



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS

**Origen y transporte de algunos hidrocarburos
poliaromáticos en sedimentos recientes de la Bahía de
Todos Santos, B.C., México.**

TESIS

que para obtener el título de

OCEANOLOGO

presenta:

EDMUNDO MENDOZA VEGA

Ensenada, B.C. Octubre de 1996

RESUMEN :

Durante el mes de Junio de 1995 se realizó en la bahía de Todos Santos, el crucero ECOMAR-95, a bordo del B.O. Alejandro de Humboldt de la Armada de México. Se obtuvieron muestras de sedimentos superficiales, con el fin de evaluar las concentraciones de los hidrocarburos poliaromáticos e inferir sus posibles orígenes. Para tal efecto se empleó el método descrito por Wade *et al.*, 1992, que utiliza la técnica de cromatografía de gases con detector selectivo de masas (GC-MS). Para aumentar la razón señal/ruido se utilizó la técnica de SIM (monitoreo de ión simple) con un ión de cuantificación y dos de confirmación. Las concentraciones encontradas fueron en general bajas (de 7.63 a 813.1 ngg⁻¹). Se identificaron distintas zonas dentro de la bahía, la zona del cañon submarino, la zona sur de la bahía, la zona frente al puerto y la descarga del arroyo El Gallo. Se establecieron correlaciones entre el tamaño de grano y materia orgánica con la concentración de hidrocarburos poliaromáticos, encontrando que ambas variables contribuyen en diferente medida a entender la distribución de los hidrocarburos poliaromáticos en el sedimento, aunque no son las únicas variables que influyen en ello.

Se determinó que el aporte principal de este tipo de compuestos a la bahía se debe a procesos de pirólisis. En base a los diagramas ternarios de las diferentes fuentes y a los índices propuestos por Gschwend y Hites, 1981 y Buttinni *et al.*, 1992 se identificaron las contribuciones específicas de aire urbano (quema de gasolina y diesel entre otros) y la quema de carbón y madera, cuyo origen natural se sugiere en el incendio de arbustos y matorrales. Solamente en las estaciones cercanas al puerto se identificó un aporte petrogénico. Asimismo se identificó claramente que la concentración de hidrocarburos poliaromáticos totales aumentó de la costa hacia el interior de la bahía y específicamente hacia la zona del cañon submarino como zona natural de depositación.

Basado en los resultados se concluyó que la bahía de Todos Santos apesar de tener una contribución antropogénica de hidrocarburos poliaromáticos, puede ser considerada como una zona con baja contaminación debida a este tipo de compuestos. Se discuten las distribuciones encontradas para estos compuestos en función de las variables fisicoquímicas. Se analizan posibles explicaciones para las distribuciones encontradas, así como, para los posibles orígenes. También se efectuaron comparaciones con valores de índices reportados en estudios similares en otros países.

Universidad Autonoma de Baja California

Facultad de Ciencias Marinas

**Origen y transporte de algunos hidrocarburos poliaromáticos
en sedimentos recientes de la Bahía de Todos Santos, B.C., México.**

TESIS:

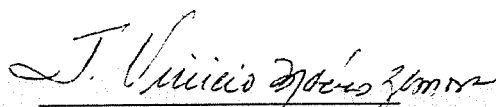
que para obtener el título de:

OCEANOLOGO

Presenta:

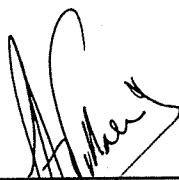
Edmundo Mendoza Vega

Aprobada por :



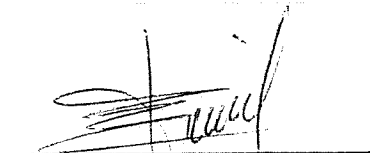
Presidente del Jurado

Dr. José Vinicio Macías Zamora



Sinodal propietario

M.C. Julio A. Villaescusa Celaya



Sinodal propietario

M.C. Irma E. Soria Mercado

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a toda mi familia pero en especial a mi padres y hermanos por haberme brindado su confianza, apoyo y la oportunidad para seguirme superando. Por esa estrecha unión familiar que han logrado, lo que hace que todo tenga sentido. Son lo mejor.

A Aide por ser una extraordinaria compañera.

Al Dr. Vinicio Macías por brindarme la oportunidad de colaborar con su grupo y por su disponibilidad en todo momento.

Al M.C. Julio A. Villaescusa Celaya por su plena disponibilidad, tiempo e incondicional ayuda.

A la M.C. Irma E. Soria Mercado por sus valiosos consejo y disponibilidad.

A mis camaradas Mario, Rodo, Gotcha, Baiza, Ricardo, Flor, Lulu, Tex, Yoyo, Moto, Cristian, Jorge, Fernando. Por su amistad y momentos compartidos.

A Sergio y Margarita por su ayuda y amistad incondicional.

A la F.C.M. por haberme recibido.

Al IIO del cual guardo gratos recuerdos.

INDICE

	Página
I.- INTRODUCCION	1
II.- OBJETIVO	9
III.- METODOLOGIA	10
III.1. Area de estudio.	10
III.2. Colecta y almacenamiento.	12
III.3. Cuantificación de HPA's en sedimentos	12
III.4. Análisis sedimetológico.	21
III.5. Procesamiento de la información.	22
IV.-RESULTADOS	24
V.- DISCUSIONES	46
VI.-CONCLUSIONES	55
VII.-REFERENCIAS CONSULTADAS	56
VIII.- APENDICE	65

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla I.- Listado de grupos de los hidrocarburos poliaromáticos para su identificación y cuantificación.	16
Tabla II.- Estándares de hidrocarburos poliaromáticos utilizados para las calibraciones.	17
Tabla III.- Límites de detección para cada uno de los hidrocarburos poliaromáticos.	19
Tabla IV.- Porcentajes de recuperación de los hidrocarburos poliaromáticos prioritarios.	20
Tabla V.- Concentraciones individuales de los hidrocarburos poliaromáticos por estación.	27
Tabla VI.- Correlación (r^2) entre los hidrocarburos poliaromáticos de 4, 5 y 6 anillos.	30
Tabla VII.- Correlación (r^2) entre los hidrocarburos poliaromáticos de 3, 4, 5 anillos y el COMB.	30
Tabla VIII.- Índices calculados para los sedimentos recientes de la bahía de Todos Santos.	34
Tabla IX.- Índices de hidrocarburos poliaromáticos de fuentes no atmosféricas.	51
Tabla X.- Índices para diversas fuentes propuestas por Gschwend y Hites (1981) y Buttinni <i>et al.</i> , (1992).	51
Tabla XI.- Índices de hidrocarburos poliaromáticos en fuentes atmosféricas.	52

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.- Estructuras de los 16 hidrocarburos poliaromáticos prioritarios.	2
Figura 2.- Localización del área de estudio y distribución de las estaciones.	11
Figura 3.- Diagrama del proceso para el análisis de los hidrocarburos poliaromáticos en sedimento.	15
Figura 4.- Cromatogramas típicos de los hidrocarburos poliaromáticos. a) Estándar de 250 ng ml ⁻¹ . b) Muestra estación 3. c) Muestra estación 20. d) Muestra estación 11.	25 26
Figura 5.- Histograma de los hidrocarburos poliaromáticos individuales identificados en sedimentos recientes.	28
Figura 6.- Regresión de los hidrocarburos poliaromáticos con la materia orgánica.	29
Figura 7.- Distribución espacial de los hidrocarburos poliaromáticos totales en los sedimentos.	31
Figura 8.- Distribución espacial de la materia orgánica (LOI) en sedimentos recientes.	32
Figura 9.- Distribución espacial de la fracción limosa-arcillosa en sedimentos recientes.	33
Figura 10.- Distribución espacial del índice fenantreno/antraceno.	36
Figura 11.- Distribución espacial del índice fluoranteno/pireno.	37
Figura 12.- Distribución espacial del índice benzo[e]pireno/benzo[a]pireno.	38
Figura 13.- Distribución espacial del índice pireno/benzo[a]pireno.	39
Figura 14.- Dendograma jerárquico generado del análisis de agrupamiento para las estaciones de la bahía de Todos Santos.	40

- Figura 15.- Diagramas ternarios para los hidrocarburos poliaromáticos.
A) Grupo 1 para los sedimentos de la bahía de Todos Santos.
B) Grupo 1 para las diferentes fuentes. 42
- Figura 16.- Diagramas ternarios para los hidrocarburos poliaromáticos.
A) Grupo 2 para los sedimentos de la bahía de Todos Santos.
B) Grupo 2 para las diferentes fuentes. 43
- Figura 17.- Diagramas ternarios para los hidrocarburos poliaromáticos.
A) Grupo 3 para los sedimentos de la bahía de Todos Santos.
B) Grupo 3 para las diferentes fuentes. 44
- Figura 18.- Diagramas ternarios para los hidrocarburos poliaromáticos.
A) Grupo 4 para los sedimentos de la bahía de Todos Santos.
B) Grupo 4 para las diferentes fuentes. 45

I.- INTRODUCCION :

Los hidrocarburos poliaromáticos (HPA's) son compuestos que contienen solamente carbono e hidrógeno, y que forman una numerosa familia de compuestos de diferente tamaño en función del número de anillos bencénicos que lo forman. De esta manera existen compuestos bicíclicos como el naftaleno, tricíclicos como el fenantreno y antraceno, y aquellos con más de tres anillos como pireno, fluoranteno, criseno entre otros, pudiendo presentar un arreglo lineal, angular y de racimo (Gerlach, 1981) (figura 1). Los HPA's son en general compuestos orgánicos apolares y lipofílicos que difieren en volatibilidad, absorción de luz, reactividad, biodegradabilidad, actividad fisiológica y solubilidad, la cual se ha demostrado influye en la bioacumulación (Geyer *et al.*, 1981; Mackay, 1982), bioadsorción (Steen y Karickhoff, 1981), adsorción en minerales y sedimentos marinos (Meyers y Quinn, 1973; Karickhoff, 1981; Knap y Williams, 1982), transporte en el océano (Gearing *et al.*, 1990; Oviatt *et al.*, 1982) y su potencial carcinogénico (Krasnoschekova y Gubergrits, 1976).

El estudio de los HPA's se ha intensificado en los últimos años debido a que su presencia, persistencia, disponibilidad y toxicidad en el ambiente los hace uno de los compuestos orgánicos de mayor distribución en el medio marino (Youngblood y Blumer, 1975). Algunos HPA's de bajo peso molecular provocan efectos de toxicidad aguda (Struble y Hammon, 1983) y la mayoría de los HPA's de alto peso molecular son mutagénicos y carcinogénicos.

Los HPA's pueden además causar disturbios crónicos en el ecosistema acuático, ya que son capaces de provocar cambios metabólicos y de conducta en los organismos (Corell y Miller, 1980) lo que puede amenazar su sobrevivencia a largo plazo. Los HPA's también pueden ingresar a la cadena alimenticia de varias formas, por ejemplo, Lee y Benson (1973; citados por Olausson e Ingernar, 1980) han sugerido que los hidrocarburos pueden incorporarse a la cadena trófica mediante: 1) incorporación activa, 2) introducción vía branquias al respirar, 3) adsorvida o disuelta en materia orgánica,

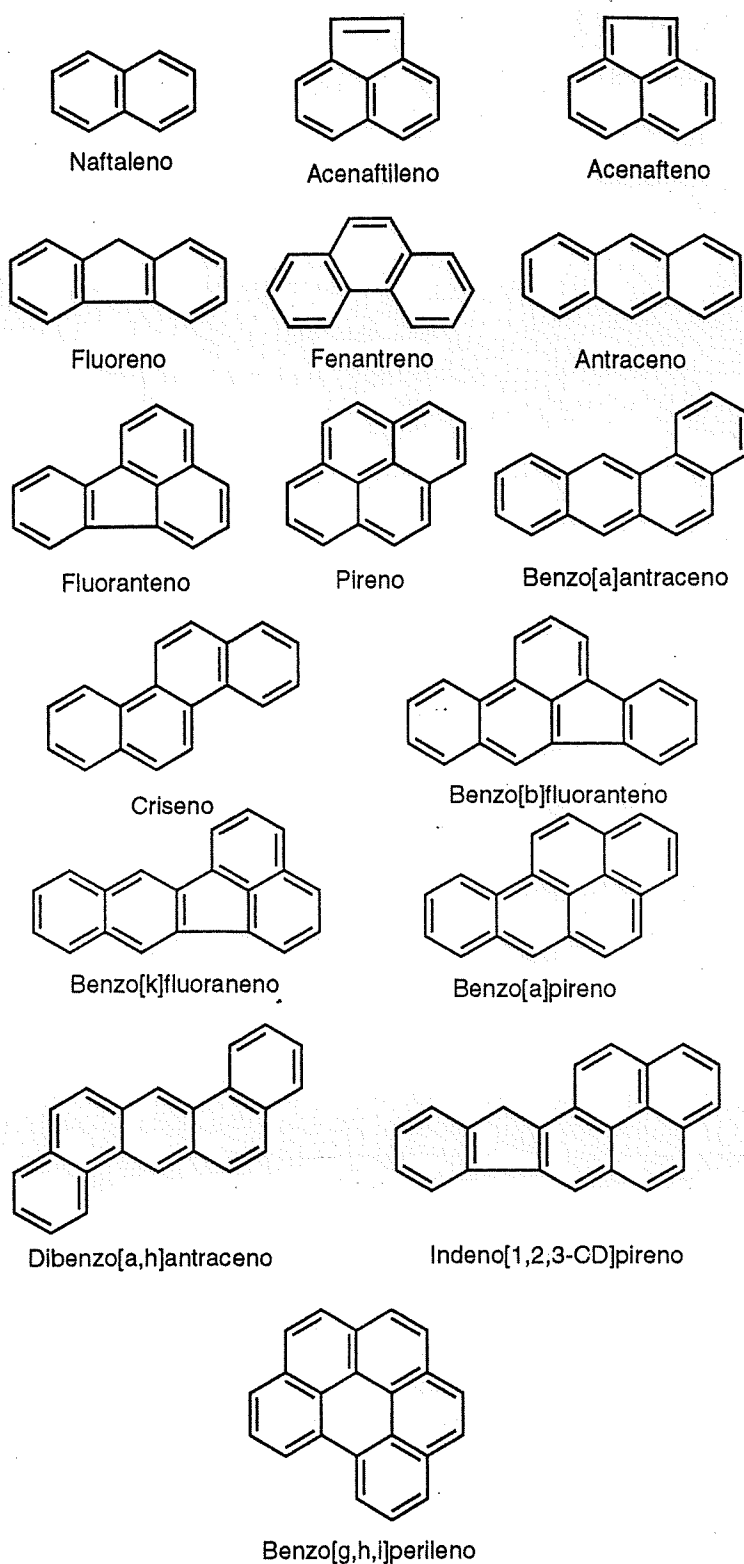


Figura 1. Estructuras de los hidrocarburos poliaromáticos cuantificados en este estudio

debido a que el coeficiente de partición de este tipo de compuestos favorece la solubilización en los lípidos del detrito.

De esta manera el detrito lleva los hidrocarburos adsorbidos al fondo para ser consumidos por organismos bentónicos, y ser finalmente consumidos por el hombre a través de los peces y moluscos (Varanasi, 1989). Es debido a su toxicidad, alto potencial carcinogénico y su amplia distribución, que la agencia de protección al ambiente de los Estados Unidos (U.S. EPA) ha listado a 16 HPA's como contaminantes prioritarios (Keith y Telliard, 1979).

Los HPA's pueden tener varios orígenes. De éstos el más común son los procesos de pirólisis, producto de la combustión incompleta de combustible fósil (gasolina, diesel, combustóleo, entre otros) y combustión de bosques, praderas y carbón (fuente natural). Los HPA's producidos mediante este proceso son principalmente compuestos insustituídos con una predominancia de moléculas de alto peso molecular (Lake *et al.*, 1979). Otra fuente de HPA's es el petróleo crudo, que contiene del 2 al 4% de este tipo de compuestos. De la mezcla compleja que forma al petróleo, los HPA's son deficientes en especies insustituídas, siendo los homólogos alquilo de bajo peso molecular los más abundantes (Lake *et al.*, 1979).

La aromatización química *in situ* de compuestos cíclicos de ocurrencia natural en diferentes ambientes depositacionales, puede también producir HPA's (Laflamme y Hites, 1978). El mejor ejemplo de este fenómeno es el perileno, el cual ha sido el HPA predominante en muchos sedimentos marinos y de agua dulce (Orr y Grady, 1967; Brown *et al.*, 1972; Aizenshtat, 1973; Wakeham, 1977; Laflamme y Hites, 1978; Wakeham *et al.*, 1980b). Sin embargo, en muchos sedimentos recientes, los HPA's producidos antropogénicamente están presentes en altas concentraciones, lo que dificulta el reconocimiento de los HPA's de origen natural (Wakeham *et al.*, 1980a).

La biosíntesis no puede ser excluida como una fuente potencial de HPA's particulares en ciertos sedimentos; sin embargo, se ha comprobado que esta biosíntesis es improbable (Hase y Hites, 1976).

Por otro lado, la biosíntesis difiere de la síntesis pirolítica y geoquímica (diagénesis) en su gran selectividad, esto es, las células sintetizan solamente un limitado número de compuestos de entre una gran variedad teóricamente posibles; estos son compuestos que cumplen una función biológica (Blumer, 1976).

En la literatura se han propuesto una gran variedad de métodos que pueden ser utilizados para determinar las posibles fuentes de HPA's, entre los principales se incluyen:

1.- *Índices o razón de HPA's alquilados / HPA's padre*

El cálculo de índices específicos de HPA's alquilados/HPA's padre han sido utilizados para identificar la fuente de HPA's (Youngblood y Blumer, 1975; Lee *et al.*, 1977; Sportsol *et al.*, 1983; Venkatesan y Dahl, 1989). Por ejemplo, si el índice metilpireno/pireno es <1 , los HPA's son probablemente derivados de fuentes de combustión, mientras que si el índice es >2 la fuente de HPA's probablemente sea el petróleo.

2.- *Índices de HPA's padre*

Otra forma de identificar posibles fuentes es calculando los índices de HPA's padres. Los índices comúnmente utilizados en la literatura son fenantreno/antraceno, fluoranteno/pireno, benzo[a]pireno/benzo[ghi]perileno, benzo[e]pireno/benzo[a]pireno, pireno/benzo[a]pireno. No es sorprendente que la variabilidad en los valores de los índices de HPA's atribuida a fuentes específicas sea grande.

La variabilidad de los índices de HPA's publicados por diferentes autores se explicaría entre otras causas posibles debido al tipo de material, la temperatura de combustión y la razón de aire combustible durante el proceso de formación de estos compuestos.

Por otro lado, los índices de HPA's pueden también variar en función del proceso de diagénesis al que ha estado expuesto en el sedimento. Los índices de HPA's podrían ser dependientes también de que tan recientemente fueron depositados los HPA's, así como la degradación microbiana, particularmente de los HPA's de tres anillos.

3.- *Diagramas ternarios :*

Los diagramas ternarios en los cuales se grafica la proporción de tres HPA's en un solo diagrama pueden ser utilizados para distinguir la diferentes fuentes de HPA's en ambientes contaminados, poco contaminados y prístinos (Maher y Aislabie, 1992).

En el océano los hidrocarburos pueden encontrarse en forma disuelta o particulada, dependiendo de la solubilidad en el agua de mar. Esta solubilidad depende principalmente de su estructura química, de la salinidad, temperatura, energía presentes en el medio ambiente marino, así como de la concentración de materia orgánica.

Debido a su naturaleza hidrofóbica, estos compuestos tienden a asociarse con partículas y eventualmente depositarse en el sedimento, por lo que su distribución a pequeña escala es función del oleaje y la turbulencia local, mientras que a mayor escala está determinada por las corrientes submarinas que redistribuyen el material particulado (Boehm y Quinn, 1973).

Una vez incorporados al océano, los hidrocarburos están sujetos al intemperismo ambiental que engloba los procesos de evaporación, fotooxidación, biodegradación, oxidación, adsorción-desadsorción y dispersión, los cuales son mecanismos importantes que determinan el destino ambiental de estos compuestos (Neff, 1979).

Existen diversas fuentes de introducción de los hidrocarburos al medio ambiente marino y la importancia de ésta depende de cada lugar en particular. Las rutas principales de introducción incluyen tres vías principales:

a) Vía terrestre: debida al aporte de ríos que transportan HPA's y los que pueden ingresar al sistema mediante escurrimiento de aguas de lluvia, descarga de aguas negras municipales e industriales, y derrames de petróleo (Boehm y Farrington, 1984).

b) Vía atmosférica: debida al aporte eólico, precipitación de aereosoles y partículas de hidrocarburos generados por combustión incompleta de material orgánico, como en el caso de incendios de bosques y praderas, combustión de motores, maquinaria doméstica e industrial.

c) Vía marina: causada por derrames durante la explotación, transportación y utilización del petróleo, drenado de bodegas, tanques de combustible de embarcaciones y por derrames naturales en fisuras tectónicas (chapopoterías) en el piso oceánico (Riley, 1989).

La identificación de fuentes de hidrocarburos en una muestra de agua, sedimento o tejido orgánico es difícil, ya que estas muestras suelen ser matrices complejas debido a la gran diversidad de compuestos presentes en ellas. Es preciso entonces realizar un análisis meticuloso utilizando técnicas de alta resolución que proporcionen datos confiables tanto cualitativa como cuantitativamente. Entre estos métodos se encuentran la cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC) y la cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS) (NRC, 1975).

Los estudios realizados para evaluar la contaminación por HPA's son variados, enfocándose a generar información tanto cuantitativa como cualitativa, a probar y evaluar nuevas metodologías, a tratar de entender su comportamiento, posibles transformaciones, fuentes, destino y efectos en organismos (Geyer, 1980).

De esta manera se cuenta con información generada para la zona costera, estuarios y océanos de zonas petrolíferas, puertos comerciales y áreas costeras adyacentes a grandes centros urbanos para muestras de agua, organismos y sedimento (Anderlini *et al.*, 1981; Brooks *et al.*, 1990).

En particular los sedimentos han recibido una mayor atención debido a que pueden representar un registro histórico íntegro, para este tipo de compuestos en un ecosistema dado (Readman *et al.*, 1982).

De manera particular, para la bahía de Todos Santos la información se limita a tres estudios sobre el tema.

1.- Salas Flores (1984) evaluó los niveles y distribución de algunos hidrocarburos derivados del petróleo en agua y sedimentos de la dársena portuaria, atribuyendo a los combustibles y aguas de sentina como las fuentes principales de hidrocarburos, así mismo, reporta niveles de hidrocarburos poliaromáticos hasta de $10^3 \mu\text{g g}^{-1}$ en base seca, logrando identificar mediante la técnica de cromatografía de gases al fluoreno, pireno y fenantreno.

2.- Peraaza-Castillo (1990) determinó las concentraciones de hidrocarburos alifáticos y poliaromáticos en el mejillón *Mitylus californianus* en la zona noroccidental de Baja California, situando dos estaciones en la bahía de Todos Santos. En este estudio se utilizó la técnica de cromatografía de gases-espectroscopía de masas, esta última para la confirmación de los compuestos de interés. Para las estaciones de la bahía el autor reporta concentraciones de hidrocarburos alifáticos y poliaromáticos de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ base seca, concluyendo que no existe contaminación aparente por hidrocarburos derivados del petróleo en dichas estaciones.

3.- Villegas-Jiménez (1994) determinó las concentraciones de algunos hidrocarburos alifáticos y poliaromáticos en 16 estaciones en la bahía de Todos Santos. El autor reporta concentraciones totales de hidrocarburos poliaromáticos de hasta $1.6 \mu\text{g g}^{-1}$, utilizando la técnica de cromatografía de gases para la cuantificación e identificación de los compuestos de interés. En este estudio se concluye que en casi todas las estaciones los niveles de hidrocarburos poliaromáticos son semejantes a los reportados en estudios análogos en los cuales no se detectó contaminación por petróleo o por alguno de sus derivados, por lo que en general la bahía se considera relativamente limpia en términos de contaminación por hidrocarburos.

Existen varias fuentes potenciales de introducción de HPA's en la bahía de Todos Santos, entre las más evidentes se encuentran las descargas de aguas residuales de la planta de tratamiento municipal de Ensenada, denominada El Gallo y la planta de el Sauzal.

Otro posible aporte lo constituye la rada portuaria, debido a las operaciones de drenado y limpieza de los barcos, así como, de la descarga de aceites, grasa y residuos de pescado.

Otras fuentes potenciales de HPA's, aunque menos evidentes, es la combustión de combustible fósil producido en la ciudad de Ensenada y la combustión natural o inducida de pastizales (comunmente en el verano). Los compuestos poliaromáticos así generados pueden ser introducidos a la bahía por transporte atmosférico mediante los mecanismos de deposición seca, deposición por lluvia y/o en la fase de vapor (Neff, 1979).

En base a estos antecedentes es necesario un estudio más detallado de los HPA's en la Bahía de Todos Santos; que abarque una red de estaciones más amplia y un método analítico que ayude a la mejor caracterización de este tipo de compuestos. De esta manera considerando las rutas potenciales de entrada de HPA's en la bahía, se esperarían altas concentraciones de estos compuestos en los sedimentos de la zona portuaria y en aquellos adyacentes a los puntos de descarga de aguas residuales. Por otra parte si solamente consideramos la distribución de tamaño de grano y contenido de materia orgánica, se esperarían concentraciones más bajas de HPA's en las estaciones cercanas a la costa y las más altas en las zonas más alejadas. Considerando además las posibles fuentes de HPA's, se esperaría una contribución importante de aquellos producto de la combustión debido a que no existe una fuente de HPA's de origen petrogénico que fuese considerable.

II.- OBJETIVOS :

- Emplear la técnica de cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS) para la determinación cualitativa y cuantitativa de los hidrocarburos poliaromáticos presentes en sedimentos superficiales de la bahía de Todos Santos.
- Identificar los posibles orígenes de los HPA's en función de la distribución de estos compuestos en el sedimento.

III.- MATERIALES Y METODOS

III.1. Area de estudio:

La bahía de Todos Santos está localizada 100 km al sur de la frontera México-Estados Unidos sobre la costa oeste de la península de Baja California entre los $31^{\circ}40'$ y $31^{\circ}56'$ de latitud norte y los $116^{\circ}36'$ y $116^{\circ}50'$ longitud oeste. La Bahía presenta una superficie aproximada de 24,000 Ha en forma trapezoidal, con 18 km de largo por 14 km de ancho (Secretaría de Marina, 1974) (figura 2).

La bahía cuenta con una laguna costera, un cañon submarino y una isla, presenta playas arenosas, rocosas y de cantos rodados. Su batimetría comprende en general aguas poco profundas ya que aproximadamente el 80% del área que constituye el fondo se encuentra a menos de 50 metros con un promedio de 30 metros, y alcanzando 400 metros en el cañon submarino (Alvarez-Sánchez, 1971).

La circulación de la bahía está influenciada por la corriente de California, cuyo efecto es ejercido hasta los 200 metros de profundidad; sin embargo, los vientos dominan la dinámica del agua superficial, reportándose el transporte neto hacia el interior de la bahía la mayor parte del año (Alvarez-Sánchez, 1971). Las aguas de la bahía se caracterizan por ser aguas frías registrando una media de 16°C en verano, mientras que la salinidad presenta una media anual de 33.52 ‰ (Martínez-García, 1988). Los vientos dominantes son del noroeste con una velocidad promedio de 4 m s^{-1} registrándose una variación mayor en otoño e invierno (Alvarez-Sánchez, 1971).

El patrón de distribución de sedimentos superficiales en la bahía comprende tres grupos principales (Emery *et al.*, 1957; Riveroll-Schroeder, 1985). El grupo I, consiste de sedimentos entre 1ϕ y 3ϕ localizados en Punta Banda, la boca del Estero, y la zona comprendida entre Punta San Miguel y las islas de Todos Santos. El grupo II esta formado por sedimentos entre 3ϕ y 5ϕ ubicados en la parte central de la bahía, y el

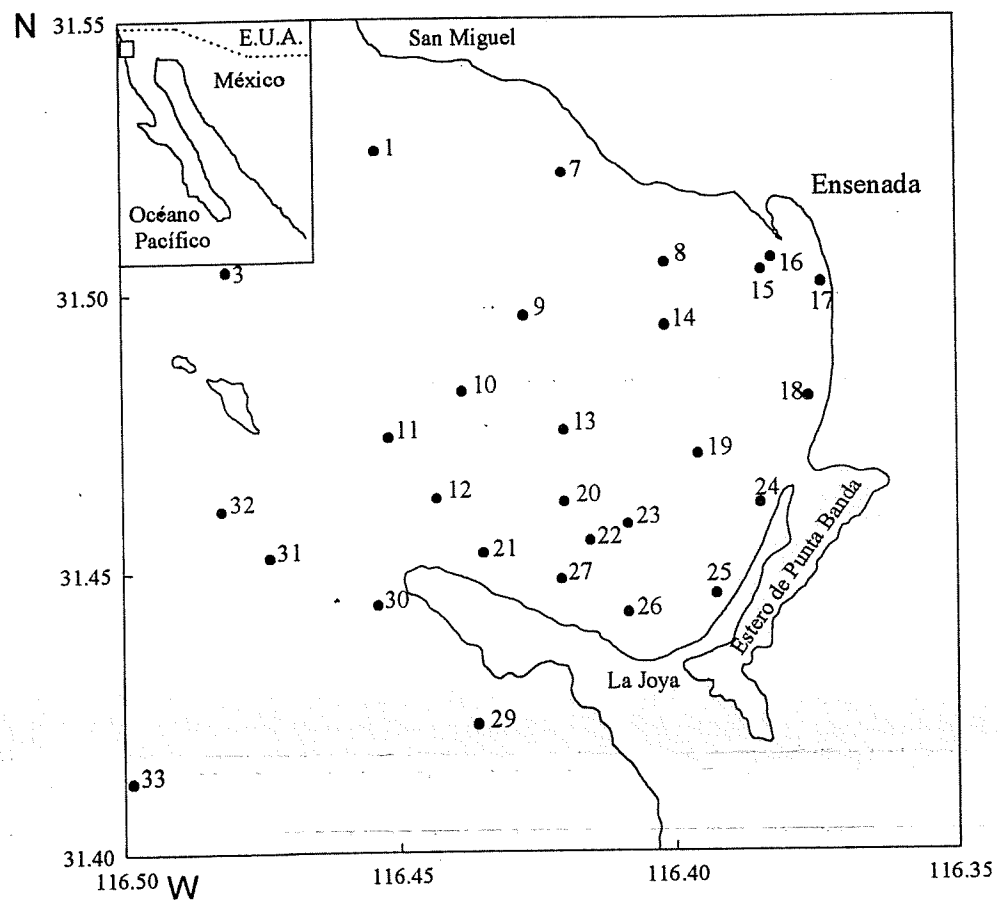


Figura 2. Localización del área de estudio y distribución de las estaciones de muestreo.

grupo III esta constituido por sedimentos con tamaños mayores a 5 phi localizado al oeste y al sur de las islas de Todos Santos.

III.2. Colecta y almacenamiento de sedimentos :

El muestreo se llevó a cabo los días 26, 27 y 28 de junio de 1995 en el crucero ECOMAR-95, a bordo del B.O. Alejandro de Humboldt de la Armada de México.

Se eligieron 33 estaciones comprendidas en 6 transectos, tomando como punto de referencia el faro de la isla de Todos Santos y como extremos respectivos Punta San Miguel al norte y la Joya Punta Banda al sur.

Para la obtención de las muestras se utilizó una draga tipo Van Veen de 5 kg de capacidad la cual se lavó previamente con agua y jabón. Las muestras fueron colectadas en frascos de vidrio de boca ancha previamente calcinados a 400 °C por 4 horas. Se colectaron aproximadamente 100 gramos de sedimento tomados de la parte central de la draga, incluyendo aproximadamente los primeros cinco centímetros de la parte central del bloque de sedimento. Con la finalidad de minimizar la degradación microbiana de los hidrocarburos, las muestras colectadas fueron congeladas (-10°C) hasta su análisis, procurando evitar la exposición prolongada de las muestras a la luz, para prevenir la oxidación fotoquímica de los hidrocarburos. Adicionalmente se colectaron muestras de sedimento (aproximadamente 100 gramos) en bolsas de plástico, que fueron empleadas para el análisis de humedad, materia orgánica y análisis sedimentológico.

III.3. Cuantificación de hidrocarburos poliaromáticos en sedimentos :

La extracción y limpieza de los HPA's de los sedimentos se realizó de acuerdo al método descrito por Wade *et al.*, (1992), adaptado y modificado a nuestro laboratorio.

El procedimiento fue el siguiente: todo el material utilizado durante el procedimiento fue lavado con detergente Micro y calcinado a 400°C por 4 horas, o lavado con metanol y diclorometano.

a) A 20 gramos de sedimento seco se le agregaron 10 gramos de Na_2SO_4 anhidro y una solución de estándar interno de HPA's deuterados (Naftaleno d_8 , Acenaftileno- d_{10} , Fenantreno- d_{10} y Criseno- d_{10}). La muestra fueron extraídas con diclorometano en un baño ultrasonido durante 30 minutos, procedimiento que se repitió tres veces. Con el fin de eliminar el azufre elemental se colocó fibra de cobre (activado con HCl concentrado) en los matraces de extracción.

b) El extracto obtenido en cada ocasión fue filtrado en filtros Whatman No.1 (lavados en diclorometano) para evitar el paso de partículas al matraz colector.

c) El extracto fue concentrado (aproximadamente a 5 ml) en un baño de agua a 60°C, colocando una columna Snyder de tres bolas sobre el matraz.

d) Se intercambió el disolvente por pentano y se concentró aproximadamente a 1 ml con flujo suave de nitrógeno ultra puro (INFRA) a 40°C. Evitando evaporación a sequedad.

e) El extracto fue fraccionado por cromatografía en columna empacada con 5 gramos de alúmina neutra (400°C por 4 horas, desactivada al 1% con agua grado HPLC).

f) La columna se eluyó en secuencia con 25 ml. de pentano (Baxter B & J grado G. C.) (F1) y 30 ml de pentano:diclorometano (50:50 v/v) (F2) utilizando la fracción dos que contiene los hidrocarburos poliaromáticos.

g) La fracción dos se colectó en tubos graduados de 10 ml y se concentró aproximadamente a 5 ml. con columnas Snyder primero y flujo de nitrógeno a 40°C después. El extracto se llevó a 0.5 ml. y se cambió de disolvente a isooctano, y se volvió a concentrar a 0.5 ml. con flujo suave de nitrógeno y transferido a un vial de dos ml.

Los extractos permanecieron en refrigeración (4°C) y en la obscuridad hasta el momento de su inyección en el cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas.

De igual forma se realizaron blancos de reactivo (con 20 gramos de Na_2SO_4 y estándar interno de HPA's deuterados).

En la figura 3 se ilustra el procedimiento analítico que comprendió la determinación de los hidrocarburos poliaromáticos.

Las muestras fueron analizadas por medio de un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP-5890 serie II plus equipado con un detector selectivo de masas (MSD), en modo de inyección directa. Para la separación se utilizó una columna capilar HP-5MS de 30 m. de longitud x 0.25 mm. de diámetro interno x 0.25 mm de ancho de filme. El gas transportador fué helio (UAP). Se inyectó 1 μl del extracto y se utilizó un programa de presión al momento de la inyección a fin de mantener un flujo de 2 ml/min. durante la inyección y posteriormente un flujo constante de 1 ml/min. durante todo el análisis.

El programa de temperatura en el horno para la columna fue: 70 ° C por 2 min., 10 ° C por min. y 300 ° C por 10 min., para un tiempo total de corrida de 35 min. y un tiempo de equilibrio entre inyección de 1 minuto. La temperatura del inyector fué de 270 ° C y la del detector de 300 ° C.

El GC-MS fue operado en el modo de monitoreo de ión simple (SIM, por sus siglas en inglés), empleando el ión más abundante como ión de cuantificación y dos iones por compuesto para confirmación. En la tabla I se muestra el programa empleado para la identificación y cuantificación de los HPA's de interés.

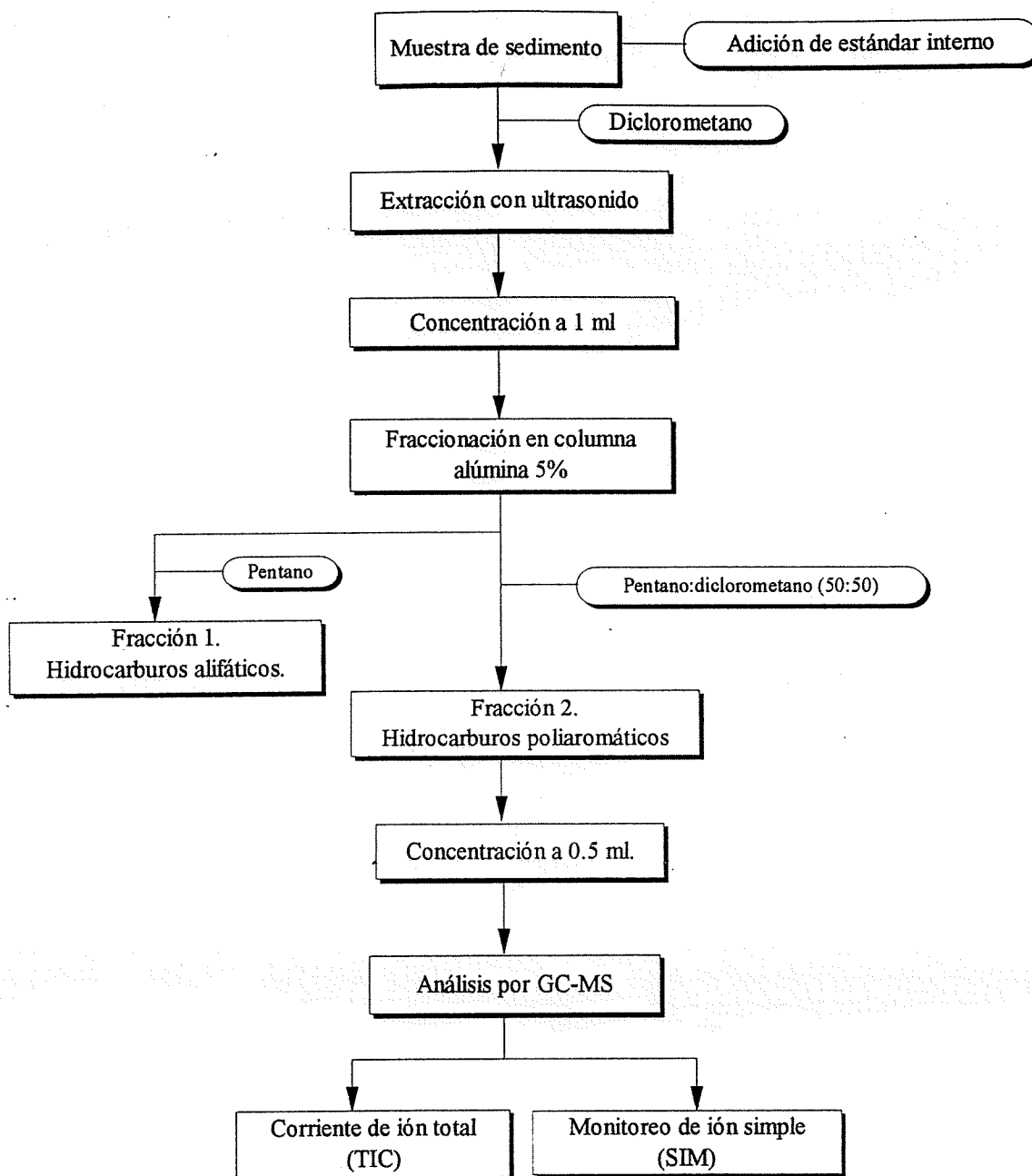


Figura 3.- Diagrama del proceso para el análisis de los hidrocarburos poliaromáticos en sedimento.

Se formaron 8 grupos por intervalos de tiempo para monitorear los iones de cuantificación y de confirmación de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla I. Listado de grupos de los hidrocarburos poliaromáticos para su identificación y cuantificación.

Grupo	Compuesto	Intervalo de tiempo (min.)	*Ión de cuantificación	*Ión de confirmación
1	Naftaleno	7.0-11.0	128	127,102
	Naftaleno-d ₈		136	136
2	Acenaftileno	11.0-13.0	152	150,153
	Acenafteno		154	152,153
	Acenafteno-d ₁₀		164	162
3	Fluoreno	13.0-14.5	166	139,165
4	Fenantreno	14.5-17.0	178	152,176
	Antraceno		178	152,176
	Fenantreno-d ₁₀		188	188
5	Fluoranteno	17.0-21.0	202	101,200
	Pireno		202	101,200
6	Criseno	21.0-23.5	228	114,226
	Benzo[a]antraceno		228	114,226
	Criseno-d ₁₂		240	236
7	Benzo[b]fluoranteno	23.5-26.0	252	125,250
	Benzo[k]fluoranteno		252	125,250
	Benzo[e]pireno		252	125,250
	Benzo[a]pireno		252	125,250
8	I[1,2,3-CD]pireno	26.0-35.0	276	138,279
	Dibenzo[a,h]antraceno		278	276,279
	Benzo[g,h,i]perileno		276	138,277

* Ver fragmentogramas en apéndice.

Se efectuaron curvas de calibración para cada uno de los poliaromáticos (tabla II) usando los estándares comerciales (Ultrascentific) para los 16 HPA's prioritarios de la Agencia de Protección al Ambiente (EPA por sus siglas en inglés) utilizando el ión de cuantificación recomendado para cada uno de los HPA's.

Tabla II. Estándares de hidrocarburos poliaromáticos utilizados para las calibraciones.

Hidrocarburo poliaromático	Símbolo	Hidrocarburo poliaromático deuterado (Estándar Interno)
Naftaleno	Na	Naftaleno-d ₈
Acenaftileno	Aci	
Acenafteno	Ace	Acenafteno-d ₁₀
Fluoreno	F	
Fenantreno	Fe	Fenantreno-d ₁₀
Antraceno	An	
Fluoranteno	Flu	
Pireno	Pir	
Criseno	Cri	Criseno-d ₁₂
Benzo[a]antraceno	BaA	
Benzo[b]fluoranteno	BbF	
Benzo[k]fluoranteno	BkF	
*Benzo[e]pireno	BeP	
Benzo[a]pireno	BaP	
Indeno[1,2,3-CD]pireno	InP	
Dibenzo[a,h]antraceno	DA	
Benzo[g,h,i]perileno	BP	

*No incluido en la calibración. Se calibró en base al B[a]P.

Al principio de cada inyección se realizó un auto ajuste de máxima sensibilidad y posteriormente se realizó una verificación de los niveles de agua y aire en el sistema del GC-MS.

Las muestras se inyectaron en grupos de 6 y antes de cada inyección de muestras problema se inyectó un estándar de 250 ng ml^{-1} para verificar que la respuesta del detector se encontrara dentro de $\pm 20\%$ de la concentración de cada HPA en el estándar. En caso de que la respuesta del detector no estuviera dentro de este límite, se efectuó la reinyección de la curva de calibración.

Los cromatogramas se colectaron y procesaron en una estación de trabajo HP vectra. Para la cuantificación se utilizó el método del estándar interno, utilizando mezclas de HPA's deuterados de concentración conocida. La calibración se realizó determinando las concentraciones y áreas relativas al estándar interno (mezcla de deuterados por grupos; tabla I) y calculando el factor de respuesta mediante un ajuste no lineal con cuatro niveles de concentración.

Se calculó el límite de detección (L.D.), de acuerdo a la técnica descrita por Foley y Dorsey (1984) la cual se basa en la obtención de tres veces la desviación estándar (DE) del ruido (señal total comprendida en el cromatograma de un blanco que incluya el rango de aparición de los compuestos de interés) entre el factor de respuesta (FR) del compuesto, calculado con la curva de calibración para cada uno de los hidrocarburos poliaromáticos, considerando 20 gramos de sedimento como tamaño de muestra.

De esta manera :

$$\text{L.D.} = \frac{3(\text{DE}) \text{ del ruido}}{\text{FR}}$$

Los resultados obtenidos para el límite de detección para cada compuesto calibrado se muestra en la tabla III.

Tabla III. Límites de detección para cada uno de los hidrocarburos poliaromáticos.

Hidrocarburo poliaromático	L.D. ng g ⁻¹
Acenaftileno	0.01
Acenafteno	0.02
Fluoreno	0.03
Fenantreno	0.02
Antraceno	0.03
Fluoranteno	0.03
Pireno	0.02
Criseno	0.06
Benzo[a]antraceno	0.08
Benzo[b]fluoranteno	0.06
Benzo[k]fluoranteno	0.07
Benzo[e]pireno	0.15
Benzo[a]pireno	0.15
Indeno[1,2,3-CD]pireno	0.10
Dibenzo[a,h]antraceno	0.25
Benzo[g,h,i]perileno	0.10

Adicionalmente, como parte del control de calidad se realizó el análisis por duplicado de sedimento estándar (HS-03 N.R.C. Canadá) y se utilizaron estándares internos deuterados. Con las muestras de sedimento estándar se calcularon los porcentajes de recuperación de los HPA's cuantificados. La tabla IV muestra los porcentajes de recuperación obtenidos para dichos hidrocarburos.

Tabla IV. Porcentajes de recuperación de los HPA's

Compuesto	Porcentaje de recuperación
Acenaftileno	105.3
Acenafteno	111.3
Fluoreno	97.4
Fenantreno	96.9
Antraceno	87.1
Fluoranteno	99.1
Pireno	98.1
Criseno	102.6
Benzo[a]antraceno	99.6
Benzo[b]fluoranteno	92.7
Benzo[k]fluoranteno	87.8
Benzo[a]pireno	86.5
Indeno[1,2,3-CD]pireno	91.4
Dibenzo[a,h]antraceno	93.5
Benzo[g,h,i]perileno	90.5

Los porcentajes de recuperación citados fueron los más bajos de los dos análisis. Así mismo para cada grupo de seis muestras se calculó el porcentaje de recuperación mediante el estándar interno, y para aquellas muestras cuyos porcentajes de recuperación estuvieron por debajo de los citados en la tabla IV se repitió el análisis.

III.4. Análisis sedimentológico :

En el análisis sedimentológico se determinó el contenido de materia orgánica y las características granulométricas del sedimento, con el fin de relacionarlos con las concentraciones de hidrocarburos poliaromáticos.

La determinación de materia orgánica se realizó mediante el método descrito por Dean (1974). Este método de pérdida por ignición es conocido como LOI (por sus siglas en inglés). Consiste en la eliminación del material orgánico presente en muestras de sedimento seco (1 gr.) calcinado a 450°C por 4 horas.

El contenido de materia orgánica se realizó por diferencia de peso antes de la calcinación y después de la calcinación, el análisis se efectuó por triplicado.

La granulometría de los sedimentos se realizó de acuerdo al método de Ingram (1971) y Galehouse (1971) con una modificación de Mook y Hoskin (1982). Primeramente se eliminó la materia orgánica de los sedimentos mediante una digestión con hipoclorito de sodio al 10% y calentamiento por 4 horas a 100°C, alternando con enjuagues de agua desionizada, repitiendo el procedimiento hasta que las muestras no efervescieran cuando se le adicionaba peróxido de hidrógeno concentrado. Posteriormente, se eliminaron las sales solubles del sedimento mediante lavados continuos con agua deionizada, monitoreando la presencia de estas con AgNO_3 , hasta su eliminación completa. A continuación, se secó el sedimento en una estufa a 60°C por aproximadamente 24 horas, homogenizando el sedimento, con un brazo de mortero con punta de hule. Cada muestra fué separada en cuatro porciones iguales, para obtener aproximadamente 30 gramos de sedimento para efectuar el análisis.

Se realizó un pretamizado en húmedo de aquellas muestras cuyo contenido de material fino (< 63 micras) era aparentemente significativo.

Este pretamizado se realizó con un tamiz de 63 micras y se usó oxalato de sodio (0.004 M) como agente dispersante. La fracción menor de 63 micras se colectó en vasos de precipitados de un litro.

La fracción mayor de 63 micras se secó a 70°C durante 15 horas, una vez seca se tamizó con tamices (*U. S. Standar*) de 0 a 4 phi con intervalos de 0.5 phi.

Finalmente se obtuvieron los pesos de cada fracción y se determinó realizar el análisis de pipeta en las muestras cuya fracción menor de 63 micras constituían al menos el 10% de la muestra.

La fracción menor a 4 phi de cada estación se agregó en los vasos de precipitados que contenían la fracción menor a 63 micras.

Posteriormente se transfirió la fracción menor a 63 micras a tubos de asentamiento para su análisis de pipeta. Este análisis se realizó de acuerdo a lo descrito por Galehouse (1971). El análisis comprendió un intervalo de 4 a 9 phi a una temperatura ambiente que varió entre los 22 y 23°C. Cada fracción fué colectada en vasos de precipitados de 50 ml y evaporada a 70°C durante 48 horas, con lo cual se obtuvieron los peso de cada fracción.

III.5. Procesamiento de la información :

Para realizar el graficado de las distribuciones espaciales de los hidrocarburos poliaromáticos en los sedimentos se utilizó el algoritmo de interpolación de Kriging (Davis, 1986), así mismo se realizó una regresión de la materia orgánica en las muestras del sedimento.

Para clasificar los sedimento e identificar zonas con características similares se utilizó una técnica de aglomeración jerárquica (análisis de agrupamiento o Cluster) en el modo Q, empleando distancias Euclidianas (Davis, 1986). Previo al análisis se procedió a una estandarización (Z) de los datos a fin de eliminar las diferencias de escalas entre los valores.

Para este análisis se incluyeron las estaciones con los valores de concentración de HPA's totales, porcentaje de materia orgánica y porcentaje de sedimento menor a 63 micras.

Finalmente se elaboraron diagramas ternarios a fin de buscar la identificación de las distintas fuentes de los hidrocarburos poliaromáticos, y se calcularon 8 índices con el fin de identificar posibles orígenes.

IV.- RESULTADOS:

En la figura 4 se muestran algunos cromatogramas típicos para la fracción de los hidrocarburos poliaromáticos (HPA's) y para un estándar de 250 ng ml^{-1} . Ningún perfil cromatográfico de los blancos de reactivo presentó contaminación, apareciendo únicamente los HPA's deuterados del estándar interno. La figura 4a. muestra el estándar de 250 ng ml^{-1} con los 16 HPA's así como los cuatro deuterados. La figura 4b muestra señal baja producida por la estación 3, como resultado aparecen principalmente los HPA's deuterados. La estación 20 (figura 4c) presentó una respuesta intermedia y la estación 11 (figura 4d) presentó una respuesta muy alta.

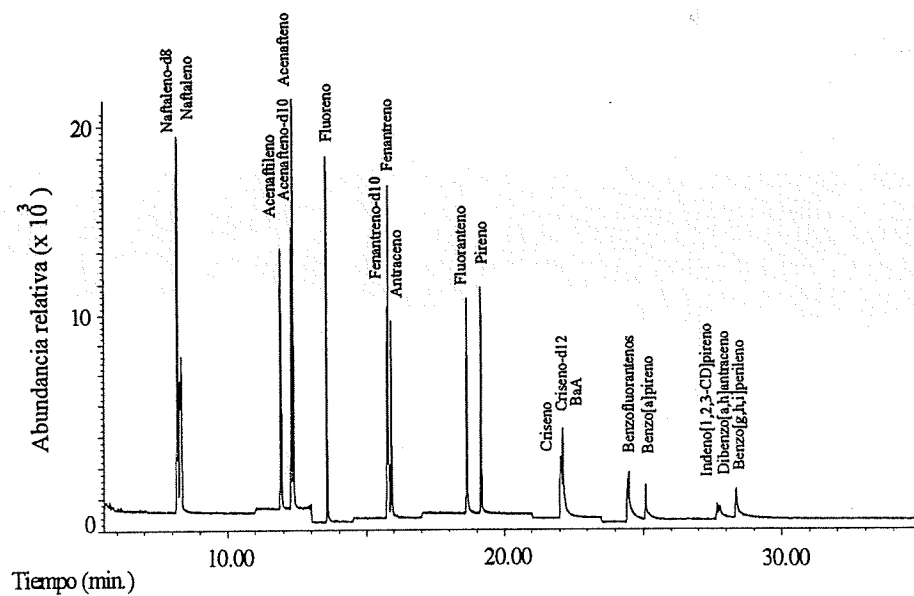
En la tabla V se muestran las concentraciones de los HPA's individuales por estación detectados a concentraciones mayores al límite de detección.

En todas las estaciones se encontraron cinco de los 16 HPA's de interés: fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno y benzo[a]antraceno. Los HPA's que se detectaron en la mayoría de las estaciones fueron: fluoreno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-CD]pireno y benzo[g,h,i]perileno. El acenaftileno y acenafteno se presentaron en menor medida y el dibenzo[a,h]antraceno solamente se detectó en tres estaciones: 11, 12 y 33.

Solamente la estación 33 presentó los 16 HPA's. Los valores más altos los presentaron el fluoranteno e indeno[1,2,3-CD]pireno en la estación 11; el pireno y benzo[g,h,i]perileno también presentaron valores altos en la mayoría de las estaciones (tabla V).

Como se puede ver en la tabla V los valores más altos de HPA's totales se presentaron en las estaciones 11 y 12 con concentraciones mayores a 300 ng g^{-1} , seguidos por las estaciones 21, 30, 31 y 33 con concentraciones mayores de 100 ng g^{-1} . Las estaciones 7, 10, 14, 16, 17, 20, 22 y 29 con concentraciones mayores de 50 ng g^{-1} y el resto de las estaciones con concentraciones menores de 50 ng g^{-1} .

a)



b)

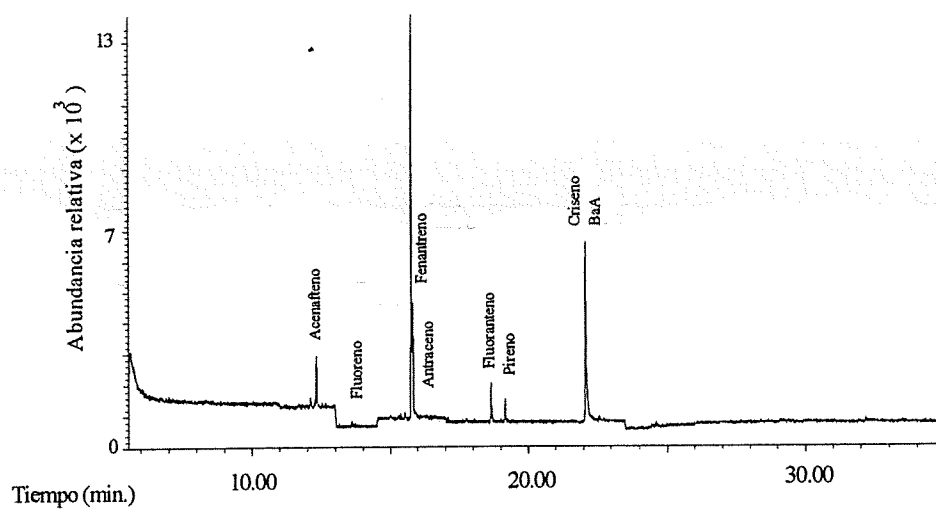
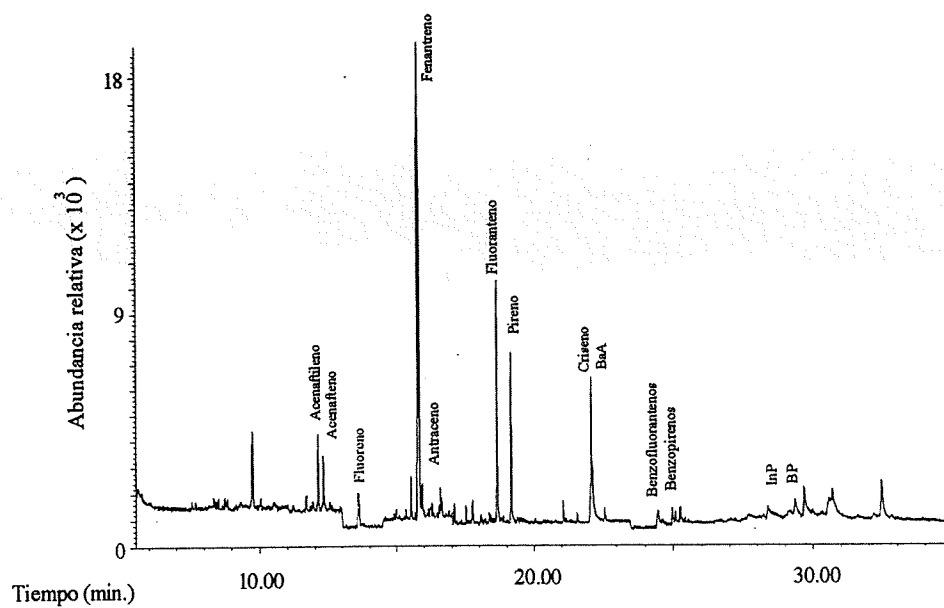


Figura 4. Cromatogramas típicos de los hidrocarburos poliaromáticos.
a) Estándar de 250 ng ml⁻¹. b) Muestra de la estación 3.

c)



d)

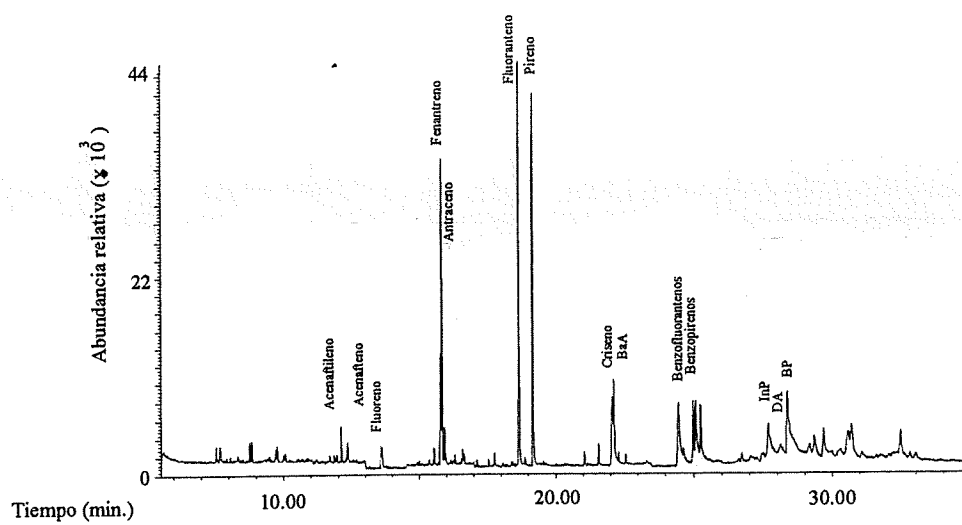


Figura 4. Cromatogramas típicos de los hidrocarburos poliaromáticos.
c) Muestra de la estación 20. d) Muestra de la estación 11.

Tabla V.- Concentraciones individuales de los hidrocarburos poliaromáticos por estación (ng g⁻¹ peso seco)

EST	HPA	Aci	Ace	F	Fe	An	Flu	Pir	*Cr	*B(a)A	*B(b)F	B(k)F	B(e)P	*B(a)P	*DA	*InP	BP	HPA totales
1		0.8	0.6	1.8	5.1	1.0	7.4	8.0	1.7	2.2	1.2	2.0	2.8	1.7		1.6	2.3	40.0
3				4.3	4.3	0.4	2.5	1.5	0.6	0.8								14.4
7			0.7	2.6	23.1	2.5	19.6	11.6	2.1	2.5	0.5	0.8	1.2	1.2			0.5	68.9
8				2.7	3.6	0.8	3.3	3.1	0.7	1.1	0.7	0.9	1.8	1.3		0.7	1.1	21.8
9		0.6		3.4	7.6	0.9	3.8	4.2	0.9	1.4	0.3	1.0	1.4	1.1			1.0	27.6
10		3.7		3.7	7.2	1.7	7.4	8.5	1.6	2.5	2.1	3.7	5.0	4.2		6.2	8.3	65.8
11					60.1	13.6	120.6	109.9	28.7	27.2	29.6	43.5	52.7	79.0	29.7	115.6	103.2	813.1
12		12.9		56.1	27.3	7.8	41.7	41.2	12.1	16.5	13.0	13.8	19.8	16.3	6.5	23.2	32.7	340.7
13		0.5	1.8	2.7	8.6	1.7	3.7	5.7	1.1	2.2	0.8	2.0	3.0	2.6		1.1	2.7	40.2
14			0.9	3.8	25.7	3.9	14.3	9.6	3.4	5.2	2.7	3.5	8.5	8.2		2.6	3.0	95.4
15				0.7	4.3	1.0	2.3	1.9		0.7								10.9
16		2.3	1.4	4.2	10.3	3.1	12.6	15.3	3.7	5.8	2.6	3.0	8.4	11.2		5.4	5.2	94.3
17		3.3	6.7	21.5	8.1	2.5	15.4	12.6	2.3	3.2	1.9	3.5	7.0	4.4		1.4	4.2	98.0
18				0.6	2.4	0.4	1.6	1.4	0.4	0.8								7.6
19				3.3	9.7	1.2	7.9	6.4	1.4	1.8	0.7	1.3	1.7	1.3			1.0	37.6
20		4.5	2.3	14.9	19.3	2.3	14.8	10.7	2.7	3.5	1.0	2.9	3.9	3.6		2.1	3.7	92.2
21		1.5	3.8	17.3	41.0	4.9	25.3	15.7	2.7	3.9	1.1	1.5	3.9	3.3			1.9	127.7
22		1.4	0.9	4.5	9.1	1.9	8.8	9.3	2.1	3.3	1.4	2.3	3.9	3.6		1.8	2.1	56.3
23					3.7	0.7	4.1	4.2	0.9	1.3								14.9
24					4.8	0.6	1.4	1.4	0.3	0.5			0.9	0.7				10.5
25				2.1	9.7	1.6	6.8	4.4	1.1	1.4		0.7	1.0	0.9				29.6
26				0.9	3.9	1.2	3.5	2.9	1.2	1.2								14.7
27		0.4		1.6	5.3	1.1	9.6	6.6	2.6	3.4	2.0	2.7	3.4	4.2		2.1	2.6	47.8
29					8.8	6.0	6.3	12.3	1.7	3.2	2.3	3.6	5.7	5.1		3.0	3.9	61.8
30		8.6	4.1	31.8	13.5	2.4	19.6	17.5	2.6	4.0	2.3	3.4	6.8	6.0		3.0	8.0	133.5
31		1.6		7.1	15.5	3.1	14.8	14.8	45.3	5.3	3.8	5.1	7.4	7.2		11.8	8.4	151.2
32			1.2	2.0	11.6	1.3	7.7	5.9	1.9	2.0	1.1	1.6	2.3	2.3		1.3	2.7	44.8
33		3.5	4.5	9.2	10.3	2.3	18.9	14.8	2.1	2.9	3.1	5.2	6.9	5.4	1.5	11.1	15.9	117.5

Los espacios en blanco indica que no se registró la presencia del hidrocarburo o que su concentración estuvo debajo del límite de detección. (Tabla III).

*Hidrocarburos poliaromáticos carcinogénicos comprobados.

Los nombres de los HPA's aparecen en la tabla II.

La figura 5 muestra un histograma de la concentraciones de HPA's individuales. Los valores más altos fueron para el fluoranteno, fenantreno y pireno. Se observa una predominancia de algunos compuestos de 3 y 4 anillos, seguidos de los de 6 anillos.

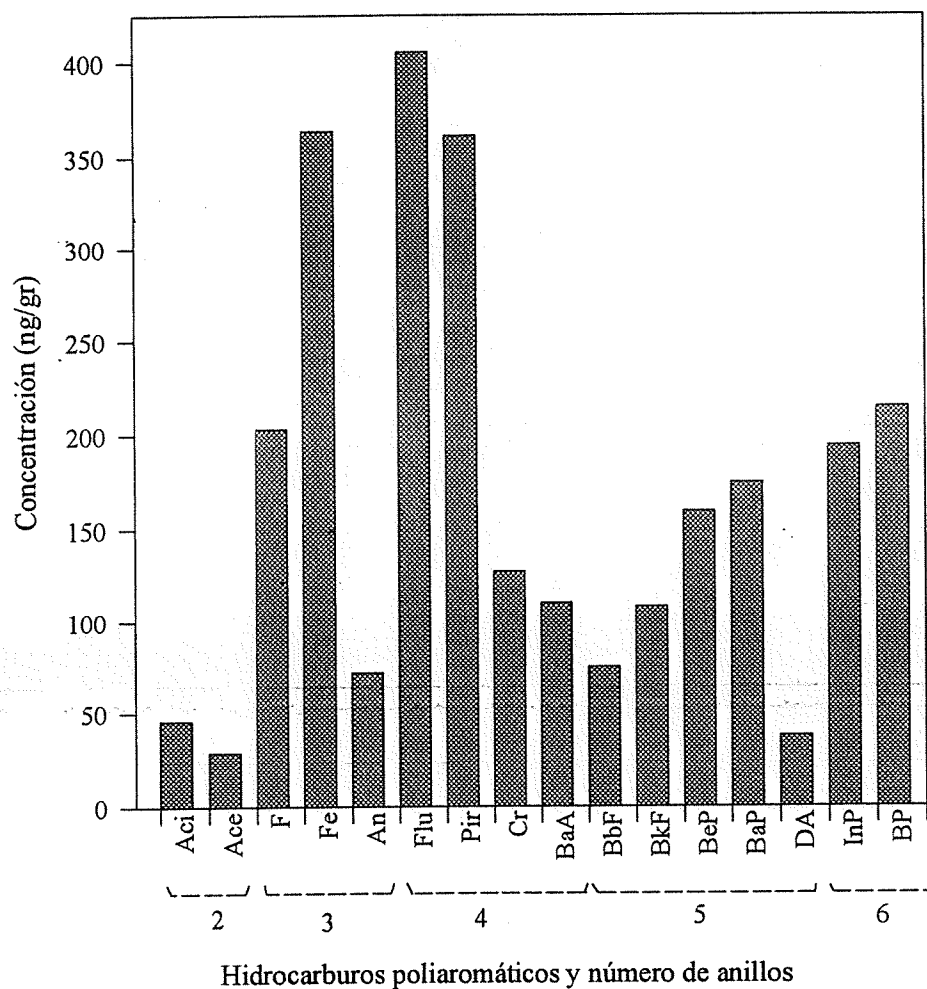


Figura 5. Histograma de los hidrocarburos poliaromáticos individuales identificados en sedimentos recientes agrupados por número de anillos.

Para la relación entre la materia orgánica y los HPA's (figura 6) se obtuvo un coeficiente de determinación (r^2) de 0.612. Se puede observar que cinco de las estaciones que se localizan fuera de la bahía (29,30,31,32 y 33) salen de la tendencia definida, presentando en general valores altos de materia orgánica y concentraciones intermedias de HPA's. La estación 12 aunque se encuentra dentro de la tendencia, presentó valores elevados de materia orgánica y HPA's. Por el contrario la estación 11 se aleja demasiado de la tendencia, debido a que presentó el valor más alto de HPA's totales y de materia orgánica. El resto de las estaciones se agrupan con valores medios y bajos de HPA's con valores bajos de materia orgánica.

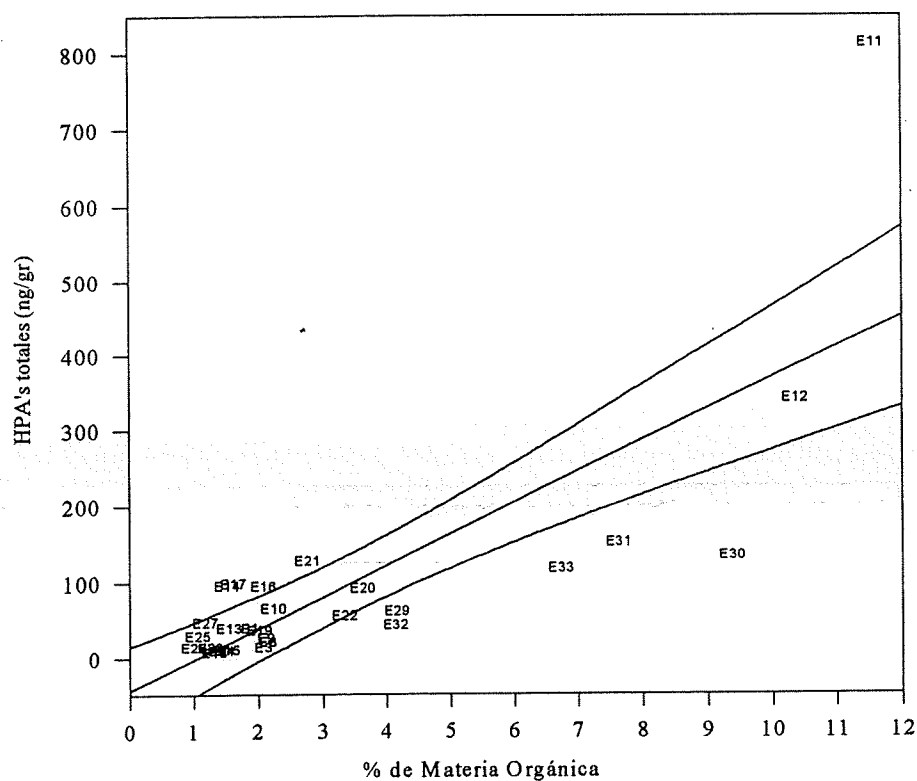


Figura 6. Relación entre la concentración de hidrocarburos poliaromáticos y el contenido de materia orgánica. Intervalos de confianza al 95%.

En la distribución espacial de los hidrocarburos poliaromáticos se identifica claramente que la concentración aumenta de la región costera hacia la zona del cañón submarino (figura 7). Así mismo, se presenta una zona de relativamente alta concentración cerca del puerto de Ensenada y de la descarga de la planta de tratamiento el Gallo (estaciones 16 y 17), de la misma forma alrededor de la estación 14 se presenta una zona de relativa alta concentración. La zona cercana a Punta Banda (Estaciones 18,23,24,25,26) presentó concentraciones menores en la bahía.

Las isolíneas de la materia orgánica y fracción fina (figuras 8 y 9, respectivamente) presentan en general un patrón de distribución muy similar al obtenido para los HPA's; es decir los valores aumenta de la zona costera hacia el interior de la bahía. La materia orgánica se presentó un área extensa con valores bajos que incluye las estaciones 1,7,8,14,15,16,17,18,19,23,24,25,26 y 27 cercanas a la costa.

Con el fin de conocer si algunos de los HPA's presentan una composición uniforme y un posible origen común, se realizaron análisis de correlaciones entre la sumatoria de los hidrocarburos poliaromáticos de 4, 5 y 6 anillos (tabla VI) y las correlaciones de los compuestos de 3, 4 y 5 anillos (fen-an, flu-pir, BeP-BaP) (tabla VII) respectivamente. En general los valores de los coeficientes de determinación (r^2) son altos.

Tabla VI. Coeficientes de determinación (r^2) entre los hidrocarburos poliaromáticos de 4,5 y 6 anillos.

	HPA Σ 5 anillos	HPA Σ 6 anillos
HPA Σ 4 anillos	0.95	0.95
HPA Σ 5 anillos	-----	0.99

Tabla VII. Coeficientes de determinación (r^2) entre los hidrocarburos poliaromáticos individuales de 3^a, 4^b y 5^c anillos.

HPA	Antraceno ^a	Pireno ^b	Benzo[a]pireno ^c	COMB ^d
Fenantreno ^a	0.76	-----	-----	0.66
Fluoranteno ^b	-----	0.98	-----	-----
Pireno ^b	-----	-----	0.96	-----
Benzo[e]pireno ^c	-----	-----	0.97	-----

^d Ver tabla VIII.

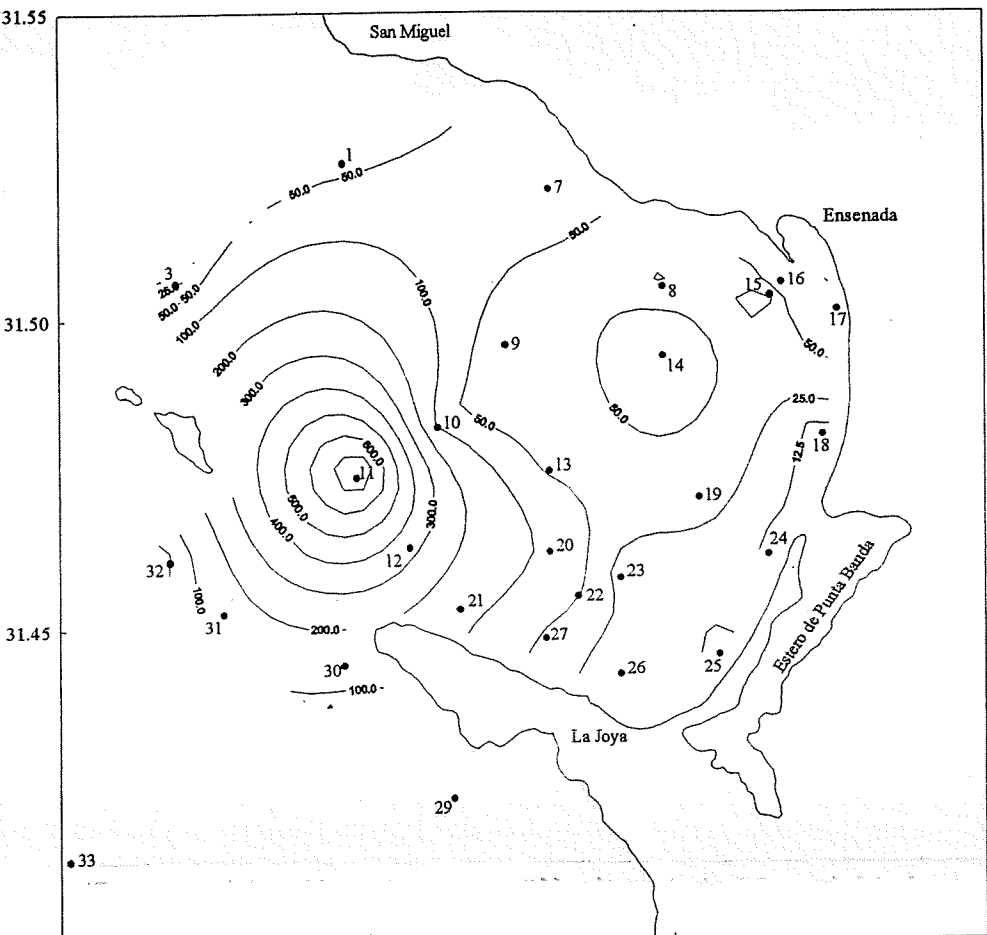


Figura 7. Distribución espacial de los hidrocarburos poliaromáticos totales en sedimentos recientes (concentración en ng g^{-1}).

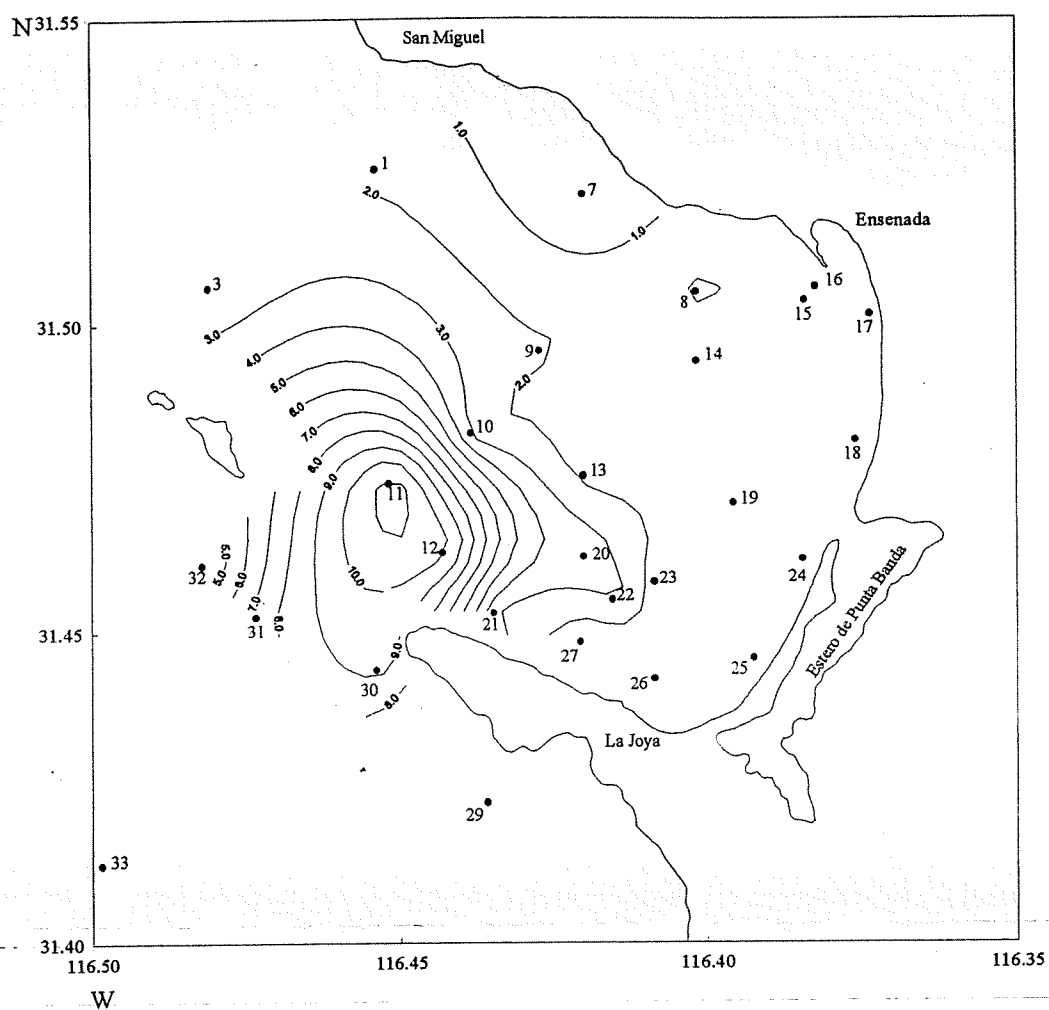


Figura 8. Distribución espacial de la materia orgánica (LOI) en sedimentos recientes (unidades en porcentaje).

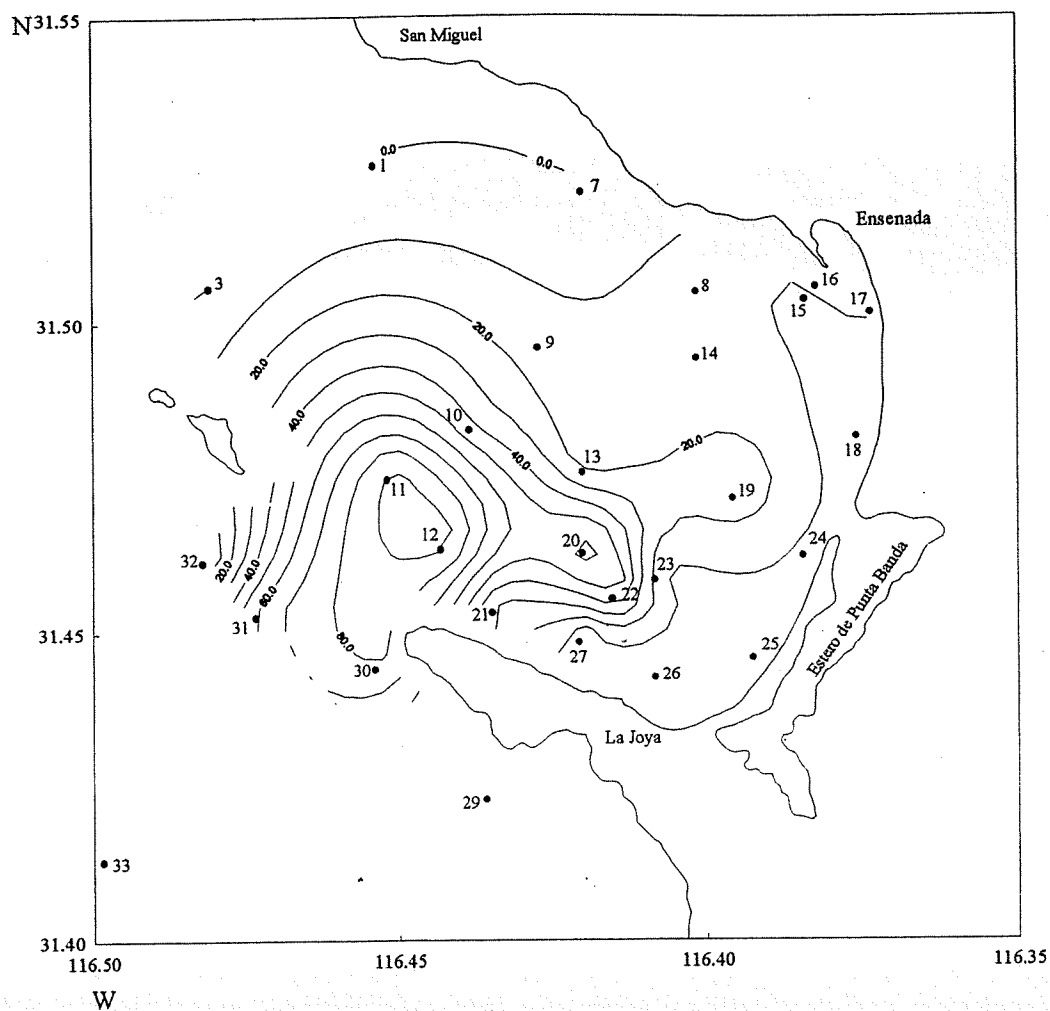


Figura 9. Distribución espacial de la fracción limosa-arcillosa en sedimentos recientes (unidades en porcentaje).

Por otro lado, con el objeto de tratar de identificar los posibles orígenes de los hidrocarburos poliaromáticos, se calcularon algunos de los índices más utilizados en la literatura.

Solamente se discuten 5 de los 8 índices calculados debido a que estos 5 son los más utilizados y reportados. Los resultados se muestran en la tabla VII.

Tabla VIII. Índices calculados para los sedimentos recientes de la bahía de Todos Santos.

Estación	Índice	Fen/An 1	Flu/Pir 1	BeP/BaP 1	BaA/Cr 1	Pir/BaP 2	Flu/InP 3	COMB 3	BaP/BP 4
1		5.4	0.9	1.6	1.3	2.4	4.6	30.8	0.7
3		9.9	0.8		1.4			5.4	
7		9.5	1.7	1.0	1.2	9.2		40.0	2.3
8		4.3	1.1	1.4	1.7	2.5	4.9	14.6	1.1
9		8.2	0.9	1.3	1.6	4.5		15.0	1.1
10		1.7	0.7	1.2	1.1	1.3	1.2	49.5	0.5
11		4.4	1.1	0.9	1.0	1.3	1.0	709.8	0.8
12		3.5	1.0	1.0	1.4	1.6	1.8	230.1	0.5
13		5.2	0.6	1.2	2.1	2.1	1.1	24.9	0.9
14		6.5	1.5	1.0	1.8	1.8	5.4	61.1	2.7
15		4.6	1.2					5.0	
16		3.3	0.8	0.8	1.6	1.7	5.4	73.2	2.2
17		3.2	1.2	1.1	1.4	1.8	10.8	55.9	1.0
18		6.8	1.1		1.9			4.2	
19		8.3	1.3	1.3	1.4	5.0		23.40	1.4
20		8.4	1.4	1.0	1.3	2.9	2.1	49.0	1.0
21		8.5	1.6	1.3	1.4	8.7		59.3	1.7
22		4.9	1.0	1.1	1.6	2.5	4.9	38.5	1.7
23		5.7	1.0		1.6			10.5	
24		10.4	1.0	1.2	1.6	4.5		5.0	
25		6.2	1.5	1.0	1.2	4.5		16.2	
26		3.2	1.2		1.0			8.8	
27		4.8	1.4	0.8	1.3	2.2	4.5	39.3	1.7
29		7.7	1.4	1.1	1.2	2.1	2.1	47.0	2.1
30		5.8	1.1	1.1	1.6	3.2	6.6	73.2	6.6
31		5.1	1.00	1.0	0.1	2.2	1.2	123.9	1.3
32		8.7	1.3	1.0	1.0	2.6	6.0	28.7	6.0
33		4.6	1.2	1.2	1.4	2.3	1.7	86.3	1.7
^a Fuentes									
Gases escape		2.7	0.8	0.8	1.0	4.6	1.2		.08
Pastizal		3.6	1.2	0.7	1.4	1.6	1.8		.01
Polvo urbano		6.1	1.0	0.6	1.7	1.8	2.1		.12

¹Gschwend y Hites, 1981. ²Buttinni *et al.*, 1992. ³Barrick y Prah, 1987. ⁴Maher y Aislabie, 1992.
COMB = Σ fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[a]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, indeno[1,2,3-CD]pireno, benzo[g,h,i]perileno. ^aFuentes calculadas en la ciudad de Ensenada.

Solamente se calcularon los índices Fen/An, Flu/Pir y COMB para todas las estaciones. Para el índice Fen/An se presentaron valores altos en las estaciones 3, 7 y 24 y un solo valor bajo para la estación 10. El índice Flu/Pir presentó en general valores alrededor de la unidad. Por otro lado la razón BeP/BaP mostraron valores alrededor de la unidad, solamente la estación 1 presentó un valor cercano a 2.

El índice BaA/Cr presentó valores entre 1 y 2, solo las estaciones 11 y 31 presentaron valores menores a 1 y la estación 13 mayor a 2. La razón Pir/BaP presentó valores que variaron de 9.2 como valor más alto para la estación 7 a 1.3 en la estación 10 como valor más bajo. Los valores del COMB presentaron un comportamiento muy similar a la de los hidrocarburos poliaromático, es decir los valores aumentaron de la costa hacia la estación 11, la cual presentó el valor más alto, seguido de la estación 12. El valor más bajo fué para la estación 15. Para la razón Flu/InP se obtuvieron solamente 17 valores que variaron de 1.0 para la estación 11 a 10.8 para la estación 17. Finalmente la razón BaP/BP mostró valores en la mayoría de los casos menores de 3 a excepción de la estaciones 32 y 30 con valores iguales o mayores a seis.

En las figuras 10, 11, 12 y 13, se ilustran las distribuciones espaciales de los índices Fen/An, Flu/Pir, BeP/BaP y Pir/BaP respectivamente. Cabe señalar que las fuentes aquí propuestas en base a los índices para estas distribuciones fueron tomadas de Gschwend y Hites (1981) y Buttinni *et al.*, (1992)

Como se puede observar para el índice Fen/An (figura 10) los valores más altos se presentan enfrente de la isla de Todos Santos, San Miguel y estero de Punta Banda y los más bajos enfrente de la Joya, zona del cañon submarino y frente a la ciudad de Ensenada. Los primeros valores representan una fuente de aire urbano (combustión de gasolina, diesel), y los segundos una señal de combustión de madera y carbón.

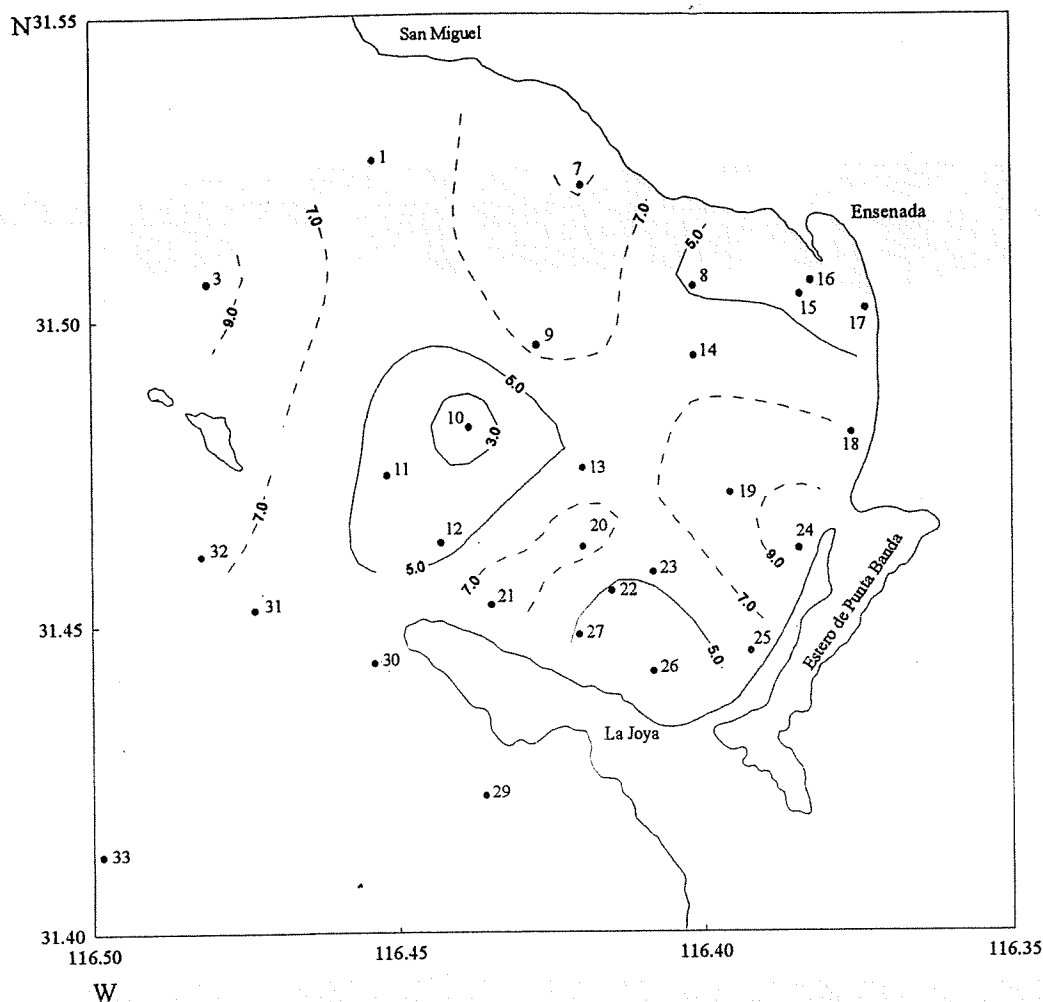


Figura 10. Distribución espacial del índice Fen/An en sedimentos recientes de la bahía de Todos Santos (----- aire urbano; ——— quema de madera y carbón).

La distribución de la razón Flu/Pir (figura 11) muestra una señal mezclada de dos posibles fuentes: aire urbano y quema de pastizal y carbón con valores que disminuyen en general de la costa hacia el interior de la bahía.

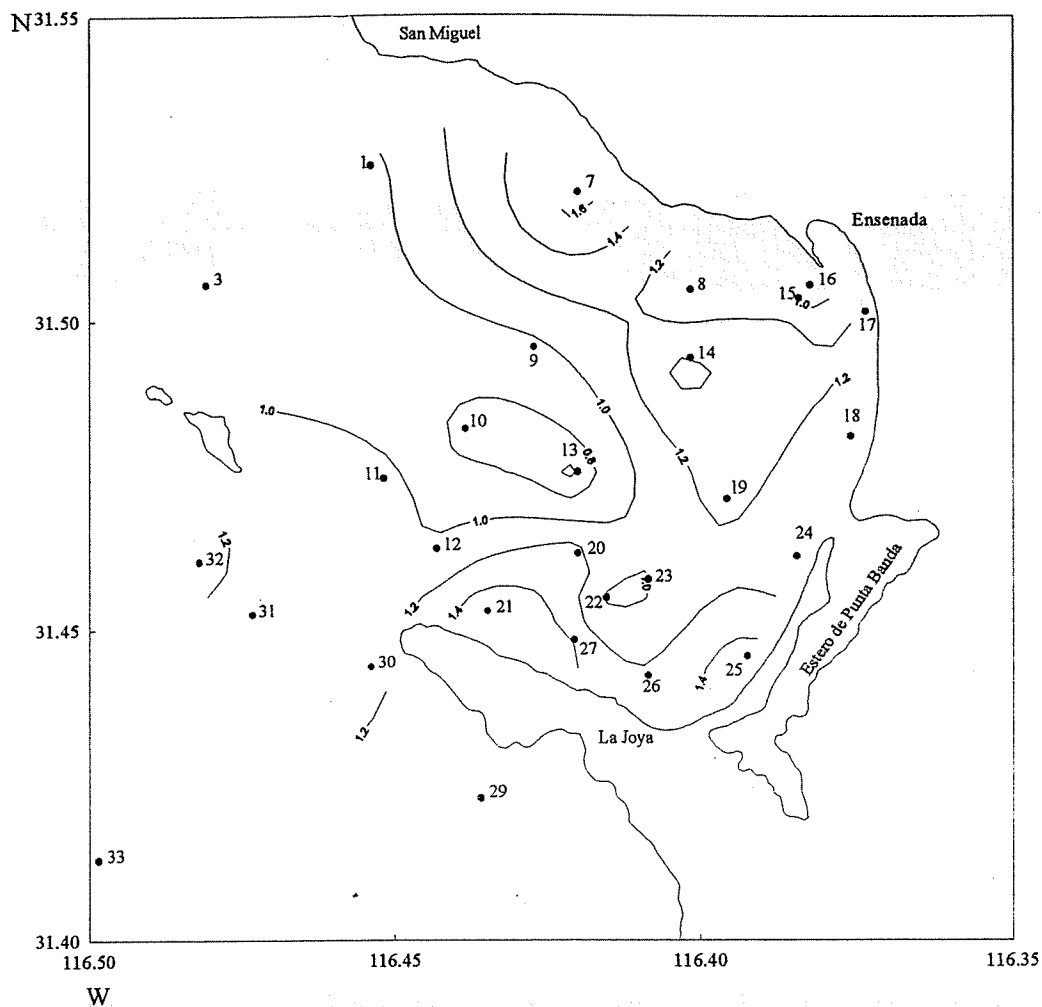


Figura 11. Distribución espacial del índice Flu/Pir en sedimentos recientes en la bahía de Todos Santos (——— aire urbano, quema de madera y carbón).

Para el índice BeP/BaP (figura 12) se distinguen dos fuentes posibles: aire urbano y combustión de carbón y madera. Se puede observar que los valores disminuyen de San Miguel hacia el centro de la bahía para la señal de aire urbano. La señal de combustión de madera y carbón se localiza frente a la Joya, Ensenada y la zona del cañon submarino.



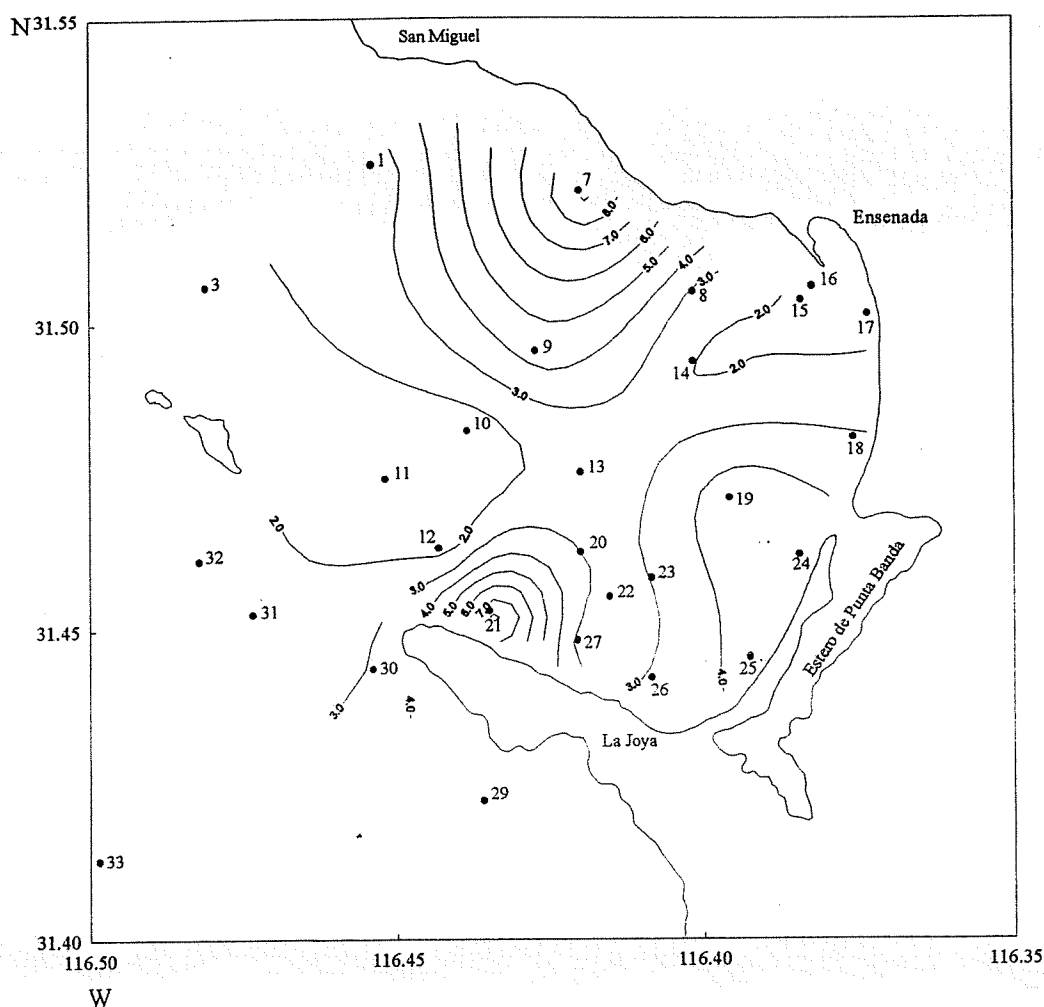


Figura 13. Distribución espacial del índice Pir/BaP en sedimentos recientes de la bahía de Todos Santos (— gases de escape; gasolina, diesel).

En la figura 14 se muestra el dendograma resultante del análisis de agrupamiento (Cluster) obtenido con los datos de HPA's totales, LOI y fracción < a 63 micras.

El corte se realizó con un coeficiente de distancia Euclidiana de 2.5. Esto permitió separar tres grupos. Las estaciones 12, 30, 31 y 33 formaron un agrupamiento, la estación 11 no se agrupó con ninguna otra formando un solo grupo y el resto de las estaciones formaron otro agrupamiento.

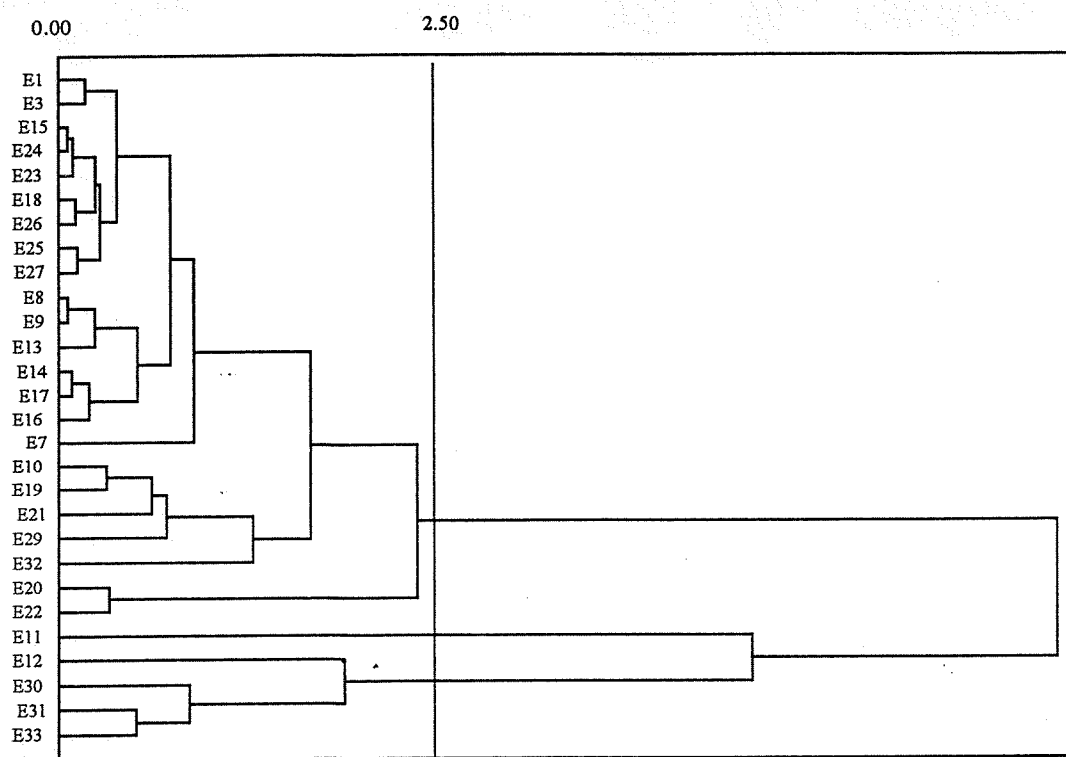


Figura 14. Dendrograma jerárquico generado de el análisis de agrupamiento para las estaciones de la bahía de Todos Santos.

Como una herramienta adicional para tratar de inferir en lo posible los orígenes de los HPA's, se realizaron diagramas ternarios para las estaciones y se compararon con los diagramas ternarios de diferentes fuentes y autores.

De esta manera las estaciones graficadas en los diagramas ternarios se agruparon de acuerdo al análisis Cluster donde se identificaron los principales agrupamientos (figura 15). Así se formaron tres grupos. El grupo C lo formó solamente la estación 11 que es la zona del cañon submarino, el grupo B lo formaron las estaciones 12, 30, 31 y 33, que son las estaciones que se localizan fuera de la bahía y una estación del cañon y el grupo A lo formaron el resto de las estaciones o las estaciones del interior de la bahía. En los diagramas ternarios se graficaron cuatro grupos de compuestos, un grupo por cada diagrama.

Los grupos estuvieron formados por los siguientes hidrocarburos poliaromáticos y un índice : Grupo 1) BaP, BkF y BP (figura 15); Grupo 2) benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno y pireno (figura 16); Grupo 3) benzo[a]antraceno, criseno y pireno (figura 17); Grupo 4) pireno, fluoranteno y el índice benzo[a]antraceno/criseno (figura 18). Cada esquina de los diferentes diagramas representa el 100% de la concentración del hidrocarburo poliaromático graficado.

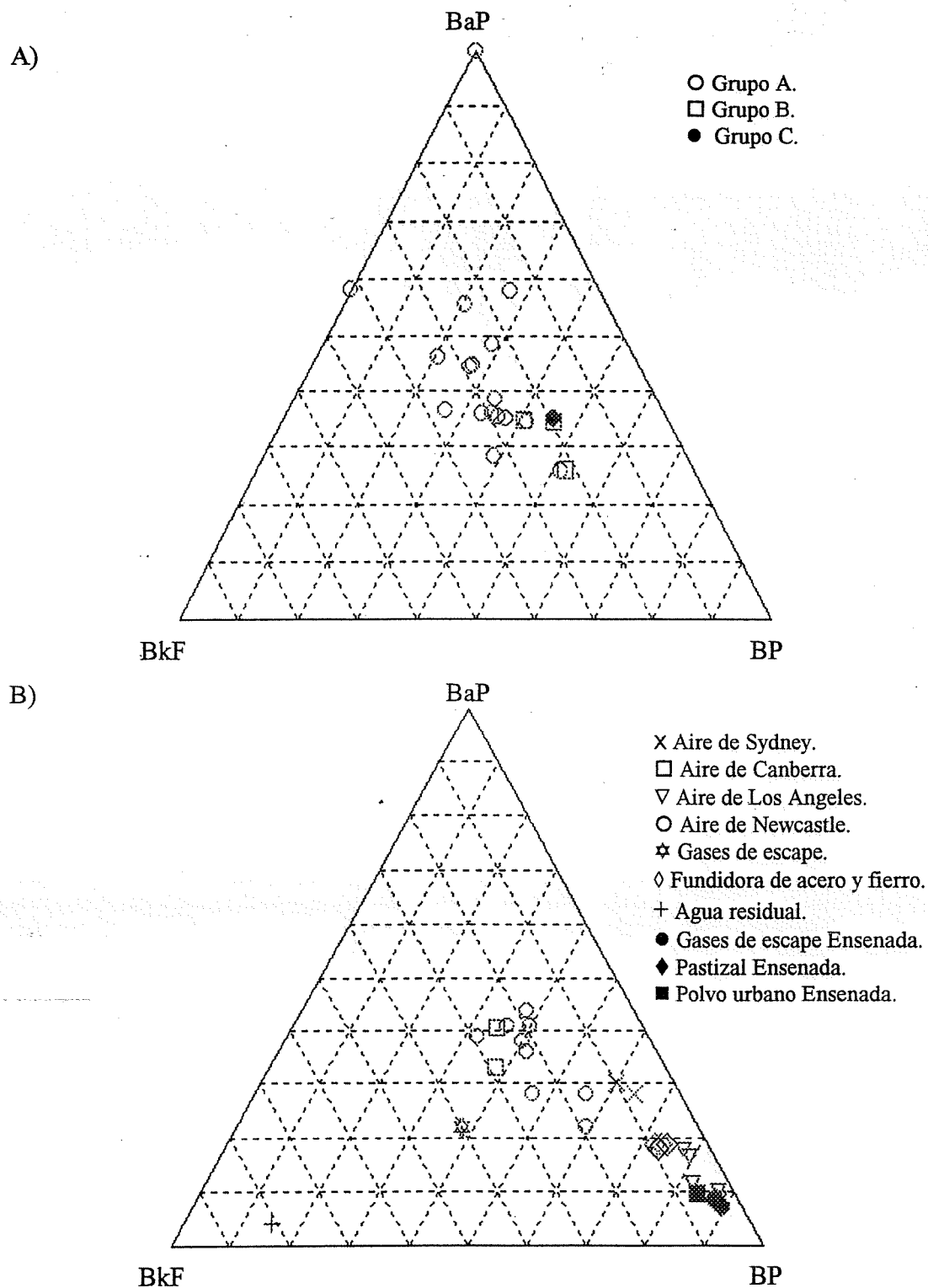
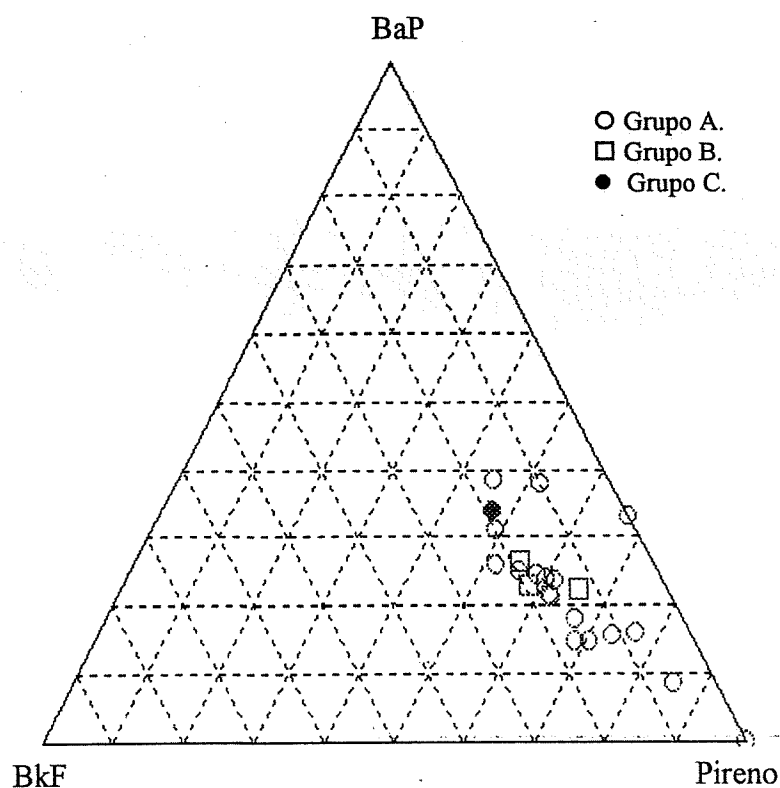


Figura 15. Diagramas ternarios para los HPA's. A) Grupo 1 de HPA's para los sedimentos de la bahía. B) Grupo 1 para las diferentes fuentes de HPA's.

A)



B)

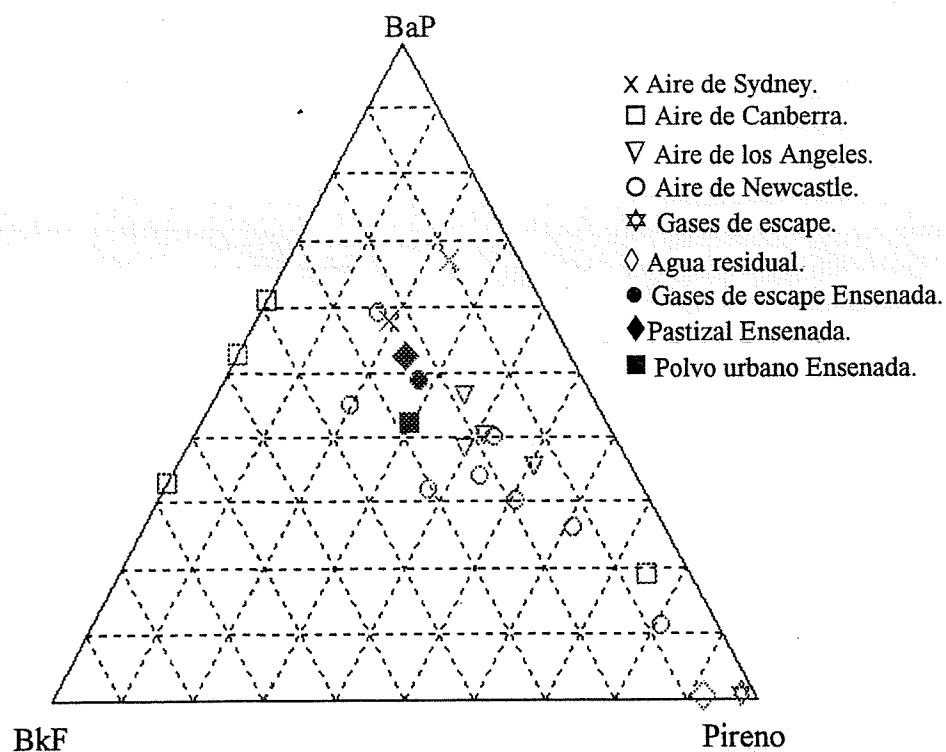


Figura 16. Diagrama ternarios para los HPA's. A) Grupo 2 para los sedimentos de la bahía. B) Grupo 2 para las diferentes fuentes.

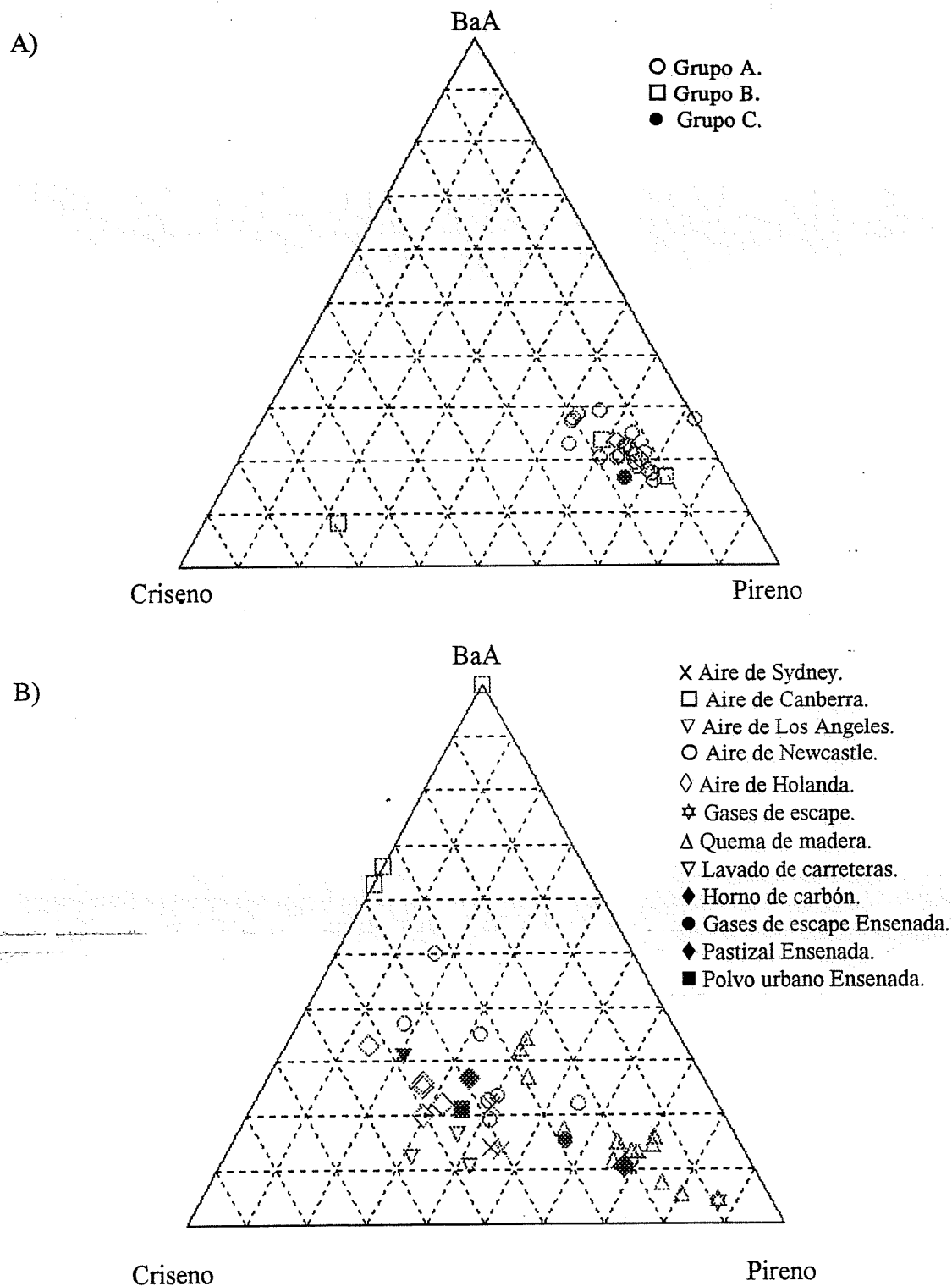
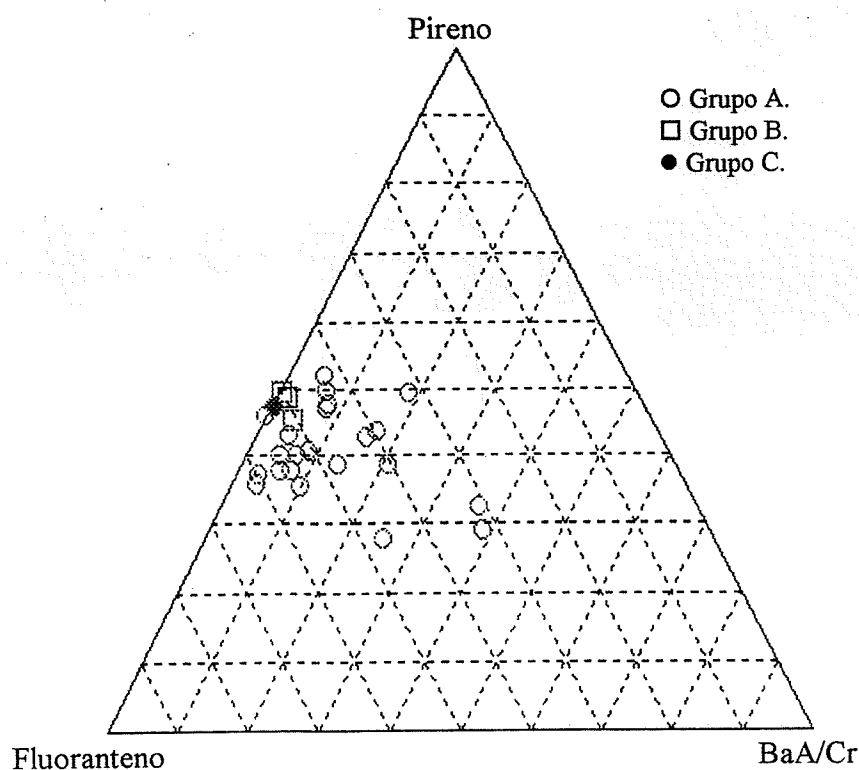


Figura 17. Diagramas ternarios para los HPA's. A) Grupo 3 de HPA's para los sedimentos de la bahía. B) Grupo 3 para las diferentes fuentes de HPA's.

A)



B)

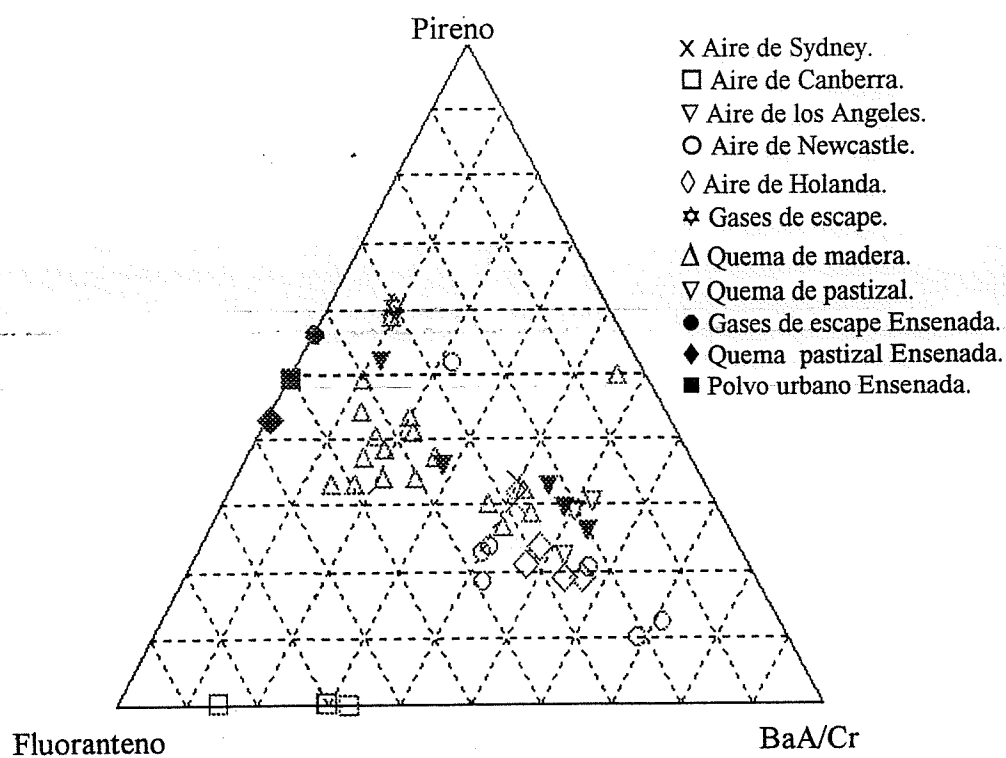


Figura 18. Diagramas ternarios para los HPA's. A) Grupo 4 de HPA's para los sedimentos de la bahía. B) Grupo 4 para las diferentes fuentes.

V.- DISCUSIONES :

Por su caracter hidrofóbico los HPA's presentan una asociación con la materia orgánica y la fracción fina para los sedimentos de la bahía; por lo que se observa un gradiente muy similar, de la costa hacia el cañon submarino de estas tres variables que estarían influenciadas por la circulación general de la bahía. Sin embargo, se ha visto que otros procesos tales como la absorción, fotooxidación, degradación, tipo de materia orgánica presente, y la frecuencia de aporte, pueden contribuir a modificar este patrón de distribución (Barrick y Prahl, 1987).

Por otra parte los HPA's y la materia orgánica (LOI) mostraron una buena correlación; aunque no es posible comparar los valores de materia orgánica con aquellos obtenidos por Riveroll-Schroeder (1985) y Villegas-Jimenez (1994), debido a las diferencia metodológicas, sin embargo, el patrón general es similar para ambas distribuciones. Es por esto que el cañon submarino pudiese estar actuando como un depósito de HPA's, debido a que es considerado un ambiente donde la depositación de material fino es considerable. Cabe señalar que se realizó una normalización de las concentraciones de HPA's respecto al porcentaje de materia orgánica, sin embargo se encontró que las distribuciones sin normalizar y normalizadas no mostraron diferencias importantes, y las distribuciones mantuvieron sus tendencias. Esto no significa que la materia orgánica no influya en la distribución de los HPA's, por el contrario se sabe que esta clase de compuestos son fuertemente controlados por el contenido de materia orgánica en los sedimentos (Prahl y Carpenter, 1983). Lo anterior se explicaría debido al hecho de que ambas variables presentaron un comportamiento similar en la zona.

Las estaciones 11 y 12 que comprenden la zona de entrada del cañon submarino, generan una distribución de material fino similar al reportado por Riveroll-Schroeder (1985) y Villegas (1994), lo que permite identificar un flujo de HPA's asociados a la fracción limosa-arcillosa. Este flujo pudiese ser explicado en parte por el transporte vía sedimento fino en suspensión exportadas por el puerto y el arroyo El Gallo en especial en épocas de lluvia, donde este material se incorpora a la corriente proveniente del norte de

la bahía y es transportado a lo largo de la costa en dirección sur hasta la boca del estero de Punta Banda donde convergen con la corriente proveniente del sur y son proyectadas en dirección al cañon (Argote *et al.*, 1975). Al llegar a dicha zona ocurre un cambio abrupto de profundidad, lo que provoca una disminución en la velocidad de la corriente y de la capacidad de acarreo de la misma lo que permite una deposición de las partículas finas junto con los HPA's, generando así una zona de acumulación o depósito. Lo que explicaría las elevadas concentraciones de las estaciones 11 y 12.

El coeficiente de determinación de los HPA's con la fracción limosa-arcillosa, pudo ser explicada en un 0.45. Sin embargo, esta misma correlación se elevó hasta 0.59 cuando la estación 11 fue excluida del análisis, lo anterior estaría evidenciando una acumulación de HPA's en esta zona, debido a que este tipo de compuestos son persistentes ambientalmente y pueden permanecer más tiempo en los sedimentos que la materia orgánica fácilmente oxidable (Neff, 1979).

Se puede identificar una influencia de el puerto y de la ciudad de Ensenada, debido a que las estaciones cercanas a dichos aportes, mostraron concentraciones relativamente más altas, con respecto a las estaciones cercanas a la costa y en la zona central de la bahía. Dicho aporte estaría emigrando eventualmente del puerto y de la descarga de la planta de tratamiento de aguas residuales El Gallo hacia el interior de la bahía, probablemente vía sedimentos en suspensión, como lo reportó Salas Flores (1984).

De tal manera para las estaciones cercanas a estos aportes se encontró que las concentraciones más altas de HPA's individuales para la estación 16 fueron: pireno > fluoranteno > fenantreno y para la estación 17: fluoreno > fluoranteno > pireno > fenantreno, lo que sugiere una contribución de dichos compuestos a la bahía.

Otro mecanismo de aporte sería producto del vertimiento directo de los sedimentos removidos por dragado del puerto en la zona del cañon.

El vertimiento de este material que ha sido periódico durante los últimos 30 años (Romero-Vargas, 1995) explicaría en parte las anomalías de concentración observadas para los diferentes HPA's en dicha zona.

Es importante resaltar el hecho de que la presencia de diversos contaminantes como: pesticidas y bifenilos policlorados (Ríos-Mendoza, 1994), hidrocarburos del petróleo (Villegas-Jiménez, 1994) y metales pesados (Romero-Vargas, 1995) en el cañon en concentraciones relativamente altas con respecto al resto de la bahía, refuerza el hecho que esta zona puede ser considerada como un lugar de depósito del material antropogénico proveniente en parte de la zona costera.

En general se puede observar que los HPA's de alto peso molecular (>4 anillos), presentaron mayor abundancia y concentración que los de bajo peso molecular (2 y 3 anillos). Lo anterior sugiere que la fuente predominante sea rica en compuestos de alto peso molecular, además de que estos como se mencionó anteriormente son más persistentes en el ambiente que los de bajo peso molecular, lo que propiciaría una acumulación de la fracción de los pesados (Neff, 1979).

Existen diferentes mecanismos que explicarían las diferencias en el destino final de ambos grupos de HPA's, tales como la evaporación y biodegradación, procesos que remueven predominantemente compuestos poliaromáticos de bajo peso molecular (BPM), mientras que los poliaromáticos de alto peso molecular (APM) son afectados principalmente por procesos de fotooxidación y sedimentación (Lee *et al.*, 1978), además, ambos grupos presentan diferencias en solubilidad en el agua de mar (Whitehouse, 1984).

Los coeficientes de determinación de los HPA's de BPM y de APM (no presentadas) con la materia orgánica mostraron valores muy similares, no así la fracción fina del sedimento, que presentó correlaciones más altas para los HPA's de BPM que para los de APM. Esta diferencia está claramente influenciada por los resultados de la estación 11, ya que cuando esta es excluida del análisis de correlaciones los valores son semejante para ambos grupos de compuestos.

Esto puede reflejar el hecho de que la presencia de HPA's (de BPM y APM) esté asociada a procesos de depositación de material particulado.

HPA's derivados de procesos de combustión.

Es evidente el hecho de que los HPA's de APM (4, 5 y 6 anillos) presentaron una mayor abundancia que los de BPM (2 y 3 anillos) para los sedimentos recientes de la bahía.

Se ha visto que muchas fuentes de pirólisis producen mezclas cualitativamente similares de HPA's, primariamente no alquilados que contienen típicamente de 4 a 6 anillos (Lee *et al.*, 1977), lo que sugiere que existe una contribución de dichas fuentes hacia la bahía. Además, el fluoranteno que es un componente dominante de las series de combustión (Barrick y Prahl, 1987), estuvo presente en todas las estaciones, además de presentar la concentración más alta de los HPA's individuales.

Un aporte atmosférico de HPA's puede originarse de la combustión de gasolina y diesel de vehículos y motores industriales, así como la combustión de pastizales en el municipio de Ensenada, aunque se ha comprobado que puede existir un transporte a gran escala espacial de dichos compuestos (Bjorseth *et al.*, 1979; Broddin *et al.*, 1980).

Sin embargo el grupo de los nueve HPA's derivados de la combustión COMB (fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[fluor]antenos, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-CD]pireno y benzo[g,h,i]perileno) exhiben una fuerte correlación entre los componentes totales de 4,5 y 6 anillos (tabla VI) indicando claramente una composición constante para la mezcla de HPA's derivados de la combustión a través de la región.

En cuanto a la distribución molecular de los HPA's Farrington (1980) y Boehm y Farrington (1984) han sugerido que una alta proporción de HPA's de BPM (2 y 3 anillos) comparada con los de APM (4 y 5 anillos) puede ser indicativo de las fuentes de entrada de hidrocarburos petrogénicos.

En este estudio la mayoría de las estaciones no presentaron una predominancia marcada de los HPA's de APM sobre los de BPM, este comportamiento estuvo influenciado por la presencia del fenantreno en el grupo de los HPA's de BPM.

Sin embargo excluyendo la contribución de este poliaromático los HPA's de APM mostraron una predominancia, a excepción de la estación 17 la cual conservó una relación muy similar para ambos casos. Este comportamiento sugiere una influencia por HPA's petrogénicos en esta estación que ingresan a la bahía vía arroyo El Gallo, ya que se ha comprobado que los combustibles del petróleo combinados en las aguas de desecho son una fuente importante de aromáticos tricíclicos (como fenantreno) y compuestos aromáticos de BPM (Barrick y Prahl, 1987).

Por otra parte el fenantreno también es producido por la combustión incompleta de combustible fósil, carbón e incendios de bosques (Brooks *et al.*, 1990) así las concentraciones del fenantreno con el COMB mostraron una buena correlación (tabla VII), lo que sugiere que el fenantreno que se acumula en los sedimentos se debe principalmente a procesos de combustión.

La distribución espacial del COMB presentó el mismo patrón que el de los HPA's totales, por lo que estos estarían fuertemente influenciados por aquellos nueve compuestos considerados en el COMB.

Indices

Algunos autores han sugerido que algunos HPA's individuales pueden ser utilizados como indicadores de un proceso particular de combustión o de combustibles. Así al benzo[e]pireno y benzo[a]pireno se les asocia frecuentemente con la quema de carbón. Sin embargo, otra aproximación ha sido el uso de índices de HPA's individuales con propiedades fisicoquímicas relativamente similares (Jones *et al.*, 1988); por ejemplo las razones fenantreno/antraceno, fluoranteno/pireno, benzo[e]pireno/benzo[a]pireno, pireno/benzo[a]pireno entre otros (Gschwend y Hites, 1981; Buttinni *et al.*, 1992).

Las siguientes razones presentadas por Maher y Aislabie (1992), Gschwend y Hites (1981) y Buttinni *et al.*, (1992), muestran razones para diferentes fuentes en varias partes del mundo.

Tabla IX. Índices de HPA de fuentes no atmosféricas.

Fuente	Fen/An	Flu/Pir	B[a]P/BP
Crudo de Kuwait ^a	50	0.64	2.80
Diesel ^a		0.90	
Pétroleo Bunker C ^a		10.4	
Crudo Louisiana ^a		1.43	
Agua residual ^b		1.02-1.39	0.47
Polvo urbano ^c	7.80	0.72-1.39	0.25-0.92
Marinas recreacionales ^d	0.84	0.15-1.50	0.30-3.10
Lavado de carreteras ^e		2.88	

^aParcinov y Brown, 1975.^bBorneff y Kunte, 1965.^cGiger y Schaffner, 1978.^dMarcus *et al.*, 1988.^eHoffman *et al.*, 1984.

Tabla X. Índices para diversa fuentes.

Fuente	Indice	Fen/An	Flu/Pir	BeP/BaP	Pir/BaP
Aire urbano ^a		8-15	0.7-1.4	1.2-2.0	
Combustión de carbón/madera ^a		3	1.0-1.4	0.4-0.8	
Petróleo ^a		50	0.6-1.4	0.2-3.3	
Plataforma petrolera ^b					0.5
Planta eléctrica ^b					3
Gase de escape gasolina ^b					2-12
Gases de escape diesel ^b					50-100

^aGschwend y Hites, 1981.^bButtinni *et al.*, 1992.

Tabla XI. Índice de HPA en fuentes atmosféricas

Fuente	Fen/An	Flu/Pir	B[a]P/BP
EMISIONES			
ATMOSFERICAS:			
Combustión de madera ^a	2.14 - 11.17	0.70 - 1.37	1.20 - 1.62
Incendio de bosques (simulado) ^b		0.63 - 0.99	1.15 - 2.80
Horno de carbón ^c	1.27 - 3.57	0.76 - 1.31	3.25 - 5.55
Incinerador municipal ^d		0.37	0.11
Refinería de petróleo ^e	3.24 - 18.24		
Escape de gasolina ^f		0.49	
AIRE			
Los Angeles ^j		0.55 - 0.96	3.5 - 5.77
Sydney ^k	6.70	0.85	
Canberra ^l			
Noruega ^m	12.75 - 106.70	0.94 - 1.42	
Sweden ⁿ	1.50 - 5.20	1.32 - 2.52	
Washington ^o		0.85 - 1.67	
Tokio ^p		0.59	
Holanda ^q		1.17 - 1.55	
Sedimentos afectados por quema de carbón ^r	3.40	1.0 - 3.0	0.11 - 1.25

^aDeAngelis *et al.*, 1980 (En Maher y Aislabie, 1992); Hubble *et al.*, 1982 (En Maher y Aislabie, 1992); Ramdahl *et al.*, 1982; Ramndahl y Miller, 1983. ^bMcMahon y Tsoukalas, 1978 (En Maher y Aislabie, 1992). ^cLao *et al.*, 1975. ^dDavies *et al.*, 1976. ^eSawicki *et al.*, 1965a,b. ^fHoffman y Wynder, 1963 (En Maher y Aislabie, 1992). ^jGordon, 1976. ^kPradhan, 1989 (En Maher y Aislabie, 1992). ^lLeeming y Maher (no publicados). ^mBjorseth *et al.*, 1979; Lunde y Bjorseth, 1977. ⁿBjorseth *et al.*, 1979. ^oPrahl *et al.*, 1984. ^pYamauchi y Handa, 1987. ^qDeRaaf *et al.*, 1987. ^rHeit, 1985.

Con el fin de obtener las posibles fuentes de HPA's mediante la utilización del índice fenantreno/antraceno se plantean dos aproximaciones:

1) El cálculo de la razón Fen/An con la escala propuesta por Gschwend y Hites, (1981). Las razones obtenidas para las muestras de la bahía mostraron dos fuentes principales: aire urbano, y combustión de madera y carbón.

2) El cálculo de la razón fenantreno/antraceno (Fen/An), de acuerdo a Brooks *et al* (1990), que consiste en obtener el porcentaje del fenantreno presente en la muestra de sedimento, obtenido de la suma de fenantreno+antraceno.

De esta manera el porcentaje de fenantreno obtenido para las muestras de sedimento de la bahía, osciló entre el 60% y 90 %, lo que sugiere que el petróleo no es la fuente más importante de HPA's ya que la mayoría del petróleo presenta una composición del 98 al 100% del fenantreno (Brooks *et al.*, 1990).

Para el índice Flu/Pir se encontró una señal mezclada de aire urbano y combustión de carbón y madera, debido a que este índice no es tan sensible como para diferenciar entre ambas fuentes. Además los valores del índice alrededor de la unidad favorece la hipótesis de que estos HPA's son derivados de una fuente común, como pudiese ser el transporte atmosférico de partículas generadas por combustión (Lunde y Bjorseth, 1977; Rahn *et al.*, 1977; Laflamme y Hites, 1978).

El índice BeP/BaP presentó también para la mayoría de las estaciones la señal para aire urbano y combustión de carbón y madera.

Cabe señalar que los altos coeficientes de determinación (tabla VII) obtenidos para estos grupos de HPA's confirman la composición uniforme del conjunto de HPA's y un origen común debido a que sus propiedades fisicoquímicas son relativamente similares (Van Zoest y Van Eck, 1993).

El índice Pir/BaP calculado según la escala propuesta por Buttinni *et al.*, 1992 mostró una señal de gases de escape para todas las estaciones de la bahía.

Es importante resaltar el hecho de que los índices de los HPA's solamente pueden ser utilizados para dar indicaciones generales de la predominancia de un cierto tipo de proceso de combustión (Jones *et al.*, 1989), ya que las diferentes fuentes de combustión de HPA's son muy difíciles de distinguir debido a que todas estas producen mezclas altamente similares (Youngblood y Blumer, 1975; Lee *et al.*, 1977).

Por las distribuciones obtenidas de los cuatro grupos de HPA's en los diagramas ternarios, es claro que para cada grupo existe una contribución diferente dependiendo de los poliaromáticos empleados. Sin embargo, de todas las fuentes propuestas solamente las de aire urbano de la ciudad de Newcastle, aire urbano de la ciudad de Los Angeles, gases de escape, combustión de madera y pastizal presentaron una distribución similar a la de los HPA's para los sedimentos de la bahía en los cuatro grupos en los diagramas ternarios.

Esta distribución y comportamiento, al igual que el de los índices, es debido a la variabilidad composicional que existe en el contenido de HPA's dependiendo de el tipo de combustible, tipo de madera, razón de combustión aire/combustible, temperatura de combustión, grado de intemperismo, así como también que tan recientemente fueron depositados esos compuestos y la degradación microbiana principalmente de los poliaromáticos de tres anillos (Maher y Aislabie, 1992).

Las concentraciones de HPA's totales medidas en este estudio, presentaron niveles similares a los reportados por Guzzella y DePaolis, 1994, por Green *et al.*, 1992 y Maher y Aislabie, 1992, para zonas costeras y bahías adyacentes a centros urbanos.

Estos valores son menores en un orden de magnitud que aquellos reportados por Kayal y Connell, 1989, Smith *et al.*, 1985, Barrick y Prahl, 1987, para zonas costeras en zonas urbanas altamente industrializadas. Tomando ésto en consideración, y a pesar de existir una contribución antropogénica, no se puede considerar a la bahía como una zona con contaminación por HPA's.

El análisis de agrupamientos define tres zonas en base a las variables que caracterizan a cada estación. Un grupo lo conformó solamente la estación 11, debido a los valores extremos que presentó, lo que explicaría las anomalías que generó esta estación en las correlaciones.

Para las estaciones 16 y 17 aunque formaron parte del grupo que engloba la mayoría de las estaciones, estas presentaron gran similitud, debido probablemente a un aporte común.

VI.- CONCLUSIONES :

La distribución de los hidrocarburos poliaromáticos en el sedimento está regulada parcialmente por el contenido de materia orgánica y el tamaño de grano, sin embargo, otros procesos pueden influir en esta distribución, tales como fotooxidación, degradación, adsorción-desorción, evaporación.

Se identificó un gradiente de concentración de hidrocarburos poliaromáticos, que aumentó de la zona costera hacia el interior de la bahía y específicamente hacia la zona del cañon submarino; por lo cual se considera a esta zona como depósito natural para este tipo de compuestos.

La zona costera frente a la ciudad de Ensenada presentó un aporte de hidrocarburos poliaromáticos que probablemente provengan de el puerto de Ensenada y de el arroyo El Gallo.

La zona cercana a Punta Banda presentó las concentraciones más bajas de hidrocarburos poliaromáticos. Este resultado es debido a que la dinámica de la zona no permite una acumulación de estos, por lo que se le puede considerar como una zona pristina.

Los niveles de hidrocarburos poliaromáticos encontrados en todas las estaciones indican que se trata de una Bahía no contaminada por estos compuestos.

Los principales aportes de hidrocarburos poliaromáticos en la Bahía de Todos Santos, son los procesos de pirólisis. Entre ellos las fuentes más probables en los sedimentos son la combustión de gasolina, diesel, carbón y madera.

VI.- REFERENCIAS CONSULTADAS :

- Aizenshtat Z. 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochim et Cosmochim Acta*. 37:559-567.
- Alvarez Sánchez, L.G. 1971. Medición de corrientes superficiales en la bahía de Todos Santos, Baja California. Tesis de Licenciatura. Escuela Superior de Ciencia Marinas. U.A.B.C. 54 pp.
- Anderlini V.C., L. Al-Harmi, B.W. De Lappe, R.W. Risebrough, W. Walker, B.R.T. Simoneit, y A.S. Newton. 1981. Distribution of hydrocarbons in the oyster, *Pinctada margaritifera*, along the coast of Kuwait. *Mar. Pollut. Bull.* 12:57-62.
- Argote E.M.L., Amador, B.A. y Morales, Z.C. 1975. Distribución de los parámetros 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.
- Barrick C.R., y F.G. Prahl. 1987. Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound Region- III. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 25:175-191.
- Bjorseth, A., G. Lunde, y A. Lindskog. 1979. Long range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, 13:45-55.
- Blumer M. 1976. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific America*. 15:35-45.
- Boehm, P.D., y J.D. Quinn. 1973. Solubilization of hydrocarbon by the dissolved organic matter in the sea water. *Geochim et Cosmochim Acta*. 37:2459-2477.
- Boehm P.D. y J.W. Farrington. 1984. Aspects of the aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region. *Environ. Sci. Technol.* 18:840-845.
- Borneff, J., y H. Kunte. 1965. Carcinogenic substances in water and soil. Part XVII. Concerning the origin and estimation of the polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Arch Hyg. Berlin*. 149:226-243. (En Maher W.A., y J. Aislabie, 1992).
- Broddin G., W. Cautreels, y K. Van Cauwenberghe. 1980. On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbons levels in urban and background aerosols from Belgium and Netherlands. *Atmo Environ.* 14:895-910.

- Brooks M.J., M.C. Kennicutt, T.L. Wade, A.D. Hart, G.J. Denoux, y T.J. McDonald. 1990. Hydrocarbon distribution around a shallow water multiwell platform. *Environ. Sci. Technol.* 24:1079-1085.
- Brown E.S., M.J. Baedeker, A. Nissenbaum, y I.R. Kaplan. 1972. Early diagenesis in a reducing fjord. Saanich Inlet. British Columbia-III. Changes in organic constituents of sediment. *Geochim et Cosmochim Acta.* 36:1186-1203.
- Buttinni, P. A. Latella, A. Pelliccioni, y Y. Cadella. 1992. Determinazione di metalli e VOC in aree urbane per la valutazione del contributo delle sorgenti. In *Inquinamento atmosferico*. Ed Padovafiere, Padova. 557-572 pp. (En Guzzella L., y A. De Paolis, 1994).
- Conell, D.W., y G.J. Miller, 1980. Petroleum hydrocarbons in aquatic ecosystem - behaviour and effects of sublethal concentrations. Part 1. *Crit. Rev. Environ. Control.* 11:34-104. (En Maher W.A., y J. Aislabie, 1992).
- Davis, C.J. 1986. *Statistics and data analysis in geology*. Second edition. John Wiley and Sons. Inc, Athens Georgia, 646 pp.
- Davies, I.W., R.M. Harrison, R. Perry, D. Ratnakaya, y R.A. Wellings, 1976. Municipal incinerators as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 10:451-453.
- Dean E.W. 1974. Determination of carbonate and organic water, calcareous sediments and sedimentary rocks by loss of ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology.* 44:242-248.
- De Raat, W.K. S.A.L.M. Koojiman y J.W.J. Gielen, 1987. Concentration of polycyclic hydrocarbons in airborne particles in the Netherlands and their correlation with mutagenicity. *Sci. Total Environ.* 66:95-114.
- Emery, K.O. D.S. Gorsline, E. Uchupi, y R.D. Terry. 1957. Sediments of the three bays of Baja California: Sebastian Viscaïno, San Cristobal y Todos Santos. *Journal of Sedimentary Petrology.* 27:95-115.
- Farrington J.W. 1980. An overview of the biogeochemistry of fossil fuel hydrocarbons in the marine environment. In: L. Petrakis, y F.T. Weiss (Eds.), *Petroleum in the Marine Environment*, Advances in chemistry series 185, American Chemical Society, Washington, D.C. 1-22 pp (En Wade T.L., D.J. Velisky, E. Reinharz, y C.E. Schlegel, 1994).

- Foley P. y J.G. Dorsey. 1984. Clarification of the limit of detection in chromatography. *Chromatographia*. 18:503-511.
- Galehouse. 1971. Pipette analysis. In Carver R.E. (1971). Procedures in sedimentary petrology. John Wiley and Sons Inc. Interscience. Athens, Georgia. 650 pp.
- Gearing P.J., J.N. Gearing, R.J. Pruell, T.L. Wade, y J.G. Quinn. 1990. Partitioning of #2 fuel oil in controlled estuaries ecosystems. Sediments and suspended particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 14:1129-1136.
- Gerlach S.A. 1981. Marine Pollution. Diagnosis and Therapy. Springer Verlag. Berlin Heidelberg. 218 pp.
- Geyer, R.A. 1980. Marine Environmental Pollution: Hydrocarbons. Elsevier. Oceanography Series 27A. 591 pp.
- Geyer, H., R. Viswanathan, D. Freitag, y F. Korte. 1981. Relationship between water solubility of organic chemicals and their bioaccumulation by the algae *Chorella*. *Chemosphere*, 10:1307-1313.
- Giger, W., y C. Schaffner. 1978. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment by glass capillary gas chromatography. *Anal. Chem.*, 50:243-249.
- Gordon, R.J. 1976. Distribution of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons throughout Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.* 10:370-373.
- Green G., J.H. Skerratt, R. Leeming, y P.D. Nichols. 1992. Hydrocarbons and coprostanol levels in seawater, sea-ice algae and sediments near Davies station in eastern Antarctica: A regional survey and preliminary results for a field fuel spill experiment. *Mar. Pollut. Bull.* 25:293-302.
- Gschwend P.M., y R.A. Hites. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim et Cosmochim Acta*. 45:2359-2367.
- Guzzella L., y A. De Paolis. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 28:159-165.
- Hase A., y R.A. Hites. 1976. On the origin of the polycyclic aromatic hydrocarbons in the aqueous environment: biosynthesis by anaerobic bacteria. *Geochim et Cosmochim Acta*. 40:1141-1143.

- Heit, M., 1985. The relationship of a coal fired power plant to the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the sediment of Cayuga lake. *Water Air and Soil Pollution*. 24:41-61. (En Maher W.A., y J. Aislabie, 1992).
- Hites R.A., R.E. Laflamme, y J.W. Farrington. 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: The historical record. *Science*. 198:829-831.
- Hoffman, E.J., G.L. Mills, J.S. Latimer, y J.G. Quinn, 1984. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18:580-587.
- Ingram. 1971. Sieve analysis. In Carver R.E. (1971). *Procedures in sedimentary petrology*. John Wiley and Sons Inc. Interscience. Athens, Georgia. 650 pp.
- Jones K.C., J.A. Stratford, K.S. Waterhouse, E.T. Furlong, W. Giger, R.A. Hites, C. Schaffner, y A.E. Johnston. 1988. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technol.* 23:95-101.
- Knap A.H., y P.J. Williams. 1982. experimental studies to determine the rate of petroleum hydrocarbons from refinery effluent on an estuarine system. *Environ. Sci. Technol.* 16:1-4.
- Karickhoff, S. 1981. Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*. 10:833-846.
- Kayal, S.I., y D.W. Connell. 1989. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in sediments of the brisbane river (Australia). Preliminary result. *Water Sci. Technol.* 21:161-165.
- Keith, L.H., y W.A. Telliard. 1979. Priority pollutants I- a perspective view. *Environ. Sci. Technol.* 13:416-423.
- Krasnoschekova R., y M. Gubergits. 1976. The relationship between reactivity and hidrophobicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Organic React. U.R.S.S.* 13:432-439. (En Whitehouse, B.G., 1984).
- Laflamme R.E., y R.A. Hites. 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim et Cosmochim Acta*. 42:289-303.
- Lake L.J., C. Norwood, C. Dimock, y R. Bowen. 1979. Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. *Geochim et Cosmochim Acta*. 43:1847-1854.

- Lao, R.C., R.S. Thomas, y J.L. Monkman, 1975. Computerized gas chromatographic mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment samples. *J. Chromatogr.* 112:681-700.
- Lee, M.I. G.P. Prado, J.B. Howard, y R.A. Hites. 1977. Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Biomed. Mass Spectrom.* 4:182-186.
- Lee, R.F., W. S. Gardner, J.W. Anderson, J.W. Blaylock, y J. Barwell-Clarke. 1978. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures. *Enviro. Sci. Technol.* 12:832-837.
- Lunde, G. y A. Bjorseth. 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in long range transported aerosols. *Nature.* 268:518-519.
- Mackay, D. 1982. Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.* 16:274-278.
- Maher W.A., y J. Aislabie. 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons in nearshore marine sediments of Australia. *Sci. Total Environ.* 112:143-164.
- Marcus, J.M., G.R. Swearingen, A.D. Williams, y D.D. Heizer, 1988. Polynuclear aromatic hydrocarbons and heavy metals concentrations in sediments at Coastal South Carolina marinas. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17:103-113. (En Maher W.A., y J. Aislabie. 1992).
- Martínez García, G.M. 1988. Aspectos hidrológicos para el diseño de un emisor submarino en la bahía de Todos santos, B.C. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas. U.A.B.C.
- Meyers P.A., y J.G. Quinn. 1973. association of hydrocarbons and minerals particles in saline solution. *Nature.* 244:23-24.
- Mook H.D., y M.C. Hoskin. 1982. Organic determination by ignition: Caution Advised. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 15:667-669.
- Neff J.M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Sources, Fates and Biological Effects. Applied Science Publishers Ltd., London. 262. pp.

- N.R.C. 1975. Petroleum in the Marine Environment. National Academy of Science. Washington D.C. 107. pp.
- Olausson E., y C. Ingemar. 1980. Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. John Wiley and Sons. New York. USA. 452 pp.
- Orr L.W., y R.J. Grady. 1967. Perylene in basin sediments off southern California. *Geochim et Cosmochim Acta*. 31:101-1209.
- Oviatt C., J. Frithsen, J. Gearing, y P. Gearing. 1982. Low chronic addition of #2 fuel oil: chemical behaviour, biological impact and recovery in a simulated estuarine environment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 9:121-136. (En Whitehouse, B.G., 1984).
- Parcinov, R.J. y R.A. Brown, 1975. Analytical methods for polynuclear aromatic hydrocarbons in crude oils, heating oils and marine tissues. In: Proc. 1975 Conf. Prevention and Control of Oil Pollution, San Francisco, CA 25-27 March 1975. American Petroleum Institute, Washington, DC. 103-113 pp. (En Maher W.A., y J. Aislabie, 1992).
- Peraaza Castillo, H.M.N. 1990. Determinación e identificación de la contaminación por hidrocarburos derivados del petróleo en la zona noroccidental de la península de Baja California utilizando al mejillón *Mytilus californianus* como organismo bioindicador. Tesis de maestría en ecología marina. C.I.C.E.S.E., Ensenada, México. 93 pp.
- Prahl G.F., y R. Carpenter. 1972. The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay Washington. *Geochim et Cosmochim Acta*. 43:1959-1972.
- Prahl, G.F. y R. Carpenter. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-phase association in Washington coastal sediments. *Geochim et Cosmochim Acta*. 47:1013-1023.
- Prahl, G.F., E.A. Crecellus, y R. Carpenter. 1984. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments. An evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction. *Environ. Sci. Technol.* 18:687-693.
- Ramdahl, T., y M. Miller. 1983. Chemical and biological characterization of emissions from a cereal straw burning furnace. *Chemosphere*. 12:23-24.
- Ramdahl, T., I. Alfheim, S. Rustad, y T. Olsen, 1982. Chemical and biological characterization of emissions from small residential stoves burning wood and charcoal. *Chemosphere*. 11:601-611.

- Rahn K.A., R.D. Borys, y G. E. Shawn. 1977. The asian source of Artic haze bands. *Nature*. 268:713-715.
- Readman, J.M., F.C. Mantoura, M.M. Rhead, y L. Brown. 1982. Aquatic distribution and heterothropic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the Tamar Estuary. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 14:369-389.
- Riley, J.P. 1989. Chemical Oceanography. Vol 9. Academic Press. Oxford. Great Britain. 258 pp.
- Ríos 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 en Oceanografía Costera. Facultad de Ciencia Marinas, U.A.B.C.
- Riveroll Schroeder, E.G. 1985. Distribución de materia orgánica en sedimentos de la bahía de Todos Santos, B.C., Tesis de licenciatura. Escuela Superior de Ciencias Marinas. U.A.B.C. 26 pp.
- Romero Vargas M.I.P. 1995. Metales pesados y su fraccionación química en sedimentos de la bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Maestría en Oceanografía Costera. Facultad de Ciencia Marinas, U.A.B.C. 86 pp.
- Salas Flores, L.M. 1984. Determinación de hidrocarburos derivados del petróleo en las grasa y aceites de la capa superficial del agua y sedimento en la dársena del puerto de Ensenada, Baja California en condiciones de baja producción pesquera. Tesis de licenciatura. Escuela Superior de Ciencias Marinas. U.A.B.C.
- Sawicki, E.J., E. Meeker, M.J. Morgan, 1965 a. The quatitative composition of air pollution sources effluents in terms of aza heterocyclic compounds and polynuclear hydrocarbons. *Int. J. Air Water Pollution*. 9:291-298. (En Maher W.A., y J. Aislabie, 1992).
- Sawicki, E.J., S.P. McPherson, T.W. Stanley, J. Meeker, y C. Elbert. 1965 b. Quantitative composition of the urban atmosphere in terms of polynuclear aza heterocyclic compounds and aliphatic and polynuclear hydrocarbons. *Int. J. Air Water Pollution*. 9:515-524. (En Maher W.A., y J. Aislabie, 1992).
- Secretaría de Marina. 1974. Estudio Geográfico de la Región de Ensenada, B.C. Dirección General de Oceanografía y Señalamiento Marítimo. México, D.F. 462 pp.

- Smith, J.D., J. Bagg, y B.M. Bycroft. 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Great Barrier Reef region, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 16:110-114.
- Sporstol, S.N., R.G. Lichtenhaler, K.O. K. Urdal, F. Oreld, y J. Skei. 1983. Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* 17:282-286.
- Steen W.C., y S.W. Karickhoff. 1981. Biosorption of hydrophobic organic pollutants by the mixed microbial populations. *Chemosphere.* 10:27-32.
- Struble, V.G., y H.J. Hammon. 1983. Molecular basis for inhibition of mitochondrial respiration by naphthalene. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 31:644-648.
- Van Zoest R., y G.T.M. Van Eck. 1993. Historical inputs and behaviour of hexachlorobenzene, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in two dated cores from the Scheldt estuary, SW Netherlands. *Mar. Chem.* 44:95-103.
- Varanasi, U. 1989. Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment. CRC. Press Inc. Boca Raton, Florida. 1-341 pp.
- Venkatesan, M.I.J., y Dahl J. 1989. Organic geochemical evidence of global fires at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature.* 338:57-60.
- Villegas Jiménez, A. 1994. Determinación de algunos hidrocarburos alifáticos y poliaromáticos en sedimentos recientes en la bahía de Todos Santos. Tesis de licenciatura. Facultad de Ciencia Marinas. U.A.B.C. 81 pp.
- Wade T.L., J.M. Brooks, M.C. Kennicutt II., T.J. McDonald, J.L. Sericano, y T.J. Jackson. 1992. GERG, SOP. Geochemical and Environmental Research Group. Standard Operating Procedures.
- Wade T.L., D.J. Velisky, E. Reinharz, y C.E. Schlekut. 1994. Tidal river sediments in the Washington, D.C. area. II. Distribution and sources of organic contaminants. *Estuaries.* 17:321-333.
- Wakeham, S.G. 1977. Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum derived hydrocarbons in lacustrine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 11:272-276.

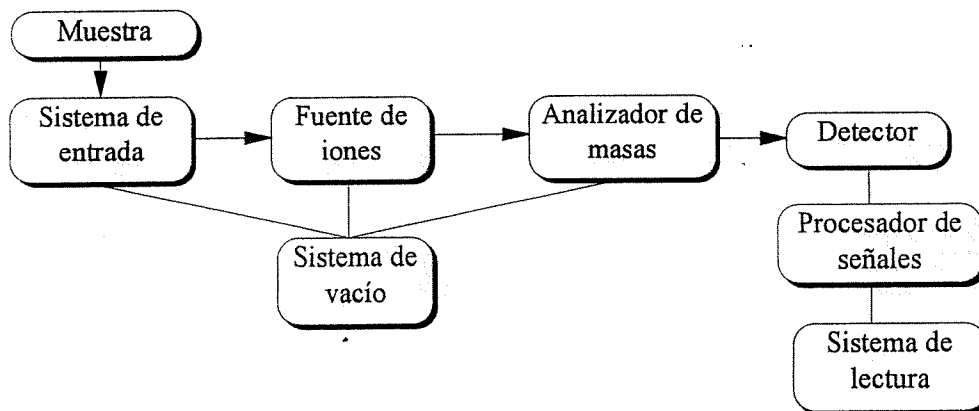
- Wakeham, S.G., C. Shaffner, y W. Giger. 1980(a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments-I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim et Cosmochim Acta*. 44:405-413
- Wakeham, S.G., C. Shaffner, y W. Giger. 1980(b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments-II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim et Cosmochim Acta*. 44:415-429.
- Whitehouse, B.G. 1984. The effects of temperature and salinity an the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Mar. Chem.* 14:319-332.
- Yamauchi, T. y T. Handa, 1987. Characterization of aza heterocyclic hydrocarbons in urban atmospheric particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 21:1177-1181.
- Youngblood W.W., y M. Blumer. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologus series in soils and recent sediments. *Geochim et Cosmochim Acta*. 39:1303-1314.

VIII.- APENDICE :

ESPECTROSCOPIA DE MASAS.

Principios básicos.-

La espectroscopía de masas acoplada a la cromatografía de gases es una poderosa herramienta para la separación e identificación de compuestos orgánicos. Es una técnica destructiva en la cual la muestra es consumida y removida del sistema analítico durante el análisis. Su funcionamiento es relativamente sencillo. Está constituido como se muestra en la figura, basicamente por un sistema de entrada, una fuente de ionización, un analizador de masas y un detector. El espectrómetro de masa genera dos tipos de información de mucha importancia: la relación masa/carga de los iones y su abundancia.

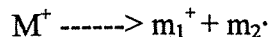


Componentes de un espectrómetro de masas.

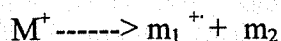
De esta manera, las moléculas orgánicas son bombardeadas con electrones y convertidos a iones cargados positivamente, altamente energéticos (iones moleculares o iones padre), los cuales pueden ser partidos en iones más pequeños (iones fragmento, iones hijo) por su exceso de energía. La pérdida de un electrón de una molécula forma un radical catión, representando el proceso como $M \rightarrow M^+$.

El ión molecular M^+ comunmente se descompone en un par de fragmentos, los cuales pueden ser un radical más un ión, o una pequeña molécula más un radical catión.

Así:



O :



Los iones moleculares, iones fragmento y los radicales son separados por deflección en un campo magnético variable de acuerdo a su masa y carga (m/z). Estos iones al llegar al colector, generan una corriente proporcional a su abundancia realtiva contra la razón masa/carga (el valor m/z). Para los iones cargados, mientras más pequeña sea la masa más fácilmente es desviado el ión en el campo magnético. Ocasionalmente se forman iones con carga doble: estos son desviados mucho más que los iones con una sola carga de la misma masa, y aparecen en el espectro de masa con el mismo valor que el ión con una sola carga de la mitad de la masa, debido a que : $2m/2z = m/z$.

Las partículas neutras producidas en la fragmentación; así como las moléculas sin carga (m_2) o radicales ($m_2^{\cdot}$), no pueden ser detectados directamente en el espectrómetro de masas.

Debido a que los iones deben viajar una distancia considerable a través del campo magnético hacia el colector y para evitar las colisiones del ión molecular que pueden cambiar las intensidades relativas de los iones, se deben mantener presiones muy bajas (10^{-6} - 10^{-7} mm Hg = 10^{-2} Nm⁻²) utilizando bombas de alto vacío.

El espectro de masa de un compuesto puede ser obtenido de una muestra pequeña (en extremo 10^{-12} gr). La principal desventaja de esta técnica, es la naturaleza destructiva del proceso el cual evita la recuperación de la muestra, y los altos costos de los instrumentos.

INSTRUMENTACION - EL ESPECTROMETRO DE MASAS

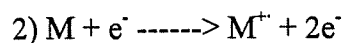
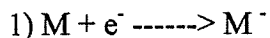
Se puede considerar que un buen espectrómetro de masas puede ser dividido en cinco partes para su estudio.

I.- Sistema de entrada.

El sistema de entrada empleado consistió en un cromatógrafo de gases, acoplado a un espectrómetro de masas del tipo cuadrupolo. El sistema de entrada es a través de un inyector de el cromatógrafo de gases el cual se encuentra a alta temperatura, la muestra es inyectada y volatilizada dentro del inyector, de esta manera la muestra comienza a separarse a través de una columna cromatográfica capilar mediante un programa de temperatura, al final, la columna se encuentra acoplada a un espectrómetro de masas. Todo esto es posible, debido a que las características de la muestra, en lo referente a volatilidad y cantidad son semejantes tanto para la cromatografía de gases, como para la espectroscopía de masas.

II.- Cámara de ionización. Producción de iones.

Existen muchos métodos para inducir la ionización de compuestos orgánicos; de los cuales la ionización por impacto electrónico es rutinariamente el más utilizado. En este tipo de ionización las moléculas orgánicas reaccionan al bombardeo electrónico de dos maneras : 1) un electrón es capturado por la molécula, produciendo un radical anión ó, 2) un electrón es removido de la molécula produciendo un radical catión.



Este último es más probable por un factor de 10^2 , y el resultado es una espectroscopía de masas con ión positivo.

La mayoría de las moléculas orgánicas forman el ión molecular (M^+) cuando la energía del haz electrónico alcanza 10-15 eV (10^3 kJmol^{-1}).

Mientras este potencial de ionización mínimo es de gran importancia teórica, la fragmentación del ión molecular solamente alcanza proporciones sustanciales a altas energías de bombardeo, en la práctica 70 eV ($6 \times 10^3 \text{ kJmol}^{-1}$) es la energía más utilizada en los trabajos en química orgánica.

Cuando se han generado los iones moleculares en la cámara de ionización, estos son expulsados electrostáticamente mediante un bajo potencial positivo en el plato rechazador dentro de la cámara de ionización. Una vez fuera son acelerados en el tubo iónico debido al potencial alto entre las placas (miles de volts). El enfoque del haz iónico es efectuado por una serie de aberturas.

III.- Analizador de masas. Separación de los iones.

La manera mediante la cual los iones pueden ser separados en un sistema de espectrometría de masas puede ser explicado mediante las siguientes ecuaciones:

La energía cinética E de un ión de masa m viajando a una velocidad V esta dada por :

$$zV = 1/2 mV^2$$

Por lo que :

$$V^2 = 2zV / m \quad (1)$$

Cuando los iones son disparados dentro del campo magnético del analizador, estos describen una trayectoria circular debido al campo magnético, y el equilibrio de la fuerza centrífuga de el ión (mv^2/r) se iguala por la fuerza centrípeta ejercida en el por el campo magnético (zBv), donde r es el radio de el movimiento circular y B es la fuerza del campo.

Así :

$$m v^2 / r = z B v \quad (2)$$

entonces :

$$v = z B r / m$$

Combinando las ecuaciones (1) y (2) :

$$2z V / m = [z B r / m]^2$$

Por lo tanto :

$$m/z = B^2 r^2 / 2 V \quad (3)$$

Es claro en la ecuación (3) el porque el espectrómetro de masa no puede distinguir entre un ión m^+ y uno $2m^{2+}$, debido a que la razón m/z tiene el mismo valor de $(B^2 r^2 / 2V)$, y estos tres parametros B , r y V dictan la ruta de los iones. Para cambiar la ruta de los iones a fin de ser enfocados en el colector y ser registrados se puede variar V (acelerando el voltaje) o B (la fuerza de enfoque del campo magnético).

Los cambios de voltaje pueden ser realizados más rapidamente que los cambios de campo magnético y estos son usados cuando se requiere gran velocidad de barrido.

El analizador utilizado para la cuantificación y cualificación de los compuestos de interés fue uno del tipo cuadrupolo. Este tipo de analizador de masas esta basado en cuatro varillas conductoras de forma cilíndrica o hiperbólicas, que estan cargadas con potenciales eléctricos de corriente directa (dc) y radio frecuencia (RF). Dos varillas diagonalmente opuestas estan conectadas a un potencial positivo mientras los otros dos a uno negativo.

Los iones producidos en la fuente, son ligeramente acelerados dentro de la región del cuadrupolo entre las varillas y a lo largo de sus ejes longitudinales. El campo de cuadrupolo actua como un filtro de masas .

De esta manera para una combinación dada de corriente directa y de radio frecuencia, el campo eléctrico interactuará con los iones, haciendo sus trayectorias inestables y eliminandolos de la ruta que conduce al detector.

Solamente la ventana de masa carga (m/z) establecida, permitirá a los iones correspondientes alcanzar al detector, localizado al lado opuesto de la fuente de ionización. El ancho de la ventana de masas es una función de la razón dc-RF, mientras los valores de m/z son obtenidos mediante el barrido de ambos potenciales, manteniendo la razón dc-RF constante.

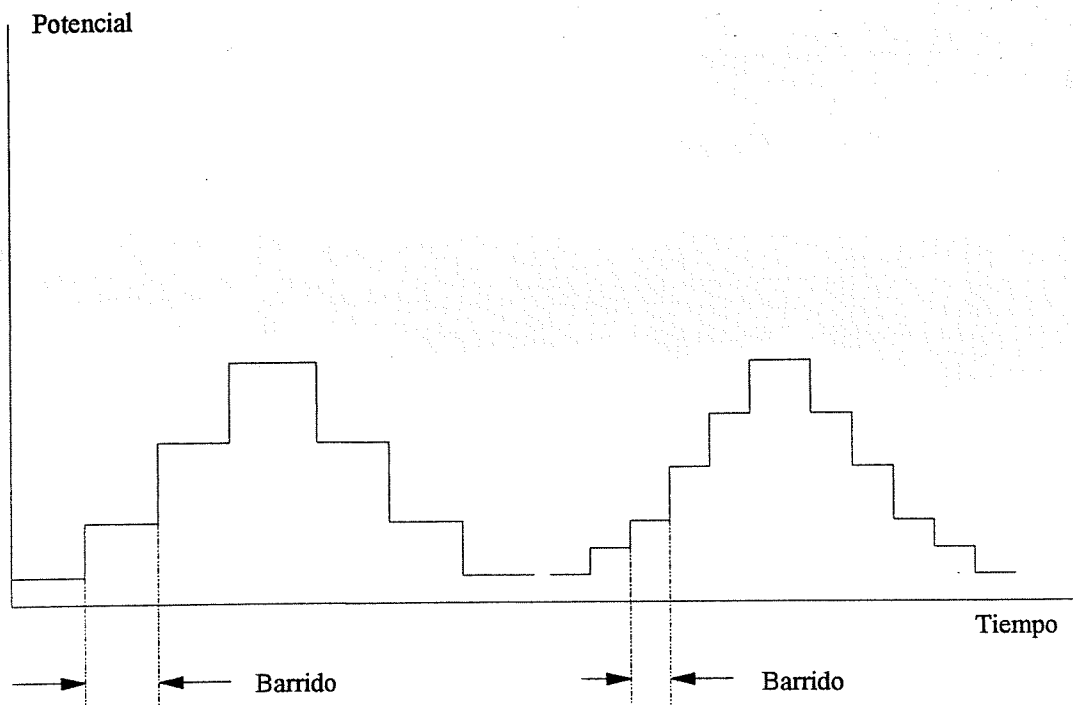
Debido a su gran velocidad de barrido, el analizador cuadrupolo es particularmente útil como un detector cromatográfico. Su poder de resolución no es comparable al producido por un instrumento de sector magnético. En particular la resolución de un analizador del tipo cuadrupolo, se define como el poder de resolución necesario para separar un ión de masa m de uno de $m+1$.

Una vez que las moléculas fueron ionizadas y fragmentadas y entran al analizador de masas, estas pueden ser colectadas de dos maneras:

a) Colecta del modo TIC (Total Ion Current).

Cuando una muestra es introducida en un sistema de cromatografía de gases-espectroscopía de masas, su concentración con el tiempo no es constante, pero si la interfase entre la columna cromatográfica capilar y el espectrómetro de masas es eficiente, esta sigue un comportamiento Gausiano en la fase móvil a la salida de la columna. Esto se traduce para un barrido dado en una distribución variable de la abundancia del ión a través de la escala de masa. Para minimizar este efecto se requieren barridos de por lo menos $1/10$ del ancho de pico. En la siguiente figura, se muestran dos secuencias típicas de barrido sobre un pico cromatográfico.

Es obvio que la intensidad total del ión reproducirá mejor el pico cromatográfico cuando el tiempo de barrido es el menor posible y el número de barridos es el máximo.



Este tipo de adquisición es denominado corriente de ión total (TIC por sus siglas en inglés). Debido a que la contribución de la corriente de cada ión puede ser sumada para generar un perfil cromatográfico, cada barrido es un espectro completo, el cual es grabado en la memoria de una computadora y puede de esta manera ser procesado cuando sea necesario. Sin embargo, cuando se requiere desarrollar análisis a niveles traza, el modo TIC no tiene la suficiente sensibilidad, debido a que existe una pérdida de tiempo en la adquisición de las especies iónicas de baja intensidad, y a que solamente unos cuantos iones en cada espectro de masas generan la suficiente intensidad para producir una señal de corriente notable.

Este aspecto se vuelve crítico por debajo de 1 ng para la mayoría de los compuestos orgánicos. Para solucionar este problema se emplea la técnica de monitoreo de ión individual (SIM por sus siglas en inglés).

b) Colecta del modo SIM.

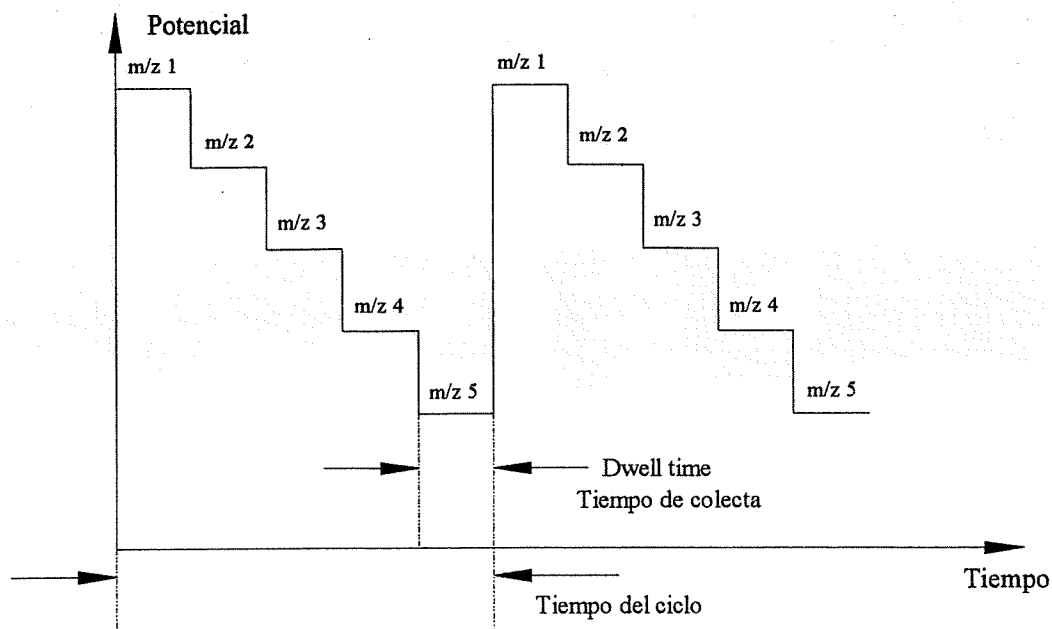
Mediante esta técnica la abundancia de un grupo de iones es monitoreada durante una corrida cromatográfica. Esto implica la detección de analitos específicos con la consecuente pérdida de toda la demás información.

Esto puede considerarse como una desventaja, pero en mezclas complejas, la posibilidad de seleccionar solamente los iones de los compuestos de interés producirá mejores resultados analíticos.

De esta manera en vez de un barrido continuo sobre toda la escala de masas, un analizador manejado por computadora, colecta los valores característicos de masa/carga (iones de cuantificación y de confirmación) de la muestra particularmente abundantes y estructuralmente significativos en el espectro de masas. De esta forma el tiempo disponible de barrido, aunado al ancho de pico, es canalizado a coleccionar la corriente de los iones particularmente abundantes y estructuralmente significativos para la muestra, lo que produce una señal más intensa. Así utilizando el modo SIM se pueden cualificar y cuantificar compuestos a nivel de picogramos.

Cuando se realiza la adquisición de datos en el modo SIM en un analizador de masas del tipo cuadrupolo, se puede realizar un programa que actúa en el potencial de radiofrecuencia del campo del cuadrupolo. Este programa consiste en dividir en un determinado número de zonas la corrida cromatográfica, cada zona agrupa un limitado número de compuestos eluidos por la columna. Para cada zona se realiza un programa específico para modo SIM, el cual incluye los iones característicos relativos a las sustancias que aparecen en dicha zona.

Después de que el último pico de la primera zona es eluido, la computadora comenzará a registrar los valores para el siguiente programa, y así sucesivamente. Además el campo magnético es modificado entre cada programa con el fin de enfocar el primer ión del siguiente programa. La siguiente figura esquematiza la colecta en el modo SIM.



IV.- Colector.

Al final de analizador de masas esta ubicado un plato colector que es el que alimenta al sistema de amplificación y registro.

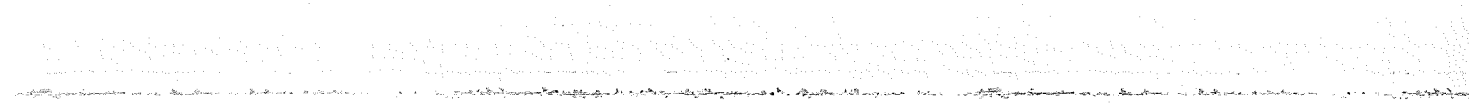
V.- Amplificación y registro.

Se requieren dos características principales en el sistema de adquisición en un espectrómetro de masas. a) Debe poseer una respuesta muy rápida, y ser capaz de registrar cientos de picos por segundo, y b) ser capaz de grabar la intensidad de los picos que varíen por un factor de más de 10^3 . El problema de la respuesta rápida puede ser resuelto mediante el uso de espejos galvanómetros, los cuales reflejan un haz de luz ultravioleta.

El problema b es comunmente resuelto mediante una serie de espejos galvanómetros que cubren un intervalo de sensibilidades (por ejemplo tres cubriendo la razón 1:10:100, o cinco cubriendo la razón 1:3:10:30:100).



Fragmentogramas de los hidrocarburos poliaromáticos



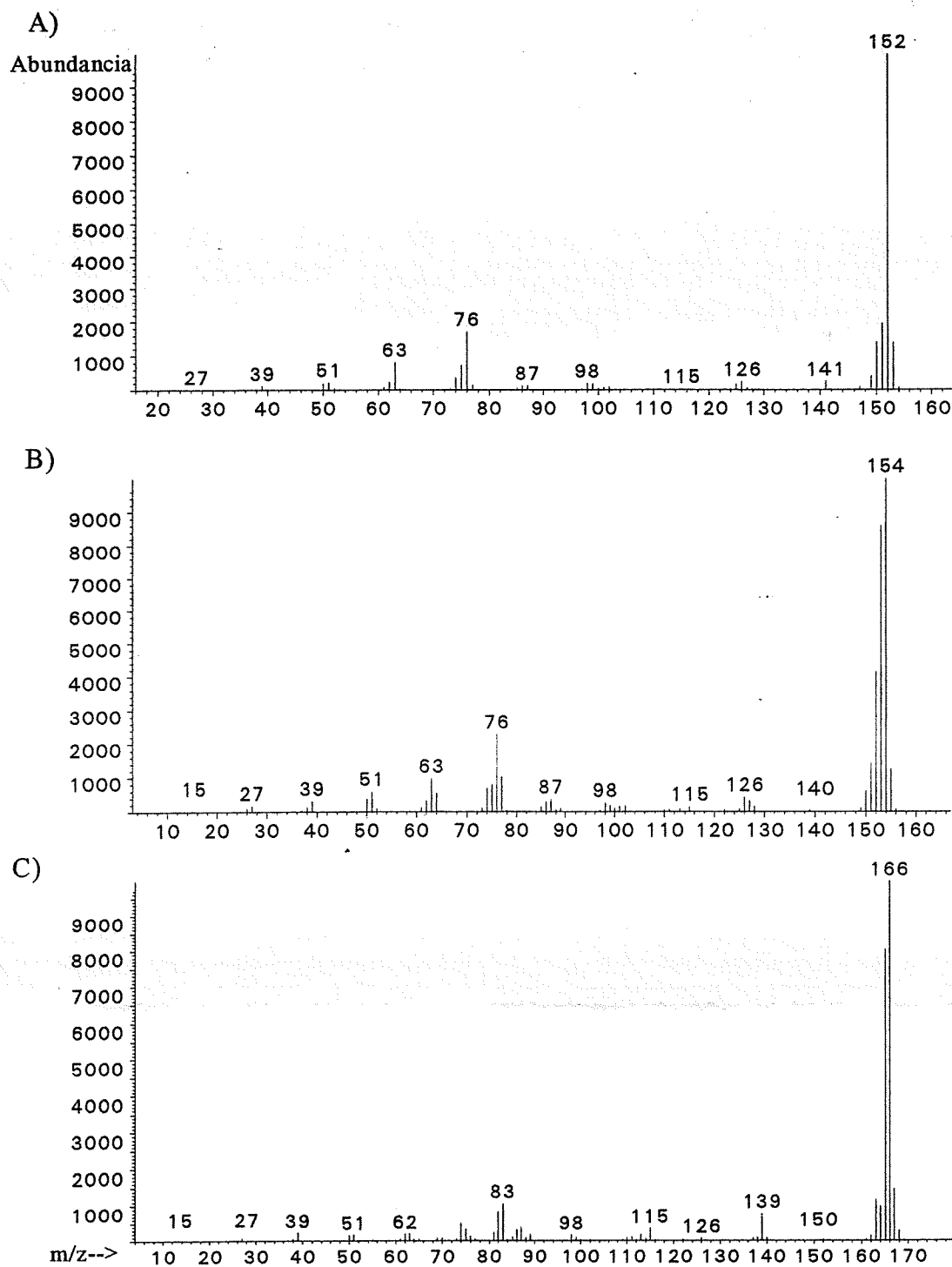


Figura I-A. Fragmentogramas típicos para los HPA's. A) Acenaftileno, B) Acenafteno, y C) Fluoreno.

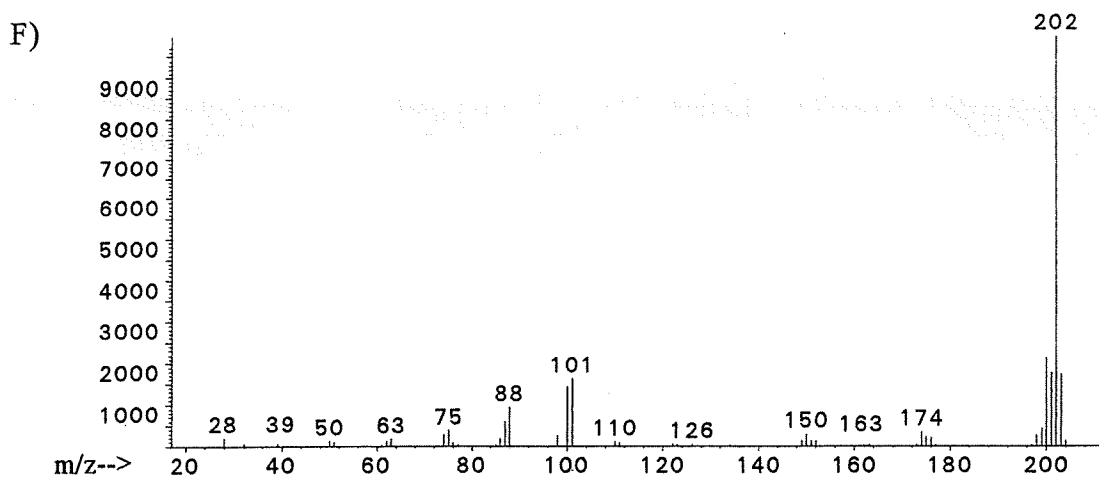
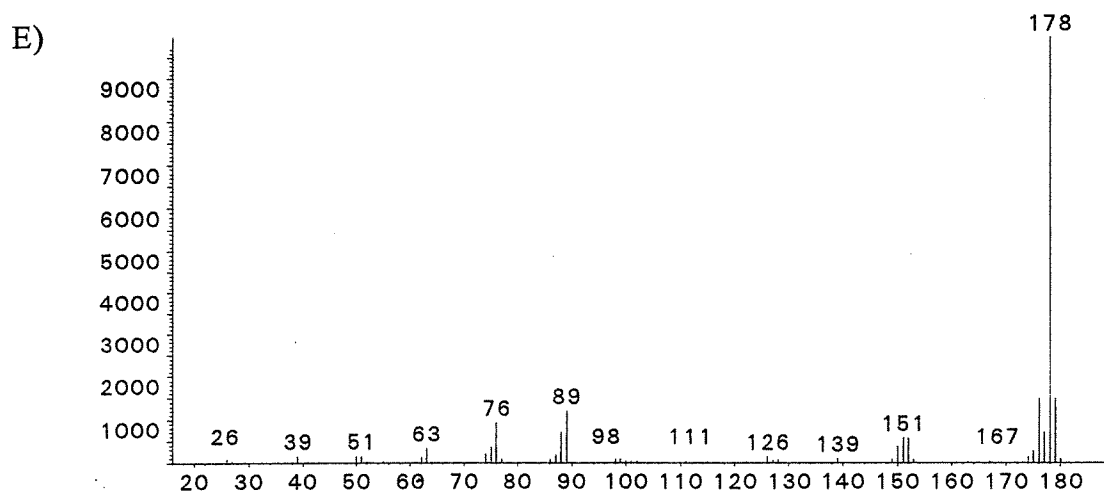
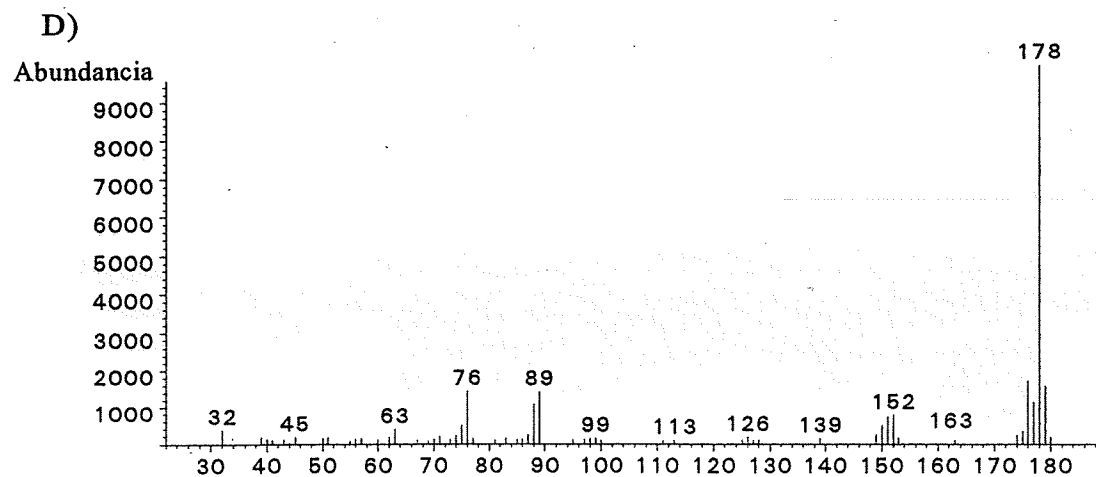


Figura I-A. Continuación. D) Antraceno, E) Fenantreno, y F) Fluoranteno.

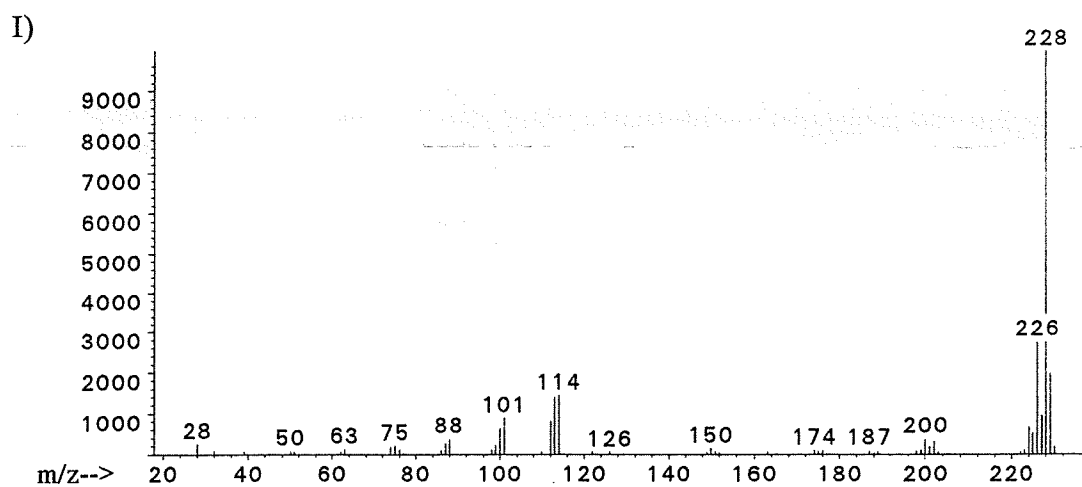
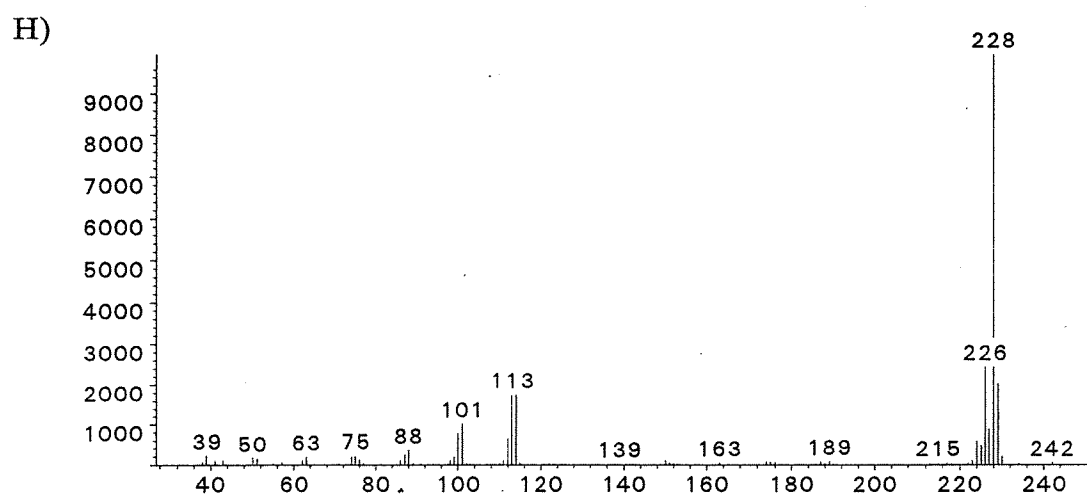
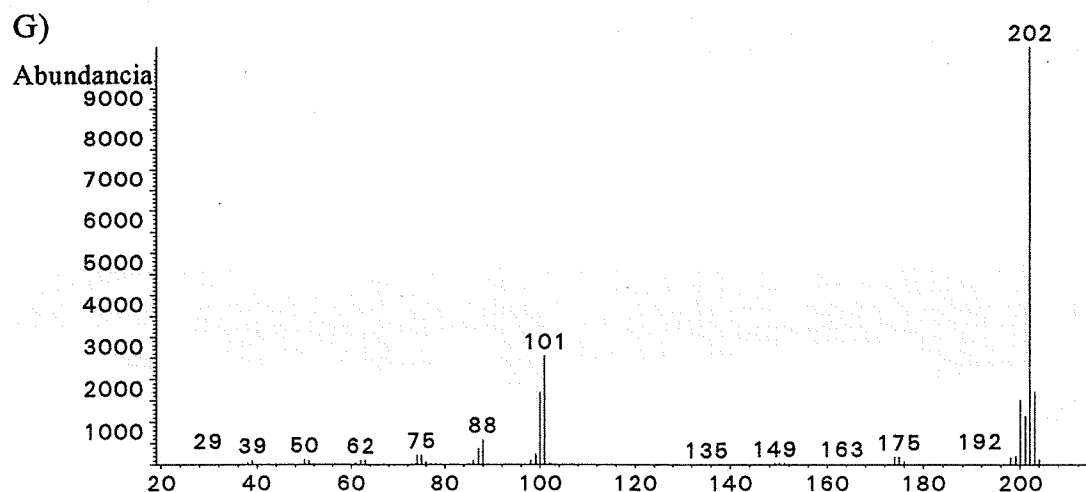


Figura I-A. Continuación. G) Pireno, H) Criseno, y I) Benzo[a]antraceno.

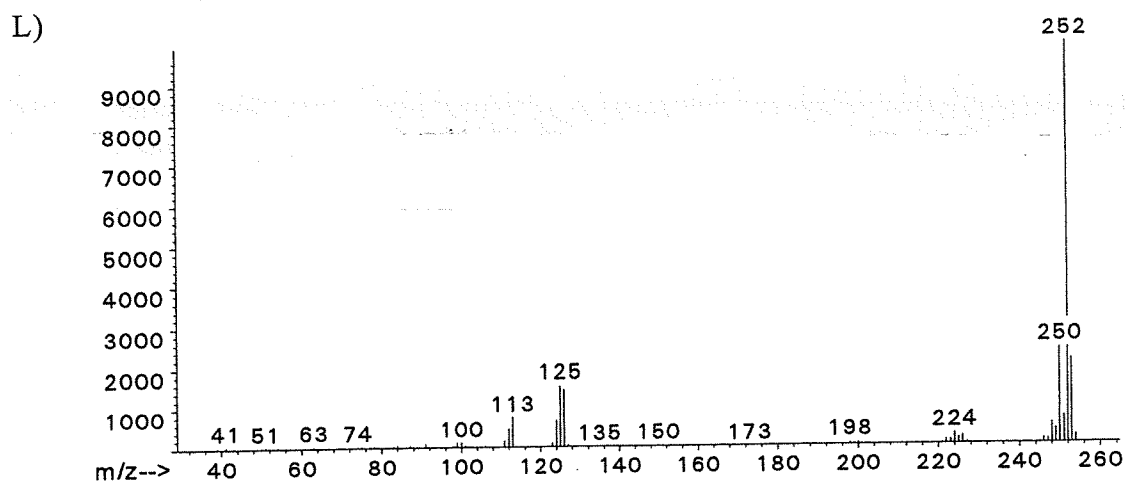
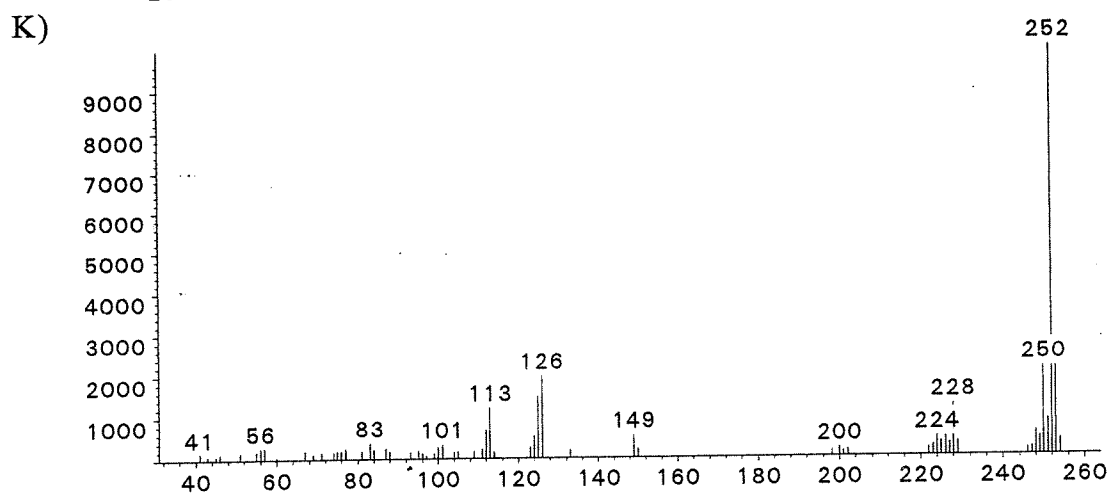
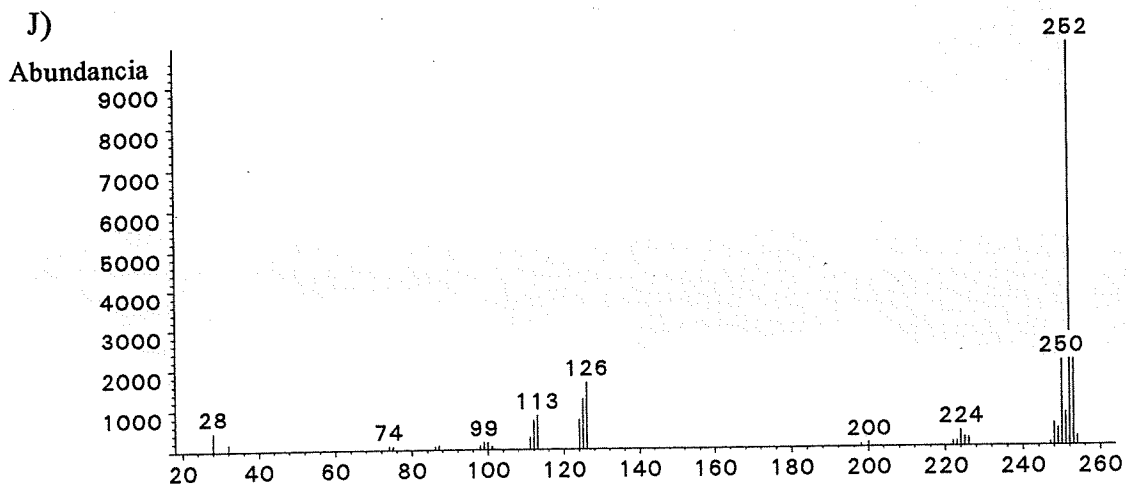


Figura I-A. Continuación. J) Benzo[k]fluoranteno, K) Benzo[a]pireno, y L) Benzo[e]pireno.

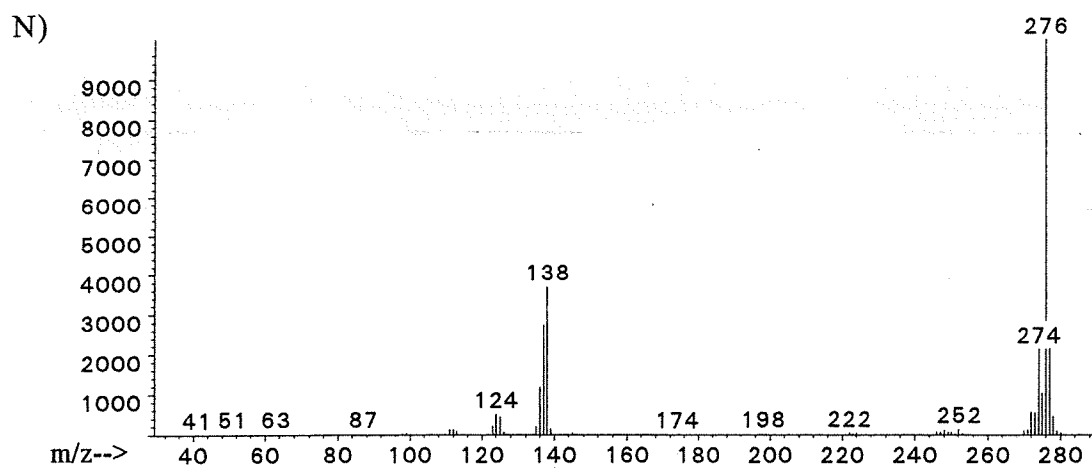
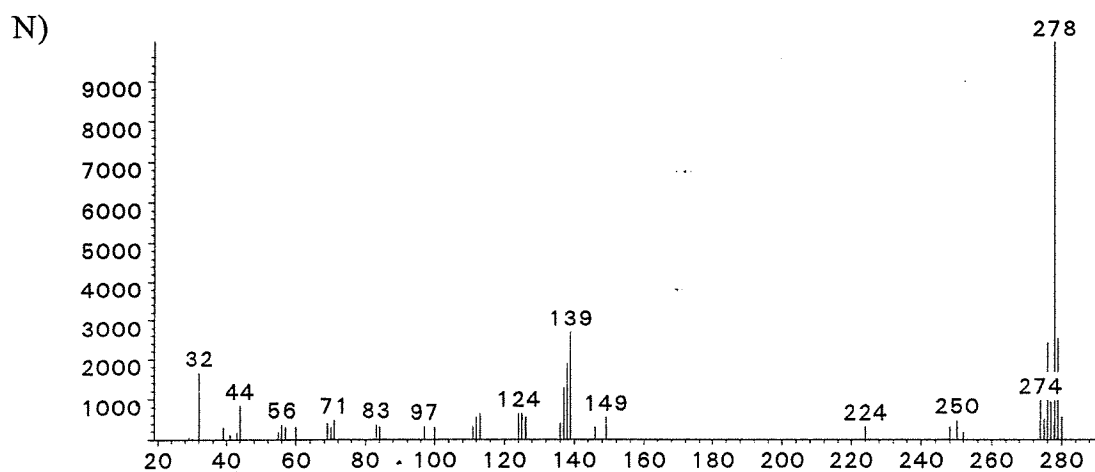
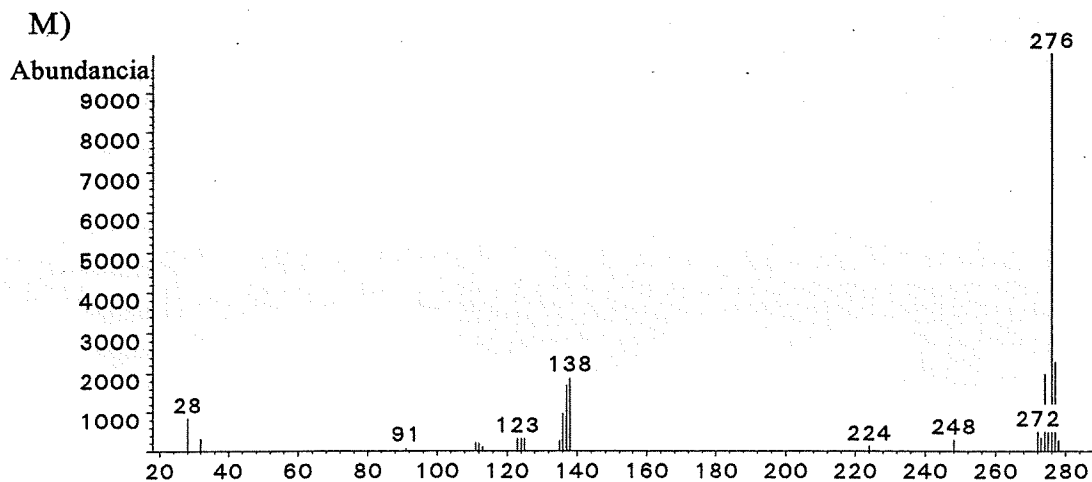


Figura I-A. Continuación. M) Indeno[1,2,3-CD]pireno, N) Dibenzo[a,h]antraceno, y O) Benzo[g,h,i]perileno.