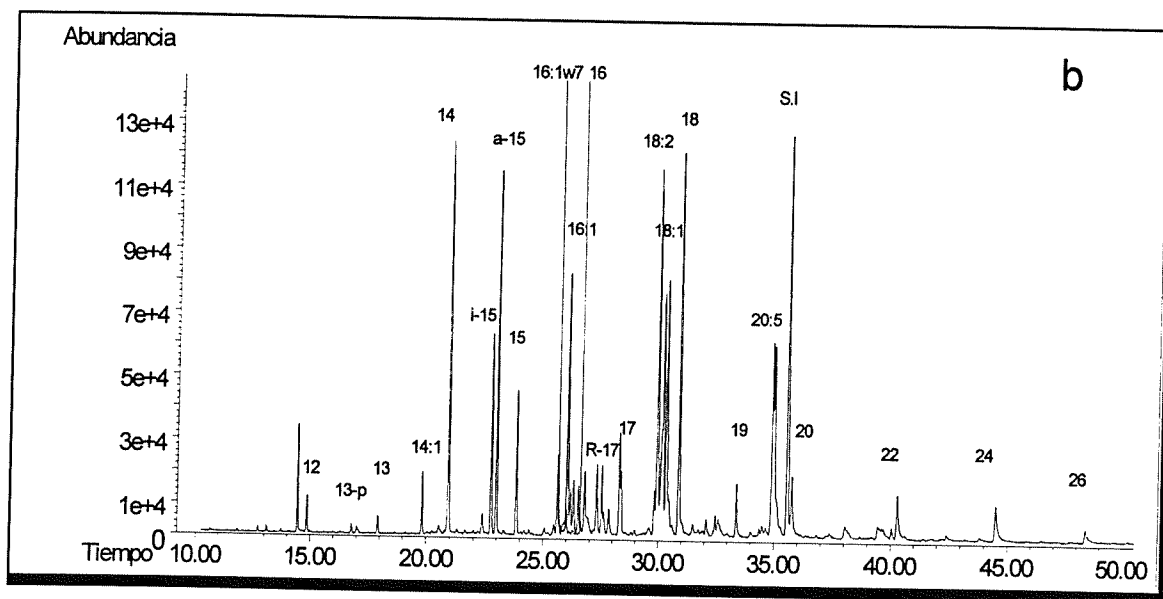
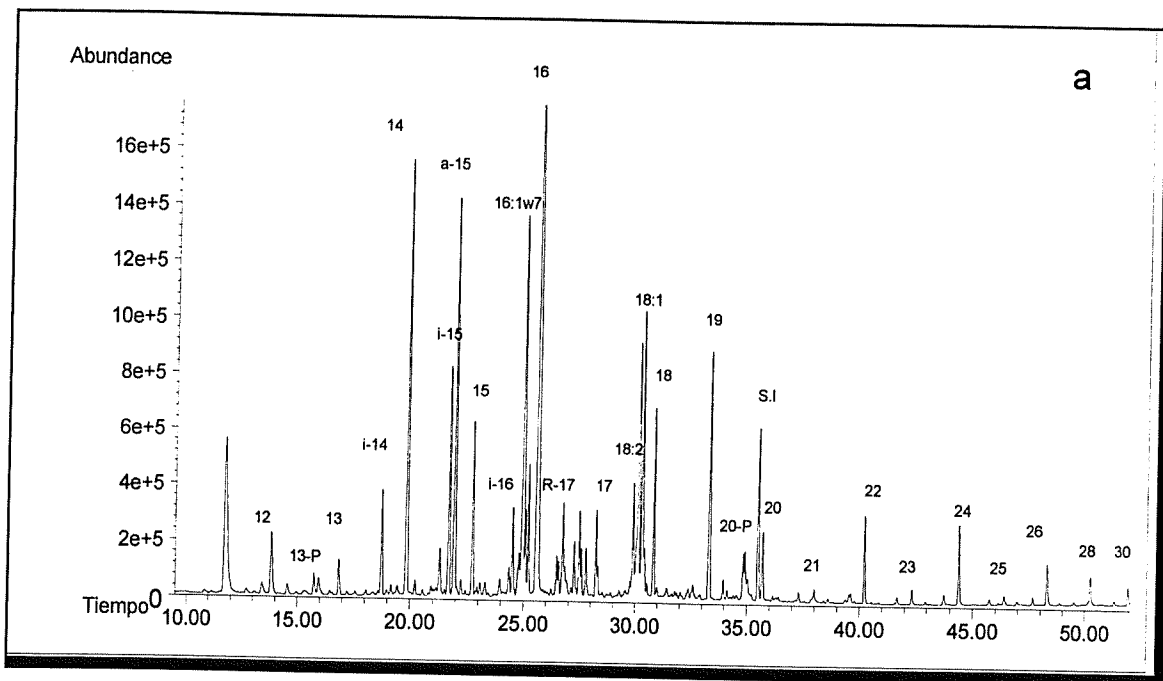


Fig 8.- Cromatogramas típicos de ácidos grasos en muestras de sedimentos superficiales en la BTS. (a) Estación F10 (b) Estación E27.

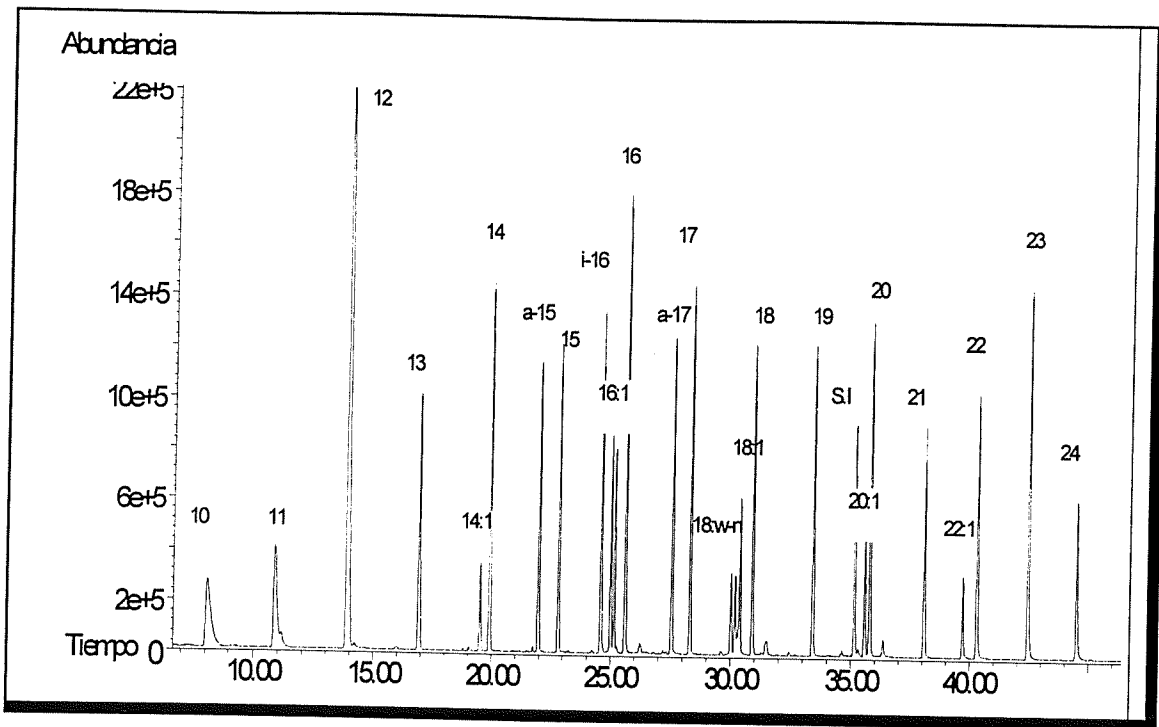


Fig 9.- Cromatograma que muestra la resolución de una mezcla de ácidos grasos a una concentración de  $5 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

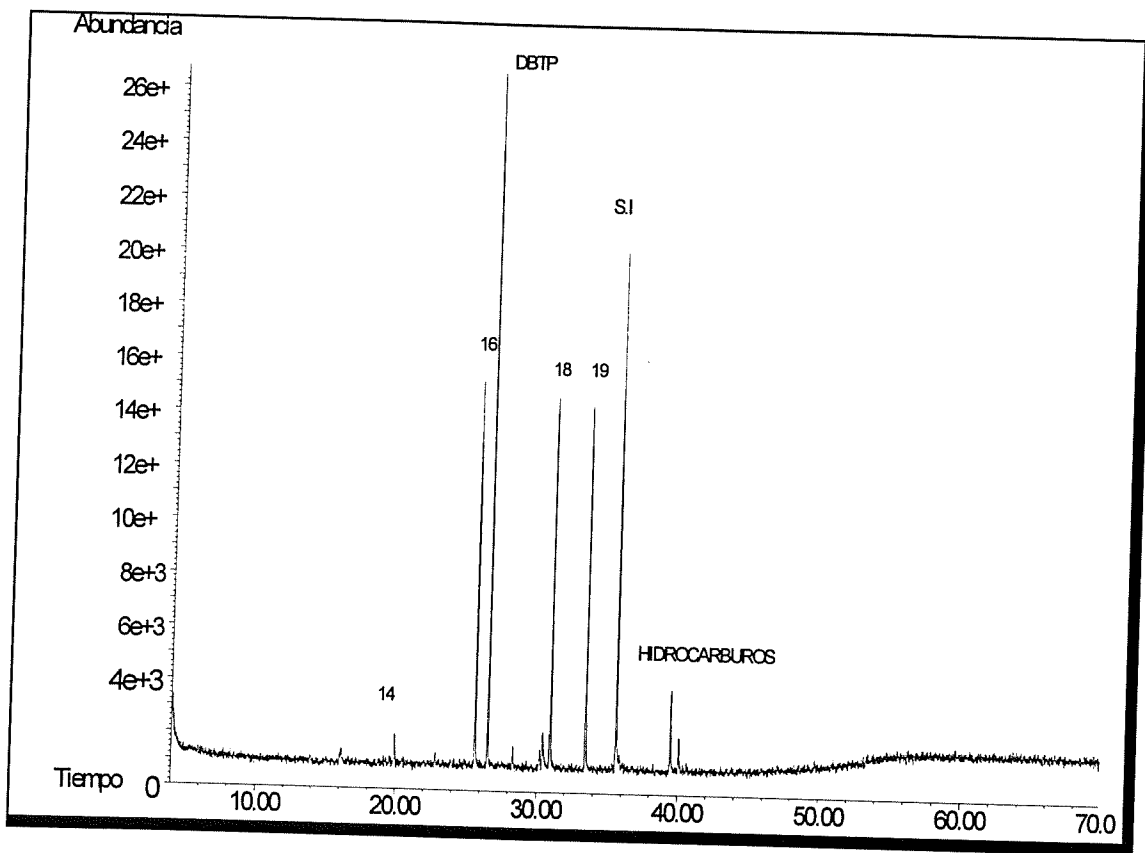


Fig 10.- Cromatograma que muestra la contaminación en un blanco durante el análisis de ácidos grasos.

aproximadamente  $90 \mu\text{g g}^{-1}$  mientras que el resto de las estaciones, ubicadas en la zona cercana a la costa, presenta concentraciones menores a los  $27 \mu\text{g g}^{-1}$ . El valor mínimo lo presentó la estación E27 con una concentración de  $8 \mu\text{g g}^{-1}$ , seguida por las estaciones F32 y E10 con concentraciones de aproximadamente de  $10 \mu\text{g g}^{-1}$ . La distribución espacial de AGT (Fig. 11) muestra un claro gradiente incrementando hacia afuera de la costa. Se presenta una amplia zona cercana a la costa con una baja concentración de AGT, menor a  $10 \mu\text{g g}^{-1}$ . La región que incluye las estaciones E15, E16 y E20 presenta una concentración entre  $20\text{-}30 \mu\text{g g}^{-1}$ . Las máximas concentraciones se encuentran en la zona del cañón submarino y en la parte externa de la bahía.

#### **IV.2- Análisis para clasificación de ácidos grasos**

Con el análisis de factores (modo-R), se obtuvieron cinco factores que explican el 86 % de la varianza total (III.1). Los ácidos grasos 14:0, i-15, a-15:0, i-16:0, 16:1w11, 10Me16:0, 18:1w7, a-17 y 17:1 presentaron una carga mayor de 0.62 hacia este factor. En la figura 12a se puede observar gráficamente la contribución de las cargas de los ácidos grasos al FC-1.

El FC-2 explica el 15% de la varianza e incluye principalmente los ácidos grasos de cadena larga 22:0, 24:0, 26:0 y 28:0, con una carga mayor a 0.83. En la figura 12b se observa que otros tres analitos, 20:4 (**0.68**); 20:5 (**0.69**) y 20:0 (**0.60**), tienen una carga significativa hacia este factor, en comparación con el resto de las moléculas.

El FC-3 explica el 6.% de la varianza total. Los ácidos grasos, 14:1w9, 18:1w9; 20:1w11 y 22:1w13 presentaron las mayores cargas ( $>0.54$ ). Como se puede observar

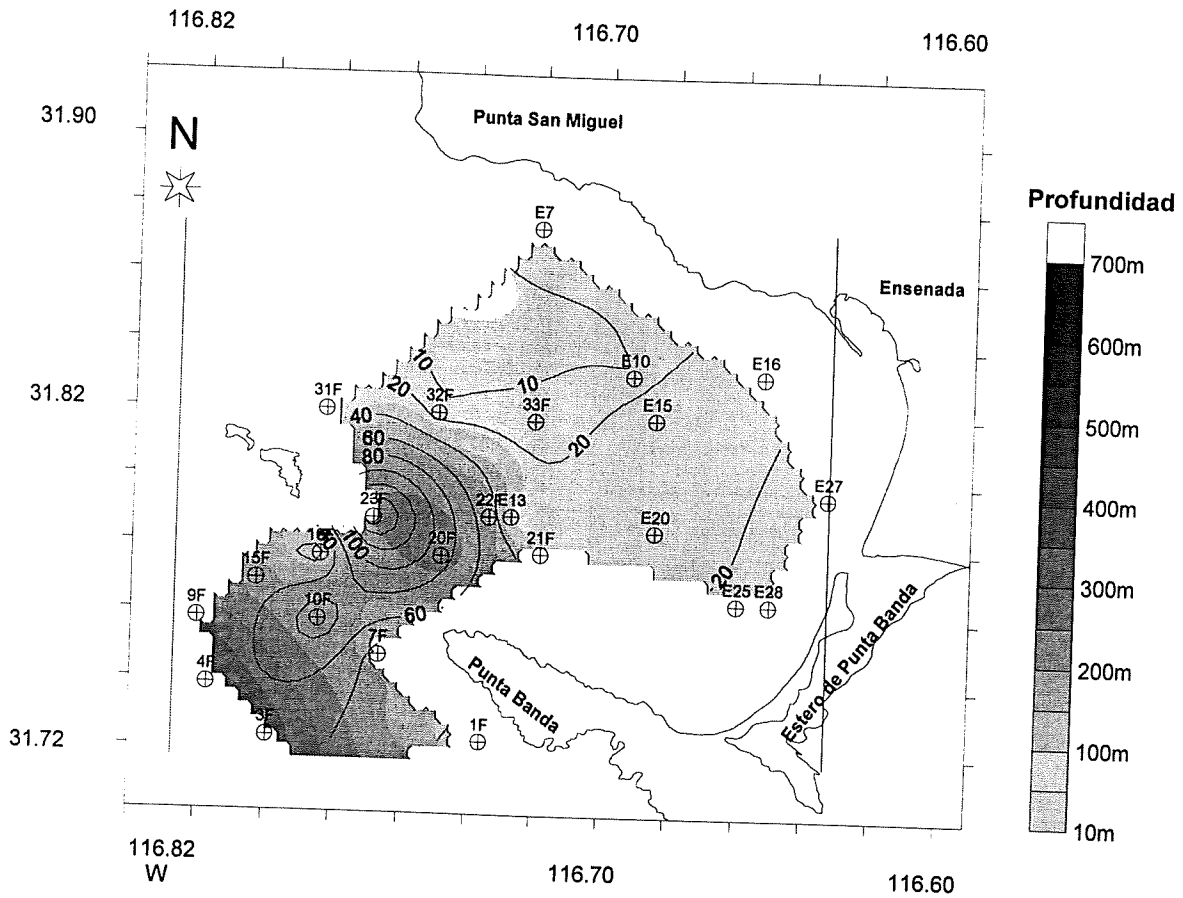


Fig. 11.- Distribución espacial de ácidos grasos totales ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en los sedimentos superficiales de la BTS. Las isolineas representan la concentración y los diferentes sombreados la profundidad.

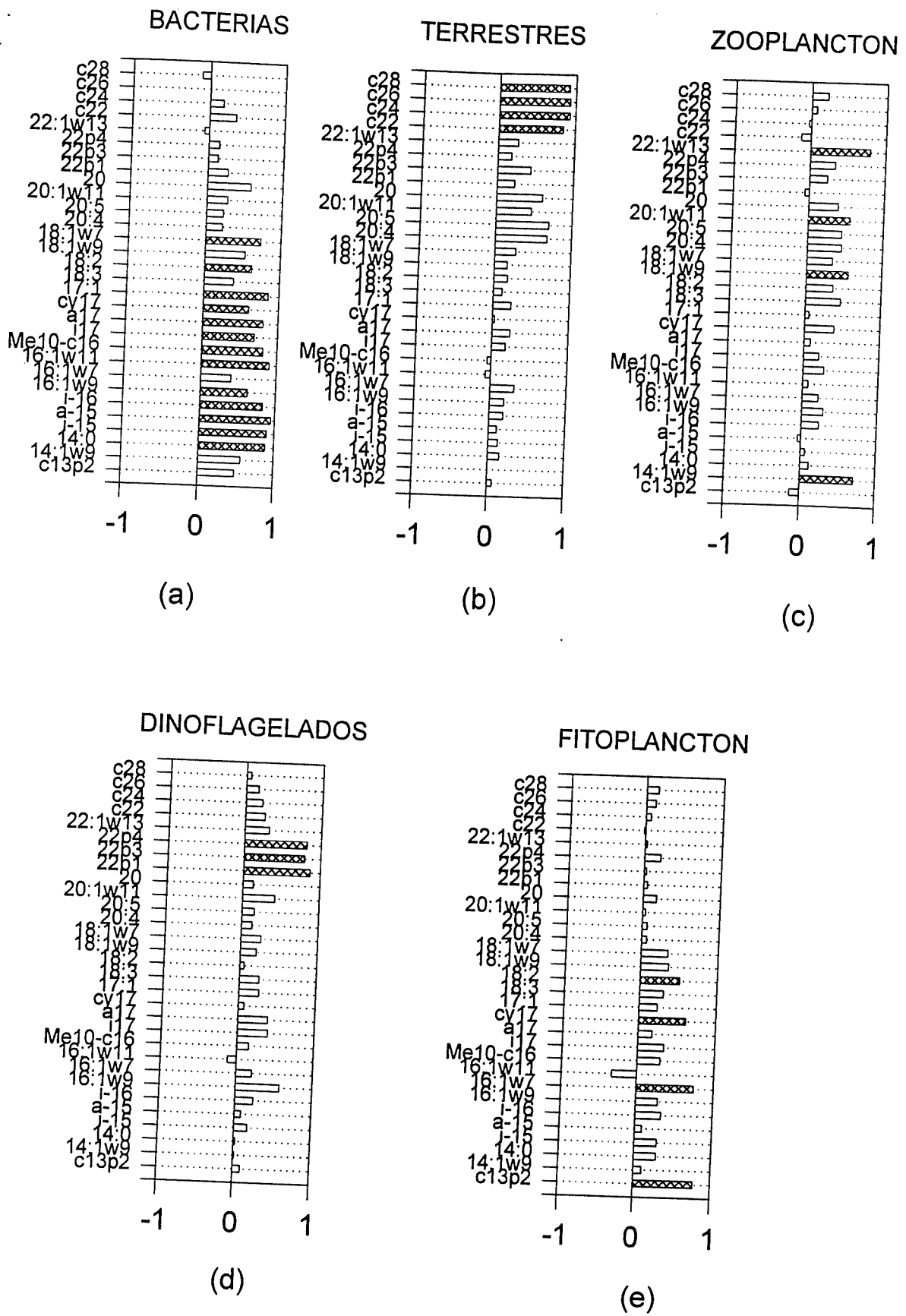


Fig. 12.- Representación de las cargas del análisis de factores, (a) F-1 (b) F-2, (c) F-3, (d) F-4 y (e) F-5. Las barras sombreadas indican los analitos con mayor carga en el factor.

en la figura 12c, existen otras moléculas que sobresalen 20:4 (**0.45**); 20:5 (**0.44**) y 18:3 (**0.46**) en este factor.

El FC-4, explica el 5.% de la varianza total, e incluye a los ácidos grasos polinsaturados de 22 carbonos, C22P1, C22P3, C22P4; la carga de estas variables (>0.54) sobresale en comparación con el resto de los ácidos grasos (Fig. 12d).

El FC-5 explica el 4 % de la varianza total. Este factor esta descrito por los ácidos grasos 13P2, 16:1w7, 18:2w9 y cy 17 con una carga >0.61 (Fig. 12e).

### **IV.3.- Análisis para clasificación de estaciones..**

La figura 13a ilustra el dendograma que clasifica a las estaciones en cinco grupos a una distancia Euclidiana de 1.5 El grupo GP1 se encuentra distribuido en la parte central de la bahía e incluye a las estaciones F1, E13, E20, F21, F9, F23, F15, F7 y F22. (Fig. 13b). El GP2 es definido por las estaciones F3, F4 y se ubica en la parte externa de la bahía enfrente de la boca sur. El GP3 está distribuido en una extensa área en la zona norte de la bahía y en la parte sur enfrente al Estero de Punta Banda (Fig. 13 b) e incluye a las estaciones E7, E25, E10, E28, F31 y F33. El GP4 está definido por las estaciones E15 y E27 y se ubica en la parte central de la bahía cerca de la costa. El ultimo grupo, GP5, está representado por la estación E16 cercana al Puerto de Ensenada y la estación 19F, ubicada en la parte sur de las islas Todos Santos.

Mediante el análisis discriminante (AD) se comprobó que la clasificación entre estaciones es adecuada. La dispersión entre los grupos es medida por la distancia de Mahalanobis (III.2) y los resultados indican que las medidas de los centroides se encuentran claramente separadas.

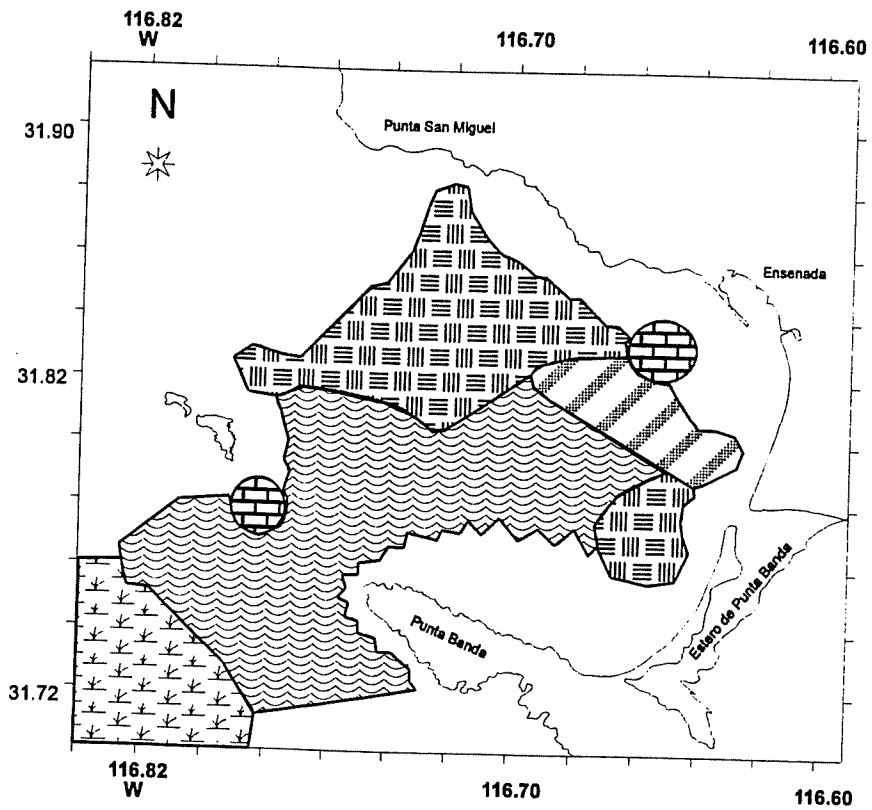
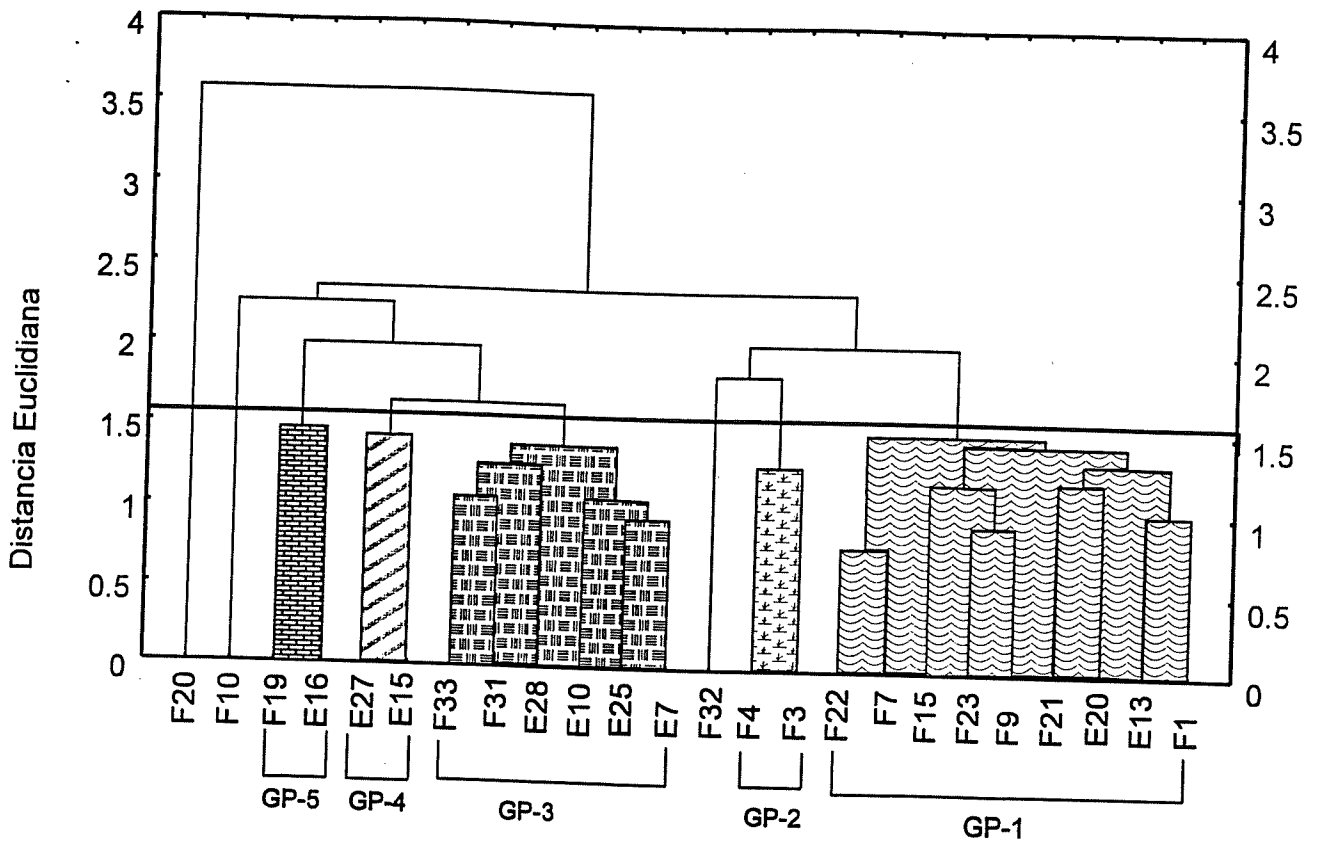


Fig. 13.- (a) Dendrograma del análisis de grupo en modo-Q  
 (b) Distribución espacial de los grupos, en los sedimentos superficiales en la BTS.

Los grupos más cercanos son GP1-GP2= 350982 y GP2-GP3=8605363, el resto de los grupos se encuentran ampliamente separados. Esto es confirmado a través de la prueba  $F_{(16,2)} = 109$   $p < 0.05$  (III.3 y 4) que indica que todos los grupos son significativamente diferentes.

Las raíces canónicas discriminantes (Fig. 14) indican una buena discriminación entre los grupos. Estas funciones discriminantes presentan un alto valor de correlación canónico  $R^2 = 1.0$ , como lo comprueba la prueba de hipótesis ji-cuadrada  $\chi^2_{(df=64)} = 90.5$   $p < 0.05$  (III.9).

La distribución de sedimentos finos ( $< 63 \mu\text{m}$ ) se ilustra en la figura 15, donde las isolíneas muestran un gradiente que tiende a disminuir de la parte externa de la bahía hacia la costa, con un intervalo de 97 a 5% de sedimentos finos. En la parte sur de la bahía se presenta un alto porcentaje de MO de 2 a 9% y disminuye en los extremos del cañón submarino, con una concentración  $< 6\%$ . En la parte externa de la bahía se observa un claro incremento en el contenido de sedimentos finos (65 al 97%), mientras que la región cercana a la costa presenta un porcentaje menor al 25%.

El contenido de MO presenta un claro gradiente, el cual incrementa de la zona costera hacia la boca sur de la bahía (Fig. 16). La bahía presenta una área extensa, cercana a la costa, con un bajo contenido de MO  $< 2\%$ . Frente al Puerto de Ensenada se encuentra una región, que incluye las estaciones E15 y E16, con un incremento de MO en relación a las zonas adyacentes. La zona sur presenta un amplio intervalo en la concentración de MO que tiende a aumentar rápidamente hasta la zona del cañón submarino hasta un valor de 8.7 % (23F). En la parte externa de la bahía se encuentran las concentraciones más elevadas de MO (6 a 11 %).



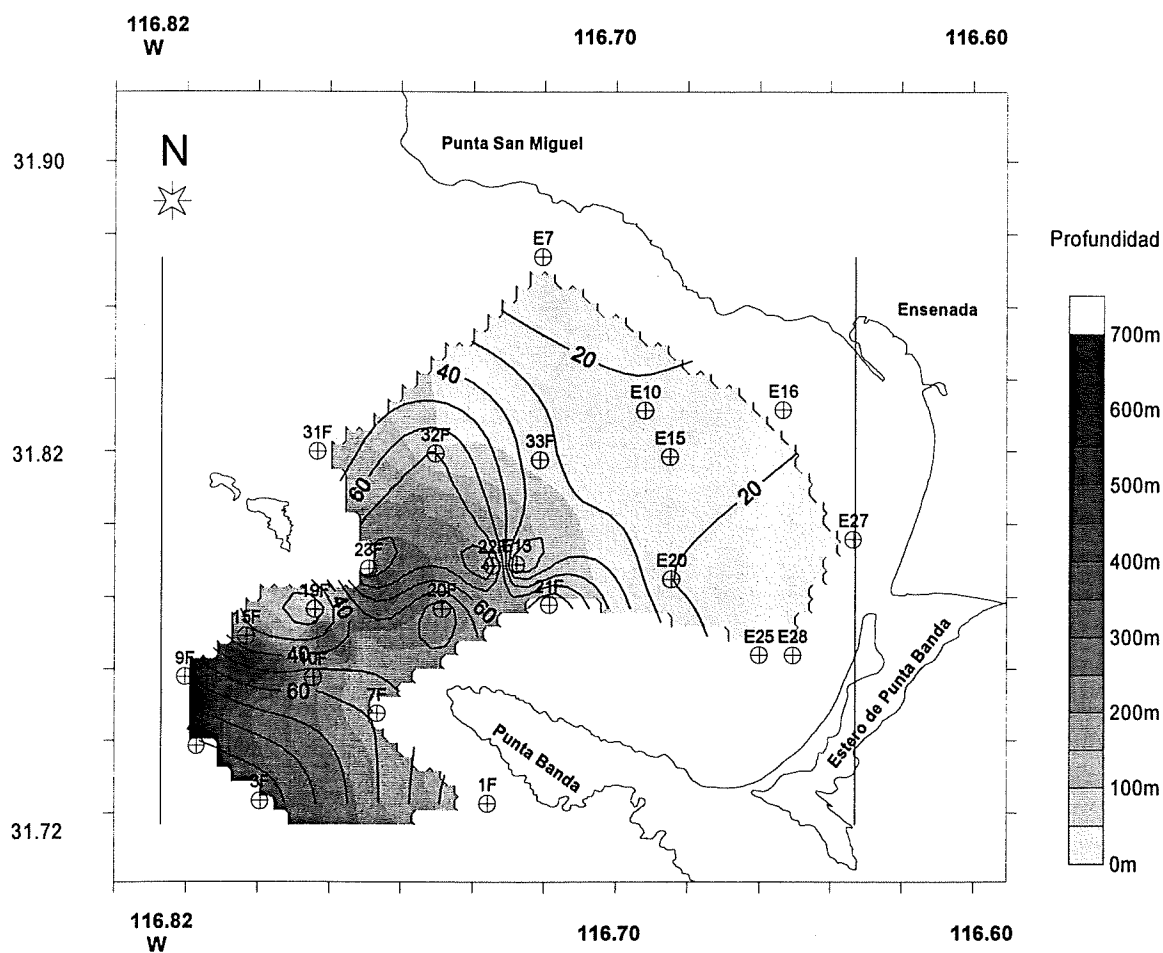


Fig. 15.- Distribución espacial de la fracción limosa-arcillosa (<math><63 \mu\text{m}</math>) en los sedimentos superficiales de la BTS. Las isoclinas indican el porcentaje de esta fracción y el sombreado la batimetría.

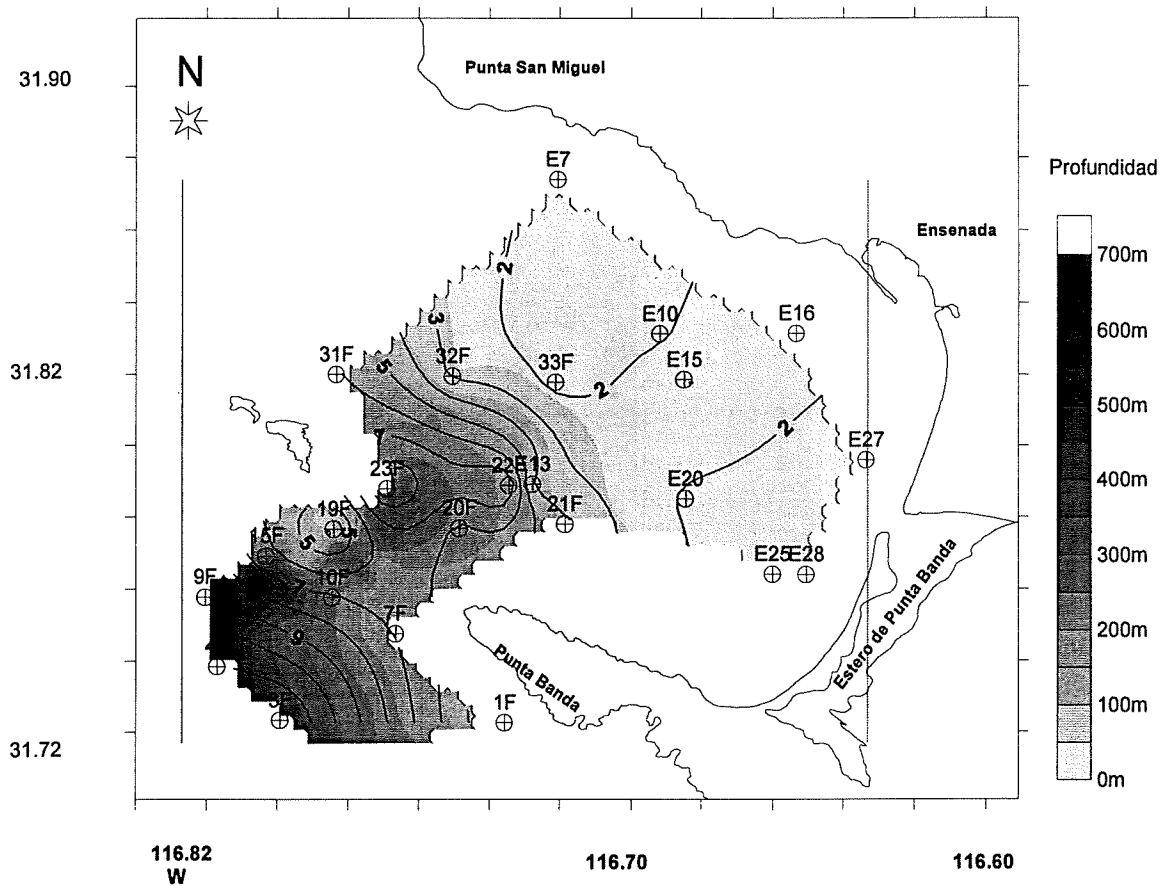


Fig. 16.- Distribución espacial de la materia orgánica (MO) en los sedimentos superficiales en la BTS. Las isoclinas indican el contenido de M.O (%) y el sombreado la batimetría

## V.- DISCUSIONES

### V.1.- Distribución de ácidos grasos totales.

Para entender la distribución de los AGT es importante conocer la composición granulométrica de los sedimentos en la bahía, la cual es controlada principalmente por la batimetría, el régimen de corrientes y el aporte de sedimentos (Emery, 1957). En cuanto al aporte de sedimentos hacia el interior de la BTS, los resultados de Cruz-Colin (1994) sugieren que el material fino proviene principalmente del arroyo San Carlos con una descarga de  $63\,618\text{ m}^3\text{ año}^{-1}$  y de los cantiles de Punta Banda con una erosión de  $4\,485\text{ m}^3\text{ año}^{-1}$ . Este material es controlado por los procesos costeros de las celdas litorales III y IV (Fig. 3). La distribución superficial de la fracción fina (Fig. 15) sugiere que este material es transportado preferencialmente en dirección del cañón, mientras que en las partes someras, cercanas a la costa, la dinámica limita su depositación.

Para entender la distribución de los AGT también es importante conocer la distribución del carbono orgánico total. La figura 17a muestra una clara relación entre el contenido de MO y el porcentaje de sedimentos finos ya que el análisis de regresión indica que el porcentaje de lodos puede explicar el 62 % de la varianza total del contenido de MO. La relación tamaño de grano-MO ha sido reportada para muchos sedimentos de la plataforma continental (Suess, 1973; Tanoue y Handa, 1979; Weliky, 1983) y explicada en términos de la mayor área superficial y consecuente mayor capacidad de adsorción de los sedimentos finos (Mayer, 1993; 1994). La distribución espacial de los sedimentos finos y la MO observada en este estudio es similar a las reportadas por Walton (1955), Emery (1957), Riveroll-Shroeder (1985; Fig. 5), Romero-Vargas (1992) y Mendoza-Vega (1996), esto sugiere que los mecanismos que controlan la distribución de sedimentos y MO en la BTS han permanecido estables en las últimas 3 ó 4 décadas.

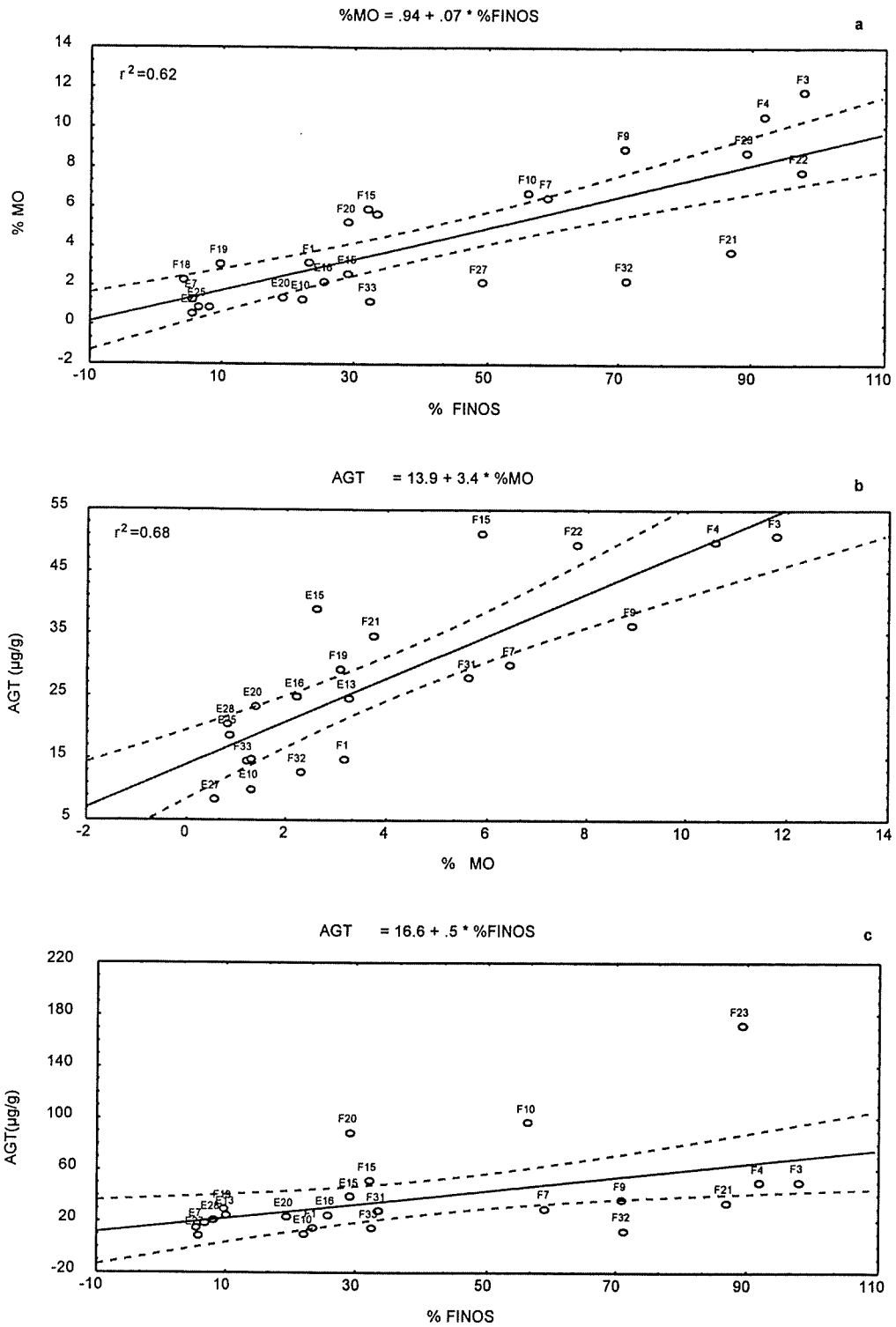


Fig. 17.- Curvas de regresión lineal entre (a) % finos y %MO (b) AGT ( $\mu\text{g/g}$ ) y %MO y (c) AGT ( $\mu\text{g/g}$ ) vs % finos.

Los ácidos grasos presentan un patrón de distribución similar al de la MO y la fracción fina de los sedimentos (Fig. 11), mostrando un gradiente que aumenta de la zona costera hacia el cañón submarino. Cabe señalar que existe una buena correlación ( $r^2 = 0.68$ ) entre MO y AGT si se excluyen del análisis las estaciones F23, F10 y F20 ubicadas en la pendiente del cañón submarino (Fig. 17 b). Las altas concentraciones de AGT en el área del cañón submarino coinciden con elevadas concentraciones de diversos contaminantes reportadas para esta zona incluyendo: hidrocarburos poliaromaticos (HPA's) (Mendoza-Vega, 1996; Villegas-Jiménez, 1994); hidrocarburos clorados (Ríos-Mendoza, 1994) y metales pesados (Romero-Vargas, 1995). Se puede observar en la figura 17c que las concentraciones de AGT en muestras del cañón (estaciones 23F, 10F, 20F) son mayores que las predichas por la línea de regresión. Esta observación sugiere que esta zona no solo es un sitio de acumulación sino que la preservación de los ácidos grasos material orgánico en el cañón es mas eficiente.

## **V.2.- Caracterización de las fuentes de ácidos grasos.**

El analisis factorial agrupó los ácidos grasos en función de su comportamiento similar (covariación), sin embargo, esta agrupación no implica necesariamente relaciones causales (Mayzaud y Ackman, 1989). En este estudio, la agrupación de los ácidos grasos en los distintos factores parece, en general, estar relacionada con las fuentes de estos biomarcadores. Sin embargo, es importante remarcar que el comportamiento de los diferentes ácidos grasos en el medio ambiente marino no solo es función de la intensidad de los aportes desde las diferentes fuentes, sino también está relacionado con la reactividad de las diferentes biomoléculas. Por lo tanto, para interpretar las agrupaciones obtenidas en el análisis factorial fue necesario tomar en cuenta tanto la información bibliográfica sobre las fuentes específicas de los distintos ácidos grasos, así como las características biológicas de la BTS y los estudios sobre diagénesis de

ácidos grasos en el medio ambiente marino. En base a esta información se tomó la decisión de, en algunos casos asignar a fuentes específicas ácidos grasos con cargas similares en 2 factores. Por ejemplo, el ácido graso 18:1w9 presentó una carga similar en el factor 1 (0.53) y el factor 3 (0.55). Este ácido graso es un biomarcador específico de zooplancton por lo que se asignó y discutió únicamente por su relación al factor 3 donde otros biomarcadores zooplanctónicos también presentaron una carga relativamente alta.

Los resultados del AF indican que existen cinco fuentes de ácidos grasos: bacterias (F-1), plantas terrestres y pastos marinos (F-2), zooplancton que incluye biomarcadores de copépodos herbívoros, carnívoros y microzooplancton (F-3), dinoflagelados (F-4) y organismos fitoplanctónicos en general (F-5).

En el AF el F-5 incluyó a los ácidos grasos 13P2, 16:1w7, 18:2 y cy-17:0. Los ácidos 16:1w7 y 18:2 son característicos de aportes fitoplanctónicos ya que se ha reportado su presencia en varios grupos incluyendo diatomeas, dinoflagelados, detritus de algas verdes, algas pardas y pastos marinos (Nichols *et al.*, 1985; Currie y Johns, 1988). A pesar de que el 16:1w7 es predominante en diatomeas (Ackman *et al.*, 1968), se denominó a este factor como fitoplancton en general ya que el ácido 18:2 es más abundante en otros grupos fitoplanctónicos como las clorofíceas (Zhukova y Aizdaicher, 1995). El ácido graso 16:1w7 fue uno de los más abundantes en los sedimentos de la BTS (III.6) por lo que las diatomeas pueden ser una de las fuentes más importantes de carbono fitoplanctónico. De hecho, Millán-Núñez y Loya-Salinas (1993) reportaron que la abundancia de diatomeas en la BTS presenta un promedio mensual del 12% del fitoplancton total, mientras que los dinoflagelados presentan un promedio mensual de 7%, lo que explicaría la predominancia del 16:1w7. Es posible que el ácido graso 13:P2 sea de origen fitoplanctónico ya que los ácidos grasos de cadena corta son comúnmente asociados a esta fuente, sin embargo, no se cuenta con reportes sobre la presencia específica de este ácido

graso en fitoplancton marino. No se encontraron en este estudio otros ácidos grasos que también son comunes en el fitoplancton marino como los polinsaturados 16:2, 16:3, 18:4 y 22:6. Estos ácidos grasos comunmente no se encuentran en sedimentos marinos (Volkman y Johns, 1977; Perry *et al.*, 1979; Kawamura *et al.*, 1980; Volkman *et al.*, 1980) debido a su rápida degradación en la columna de agua (Smith *et al.*, 1983). El ácido graso cy17:0 típico de bacterias, presentó una carga similar al en los factores F-5 y F-1, esta asociación se discute posteriormente.

El F-4 incluyó los ácidos grasos polinsaturados de 22 carbonos (22P1, 22P2, 22P3, 22P4). Ya que la posición de las insaturaciones de estas moléculas no se pudo determinar, no se utilizó la nomenclatura convencional para designarlos. Se ha supuesto en este trabajo que estas moléculas son ácidos grasos polinsaturados de 22 carbonos ya que sus tiempos de retención y sus fragmentogramas son típicos de estas moléculas. A este factor se le denominó dinoflagelados ya que los ácidos grasos 22:5w3 y 22:6w3 son frecuentemente asignados a este grupo fitoplanctónico (Sargent, 1985; Joseph, 1975; Wakeham y Beier, 1991). Los ácidos grasos polinsaturados de 22 carbonos parecen ser menos abundantes en otros grupos fitoplanctónicos (Zhukova y Aizdaicher, 1995). La presencia de ácidos grasos de dinoflagelados en sedimentos de la BTS es de esperarse ya que este grupo fitoplanctónico es común en estas aguas. Millán-Núñez y Loya-Salinas (1993) reportaron un promedio del 7% de dinoflagelados en relación al fitoplancton total mientras que abundancias relativas hasta de 50% fueron reportadas por Rivas-Lozano y Millán-Núñez (1991). Las proporciones más altas de dinoflagelados pueden estar relacionadas con el incremento de este grupo durante los periodos de relajación de las surgencias y/o a su introducción al área de estudio durante los años con eventos El Niño (Rivas-Lozano y Millán-Núñez, 1991).

Los ácidos grasos monoinsaturados y ramificados de C<sub>15</sub> - C<sub>17</sub> se agruparon en el F-1 del AF. Los ácidos grasos a-15:0, i-15:0, i-16:0, i-17:0, a-17:0, 18:1w7 y 10Me-16:0 son

biomarcadores específicos de bacterias (Johns, 1977; Perry *et al.*, 1979; Taylor y Parkes, 1983; Kortzinger *et al.* 1994). Además, el ácido 10Me-16:0 es un biomarcador específico de bacterias sulfatoreductores (Perry *et al.*, 1979; Taylor y Parkes, 1983). Por otro lado, también los ácidos grasos 14:0 y 16:1w9 presentaron una carga elevada ( $> 0.60$ ) en este factor, sin embargo, estos ácidos no son biomarcadores específicos de bacterias. El biomarcador bacteriano cy-17 presentó una carga similar en los factores 1 y 5 por lo que su varianza es explicada en proporción similar por los factores fitoplanctónico y bacteriano (Fig. 12). La asociación al factor fitoplanctónico es difícil de explicar ya que este componente parece estar restringido a bacterias aeróbicas (Perry *et al.*, 1979; Parkes y Taylor, 1973). Posiblemente este ácido está asociado a las partículas de la zona fótica y se pudiera interpretar como un indicador de bacterioplancton, es decir, esta distribución homogénea de las cargas del ácido cy17:0 probablemente refleja un acoplamiento biogeoquímico, a consecuencia de la relación existente entre la producción primaria y la producción bacteriana planctónica (Findlay *et al.*, 1991; Cole *et al.*, 1988).

Los ácidos grasos zooplanctónicos 14:1w9, 18:1w9, 20:1w11 y 22:1w13 presentaron su máxima carga en el F-3 (Fig. 12c). Otros posibles biomarcadores zooplanctónicos como los ácidos 20:4 y 20:5 presentaron una menor carga en este factor. Las variables asociadas al F-3 reflejan tres grupos de organismos zooplanctónicos : copépodos herbívoros, carnívoros y microzooplancton

El ácido graso 18:1w9 posiblemente representa copépodos omnívoros y carnívoros. La mayoría de los organismos zooplanctónicos y animales marinos contienen ácidos grasos monoinsaturados en la posición w-9 (Katter y Krause, 1989). En copépodos omnívoros y carnívoros (eg. *Euchaeta antarctica*, *E. rostromagna*, *M. longa*, *M. gerlachei*) el 18:1w9 contribuye hasta un 50% de los ácidos grasos totales, seguido por el 16:1w9 con un 24%. (Albers *et al.*, 1996). El ácido graso 14:1w9 no ha sido reportado como un indicador de alguna fuente biológica,

pero su asociación con F-3 sugiere que puede ser una molécula derivada de organismos zooplanctónicos. Los ácidos grasos 20:1w11 y 22:1, posiblemente representa especies herbívoras de zooplancton. Albers *et al.* (1996) reportaron que estos ácidos son constituyentes mayores de las ceras en diferentes copépodos herbívoros (*Calanus hyperboreus*, *C. glacialis*, *C. finmarchicus*). En la época de mayores abundancias de organismos zooplanctónicos en la BTS (mayo y agosto) los grupos dominantes incluyen los copépodos calanoides (56%), los quetognatos (7.54%), las larvas de eufasidos (7.17 %) y los sinóforos (6.36 %) (Castro-Longoria y Hamman, 1989). Entre las especies mas abundantes de copépodos se incluyen *Acartia tonsa* (omnívoro), *Paracalanus parvus* (omnívoro) y *Labidocena trispinosa* (carnívoro) y los ciclopoideos *Corycaeus anglicus* (carnívoro) y *Oithona sp.* (herbívoro) (Jiménez-Pérez, 1989).

Los ácidos grasos 20:4 y 20:5 que presentan una carga menor en este factor. El ácido 20:5 es común en material particulado durante florecimientos de diatomeas (Nichols *et al.*, 1993) y ha sido reportado como biomarcador de nanoplancton (Bayona *et al.*, 1988). Por otro lado, Skerrat *et al.* (1995) reportaron un incremento del analito 20:5w3 en relación al aumento en la densidad de organismos microzooplanctonicos mientras que Albers *et al.* (1996) reportaron al ácido 20:5w9 como un constituyente importante de un copépodo hervívoro. Al no asociarse los ácidos grasos 20:4 y 20:5 con otras moléculas típicas de florecimientos de diatomeas y al ser dominante la abundancia de zooplancton pequeño en la BTS (Jiménez-Pérez, 1989), se sugiere que los ácidos grasos 20:4 y 20:5 puede reflejar los aportes de carbono por organismos microzooplanctónicos.

Los ácidos grasos saturados de cadena larga  $>C_{20}$  presentaron una carga elevada en el F-2 (Fig. 12b). Los ácidos grasos 22:0, 24:0, 26:0 y 28:0 han sido ampliamente reportados como biomarcadores de plantas terrestres y pastos marinos (Nichols *et al.*, 1982; Kortzinge *et al.*, 1997;

Eglinton y Hamilton, 1967), por lo que el F-2 representa los aportes de materia orgánica aloctona hacia la BTS.

### **V.3.- Distribución espacial de las principales fuentes de ácidos grasos.**

En base a los resultados del análisis de clasificación de las muestras se clasificó la BTS en cinco regiones (Fig. 15). Estas regiones muestran una distribución espacial similar a la de las regiones propuestas por Walton (1955) en base a la granulometría y a los grupos que propone Riveroll-Schroeder (1985) formados por la relación entre el % de MO y el tamaño grano (Fig. 5).

Para determinar las diferencias entre las diferentes regiones, se obtuvo el porcentaje de contribución de cada una de las fuentes de ácidos grasos descritas en el AF. La contribución relativa de cada una de las fuentes, para cada región, se calculó utilizando el promedio, en cada grupo, de las concentraciones de los ácidos grasos que describen cada una de las fuentes (Tabla I, Fig.18). La contribución relativa de las fuentes de ácidos grasos en cada una de las regiones refleja tanto los procesos diagénéticos (Haddad *et al.*, 1992) como la magnitud de los aportes de cada una de las fuentes.

Tabla I.- Principales ácidos grasos que describen las diferentes fuentes en la BTS

Bacterias	Fitoplancton	Terrestres	Dinoflagelados	Zooplancton
i-15:0 a-15:0 i-16:0 Me10-16:0 i-17:0 17:1 18:1w7	13-P2 16:1w7 18:2w9	22:0 24:0 26:0	22 P-1 22 P-3 22 P-4	14:1w9 18:1w9 20:1w11 22:1

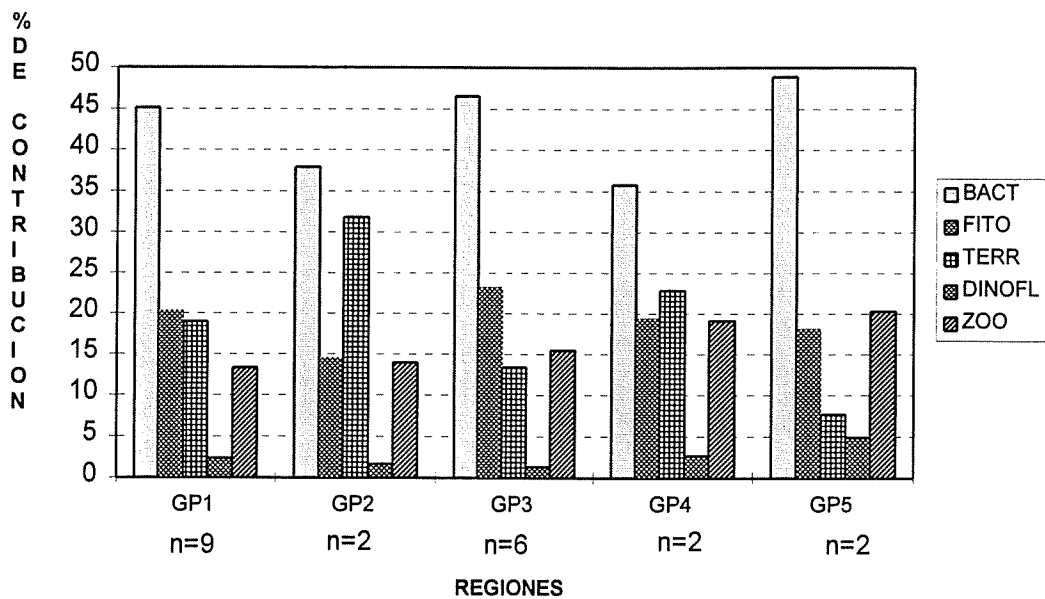


Fig. 18.- Contribución relativa de las principales fuentes de ácidos grasos en base a los biomarcadores de la Tabla II.

### V.3.1- Contribución fitoplanctónica.

La contribución de dinoflagelados es similar en las diferentes regiones (Fig. 18), esto se ratifica al observar que no hay diferencias significativas de las moléculas 22P1, 22P3 y 22P4 entre grupos como lo muestra el análisis de varianza (Tabla II), lo que indica que esta fuente no fue importante para la discriminación entre las regiones.

El porcentaje de contribución de la fuente fitoplanctónica en las diferentes regiones se encuentra, en promedio, cerca del 20%. La discriminación entre regiones, en el AC, se debió principalmente a diferencias en el contenido del ácido graso 18:2 que presentó diferencias significativas entre los grupos GP2, GP3 y GP5 (Tabla II), esto se representa esquemáticamente en los diagramas de cajas y bigotes (Fig. 19).

Las moléculas 16:1w7 y 13P-2 no son importantes en la discriminación entre regiones ya que se observó que no hay diferencias significativas entre los grupos (Tabla II).

La mayor contribución de la fuente fitoplanctónica (Fig. 18) se observó en la región GP-3 (23%) y la menor contribución (14%) en la región externa de la bahía (GP2; Fig. 13b). La disminución en la contribución fitoplanctónica hacia el exterior de la BTS probablemente se debe a un mayor efecto de los procesos diagénéticos en la columna de agua, debido a que las partículas se transportan una mayor distancia antes de ser depositadas. Los sedimentos de esta área se caracterizan por tener un alto contenido de lodos (>65%; Fig. 13) y posiblemente una razón de sedimentación mayor que en el interior de la bahía, lo que permite una mejor preservación de las moléculas orgánicas de las diferentes fuentes. La baja contribución relativa de los ácidos grasos fitoplanctónicos en la región GP2 se puede deber también a que la reactividad post-sedimentación de estos biomarcadores es generalmente mayor que la de los ácidos grasos terrígenos (Canuel y Martens, 1996).

Tabla . II.- Resultados del análisis de varianza no parametrico Kurskal-Wallis, y de las diferencias significativas de Tukey al 95% de confianza de las cinco regiones clasificadas por medio del AC (modo-Q). Las diferencias no significativas son indicadas por medio de una linea.

Biomarcadores de dinoflagelados.

22p1	$H_0$	Se acepta
22p3	$H_0$	Se acepta
22p4	$H_0$	Se acepta

Biomarcadores fitoplanctónicos.

16:1w7	$H_0$	Se acepta
13p2	$H_0$	Se acepta
18:2	$p= 0.02$	<u>GP3 GP1 GP4 GP5 GP2</u>

Biomarcadores Terrigenos.

22:0	$p= 0.004$	<u>GP2 GP1 GP4 GP5 GP3</u>
24:0	$p= 0.004$	<u>GP2 GP1 GP4 GP5 GP3</u>
26:0	$p= 0.009$	<u>GP2 GP1 GP4 GP3 GP5</u>
28:0	$p= 0.009$	<u>GP2 GP4 GP1 GP3 GP5</u>

Biomarcadores bacterianos.

10Me-16:0	$H_0$	Se acepta
i-17:0	$H_0$	Se acepta
18:1w7	$H_0$	Se acepta
a-17:0	$H_0$	Se acepta
cy-17:0	$p= 0.01$	<u>GP5 GP3 GP4 GP1 GP2</u>
i-15:0	$p= 0.05$	<u>GP5 GP1 GP3 GP2 GP4</u>
a-15:0	$p= 0.12$	<u>GP1 GP5 GP2 GP3 GP4</u>
i-16:0	$p= 0.01$	<u>GP5 GP3 GP1 GP2 GP4</u>
17:1	$p= 0.01$	<u>GP1 GP5 GP2 GP3 GP4</u>

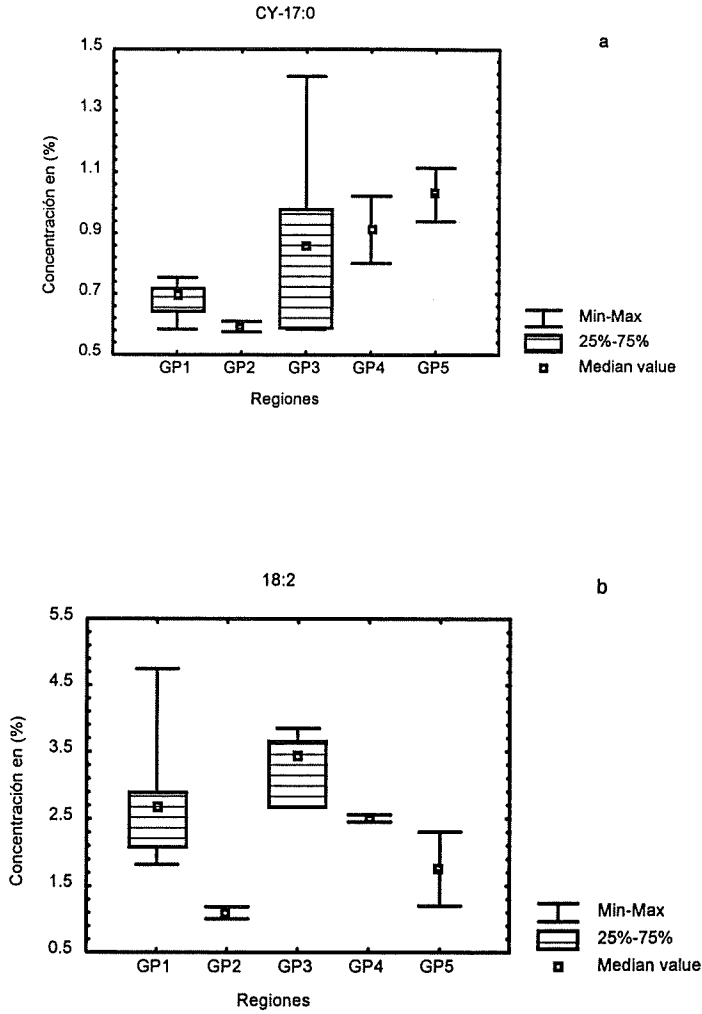


Fig. 19.- Diagrama de cajas y bigotes para los ácidos grasos a) cy-17, b) 18:2w9.

Posiblemente el incremento hacia el interior de la bahía, en la contribución relativa de la fuente fitoplanctónica, se deba a una menor degradación en columna de agua y a un incremento en la productividad primaria hacia esta zona. El interior de la BTS presenta una alta producción fitoplanctónica debido a los continuos eventos de surgencia que ocurren frente a Punta Banda. Estos afloramientos fertilizan las aguas del interior de la bahía por procesos advectivos y favorecen los florecimientos fitoplanctónicos (Millán Núñez y Loya Salinas, 1993). Aparentemente existe una diferencia en la productividad de las aguas entre la parte interna y externa de la bahía, esta diferencia probablemente afecte el aporte de CO de origen fitoplanctónico hacia el sedimento en las diferentes regiones de la bahía. Gaxiola-Castro (1984) reportó, para una estación próxima a las islas en el interior de la bahía, una producción subsuperficial de  $6.5 \text{ mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  para el mes de julio de 1981. Matus-Hernandez (1991) encontró una producción subsuperficial promedio de  $19.4 \text{ mgC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  para una estación cercana a la costa durante el mes de julio de 1990, mientras que en otro estudio realizado en julio de 1986, González-Morales y Gaxiola-Castro (1991) reportaron para la parte externa, 5 km frente a Punta Banda, los valores más altos de aproximadamente  $3.6 \text{ mg C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

Esta región (Fig.13 b) descrita por Riveroll-Schroeder (1985) como el grupo sedimentológico I (Fig. 5) se caracteriza por la dominancia de arenas finas a gruesas y una baja concentración de MO. Walton (1955) reportó que esta región tiene una baja razón de sedimentación, indicada por la presencia de glauconita y una baja razón de foraminíferos vivos / muertos. El material fitoplanctónico de los sedimentos del GP-3 posiblemente sea recientemente depositado. A pesar de existir una alta producción fitoplanctónica en la columna de agua, la posición batimétrica, las fuertes corrientes de marea, la acción del oleaje y el bajo aporte de sedimentos finos limitan el contenido de lodos (5-33%) y prevalece un bajo contenido de MO.

### V.3.2.- Contribución terrígena

La fuente terrígena tiene una mayor contribución relativa en las regiones GP-2 (32%), GP-4 (23%) y GP-1 (19%), mientras que los más bajos porcentajes se presentaron en las regiones GP-5 (7%) y GP-3 (13%) (Fig. 18).

Las muestras de la región GP-1 correspondientes a la pendiente del cañón (E13, F21, F22 y F23) y la región GP-2 son zonas de acumulación de sedimentos finos y consecuentemente de acumulación y posible preservación de MO; en estas zonas se observaron los porcentajes mas elevados de la fuente terrígena. Jeng y Chen (1995) encontraron que la proporción de ácidos grasos de cadena larga incrementa progresivamente conforme disminuye el tamaño de grano de las partículas. Los aportes de MO terrígena hacia la BTS deben ser relativamente bajos, ya que los aportes por los ríos son pequeños y limitados a la época de lluvias. Por lo tanto, el incremento en la contribución terrígena en las regiones profundas de la bahía puede deberse, mas que a mayor aporte, a una mejor preservación del material terrígeno. Haddad *et al.* (1992) reportaron razones de degradación de ácidos grasos saturados de cadena larga ( $C_{22}-C_{28}$ ) de seis a siete veces menores que para los ácidos grasos de cadena media ( $C_{14}-C_{20}$ ). Los principales mecanismos que controlan la preservación de los ácidos grasos en el sedimento son: la adsorción a las superficies minerales, la incorporación de MO a las estructuras de arcilla o microporos y por la protección de matrices orgánicas ó biopolímeros (Canuel y Martens, 1996).

El índice  $C_{24:0}/C_{16:0}$  fue empleado por Leenher *et al.* (1984) y LeBlanc *et al.* (1989) para determinar la contribución relativa de CO de origen alóctono en relación a las fuentes autóctonas. El ácido graso 24:0 es comunmente considerado biomarcador de plantas terrestres, mientras que el ácido graso 16:0 se encuentra en plantas terrestres pero es el ácido más común en plantas y organismos marinos. En general, el índice  $C_{24:0}/C_{16:0}$  (Fig. 20) es bajo  $<0.16$  en la mayor parte de la BTS, lo cual indica la importancia que tiene el aporte de las fuentes marinas

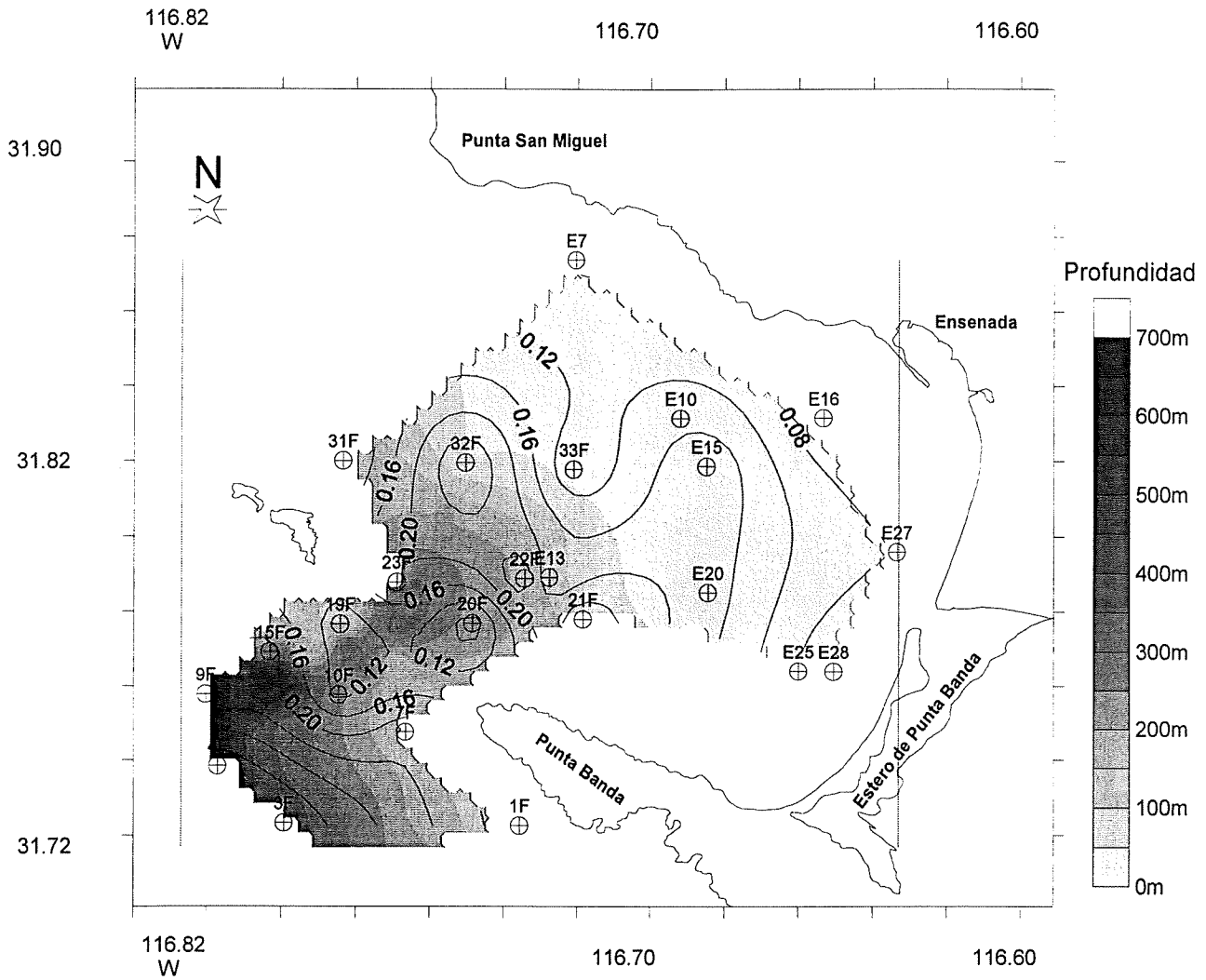


Fig.20- Distribución espacial del índice 24:0/16:0 en sedimentos superficiales de la BTS.

en las regiones GP3, GP4 y GP5. En contraste, en la región GP2 se encontró un índice >0.20. También es interesante señalar que entre la isobatas de 70 a 200 m, en la región del cañón, se observó un índice elevado (0.16 a 0.20), lo cual indica la acumulación de sedimentos finos producto de una disminución de la capacidad de acarreo de la corriente (Romero-Vargas, 1992; Mendoza-Vega, 1996) y la acumulación de material terrígeno en la misma región.

A pesar de que la región GP4 presentó una contribución relativa alta de la fuente terrígena (Fig. 18), los diagramas de cajas y bigotes (Fig. 21) indican que los ácidos grasos de cadena larga no muestran diferencias significativas entre las regiones GP3, GP4 y GP5 (Tabla II). Los resultados sugieren que los ácidos grasos saturados de cadena larga son importantes biomarcadores en la discriminación de las regiones GP2 y GP1 esta última región muestra un traslape con la región GP4 para los ácidos grasos 22:0, 24:0 y 26:0 como lo muestran los resultados de comparación múltiple en la Tabla II. La elevada contribución terrígena del GP4 se debe probablemente a la convergencia de las corrientes litorales entre las celdas III y IV (Cruz-Colín, 1994) por lo que se forma una ruta de entrada de sedimentos y detritus de pastos y plantas vasculares provenientes del Estero de Punta Banda.

### **V.3.3.- Contribución bacteriana**

Aunque cabe remarcar que la contribución de cada fuente indicada en la figura 18 no representa el aporte absoluto, en todas las regiones la contribución relativa más alta es de origen bacteriano (Fig. 18), destacando las regiones GP1 (45%), GP3 (46%) y GP5 (49%). Las bacterias en columna de agua y en los sedimentos son importantes componentes de los ecosistemas acuáticos y los principales desintegradores de la materia orgánica (Wetzel, 1982).

En términos absolutos, los sedimentos de la región GP3 presentan una baja concentración de biomarcadores bacterianos, debido principalmente a la pobre acumulación de

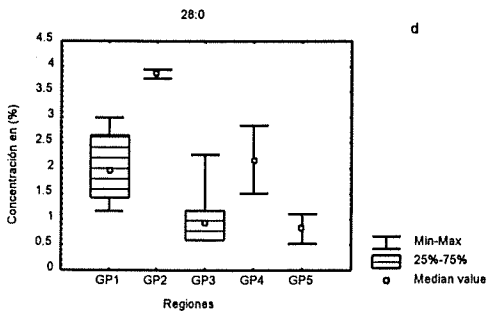
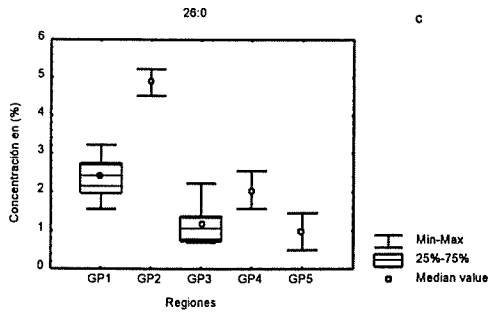
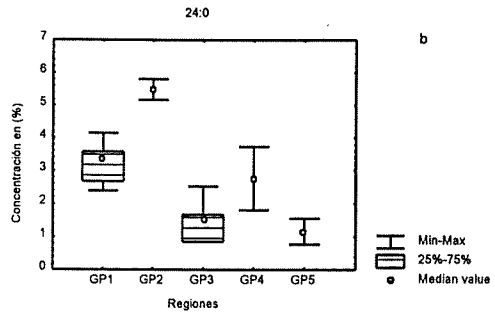
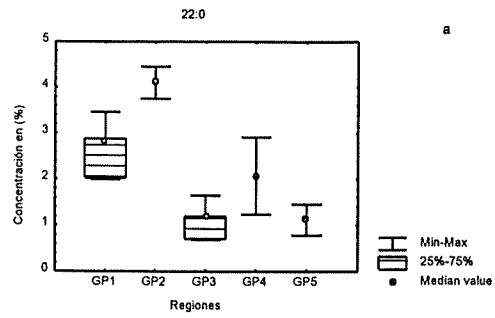


Fig. 21.- Diagrama de cajas y bigotes para los ácidos grasos  
a) 22:0, b) 24:0, c) 26:0 y d) 28:0.

MO en esta área. Meyer *et al.* (1978) reportaron que las bacterias no habitan sedimentos de playa expuestos a la acción del oleaje y la marea, mientras que Dale (1974) y DeFlaun y Mayer (1983) reportaron que el número de bacterias está positivamente correlacionado con el contenido de materia orgánica del sedimento y negativamente correlacionado con el tamaño de grano. El aumento de la contribución bacteriana relativa (Fig.18) en la región GP3 sugiere que existe aporte de biomarcadores bacterianos por parte de la columna de agua, debido al posible acoplamiento biogeoquímico con la productividad primaria. Cole (1988) examinó datos de 70 estudios de diversos ecosistemas acuáticos, y determinó que la producción bacteriana puede ser alrededor de 30% de la producción primaria integrada para la columna de agua. Por otro lado, sin embargo, anteriormente se mencionó que esta región GP3 presenta una mayor contribución fitoplanctónica y una menor contribución terrígena. Esta observación sugiere que en esta zona es mínima la acumulación de material terrígeno y que el poco material orgánico que se deposita es principalmente plancton de la columna de agua suprayacente. Ya que esta zona es de mínima sedimentación, el material fitoplanctónico depositado debe tener un tiempo de residencia en el sedimento relativamente corto. Por lo tanto, las bacterias en esta región tienen a su disposición un sustrato relativamente lábil lo que puede favorecer su crecimiento y por lo tanto su dominio sobre otras fuentes.

En la región GP2 y en las muestras del cañón en la región GP1, el alto contenido de lodos favorece la acumulación de carbono orgánico y por lo tanto el incremento de la actividad bacteriana. En estas zonas profundas el aporte de biomarcadores bacterianos desde la columna de agua debe ser menos importante que el aporte por la biomasa formada *in situ*, ya que durante su transporte al fondo las partículas tienen mayor oportunidad de ser diagenetizadas.

La fuente bacteriana en la región GP4 muestra un decremento en su contribución relativa debido a la rápida remoción del sustrato del fondo en la estación E-27 lo que limita el desarrollo

de las bacterias y/o a la dilución de la señal bacteriana por el incremento en la señal terrígena debida a los aportes desde el Estero de Punta Banda.

El grupo GP5 está definido por dos estaciones distantes entre si, la estación E16 ubicada frente al puerto de Ensenada y la estación F19 en la parte sur de las islas Todos Santos. Este grupo principalmente lo caracteriza un bajo porcentaje de sedimentos finos (10-25%) y un "alto" (considerando el alto contenido de arenas finas) porcentaje de MO (2.2 a 3.0 %). La estación E16 está influenciada por las descargas de aguas residuales y posiblemente por la rada portuaria, ubicadas dentro de la celda litoral -II (Fig. 3), lo que propicia una zona con alto contenido de MO lo que favorece la proliferación de bacterias. Es mas difícil explicar como la estación F19, tan alejada de la costa, presenta las mismas características que la estación E16, aunque una posible razón es que el material depositado es producto del vertimiento de los dragados del puerto que se han realizado en los últimos 30 años (Romero-Vargas, 1995). Esta misma explicación ha sido propuesta por Mendoza-Vega (1996) para explicar las altas concentraciones de hidrocarburos poliaromáticos que encontró en una estación del cañon submarino. Mendoza-Vega (1996) también reportó un parche (estación 14) con alta concentración de hidrocarburos poliaromaticos ubicado cerca de la estación E16, lo que refuerza la hipótesis de la posible influencia en esta zona de material proveniente de la rada portuaria.

El análisis de varianza muestra que los ácidos grasos 10Me-16:0, i-17:0, 18:1w7 y a-17 no presentan diferencias significativas entre regiones, mientras que los ácidos i-15:0, a-15:0, i-16:0 y 17:1 discriminan entre las regiones GP4 y GP5 principalmente, como lo ratifican los diagramas de cajas y bigotes (Fig. 22)

Los diagramas de cajas y bigotes muestran que los ácidos grasos i-15:0 y i-16:0 (Fig. 22 a,c) muestran los valores mas altos en términos de medianas en los grupos GP1, GP3 y GP5 y son importantes moléculas para la discriminación con los grupos GP4 y GP5. En el caso de los

ácidos grasos  $\alpha$ -15 y 17:1 la mediana del GP3 disminuye y el 25 % de sus datos tienden a ser bajos y también se observa un incremento en la dispersión de los datos por lo que únicamente estas moléculas ayudan a discriminar al GP3 del GP1 y GP5 (Tabla II).

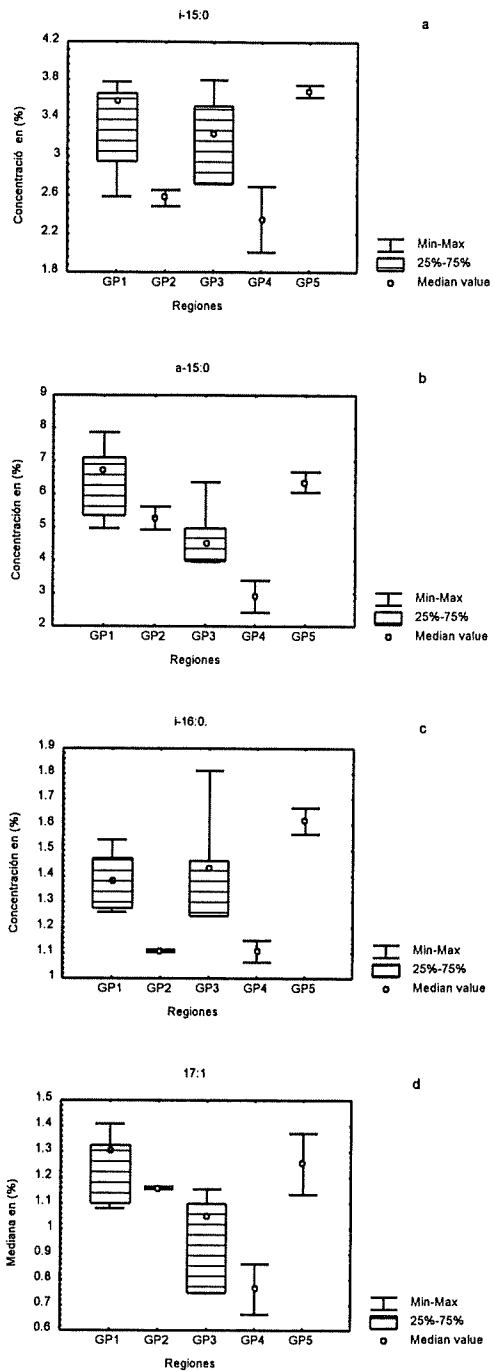


Fig. 22- Diagrama de cajas y bigotes para los ácidos grasos a) i-15:0, b) a-15:0, c) i-16:0, d) 17:1.

#### V.3.4.- Contribución zooplanctónica

La fuente zooplanctónica presenta un porcentaje de contribución en las regiones GP1, GP2 y GP3 cercano a 15%, a diferencia de los grupos GP4 y GP5 donde el porcentaje de contribución aumenta a cerca de 20% (Fig. 18).

El aporte de ácidos grasos de origen zooplanctónico aparentemente es homogéneo en la BTS, por lo que la contribución relativa de ácidos grasos de origen zooplanctónico es controlada principalmente por el efecto de la removilización diagenética en la columna de agua y por los factores que controlan la distribución y preservación de la MO en los sedimentos superficiales de la BTS. Jiménez-Pérez (1989) reportó que las variaciones temporales y espaciales en abundancia y composición zooplanctónica en estaciones cercanas y lejanas de la costa, dentro de la BTS, no fueron significativas.

La contribución de ácidos grasos de origen zooplanctónico en las regiones GP1 y GP3 guarda la misma proporción, en referencia a la contribución fitoplanctónica. La parte interna de la bahía presenta una alta producción fitoplanctónica, por lo que se favorece el incremento de la biomasa zooplanctónica. Los organismos zooplanctónicos, al consumir grandes cantidades de organismos fitoplanctónicos (30-50% de su peso corporal por día; Raymond, 1980), generan productos de degradación que son rápidamente incorporados dentro de los pellets fecales. Estas partículas tienen importantes cantidades de ácidos grasos monoinsaturados de origen zooplanctónico (Neal *et al.*, 1986). Este material fecal sufre una rápida sedimentación la cual puede ocurrir en forma de macroagregados y pellets fecales producidos en las capas superficiales durante los períodos de alta producción primaria (Deuser *et al.*, 1981). El alto flujo de material fecal alcanza el fondo rápidamente y sufre una menor alteración en la columna de agua, con respecto a los ácidos grasos de origen fitoplanctónico. Las proporciones más altas en la región GP3 son explicadas por los mismos mecanismos que afectan a la fuente fitoplanctónica

en dicha zona, es decir, está controlada principalmente por la hidrodinámica y por el tipo de sedimento. En la región GP2 la contribución zooplanctónica incrementa en comparación con la fitoplanctónica, lo que sugiere que el efecto diagénético en la columna de agua es mayor por la distancia mayor que tienen que transportarse las partículas. Las moléculas polinsaturadas y los ácidos grasos de cadena corta ( $<C_{18}$ ) de origen fitoplanctónico se degradan con mayor intensidad, en comparación a los ácidos grasos monoinsaturados de cadena media ( $C_{18}-C_{20}$ ) que incorporados en macroagregados o material fecal alcanzan rápidamente el fondo.

El aumento de la contribución zooplanctónica en el grupo GP4 (Fig. 18), posiblemente se deba a la influencia del Estero de Punta Banda. Morales- Zamorano *et al.* (1991) analizaron 52 muestras de agua colectadas en la entrada de la laguna y reportaron altas concentraciones de feofitina durante el periodo de primavera, debido posiblemente al pastoreo por organismos microzooplanctónicos. Estos autores reportaron una razón biomasa microzooplanctónica / biomasa fitoplanctónica de 1.8, la cual es mayor que en otras áreas costeras donde se han reportado razones 2 ordenes de magnitud menores (Azam y Ammerman, 1984). Si consideramos que el área del GP4 es la zona de enlace entre la bahía y la laguna costera es posible que se manifieste dicha influencia, como se sugirió para la contribución de plantas terrestres. En el GP5 el incremento en la contribución zooplanctónica probablemente se deba a que se encuentra un parche lodoso somero con una fuerte influencia bacteriana que degrada preferencialmente el material fitoplanctónico y debido a una posible lluvia de pellets que no son degradados durante el transcurso hacia el fondo y al depositarse estas moléculas son menos lábiles y por lo tanto más resistentes a la degradación bacteriana.

## VI.-CONCLUSIONES

El índice  $C_{24:0}/C_{16:0}$ , la concentración de los AGT y la concentración de MO indican que las zonas más profundas, ubicadas en la parte externa de la bahía y en la pendiente del cañon submarino, son sitios de acumulación y preservación de ácidos grasos.

En base al contenido de ácidos grasos, los sedimentos superficiales de la BTS se clasificaron en cinco regiones, mostrando una zonación similar a la propuesta por Walton (1955) y Riveroll-Schroeder (1985). Esta regionalización está controlada principalmente por las condiciones hidrodinámicas y por el aporte de sedimentos y de carbono hacia la bahía.

Los ácidos grasos en los sedimentos superficiales reflejan los aportes de seis fuentes distintas: bacterias, plantas vasculares, organismos zooplanctónicos, dinoflagelados y organismos fitoplanctónicos. En cada región, la contribución relativa de cada una de estas fuentes está determinada por la intensidad de los aportes desde la columna de agua, la susceptibilidad diagenética de los diferentes ácidos grasos y las características hidrodinámicas de cada zona.

El incremento en la contribución relativa de ácidos grasos terrígenos en los sitios profundos sugiere que la composición en estas zonas está determinada por el transporte y la depositación de los sedimentos finos y la mayor resistencia a la diagénesis de los ácidos grasos terrígenos.

La contribución de la fuente bacteriana en las zonas más someras y dinámicas se relacionó con la productividad primaria en la columna de agua, debido al posible acoplamiento biogeoquímico entre la producción primaria y los procesos heterotróficos.

En las zonas profundas, el aporte de los ácidos grasos bacterianos está controlado por la actividad bacteriana *in situ*.

Las diferencias entre las regiones en la contribución fitoplanctónica se deben a una posible diferencia en la productividad de las aguas entre la parte interna y externa de la bahía, así como a las transformaciones diagénéticas de los ácidos grasos fitoplanctónicos en la columna de agua.

La contribución zooplanctónica en cada región está determinada por la menor diagénesis en columna de agua, a su vez determinada por la alta velocidad de asentamiento de las partículas del zooplancton, y por los factores que controlan la acumulación de la MO en los sedimentos.

## VII.- LITERATURA CITADA

- Ackman** R.G., Tocher C.S. and McLachlan J. (1968). Marine phytoplankter fatty acids. *J. Fish. Res. Board Can.* 25, 1603-1620.
- Albers** C.S., Kattner G. and Hagen W. (1996). The compositions of wax esters, triacylglycerols and phospholipids in Arctic and Antarctic copepods: evidence of energetic adaptations. *Mar Chem*, 55: 347-358.
- Alvarez-Borrego** S and Alvarez-Borrego J. (1982). Temporal and spatial variability of temperature in two coastal lagoons *CALCOFI. Rep.*, XVIII : 188-197.
- Alvarez-Sánchez** L.G., R. Hernández-Walls y R. Durazo-Arvizu. (1988). Patrones de deriva de trazadores lagranjeanos en la Bahía de Todos Santos. *Cien. Mar.* 14: 135-162.
- Argote-Espinoza** M.L., Amador-Buenrostro A.y Morales-Zuñiga C. (1975). Distribución de los parámetros de salinidad y temperatura y tendencias de la circulación en la bahía de Todos Santos, B.C. En CICESE (ed) Memorias de la primera reunión de los centros de investigación en Baja California y la institución Scripps de Oceanografía, *CIBCASIO*, Ensenada, B.C., México. 3-30 pp
- Azam** F., Ammerman J.W. (1984). Cycling of organic matter by bacterioplankton in pelagic marine ecosystems: microenvironmental considerations In: Fasham, M.J.R. (de). *Flows of energy and materials in marine ecosystems. Theory and practice*. Plenum Press, New York, 345-360 pp.
- Bayona** J.M., Farren A. and Albaiges J. (1988). Steroid alcohols and ketones in coastal waters of the Western Mediterranean: sources and seasonal variability. *Mar Chem* 27: 79-104.
- Bishop** J.K.B., Ketten D.R. and Edmond J.M. (1978). The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the Cape Basin in the southeast Atlantic Ocean. *Deep Sea Res.*, 25: 1121-1161.
- BOFS**. (1989). Oceans and the global carbon cycle: An introduction to the biogeochemical ocean flux study of NERC marine sciences directorate. *BOFS Office, Plymouth Marine Laboratory, Citadel Hill, Plymouth PL1 2PB, UK* 17pp.
- Castro-Longoria** E. y Hamman M.G. (1989). Biomasa y composición general de la comunidad de zooplancton en la Bahía de Todos Santos, B.C. México, durante el evento de El niño 1982-1983. *Cienc. Mar.*, 15 (4) : 1-20.
- Canuel** E.A. and Martens C.S (1996). Reactivity of recently deposited organic matter: Degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60(10):1793-1806.

- Cole** J.J., Findlay S., and Pace M.L. (1988). Bacterial production in fresh and saltwater ecosystems: a cross-system overview. *Mar Ecol Prog Ser.* 43: 1-10.
- Chuecas** L. and Riley J.P. (1969). Component fatty acids of total lipids of some marine phytoplankton. *J.Mar.Biol. Assoc. U.K.* 49,97-116.
- Currie** B.R. and Johns R.B. (1988). Lipids as indicators of the origin of organic matter in fine marine particulate matter. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* 39:371-383.
- Cruz-Colin** Ma. E. (1994). Balance sedimentario de la Bahía de Todos Santos, B.C., México. *Tesis de Licenciatura.* Facultad de Ciencias Marinas.. UABC. 77pp
- Dale**, N.G. (1974). Bacteria in intertidal sediments: Factors related to their distribution. *Limnol. Oceanogr.* 19: 509-518.
- Davis**, J.C. (1986). Statistics and data analysis in geology. Second Ed. John Wiley and Sons. New York. 646 p.
- Dean** E.W. (1974). Determination of carbonate and organic water, calcareous sediments and sedimentary rocks by loss of ignition: comparison with other methods. *J. Sediment. Petrology.* 44 : 242-248.
- DeFlaun** M.F. and Mayer L.M. (1983). Relationships between bacteria and grain surfaces in intertidal sediments. *Limnol. Oceanogr.* 28: 873-881.
- Deuser** W.G., Ross E.H. and Anderson R.F. (1981). Seasonality in the supply of sediments to the deep Sargasso Sea and implications for rapid transfer of matter to the deep ocean. *Deep. Sea. Res.* 28: 495-505.
- Eglinton** G., Hamilton R.J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Sci.* 156: 1322-1335.
- Emery** K.O., Gorsline D.S., Uchupi E. and Terry R.D. (1957). Sediments of three bays of Baja California: Sebastian Viscaíno, San Cristobal, and Todos Santos. *J. Sediment. Petrology.* 2: 95-115.
- Folk** R.L. (1974). Petrology of sedimentary Rocks. (ed). Hemphill Publishing Company. Austin, Texas. 37 pp.
- Findlay** S., Pace L.M., Lints D. and Cole J.J., Caraco N.F., and Peierls B. (1991). Weak coupling of bacterial and algal production in a heterotrophic ecosystem: The Hudson river estuary. *Limnol. Oceanogr.* 36: 268-278.
- García-Gastelum**, A. (1997). Clasificación integral del litoral costero de la Bahía de Todos santos, B.C., México. *Tesis de Licenciatura.* Facultad de Ciencias Marinas. UABC. 80 pp.

- Gaxiola-Castro G.** (1984). Productividad primaria y algunos parametros de la relación fotosíntesis-luz en el fitoplancton marino. *Tesis de Maestría*. CICESE. 127pp
- Gómez-Valdéz J.** (1983). Estructura hidrográfica promedio frente a Baja California. *Cienc. Mar.*, 9 (2): 75-86.
- González-Morales A.T y Gaxiola-Cstro.G.** (1991). Variación día a día de las características fisico-químicas, biomasa y productividad primaria del fitoplancton en una zona de surgencia costera de Baja California. *Cienc. Mar. Vol 17 (3): 21-37.*
- Haddad R.I. and Martens C.S.** (1987). Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin:9. Sources and accumulation rates of vascular plant-derived organic material. *Geochim Cosmochim. Acta.* 51: 2991-3001.
- Haddad R.I., Martens C.S., and Farrington J.W.** (1992). Quantifying early diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulation coastal marine sediment. *Organic Geochem.* 19: 205-216.
- Haines T.H.** (1971). Progress in Chemistry of fats and other lipids. Pergamon, Oxford. Vol 11 : 297-345.
- Hayakawa K., N. Handa N. Ikuta and M. Fukuchi** (1996). Downward fluxes of fatty acids and hidrocarbons during a phytoplankton bloom in the austral summer in Breid Bay, Antartica. *Org. Geochem.*, 24:511-521.
- Hedges J.I.** (1992). Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Mar Chem.*,39: 67-93.
- Hedges J.I. and Prahl F.G.** (1993). Early diagenesis: consequences for applications of molecular biomarkers. In : *Organic Geochemistry* (ed M.Engel and S. Macko). Plenum Press New York 237-253 pp.
- Henrichs S.M.** (1992). Early diagenesis of matter organic matter in marine sediments: Progress and perplexity. *Mar. Chem.*, 39, 119-149.
- Katter G. and Krause M.** (1989). Seasonal variations of lipids (Wax Esters, Fatty Acids and Alcohols) in Calanoid Copepods from the North Sea. *Mar Chem* 26:261-275.
- Kawamura K. and Ishiwatari R.** (1994). Fatty acid geochemistry of a 200m sediment core from lake Biwa, Japan Early diagenesis and paleoenvironmental information. *Geochim. Cosmochim. Acta.K.* 48 : 251-266.
- Killops S.D. and Killops V.J.** (1993). An introduction to Organic Geochemistry. Longman Scientific & Technical. 265 pp.

- Kortzinger A.**, D.E. Schulz-Bull G. Petrick and. Duinker J.C. (1994). Evidence for dissolution of fatty acids in sediment tramps: impact on flux estimates. *J. Geophys. Res.*, 99(C2), 3407-3415.
- Jeng W.L.** and Chen M.P.(1995). Grain size effect on bound lipids in sediments off northeastern Taiwan. *Org. Geochem.*, 23:301-310.
- Jiménez-Pérez L.C.** (1989). Variación temporal del zooplancton de la Bahía de Todos Santos B.C. México. *Cienc. Mar.*. 15: 81-96.
- Joseph J.D.** (1975). Identification of 3,6,9,12,15 octadecapentaenoic acid in laboratory-cultured photosynthetic dinoflagellates. *Lipids*. 10: 395-403.
- LeBlanc C.G.**, Bourbonniere R.A., Schwarcz H.P. and Risk M.J. (1989). Carbon isotopes and fatty acids analysis of the sediments of Negro Harbour, Nova Scotia, Canada. *Est. Marine Coastal Shelf Sci.* 28: 261-276.
- Lee R. F.**, Hirota J. and Barnett A.M. (1971). Distribution and importance of wax esteres in marine copepods and other zooplankton. *Deep. Sea. Res.*, 18: 1147-1165.
- Leenherr M.J.**, Flessland K.D. and Meyers P.A. (1984). Comparison of lipid character of sediments from the great lakes and the Northern Atlantic. *Organic Geochemistry* 7: 141-150.
- Manjarrez-Peña.** (1987). Contribución al estudio de fuentes de contaminación por materia orgánica y sus aportes a la B.T.S. *Tesis Licenciatura*. Facultad de Ciencias Marinas. UABC. 69 pp.
- Martin J.M.**, Knauer G.A., Karl D.M. and Broenkow W.W., (1987). Vertex: carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Res.*, 34: 267-285.
- Mathus-Hernandez Ma del C.E.** (1991). Tasas de pastoreo diarias del zooplancton en una localidad costera de B.C. México. *Tesis de Maestría*. CICESE. 64pp.
- Mayer L.M.**, Rahaim P.T., Guerin W., Macko S.A., Watling L., and and Anderson F.E. (1985). Biological and granulometric controls on sedimentary organic matter of an intertidal mudflat. *Est. Marine Coastal Shelf Sci.* 20 : 491-504.
- Mayer L.M.** (1993). Organic matter at sediment-water interface. In: *Organic Geochemistry* (ed. M.Engel and S.Macko) 171-184pp.
- Mayer L.M.** (1994). Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. . *Geochim Cosmochim. Acta.* 58: 1271-1284.

- Mayzaud P.**, Chanut J.P, and Ackman R.G. (1989). Seasonal changes of the biochemical composition of marine particulate matter with special reference to fatty acids and sterols, *Marine Ecol. Prog.Ser.* 56. 189-204.
- Mendoza-Vega E.** (1996). Origen y transporte de algunos hidrocarburos poliaromáticos en sedimentos recientes de la Bahía de Todos Santos, B.C., México. *Tesis Licenciatura.* Facultad de Ciencias Marinas. UABC. 78 pp.
- Meyer R.L.** (1978). Uptake of glucose by bacteria in the sediment. *Mar. Biol.* 44: 293-298.
- Millán-Nuñez. E y Loya-Salinas D.H.** (1993). Variabilidad temporal del fitoplancton en una zona costera del noroeste de Baja California. *Cienc. Mar.* 19 (1): 61-74.
- Millán N.R. and Rivas L. A.M.** (1988). Nutrientes y clorofilas en la Bahía Todos Santos (mayo 1983). *Cienc. Mar.. Vol 14 (4):* 23-42.
- Morales Z.L.A., Cajal M.R., Orellana C.E. y Jimenez P.L.C.** (1991). Effect of tidal dynamics on a planktonic community in a coastal lagoon of Baja California, Mexico. *Mar Ecol. Prog. Ser.* 38 : 229 - 239.
- Neal A.C., Prahl F.G., Eglinton G., O'Hara S.C.M. and Corner E.D.S.,** (1986). Lipid changes during a planktonic feeding sequence involving unicellular algae, *Elaunius nauplii* and adult *Calanus*. *J. Mar. Biol. Assoc U.K.*, 66: 1-13.
- Nichols P.D., Klumpp D.W., and Johns R.B.** (1982). Lipid components of the seagrasses *Posidonia australis* and *Heterozostera transmanica* as indicators of carbon source. *Phytochem.* 21: 1613-1621.
- Nichols P.D., Klumpp D.W., and Johns R.B.** (1985). Lipids components of the epiphyte material suspended particulate matter and cultured bacteria from a seagrass, *Posidonia australis*, community as indicators of carbon source. *Comp. Biochem Physiol.* 80B, 315-325.
- Nichols D.S., Nichols P.D. and Sullivan C.W.** (1993). Fatty acid sterol and hydrocarbon composition of Antarctic sea-ice diatom communities from McMurdo Sound Antarct. *SCI.* 5: 271-278.
- Odum E.P.** (1971). *Fundamentals of ecology*, 3er Edition. Sanders.Philadelphia.
- Parkes R.J. and Taylor J.** (1983). The relationship between fatty acid distributions and bacterial respiratory types in contemporary marine sediments. *Estuarine Coastal Mar Shelf Sci.* 16 : 173-189.
- Perry G.J., Volkman J.K., Johns R.B and Bavor Jr. H.J.** (1979). Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta.* Vol 43 : 1715-1725

- Pöhl** y Zurheide. (1979). Fatty acids and lipids of marine algae and control of their biosynthesis by environmental factors In: Hoppe, H.A., Levring, T., Tanaka Y. (ed) *Marine algae in pharmaceutical Science*. Walter de Gruyter Berlin 473-523 pp.
- Premuzic** E.T., Benkovitz C.M., Gaffney J.K., and Walsh J.J. (1982). The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Org. Geochem.* 4: 63-77.
- Pugh** P.R. (1971). Changes in the fatty acid composition of *Cosinodiscus eccentricus* with culture algae and salinity. *Mar Biology* 11: 118-124.
- Raymont** J.E.G. (1980). Plankton and productivity in the ocean. 2nd Edition. Pergamon Press. Vol. 1 Phytoplankton. 489 p.
- Rajendran** N., Suwa Y., and Urushigawa Y. (1993). Distribution of phospholipid ester-linked fatty acid biomarkers for bacteria in the sediment of Ise Bay, Japan. *Mar Chem* 42:: 39-56.
- Rios-Mendoza** L.M. (1994). Hidrocarburos clorados en sedimentos superficiales de la costa Noroccidental fronteriza, México-EUA y Bahía de Todos Santos, Baja California México. *Tesis de Maestría*. Facultad de Ciencias Marinas U.A.B.C. 84 pp.
- Rivas-Lozano** A.M y Millán-Nuñez, R. (1991). Distribución y abundancia del fitoplancton en la Bahía de Todos Santos. (Mayo, 1983). *Cienc. Mar.* 17 (1) : 13-24.
- Reemtsma** T. and Ittekkot V. (1992). Determination of factors controlling the fatty acid composition of settling particules in the water column by principal-component analysis and their quantitative assessment by multiple regression, *Org. Geochem.*, 18, 121-129.
- Riverroll-Shroeder** E.G. (1985). Distribución de materia orgánica en los sedimentos de la Bahía Todos Santos, Baja California , México. *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Ciencias Marinas, U.A.B.C. 65 pp.
- Romero-Vargas** P.I. 1995. Metales Pesados y su fraccionación química en sedimentos de Bahía Todos Santos, Baja California , México. *Tesis de Maestría*. Facultad de Ciencias Marinas U.A.B.C. 86 pp.
- Sañudo** W.S.A. Rivera D.I., Segovia Z.J.A., Orozco B.M.V., Delgadillo H.F. y del Valle V.J., 1985. Estado actual de la contaminación en la B.T.S, B.C. Diagnostico y alternativas para su reducción y control. *Reporte Técnico 85-01- IIO*. UABC. 32pp.
- Sargent**, J.R., Eilersten H.C., Falk P. S., and Taasen J.P. 1985. Carbon assimilation and lipid production in phytoplankton in northern Norwegian fjords. *Mar Biol* 85: 109-119.

- Scibe**, P., Fillaux J., Laureillard J., Denant V., y Saliot A. (1991). Fatty acid as biomarkers of planktonic inputs in the stratified estuary of the Krka river, Adriatic sea: relationship with pigments. *Mar. Chem.* 32: 213-227
- Secretaria de Marina** .(1974). Estudio geografico de la región de Ensenada ,B.C. 465 pp
- Segovia-Zavala** .A. y Galindo B.M.S. (1984). Fuentes de contaminación por materia orgánica en la bahía de Todos Santos, Baja California. *Cienc. Mar.* 10 : 19-26.
- Sicre** M.A., J.L. Paillasseur J.C. Marty and. Saliot A. (1988). Characterization of seawater samples using chemometric methods applied to biomarker fatty acids. *Org. Geochem.*, 12: 281-288.
- Skerratt** J.H., Nichols P.D., McMeekin T.A and. Burton H (1995). Seasonal and inter-annual changes in planktonic biomass and community structure in eastern Antarctica using signature lipids. *Mar. Chem.* 51: 93-113.
- Smith** D.J., Eglinton G. and Morris R.J. (1983). The lipid chemistry of an interfacial sediment from the Peru continental shelf: fatty acids, alcohols, aliphatic ketones and hydrocarbons. *Geochim Cosmochim. Acta* 47: 2225-2232.
- Suess** E. (1973). Intereaction of organic compounds with calcium carbonate-II. Organo-carbonate association in Recent sediments. *Geochim Cosmochim. Acta* 37: 2435-2447.
- Summons** R.E. (1993). Biogeochemical Cycles : A review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation, and composition. In: *Organic geochemistry*. Eds Engel M.H and Macko S.A. Plenum- Press, New York,1993. 3-22 pp.
- Sun** M.Y. and Wakeham S.G. (1994). Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 58: 3395-3406.
- Hama** T. (1991). Production and turnover rates of fatty acids in marine particulate matter through phytoplankton photosynthesis. *Mar Chem.* 33: 213-227 pp.
- Hayakawa** K., Handa N., Kawanobe K. and Wong C.S. (1996). Factors controlling the temporal variation of fatty acids in particulate matter during a phytoplankton bloom in a marine mesocosm. *Mar. Chem.* 52: 233-244.
- Tanoue** E. and Handa N. (1979). Differential sorption of organic matter by various sized sediment particles in Recent sediment from the Dering Sea *J. Oceanogr. Soc. Japan* 35: 199-208.

- Taylor J. and Parkes R.J.** (1983). The cellular fatty acids of sulphate reducing bacteria *Desulfobacter sp.*, *Desulfobulbus sp.*, and *Desulfovibrio desulfuricans*. *J. Gen. Microbiol.* 129, 3303-3309.
- Tegelaar E.W., De Leeuw J.W., Derenne S., and Largeau C.** (1989). A reappraisal of kerogen formation *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53: 3103-3106.
- Villegas-Jiménez, A.** (1994). Determinación de algunos hidrocarburos alifáticos y poliaromáticos en sedimentos recientes de la Bahía de Todos Santos. *Tesis de Licenciatura.* Facultad de Ciencias Marinas. U.A.B.C. 81 pp.
- Volkman J.K. and Johns R.B.** (1977). The geochemical significance of positional isomers of unsaturated acids from an intertidal zone sediment. *Nature* 267: 693-694.
- Volkman J.K., Johns R.B., Gillan F.T., Perry G.J. and Bavor H.J.** (1980). Microbial lipids of an intertidal sediments-I fatty acids and hydrocarbons. *Geochim Cosmochim Acta.* 44: 1133-1143.
- Wakeham, S.G. and Beier J.A.** (1991). Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. *Deep sea Res.*, 38, suppl.2: s-943-968.
- Wakeham S.G. and Canuel E.A.** (1989). Fatty acids and sterol of particulate matter in a brackish and sea sonally anoxic Coastal Salt Pond. *Org. Geochem.*, 16, 703-713.
- Wakeham G. S y Lee C.** (1993). Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column. In: *Organic geochemistry*. Eds Engel M.H and Macko S.A. Plenum- Press, New York, 1993. 145-170 pp.
- Walton-William R.** (1955). Ecology of living benthonic foraminifera Todos Santos Bay, Baja California. *J. Paleontol.* 29 : 952-1018.
- Weliky, K.** (1983). Clay organic associations in marine sediments: Carbon, nitrogen, and amino acids in the fine grained fraction. *M.S. Thesis.* Oregon State Univ.
- Wetzel R.G.** (1982). *Limnology.* Saunders Publishing Philadelphia.
- Zhukova N.V and Aizdaicher N.A.** (1995). Fatty acid composition of 15 species of marine microalgae. *Phytochemistry*, 39: 351-356.

**ANEXO-I**

**NOMENCLATURA DE ACIDOS GRASOS**

## LIPIDOS

### Definición y Clasificación :

Los ácidos grasos pertenecen a la familia de los lípidos. Los lípidos son biomoléculas hidrofóbicas, fácilmente extraídos de matrices orgánicas e inorgánicas por medio de solventes orgánicos (Parrish,1988). Existen varias clases de lípidos, pero las propiedades distintivas de todos ellos derivan de la naturaleza hidrocarbonada de la porción principal de su estructura.

Los lípidos pueden ser clasificados según Hines (1973) en:

- a) Lípidos neutros (hidrocarburos, alcoholes, amino-alcoholes, ácidos grasos, ceras, esteroides y alcoholes vitamínicos y esteroides de alcoholes polihidricos)
- b) Lípidos polares o complejos (fosfolípidos, glucolípidos, lípidos que contienen sulfuros)

### ACIDOS GRASOS

Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos de cadena larga cuya fórmula general es:  $C_nH_m-COOH$ , en donde  $C_nH_m$  es la cadena hidrocarbonada ligada al grupo carboxílico. Ocurren en muchas formas con variaciones en el tipo de ramificaciones, número de dobles enlaces y presencia de grupos funcionales.

### NOMENCLATURA

Comúnmente se simbolizan con una notación taquigráfica i.e ***cis-18:1w9*** , que indica la longitud de la cadena carbonada y el número de la posición y configuración de los dobles enlaces donde el número seguido de w es la posición del doble enlace iniciando a contar a partir del grupo carboxílico hacia el final de la cadena de tal forma que el carbono carbonílico siempre es considerado el primer carbono (C-1). En ácidos

grasos polinsaturados es únicamente necesario dar la posición del primer doble enlace, todos los demás son alternados por un átomo de carbono i.e 20:4 w 6 en el cual el primer doble enlace C=C ocurre entre el C-6 y el C-7 y los otros tres enlaces C=C son entre el C-8 y C-9, C-10 y C-11, C-12 y C13.

Una forma alternativa es sin embargo frecuentemente utilizada en la cual la posición del primer doble enlace es numerado a partir del final de la molécula por lo que el símbolo w es reemplazado por  $\Delta$ , i.e el ácido **trans-18:1w7** es igual al ácido **trans-18:1 $\Delta$  11**. Otra forma de representar la delta es por medio (**n-x**), donde **x** representa el número de átomos de carbono antes de terminar la cadena hacia el metilo. Comúnmente se encuentran isómeros geométricos **cis** y **trans**; cuya diferencia radica en la orientación espacial de los enlaces **cis** si se encuentran los enlaces de un mismo lado y **trans** si los enlaces se encuentran en lados opuestos. Una nueva forma de representar es por medio de dos nuevos símbolos **E** para el enlace tipo **trans** y **Z** para el enlace tipo **cis**.

Ejemplos :

Acidos saturados:

Símbolo: 12:0

Estructura: CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH

Fórmula condensada : CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-COOH

Nombre Común : Acido laurico.

Acidos saturados monoramificados:

Dos principales tipos son conocidos en este grupo, la serie **iso** se usa para designar una ramificación monocarbonada en el penúltimo carbono de la cadena a partir del grupo carboxílico.

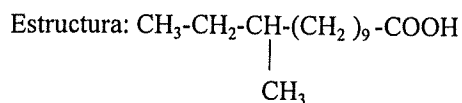
Símbolo: i 14:0

Estructura: CH<sub>3</sub>-CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-COOH  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Nombre : 12-metiltridecanoico.

El prefijo *anteiso* denota el isómero de un compuesto que tiene una ramificación monocarbonada en el antepenúltimo carbono a partir del grupo carboxílico.

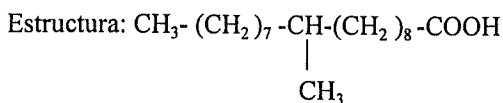
Símbolo: a 14:0



Nombre : 11-metiltridecanoico.

Pueden existir enlaces cuyo grupo metil es localizado en la parte central de la cadena.

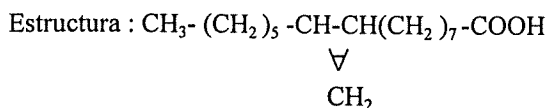
Simbolo: Me-10-19:0



Nombre : D-10-metiloctadecanoico.

Acidos multiramificados ; ciclopropano y ciclopropeno:

Formula:  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$  (cy -C17:0)

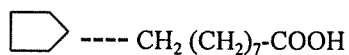


Nombre : ácido ciclopropano-C<sub>17</sub>; ácido *cis*-9,10-

Acidos grasos ciclopentano

Fórmula:  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$

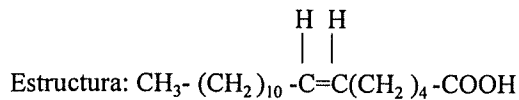
Estructura :



Nombre: ácido aleprico; ácido 9-(2-ciclopentil)-nonanoico

Acidos normales monoinsaturados, ocurre principalmente el isómero *cis* (Z)

Formula:  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (18:1w 6 -Z)

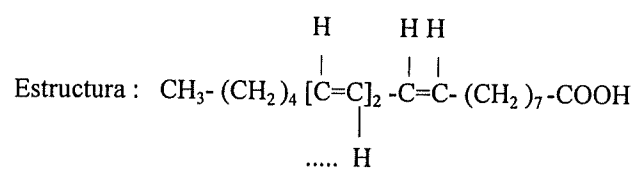


Nombre : ácido petroselenoico; ácido *cis*-6 octadecenoico

]

Acidos grasos normales polinsaturados con dos ó más insaturaciones

Formula :  $C_{18} H_{32} O_2$  (18:3w 9,11,13-Z,E,E)



Nombre: ácido elostearico *cis-9-trans-11-trans-13*-Octadecatrienoico

**ANEXO -II**

**FRAGMENTOGRAMAS TIPICOS  
DE  
METIL-ESTERES DE ACIDOS GRASOS**

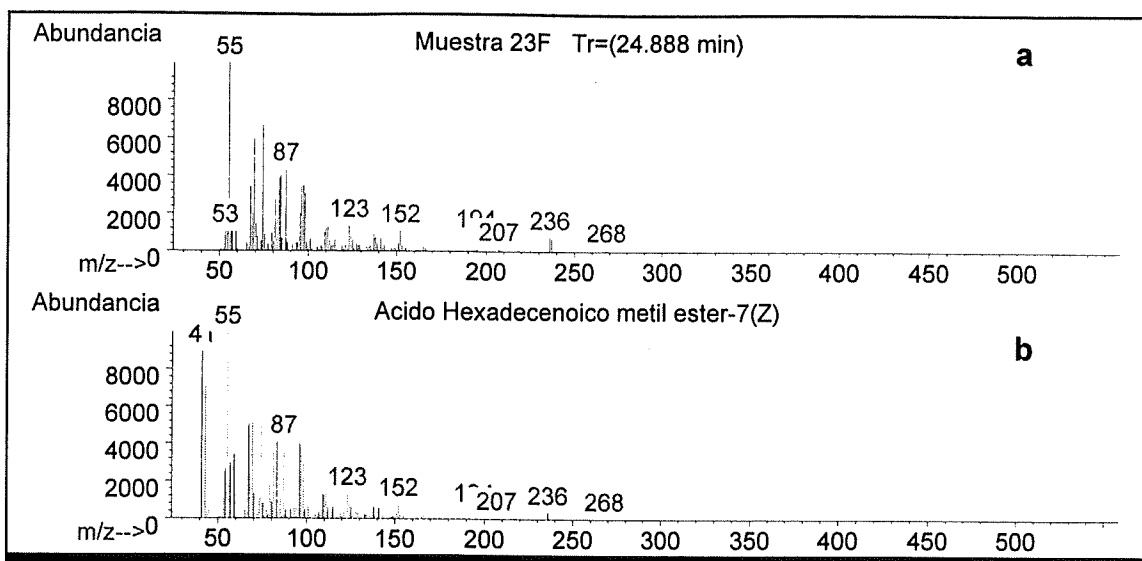


Fig. II.1.- Fragmentogramas del ácido hexadecenoico, metil ester con una probabilidad de similitud de 94%. (a) Espectro de la muestra 23F. (b) Espectro de un estandar puro.

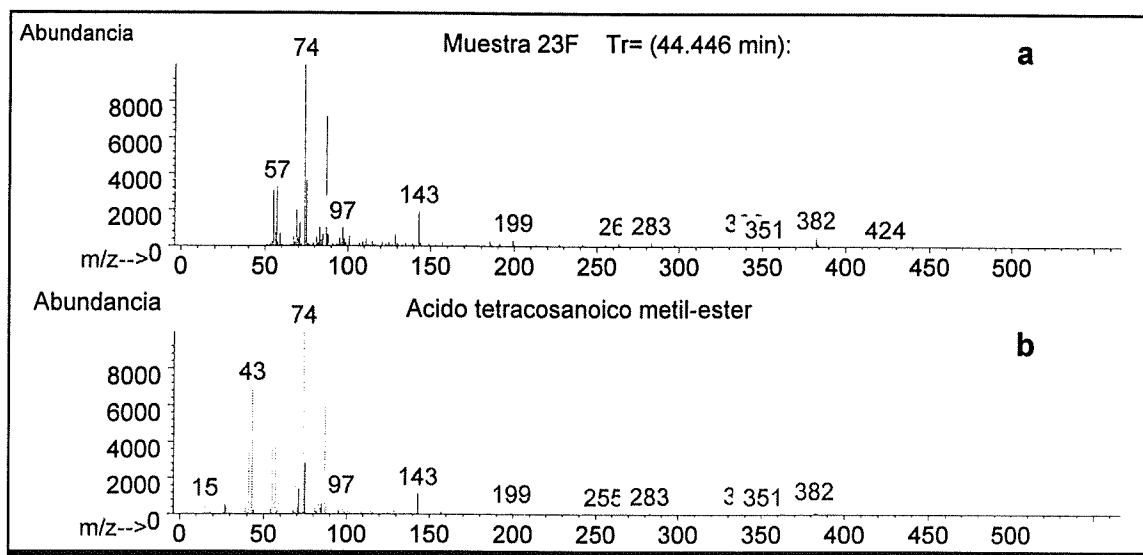


Fig. II.2.- Fragmentogramas del ácido tetracosanoico, metil ester con una probabilidad de similitud del 99%. (a) Espectro de la muestra 23F. (b) Espectro de un estandar puro.

## **ANEXO III**

### **TABLA DE RESULTADOS**

**Tabla III.1. Carga de los factores (modo-R) para las fuentes de ácidos grasos e los sedimentos superficiales en la BTS.**

<b>Variable</b>	<b>Comunalidad</b>	<b>Factor 1</b>	<b>Factor 2</b>	<b>Factor 3</b>	<b>Factor 4</b>	<b>Factor 5</b>
C13_2	.88	.482	.065	-.128	.103	.779
C14_1W9	.87	.564	-.001	.709	.016	.107
C14	.92	.873	.150	.113	.023	.292
I15	.94	.900	.127	.060	.181	.296
A15	.93	.948	.105	-.042	.090	.092
I16	.94	.828	.187	.228	.242	.335
C16_1W9	.93	.629	.189	.283	.575	.288
C16_1W7	.91	.402	.319	.210	.211	.733
C16_1W11	.90	.895	-.067	.073	-.114	-.331
ME10_C16	.90	.813	-.049	.275	.161	.301
I17	.92	.697	.183	.202	.399	.344
A17	.92	.799	.238	.086	.393	.183
CY17	.91	.600	.028	.390	.075	.615
C17_1	.93	.859	.239	.056	.265	.241
C18_3	.74	.391	.115	.465	.261	.309
C18_2	.86	.632	.182	.357	.057	.514
C18_1W9	.84	.531	.170	.555	.212	.365
C18_1W7	.93	.720	.277	.337	.262	.351
C20_4	.90	.217	.683	.454	.142	.062
C20_5	.90	.224	.697	.449	.164	.066
C20_1W11	.84	.276	.462	.543	.425	.035
C20	.92	.582	.603	.391	.139	.174
C22P1	.83	.266	.229	-.057	.854	.048
C22P3	.88	.127	.438	.234	.791	.027
C22P4	.85	.144	.181	.335	.803	.211
C22_1	.80	-.061	.261	.796	.319	.026
C22	.91	.353	.835	-.126	.259	-.019
C24	.93	.184	.921	-.030	.219	.063
C26	.91	.005	.924	.071	.162	.121
C28	.90	-.111	.899	.214	.057	.154
<b>Eige-valor</b>		<b>16.41</b>	<b>4.55</b>	<b>1.97</b>	<b>1.61</b>	<b>1.34</b>
<b>%-var-tot</b>		<b>54.71</b>	<b>15.19</b>	<b>6.58</b>	<b>5.38</b>	<b>4.49</b>

**TABLA III.2.- Distancia cuadrada de Mahalanobis**

GRUPO	GP1	GP2	GP3	GP4	GP5
GP1	0				
GP2	350982	0			
GP3	124298E2	8605363	0		
GP4	140881E3	127178E3	696212E2	0	
GP5	383507E2	460351E2	944465E2	326238E3	0

**Tabla III.3 Valores de F a  $p < 0.05$ , del análisis dircriminante en modo-Q**

GRUPO	GP1	GP2	GP3	GP4	GP5
GP1	----				
GP2	1218	----			
GP3	149396	28012	----		
GP4	489170	248394	226631	----	
GP5	133162	89912	307442	637183	----

**Tabla III.4.- Niveles de significancia del análisis discriminante en modo-Q**

GRUPO	GP1	GP2	GP3	GP4	GP5
GP1	-----				
GP2	.000820	-----			
GP3	.000007	.000036	-----		
GP4	.000002	.000004	.000004	-----	
GP5	.000008	.000011	.000003	.000002	-----

**Tabla III.5.- Prueba ji-cuadrada ( $\chi^2$ ) para las raices canónicas discriminantes**

RAIZ	EIGE VALOR	R-CANONIC A	$\chi^2$	df	p-nivel
0	180804E2	1.0	261	64	.000000
1	261	0.99	102	45	.000002
2	16	0.97	50	28	.006438
3	10	0.95	22	13	.042482

Tabla -III.6 Concentraciones individuales de ácidos grasos por estación (µg/g peso seco)

ANALITO	F-1	F-3	F-4	E-7	F-7	F-9	E-10	F-10	E-13	E-15	F-15	E-16	F-19	E-20	F-20	F-21	F-22	F-23	E-25	E-27	E-28	F-31	F-32	F-33
C12:0	0.04	0.38	0.25	0.40	0.28	0.14	0.12	1.52	0.11	0.23	0.28	0.17	0.18	0.11	0.97	0.22	0.44	0.92	0.13	0.10	0.29	0.22	0.02	0.16
C13:P-1	0.02	0.17	0.11	0.03	0.13	0.10	0.02	0.48	0.07	0.06	0.16	0.09	0.08	0.03	0.43	0.07	0.21	0.42	0.03	0.01	0.07	0.09	0.02	0.03
C13:P-2	0.02	0.13	0.10	0.02	0.09	0.11	0.02	0.40	0.05	0.07	0.11	0.05	0.09	0.03	0.04	0.06	0.15	0.32	0.03	0.01	0.07	0.08	0.02	0.03
C13:0	0.04	0.20	0.18	0.04	0.13	0.13	0.03	0.66	0.10	0.10	0.19	0.05	0.10	0.07	0.54	0.12	0.27	0.44	0.08	0.03	0.20	0.12	0.03	0.05
C14:P-1	0.14	0.49	0.49	0.12	0.38	0.47	0.10	1.75	0.31	0.32	0.68	0.30	0.34	0.18	1.56	0.33	0.56	1.93	0.16	0.05	0.26	0.36	0.12	0.15
14:1W	0.04	0.17	0.15	0.02	0.08	0.05	0.06	0.23	0.04	0.09	0.11	0.08	0.18	0.08	0.30	0.11	0.17	0.46	0.07	0.04	0.06	0.09	0.01	0.05
14:1W9-t	0.06	0.29	0.25	0.05	0.12	0.20	0.09	0.26	0.04	0.10	0.21	0.11	0.15	0.10	0.49	0.09	0.25	0.33	0.07	0.06	0.08	0.11	0.04	0.03
C14:0	0.63	2.36	2.55	0.59	1.66	2.00	0.44	9.26	1.47	2.02	3.07	1.39	1.27	1.00	7.40	1.75	2.37	9.20	0.90	0.41	1.30	1.78	0.58	0.89
15:0-i	0.53	1.35	1.24	0.50	1.10	1.26	0.31	4.15	0.91	1.04	1.84	0.89	1.09	0.60	4.02	1.02	1.50	6.49	0.51	0.17	0.74	1.05	0.40	0.44
15:0-a	1.05	2.85	2.46	0.67	2.35	2.73	0.45	8.51	1.56	1.32	3.66	1.64	1.76	1.15	8.49	1.85	3.32	10.87	0.83	0.20	1.10	1.76	0.70	0.57
C15:0	0.26	0.71	0.73	0.38	0.50	0.63	0.21	2.52	0.46	0.70	0.98	0.63	0.61	0.46	2.30	0.06	0.78	3.72	0.61	0.20	0.87	0.80	0.25	0.43
C16:O-i	0.23	0.57	0.55	0.21	0.38	0.54	0.12	1.48	0.36	0.45	0.70	0.39	0.48	0.32	1.48	0.44	0.64	2.61	0.26	0.09	0.29	0.50	0.18	0.21
16:1w9	0.15	0.67	0.62	0.18	0.36	0.56	0.13	1.07	0.31	0.37	0.55	0.34	0.83	0.31	1.04	0.38	0.54	2.72	0.21	0.11	0.23	0.24	0.12	0.17
16:1w7	1.34	3.98	3.10	1.20	2.82	2.94	0.68	7.49	2.24	2.69	3.23	2.37	1.85	2.09	0.17	2.83	4.15	15.10	1.73	0.46	1.99	1.76	0.66	0.83
16:1w11	0.18	0.57	0.52	0.29	0.46	0.48	0.11	2.23	0.41	0.43	0.94	0.38	0.29	0.34	8.16	0.43	0.78	3.14	0.22	0.06	0.46	0.37	0.15	0.06
16:1w9-t	0.25	0.98	0.88	0.20	0.65	0.86	0.17	2.16	0.56	0.74	1.06	0.48	0.54	0.44	2.04	0.72	0.92	4.27	0.26	0.07	0.25	0.37	0.20	0.21
C16:0	2.28	7.20	8.13	2.93	4.35	6.03	1.70	18.52	3.95	7.40	8.72	4.56	4.65	3.68	19.06	4.93	7.10	29.15	3.51	1.86	4.70	6.24	1.97	3.34
16:0-10Me	0.48	1.84	0.99	0.55	0.71	0.90	0.25	1.80	0.50	0.48	1.08	0.60	0.91	0.46	2.66	0.66	1.05	3.18	0.43	0.11	0.52	0.63	0.20	0.21
i-17:0	0.22	0.41	0.41	0.24	0.29	0.41	0.11	0.98	0.29	0.37	0.60	0.26	0.43	0.20	1.07	0.34	0.45	2.83	0.22	0.09	0.23	0.41	0.20	0.27
a-17:0	0.25	0.65	0.67	0.18	0.40	0.53	0.12	1.35	0.34	0.35	0.72	0.36	0.46	0.24	1.41	0.45	0.68	3.27	0.22	0.08	0.21	0.44	0.19	0.24
CY-17:0	0.09	0.31	0.29	0.16	0.21	0.25	0.08	0.62	0.18	0.31	0.33	0.27	0.27	0.17	0.61	0.26	0.33	1.00	0.17	0.08	0.29	0.21	0.08	0.08
17:1w	0.16	0.59	0.58	0.17	0.39	0.51	0.10	1.10	0.33	0.33	0.62	0.28	0.40	0.25	1.20	0.41	0.64	2.29	0.14	0.05	0.22	0.31	0.13	0.13
C17:0	0.32	0.87	0.90	0.55	0.56	0.71	0.36	1.72	0.34	0.68	1.12	0.57	0.77	0.53	2.00	0.07	0.84	3.51	0.46	0.32	0.57	0.71	0.29	0.43
c18:3	0.12	0.17	0.20	0.13	0.17	0.17	0.23	0.30	0.13	0.27	0.29	0.09	0.24	0.12	0.55	0.19	0.24	1.09	0.17	0.05	0.11	0.22	0.12	0.21
18:2w9,12	0.44	0.51	0.59	0.42	1.30	0.66	0.27	1.73	0.51	0.95	1.27	0.30	0.67	0.65	2.37	0.92	2.35	3.87	0.60	0.21	0.75	1.07	0.48	0.52
18:1W9-c	0.84	2.28	3.03	0.80	1.37	1.63	0.60	5.29	1.64	2.36	3.32	2.74	1.94	1.22	4.49	2.26	2.56	7.53	1.32	0.70	0.99	1.35	0.88	0.87
18:1W7	1.38	3.71	3.14	1.17	2.30	2.49	0.76	5.67	2.20	2.48	3.68	2.09	2.31	1.88	6.57	2.72	3.68	13.32	1.61	0.44	1.41	1.62	0.83	0.95
C18:0	0.68	1.87	2.00	0.93	0.96	1.47	0.58	3.45	1.03	2.64	2.28	1.15	1.37	1.05	0.12	1.73	1.60	5.51	1.18	0.77	0.79	1.72	0.64	0.94
C20:4	0.08	0.44	0.42	0.06	0.24	0.28	0.06	0.41	0.19	0.42	0.27	0.16	0.19	0.44	0.39	0.49	0.46	1.05	0.16	0.05	0.05	0.07	0.05	0.08
C20:5	0.08	0.29	0.35	0.06	0.11	0.19	0.04	0.22	0.16	0.63	0.21	0.22	0.15	0.54	0.43	0.47	0.26	1.44	0.16	0.07	0.07	0.06	0.05	0.09
20:1w11-c	0.21	0.66	0.69	0.15	0.17	0.41	0.15	0.61	0.41	0.47	0.78	0.17	0.50	0.35	0.90	0.94	0.40	3.13	0.30	0.20	0.12	0.79	0.34	0.16
C20:0	0.20	1.18	1.37	0.21	0.45	0.72	0.17	1.29	0.35	0.68	1.08	0.22	0.37	0.39	1.18	0.64	0.89	2.32	0.22	0.13	0.20	0.34	0.19	0.17
C21:0	0.16	0.31	0.43	0.14	0.16	0.36	0.07	0.34	0.13	0.47	0.55	0.10	0.24	0.43	0.61	0.42	0.35	1.40	0.28	0.11	0.17	0.10	0.08	0.17
C22-P1	0.02	0.09	0.11	0.04	0.03	0.13	0.00	0.12	0.17	0.10	0.14	0.04	0.40	0.07	0.18	0.24	0.10	0.96	0.05	0.01	0.03	0.04	0.02	0.06
C22-P2	0.04	0.24	0.08	0.04	0.08	0.07	0.02	0.11	0.19	0.38	0.06	0.11	0.09	0.36	0.15	0.17	0.21	1.02	0.09	0.03	0.03	0.04	0.01	0.04
C22-P3	0.05	0.21	0.28	0.04	0.06	0.10	0.03	0.14	0.15	0.20	0.10	0.09	0.32	0.10	0.12	0.11	0.21	0.91	0.06	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04
C22-P4	0.17	0.12	0.17	0.04	0.09	0.14	0.08	0.06	0.11	0.21	0.12	0.12	0.48	0.11	0.12	0.10	0.12	1.20	0.06	0.06	0.06	0.04	0.00	0.07
C22:1w13-c	0.12	0.70	0.19	0.17	0.15	0.38	0.11	0.20	0.26	0.24	0.17	0.08	0.28	0.21	0.18	0.35	0.16	0.94	0.14	0.17	0.03	0.13	0.11	0.06
C22:0	0.30	1.91	2.22	0.18	0.77	1.03	0.16	1.82	0.50	1.13	1.77	0.19	0.42	0.46	1.21	0.98	1.50	5.10	0.21	0.10	0.14	0.33	0.29	0.17
C24:0	0.39	2.63	2.90	0.22	1.00	1.22	0.25	1.96	0.58	1.45	1.90	0.19	0.45	0.65	0.95	1.37	2.05	5.98	0.28	0.15	0.18	0.40	0.56	0.27
C26:0	0.29	2.30	2.61	0.16	0.82	1.00	0.22	1.24	0.38	0.99	1.23	0.12	0.42	0.46	0.50	1.11	1.59	3.49	0.22	0.13	0.14	0.31	0.55	0.23
C28:0	0.24	1.91	1.97	0.11	0.75	1.01	0.23	0.87	0.28	1.10	0.76	0.13	0.32	0.45	0.28	1.04	1.47	2.44	0.19	0.13	0.12	0.23	0.49	0.20
C30:0	0.15	1.54	1.03	0.05	0.46	0.32	0.18	0.40	0.16	0.99	0.32	0.08	0.19	0.35	0.11	0.78	1.08	1.12	0.15	0.07	0.04	0.15	0.35	0.13
TOTAL	14.75	50.80	49.90	14.77	29.85	36.33	10.00	96.48	24.49	38.79	51.26	24.63	29.08	23.15	88.87	34.62	49.44	172.00	18.69	8.28	20.41	27.73	12.62	14.45