



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

POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA

“ DISTRIBUCION DE LOS ALQUIL BENCENO LINEALES (ABL), TRAZADORES DE AGUAS RESIDUALES EN SEDIMENTOS RECIENTES DE LA FRONTERA MEXICO-E.U.A A PUNTA BANDA , ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO.”

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

Presenta:

Oc. NANCY RAMIREZ ALVAREZ

Ensenada, B.C., México

Diciembre del 2000.

“ DISTRIBUCION DE LOS ALQUIL BENCENO LINEALES (ABL), TRAZADORES DE AGUAS RESIDUALES EN SEDIMENTOS RECIENTES DE LA FRONTERA MEXICO-E.U.A A PUNTA BANDA , ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO.”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

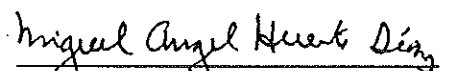
MAESTRO EN CIENCIAS EN
OCEANOGRAFIA COSTERA

Presenta:

Oc. Nancy Ramírez Alvarez

Aprobada por:


Dr. J. Vinicio Macías Zamora
DIRECTOR


Dr. Miguel Angel Huerta Díaz
SINODAL PROPIETARIO


M. en C. Julio A. Villaescusa Celaya
SINODAL PROPIETARIO

DEDICATORIAS

A:

MI HIJO

PORQUE A PESAR DE TODO EL TIEMPO NO COMPARTIDO, SIGO SIENDO SU MAMI.

MI MADRE

QUE AUNQUE FISICAMENTE NO ESTA CON NOSOTROS, SIEMPRE ESTAS EN MIS PENSAMIENTOS Y ACCIONES...YO SE QUE ESTA NO ES LA ULTIMA VEZ QUE NOS VEMOS.

MI PADRE Y MI FAMILIA

PORQUE SOLO SOY UNA CONSECUENCIA DE ELLOS.

NO IMPORTA A DONDE LLEGASTE, SINO A DONDE TE DIRIGES Y SINO CUALQUIER LUGAR SIRVE.....

NO IMPORTA QUE TAN CANSADO SEA.....SIEMPRE AL FINAL HAY UNA SONRISA.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, porque aunque a veces las cosas se ven difíciles, nunca me ha ahogado.

Y en este mundo:

A la parte que dio el apoyo económico del proyecto : a SIMAC a través del proyecto: "Intercambio de contaminantes orgánicos persistentes (COP's) en la Cuenca de las Californias: Costa de Baja California", clave 970106006.

Al CONACyT por la beca otorgada durante los estudios de esta maestría.

Al Dr. Asdrubal Martínez Díaz de León, por haberme facilitado y explicado las imágenes de radar, las cuales fueron proporcionadas por la Agencia Espacial Europea a través del proyecto A03-190.

Al Oc. Roberto Pérez Higuera por la imágenes de satélite facilitadas a través del programa: Inventario de fuentes puntuales de contaminantes para las costas de California: Proyecto piloto del GPA-componente mexicano (Ensenada-Tijuana).

Al generador del proyecto al Dr. J.Vinicio Macias Zamora, por haber aceptado ser mi tutor y director, además de gran maestro y amigo.

Al Dr. Miguel Angel Huerta Díaz; por su enorme disponibilidad, atención, confianza y por la portunidad de contar con su amistad.

Al M. en C. Julio A. Villaescusa Celaya; Julio, Julio por su gran paciencia, además de su atención.

A Lore, Arturo , Carmen y respectivas familias por ser cuatachos, además del apoyo en la parte académica y práctica.

A la MQ: Dulce I.F. Partida y J. Rene Valvia C. (La Ranita) por todo lo aprendido en este camino que por "afinidad de compuestos" nos toco recorrer juntos en las casi interminables jornadas de laboratorio y todo lo demás.

A mi gran amiga y maestra Consuelo Valle E. que aunque no cumple con la edad es mi madre putativa.

A los amigos: Sinhue Torres V., Carlos Peynador S., Clara E. Galindo, Fabiola Lafarga, Oscar Chacon, Katia, Rogelio Seañez, Fausto Arellano por su aliento, alegría y alboroto.

A mis amigos que ya no estan en Ensenada: a Verito y Jaimito por su ininterrumpida amistad y apoyo.

Y de manera muy especial a mi gran amor Raúl Ulloa Herrera, por su gran capacidad de reciprocidad, por su gran confianza, por su aliento, por ser un gran amigo y por todo lo demás...

RESUMEN

Se realizó un muestreo oceanográfico del 31 de agosto al 4 de septiembre y el 21 de septiembre de 1998. Con el objetivo de determinar las zonas de influencia de las aguas residuales mediante la identificación, cuantificación y distribución superficial de los Alquilbeceno lineales (ABL) trazadores de aguas residuales. En este trabajo se estudiaron sedimentos recientes de la región costera fronteriza entre México-E.U.A a Punta Banda, Baja California, Méx. Las estaciones de colecta se distribuyeron en tres zonas (norte, centro y sur) teniendo como límite longitudinal la isobata de los 200m. En la zona norte se colectaron 24 muestras, en la zona centro 22 muestras y en la zona sur 21 muestras. La identificación y cuantificación de los ABL se efectuó por cromatografía de gases y detección por espectrometría de masas. El límite de detección fue de 1.1 ng/g de peso seco en base a una muestra de 30 g, con un porcentaje de recuperación promedio de $65 \pm 17\%$. La concentración promedio de la suma total de ABL (Σ ABL) fue de 17.4, 32.0 y 24.9 ng/g (en base a peso seco) para la zona norte, centro y sur, respectivamente. Sin embargo, estadísticamente estos valores no son significativamente diferentes a un $\alpha = 0.05$. Estos valores son similares a los valores de la Σ ABL reportado para los sedimentos cercanos a la planta de tratamiento de Point Loma en San Diego, Cal. (1.25, 35.2 y 39.2 ng/g de la Σ ABL), pero son menores que los reportados para sedimentos cercanos a la descarga de Joint Water Pollution Control Plant del condado de los Angeles, Cal (1.1 a 21.4 μ g/g de la Σ ABL). Las concentraciones de la Σ ABL no presentaron una asociación con el porcentaje de tamaño de grano $<63 \mu$ m ni con la concentración de carbono orgánico del sedimento. Lo que sugiere que su distribución no está controlada por estos factores. La distribución espacial de estos compuesto en la zona norte y centro mostraron una tendencia a incrementar su concentración hacia mar adentro en sedimentos cercanos a la isobata de los 200 m. Posiblemente esto sea consecuencia de la alta energía de la zona costera. Por otro lado en la zona sur (Bahía de Todos Santos) la distribución superficial de estos compuestos parece estar fuertemente controlada por la circulación de esta bahía. En los tres estratos muestreados se detectó la presencia de ABL, esto indica que las aguas residuales han tenido contacto con toda el área de estudio y que hay una amplia dispersión del material proveniente de las descargas. La presencia de múltiples fuentes, la fuerte dispersión y la complejidad de las corrientes no permitieron identificar fuentes puntuales predominantes de los ABL. Por otra parte, se utilizaron dos

indicadores de degradación de ABL: un índice de la composición isomérica y otro de la composición de acuerdo a la longitud de su cadena. El comportamiento de la degradación promedio para cada zona, utilizando el índice I/E (isómeros internos/isómeros externos del ABL₁₂) fue mayor en la zona norte que en la zona centro y este a su vez es mayor que el la zona sur (21.3 > 15.9 > 8.4 %, respectivamente). Sin embargo estos valores no son estadísticamente significativos a un $\alpha = 0.05$. La composición isomérica de los ABL no presenta un enriquecimiento de los isómeros internos, coincidiendo de manera general con la composición isomérica encontrada en los detergentes comerciales utilizados en la zona. Lo anterior también sugiere que los tratamientos que reciben las aguas de desecho no son muy eficientes. Además, estos compuestos presentan un enriquecimiento de los ABL de cadena corta (ABL₁₀, ABL₁₁), lo que sugiere una mayor susceptibilidad de los ABL de cadena larga (ABL₁₃, ABL₁₄) a ser biodegradados.

INDICE

	Página
I.- Introducción	1
1.1.- Antecedentes	5
1.2.- Hipótesis	10
1.3.- Objetivos	11
II.- Área de Estudio	12
III.- Metodología	15
IV.- Resultados	28
V.- Discusión	48
VI.- Conclusión	66
VII.- Literatura Citada	67
VIII.- Anexos	74

LISTA DE FIGURAS

Número		Página
1	Síntesis de SABL.	2
2	Localización del área de estudio mostrando las tres zonas en las que se subdividió.	13
3	Distribución de las estaciones en el área de muestreo. Los números indican el sitio aproximado de muestreo. La línea punteada representa la isobata de los 200 m.	16
4	Diagrama de flujo de la metodología de extracción, separación y concentración utilizada en este trabajo	19
5	Cromatogramas que muestran la utilización del ión de cuantificación y el ión de confirmación para la identificación de los ABL: (a) identificación de los isómeros unidos en la posición 5 de la cadena alquílica y (b) identificación de los isómeros unidos en la posición 6 de la cadena alquílica	22
6	Cromatograma de (a) un detergente comercial y (b) de una muestra de sedimentos.	29
7	Cromatograma típico de un blanco de procedimiento: (a) vista normal y (b) vista expandida de la señal base.	30
8	Concentración de la Σ ABL (ng/g) en: (a) zona norte, (b) zona centro y (c) zona sur.	31
9	Gráfica de cajas y bigotes en base a la mediana y valores máximos y mínimos de la concentración de Σ ABL en cada zona de estudio.	32

Número		Página
10	Análisis de regresión y coeficiente de determinación del: (a) %CO vs Σ ABL de los sedimentos de la zona norte, (b) %<63 μ m vs Σ ABL de los sedimentos de la misma zona, (c) %CO vs Σ ABL de sedimentos de la Bahía deTokio y (d) %CO vs Σ ABL de sedimentos de la Bahía de Port Phillip.	34
11	Distribución superficial de Σ ABL en ng/g de peso seco en la zona norte.	36
12	Distribución superficial de Σ ABL en ng/g de peso seco en la zona centro.	37
13	Distribución superficial de Σ ABL en ng/g de peso seco en la zona sur.	38
14	Análisis de regresión y coeficiente de determinación de PCB's vs Σ ABL de la zona centro, (b) PAH's vs Σ ABL de la zona sur y (c) DDT's vs Σ ABL de la zona centro.	40
15	Patrón de composición en base al porcentaje de los isómeros internos y externo de (a) Σ ABL y (b) para cada familia de ABL.	44
16	Porcentaje de estaciones que muestran enriquecimiento de isómeros externos o de isómeros internos, así como las que no presentan enriquecimiento y en las que no detectó a ninguno de estos isómeros.	45
17	Patrón de los detergentes (a) en base al porcentaje acumulativo del largo de la cadena alquí de los ABL y (b) el porcentaje de enriquecimiento de ABL de cadena corta (ABL ₁₀ , ABL ₁₁) en relación a los de cadena larga (ABL ₁₃ , ABL ₁₄), para cada zona.	46

Número		Página
18	Ejemplos en algunas estaciones del área de estudio en donde se observa el enriquecimiento de ABL de cadena corta en relación a los de cadena larga.	47
19	Distribución superficial de la fracción de tamaño de grano < 63 μm en la zona centro.	53
20	Imagen de satélite (SAR) de la pluma del Estuario de Tijuana	54
21	Imagen de satélite (SAR) de la pluma de la PTPB.	55
22	Imagen de satélite de (SAR) que muestra la convergencia de material particulado en una sección de la zona centro.	57
23	Imagen de satélite (MTM) que muestra el flujo del material proveniente de la zona centro a la zona sur.	58
24	Imagen de satélite (SAR) que muestra la convergencia del material particulado de la zona sur.	59
25	Modelo conceptual de la distribución de las partículas a los que se asocian los ABL.	62
26	Modelo conceptual de la distribución de las partículas y del ABL asociadas a ellas en el área de estudio.	63
27	Esquema de los isómeros dentro, de la familia del ABL ₁₂	75
28	Localización geográfica de las imágenes de satélite utilizadas en este trabajo	76

LISTADO DE TABLAS

Número		Página
I	Tiempos de retención para cada uno de los isómeros identificados.	21
II	Iones usados para la identificación de los isómeros de los ABL.	21
III	Medidas de tendencia central y de dispersión de la concentración de Σ ABL, en cada zona de estudio.	32
IV	Coefficiente de determinación (r^2) para cada zona en base a una relación tipo lineal entre la fracción de tamaño de grano $<63 \mu\text{m}$ vs Σ ABL y %CO vs Σ ABL.	33
V	Coefficiente de determinación (r^2) para cada zona en base a una relación lineal entre PCB's vs Σ ABL, PAH's vs Σ ABL y DDT's vs Σ ABL.	39
VI	Índice I/E y porcentaje de degradación en la zona de estudio.	43
VII	Datos de la concentración total de ABL, porcentaje de CO y porcentaje de tamaño de grano $< 63 \mu\text{m}$ para cada estación.	74

INTRODUCCIÓN

La Cuenca de las Californias (CC) es una cuenca oceanográfica compartida por México y E.U.A, con una población aproximada de 17 millones, mayormente distribuida en la zona costera. Grandes cantidades de aguas domésticas e industriales son descargadas dentro del medio ambiente acuático, introduciéndose diversos contaminantes que pueden dañar al medio ambiente. Para lograr prevenir y/o controlar la emisión de estos contaminantes es importante conocer su fuente, la ruta de transporte y su destino final dentro del medio (Takada y Eganhouse, 1998; SCCWRP, 1999).

Un camino para conocer la distribución de los contaminantes de una fuente es usar moléculas trazadoras o marcadores (Eganhouse *et al.*, 1983; Ishiwatari *et al.*, 1983; Vivian, 1986; Chalaux *et al.*, 1995; Takada y Eganhouse, 1998). Las moléculas trazadoras pueden ser definidas como aquellos compuestos orgánicos específicos que sirven para identificar una fuente de contaminación (Takada y Eganhouse, 1998). Estas moléculas pueden ser usadas para estimar la contribución de una fuente específica y así reducir la cantidad del contaminante a través del control de la fuente (Takada y Eganhouse, 1998).

Una familia de moléculas trazadoras capaces de identificar aguas residuales, son los alquilbencenos lineales (ABL). Los ABL constituyen la materia prima en la manufactura de sulfonatos de alquilbencenos lineales (SABL), estos son ampliamente usados como surfactantes aniónicos, los que a su vez forman parte de los detergentes comerciales (Eganhouse *et al.*, 1983, 1988; Ishiwatari *et al.*, 1983; Murray y Gibbs, 1987; Takada *et al.*, 1992, 1994; Zeng *et al.*, 1997). La introducción al medio ambiente de los ABL ocurre de manera incidental. Durante el proceso de síntesis, pequeñas cantidades de ABL, estimadas entre el 1-3%, no son sulfonatadas y este residuo no sulfonatado es transportado dentro de los detergentes tipo SABL (Gledhill *et al.*, 1991; Zeng *et al.*, 1997). Son industrialmente sintetizados por medio de una alquilación Friedel-Crafts del benceno, resultando una mezcla de 26 isómeros. Los ABL más comúnmente utilizados son los de 10 a 14 átomos de carbonos (Figura 28, Anexo). La fórmula química de esta molécula se expresa como $n-C_m$, en donde m indica el número de carbonos en la cadena alquíl y la n indica la posición en la que se une el

anillo bencénico en esta cadena (Fig. 1). Los isómeros cuyo anillo bencénico está unido cercano al final de la cadena alquílica (2-C_m, 3-C_m y 4-C_m) son comúnmente referidos como isómeros externos y aquellos que presentan la unión más alejada (5-C_m, 6-C_m y 7-C_m) como isómeros internos (Takada e Ishiwatari, 1990; Zeng *et al.*, 1995; Takada y Eganhouse, 1998; Hartmann *et al.*, 2000).

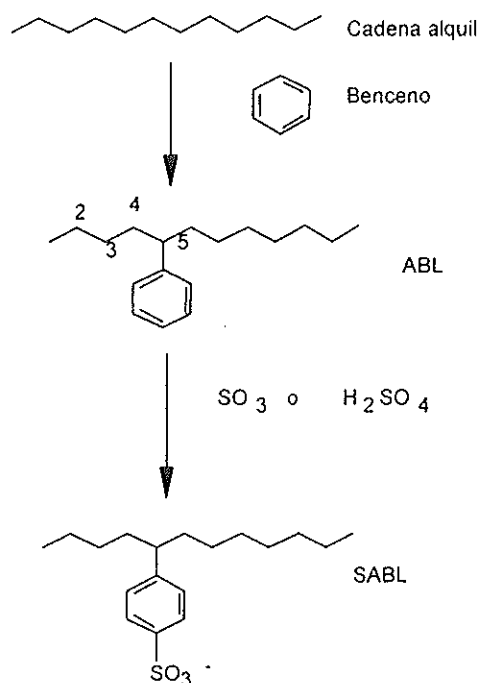


Figura 1.- Síntesis de SABL.

La distribución en el medio ambiente de los compuestos orgánicos depende de sus propiedades fisicoquímicas. Las propiedades requeridas para predecir y entender la distribución de los compuestos orgánicos son el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), y la presión de vapor. Los ABL son compuestos cuyo peso molecular varía entre 218 a 274 unidades de masa atómica (uma), dependiendo de la longitud de su cadena alquílica. A temperatura ambiente son líquidos viscosos de colores claros, poco solubles en agua por lo que son altamente hidrofóbicos ($\log K_{ow}$ de 6.90 a 7.06 para los homólogos de C₁₀ y de 9.16 a 9.29 para homólogos de C₁₄). Debido a su alta

hidrofobicidad, los ABL se adsorben a partículas y/o a sedimentos en el medio ambiente acuático. Se ha encontrado que más del 99% de los ABL en aguas residuales se encontraron asociados a la fase particulada, mientras que en aguas riverinas cerca del 90% de lo ABL se han encontrados adsorbidos a partículas mayores de 0.1 μm (Sherblom *et al.*, 1992; Takada y Eganhouse, 1998).

En el medio ambiente acuático los ABL pueden sufrir degradación microbial aeróbica. En experimentos de laboratorio se ha determinado una vida media para estos compuestos es de entre 3-9 días a temperaturas de 13-18°C, bajo condiciones aeróbicas (Takada e Ishiwatari, 1990; Takada y Eganhouse, 1998). Sin embargo, bajo condiciones anaeróbicas su persistencia puede llegar a ser mayor a 20 años. Una evidencia de esta persistencia es la presencia de los ABL en núcleos sedimentarios donde se han detectado cerca del año de 1950 (Eganhouse *et al.*, 1983). Adicionalmente, en experimentos de laboratorio se ha encontrado que mas del 99% del remanente de los ABL permanece después de 50 días de incubación (Hartmann *et al.*, 2000).

En este trabajo se pretende dar respuesta básicamente a cuatro preguntas: a) ¿Cuál es el porcentaje del área de estudio que ha tenido contacto con las aguas residuales (entre la línea de costa y la isobata de los 200 m que es el área en donde se desarrollan una gran cantidad de actividades económicas y recreacionales)?; b) ¿Existe alguna diferencia entre zonas con densidades poblacionales y características de circulación diferentes?. En este caso se consideraron tres zonas: la primera, denominada norte, zona con alta densidad poblacional y circulación dinámica; la segunda denominada sur, abarcando la Bahía de Todos Santos, la cual es una zona más protegida que la norte, con una densidad poblacional media; y por último la zona centro, ubicada entre las dos zonas anteriores, en esta zona la influencia poblacional es mucho menor y presenta una plataforma continental muy angosta (Figura. 2); c) ¿Es posible identificar las principales fuentes puntuales de aguas residuales en el área de estudio e inferir si hay alguna influencia de las aguas residuales provenientes de E.U.A.? y d) ¿Existen evidencias de que las aguas residuales son también la fuente de transporte de los contaminantes orgánicos persistentes "COP's" (aromáticos polinucleares "PAH's", bifénil policlorados "PCB's" y los DDT's)?

Con el fin de poder dar respuesta a estas preguntas en este estudio, se utilizó a los ABL como moléculas trazadoras de las aguas residuales y se determinó su

concentración y distribución espacial en sedimentos superficiales, desde la frontera México-E.U.A hasta Punta Banda, Ensenada, B.C. En particular esta investigación forma parte del programa binacional Bight 98', el cual monitorea la CC.

ANTECEDENTES

Dentro de los factores oceanográficos que tiene influencia en los procesos litorales se incluyen el oleaje, las mareas, eventos extremos (Appendini, 1998). El oleaje puede provoca corrientes que transportan y distribuyen sedimento en zonas cercanas a la costa (Bascom, 1964). En la CC estas corrientes son complicadas e influenciadas por la topografía del fondo y puede ser acentuadas o atenuadas por el patrón de vientos dominantes en la zona. En general el patrón de circulación de las aguas sigue al del Sistema de la Corriente de California (SCC), con un transporte neto hacia el Sur de agua fría y baja salinidad (Lynn *et al.*, 1982) y aproximadamente a los 32° latitud N, frente a la Costa de Baja California se presenta un giro que divide al SCC en dos (Dorman y Palmer, 1981): una que fluye hacia el sur llamado Corriente de California, y otra que fluye hacia el norte llamada Contracorriente de California. Sin embargo para este estudio es de mayor importancia el patrón de circulación cercano a la zona costera. En la costa a lo largo de la plataforma continental, los vientos prevalecientes de la zona revierten el flujo, resultando en un flujo superficial a lo largo de la costa con dirección neta hacia el sureste. Estas corrientes costeras alcanzan su máxima velocidad en aguas de ~ 60 m de profundidad y pueden ser interrumpidas por salientes costeras y epicentros de surgencias, las cuales responden tanto a brisas regionales como locales. Existe también un modelo de circulación cercano a la costa causado por el rompimiento del oleaje a lo largo de las playas. A lo largo de costa dentro de esta zona de rompiente se generan las corrientes de retorno que son las que transportan el agua que se acumula dentro de esta zona hacia fuera de la zona de rompiente. Esta circulación local es importante en la erosión de la costa y alimentación de sedimentos, así como en el transporte de las aguas residuales y de lluvia dentro y fuera de las áreas recreacionales (National Research Council, 1990). En el área de estudio la que cuenta con una mejor descripción del patrón de circulación es la zona sur. El patrón general de circulación de las aguas superficiales dentro de la Bahía de Todos Santos consiste en el ingreso de agua por las zonas norte y sur de la bahía, en ambas zonas la circulación sigue el contorno costero presentando en la región sur un giro ciclónico y en la región norte un giro anticiclónico, lo que resulta en una notable convergencia hacia el centro de la bahía en la zona adyacente a la boca del Estero de Punta Banda (Argote *et al.*, 1975; Alvarez *et al.*, 1988). La velocidad promedio de estas corrientes es de 15 cm/s entre marzo y agosto, mientras que para el período de

septiembre a enero es de aproximadamente la mitad de dicha velocidad con una menor definición del patrón de circulación general (Alvarez *et al.*, 1988).

Históricamente, las aguas residuales municipales han sido una de las mayores fuentes de contaminación en el ambiente marino dentro de la CC. En 1995 se reportó para la CC entre Punta Concepción, California y la frontera México-E.U.A que un 89% de estas aguas se descargaban de manera directa. Las principales fuentes fueron las Plantas de tratamiento de Hyperion (PTH), operada por la ciudad de Los Angeles, la Joint Water Pollution Control Plant (JWPCP) operada por el Distrito Sanitario del Condado de los Angeles, la No. 2 operada por el Distrito Sanitario del Condado de Orange y la de Point Loma (PLWTP) operada por la ciudad de San Diego. El flujo total de estas plantas era de 3.79×10^9 L/día (SCCWRP, 1999). En contraste el flujo de las aguas residuales generadas dentro del área de estudio era de 2.08×10^8 L/día provenientes de las plantas de tratamiento de Punta Banderas (PTPB), de Rosarito, El Sauzal y El Gallo (PTG). Las dos primeras son operadas por la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana, mientras que las dos últimas son operadas por la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Ensenada (comunicación personal CESPE, 1999). En este estudio se considera el flujo de la PLWTP (6.06×10^8 L/día) porque es la planta de tratamiento que se encuentra mas cercana a nuestra zona de estudio. El tipo de tratamiento que recibe el agua residual de la PLWTP es primario avanzado y se descarga mediante un emisor subamarino a 93 m de profundidad con el fin de asegurar que sean depositadas por debajo de la termoclina (SCCWRP, 1999). Por otro parte, en el área de estudio el tipo de tratamiento que reciben las aguas residuales es primario avanzado, sin embargo es muy frecuente que el volumen de agua que puede recibir tratamiento sea excedido, principalmente en PTPB y la PTG. En estos casos el excedente de agua residual no recibe tratamiento alguno y es vertido junto con el agua tratada, que finalmente es descargada al mar en la línea de costa. Es importante hacer notar que la PTPB contribuye con un 83% del flujo total del agua residual generada en el área de estudio. Su tratamiento, por ser de tipo primario (aireación y cloración), no incluye retención de sólidos (comunicación personal Flores-Baez, 2000).

La cantidad potencial de ABL que puede entrar a través de las aguas residuales es de 1,400 a 13,800 kg/año en el Condado de San Diego, y de 400 a 4,200 kg/año para el área de estudio, por lo que habría un consumo tres veces menor de detergente en el área de estudio que en el Condado de San Diego, consecuencia del número de

habitantes con que cuenta cada lugar. Esta estimación se realizó utilizando los datos de uso individual de detergentes que reportan Eganhouse *et al.* (1983), en donde se considera que el consumo semanal de detergente por persona es de alrededor de 266 g por semana. En promedio cada gramo de detergente contiene de 20-200 μg ABL. Si comparamos estos datos con los datos reportados por Zeng y Yu (1996) para el efluente de PLWTP (710 Kg ABL/año) y para la salida del Río Tijuana (17 kg ABL/año), podemos observar una diferencia notable entre los aportes de ABL de ambos lugares. Los datos anteriores sugieren que existe una sobre estimación en los cálculos o bien que gran parte de los ABL son removidos en la planta de tratamiento norteamericanas.

La importancia de los aportes de aguas residuales al medio ambiente acuático se relaciona en gran medida con los contaminantes asociados a ellas. Sin embargo, identificar en el medio si los compuestos orgánicos (n-hidrocarburos, PAH's y PCB's) e inorgánicos (metales pesados principalmente) provienen de esta fuente es complicado. Esto se debe a que estos contaminantes provienen tanto de fuentes puntuales como de no puntuales, entre estos últimos están aportes derivados de escurrimientos y de depositación aérea. En contraste con los contaminantes mencionados, los ABL provienen de las aguas residuales por lo que nos podrían servir para evaluar la magnitud relativa de estas descargas en el medio ambiente acuático

A pesar de no contar con antecedentes de la utilización de los ABL como moléculas trazadoras en aguas mexicanas, se cuenta con antecedentes que indican de que la zona presenta problemas de contaminación fecal, orgánica y de metales pesados, provenientes de las descargas de aguas residuales domésticas o industriales. En la zona costera de la frontera de Baja California, México-E.U.A., se ha reportado que esta región se encuentra influenciada por el SCC y que como consecuencia de esta corriente ocurre un transporte advectivo de contaminantes de diversa naturaleza química y biológica a la zona mexicana (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991). En esta misma región Ríos-Mendoza (1994) ha reportado que el origen de los PCB's y pesticidas puede deberse a las descargas de aguas residuales del sur de California, E.U.A y Tijuana, México. Además, Villaescusa-Celaya (1994) indica que la PTPB es una fuente importante de metales pesados y de materia orgánica de origen antropogénico en el sedimento de la zona.

Por otra parte para la Bahía de Todos Santos se reporta que existen problemas de contaminación fecal y materia orgánica, principalmente en las zonas adyacentes a

la descarga de la PTG (Orozco-Borbon y Gutierrez-Galindo, 1983; Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1984; Segovia-Zavala y Galindo-Bect., 1984). Se reporta también que la concentración de metales pesados y de PAH's es mayor en los puntos cercanos a las descargas de aguas residuales, provenientes de desechos industriales y domésticos, en especial cercanos al Arroyo el Gallo, y el puerto de El Sauzal (Romero Vargas-Márquez, 1995; Mendoza-Vega, 1996). Sin embargo en base a las concentraciones encontradas para compuestos como los PAH's y los PCB's, puede considerarse a la bahía como una zona prístina. (Ríos-Mendoza, 1994; Villegas-Jiménez, 1994).

De la misma forma, existen estudios de ABL en zonas adyacentes a nuestra área de estudio así como en otras partes del mundo, que nos pueden ayudar a explicar los resultados obtenidos (Eganhouse *et al.*, 1983, 1988; Eganhouse y Kaplan, 1988; Ishiwatari *et al.*, 1983; Chalaux *et al.*, 1992; Preston y Raymundo, 1992; Takada e Ishiwatari, 1990; Takada *et al.*, 1994; Zeng *et al.*, 1995, 1997; Zeng y Yu, 1996). Los primeros reportes de los ABL en el medio que reconocen su potencial como molécula trazadora provienen de estudios independientes de sedimentos costeros del sur de California (Eganhouse *et al.*, 1983) y de la Bahía de Tokio (Ishiwatari *et al.*, 1983). En la Bahía de Tokio, se han reportado concentraciones que van de 0.5 a 2 $\mu\text{g/g}$ de ABL en sedimentos superficiales (Ishiwatari *et al.*, 1983; Takada *et al.*, 1992). Estos autores mencionan que estos compuestos están ampliamente distribuidos tanto en los estuarios como en la parte norte de la bahía, mostrando un gradiente positivo de la costa hacia mar adentro (Takada *et al.*, 1992). Para los sitios más cercanos a la zona norte se han reportado concentraciones de ABL de 0.217 a 0.302 $\mu\text{g/g}$ en sedimentos superficiales de la cuenca de Santa Monica al sur de California (Chalaux *et al.*, 1992), de 1.1 a 21.4 $\mu\text{g/g}$ de ABL en sedimentos superficiales (0-2 cm) cercanos al efluente JWPCP, y de 35.3 a 39.2 ng/g de ABL en sedimentos superficiales de la Bahía de San Diego, en zonas cercanas a la salida de la PLWTP (Zeng *et al.*, 1997). También se ha reportado que estos compuestos muestran una clara afinidad por partículas de grano fino, así como también que el transporte advectivo del fondo dispersa las aguas residuales a lugares remotos. Este transporte afecta por lo tanto a sedimentos del mar profundo, mientras que procesos tales como dilución, evaporación y bioacumulación, entre otros, pueden ser importantes en la remoción de ABL de la zona de descarga (Chalaux *et al.*, 1992; Zeng *et al.*, 1997).

De la misma manera, se ha estudiado la composición química de los ABL, mencionando que esta composición es controlada por la degradación durante el transporte y sedimentación (Chaloux *et al.*, 1992). Particularmente, se ha encontrado que hay una degradación microbial preferencial de los isómeros externos sobre los isómeros internos de los ABL (Eganhouse *et al.*, 1983; Bayona *et al.*, 1986; Takada e Ishiwatari, 1989, 1991), así como que los isómeros de cadena alquil larga son degradados primero que los de cadena alquil más corta (Bayona *et al.*, 1986; Murray y Gibbs *et al.*, 1987; Sherlom *et al.*, 1992; Eganhouse *et al.*, 2000). En 1990 se propuso que la composición isomérica del C₁₂ ABL puede indicar la degradación de estos compuestos en el medio ambiente acuático (Takada e Ishiwatari, 1990). Este índice relaciona la proporción de los isómeros internos sobre los externos de acuerdo a la siguiente expresión :

$$I/E = \frac{(5C_{12} + 6C_{12})}{(2C_{12} + 3C_{12} + 4C_{12})} \quad (1)$$

En donde:

- I/E = índice de degradación
- 5C₁₂ , 6C₁₂ = concentración de los isómeros del ABL₁₂ , en la posición 5 y 6 (isómeros internos)
- 2C₁₂ , 3C₁₂ , 4C₁₂ = concentración de los isómeros del ABL₁₂ , en la posición 5 y 6 (isómeros externos)

Sin embargo se menciona que bajo condiciones anóxicas el medio en que se encuentran los ABL funciona como una trampa eficiente que ayuda a la preservación original de estos contaminantes (Chaloux *et al.*, 1992). Se ha encontrado también que los cambios observados en la subsecuente post-depositación son más lentos con duraciones que van entre los 10 y 20 años (Eganhouse *et al.*, 1983).

HIPÓTESIS

Se espera encontrar un gradiente latitudinal norte-sur en la concentración de los ABL debido :

- 1) Al mayor volúmen de descargas de aguas residuales vertidas al mar en la zona norte, en la cual se encuentra la Planta de Tratamiento Tijuana que contribuye con ~80% del volúmen total de descargas generado en el área de estudio, además de las descargas del Río Tijuana.
- 2) A la posible contribución de aguas provenientes de E.U.A a la costa de Baja California, principalmente debido a la descarga de la PTPL, ubicada en la zona adyacente a nuestra área de estudio ya que la dirección predominante de las corrientes en la zona es hacia el sur.

Debido a las dos razones anteriores y a que la densidad poblacional es de 5 a 10 veces mayor en la zona norte con respecto a la zona centro (50,000 habitantes) y sur (quinta parte de la población de Tijuana), se puede esperar que la concentración promedio de ABL será mas elevada en la zona norte. Asimismo se espera encontrar una asociación elevada entre los ABL y el contenido de carbono orgánico, así como con el porcentaje de sedimento fino ($<63 \mu\text{m}$), debido a la características químicas de los ABL.

OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo general de esta investigación es determinar las zonas de influencia de las aguas residuales mediante la identificación, cuantificación y distribución superficial de los ABL, en sedimentos superficiales que abarcan desde la frontera México- E.U.A. a Punta Banda, Ensenada, Baja California, México. El cumplimiento de este objetivo permitirá determinar si nuestra zona se encuentra impactada por esta clase de contaminación.

Objetivos particulares

- 1) Determinar la contaminación de ABL en sedimentos superficiales marinos, mediante la identificación y cuantificación de sus concentraciones
- 2) Identificar la existencia de gradientes de concentración en la distribución superficial de ABL, mediante métodos de interpolación aplicada a cada zona.
- 3) Estimar si existen diferencias estadísticamente significativas entre cada zona y determinar cual de ellas es la que presenta una mayor contaminación.
- 4) Determinar el porcentaje de área que presenta influencia de las aguas residuales en cada zona del área de estudio a través de los ABL utilizados como trazadores de estas aguas.
- 5) Evaluar si las aguas residuales pueden representar una fuente de los compuestos orgánicos persistentes "COP's" (PAH's, PCB's y DDT's).
- 6) Calcular el porcentaje de degradación de estos compuestos en base a su composición isomérica, utilizando el índice I/E.
- 7) Identificar si existe una alteración en la composición de los ABL con un incremento de los alquiles de cadena corta sobre aquellos de cada más larga.

ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio comprende las aguas costeras de la región noroccidental de Baja California, entre 32.5611° y 31.7215° N y 117.338° y 116.663° W. Geográficamente se encuentra comprendida dentro de la sección sur de la región conocida oceanográficamente como la CC, delimitada al norte por la costa adyacente a la frontera México-E.U.A, al sur por Punta Banda, Baja California y al oeste por la isobata de los 200 m. El área de estudio se dividió en tres zonas, la zona norte, la zona centro y la zona sur (Fig. 2).

ZONA NORTE

La zona norte se encuentra entre 32.5467° y 32.0957° N y 117.126° y 117.084° W y está delimitada geográficamente por la frontera México-E.U.A al norte y Punta Descanso al sur. Presenta una plataforma continental ancha caracterizada por sedimentos tipo arenoso con tamaños de grano predominantes de 125- 250 μm (arena media fina). La tendencia del tamaño de grano es a disminuir hacia fuera de la isobata de los 60 m (Palacios-Robles, 1993). La población de la Ciudad de Tijuana es de aproximadamente 1.3 millones (INEGI, 1999). La zona puede tener influencia de descargas municipales del Condado de San Diego, Cal., con una población de alrededor de 5 millones.

ZONA CENTRO

La zona centro se encuentra entre 32.2102° y 31.9427° N y 117.044° y 116.838° W y está geográficamente delimitada por Punta Descanso y Punta Salsipuedes. A diferencia de la zona norte presenta una plataforma continental muy angosta caracterizada por sedimento tipo arenoso. Su población es relativamente pequeña, de aproximadamente unos cincuenta mil habitantes.

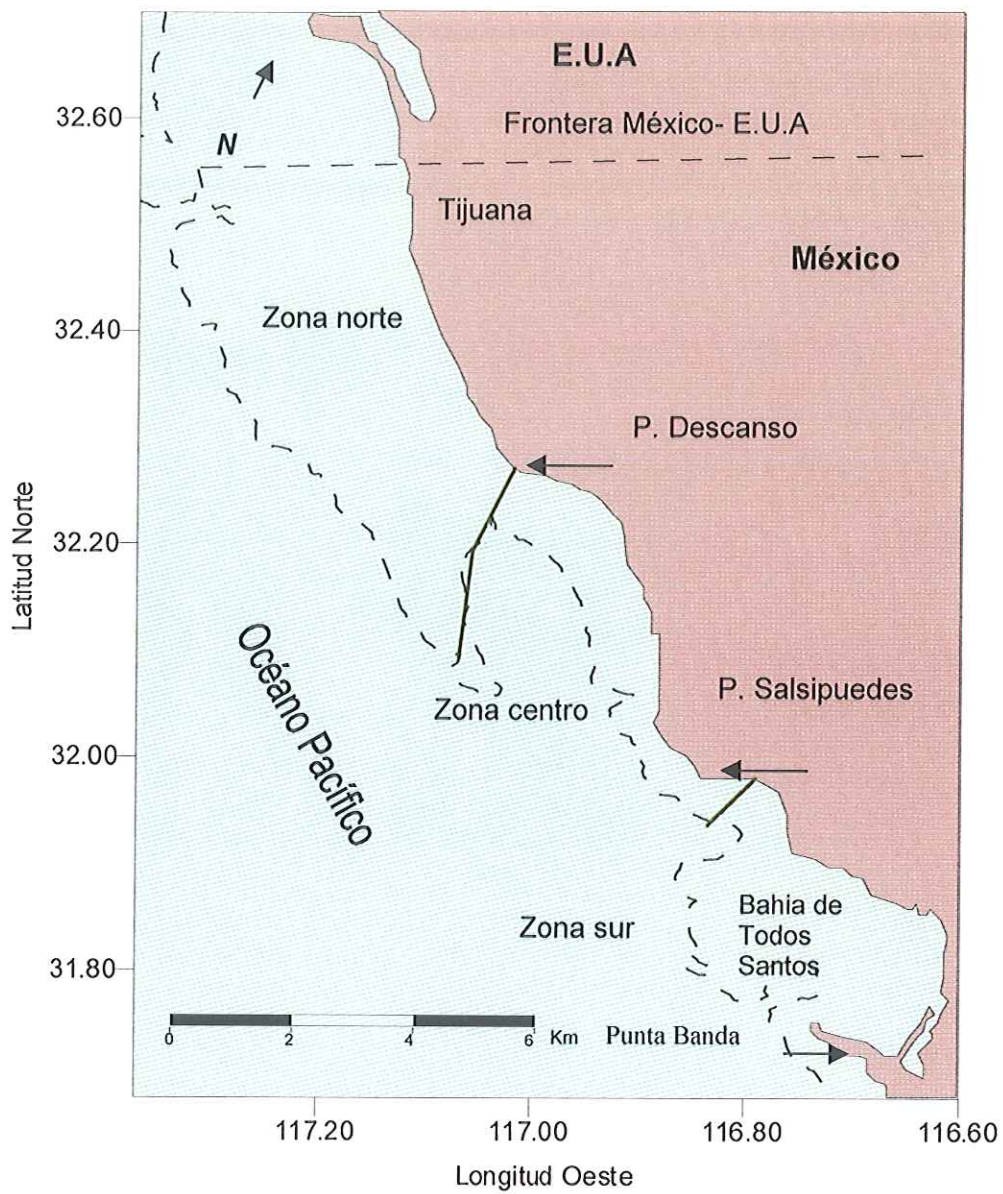


Figura 2.- Localización del área de estudio mostrando las tres zonas en las que se subdividió.

ZONA SUR

La zona sur representa preferencialmente a la Bahía de Todos Santos. Se encuentra aproximadamente a 100 km al sur de la frontera México-EUA, entre los paralelos 31.716° y 31.9° N y entre los meridianos 116.6° y 116.816° W (Figura 3). Es una bahía amplia y abierta al océano, con una área aproximada de 330 km^2 (de la Lanza Espino, 1991). Esta bahía es de aguas someras ya que cerca del 90% del área del fondo se encuentra entre los 10 y 50 m de profundidad, mientras que el resto forma parte del angosto cañón submarino de Todos Santos, el cual tiene una profundidad promedio de 400 m y se localiza entre las islas del mismo nombre y Punta Banda (Secretaría de Marina, 1974). Pérez-Higuera y Chee-Barragán (1984) señalan que el transporte de sedimentos en la bahía ocurre en la zona de playa en la parte norte con una dirección hacia el sur de la bahía. En la parte central los sedimentos muestran un transporte hacia el norte y finalmente en la parte sur el transporte es en dirección norte.

El patrón de dispersión propuesto para la Bahía Todos Santos presenta algunas tendencias que, a excepción del cañón, concuerdan con el patrón general de circulación superficial y de la corriente litoral propuestos para la localidad. El sentido neto del transporte de material sedimentario en la bahía es hacia el NE, este transporte de material sedimentario parece dar lugar a la formación de un sitio de convergencia en la región central de ésta (frente a El Ciprés y Playa Municipal), lo que daría lugar al estancamiento de partículas introducidas al medio en esta zona (Gaona-Barrera, 1998).

MÉTODO

Diseño del muestreo

El muestreo utilizado fué un método para recursos o poblaciones distribuidas en forma continua, a diferencia de la mayoría de los muestreos ambientales que consideran poblaciones o recursos finitos distribuidos en forma discreta. Este método se basa en un diseño estratificado al azar con tres estratos, en donde cada muestra tiene una probabilidad conocida e igual de ser seleccionada. Se calculó que hubiera un número mínimo de muestras para cada una de estas zonas, cumpliendo con un supuesto de incertidumbre del 10% al tener por lo menos 20 muestras por zona (Stevens, 1997). Debido a la diferencia en área entre las zonas, hay un factor de área para cada zona. Las estaciones ubicadas en la zona norte tienen un factor de tres, las estaciones ubicadas en la zona centro el factor de área es de uno y en la zona sur el factor de área es de dos.

Criterios

Las estaciones de colecta se distribuyeron en tres zonas teniendo como uno de sus límites la isobata de los 200 m. En la zona norte se colectaron 24 muestras, en la zona centro se colectaron 22 muestras y la zona sur consistió de 21 muestras (Figura 3).

El criterio empleado para dividir la zona de muestreo en tres secciones fue principalmente en base a las diferencias en densidad poblacional y de circulación que existen en cada zona. En base a estos criterios, la zona norte es la que cuenta con la mayor densidad poblacional, con una plataforma continental amplia. Adicionalmente, esta zona está directamente influenciada por las descargas de aguas residuales del Condado de San Diego. En cambio la zona sur cuenta con una densidad poblacional media y con características de circulación diferentes a la zona norte debido a que es una bahía semiprotegida. Por último, la zona centro surge como consecuencia de la delimitación de las dos zonas anteriores y representa la zona con la menor densidad poblacional. Se muestreó en cada uno de los estratos desde profundidades >6 m entre la línea de costa y la isobata de 200 m, por considerarse que es la zona donde se desarrolla una gran actividad humana (recreacional y pesquera) por lo que es de gran importancia conocer su grado de contaminación.

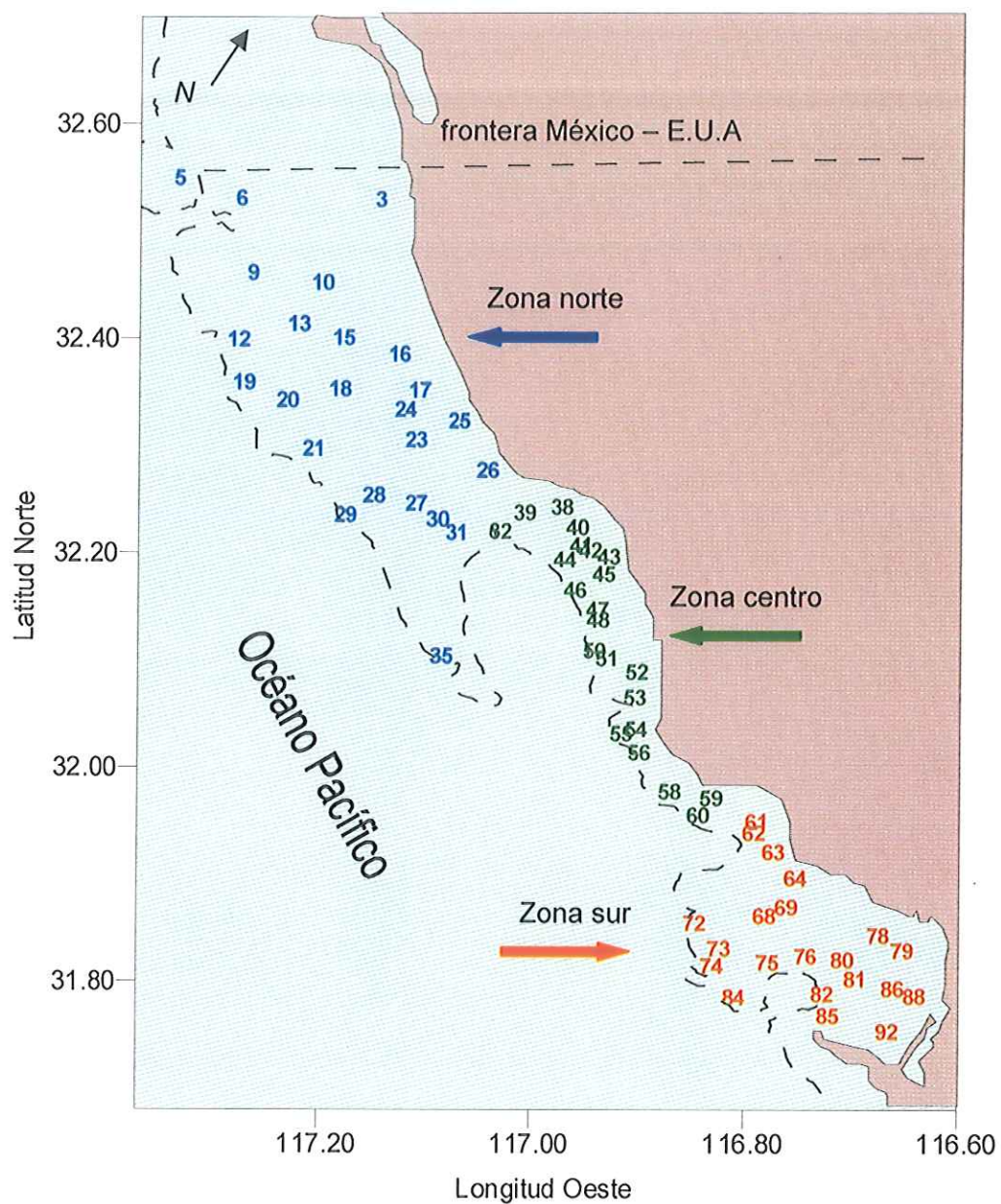


Figura 3.- Distribución de las estaciones en el área de muestreo. Los números indican el sitio aproximado de muestreo. La línea punteada representa la isobata de los 200 m.

RECOLECCION DE MUESTRAS

Los sedimentos superficiales se colectaron utilizando una draga Van Veen bajo el siguiente protocolo: la muestra fue recolectada únicamente si la draga subió perfectamente cerrada, con un espesor de sedimento colectado ≥ 5 cm. Los sedimentos fueron tomados de los primeros dos centímetros de la parte central de la draga, posteriormente fueron guardados en frascos de vidrio previamente descontaminados y preservados a -20°C hasta su utilización. El muestreo fue llevado a bordo del R/V ALGUITA, durante el periodo del 31 de agosto al 4 de septiembre y el 21 de septiembre de 1998.

MÉTODO ANALÍTICO

Preparación, extracción y purificación de los ABL

Los sedimentos fueron secados a temperatura ambiente en cajas de Petri, bajo la campana de extracción. Después, se homogenizaron y guardaron en frascos de vidrio. El material de vidrio se prelimpió con una solución de detergente Micro y agua destilada, para luego ser colocado en una mufla a 400°C durante cuatro horas. El material de polietileno y volumétrico que no se introdujo a la mufla fue limpiado con metanol y diclorometano.

Los solventes usados fueron: diclorometano, hexano y metanol alta pureza grado pesticida y agua grado HPLC (B&J Baxter). Las resinas que se utilizaron fueron alumina neutra grado cromatográfico de malla 80-325 activada a 250°C durante 12 h. Silica neutra, grado 923 de malla 100-200 activada a 180°C durante 12 hrs. Ambas resinas fueron desactivas al 3% con agua grado HPLC y puestas en suspensión con hexano para su utilización.

El análisis de las muestras se realizó utilizando por el método propuesto por Zeng y Vista (1997) con algunas modificaciones:

Para la extracción se utilizaron 30 g de sedimento seco los cuales se colocaron en un dedal de extracción dentro de un sistema Soxhlet. Dentro del matraz colector se agregaron de 2 a 5 perlas de ebullición, 150 mL de diclorometano y fibra de cobre activada con HCl al 50% con el fin de eliminar interferencias de el azufre elemental de la muestra. Antes de iniciar la extracción se agregó el estándar surrogado. Para el análisis de ABL se utilizó el acenafteno- d_{10} . La muestra se extrajo durante 12 horas con

1 ciclo/4 min. El extracto obtenido se concentra casi a sequedad en un baño de agua a 55° C, utilizando una columna Snyder. Posteriormente se transfiere a un tubo de concentración de 25 mL, enjuagando repetidamente el matraz con porciones de ~5 mL de diclorometano. El solvente de extracción es intercambiado por hexano y concentrado a un volumen final de 1 mL con nitrógeno grado UAP.

Separación y limpieza del extracto

La separación y limpieza del extracto se realizó mediante cromatografía líquida. En una columna cromatográfica de 11 mm de ancho x 300 mm de largo, se colocó un tapón inferior de fibra de vidrio, 0.5 cm de arena calcinada y se adicionó ~5 mL hexano. Posteriormente se agregaron en secuencia y lentamente 12 cm de sílica, 6 cm de alúmina ambos en suspensión con hexano y 0.5 cm de arena calcinada como tapón superior. El excedente de hexano se drenó, teniendo la precaución de que la resina no se secase. Se adicionó 50 mL de hexano a la columna y se drenó al tope del nivel superior de la arena. Con la llave de paso cerrada, se transfirió el extracto de la muestra a la columna usando una pipeta Pasteur. La columna se eluyó en secuencia con 15 mL de hexano (fracción 1) y posteriormente con 40 mL de hexano:diclorometano (70:30 v/v) (fracción 2), cada una de estas fracciones se colectó en un matraz de 100 mL. La fracción 2 es la que contenía los compuestos de interés. El extracto obtenido fue concentrado a 1 mL con nitrógeno grado UAP y se le agregó un estándar de recuperación (fenantreno- d_{10}) antes de ser inyectado al cromatógrafo de gases con detector de espectrometría de masas (GC/MS). En la Figura 4 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento seguido.

Control de calidad

El control de calidad se llevó a cabo a través de blancos de procedimiento y estándares de referencia. En cada juego de 10 muestras se incluyó un blanco de procedimiento y un estándar de referencia, a los cuales se les adicionó estándar surrogado y de recuperación, de manera que se pudiera estimar la eficiencia del procedimiento a través del cálculo del porcentaje de recuperación. Los blancos de

procedimiento no deben contener ningún compuesto de interés, a concentraciones mayores de tres veces el límite de detección definido de acuerdo a Vial y Jardy (1999).

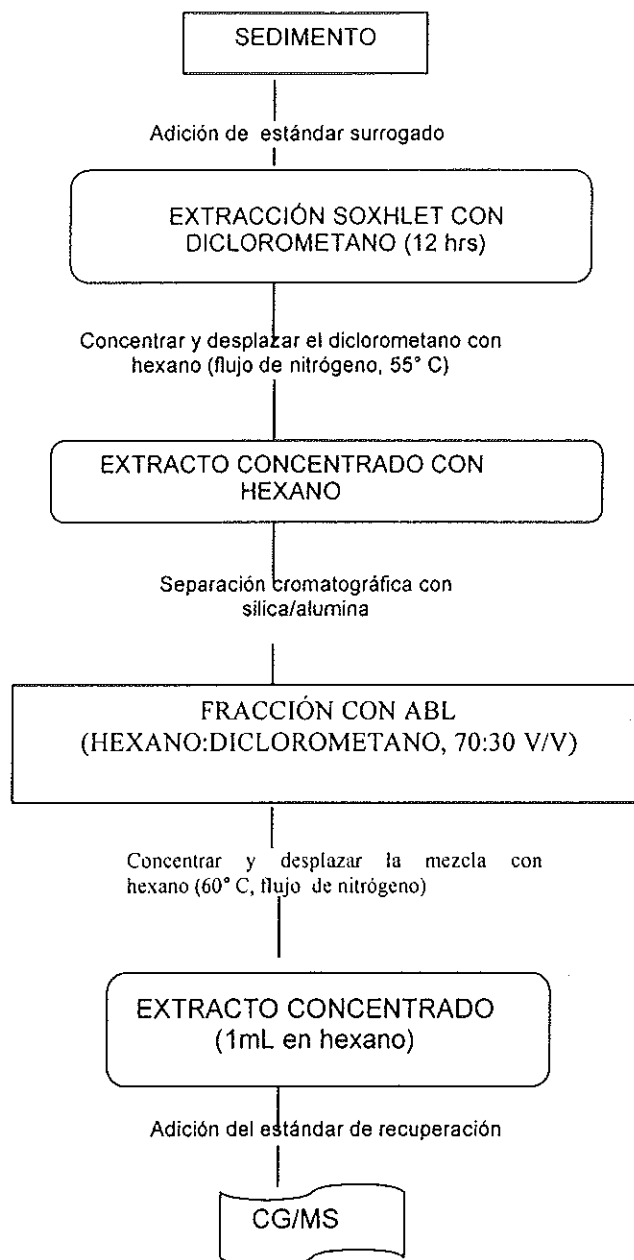


Figura 4.-Diagrama de flujo de la metodología de extracción, separación y concentración utilizada en este trabajo

Condiciones del cromatógrafo de gases

Para el análisis de los ABL se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo HP5890 acoplado a un detector selectivo de masas modelo HP5972 dotado de un integrador y equipado con un automuestreador. La columna utilizada es de sílica fundida DB-5 de 0.025 mm D.I x 30 m de longitud, usando helio como gas acarreador a un flujo de 1 mL/min. El sistema de inyección fue splitless y el barrido se realizó en el modo de monitoreo del ión total. Las temperaturas del inyector y el detector fueron de 280° C y 300° C, respectivamente. El programa del horno consistió en una rampa de temperatura iniciada a 70° C por 3 min, la cual fue aumentada hasta 300° C a una razón de 5° C/min y mantenida a esta temperatura durante 26 min. El tiempo de corrida para cada muestra fue de 75 min.

Identificación de los compuestos

Los compuestos se identificaron en base a los tiempos de retención (t_r) y a la masas de sus iones característicos. La Tabla I, muestra los t_r que fueron obtenidos de la mezcla de estándares de ABL. El ión utilizado como ión de cuantificación fue el de 91 m/z. Los iones de confirmación utilizados fueron los de 105, 119, 133, 147 y 161 m/z. En la Tabla II se muestra el ión de confirmación utilizado para cada isómero, de acuerdo a la posición en la que el anillo bencénico esté unido a la cadena alquil para cada familia de ABL. La señal del ión de confirmación debe aparecer al mismo t_r que la señal del ión de 91 m/z. En la Figura 5 observamos algunos ejemplos de cromatogramas utilizados para la identificación de los compuestos. Es importante notar que el ión de confirmación tiene una señal más pequeña que el ión de cuantificación, a excepción de los isómeros que presentan al benceno en la posición 2 de la cadena alquil. En este caso la señal del ión 105 m/z es mayor que el ión 91 m/z. Se identificaron los 26 isómeros que se generan de los diferentes ABL.

Tabla I.- Tiempos de retención para cada uno de los isómeros identificados.

Nombre del compuesto	Clave	t _r min.
2-fenildecano	2ABL ₁₀	21.17
3-fenildecano	3ABL ₁₀	20.33
4-fenildecano	4ABL ₁₀	19.91
5-fenildecano	5ABL ₁₀	19.76
2-fenilundecano	2ABL ₁₁	23.44
3-fenilundecano	3ABL ₁₁	22.64
4-fenilundecano	4ABL ₁₁	22.19
5-fenilundecano	5ABL ₁₁	21.97
6-fenilundecano	6ABL ₁₁	21.89
2-fenildodecano	2ABL ₁₂	25.62
3-fenildodecano	3ABL ₁₂	24.83
4-fenildodecano	4ABL ₁₂	24.38
5-fenildodecano	5ABL ₁₂	24.13
6-fenildodecano	6ABL ₁₂	24.03
2-feniltridecano	2ABL ₁₃	27.69
3-feniltridecano	3ABL ₁₃	26.92
4-feniltridecano	4ABL ₁₃	26.46
5-feniltridecano	5ABL ₁₃	26.19
6 y 7-feniltridecano	6&7ABL ₁₃	26.08
2-feniltetradecano	2ABL ₁₄	29.68
3-feniltetradecano	3ABL ₁₄	28.93
4-feniltetradecano	4ABL ₁₄	28.46
5-feniltetradecano	5ABL ₁₄	28.20
6-feniltetradecano	6ABL ₁₄	28.07
7-feniltetradecano	7ABL ₁₄	28.01

Tabla II.- Iones usados para la identificación de los isómeros de los ABL.

Compuesto	Ión de confirmación	Ión m/z
2ABL _{10,11,12,13,14}	105	91
3ABL _{10,11,12,13,14}	119	91
4ABL _{10,11,12,13,14}	133	91
5ABL _{10,11,12,13,14}	147	91
6ABL _{11,12,13,14}	161	91

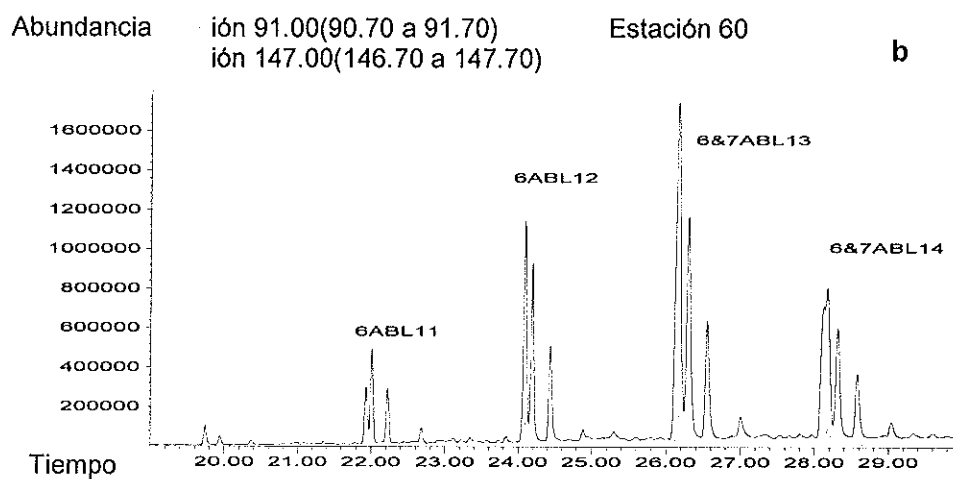
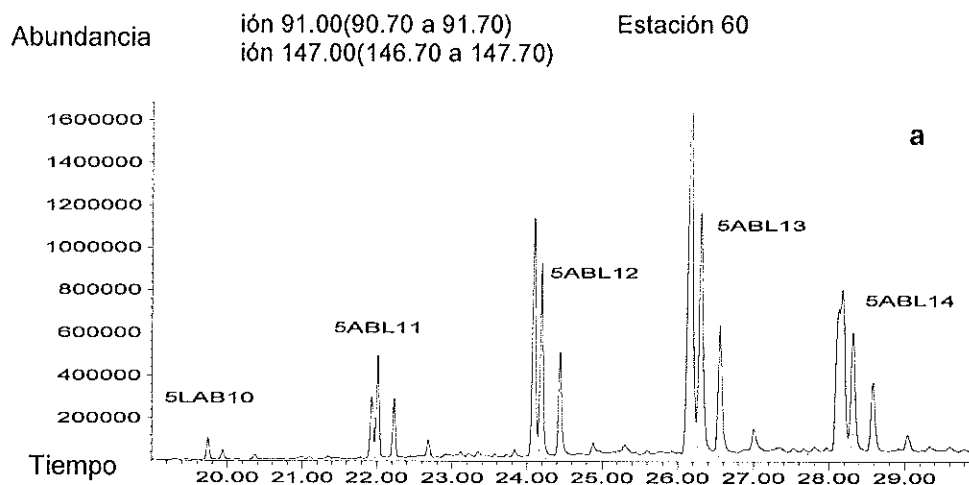


Figura 5.- Cromatogramas que muestran la utilización del ión de cuantificación y el ión de confirmación para la identificación de los ABL: (a) identificación de los isómeros unidos en la posición 5 de la cadena alquílica y (b) identificación de los isómeros unidos en la posición 6 de la cadena alquílica

Determinación de la fracción de tamaño de grano <63 μm

Para la determinación de la fracción <63 μm se utilizaron diez gramos de sedimento los cuales se tamizaron con una malla Nitex® de 63 μm durante aproximadamente cuatro horas en un agitador mecánico. Antes de tamizar los sedimentos, se eliminó la materia orgánica de acuerdo al método descrito por Mook y Hoskin (1982), el cual consiste básicamente en oxidarla durante cuatro horas con hipoclorito de sodio al 10% a una temperatura de 100° C. Se repite el procedimiento tres veces, haciendo lavados con agua desionizada entre cada adición.

Concentración de carbono orgánico (CO)

Para el análisis del CO se pesaron 0.5 g de la muestra homogenizada, la cual fue tratada con HCl 0.1 M para remover carbonatos. Las muestras acidificadas fueron secadas a 40° C. Finalmente se rehomogenizaron y fueron analizadas usando un analizador marca Carlo Erba Modelo 1106 conectado a un integrador Spectra Physics Minigrator.

Cálculo de concentración

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

$$C = (A_s \times I_{surr}) / [(A_{surr} \times FR) \times (V_e/V_s)] \quad (2)$$

En donde:

C = concentración en el extracto de la muestra (ng/g)

A_s = área del compuesto a ser medido.

A_{surr} = área del estándar surrogado

I_{surr} = concentración del estándar surrogado/volumen final del extracto

V_e = Volumen final del extracto (mL)

V_s = cantidad de la muestra originalmente extraída

FR = factor de respuesta

El factor de respuesta se determinó para cada familia de ABL (FR de ABL₁₀, ABL₁₁, ABL₁₂, ABL₁₃ y ABL₁₄) en base al estándar de ABL de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$FR = \text{promedio de } (A_s \times C_{ir}) / (A_{rec} \times C_s) \quad (3)$$

En donde :

A_s = área del ABL correspondiente

A_{rec} = área del estándar de recuperación deuterado

C_{ir} = concentración del estándar de recuperación deuterado

C_s = concentración del ABL correspondiente.

Porcentaje de recuperación

La recuperación de los compuestos está basada en la cantidad específica de estándar de recuperación que es agregado al extracto final, justamente antes del análisis en el GC/MS. El porcentaje de recuperación es parte del control de calidad dentro del procedimiento de extracción de los compuestos. Este porcentaje nos indica la eficiencia en los diferentes pasos del análisis. En general se consideraron como muestras de buena calidad aquellas cuyo porcentaje de recuperación fue mayor o igual al 50%.

$$\% \text{ recuperación} = (A_{surr} \times C_{rec}) / (C_{surr} \times A_{rec} \times FR_{ref}) \quad (4)$$

En donde:

A_{surr} = área del estándar surrogado

A_{ref} = área del estándar de recuperación

C_{ref} = concentración del estándar de recuperación

C_{surr} = concentración del estándar surrogado

FR_{ref} = factor de respuesta para el acenafteno y fenantreno no deuterados.

En donde:

$$FR_{ref} = (A_{fen} \times C_{mfen}) / (A_{ace} \times C_{mace}) \quad (5)$$

A_{fen} = área del fenantreno

A_{ace} = área del acenafteno

C_{mace} = concentración del acenafteno de la mezcla estándar

C_{mfen} = concentración del fenantreno de la mezcla estándar

Limite de detección (LD)

El LD fue calculado por el producto obtenido de utilizar tres veces la desviación estándar del ruido de fondo (DSR). El ruido se define como el total de las señales presentes en el cromatograma de un blanco de procedimiento y solo se integraron las señales comprendidas dentro del rango de aparición de los ABL (Vial y Jardy, 1999).

$$LD = 3 \times DS \text{ (ruido)} \quad (6)$$

Cálculo de degradación

El cálculo de degradación esta basado en la razón de isómeros internos (I) sobre los externos (E) de acuerdo a los experimentos de Takada e Ishiwatari (1990). El comportamiento de la degradación utilizando el índice I/E fue ajustado a una ecuación no lineal (Ecuación 7). Debido al comportamiento de la ecuación fuera de los rangos de los datos extremos de la curva, aquellos valores del índice menores a 0.79 se tomaron como 0% de degradación y valores mayores a 10 fueron tomados como 99% de degradación.

$$\% \text{ de degradación} = 39.923 \times \ln(I/E) + 8.0813 \quad (7)$$

Estatadística utilizada

Caracterización

Con el fin de caracterizar cada una de las zonas, se determinaron medidas de tendencia central y dispersión como la media (promedio), la mediana, desviación estándar (DS) y el coeficiente de variación (C.V).

Diferencias entre las zonas de trabajo

Para determinar si hay diferencias estadísticamente significativas entre cada zona, se aplicó una prueba no paramétrica de Kruskal y Wallis para más de dos muestras independientes bajo la suposición de que las n muestras son muestras aleatorias de sus respectivas poblaciones e independientes entre sí.

Hipótesis en la prueba Kruskal-Wallis:

H_{01} : zona norte = zona centro = zona sur; en base a la concentración total de ABL

H_{02} : zona norte = zona centro = zona sur; en base al porcentaje de degradación de ABL

La hipótesis alterna es:

$H_{a1,2}$: Al menos una es diferente

Si al menos una zona es diferente, se procede a hacer pruebas *a posteriori* para determinar cual de las tres es la diferente.

Relación y asociación

Se realizó un análisis de regresión lineal simple a un 95% de nivel de confianza con el fin de determinar si el porcentaje de CO y el de la fracción de tamaño de grano del sedimento $<63 \mu\text{m}$ tiene influencia sobre la suma de la concentración total de ABL (ΣABL), así como el grado de asociación entre las dos variables por medio del coeficiente de determinación (r^2).

De la misma manera, se utilizó el análisis de regresión lineal simple con PCB's vs ΣABL , PAH's vs ΣABL y de los DDT's vs ΣABL , si el valor del coeficiente de determinación es más cercano a uno podríamos decir que tienen un comportamiento similar y que pudieran provenir de la misma fuente dadas las características químicas comunes entre estos compuestos.

Porcentaje de área que presenta influencia de las aguas residuales

Para determinar el porcentaje de área que presentó influencia de las aguas residuales en cada zona, se tomó en cuenta el factor de área de cada una de las zonas. Se considera que el punto de muestreo ha tenido contacto con la aguas residuales si la estación muestra una concentración de ABL mayor o igual al LD. El porcentaje de contacto se calculó de acuerdo a la ecuación 8 (Thompson *et al.*, 1992).

$$\% \text{ de afectación} = \frac{(n \times f) \times 100}{(N \times f)} \quad (8)$$

En donde:

n = número de estaciones en la que la concentración de los ABL se encontró por arriba del LD

N = número total de las estaciones en cada zona

f = factor de inclusión de área de la zona correspondiente.

RESULTADOS

Las Figuras 6 y 7 muestran algunos ejemplos de cromatogramas obtenidos en el presente trabajo. En la figura 6a podemos observar el cromatograma de un detergente comercial, mientras que en la figura 6b se muestra el cromatograma de una muestra típica de sedimento. En las figuras 7a y 7b se puede observar el cromatograma de un blanco de procedimiento con la escala vertical normal y con la escala vertical expandida, respectivamente. En este último cromatograma no se identificaron picos característicos de ABL a pesar de su expansión vertical. Esto muestra que los procedimientos de limpieza de los materiales de trabajo, así como los procedimientos durante el análisis, no contaminaron con ABL los recipientes utilizados en esta investigación.

Alquíl bencenos lineales

La concentración (en ng/g peso seco) de Σ ABL detectados en cada estación se muestra en la Figura 8 y Figura 27 (Anexo). El intervalo de concentración para éstos compuestos fue de 1.7 a 73.2 en la zona norte, de 2.6 a 92.9 en la centro y de 1.8 a 89.9 ng/g en la zona sur. La estación 60 de la zona centro presentó un valor tres órdenes de magnitud mayor por lo que se consideró como un dato anómalo y se excluyó en los cálculos de parámetros estadísticos. Por el contrario en la estación 80 de la zona sur, la concentración de Σ ABL está por debajo del límite de detección del método. El LD fue de 1.1 ng/g de peso seco en base a una muestra de 30 g. El porcentaje de recuperación promedio fue del $65 \pm 17\%$.

La Tabla III muestra los valores obtenidos de las medidas de tendencia central y de dispersión de los datos en cada una de las zonas. Los valores más altos del promedio, de la mediana y de la DS se presentan en la zona centro (32, 23.9 y 27.2 ng/g respectivamente). Esta zona mostró sin embargo el menor valor de CV (85 %). En la Figura 9 se observa una presentación usual de cajas y bigotes, la cual es útil porque ofrece información acerca del sesgo de la forma de distribución de los cuartiles, así como información sobre los valores extremos de los datos (Samuels, 1989). En esta figura se observa que existe una aparente diferencia entre las zonas, notándose que la zona centro es la que presenta el mayor grado de contaminación, en contraste con la zona norte y sur. Con el fin determinar las significancias de estas diferencias se aplicó

una prueba estadística no paramétrica de Kruskal y Wallis. En donde se obtuvo que las concentraciones de Σ ABL en las zonas del área de estudio no son diferentes, con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

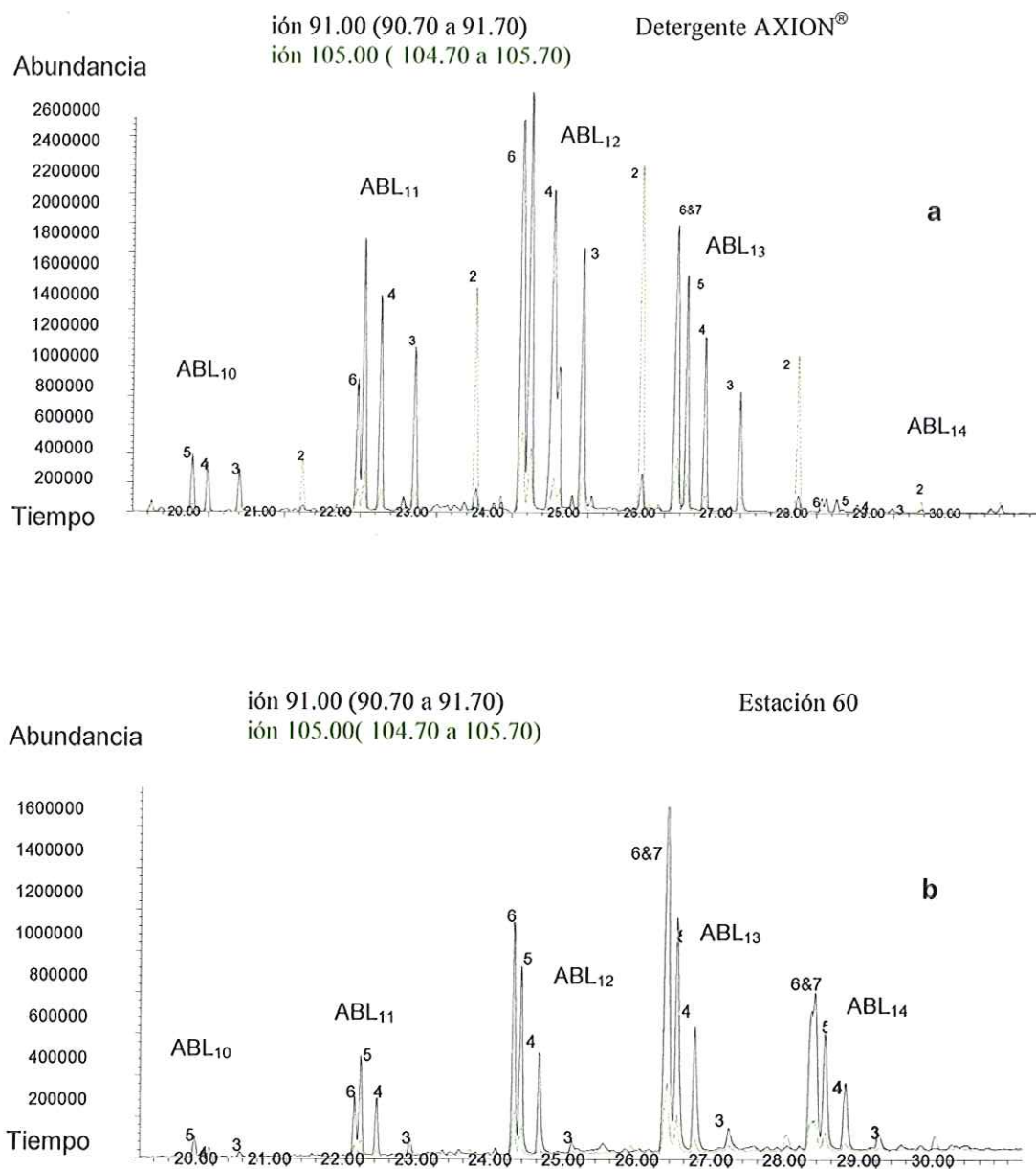


Figura.6.- Cromatograma de (a) un detergente comercial y (b) de una muestra de sedimentos.

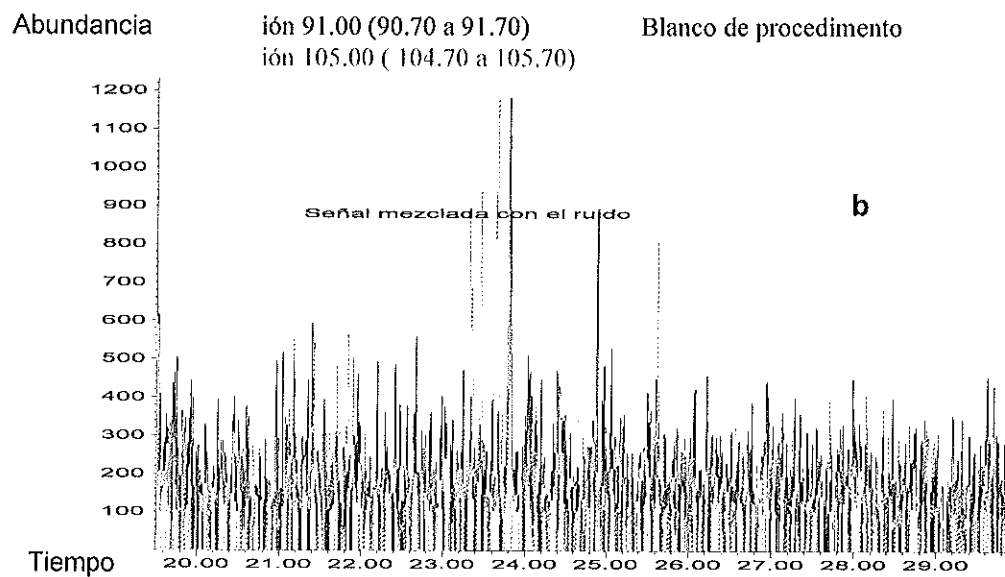
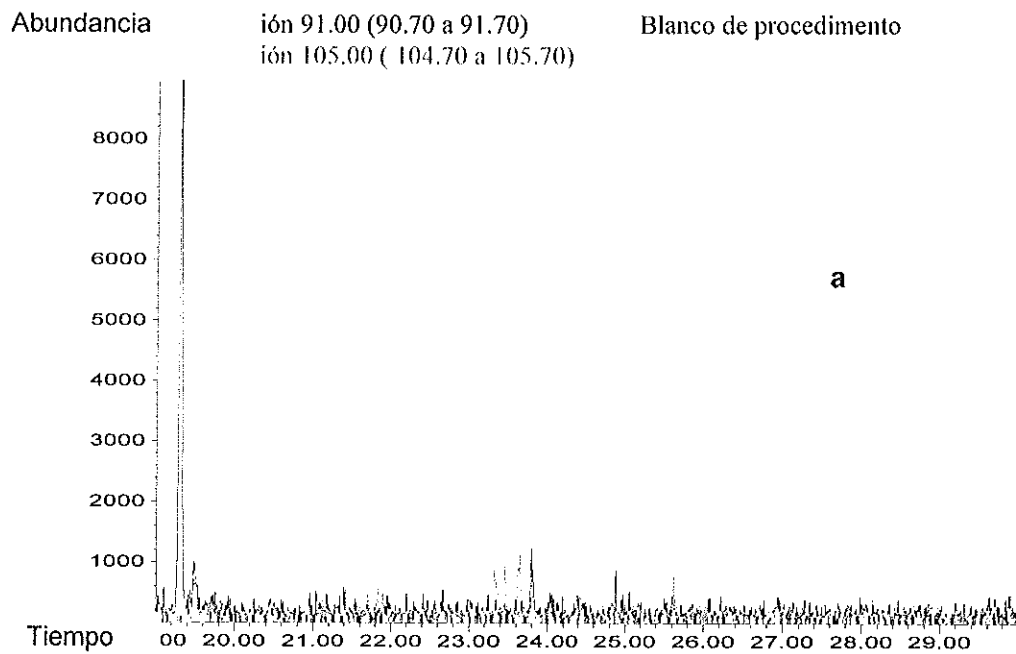
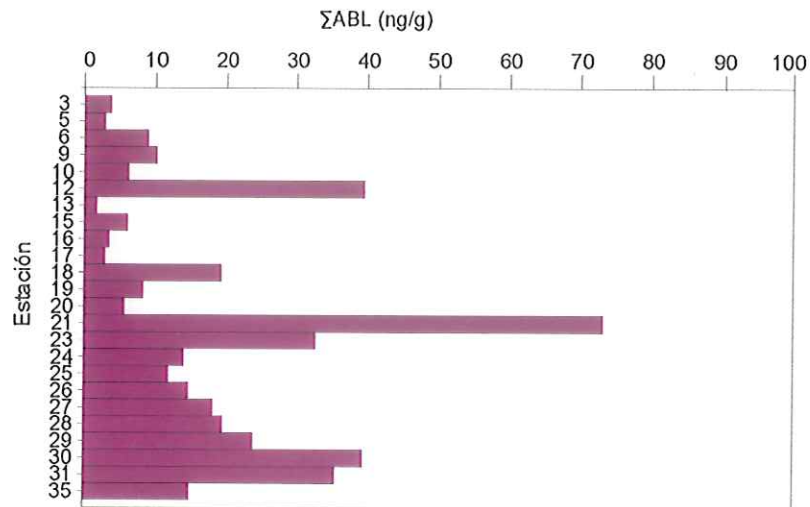
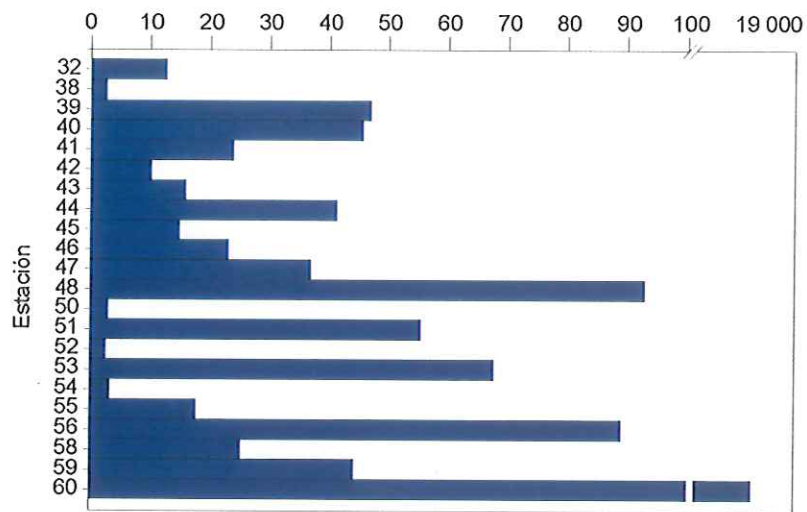


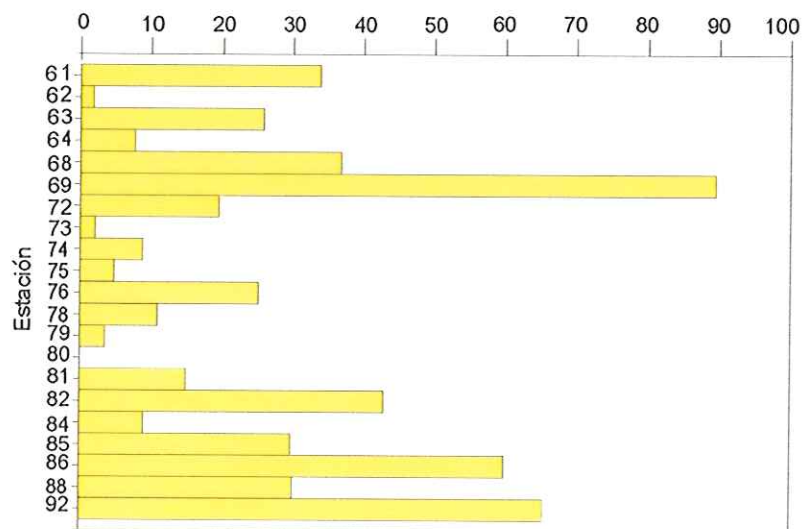
Figura 7.- Cromatograma típico de un blanco de procedimiento: (a) vista normal y (b) vista expandida de la señal base.



a



b



c

Fig 8.- Concentración de Σ ABL (ng/g) en: (a) zona norte, (b) centro y (c) sur.

Tabla III.- Medidas de tendencia central y de dispersión de la concentración de Σ ABL, en cada zona de estudio.

Zonas	Promedio (ng/g)	Mediana (ng/g)	DS (ng/g)	C.V. (%)
Norte	17.4	12.9	16.7	100
Centro	32.0	23.9	27.2	85
Sur	24.9	19.4	23.8	100

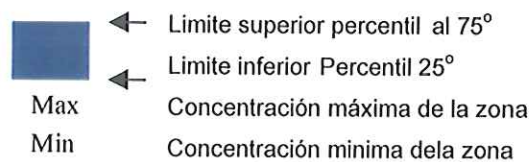
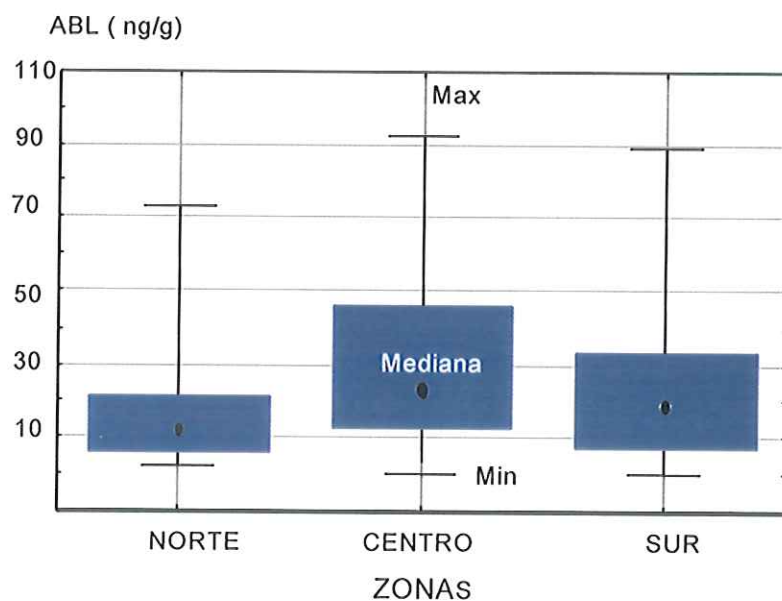


Figura 9.- Gráfica de cajas y bigotes en base a la mediana y valores máximos y mínimos de la concentración de Σ ABL en cada zona de estudio.

Relación y asociación

Las Figuras 10a y 10b muestran que no existe una relación lineal entre el porcentaje de CO y la concentración de Σ ABL (%CO vs Σ ABL), ni entre el porcentaje de la fracción de tamaño de grano $<63 \mu\text{m}$ y la concentración de Σ ABL (% $<63 \mu\text{m}$ vs Σ ABL) a un nivel de confianza del 95%. El valor del coeficiente de determinación en las zonas de estudio fueron más cercanos a cero (0.1 a 0.4) que a la unidad (ver Tabla IV). En las Figuras 10c y 10d se observan las relaciones tipo lineal encontrada entre %CO vs Σ ABL para los sedimentos de la Bahía de Tokio (Takada et al., 1992) y de Port Phillip (Murray y Gibbs, 1987), respectivamente, en donde tampoco se encontró una relación lineal. Esto indica aparentemente que no existe efecto ni del tamaño de grano ni de la materia orgánica en la concentración de los ABL.

Tabla IV.- Coeficiente de determinación (r^2) para cada zona en base a una relación lineal entre la fracción de tamaño de grano $<63 \mu\text{m}$ vs Σ ABL y %CO vs ABL.

Parámetro	Norte	Centro	Sur	Relación y asociación
r^2	0.09	0.07	0.06	% <63 vs Σ ABL
r^2	0.19	0.024	0.04	%CO vs Σ ABL

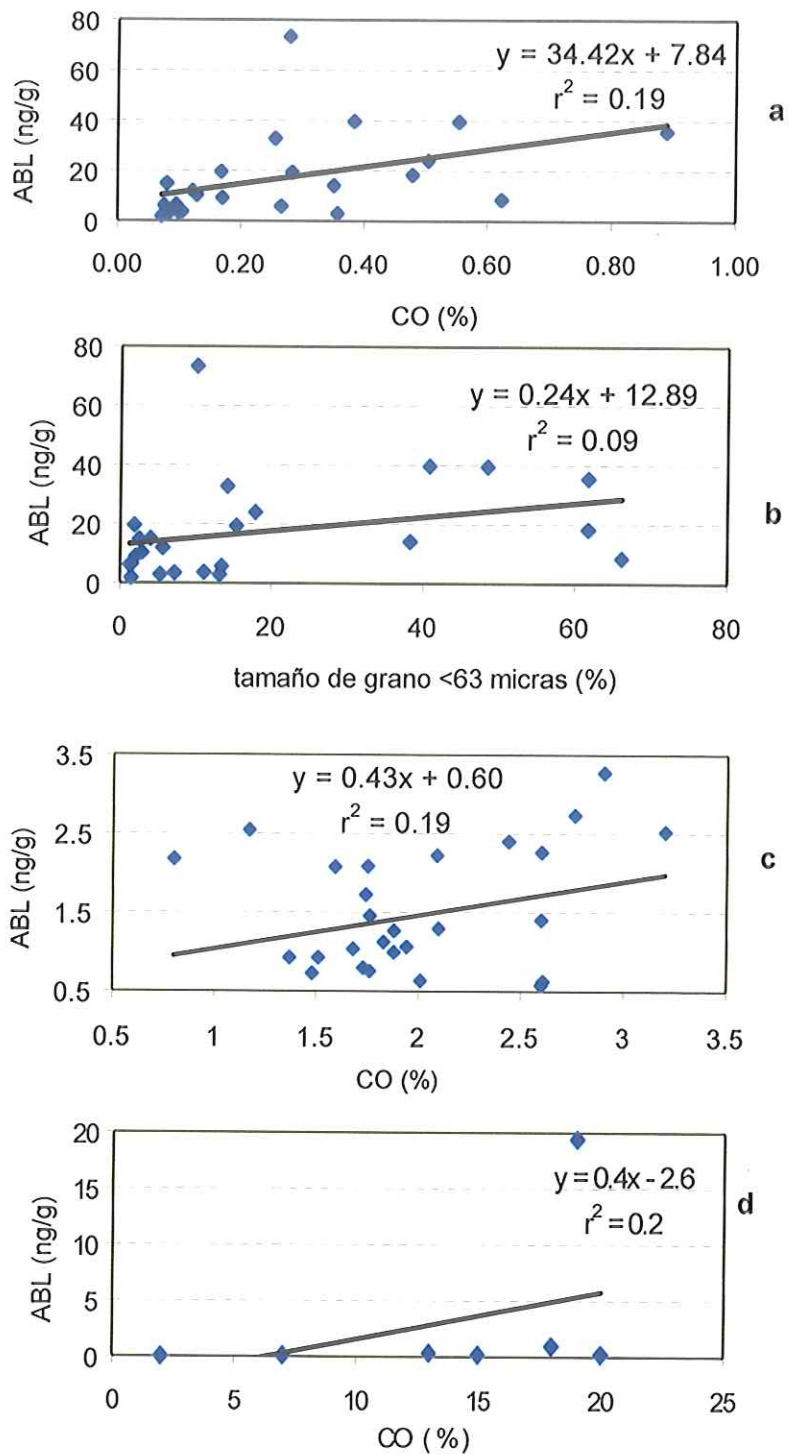


Figura10.- Análisis de regresión y coeficiente de determinación del: (a) %CO vs Σ ABL de los sedimentos de la zona norte, (b) % < 63 μ m vs Σ ABL de los sedimentos de la misma zona, (c) %CO vs Σ ABL de sedimentos de la Bahía deTokio y (d) % CO vs Σ ABL de sedimentos de la Bahía de Port Phillip.

DISTRIBUCION SUPERFICIAL DE Σ ABL

Zona norte

En la Figura 11 se muestra la distribución superficial de la concentración de Σ ABL en la zona norte. En general se encontraron las mayores concentraciones hacia afuera de la línea de costa y cercanas a la isobata de los 200 m. En dirección norte-sur estos compuestos parecen formar tres centros concéntricos donde están acumulándose de manera temporal. Uno de estos centros se ubica enfrente de la PTPB, cercano a la isobata de los 200 m.

Zona centro

En la Figura 12 se puede ver la distribución superficial de la concentración de Σ ABL en la zona centro. La forma más angosta de su plataforma no permite distinguir claramente un patrón. Sin embargo se puede observar una tendencia a acumularse hacia fuera de la línea de costa así como una posible fuente puntual en la parte sur de esta zona, cercana a Punta Salsipuedes.

Zona sur

En la Figura 13 se muestra la distribución superficial de la concentración de Σ ABL en la zona sur. En esta zona la distribución forma dos centros temporales en donde parecen estar acumulándose estos compuestos, uno en dirección noroeste hacia la parte media de la bahía y en forma concéntrica, otro en la parte sureste adyacente a Punta Banda, cuya forma sugiere que provienen de este lugar.

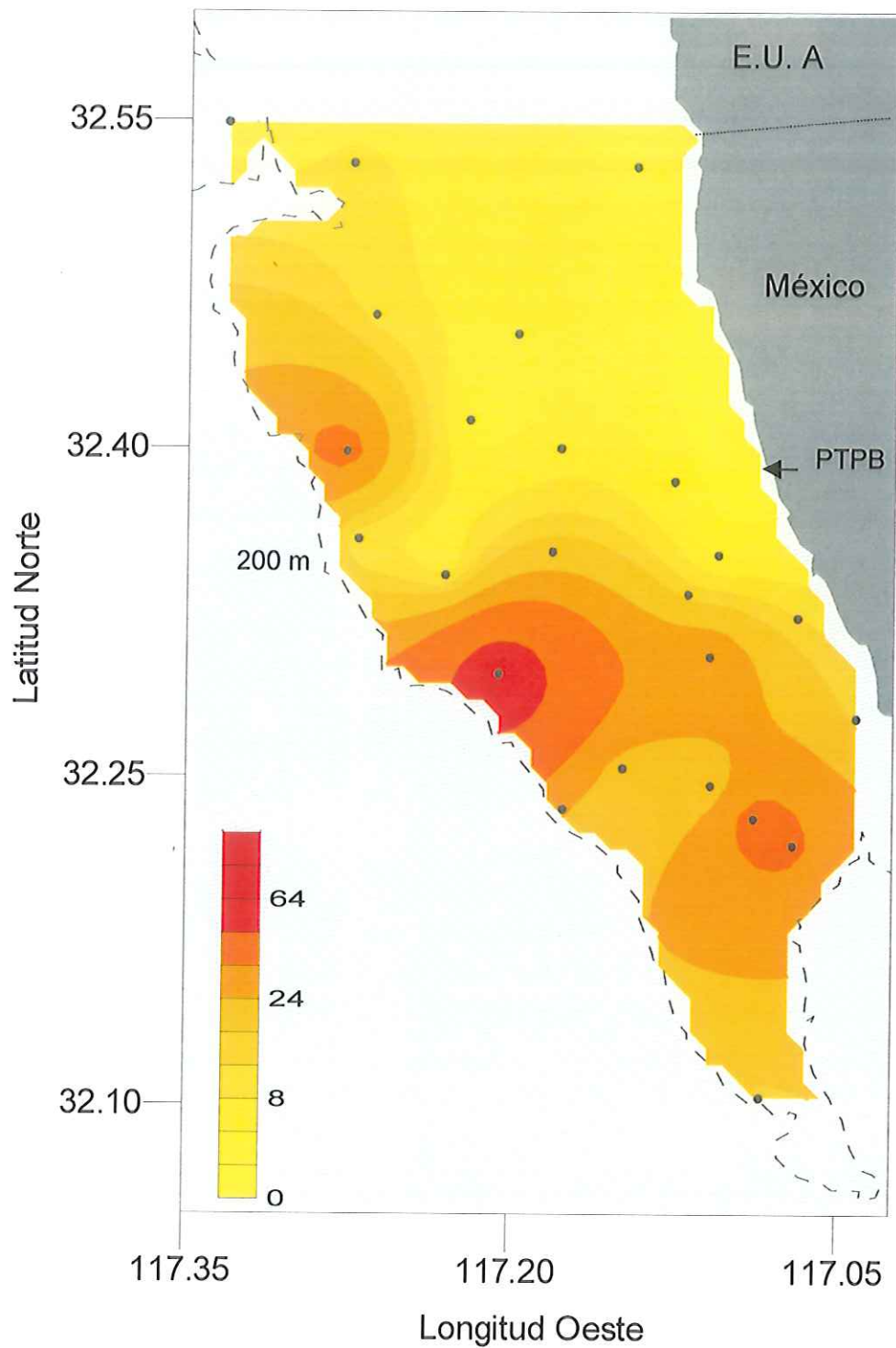


Figura 11.- Distribución superficial de Σ ABL en ng/g de peso seco en la zona norte.

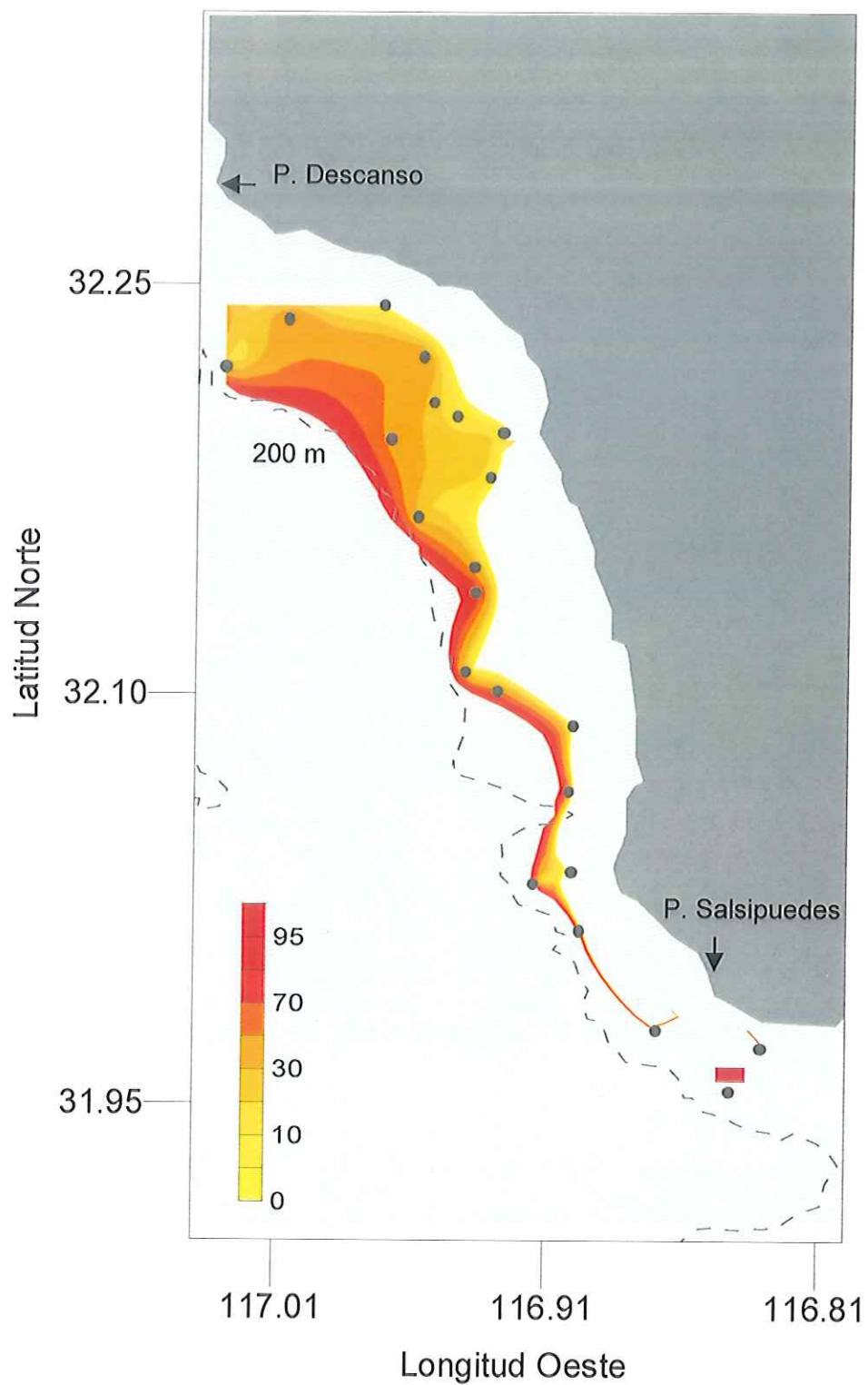


Figura 12.- Distribución superficial de ΣABL en ng/g de peso seco en la zona centro.

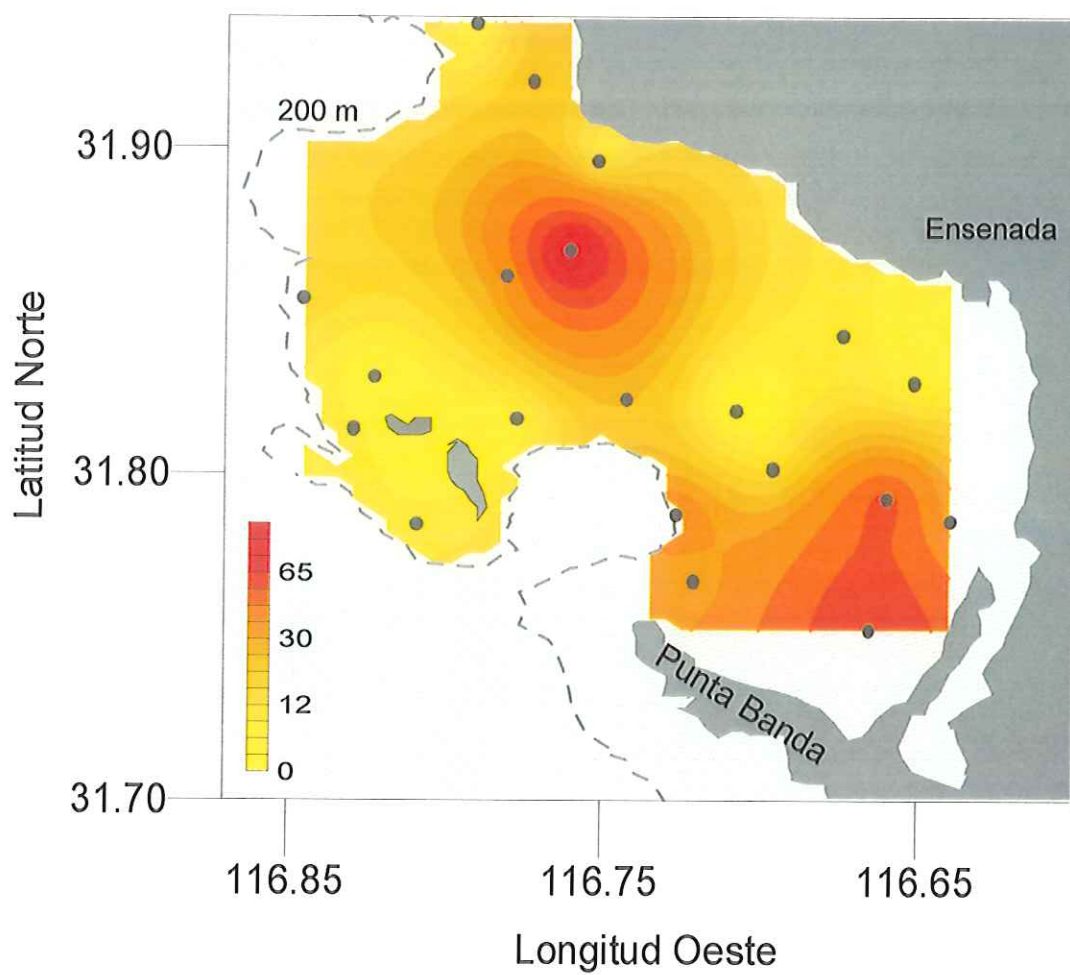


Figura 13.- Distribución superficial de ΣABL en ng/g de peso seco en la zona sur.

Porcentaje de afectación

Los porcentajes de afectación muestran que prácticamente todas las estaciones del área de estudio han tenido contacto con las aguas residuales. Se encontraron concentraciones de Σ ABL mayores al LD en cada una de las estaciones de la zona norte, centro y sur, a excepción de una estación de la zona sur en donde no se detectaron estos compuestos (TablaVII, Anexo). Sin embargo esto sólo nos indica que las aguas residuales han estado en contacto con los sedimentos del área de estudio pero no el grado de contaminación.

Relación y asociación de los Σ ABL con los COP's

En la Figura 14 se observa claramente que no existe una relación lineal entre los PCB's vs Σ ABL, PAH's vs Σ ABL y de los DDT's vs Σ ABL a un nivel de confianza del 95%. El valor del coeficiente de determinación en las zonas de estudio es más cercano al cero (0.002 a 0.5) que a la unidad. En general los valores más bajos para este coeficiente son los que presentan las relaciones entre los PAH's y los ABL (Tabla V).

Tabla V.- Coeficiente de determinación (r^2) para cada zona en base a una relación lineal entre PCB's vs Σ ABL, PAH's vs Σ ABL y DDT's vs Σ ABL.

Parámetro	Norte	Centro	Sur	Relación y asociación
r^2	0.02	0.16	0.12	PCB's vs Σ ABL
r^2	0.002	3.0×10^{-5}	0.11	PAH's vs Σ ABL
r^2	0.09	0.25	0.10	DDT's vs Σ ABL

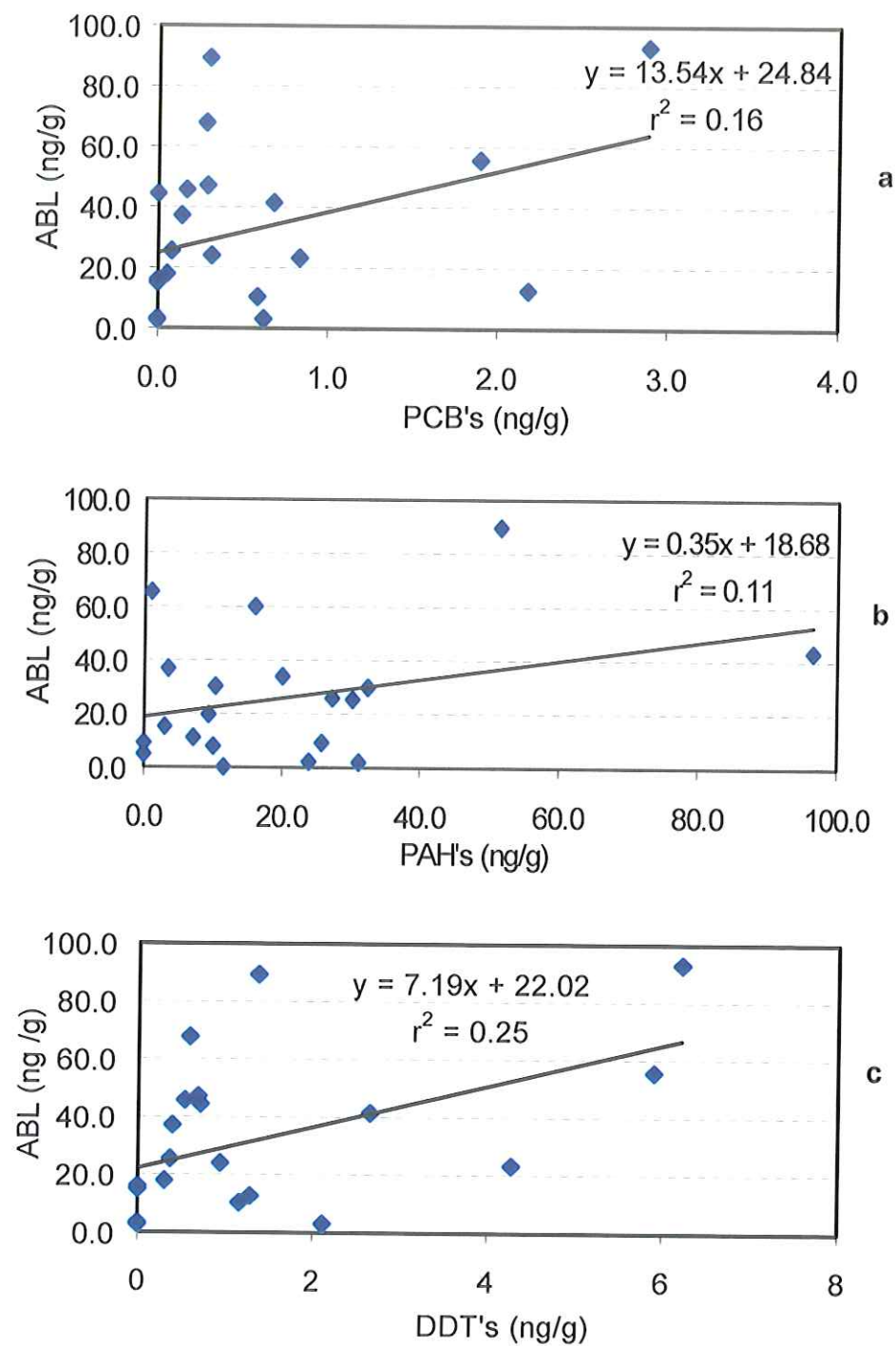


Figura 14.- Análisis de regresión y coeficiente de determinación de PCB's vs Σ ABL de la zona centro, (b) PAH's vs Σ ABL de la zona sur y (c) DDT's vs Σ ABL de la zona centro.

Degradación

Se sabe que las moléculas de ABL pueden sufrir degradación en medios ambientes aeróbicos, lo que tiende a disminuir su concentración en el medio acuoso (Takada e Ishiwatari, 1990). En este caso se utilizaron dos indicadores que nos permiten ver la degradación de estas moléculas. Estas dos medidas de degradación son la composición isomérica y la composición de acuerdo a la longitud de su cadena. Para analizar la composición isomérica se utilizó el índice I/E de acuerdo con la ecuación 1, así como el porcentaje de isómeros externos e internos de la Σ ABL. Mientras que para observar el cambio en la composición en relación a la longitud de su cadena, se determinó el enriquecimiento relativo de los isómeros de ABL de cadena larga (ABL₁₃ y ABL₁₄) con respecto a sus isómeros de los ABL de cadena corta (ABL₁₀, ABL₁₁).

Índice I/E y porcentaje de degradación

Este parámetro y el porcentaje de degradación para cada estación se muestran en la Tabla VI. En la zona norte sus valores fluctuaron entre 0.24 y 4.58, de 0 a 1.88 en la zona centro y de 0 a 1.44 en la zona sur, a excepción de los valores de las estaciones 6 y 32 cuyo índice fue de 31.9 y 13, respectivamente. Los valores mayores del porcentaje de degradación se encontraron en la zona norte, especialmente en las estaciones ubicadas cercanas a la frontera México- E.U.A (5, 6, 9, 10). El porcentaje de degradación promedio es mayor en la zona norte que en la zona centro y este a su vez es mayor que el de la zona sur (21.3% > 15.9% > 8.4%, respectivamente). Sin embargo estos valores no son significativamente diferentes a nivel de confianza estadístico del 95%.

Para determinar algún cambio en la composición isomérica de ABL o en relación a la longitud de su cadena, es necesario contar con un patrón original de los ABL. En esta investigación se tomó como huella original de ABL al patrón obtenido con la combinación de algunos detergentes comerciales frecuentemente utilizados en el área de estudio. Bajo la suposición de que son utilizados en la misma proporción, se tomó entonces como patrón de comparación al promedio de cada uno de los 26 isómeros identificados en los detergentes y se le identificó con el nombre de "mezcla".

En la Figura 15a se muestra el porcentaje de isómeros internos y externos de los ABL totales para los detergente utilizados. En esta figura se observa que el porcentaje de la isómeros internos es de ~ 60% y para los isómeros externos de ~ 40%. De la misma manera se observa en esta figura que la composición isomérica entre cada detergente comercial es prácticamente igual. Sin embargo con el fin de poder obtener diferencias más detalladas que permitan hacer mejores comparaciones en relación a esta composición, se analizó la proporción de los isómeros internos y externos para cada familia de ABL (ABL₁₀, ABL₁₁, ABL₁₂, ABL₁₃ y ABL₁₄). En la Figura 15b se muestra que en las familias del ABL₁₄, ABL₁₃ y ABL₁₂ el porcentaje de isómeros externos e internos es muy similar (~60% de isómeros externos y ~40% de isómeros internos) mientras que en la familia del ABL₁₁ el porcentaje de ambos isómeros es aproximadamente igual (~50%). Finalmente en la familia del ABL₁₀ esta proporción se invierte, encontrando un mayor porcentaje de isómeros internos (~65%) que de isómeros externos (~35%).

En la Figura 16 se observa el porcentaje de estaciones que muestran enriquecimiento de isómeros externos o de isómeros internos así como aquellos que no presentan enriquecimiento. De la misma forma se muestran las estaciones en las que no se detectan ninguna de esta dos clases de isómeros. Los isómeros de la familia del ABL₁₄ no se encontraron en el 95% de las estaciones, mientras que el porcentaje restante de estaciones presentan enriquecimiento de isómeros internos. Si solo consideramos a los isómeros de la familia del ABL₁₃, observamos que el ~45% de las estaciones presentan enriquecimiento de isómeros externos, ~20% de isómeros internos, mismo porcentaje de estaciones en las que no se detectan isómeros de esta familia y un ~10% que no presenta enriquecimiento alguno. En base a la familia del ABL₁₂, aproximadamente el 65% de las estaciones presentan enriquecimiento de isómeros externos, el ~20% de isómeros internos, un 10% aproximadamente no presentan enriquecimiento y en el porcentaje restante de estaciones no se detecta a esta familia de ABL. En el caso de la familia del ABL₁₁, el ~90% las estaciones mostraron un enriquecimiento de isómeros externos. Finalmente con la familia de ABL₁₀, el ~60% de las estaciones presenta un enriquecimiento de isómeros externos, aproximadamente el 20% tienen enriquecimiento de isómeros internos y en el ~20% restante no se detectan a esta familia de compuestos.

Tabla VI.- Índice I/E y porcentaje de degradación en la zona de estudio.

Norte			Centro			Sur		
Estación	I/E	% deg	Estación	I/E	% deg	Estación	I/E	% deg
3	NA	NA	32	13.0	99	61	1.2	14.4
5	3.9	62.6	38	0.0	0.0	62	0.0	0.0
6	31.9	99	39	1.1	12.4	63	1.3	17.6
9	1.4	20.5	40	1.4	20.5	64	0.4	0.0
10	4.6	68.8	41	1.7	28.6	68	1.1	12.1
12	1.2	14.4	42	0.9	5.1	69	1.2	13.6
13	NA	NA	43	1.2	14.8	72	1.1	10.1
15	0.2	0.0	44	0.7	0.0	73	0.0	0.0
16	NA	NA	45	1.1	11.7	74	1.5	23.4
17	0.9	1.4	46	0.5	0.0	75	0.0	0.0
18	1.0	9.2	47	1.3	17.0	76	1.1	11.2
19	0.8	0.0	48	1.0	8.9	78	1.2	16.2
20	1.2	16.3	50	0.0	0.0	79	NA	NA
21	1.0	8.0	51	1.1	10.9	80	NA	NA
23	1.2	16.5	52	2.0	35.1	81	1.2	14.0
24	1.7	29.8	53	0.8	1.1	82	1.0	8.4
25	1.2	14.1	54	0.9	1.6	84	0.8	0.0
26	0.8	0.0	55	1.2	14.6	85	1.1	12.9
27	1.2	14.3	56	1.1	11.0	86	0.8	0.7
28	1.5	24.3	58	1.1	11.3	88	0.9	1.7
29	1.1	10.2	59	1.1	11.9	92	0.9	3.6
30	1.2	13.9	60	1.9	33.3			
31	1.1	13.3						
35	1.1	10.1						

NA : la razon I/E no se pudo aplicar ya que no se detectó el ABL₁₂

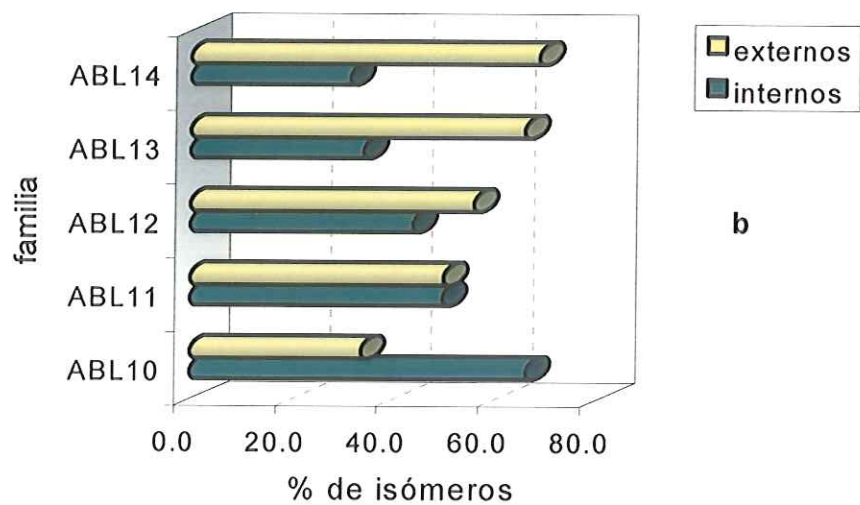
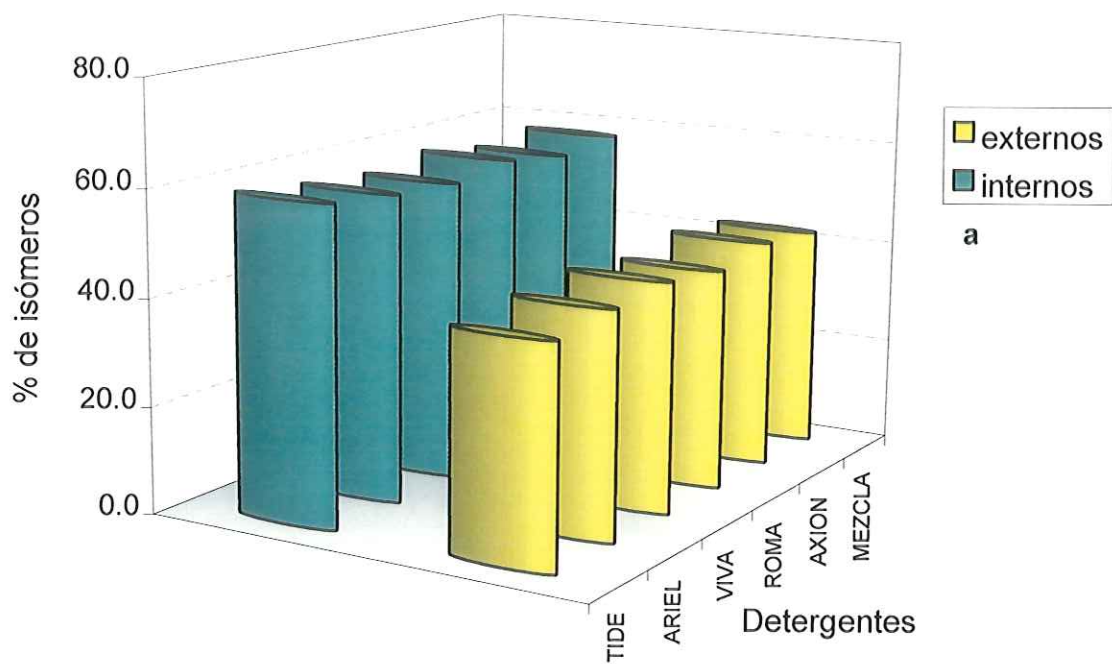


Figura 15.- Patrón de composición de ABL en base al porcentaje a los isómeros internos y externos de (a) Σ ABL y (b) para cada familia de ABL.

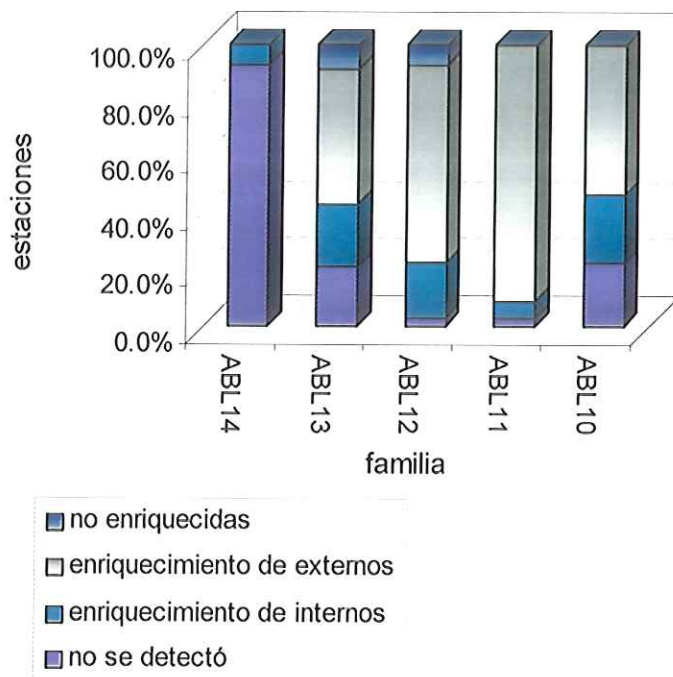


Figura 16.- Porcentaje de estaciones que muestran enriquecimiento de isómeros externos o de isómeros internos, así como las que no presentan enriquecimiento y en las que no detectó a ninguno de estos isómeros.

En la Figura 17a se muestra el patrón ABL en relación a la longitud de su cadena. En esta figura podemos observar que los porcentajes obtenidos son similares entre cada detergente comercial, con excepción del detergente comercial VIVA®. La mezcla obtenida tiene un ~40% de ABL₁₂, un ~30% del ABL₁₃, un ~20% de ABL₁₁, así como un ~5% del ABL₁₀ y ABL₁₄. En la Figura 17b se muestra el porcentaje de las estaciones que presentan enriquecimiento de los ABL de cadena corta (ABL₁₀ y ABL₁₁) en relación a los de cadena larga (ABL₁₄ y ABL₁₃). En esta figura podemos observar que un gran porcentaje de estaciones muestran enriquecimiento (87% de las estaciones de la zona norte, 90% de la zona centro y el 100% de la zona sur). Esto es observado también en la Figura 18 en la cual se muestran algunas estaciones que presentan este enriquecimiento.

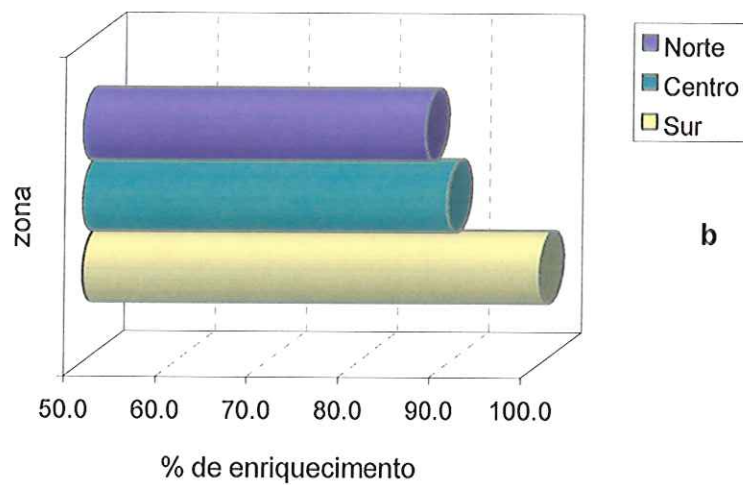
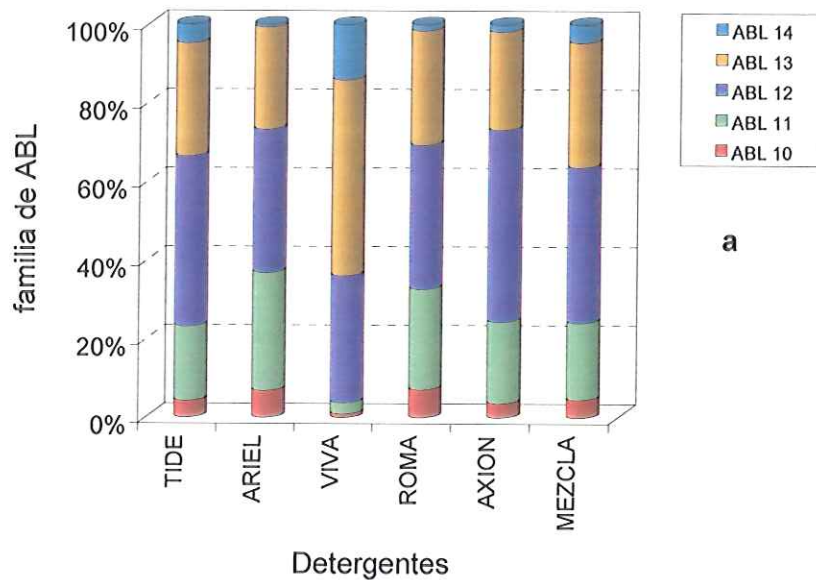


Figura 17.- Patrón de los detergentes (a) en base al porcentaje acumulativo de la longitud de la cadena alquil de los ABL y (b) el porcentaje de enriquecimiento de ABL de cadena corta (ABL₁₀, ABL₁₁) en relación a los de cadena larga (ABL₁₃, ABL₁₄), para cada zona.

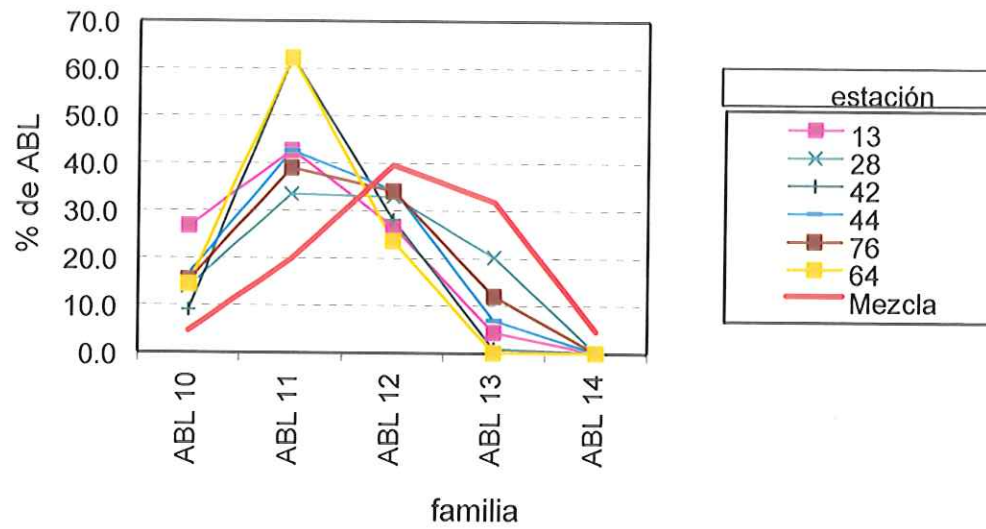


Figura 18.- Ejemplos en algunas estaciones del área de estudio en donde se observa el enriquecimiento de ABL de cadena corta en relación a los de cadena larga.

DISCUSIONES

Concentración de Σ ABL en el área de estudio y en otras zonas

En el área de estudio las concentraciones de Σ ABL coinciden con los intervalos de concentración reportado por Raymundo y Preston (1992) para los sedimentos de la parte oeste del Mar del Norte (2.5 a 84.8 ng/g de Σ ABL), con los de Zeng *et al.* (1997) en sedimentos cercanos a la PLWTP en San Diego, Cal. (1.2, 35.2 y 39.2 ng/g de Σ ABL), así como con las mediciones de la concentración reportadas por Hartmann *et al.* (2000) para sedimentos de la Bahía de Narragansett (mediana de 50 ng/g de Σ ABL). Sin embargo son menores que las concentraciones reportadas por Eganhouse *et al.* (1983, 2000) en un estudio realizado en sedimentos cercanos a la descarga de aguas residuales de JWPCP situada en los Angeles, California (1.1 a 21.4 μ g/ g de Σ ABL). Desafortunadamente, no se cuenta con información previa en el área de estudio, para poder hacer una comparación temporal de estos compuestos.

Es probable que las diferencias observadas entre las concentraciones de Σ ABL en este trabajo y las reportadas por Eganhouse *et al.* (2000) estén relacionadas con los volúmenes de las aguas residuales vertidos en cada zona y la forma de descarga. Por ejemplo, SCCWRP (1999) reporta que la PLWTP y la PTPB descargaron la mitad (6.77×10^8 L/día) y la séptima parte (1.72×10^8 L/día) del volumen descargado por la JWPCP (13.4×10^8 L/día), respectivamente. En cuanto a la forma de descarga la planta de JWPCP y la PLWTP lo hacen mediante un emisor submarino a 63 y 90 m de profundidad, respectivamente. En contraste con las plantas de tratamiento ubicadas en el área de estudio en donde las aguas de desecho son vertidas sobre la línea de costa. Lo cual concuerda con lo reportado por Hartmann *et al.* (2000). Estos autores mencionan que las bajas concentración de ABL en los sedimentos de la Bahía de Narragansett en comparación con las encontradas en la Bahía de Tokio, puede ser consecuencia de densidad poblacional de cada lugar. La Bahía de Narragansett tiene un población 25 veces menor que la del área metropolitana de Tokio. Entre cada zona las concentraciones de Σ ABL no presentan diferencias estadísticamente significativas. Posiblemente esto sea consecuencia de la amplia dispersión de estos compuestos (Takada *et al.*, 1992; Chalaux *et al.*, 1992; Raymundo y Preston, 1992). Las aguas residuales al tener

menor salinidad y mayor temperatura que el cuerpo receptor facilita la flotabilidad de las partículas asociadas a los ABL ayudando a estos compuestos a transportarse mayores distancias, unido a los procesos de mezcla producto del oleaje y las corrientes en el área. Esto se combina con el transporte de estos compuestos hacia el sur, debido a corrientes cuya dirección predominante es en esta (Lynn y Simpson, 1987; National Research Council, 1990). La amplia distribución observada en este estudio indica que prácticamente toda la zona de estudio ha tenido contacto con aguas residuales, lo que nos habla de la facilidad de estos compuestos de transportarse grandes distancias. Es importante resaltar que la zona norte representa una área de $\sim 1062 \text{ Km}^2$, la zona centro un área de $\sim 382 \text{ Km}^2$ y la sur un área de $\sim 162 \text{ Km}^2$. Por otro lado es importante mencionar que debido a que no hay parámetros de niveles permitidos para ABL y a su baja toxicidad, su presencia en el sedimento solo indica contacto con las aguas municipales.

Asociación con CO y el tamaño de grano $< 63 \mu\text{m}$

Además de la cercanía con la fuente de ABL, existen otros factores que pueden determinar o influir de manera importante sobre la distribución de estos compuestos. Debido al carácter hidrofóbico de los ABL se espera que su distribución esté relacionada al contenido de CO y/o al tamaño de grano fino $< 63 \mu\text{m}$. De existir esta relación, entonces algunos de estos parámetros pueden ser usados como normalizadores. Uno de los objetivos de normalizar la concentración de ΣABL es el poder comparar los niveles de concentración en las diferentes áreas, compensando el efecto del sustrato o textura de los sedimentos (Krumgalz, 1989; Grathwohl, 1990). De esta manera, al reducirse el efecto del CO o del porcentaje de tamaño de grano fino $< 63 \mu\text{m}$, la distribución en la concentración de ΣABL estaría entonces controlada por su cercanía a las fuentes de aporte. En este caso se planteó tanto al porcentaje de CO y/o el porcentaje de tamaño de grano fino $< 63 \mu\text{m}$ como los factores capaces de controlar la concentración de estos compuestos. Sin embargo, en este estudio no se encontró una asociación del CO o del tamaño de grano fino $< 63 \mu\text{m}$ con la concentración de ΣABL (Figura 10 y Tabla IV). Existen diversas razones que podrían producir esta pobre relación. Una de estas razones es la dilución que sufren estos compuestos debida, por una parte, a las características de las aguas residuales y por otra a las características del sitio en donde son vertidas.

El agua residual al ser vertida sobre la línea de costa en una zona de alta energía ocasionada por el oleaje, obliga a la dispersión de las partículas. Por otra parte, la permanencia de estas aguas en la capa superficial del medio ambiente acuático es favorecida por su baja salinidad y temperatura relativamente alta (20° C), a diferencia de la alta salinidad y menor temperatura del agua del cuerpo receptor. De esta forma, las partículas de las aguas de desecho en que son transportadas los ABL se diluyen y dispersan a grandes distancias, lo que dificulta que se refleje la asociación entre el CO o el tamaño de grano menor de <63 μm con estos compuestos, debido a que las concentraciones de la ΣABL encontradas dentro del área de estudio tiene muy poca variación entre si.

Otra posible explicación podría ser el aporte de material particulado de tamaño de grano fino <63 μm que no contiene este tipo de compuestos, promovido probablemente por los procesos de erosión que introducen material de origen terrestre. En donde procesos dinámicos como el oleaje, las mareas y/o las corrientes locales distribuyen este material en toda el área de estudio. Además de la contribución del material proveniente de los deslaves de "tierra adentro" causado por escurrimientos de agua de lluvia sobre esta superficie de escasa vegetación. Este material se vuelve más importante durante eventos de tormenta, en donde el oleaje es capaz de transportar sedimentos de la zona costera del frente de la playa a zonas más profundas que durante condiciones de no tormenta. Inclusive, pueden presentarse eventos extremos que transportan esto a zonas aun más profundas, lo que representa una pérdida de sedimentos en el sistema litoral (Appendini, 1998). En los años de 1997/1998 se presentó un evento de El Niño y condiciones de oleaje extremo durante un extenso período de tiempo, que pudieron hacer una importante movilización de material de la zona costera y del proveniente de "tierra adentro" que podría verse reflejado en los sedimentos superficiales del área de estudio, los cuales fueron muestreados durante el mes de septiembre de 1998. En general este nuevo sedimento no tiene las mismas características físico-químicas, ni ha estado el tiempo suficiente en el medio como para reflejar las condiciones del material ya existentes en el medio ambiente acuático.

Aunque no existen evidencias suficientes, no se puede descartar la posibilidad de que la falta de asociación sea causada por el pretratamiento químico que reciben las muestras de sedimento en el proceso para obtener la fracción de tamaño de grano fino < 63 μm . Se ha propuesto que el proceso de oxidación de la

materia orgánica a la que son sometidos los sedimentos de la muestra (4 h con hipoclorito de sodio a 100° C), subestima la medición de esta fracción (comunicación personal Huerta-Díaz), lo que posiblemente resultaría en una no asociación entre los ABL y la fracción de tamaño de grano fino < 63 μm . Sin embargo esto no explicaría la no asociación entre la ΣABL y el CO.

Otra posible explicación podría darse durante el proceso de extracción y separación de los ABL. En donde el porcentaje de recuperación obtenido para estos compuestos ($65 \pm 17\%$) podría indicarnos que la obtención de estos compuestos no fue proporcional en toda la muestra de sedimento, por lo que pudiera no conservarse la relación entre los ABL y el CO o la fracción de tamaño de grano fino < 63 μm .

Cabe mencionar que esta pobre relación entre los ABL y el CO se ha reportado en otros estudios. Por ejemplo, Murray y Gibbs (1987) y Takada *et al.* (1992) reportan los datos de concentración de la ΣABL y CO para sedimentos superficiales de la Bahía de Port Phillip y de la Bahía de Tokio, respectivamente. Si aplicamos a estos datos una regresión lineal ($\alpha = 0.05$) se obtienen coeficientes de determinación muy bajos (Figura 10c y 10d). Para la zona de estudio solo podemos hacer inferencias en relación a otros compuestos con características químicas semejantes. Por ejemplo, Ríos-Mendoza (1994), en un estudio realizado en la Bahía de Todos Santos, también observó que no existía una relación entre la concentración de PCB's y la concentración de la materia orgánica y/o la fracción <63 μm . Esta autora menciona que este comportamiento pudiera ser efecto de la dilución que sufren estos compuestos al ser introducidos al medio ambiente marino. En cuanto a los investigadores previamente citados, ninguno de ellos menciona alguna explicación sobre la falta de asociación observada.

Distribución superficial

Para ayudarnos en la explicación sobre algunos aspectos de la distribución superficial de ABL en el área de estudio, se utilizaron imágenes de satélite de radar de apertura sintética (SAR), obtenidas de la Agencia Espacial Europea (ERS-2), que son sensibles a la rugosidad en la superficie del mar. Una señal electromagnética es enviada por este radar y la señal de retorno tiene una menor o mayor intensidad dependiendo de los fenómenos físicos que afecten o modulen esta rugosidad. Zonas de diferente rugosidad se manifiestan con diferentes tonos de grises. En este caso, son importantes las bandas en tonos de negro ya que manifiestan la presencia de

material particulado sobre la superficie del mar al impedir el regreso de la señal electromagnética al radar, además estas bandas se orientan según la circulación de las corrientes superficiales del lugar (Martinez-Díaz de León *et al.*, 1999).

También se utilizaron imágenes de satélite Matter Thematic Mapper 1999 (MTM), trabajadas en las longitudes de onda del azul-verde (1.45 a 0.52 μm). Estas imágenes son utilizadas para obtener batimetrías en aguas someras y para distinguir tierra con diferencias de vegetación. En este caso, el tono café sobre la superficie del agua indica flujo de material particulado. Cada una de las imágenes utilizada en este trabajo pueden ubicarse geográficamente con la ayuda de la Figura 28 (Anexo).

Los ABL en la zona norte y centro presentan una tendencia a acumularse cercanos de la isobata de los 200 m (Figuras 11 y 12). Sobresale el hecho de que no se acumulan cerca de su fuente y de que no hubo diferencias significativas entre sus concentraciones. En estas zonas se presentan condiciones que podrían producir esta distribución, como el oleaje que ejerce gran energía provocando que los sedimentos, incluido el de grano fino (<63 μm), no se acumulen cerca de la costa. Por ejemplo Palacios-Robles (1993) reporta que el intervalo de tamaño de grano predominante es de 125-250 μm (arena media fina), con una tendencia a disminuir hacia la isobata de los 60 m en la región NO de la plataforma continental de Baja California, México. Aunque no se cuenta con información para la zona centro, en la Figura 19 podemos ver la tendencia de la fracción de tamaño de grano fino <63 μm a situarse cerca de la isobata de los 200 m.

Otras causas a las que pudierá deberse la distribución de ABL encontrada en el área de estudio, es el aporte de material particulado de los sitios adyacentes a cada zona de muestreo, con una dirección neta hacia el sur. Dentro de las fuentes que pudieran contribuir con estos compuestos a la zona norte están la PLWTP y el estuario del Río Tijuana. Por ejemplo en la Figura 20 se muestra una imagen de satélite (MTM) de la pluma de este estuario, en donde el recuadro señala que el material proveniente de esta pluma tiene una dirección neta hacia el sur. Así mismo es importante resaltar que la descarga de aguas residuales del Estuario del Río Tijuana es de aproximadamente 47.3×10^6 L/día (Sánchez-Rodríguez, 1990). Sin embargo es posible que este valor solo sea representativo de periodos de lluvia en la región, de cuando la PTPB descargaba parte de las aguas de desecho a este río o de antes de que se construyera la presa que controla su flujo.

De la misma manera en la zona centro, dentro de las fuentes que pudieran contribuir con estos compuestos esta la PTPB. Por ejemplo en la Figura 21 se muestra una imagen de satélite (SAR) de la pluma de esta planta, en donde el recuadro señala que el material proveniente de esta pluma tiene una dirección neta hacia el sur, lo que sugiere que hay un transporte de la zona norte a la zona centro.

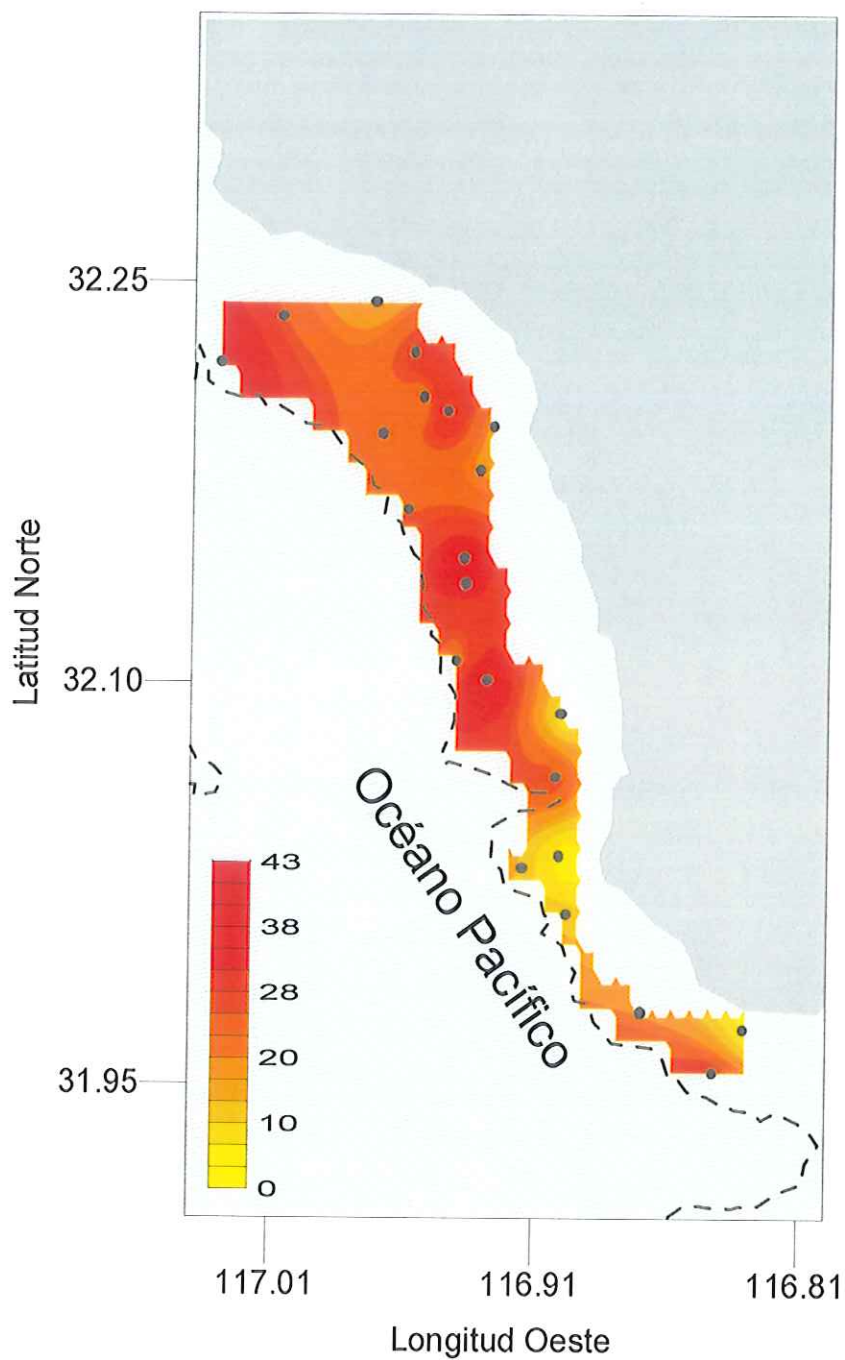
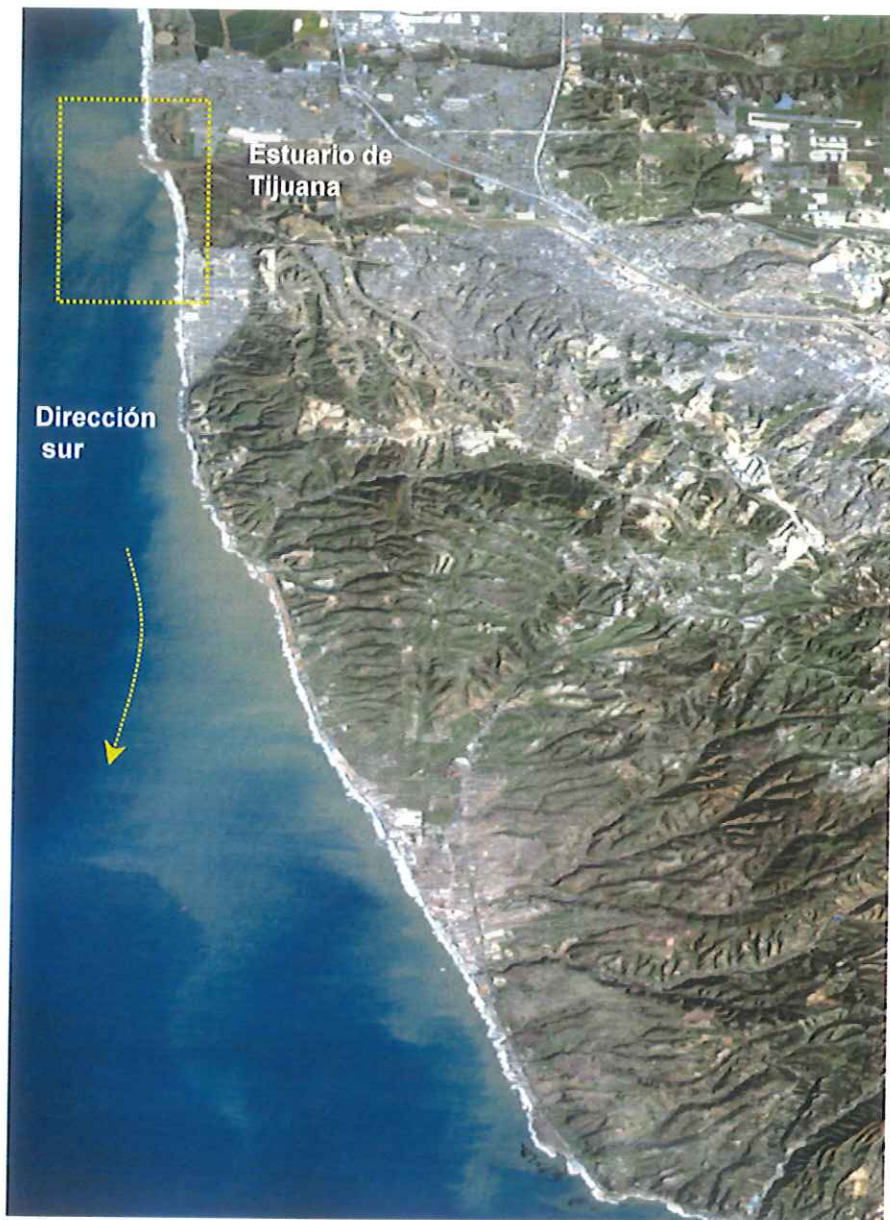


Figura 19.- Distribución superficial de la fracción de tamaño de grano $< 63 \mu\text{m}</math>.$



Dirección predominante del transporte de material particulado

Area que enmarca la pluma del estuario

Figura 20.- Imagen de satélite (MTM) de la pluma del Estuario de Tijuana.

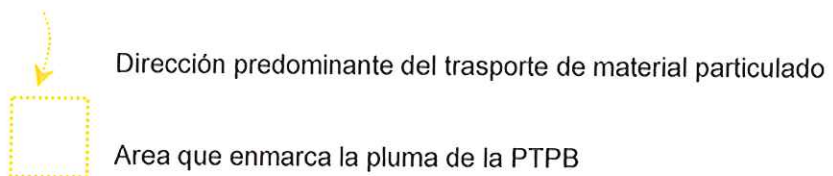
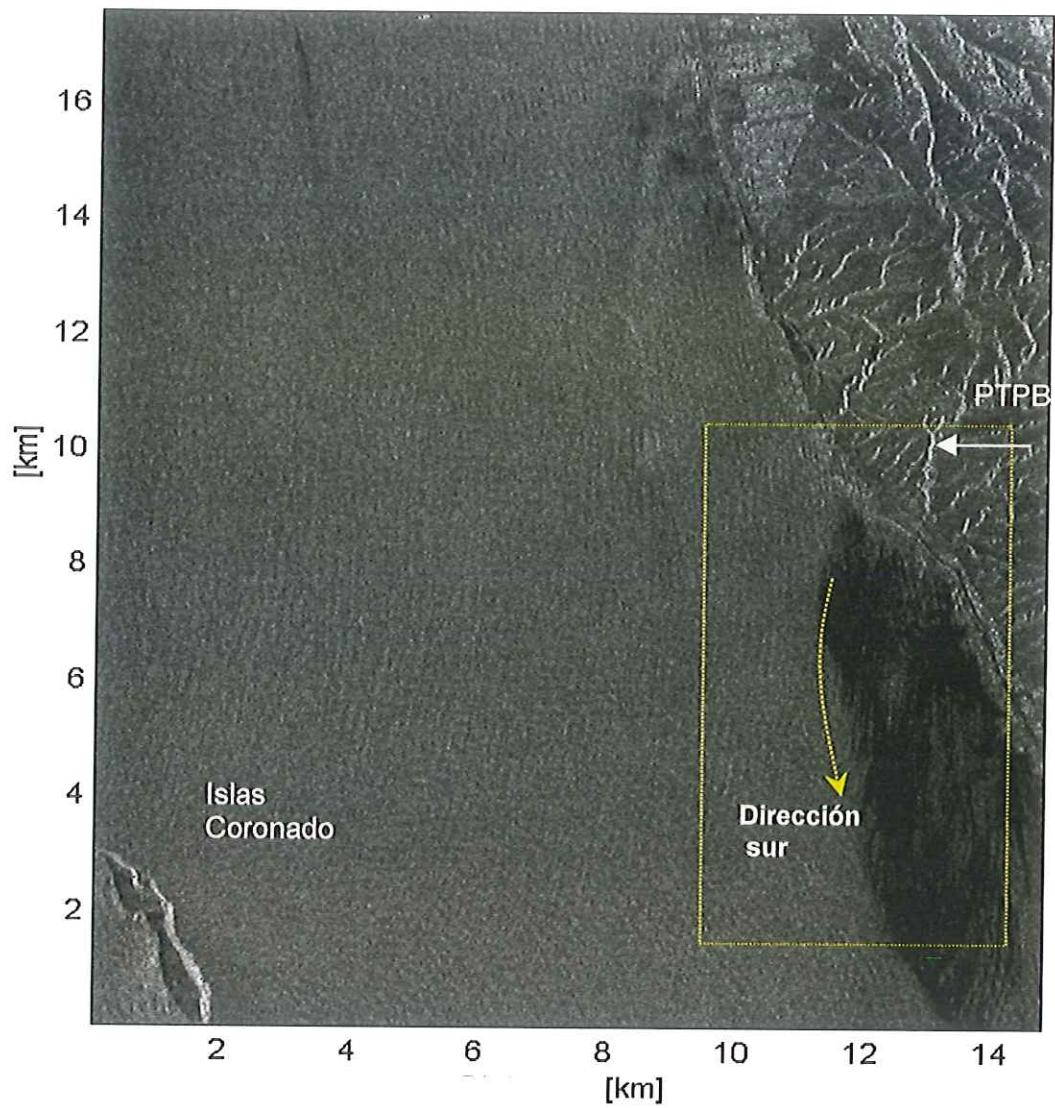


Figura 21.- Imagen de satélite (SAR) de la pluma de la PTPB.

Unidas a lo anteriormente mencionado, existen otras causas que pudieran ocasionar que en la zona centro haya concentraciones de Σ ABL iguales a la de las otras zonas. Una de ellas es que en esta zona, existen muchas fuentes de aguas residuales sin tratar y que, aunque de menor volúmen, por no recibir tratamiento alguno contribuyen con una mayor cantidad de estos compuestos. En esta zona es muy común el hecho de que las descargas sean de tipo clandestino.

Otro aspecto importante en esta zona, es la concentración de Σ ABL encontrada en la estación 60 (dato anómalo~19000 ng/g), posiblemente ocasionada por la convergencia de material particulado. Por ejemplo, en la Figura 22 se muestra una imagen de satélite (SAR-ERS-2) en donde el recuadro señala el lugar en donde se forma este centro de convergencia de material orgánico, el cual parece coincidir con la ubicación de esta estación. Es posible también que este valor de concentración de ABL se deba a un problema de contaminación durante el tratamiento de la muestra, aunque en los blancos de procedimiento no se identificaron ABL por arriba del LD.

La distribución superficial de la Σ ABL en el estrato sur muestra la formación de dos centros donde existe acumulación de estos compuestos. El primer centro ubicado al noroeste de la bahía podría ser consecuencia del patrón de dispersión de sedimentos de la bahía, así como del aporte de estos compuestos de la zona adyacente. Gaona-Barrera (1998), propone que el sentido neto del transporte de material sedimentario en la bahía es hacia el NE lo que parece dar lugar a la formación de un sitio de convergencia en la región central de ésta (frente a El Ciprés y Playa Municipal), lo que daría lugar al estancamiento de partículas introducidas al medio en esta zona. No obstante, cabe mencionar que esta zona de convergencia no coincide totalmente con el centro de acumulación de los ABL, pero muestra la tendencia del material a acumularse hacia el sentido donde se ubica este centro. La otra causa posible de esa acumulación puede ser el transporte de los ABL provenientes del norte. Por ejemplo en la Figura 23 se muestra una imagen de satélite (SAR) en donde la zona del recuadro señala bandas negras que podrían manifestar la presencia de material particulado, así como que su orientación es hacia el SE. Lo anterior sugiere la posibilidad de un aporte de ABL de la zona centro a la Bahía de Todos Santos y de manera particular al centro de acumulación ubicado en su parte noroeste.

El segundo centro de acumulación de los ABL está ubicado al sureste de la bahía, adyacente a la zona de Punta Banda. La acumulación de estos compuestos en este sitio puede ser reflejo del patrón de circulación de la bahía. Argote *et al.* (1975) y

Alvarez *et al.* (1988), mencionan que el patrón general de circulación ocasiona que el material proveniente de Punta Banda y de su estero convergen en esta zona, debido a que el agua que ingresa por la parte sur sigue el contorno costero hasta la parte central de la bahía, formando un giro ciclónico que produce esta convergencia hacia el centro de la bahía en la zona adyacente a la boca del Estero de Punta Banda. Esta circulación parece manifestarse en la imagen de satélite (SAR) de la Figura 24, en donde se muestra en la zona del recuadro bandas oscuras (hacia el tono negro) que convergen en este punto de la bahía. Martínez-Díaz de León (1999) menciona que el origen de este material puede ser consecuencia de la acumulación simultánea de organismos y material contaminante.

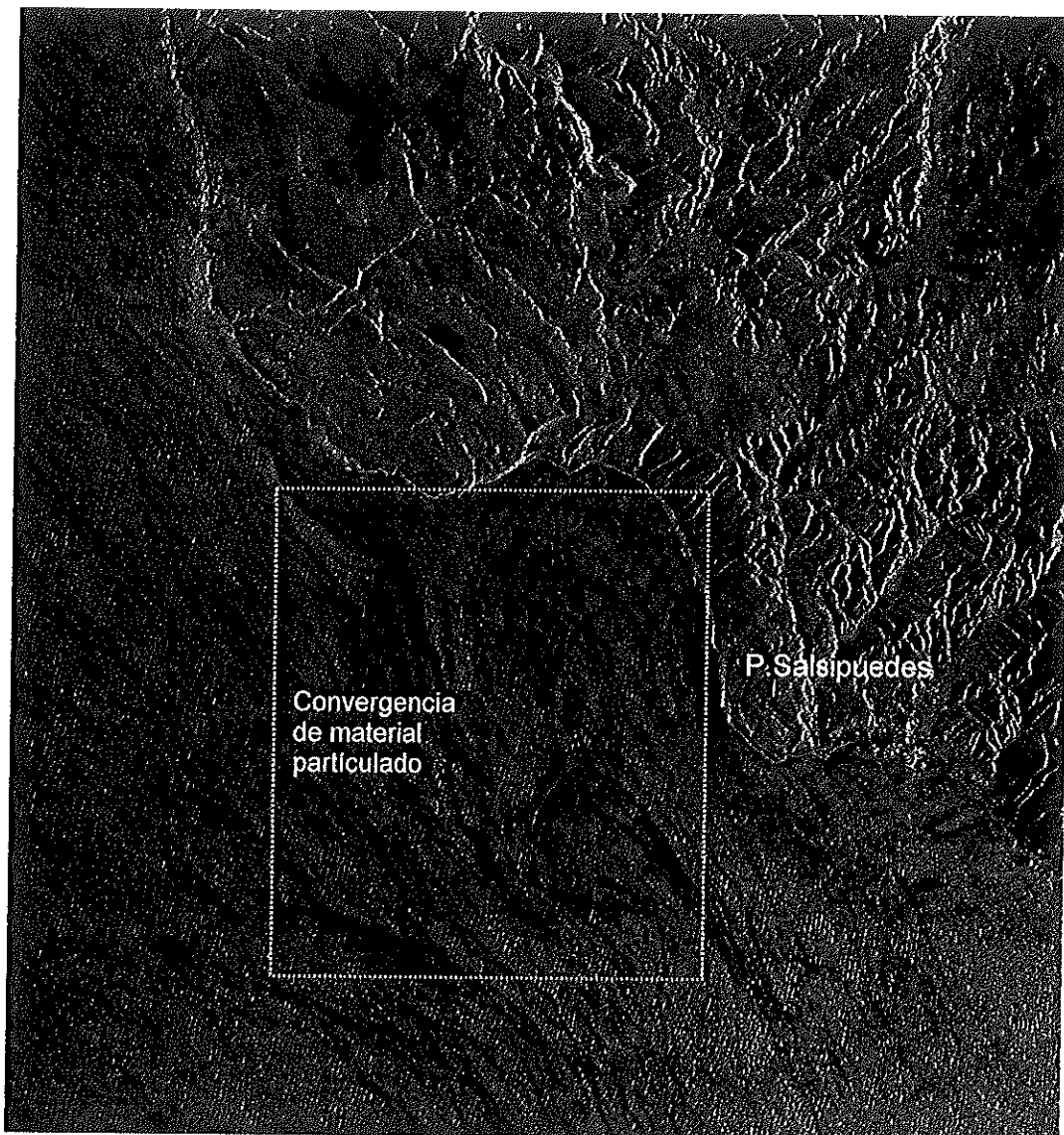
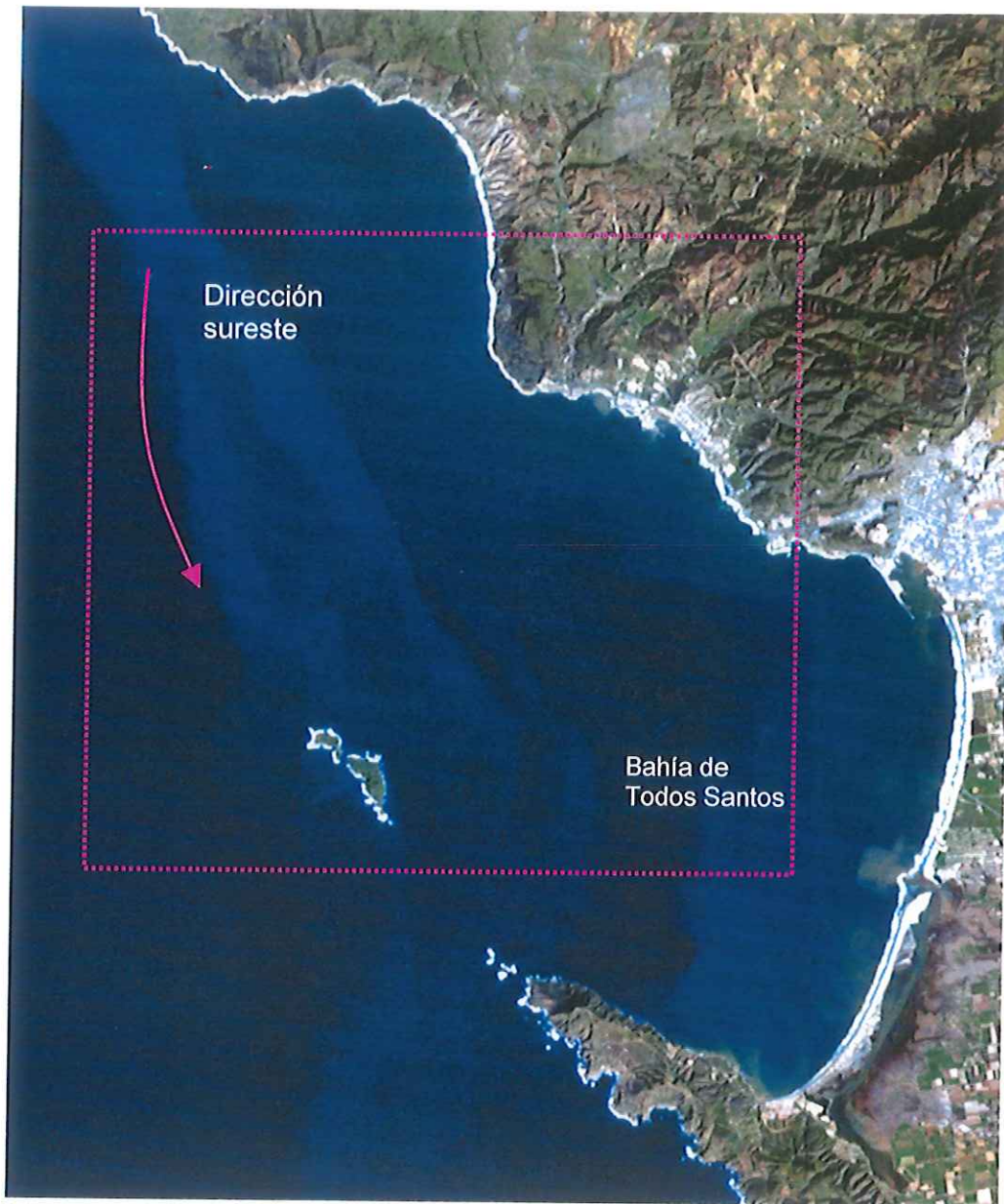


Figura 22.- Imagen de satélite de (SAR) que muestra la convergencia de material particulado en un sección de la zona centro.

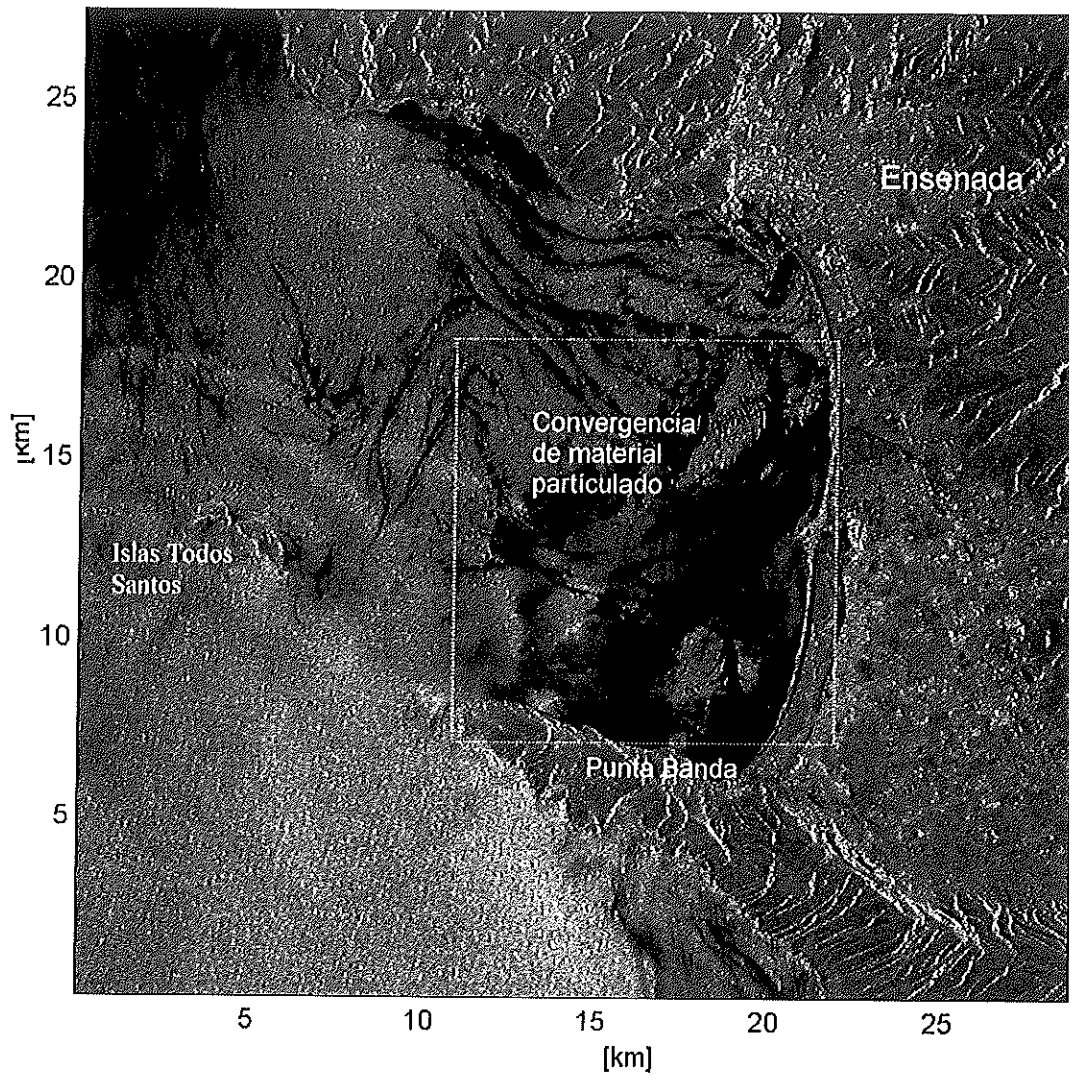


Material particulado



Dirección del flujo
de partículas

Figura 23.- Imagen de satélite (MTM) que muestra el flujo del material proveniente de la zona centro a la zona sur



Convergencia de material particulado

Figura 24.- Imagen de satélite (SAR) que muestra la convergencia del material particulado de la zona sur.

Fuente de COP's

En la región fronteriza se ha considerado que las fuentes principales de contaminantes inorgánicos y orgánicos persistentes (COP's) lo constituyen las descargas de aguas residuales municipales e industriales de la zona (SCCWRP, 1994). En este estudio se planteó que una alta asociación entre los ABL y los COP's pudiera indicar que procedieran de la misma fuente, debido al comportamiento químico similar de estos compuestos (alta hidrofobicidad y K_{ow} similares). Consecuentemente se esperaba que los mismos procesos los controlen y por lo tanto sus distribuciones fueran muy parecidas. Para ver la relación entre los ABL y COP's en la misma muestra, se realizó un análisis de regresión lineal simple con un $\alpha = 0.05$ (Tabla VI, Figura 14). En esta figura se puede observar que no existe asociación de los ABL con ninguna de las familias de los COP's (PAH's, PCB's y DDT's). Estos resultados nos sugieren que las aguas residuales no son la fuente principal de estos compuestos, siendo estos en gran medida a que los COP's tienen frecuentemente otras entradas al medio ambiente acuático, tales como escurrimientos, descargas inadvertidas y depositación aérea. Unido a lo anterior, existen procesos naturales que son capaces de generar algunos de estos compuestos en el medio marino, particularmente algunos PAH's (McRae *et al.*, 1996, 1999). Además de la suma de los distintos procesos físicos que modifican la concentración de ABL, la diversidad de fuentes y rutas de entrada que generan una mezcla de componentes en los sedimentos que resulta compleja y dificulta la identificación de la fuente.

Modelo conceptual

Los ABL son movilizados en el medio ambiente acuático asociados a partículas debido a su carácter hidrofóbico. Bajo esta consideración, se plantea que la distribución de los ABL puede ser descrita por el siguiente modelo (Figura 25). Las partículas asociadas con los ABL entran al medio ambiente acuático por medio de descargas puntuales (plantas de tratamiento o por emisiones clandestinas). Una vez en el medio la distribución de estas partículas son reguladas por procesos físicos y biológicos. Un proceso físico importante es el tamaño de las partículas debido a que esta directamente relacionado con la velocidad de sedimentación, de esta manera las partículas de mayor tamaño de grano (más pesadas) pueden sedimentarse rápidamente y partículas de

menor tamaño de grano (más ligeras) son transportadas por aguas superficiales de menor salinidad durante mayor tiempo, alcanzando mayores distancias (National Research Council, 1990). En general las partículas durante su transporte pueden sufrir una disolución o pueden ser degradadas. Es importante mencionar que en los sedimentos prácticamente no se lleva a cabo o solo de manera lenta el proceso de degradación. Al mismo tiempo las partículas que llegan al sedimento pueden seguir transportándose de forma paralela a la costa, debido a la energía generada por el oleaje y/o al sistema de circulación de corrientes del lugar en el que se encuentran. Por ejemplo en el área de estudio se presentan condiciones que facilitan el transporte de los ABL asociados a estas partículas (Figura 26). Entre estas condiciones se tiene las características del aguas residual y las características del sitio donde son vertidas. La menor salinidad y mayor temperatura de estas aguas en comparación a las del cuerpo receptor facilita la flotabilidad de las partículas. Adicionalmente, al ser vertidas en la línea de costa, la gran energía debida al oleaje no permite que las partículas se sedimenten cercanas de la fuente provocando un transporte neto hacia mar adentro. Es conveniente aclarar que en esta área de estudio se observa una acumulación hacia la isobata de los 200 m pero no se puede decir que es el sitio de máxima acumulación para estos compuestos, sino que es el limite operacional del muestreo de este estudio. A su vez también se plantea que puede haber un transporte proveniente de la parte norte de cada zona debido a la influencia de la corrientes locales, ya que su dirección predominante es hacia el sur. Se sugiere además que existe la posibilidad de un aporte de partículas de "mar adentro" debido al SCC el cual afecta a la zona costera de Baja California, principalmente durante las época de primavera y verano (Strumb y James, 1995). En la zona sur la distribución de los ABL parece estar explicada por el patrón de circulación de las corrientes, el cual genera una zona de convergencia de material en la parte adyacente a Punta Banda y un centro de convergencia hacia el NE de la bahía en donde tienden a acumularse estas partículas (Gaona-Barrera, 1998).

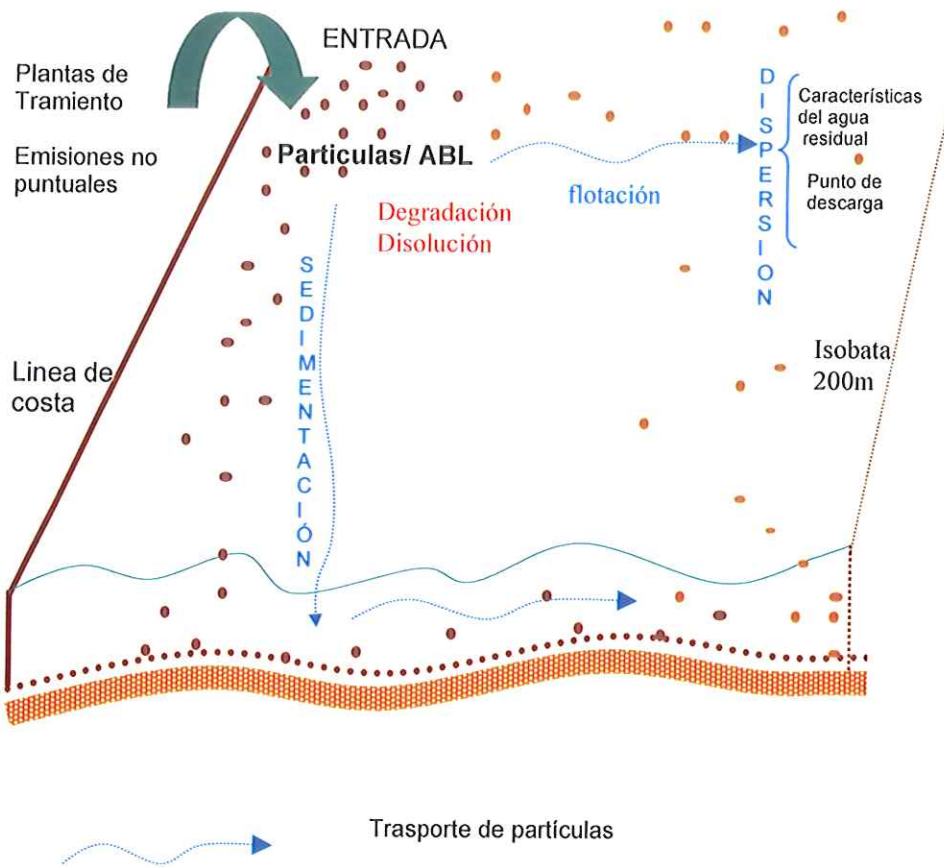
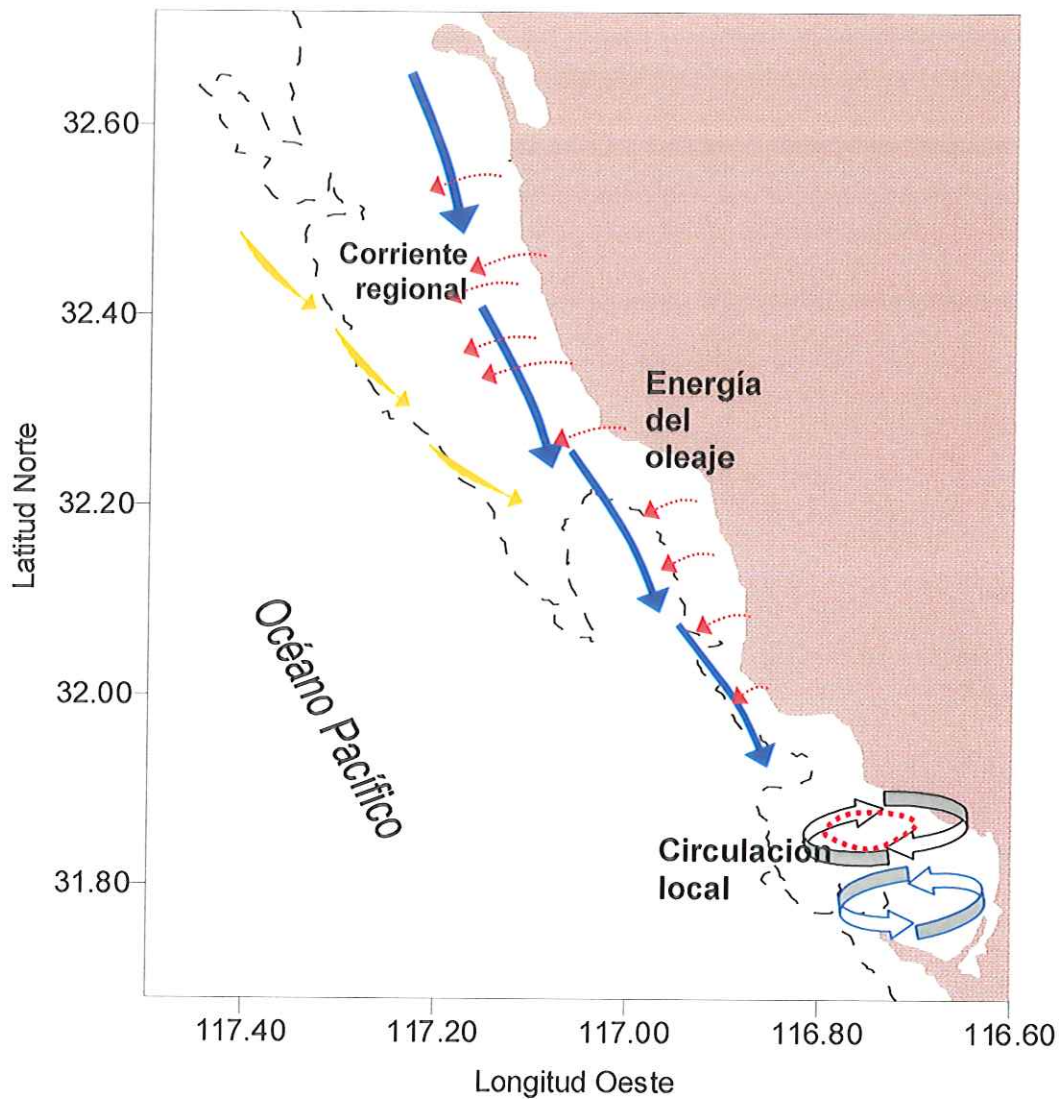


Figura 25.- Modelo conceptual de la distribución de las partículas a las que se asocian los ABL.








-  Introducción de material de mar adentro
-  Corriente regional
-  Circulación local
-  Sitio de convergencia de material sedimentario
-  Energía del oleaje

Figura 26.- Modelo Conceptual de la distribución espacial de los ABL en el área de estudio.

Degradación

En el área de estudio, los porcentajes de degradación de Σ ABL no coinciden con los valores reportados por Zeng *et al.* (1997) en sedimentos cercanos a la PWLTP en San Diego, Cal. (30 a 55 % de degradación), así como con los de Hartmann *et al.* (2000) para sedimentos de la Bahía de Narragansett (promedio 63 % de degradación).

Es probable que los bajos porcentajes de degradación observados en este trabajo y los anteriormente citados están relacionados con el tipo de tratamiento que reciben las aguas municipales. Por ejemplo, Eganhouse *et al.* (1988), menciona que las diferencias encontradas en el patrón isomérico de los ABL pueden ser favorecidas por el tipo de tratamiento que recibieron las aguas municipales. De esta manera, si las aguas de desecho recibieron tratamiento tipo primario, la distribución isomérica va a ser similar a la que muestran los detergentes comerciales, en cambio cuando reciben tratamiento tipo secundario existirá una gran reducción de isómeros externos en los ABL, lo que sugiere una etapa de descomposición avanzada. En nuestra zona como sabemos, el tipo de tratamiento que reciben las aguas de desecho de la PTPB es de tipo "primario". En los resultados del análisis de la composición isomérica en cada familia de ABL no se distinguió esta preferencia por los isómeros externos de los ABL, sino más bien parecen conservar el mismo patrón de los detergentes comerciales de la zona.

Otra explicación a la falta de degradación de ABL en este trabajo pueden ser las variaciones temporales en la composición de los ABL. Estas variaciones enmascaran la preferencia por los isómeros externos, debido a que la proporción en que fueron utilizados estos isómeros en cada familia de ABL pueda haber cambiado en los detergentes comerciales utilizados en este estudio o posiblemente, a que el patrón isomérico dentro de los detergentes comerciales no considerados es diferente de los que fue analizado. Eganhouse *et al.* (2000) menciona que el índice I/E, puede reflejar variaciones temporales en la composición de los ABL en el tiempo que fueron incorporados a los sedimentos. Además de que al llegar a los sedimentos, aparentemente la biodegradación de estos compuestos disminuye o se detiene por completo (Eganhouse *et al.*, 1983, 2000).

Los resultados de la composición de los ABL en relación a lo largo de su cadena muestran un enriquecimiento de los ABL de cadena corta, como son los Σ ABL₁₀ y Σ ABL₁₁, en relación a los ABL de cadena larga como los Σ ABL₁₃, Σ ABL₁₄ (Figura 14)

estos valores son consistentes con los reportes en la literatura (Murray *et al.*, 1987; Sherlom *et al.*, 1992; Raymundo y Preston, 1992; Eganhouse *et al.*, 2000). Este hecho muestra que hay mayor susceptibilidad de los ABL de cadena larga a ser biodegradados, aunque estos resultados no cuantifican la degradación de estos compuestos debido a que no hay una relación numérica entre el porcentaje de enriquecimiento de los ABL en relación a la longitud de su cadena y el porcentaje de degradación. Es probable que en zonas donde los ABL provienen de aguas residuales que recibieron un tipo de tratamiento deficiente, el enriquecimiento de los ABL de acuerdo a la longitud de su cadena sea un mejor indicador de degradación que su composición isomérica .

CONCLUSIONES

◆ En todos los estratos muestreados se detectó la presencia de ABL. Esto indica que las aguas residuales han tenido contacto con toda el área de estudio, indicando además una amplia dispersión del material proveniente de las descargas.

◆ La concentración de la Σ ABL en general no presenta una asociación con el porcentaje de tamaño de grano fino $<63 \mu\text{m}$ o con la concentración de CO del sedimento. Esta falta de asociación sugiere que la distribución espacial de estos compuestos aparentemente no es controlada por estos factores. Las mayores concentraciones de estos compuestos en la zona norte y centro se encontraron en sedimentos alejados de la costa alrededor de la isobata de los 200 m, posiblemente como consecuencia de la alta energía de la zona costera.

◆ Las suma de las concentraciones de los ABL, entre las zonas norte, centro y sur no mostraron diferencias estadísticamente significativas.

◆ La distribución superficial de los ABL no permite identificar fuentes puntuales importantes de estos compuestos, debido a la dispersión que presentan.

◆ Las distribuciones de los ABL no muestran un gradiente de concentración norte-sur en lo sedimentos superficiales de la región comprendida entre la frontera México- E.U.A, a Punta Banda, Baja California, México.

◆ Las aguas residuales no parecen ser la fuente principal de los COP's.

◆ La degradación de los ABL es muy baja, de acuerdo al índice I/E. La composición isomérica de los ABL no presenta un enriquecimiento de los isómeros internos, coincidiendo de manera general con la composición isomérica encontrada en los detergentes comerciales utilizados en la zona. Lo anterior también sugiere que los tratamientos que reciben las aguas de desecho no son muy eficientes.

◆ Los ABL encontrados presentan un enriquecimiento de ABL de cadena corta (ABL_{10} , ABL_{11}) lo que sugiere una mayor susceptibilidad de los ABL de cadena larga (ABL_{13} , ABL_{14}) a ser biodegradados.

LITERATURA CITADA

- Alvarez, S.L.G., Hernández, W.R., y Durazo, A.R. 1988. Patrones de deriva de trazadores Lagrangeanos en la Bahía de Todos Santos. *Ciencias Marinas*, 14(4):135-162.
- Appendini, A.C.M. 1998. Plan de manejo de la erosión costera para Playas de Rosarito, Baja California, México. Tesis de Maestría en Oceanografía Costera. Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California. 123 pp.
- 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., CICESE. Memorias de la primera reunión de los centros de investigación en Baja California y la institución de SCRIPPS. Ensenada, Baja California, México. 3-30 pp.
- Bascom, W. 1964. Waves and beaches, the dynamics of ocean surface. Anchor Books Science Study Series S34. 1ra. Edit, Garden City, N.Y. 267pp.
- Bayona, J.M., Albaiges., Solanas, A.M., y Grifoll, M. 1986. Selective aerobic degradation of linear alkylbenzenes by pure microbial cultures. *Chemosphere*, 15(5): 595-598.
- Bayona, J.M., Fernandez, P., Porte, C., Tolosa, I., Valls, M., y Albaiges, J. 1991. Partitioning of urban wastewater organic microcontaminantes among coastal compartments. *Chemosphere*, 23(3): 313-326.
- Chaloux, N., Takada, H., y Bayona, J.M. 1995. Molecular markers in Tokyo Bay Sediments: Sources and Distribution. *Marine Environmental Research*, 40(1): 77-92.
- Chaloux, N., Bayona, J.M., Venkatesan, M.I., y Albaiges, J. 1992. Distribution of surfactant markers in sediments from Santa Monica basin, Southern California. *Marine Pollution Bulletin*, 24(8): 403-407.

- Eganhouse, R.P., Pontolillo, J., y Leiker, T.J. 2000. Diagenetic fate organic contaminants on the Palos Verdes Shelf, California. *Marine Chemistry*, 70: 298-315.
- Eganhouse, R. P., Blumfield, D. L., y Kaplan, I. R. 1983. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environmental Science and Technology*, 17: 523-530.
- Eganhouse, R. P., y Kaplan, I. R. 1988. Depositional history of recent sediments from San Pedro Shelf, California: Reconstruction using elemental abundance, isotopic composition and molecular markers. *Marine Chemistry*, 24:163-191.
- Eganhouse, R. P., Olaguer, D. P., Gould, B. R y Phinney, C. S. 1988. Use of molecular markers for the detection of municipal sewage sludge at sea. *Marine Environmental Research*, 25:1-22.
- Foley, P. y Dorsey J. G. 1984. Clarification of limit of detection in chromatography. *Chromatographya*, 18 (9): 503-511.
- Gaona-Barrera, J.A. 1998. Patrón de circulación de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California., 54 pp.
- Gledhill, W. E., Saeger, V.W y Trehy, M. L. 1991. An aquatic environmental safety assessment of linear alkylbenzene. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10:169-178.
- Grathwohl, P. 1990. Influence or organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinate aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations. *Environmental Science and Technology*, 24(11): 1687-1693.
- Hartmann P.C., Quinn J., King J. W., Tsutsumi S. and Takada H. 2000. Intercalibration of LABs in marine sediment SRM1941 and their application as a molecular marker in Narragansett Bay sediments. *Environmental Science and Technology*, 34: 900-906.

- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 1999. Anuario estadístico del estado de Baja California; Gobierno del Estado de Baja California, México. 158p.
- Ishiwatari, R., H. Takada, S.J. Yun y E. Matsumoto. 1983. Alkylbenzene pollution of Tokyo Bay sediments. *Nature*, 301: 599-600.
- Jones, J. H. 1971. General circulation and water characteristics in the Southern California Bight; SCCWRP, 37 p.
- Krumgalz, B.S. 1989. Unusual grain size effect on trace metals and organic matter in contaminated sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 20(12): 608-611.
- Lanza de la Espino, G. 1991. Oceanografía de Mares Mexicanos. Editor AGT, S.A., Mex., 157 pp.
- Lynn, R.J., Blis, R. A. y Eber, L.E. 1982. Vertical and horizontal distribution of seasonal mean temperature, salinity, sigma-t, stability, dynamic height, oxygen and oxygen saturation in the California Current, 1950- 1978. *CalCOFI Atlas*, 30:1-153.
- Lynn, R.J. y Simpson, J.J. 1987. The California Current System: The seasonal variability of its physical characteristics. *J. Geophys. Res.*, 92(12): 12947-12966.
- MacRae, C., Love, G. D., Murray, I. P., Snape, C. E. y Fallick, A.E. 1996. Potential of gas chromatography isotope ratios mass spectrometry to sources polycyclic aromatic hydrocarbon emissions. *Analytical Communications.*, 33: 331-333.
- MacRae, C., Sun, C.G., Snape, C.E., Fallick, A.E. y Taylor, D. 1999. $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived PAH's from different processes and their application to source apportionment. *Organic Geochemistry*, 30: 881-889.
- Martínez-Díaz de León, A., Robinson, I.S y Ballesteros, D. 1999. Wind driven ocean circulation feature in the Gulf of Tehuantepec, Mexico, revealed by combined SAR

- and SST satellite sensor data. *International Journal of Remote Sensing*, 20 (8): 1661-1668.
- Martínez-Díaz de León, A. 1999. Bandas brillantes en la superficie del mar. *Boletín*, 33. Instituto de Investigaciones Oceanológicas.
- Mendoza-Vega, E. 1996. Origen y transporte de algunos hidrocarburos poliaromáticos en sedimentos recientes de la Bahía de Todos Santos, B.C., México. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California. 79 pp.
- Mook, D. y Hoskin C. 1982. Organic determinations by ignition: caution advised. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 15: 697-699.
- Murray, A. P. y Gibbs C. F. 1987. Linear alkyl benzenes (LABs) in sediments of Port Phillip Bay (Australia). *Marine Environmental Research*, 23: 65-76.
- National Research Council. 1990. *Monitoring Southern California's Coastal Waters*. Ed National Academy Press, 154 pp.
- Orozco-Borbon, V. y Gutiérrez-Galindo, E.A. 1983. Contaminación fecal costera en la zona del puerto de Ensenada, Baja California. *Ciencias Marinas*, 10(3): 27-34.
- Palacios-Robles, S. 1993. Distribución de foraminíferos bentónicos en la región NW de la plataforma continental de Baja California, México. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 66 pp.
- Pérez-Higuera, R. y Chee-Barragán, A. 1984. Transporte de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, Baja California. *Ciencias Marinas*, 10(3): 31-52
- Preston, M. R. y Raymundo, C. C. 1992. The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the western North Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 24(3):138-146.

- Rios-Mendoza L.M. 1994. Hidrocarburos clorados en sedimentos superficiales de la costa noroccidental fronteriza Mexico-EUA y Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Maestría en Oceanografía Costera. Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California. 84 pp.
- Romero Vargas-Márquez, I.P. 1995. Metales pesados y su fracción en sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Maestría en Oceanografía Costera. Facultad de Ciencias Marinas, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, Baja California. 86 pp.
- Samuels, M.L. 1989. Statistics for the life sciences. Dellen Publishing Company. San Francisco. 597 pp.
- Sánchez-Rodríguez, R. 1990. El medio ambiente como fuente de conflicto en la relación binacional México-Estados Unidos. El Colegio de la Frontera Norte, Tijuana, B. C., 134 pp.
- Sañudo- Wilhelmy, S.A., Yañez, M.A. y Vargas, F.J.A. 1984. Contaminación fecal en la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Ciencias Marinas, 10(1): 7-12.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Russell, F.A. 1991. Trace element distributions in coastal waters along the UŞ-Mexican boundary: relative contribution of natural processes vs. anthropogenic inputs. Marine Chemistry, 33: 171-192.
- Secretaría de Marina. 1974. Estudio geográfico de la región de Ensenada, Baja California, México. Ed. Dirección General de Señalamiento Marítimo. México. 462 pp.
- Segovia-Zavala, J.A. y Galindo-Bect, M.S. 1984. Fuentes de contaminación por materia orgánica en la Bahía de Todos Santos. Ciencias Marinas, 10(1): 19-34.
- Sherblom, P.M., Gschwend, P.M. y Eganhouse, R.P. 1992. Aqueous solubilities, vapor pressures, and 1-octanol-water partition coefficients for C₉-C₁₄ linear alkylbenzenes. Journal of Chemical Engineering Data, 37: 394-399.

- Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP). 1999. Characteristics of effluents from large municipal waste-water treatment facilities in 1996. Annual report 1997-1998. Santa Ana, Cal. 2-18.
- Stevens, D. L. Jr. 1997. Variable density grid-based sampling designs for continuous spatial populations. *Environmetrics*, 8:167-195.
- Strub, P.T., y James, C. 1995. The large-scale summer circulation of the California Current. *Geophys. Res. Lettr.*, 207-210.
- Takada, H. y Ishiwatari, R. 1987. Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: Distribution, source, and behavior. *Environmental Science and Technology*, 21 (9): 875-883.
- Takada, H. e Ishiwatari R. 1990. Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LAB's): Isomeric composition of C₁₂ LAB's as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environmental. *Environmental Science Technology*, 24 (1): 86-91.
- Takada, H. and Ishiwatari, R. 1991. Linear Alkylbenzenes (LABs) in urban riverine and costal sediments and their usefulness as a molecular indicators of domestic wastes. *Water Science and Technology*, 23: 437-446.
- Takada, H., Ishiwatari, R. y Ogura, N. 1992. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) and linear alkylbenzenesulphonates (LAS) in Tokyo Bay sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 35: 141-156.
- Takada, H., Farrington, J.W., Bothner, M.H., Johnson, C.G y Tripp B.W. 1994. Transport of sludge-derived organic pollutants to depp-sea sedimentes at Depp Water Dump Site 106. *Environmental Science and Technology*, 28 (6): 1062-1072.

Takada, H. y Eganhouse R. 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. *In: Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. R. A. Meyers, Ed. John Wiley and Sons, Inc. 7: 2883-2940.

Thompson, B.K. 1992. *Sampling*. J. Wiley and Sons. New York. N.Y.

Villaescusa-Celaya, J. A. 1996. Metales pesados y coprostanol en sedimentos costeros como indicadores de contaminación por aguas residuales en la región fronteriza de Baja California, México-California, E.U. A. Tesis de maestría, Facultad de Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 94 pp.

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 Ciencias Marinas. Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B.C. 81 pp.

Vivian, C.M.G. 1986. Tracers of sewage sludge in the marine environment: A review. *Science of the Total Environment*. 53: 5-40.

Zeng, E. D., Khan, A. Z., y Tran. 1995. Using linear alkylbenzenes to trace sewage-derived organic materials off San Diego, California. Southern California Coastal Water Research project, Annual Report 1994- 1995. 63- 70.

Zeng, E. D., y Yu, C. C. 1996. Measurements of linear alkylbenzenes by GC/MS with Interference from tetrapropylene-based alkylbenzenes: Calculation of quantitation errors using a two-component Model. *Environmental Science and Technology*, 30 (1): 322-328.

Zeng, E. D., Azra, R., y Tran , K y K. 1997. Organic Pollutants in the coastal marine environment off San Diego, California. 3. Using linear alkylbenzenes to trace sewage-derived organic materials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16 (2): 196-201

ANEXOS

Tabla VII.- Datos de la concentración total de ABL, porcentaje de CO y porcentaje de tamaño de grano <math><63\mu\text{m}</math> para cada estación.

Estacion	ABL ng/g	CO %	<63Micras %	Estacion	ABL ng/g	CO %	<63Micras %	Estacio n	ABL ng/g	CO %	<63Micras %
3	3.6	0.1	11.1	32	12.5	1.0	42.2	61	33.8	0.5	27.3
5	2.8	0.4	13.2	38	2.6	0.2	13.8	62	1.8	0.7	35.0
6	9.0	0.2	2.0	39	47.0	0.4	25.3	63	25.8	0.3	13.8
9	10.1	0.1	2.9	40	45.7	0.4	31.8	64	7.7	0.1	1.1
10	6.3	0.1	1.5	41	23.9	0.4	22.5	68	36.8	0.1	3.9
12	39.5	0.4	40.9	42	10.2	0.6	36.2	69	89.5	0.1	2.4
13	1.7	0.1	1.5	43	15.9	0.2	17.5	72	19.4	0.6	7.1
15	6.1	0.1	1.2	44	41.3	1.1	22.0	73	2.1	0.3	3.7
16	3.4	0.1	7.2	45	14.8	0.3	18.5	74	8.8	0.3	9.0
17	2.8	0.1	5.3	46	23.1	1.4	24.6	75	4.7	1.4	32.0
18	19.2	0.3	15.3	47	37.0	0.4	37.7	76	25.2	0.4	43.6
19	8.4	0.6	66.2	48	92.9	0.5	33.6	78	10.9	0.6	34.4
20	5.7	0.3	13.4	50	2.9	0.9	23.1	79	3.5	0.4	38.8
21	73.2	0.3	10.1	51	55.5	1.5	42.5	80	0.0	0.2	16.4
23	32.6	0.3	14.1	52	2.6	0.1	4.3	81	14.9	0.2	14.8
24	14.0	0.4	38.3	53	67.7	0.5	30.0	82	43.0	1.4	40.5
25	11.8	0.1	5.7	54	3.2	0.1	2.2	84	9.1	0.3	5.9
26	14.7	0.1	2.5	55	17.8	0.5	12.1	85	29.8	0.5	21.3
27	18.2	0.5	61.8	56	89.2	0.6	12.0	86	59.9	0.2	12.6
28	19.5	0.2	1.8	58	25.3	0.6	19.4	88	30.1	0.1	9.4
29	23.9	0.5	17.9	59	44.3	0.1	1.7	92	65.4	0.2	4.3
30	39.4	0.6	48.6	60	19000	0.6	31.6				
31	35.4	0.9	61.8								
35	14.9	7.2	4.0								

Dato en color azul, indica valor menor al LD
Dato en rojo, indica dato extremo

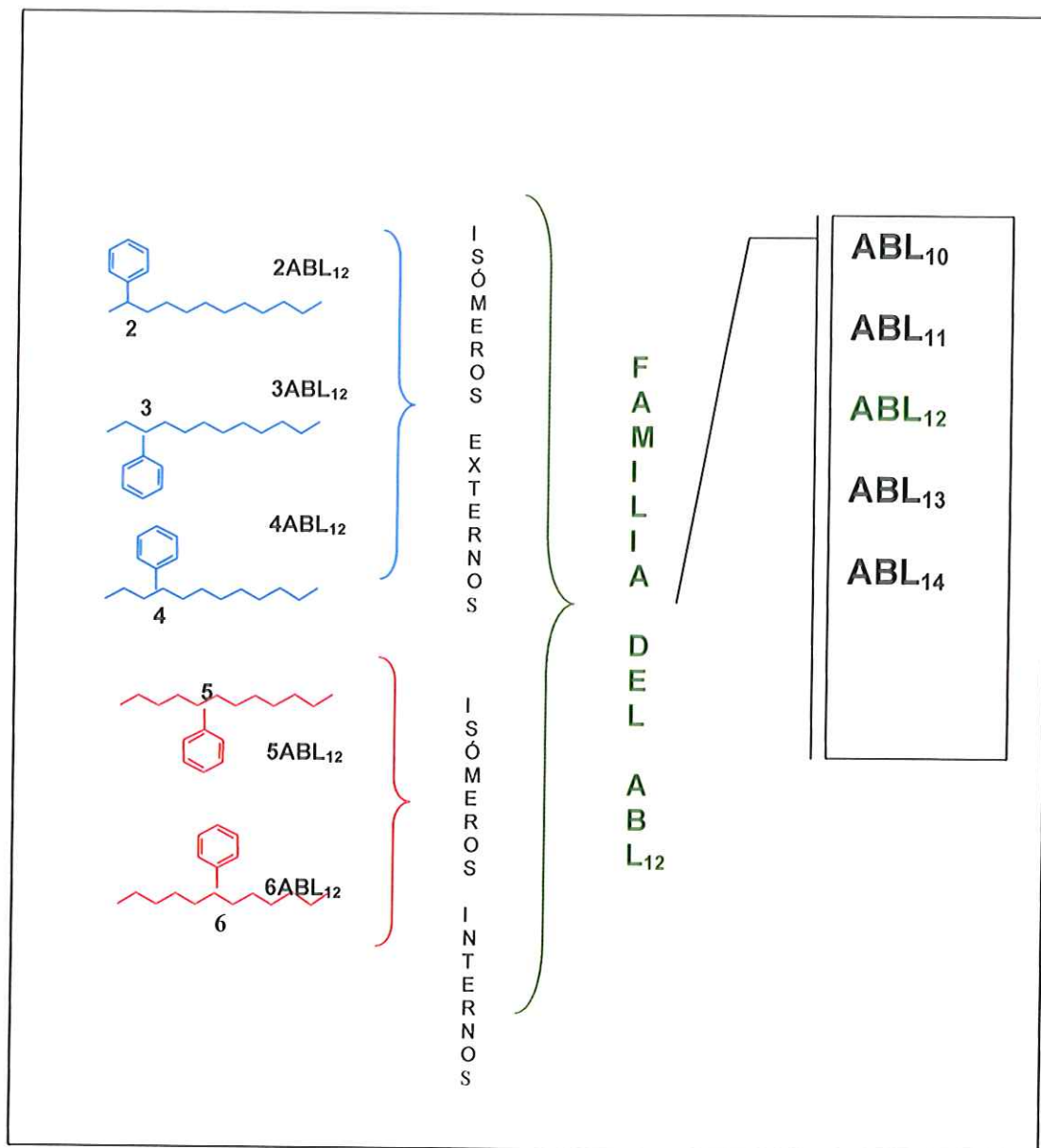


Figura 27.- Esquema de los isómeros dentro de la Familia del ABL₁₂

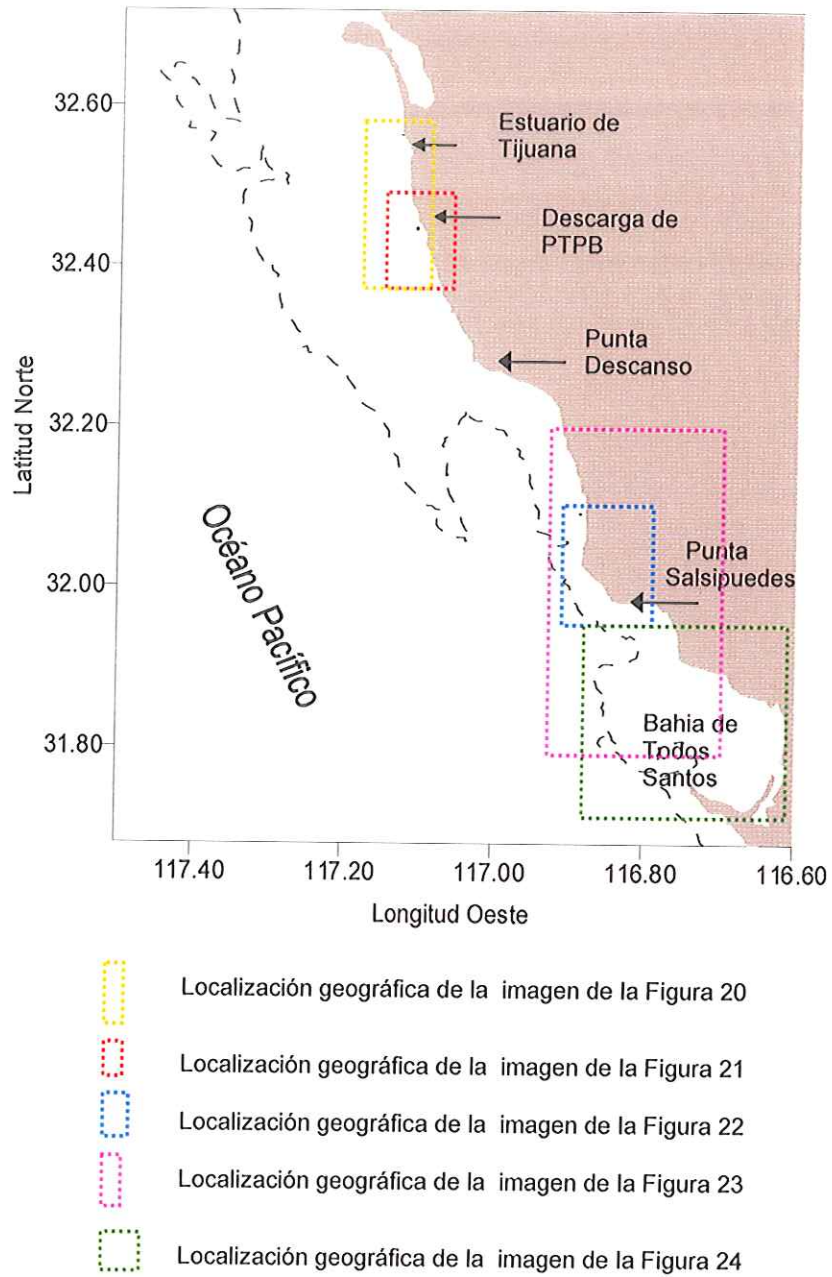


Figura 28.- Localización geográfica de las imágenes de satélite utilizadas en este trabajo