

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS**



**"DISTRIBUCION DE NITROGENO Y FOSFORO ORGANICO  
DISUELTO EN LA ENSENADA DEL SUR DE CALIFORNIA,  
USADOS COMO INDICADORES DE CONTAMINACION"**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**OCEANOLOGO**

**PRESENTA**

**LAURA ANGELICA DORANTES PARRAL**

**ENSENADA, B.C., SEPTIEMBRE DE 1998.**

---

**"DISTRIBUCION DE NITROGENO Y FOSFORO ORGANICO DISUELTO  
EN LA ENSENADA DEL SUR DE CALIFORNIA, USADOS COMO  
INDICADORES DE CONTAMINACION"**

**T E S I S**

**QUE PRESENTA**

**LAURA ANGELICA DORANTES PARRAL**

**APROBADO POR**



---

**MC. SERGIO RAUL CANINO HERRERA  
PRESIDENTE DEL JURADO**



---

**M.C. FRANCISCO LEY LOU  
SINODAL PROPIETARIO**



---

**M.C. ARMANDO RODRIGUEZ PINAL  
SINODAL PROPIETARIO**

---

## DEDICATORIA

*Con un infinito cariño y agradecimiento para mis padres quienes fueron en todo este largo caminar un pilar de apoyo, amor y confianza, de quienes siempre recibí las palabras más alentadoras cuando los instantes se tornaban a gris y la sonrisa compartida en los momentos de satisfacción.*

*Con un gran respeto y admiración para  
mi señor padre  
Lic. Fco. Javier Dorantes Roa  
y para mi morena  
Ma. del Lourdes Parral de Dorantes*

## A MIS HERMANOS

*Lic. Fco. Javier Dorantes Parral, a mi cuñada Mayra A y a mis sobrinos Javier A. y el pequeño Maximiliano.  
Lic. Rafael Dorantes Parral.  
Mil gracias por su cariño y por estar siempre cerca de mi.*

## A MI FAMILIA

*A mi gran familia por permanecer siempre unidos, llenos de amor y alegría, a quienes siempre extraño y nunca me alejaré. A mis abuelos, tíos y a todos mis primos.*

## A MIS AMIGOS

*Especialmente a mi gran amiga de todo el tiempo Biol. Ana Bernarda Delgado Campos por compartir un mismo espacio.*

*A amigos de siempre y tan especiales como M.C. Victor A. Zavala Hams, M.C. Juan G. Correa, Oc. Lety. , M.C. Monica, Julio César, Gaby, Artemio, José Antonio, Alex, Eduardo, Alex R., Camilo, Cesar, Dago, Adres, Bertha, Hiroshi, Masaru y a todos los que se encuentran en Barcelona., Esp.*

*A los "Salvavidas" por compartir un mismo sol y donde algunos de los mejores momentos fueron llenos de adrenalina.*

*A una excelente y gran amiga de mucho tiempo atrás Dr. Carmen G. por darme ánimos cuando todo iniciaba.*

*A una gran amiga Patricia Reyes y a su niño Daniel por tantos momentos de alegría, porque siempre estaremos juntas.*

*A mi buena amiga Oc. Carelia Rodríguez con quien compartí largas horas de servicio en la playa, quien fue mi cómplice mucho tiempo. A la M.C. Jazmín Barajas Santinelli con quien compartí tantos momentos llenos de alegría, con cariño.*

*Al Oc. Jorge René Valdivia Cruz por compartir tantas horas de trabajo en el laboratorio, por su ayuda incondicional en todo este paso de la tesis. A una excelente amiga de siempre Ana Ma. Rodríguez Manguilar por tantos momentos llenos de risa, por exponer una amistad tan abierta en todo momento. A una buena amiga Aída Cortés por compartir tantos momentos dentro y fuera de la escuela.*

*A grandes amigos y excelentes personas como Lizza, Mariana, Carlos P., Gil, Nancy, Toño, Francisca, Fabiola, Mark, Natalie, Gaby, Marisel, Rági, Miguel Ángel, Mauricio, Vera, Claudia, Iliana, Santiago, Juan Carlos, Rodolfo, Yan, Alejandro, Itzel, Oscar M., Javier P., Julio César P., Bily, Miriam y Andrés*  
*A los mejores amigos "cicesianos" Alfonso T., Fausto G. y Jorge F.*  
*A Mily, Arturo, Nacho, Epi.*

*A los agregados de "Guanatos" Pedro, Shinue, Erik, Jorge, Fabian.*

*Al Dr. Eduardo Santamaria del Ángel por darme una mano amiga dentro y fuera de la escuela, gracias.*

## AGRADECIMIENTOS

*Al Instituto de Investigaciones Oceanológicas de Ensenada (IIO) por el desarrollo de este trabajo el cual fue apoyado por la Secretaría de Educación Pública bajo el proyecto DGICSA 880531 y por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México bajo el proyecto 88-01-79*

*A mi director de tesis M.C. S. Raúl Canino Herrera por confiar en mi labor como tesista, por su tiempo y atención, por darme la oportunidad de crecer como profesionalista y a quien expreso una gran admiración. A su esposa Laura y a su pequeña niña Elena.*

*A mis sinodales, M.C. Francisco Ley Lou y M.C. Armando Rodríguez Pinal, por sus acertadas aportaciones y comentarios para mejorar la tesis.*

*Al M.C. Francisco Delgadillo Hinojosa por el gran apoyo en la realización de la tesis.*

*A la M.C. Ana Ma. Iñiguez y M.C. Graciela Guerra por que en ellas vi el mejor ejemplo para seguir adelante con entusiasmo.*

## RESUMEN

El presente trabajo se realizó de la zona fronteriza Tijuana-San Diego a Punta Banda, B.C., México, la cual pertenece a la Ensenada del Sur de California. A lo largo de esta zona costera se pueden identificar numerosas descargas de aguas residuales provenientes de los asentamientos humanos, turísticos e industriales. El muestreo se realizó el 1 al 4 de noviembre de 1995, dentro del proyecto "Estudio de Contaminación Fronteriza México-E.U.", en el cual se cubrieron un total de 8 transectos y 29 estaciones; con el objetivo de identificar zonas afectadas por contaminación orgánica debido a las descargas de aguas residuales, mediante las concentraciones de nitrógeno y fósforo orgánico disueltos presentes en el área, los cuales se analizaron por el método de "Oxidación simultánea de nitrógeno y fósforo por persulfato" (Grasshoff, 1983) oxidando la muestra con 2 ml de reactivo oxidante, se obtuvo un LD para nitrógeno de  $0.63 \mu\text{M}$  y para fósforo de  $0.03 \mu\text{M}$ . En las costas de Tijuana se presentaron concentraciones de nitrógeno orgánico disuelto mayores ( $6-8 \mu\text{M}$ ) a un IC del 95 % ( $2.7-5.5 \mu\text{M}$ ), las cuales sólo pueden verse explicadas por el aporte de aguas residuales de origen doméstico que se descargan en la zona. Las costas de Punta Banderas y Rosarito se encontraron más influenciadas por el fósforo orgánico disuelto ( $0.33-0.6 \mu\text{M}$ ) que por el nitrógeno ( $2.2-4 \mu\text{M}$ ) y su aporte probablemente provenga, en una mayor proporción, de la planta de tratamiento de Punta Banderas. En las costas de Punta Descanso a Punta Salsipuedes las altas concentraciones de nitrógeno y de fósforo ( $8-9 \mu\text{M}$  y  $0.54 \mu\text{M}$ , respectivamente) son consecuencia de las numerosas descargas de aguas negras de la zona. La razón NOD/POD con valores  $>20$  y  $<10$  puede ser utilizada para identificar la influencia de las aguas negras sobre la costa. El POD resultó ser un buen trazador de aguas residuales en zonas costeras superficiales y 10 m. Los valores altos de NOD y POD a los 50 y 75 m cerca de la zona fronteriza, en conjunto con la distribución de la temperatura y la salinidad, sugieren un aporte proveniente del norte de la zona fronteriza, probablemente con origen del emisor submarino de Punta Loma, Cal. En las zonas más profundas (200-300 m) los valores altos de NOD ( $> 18 \mu\text{M}$ ) indican un aporte proveniente de zonas oceánicas en dirección al continente.

## ÍNDICE GENERAL

CAPITULO		PAGINA
I	INTRODUCCIÓN	1
I.1	ANTECEDENTES	2
II	HIPÓTESIS	4
III	OBJETIVOS	4
IV	DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	5
V	MATERIALES Y MÉTODOS	8
V.1	CAMPO	8
V.2	LABORATORIO	8
V.2.1	MODIFICACIONES DE LA TÉCNICA DE OXIDACIÓN SIMULTÁNEA DE NOD Y POD	9
V.2.2	PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE REACTIVO OXIDANTE (ROX) Y SOLUCIÓN DE REACTIVO DE MEZCLA (RM)	13
V.3	CÁLCULOS DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ' COMPONENTES ORGÁNICOS	14
V.4	ANÁLISIS DE LOS DATOS	16
VI	RESULTADOS	17
VI.1	DISTRIBUCIÓN DE NITRÓGENO ORGÁNICO DISUELTO	19
VI.2	DISTRIBUCIÓN DE FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO	20
VI.3	RAZÓN NOD/POD	25
VI.4	HIDROLOGÍA DEL ÁREA DE ESTUDIO	35
VII	DISCUSIONES	42
VIII	CONCLUSIONES	50
IX	LITERATURA CITADA	51
	ANEXOS	56
	I DISCUSIONES Y CONCLUSIONES DE LAS MODIFICACIONES APLICADAS AL MÉTODO DE "OXIDACIÓN SIMULTÁNEA DE NITRÓGENO Y FÓSFORO POR PERSULFATO"	57

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA		PAGINA
I	CARACTERÍSTICAS DE LAS REGRESIONES APLICADAS A LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DE NITRÓGENO Y FÓSFORO ORGÁNICO	13
II	ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA APLICADA A LAS CONCENTRACIONES DE NITRÓGENO Y FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO EN LA COLUMNA DE AGUA (0-300 m)	18
III	ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA APLICADA A LOS VALORES OBTENIDOS DE LA RAZÓN NOD/POD EN LA COLUMNA DE AGUA (0-300 m)	29
IV	ANÁLISIS DE AGRUPAMIENTO EMPLEANDO AL NITRÓGENO Y AL FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO COMO CRITERIO DE AGRUPACIÓN A PROFUNDIDADES DE 0, 10, 20 Y 75 m	34
V	ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA APLICADA A LOS VALORES DE TEMPERATURA (°C) Y SALINIDAD (‰) EN LA COLUMNA DE AGUA (0-300 m)	36

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA		PAGINA
1	ÁREA DE ESTUDIO	6
2	DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL ANÁLISIS SIMULTÁNEO DE NITRÓGENO Y FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO CON PERSULFATO RECRISTALIZADO	12
3	DISTRIBUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRÓGENO ORGÁNICO DISUELTO ( $\mu\text{M}$ ) EN SUPERFICIE Y 10 m DE PROFUNDIDAD	21
4	DISTRIBUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRÓGENO ORGÁNICO DISUELTO ( $\mu\text{M}$ ) A 30 m Y 75 m DE PROFUNDIDAD	22
5	DISTRIBUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRÓGENO ORGÁNICO DISUELTO A 300 m DE PROFUNDIDAD	23
6	DISTRIBUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO ( $\mu\text{M}$ ) EN SUPERFICIE Y A 10 m DE PROFUNDIDAD	24
7	DISTRIBUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO ( $\mu\text{M}$ ) A 50 m Y 75 m DE PROFUNDIDAD	26
8	DISTRIBUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO ( $\mu\text{M}$ ) A 100 m DE PROFUNDIDAD	27
9 a	DISTRIBUCIÓN DE LA RAZÓN NOD/POD EN SUPERFICIE, 10 m Y 20 m DE PROFUNDIDAD	30
9 b	DISTRIBUCIÓN DE LA RAZÓN NOD/POD A 30 m, 50 m Y 75 m DE PROFUNDIDAD	31
9 c	DISTRIBUCIÓN DE LA RAZÓN NOD/POD A 100 m, 200 m Y 300 m DE PROFUNDIDAD	32
10	DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DE LA TEMPERATURA ( $^{\circ}\text{C}$ ) Y LA SALINIDAD ( $^{\circ}/00$ )	38
11	DISTRIBUCIÓN DE LA SALINIDAD ( $^{\circ}/00$ ) A LOS 75 m DE PROFUNDIDAD	39
12	DIAGRAMA T-S QUE IDENTIFICA A LAS MASAS DE AGUA	41

## I INTRODUCCIÓN

El impacto negativo en las zonas costeras debido al aporte de aguas residuales industriales y domésticas, es un ejemplo de lo que provoca un crecimiento poblacional sin planeación. En México, la creciente contaminación de las aguas oceánicas costeras, se perfila como una amenaza de grandes proporciones, ya que al degradarse su calidad, se limitan considerablemente sus usos (recreativo, pesquero, etc.) pudiendo provocar daños tanto a la flora y fauna acuática como al mismo hombre (Segovia-Zavala, 1994).

Por tradición, las zonas costeras han sido el depósito de las aguas residuales domésticas e industriales provenientes de los asentamientos humanos de la región (Cantú-Martínez, 1992). En los años 60<sup>s</sup> se confiaba en que el océano tenía una capacidad ilimitada para contener los desechos, sin embargo, se sabe que para ello se necesitaría de una dilución completa de los materiales (Goldberg, 1979).

Las aguas residuales, en especial las domésticas, cuando no reciben ningún tipo de tratamiento contienen concentraciones altas de carbono orgánico total ( $290 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), nitrógeno ( $85 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), fósforo ( $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) y grasas ( $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), entre otros constituyentes físicos, químicos y biológicos (Metcalf-Eddy, 1994).

La distribución natural del fósforo y nitrógeno orgánico e inorgánico en el mar esta controlado fundamentalmente por factores biológicos. Los efectos físicos como el hundimiento de los organismos muertos y las surgencias, también tienden a influir en la redistribución de dichos compuestos en la columna de agua. (Riley y Chester, 1989).

El fósforo orgánico disuelto (POD) puede formar una gran proporción (>50%) del fósforo total (PT) en la capa superficial de los océanos, sin embargo, ésta proporción decrece rápidamente con la profundidad y resulta insignificante a profundidades mayores de 1,000 m (Riley y Chester, 1989). En el caso del nitrógeno orgánico disuelto (NOD), este suele ser mayor del 90% del nitrógeno total (NT) en la superficie de los océanos y con una tendencia a aumentar en proporción con la profundidad (Karl *et al.*, 1991).

La razón de Redfield indica que el nitrógeno y el fósforo en aguas oceánicas son asimilados en una proporción aproximadamente constante de 16 átomos de nitrógeno por 1 de fósforo por el fitoplancton (Riley y Chester, 1989). Sin embargo, esta relación no se aplica en aguas costeras debido a que existe un alto intercambio del oxígeno en la interfase océano-atmósfera, lo cual altera los cálculos de la utilización aparente de oxígeno (UAO) que a su vez se utiliza para calcular la relación de Redfield (Karl *et. al.*, 1991). Un aporte excesivo de aguas residuales a la zona costera, con alto contenido de materia orgánica, propiciará una degradación más lenta de éstos compuestos en comparación con la asimilación de los nutrientes por los organismos y por tanto un mayor tiempo de residencia en la costa (Eppley, 1986). Lo que nos puede permitir utilizarlos como trazadores de descargas.

---

## **I.1 ANTECEDENTES**

Dentro de la Ensenada del Sur de California (ESC) se descargan las aguas residuales de la Cd. de Los Ángeles, San Diego y los condados circunvecinos de California, E.U.A., éstas son llevadas al mar a través de una serie de emisores submarinos. El emisor de Punta Loma, California, que es el más cercano a la frontera de México, descarga a una profundidad de 60 m como una manera de garantizar que las aguas tratadas queden depositadas debajo de la termoclina y así evitar que se desplacen a la superficie (Segovia-Zavala, 1994). La principal descarga de origen mexicano dentro de la ESC se localiza en Punta Banderas, Tijuana, B.C., y se realiza a cielo abierto directamente a la zona costera (Canino-Herrera, 1995).

En el efluente del emisor submarino de Punta Loma, se han reportado concentraciones de 4.7  $\mu\text{M}$  de nitratos, 40  $\mu\text{M}$  de fosfatos, 66.6  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  de carbono orgánico total y 2,264  $\mu\text{M}$  de amonio ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) (Langworthy, 1992). La planta de tratamiento de aguas residuales de Punta Banderas arroja importantes concentraciones de fósforo orgánico (100  $\mu\text{M}$ ), fosfatos (9.08  $\mu\text{M}$ ), nitrógeno orgánico (30  $\mu\text{M}$ ) y amonio (80  $\mu\text{M}$ ) a la zona costera (Canino-Herrera, 1995).

Los contaminantes que se han reportado en la región sur de la ESC (frontera México-E.U.A. a Punta Banda, B.C., Méx.) están los de origen doméstico como los compuestos orgánicos (Sañudo-Wilhelmy, 1983) y bacterias (Quero-Santiago, 1992); metales pesados en organismos (Gutiérrez-Galindo y Flores-Muñoz, 1986; Martín *et al.*, 1988; Reynoso-Nuño y Jorajuria, 1988; Lares-Reyes, 1988; Gutierrez-Galindo *et al.* 1991; Gutierrez-Galindo *et al.*, 1994a; Revuelta-Cortés, 1995; Muñoz-Barbosa, 1997); agua (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991, 1992, 1994, 1996; Segovia-Zavala, 1994) y sedimentos (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994b; Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997); coprostanol en sedimento (Villaescusa-Celaya, 1996); hidrocarburos clorados en organismos (Velarde-Rodríguez, 1973) y sedimentos (Rios-Mendoza, 1994); contenido de níquel y vanadio en los aceites pesados (Salas-Flores, 1973).

## **II HIPÓTESIS**

Las zonas costeras en las cuales existen descargas de aguas residuales de origen doméstico y/o industrial contendrán altas concentraciones de nitrógeno y fósforo orgánico, las cuales podrán diferenciarse de aquellas zonas que se consideren de condiciones naturales por un menor contenido de nutrientes. Mediante la razón NOD/POD se podrán distinguir las zonas afectadas con un mayor concentración de nitrógeno o de fósforo orgánico que indique una relación diferente a la presente en zonas naturales, de esta manera se podrán establecer valores que demuestren que en la zona existe un impacto negativo producido por las descargas residuales.

## **III OBJETIVOS**

### **GENERAL**

Identificar zonas afectadas por contaminación orgánica debido a las descargas de aguas residuales, mediante las concentraciones de nitrógeno y fósforo orgánico disuelto presentes en la zona sur de la Ensenada del Sur de California.

### **PARTICULARES**

Determinar la distribución del nitrógeno y fósforo orgánico disuelto en la columna de agua del área de estudio.

Determinar el gradiente de concentración del nitrógeno y fósforo orgánico disuelto existente en las estaciones cercanas a las descargas de aguas residuales y en aquellas que se consideren no impactadas.

Determinar si los valores de las razones de nitrógeno/fósforo (NOD/POD) que se encontraron en éste estudio permiten identificar zonas afectadas por aguas residuales.

Establecer valores de nitrógeno y fósforo orgánico disuelto que permitan identificar zonas contaminadas por materia orgánica.

#### IV DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La zona de estudio se localiza entre los  $116^{\circ} 63'$  y  $117^{\circ} 53'$  de longitud oeste y los  $32^{\circ} 45'$  y  $32^{\circ} 56'$  de latitud norte, desde la frontera Tijuana-San Diego hasta Punta Banda, B.C., Méx., y pertenece a la Ensenada del Sur de California (ESC) (fig.1). En general, la ESC se define como un cuerpo de agua delimitado hacia el norte por Punta Concepción, California, E.U.A., al oeste por la corriente de California y al sur por Punta Colonett, B.C., México. (Canino-Herrera, 1995).

La zona presenta corrientes complicadas que son influenciadas por la topografía del fondo. Sin embargo, el patrón global de circulación de las aguas sigue al del Sistema de la Corriente de California, con un transporte de agua fría y de baja salinidad hacia el Sur y además rica en nutrientes (Segovia-Zavala, 1994).

Se pueden identificar tres masas de agua: la Masa de Agua de la Corriente de California (MACC) con temperaturas de 10 a 15 °C y salinidades de 33.35 a 33.6 ‰, la cual se identifica en los primeros 100 m de profundidad; la Masa de Agua Ecuatorial (MAEC) o Contracorriente de California (COCC) con temperaturas de 8 a 10 °C y salinidades de 33.98 a 34.35 ‰, la cual se distingue a partir de los 150 m de profundidad; y la Masa de Agua de California Transformada (MACT), la cual es una mezcla entre la MACC y la MAEC, con temperaturas de 8 a 10 °C y salinidades de 33.7 a 34.3 ‰ y que se ubica entre los 100 y 150 m de profundidad (Segovia-Zavala, 1994).

La costa del Sur de California está considerada como una región de surgencias moderadas. En relación a la costa norte de la Baja California, las surgencias se presentan durante la mayor parte del año, siendo más intensas en primavera y verano (Segovia-Zavala, 1994).

Las estadísticas de viento en la zona sur de California indican que el flujo promedio del viento es del NW debido principalmente a un centro de alta presión situado al NW de la costa de California (SCCWRP, 1973).

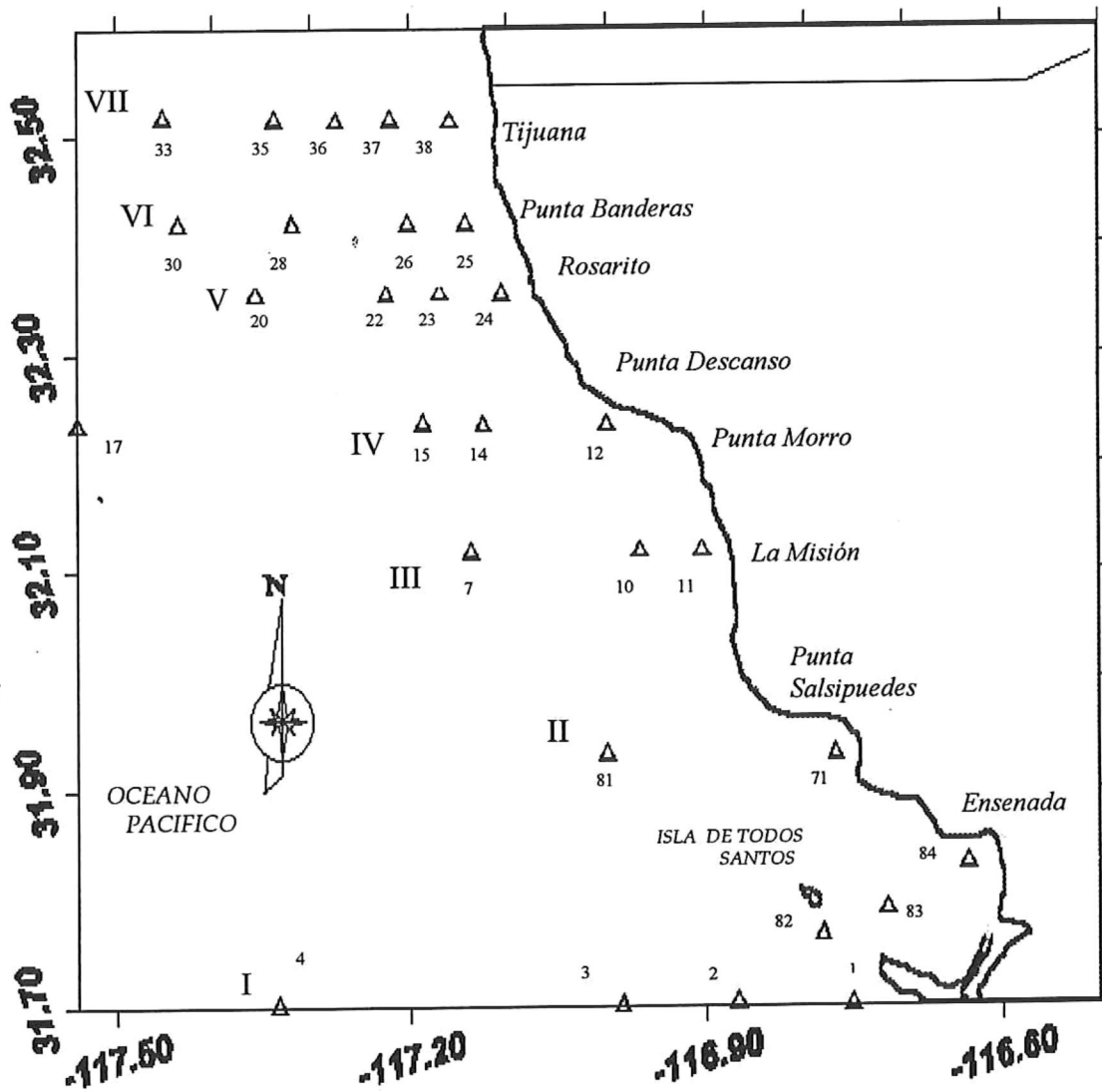


Figura 1. Area de estudio. Los transectos se encuentran representados por los números romanos, y las estaciones están simbolizadas por (Δ) y en números arábigos.

Cerca de la zona costera de la Cd. de Tijuana se desarrollan dos flujos de agua persistentes, con una componente principal hacia el N en verano, y hacia el S en invierno (Hernandez-Walls, 1986).

Las costas de la ESC presentan un clima mediterráneo con veranos secos y cálidos e inviernos fríos y húmedos. La mayor cantidad de flujo de agua dulce al mar proviene de las descargas de aguas residuales (Segovia-Zavala, 1994).

En la zona costera de nuestra área de estudio se pueden localizar numerosas descargas de aguas negras provenientes de los asentamientos humanos, desarrollos turísticos e industriales. La planta de tratamiento de Punta Banderas de la ciudad de Tijuana, esta catalogada como una fuente principal de contaminantes en conjunto con el efluente del río Tijuana (Segovia-Zavala, 1994).

## V MATERIALES Y MÉTODOS

### V.1 CAMPO

Los muestreos se realizaron del 1 al 4 de noviembre de 1995, dentro del proyecto “Estudio de Contaminación Fronteriza México-E.U.A.”. Durante este periodo se cubrieron un total de 8 transectos (29 estaciones) abordo del buque oceanográfico “Francisco de Ulloa” (fig. 1). En cada una de las estaciones los muestreos se realizaron a profundidades de 0, 10, 20, 30, 50, 75, 100, 200 y 300 m.

Los datos de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y  $\sigma_t$  fueron obtenidos por medio de un CTD marca SEABIRD, modelo SBE 9-11.

Para corregir los datos obtenidos con el CTD se tomaron submuestras de agua para el análisis de oxígeno disuelto, el cual se determinó inmediatamente después de tomadas las muestras mediante el método Winkler descrito por Strickland y Parson (1972), utilizando tiosulfato de sodio 0.005 N, lo que permitió evaluar el oxígeno disuelto hasta 0.1 mg l<sup>-1</sup>. Los valores de oxígeno del CTD tuvieron una correlación alta ( $r^2=0.9$ ) con los datos puntuales de oxígeno, los valores del CTD fueron corregidos con la pendiente.

Las muestras destinadas para el análisis de los nutrientes, nitrógeno y fósforo orgánico, fueron almacenadas en botellas de polietileno de 250 ml de capacidad, etiquetadas y congeladas a -22°C hasta el momento de su análisis en el laboratorio.

### V.2 LABORATORIO

Las muestras destinadas para fosfatos y nitritos se analizaron por los métodos espectrofotométricos descritos en Strickland y Parson (1972). El amonio se analizó por el método descrito por Koroleff (1983). La concentración de nitratos se determinó

mediante el método descrito en Strickland y Parson (1972), con modificaciones de Canino-Herrera (1995).

Las mediciones de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro marca Milton Roy Espectronic 301, modelo LR45227, utilizando celdas de 1 cm para espectrofotómetro.

Las muestras destinadas para medir nitrógeno y fósforo orgánico disuelto (NOD y POD) se analizaron por la técnica de “Oxidación simultánea de nitrógeno y fósforo por persulfato” (Grasshoff *et. al.*, 1983) con algunas modificaciones. La técnica de oxidación simultánea se modificó con el propósito de mejorar el límite de detección y reducir la interferencia química que pueda ser aportada por los filtros y/o reactivos.

El material de cristalería utilizado para tratar las muestras se lavó con jabón libre de fosfatos, después se enjuagó con agua de la llave y con ácido clorhídrico al 10% y, por último se enjuagó con agua destilada y desionizada. El material se dejó secar boca abajo para evitar cualquier contaminación.

### **V.2.1 Modificaciones de la técnica de oxidación simultánea de NOD y POD**

**a) Utilización de persulfato de potasio ( $S_2K_2O_8$ ) grado reactivo recristalizado como parte de la solución de reactivo oxidante (ROX).**

Se realizaron pruebas con subestándares de nitrógeno utilizando como ROX primero persulfato de potasio grado reactivo, y segundo persulfato de potasio recristalizado. Al utilizar el primero se observó que se obtenía una interferencia química muy alta (25-50%) en el blanco de agua destilada que al utilizar el segundo. De esta manera se decidió preparar la solución de ROX con persulfato de potasio recristalizado

**b) Volumen de reactivo oxidante adicionado a la muestra de agua de mar.**

A dos subestándares de urea se les trató con dos diferentes volúmenes de ROX (2 y 5 ml). Al adicionar 5 ml de ROX al subestándar de 20  $\mu\text{M}$  se obtuvo una lectura similar a la encontrada en el subestándar que se le agregó 2 ml. Sin embargo, el blanco de agua destilada mostró diferencias significativas entre los dos volúmenes de ROX, siendo menor la absorbancia del blanco con 2 ml. Por ello se decidió añadir 2 ml de ROX a cada muestra de agua de mar de 100 ml, esto para disminuir la interferencia en el blanco y así aumentar la sensibilidad del método.

**c) Tiempo de oxidación de las muestras en la autoclave.**

Se utilizó una autoclave Market Forget Sterlimatic, modelo STM-E, STM-EL para la oxidación de las muestras de agua de mar, por la cual se probaron dos tiempos (30 min y 1 h) de oxidación de la muestra en la autoclave. El estándar de 20  $\mu\text{M}$  de urea con 30 min de oxidación mostró un valor de 1.830 UA, y el estándar de ácido glicerofosfórico de 10  $\mu\text{M}$  presentó un valor de 0.052 UA. Mientras que con 1 h de oxidación los estándares mostraron valores de 1.633 UA y 0.041 UA; respectivamente. Al no haber diferencias significativas entre los valores de absorbancia se decidió oxidar la muestra durante 30 min y así disminuir el tiempo de análisis general.

**d) Ajuste del valor de pH durante el análisis de nitrógeno orgánico (NO).**

De acuerdo a Canino-Herrera (1995), la reducción de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) en la columna de cadmio debe hacerse a un pH de 8.4 para detectar concentraciones de nitratos en el orden de nanomoles (nM). Por ello, después de la oxidación del NO a  $\text{NO}_3^-$  fue necesario ajustar el pH de la muestra a un valor de 8.2-8.4. Esto se logró adicionando hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4^+\text{OH}$ ) a la solución amortiguadora de amonio ( $\text{NH}_4^+\text{Cl}$ ) hasta obtener un pH de 8.4, y posteriormente adicionando 0.5 ml de ésta solución a cada una de las muestras. después de la fase de oxidación Con esta modificación se obtuvo un límite de detección (LD) de 0.62  $\mu\text{M}$  para el nitrógeno, el cual es menor al reportado por Valderrama *et. al.* (1981) (6.0  $\mu\text{M}$ ).

**e) Estándares para determinar la curva de calibración para nitrógeno y fósforo.**

En la calibración del método para determinar nitrógeno se utilizaron subestándares de concentraciones de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 y 20  $\mu\text{M}$ ., obteniéndose lecturas de agua destilada de 0.178-0.220 de unidades de absorbancia (UA). Para calibrar el método para fósforo se utilizaron subestándares de ácido glicerofosfórico de concentraciones de 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 y 10  $\mu\text{M}$ , por el cual se obtuvieron lecturas del blanco de 0.002 UA. Los resultados obtenidos en la curva de calibración sugieren que la muestra tendrá una oxidación más completa. Las curvas de calibración determinadas tanto para el nitrógeno como para el fósforo se presentaron con pendientes más suaves y sensibles a los cambios de concentración.

La precisión del método fue de 22 % para el intervalo de 0-2  $\mu\text{M}$  de N y de 12% para el intervalo de 5-20  $\mu\text{M}$  de N. Mientras que para el fósforo fue de 15 % para el intervalo de 0-0.5  $\mu\text{M}$  y de 2.3 % para el intervalo de 1-10  $\mu\text{M}$  de P.

Las modificaciones hechas al método permitieron optimizar la técnica en cuanto al LD y su reproducibilidad. El método modificado se muestra en la figura 2.

Las características de las regresiones obtenidas con ocho curvas de calibración tanto para nitrógeno y fósforo orgánico se muestran en la tabla I.

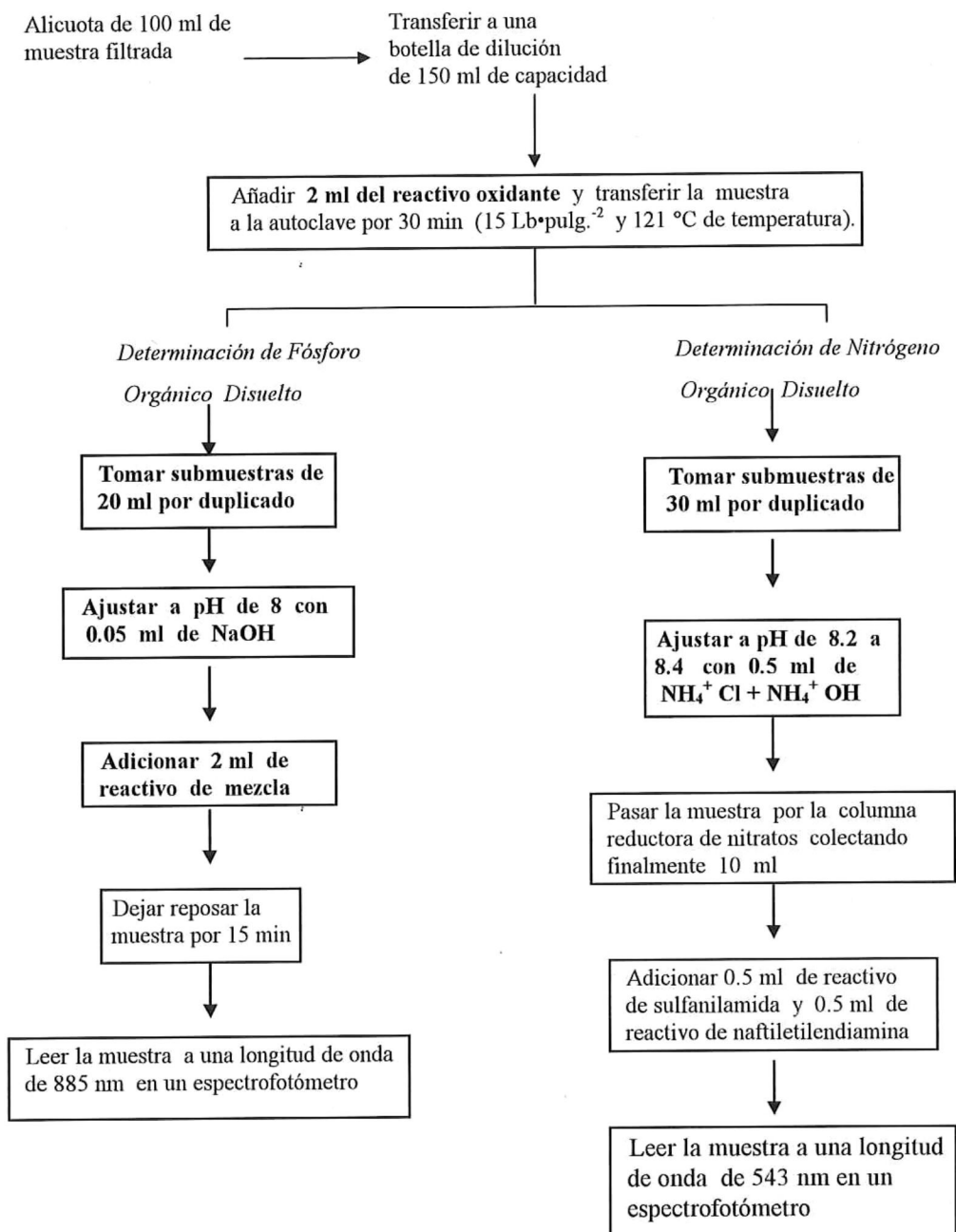


Figura 2. Diagrama de flujo para el análisis simultáneo de *Nitrógeno* y *Fósforo Orgánico Disuelto* con *Persulfato Recristalizado*. Modificado de la técnica descrita en Grasshoff (1983). El texto en bold corresponde a las modificaciones hechas a la técnica original.

Tabla I.- Características de las regresiones aplicadas a las curvas de la calibración de nitrógeno y fósforo orgánico. Donde B es la pendiente de la ecuación de regresión, C es la constante de regresión,  $r^2$  es el coeficiente de determinación, CV es el coeficiente de variación promedio, y LD es el límite de detección en  $\mu\text{M}$ .

VARIABLE	B	C	$r^2$	CV	LD
Nitrógeno orgánico	27.911	-0.218	0.997	18.331	0.623
Fósforo orgánico	48.631	-0.015	0.999	8.202	0.033

### V.2.2 Preparación de la solución de reactivo oxidante (ROX) y solución de reactivo de mezcla (RM).

**Recristalización de persulfato de potasio:** se pesó 48 g de persulfato de potasio puro y se disolvió en 300 ml de agua desionizada a una temperatura de 70-80 °C, y después se recristalizó enfriándolo a -0 °C. Los cristales fueron colectados y secados a 45 °C en una estufa de vacío por espacio de 12 horas. Estos cristales se pesaron nuevamente y se disolvieron nuevamente con agua desionizada según la proporción siguiendo el procedimiento anterior (Libby *et. al.* 1994).

**Solución de reactivo oxidante (ROX):** se disolvieron 5 g de persulfato recristalizado en 15 ml de hidróxido de sodio 3.75 N (NaOH) y finalmente se aforó con agua desionizada a 100 ml Este volumen de reactivo sirvió para analizar aproximadamente 25 muestras de agua de mar y fue preparado diariamente

**Solución de reactivo de mezcla (RM):** se tomaron 8.9 ml de solución de molibdato de amonio, 22.3 ml de solución de ácido sulfúrico, 8.9 ml de solución de ácido ascórbico y 4.5 ml de solución de tartrato de antimonio potásico. Este volumen de reactivo sirvió para analizar aproximadamente 25 muestras de agua de mar y fue preparado diariamente evitando exponerlo a la luz solar y al calor.

Debido a que se busca analizar el nitrógeno y fósforo orgánico disuelto, las muestras fueron filtradas utilizando filtros de fibra de vidrio Gelman A/E de 47 mm de diámetro y 0.3  $\mu\text{m}$  de poro previamente quemados de acuerdo Libby *et. al.*, (1994). Los filtros fueron quemados a 500 °C durante dos horas en una mufla (marca Lindberg,

modelo 51848), de esta manera se evitó cualquier posible contaminación por materia orgánica proveniente de los mismos filtros al momento de la filtración de la muestra ya descongelada,

### V.3 CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS COMPONENTES ORGÁNICOS.

#### a) Fósforo Orgánico Disuelto

Para calcular la concentración de fósforo orgánico disuelto fue necesario corregir las absorbancias de la muestra después de la oxidación del fósforo total de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \varepsilon_{P_{total}} - \varepsilon_{PO_4} - (\varepsilon_{BR} - \varepsilon_{BCO})$$

Donde:  $\varepsilon$  = Absorbancia corregida del fósforo orgánico disuelto en unidades de absorbancia (UA)

$\varepsilon_{P_{total}}$  = Absorbancia del fósforo total

$\varepsilon_{PO_4}$  = Absorbancia de fosfato

$\varepsilon_{BR}$  = Absorbancia del blanco del reactivo

$\varepsilon_{BCO}$  = Absorbancia del blanco

La concentración de fósforo orgánico se calculó a partir de la absorbancia corregida mediante la fórmula obtenida de la regresión lineal, como a continuación se describe.

$$[P \text{ orgánico}] \mu M = (E \times B) + C$$

Donde : E = Extinción de la muestra en UA

B = Pendiente de la regresión lineal

C = Constante en la regresión lineal

#### b) Nitrógeno Orgánico Disuelto

Para calcular la concentración de nitrógeno orgánico disuelto es necesario corregir las absorbancias de la muestra después de la oxidación del nitrógeno total.

$$\varepsilon = \varepsilon_{N_{total}} - (\varepsilon_{NO_3} - \varepsilon_{NO_2}) - (\varepsilon_{BR} - \varepsilon_{BCO})$$

Donde:  $\epsilon$  = Absorbancia corregida del nitrógeno orgánico disuelto en UA

$\epsilon_{N_{total}}$  = Absorbancia del nitrógeno total

$\epsilon_{NO_3}$  = Absorbancia del nitrato

$\epsilon_{NO_2}$  = Absorbancia del nitrito

$\epsilon_{BR}$  = Absorbancia del blanco de reactivos

$\epsilon_{BCO}$  = Absorbancia del blanco

La concentración de nitrógeno orgánico se calculó a partir de la absorbancia corregida mediante la fórmula obtenida de la regresión lineal, como a continuación se describe.

$$[N \text{ orgánico}] \mu M = [(E \times B) + C] - [NH_4]$$

Donde : E = Extinción de la muestra en UA

B = Pendiente de la regresión lineal

C = Constante en la regresión lineal

$NH_4$  = concentración del amonio en  $\mu M$

En este caso el amonio se maneja en  $\mu M$  y no en UA, por que el método por el cual se analiza es diferente al empleado para determinar nitrógeno

El límite de detección del método y la precisión promedio para el análisis de nitrógeno y fósforo se determinaron empleando la siguiente ecuación:

$$L.D. (\mu M) = (2 \cdot \sigma \cdot B) + C$$

$$C.V._i = (s/p) \cdot 100$$

$$C.V. = (\sum C.V._i) / n$$

Donde : L.D. = Límite de detección del método en  $\mu M$

B = Coeficiente "X" en la regresión lineal

C = Constante de la regresión lineal

$C.V._i$  = Coeficiente de variación de cada solución patrón

s = Desviación estándar en cada concentración de solución patrón

p = Promedio de cada concentración de solución patrón

C.V. = Precisión promedio del método

n = Número de estándares

$\sigma$  = Desviación estándar de las señales del blanco

#### **V.4 ANÁLISIS DE LOS DATOS**

A los resultados obtenidos de nitrógeno y fósforo orgánico disuelto y a la relación NOD/POD se les aplicará una estadística descriptiva mediante el uso del paquete estadístico "Statistics, 4.2" para Windows, de ésta manera se obtendrán promedios y e intervalos de confianza al 95 %.

Para conocer la distribución espacial de los valores obtenidos, se realizarán isolneas horizontales a cada profundidad, utilizando el paquete de graficado "Surfer, 6" para Windows.

## VI RESULTADOS

La tabla II muestra los promedios, valores máximos y mínimos e intervalos de confianza (IC) al 95 % obtenidos de la estadística descriptiva aplicada a los valores de NOD y POD.

La estadística descriptiva demuestra que la concentración de nitrógeno orgánico fue homogénea en los primeros 50 m de profundidad en toda el área de estudio, ya que los intervalos de confianza obtenidos se traslapan significativamente (tabla II). Los promedios para estas profundidades fueron de 3.31 a 4.19  $\mu\text{M}$  de nitrógeno orgánico disuelto. Por debajo de esta profundidad los valores aumentaron significativamente a los 75 m (5.71  $\mu\text{M}$ ) y 100 m (8.92  $\mu\text{M}$ ). Después de los 100 m de profundidad el nitrógeno se vuelve a comportar de manera similar hasta los 300 m (14.11 a 16.75  $\mu\text{M}$ ). El máximo valor en la columna de agua se presentó a los 200 m y fue de 32.814  $\mu\text{M}$  (est. 35) muy cerca de la zona fronteriza.

El fósforo orgánico disuelto se presentó con concentraciones homogéneas a lo largo de la columna de agua con promedios de 0.4 a 0.8  $\mu\text{M}$  de P- $\text{PO}_4$  (tabla II). Estas concentraciones no presentaron un comportamiento definido y fueron muy bajas con respecto a lo reportado por otros autores para aguas oceánicas. El máximo valor de 4.993  $\mu\text{M}$  se encontró a los 20 m en la est. 1, frente a la costa de Punta Banda.

Los valores más altos y más bajos que los que se encuentran dentro del intervalo de confianza (IC) para cada componente orgánico (N y P) representan los valores anómalos al patrón general del área de estudio.

**Tabla II.** Estadística descriptiva aplicada a las concentraciones de *Nitrógeno y Fósforo Orgánico Disuelto* en la columna de agua (0-300 m). El intervalo de confianza fue significativo al 95 %. Donde: Z= profundidad en metros, PROM= promedio general de la concentración en la profundidad, IC= intervalo de confianza de la concentración, MAX= valor máximo en la profundidad, MIN= valor mínimo en la profundidad y N.D.= valor no detectable por el método.

Z ( m )	NITRÓGENO ORGÁNICO				FÓSFORO ORGÁNICO			
	PROM. ( $\mu$ M)	IC ( $\mu$ M)	MAX. ( $\mu$ M)	MIN. ( $\mu$ M)	PROM. ( $\mu$ M)	IC ( $\mu$ M)	MAX. ( $\mu$ M)	MIN. ( $\mu$ M)
0	4.147	2.756 - 5.539	14.962	N.D.	0.596	0.202 - 0.990	4.653	N.D.
10	3.308	1.977 - 4.639	13.895	N.D.	0.433	0.277 - 0.588	1.297	N.D.
20	3.973	2.177 - 5.769	15.482	N.D.	0.819	0.363 - 1.275	4.993	N.D.
30	4.196	2.763 - 5.630	11.282	N.D.	0.614	0.438 - 0.790	1.370	N.D.
50	3.904	1.979 - 5.830	12.623	N.D.	0.482	0.113 - 0.851	2.805	N.D.
75	5.710	2.456 - 8.963	14.128	N.D.	0.834	0.354 - 1.314	2.562	N.D.
100	8.919	5.227 - 12.610	19.545	N.D.	0.652	0.243 - 1.062	2.173	N.D.
200	14.113	8.081 - 20.145	32.814	N.D.	0.407	0.076 - 0.738	1.224	N.D.
300	16.749	11.389 - 22.110	29.435	6.768	0.553	0.231 - 0.875	1.127	N.D.

## VI.1 DISTRIBUCIÓN DE NITRÓGENO ORGÁNICO DISUELTO

Los valores anómalos de nitrógeno orgánico disuelto (diferentes al IC) para la distribución superficial, tuvieron una tendencia irregular en el área de estudio (fig. 3 a). Las concentraciones mayores al intervalo de confianza principalmente se localizaron cerca de la costa, principalmente con un máximo de 14.92  $\mu\text{M}$ , aproximadamente a 23 Km de la costa de Punta Descanso. También se midieron valores altos en los transectos VI y VII cerca de la costa y, al norte y sur de la planta de tratamiento de Punta Banderas (7.84 y 2.13  $\mu\text{M}$ , respectivamente). Al sur de las descargas de Punta Descanso se localizó otro valor anómalo de 9.8  $\mu\text{M}$ .

Por otra parte las mínimas concentraciones de NOD ( $<1 \mu\text{M}$ ) se presentaron específicamente en dos zonas, en la est. 24 que se ubica a 3 Km de la costa de Rosarito; y en el transecto VIII, dentro de la Bahía de Todos Santos. Este último presentó un gradiente positivo de concentración hacia fuera de la costa, con un valor máximo de 1.42  $\mu\text{M}$  cerca de las islas de Todos Santos.

A los 10 m de profundidad, la distribución fue similar que en superficie, la máxima concentración se presentó en la est. 7 con un valor de 13.89  $\mu\text{M}$  (fig. 3 b). Para esta misma profundidad, cerca de las costas de Rosarito y Punta Descanso (est. 15, 22 y 24) se presentaron valores de NOD mayores al IC, entre 5.6 y 7.8  $\mu\text{M}$ . En esta misma zona se localizaron los máximos valores a 20 m, con concentraciones entre 12.2 y 15.48  $\mu\text{M}$  (est. 23 y 14, respectivamente) (isolíneas no mostradas).

A los 30 m de profundidad los valores que se encontraron por arriba del IC ( $> 5.6 \mu\text{M}$ ) se localizaron entre Punta Descanso y Punta Morro (fig. 4 a). En la zona de la Bahía de Todos Santos, sólo en la est. 83 se registró un valor alto de 5.67  $\mu\text{M}$ .

A los 50 m de profundidad las estaciones 35 (6.09  $\mu\text{M}$ ), 2 (7.46  $\mu\text{M}$ ) y 14 (9.43  $\mu\text{M}$ ) presentaron valores altos de NOD, pero la máxima concentración de 12.62  $\mu\text{M}$  se presentó en la estación más alejada de la costa (est. 17) (isolíneas no mostradas).

El área de Punta Descanso a La Misión se distinguió por presentar las concentraciones más altas de NOD sólo en los primeros 50 m de profundidad, en comparación con el resto de la zona, los máximos se presentaron en la est. 10 a profundidades de 75 y 100 m (14.13 y 18.49  $\mu\text{M}$ , respectivamente) (fig. 4 b y 5).

En general, los valores que fueron mayores al IC se localizaron cerca de la costa en los primeros 100 m de profundidad, lo cual sugiere que el nitrógeno que se midió proviene de aportes alóctonos principalmente. Por debajo de esta profundidad el gradiente de concentración se invirtió, manifestándose los valores más altos lejos de la costa. A los 200 m destacaron las estaciones 35 y 4, con concentraciones de 32.8 y 26.9  $\mu\text{M}$ , respectivamente. En contraparte, a los 300 m se encontró un comportamiento más uniforme en la concentración del NOD. La distribución anteriormente descrita nos indica un aporte proveniente de zonas oceánicas en dirección al continente para la zona profunda.

## **VI.2 DISTRIBUCIÓN DE FÓSFORO ORGÁNICO DISUELTO**

En cuanto al fósforo orgánico, los valores anómalos superficiales mayores al IC (0.2 - 0.9  $\mu\text{M}$ ), se distribuyeron en el área de Punta San Miguel. En la zona fronteriza, se presentó un gradiente positivo hacia fuera de la zona costera, con un máximo de 2.2  $\mu\text{M}$  en la est. 36. Frente a las costas de Punta Banderas y Tijuana los valores de POD cayeron dentro del IC (< a 0.4  $\mu\text{M}$ ) (fig. 6 a). Dentro de la Bahía de Todos Santos, frente a el arroyo El Gallo se presentó un valor mayor al IC (1.25  $\mu\text{M}$ ). Lejos de la zona costera de Punta Descanso se presentó un valor alto de 1.4  $\mu\text{M}$ .

A los 10 m de profundidad las concentraciones mayores al IC (>0.6  $\mu\text{M}$ ) se localizaron a lo largo de la costa comprendida entre Punta Banderas y La Misión. Pero los valores más altos de POD se presentaron frente las costas de Punta Banderas (1.27  $\mu\text{M}$ ) y Punta Banda (1.29  $\mu\text{M}$ ) (est. 25 y 2, respectivamente) (fig. 6 b).

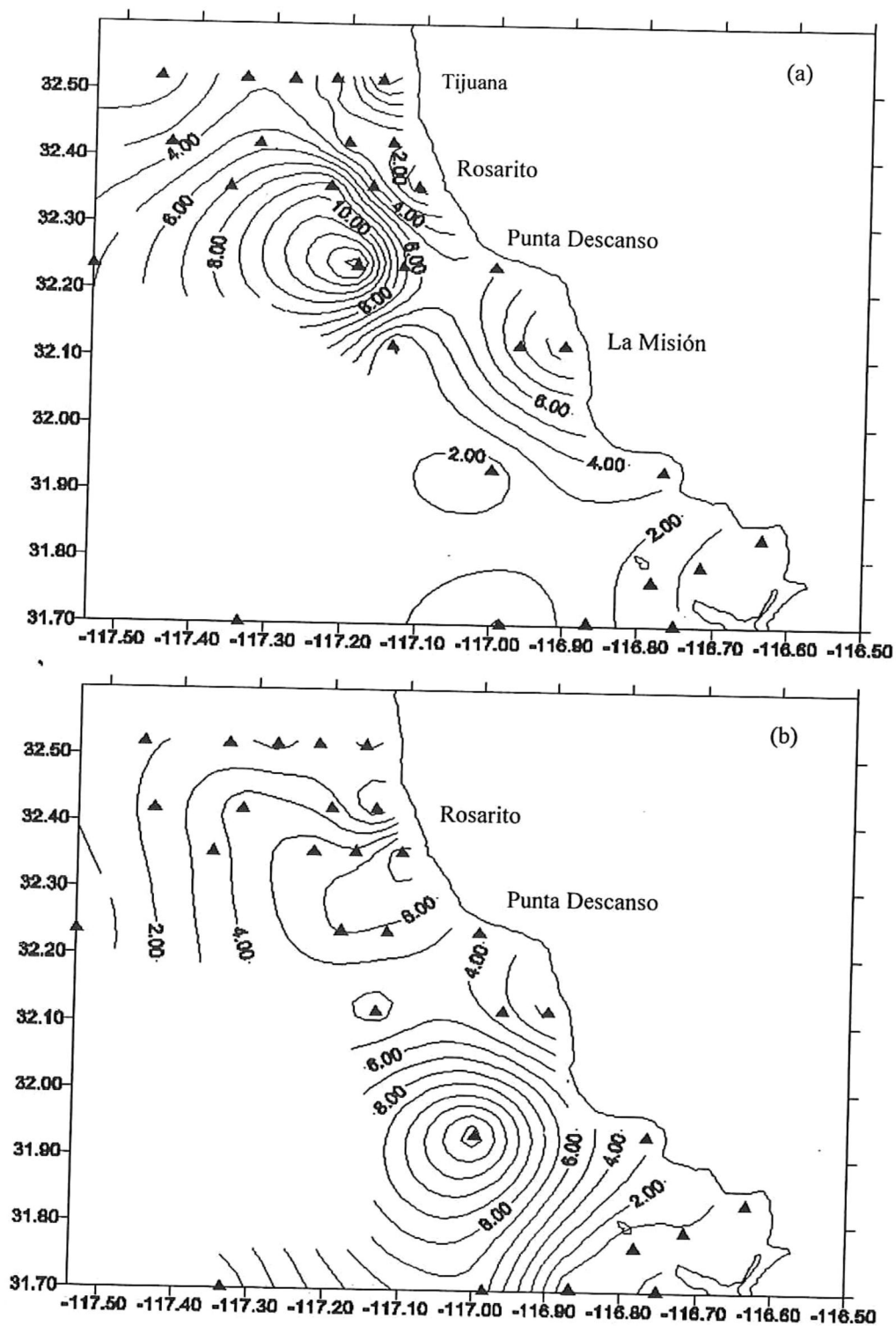


Figura 3. Distribución de la concentración de nitrógeno orgánico disuelto ( $\mu\text{M}$ ) en superficie (a) y 10 m de profundidad (b).

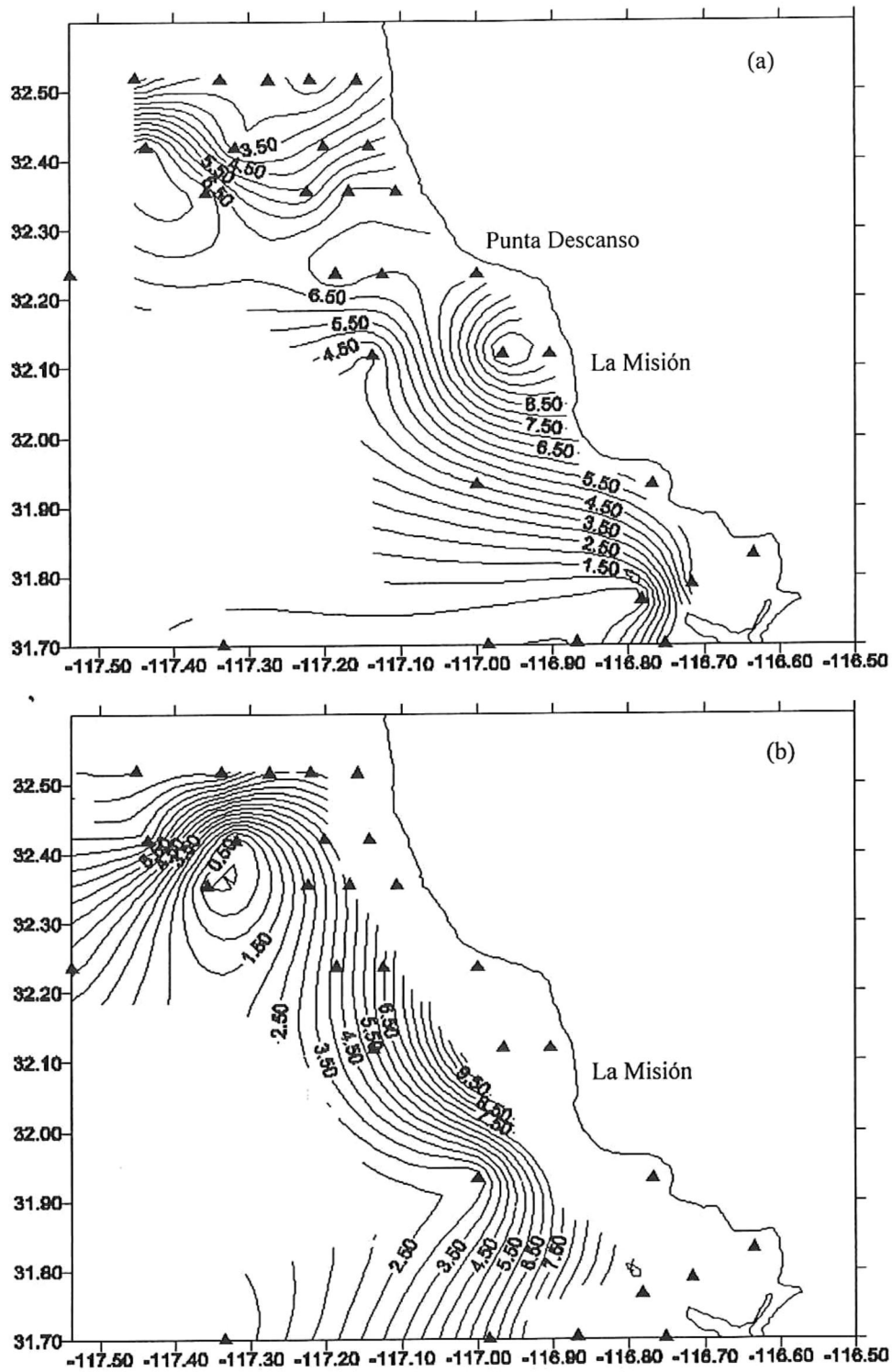


Figura 4. Distribución de la concentración de nitrógeno orgánico disuelto ( $\mu\text{M}$ ) a 30 m (a) y 75 m de profundidad (b).

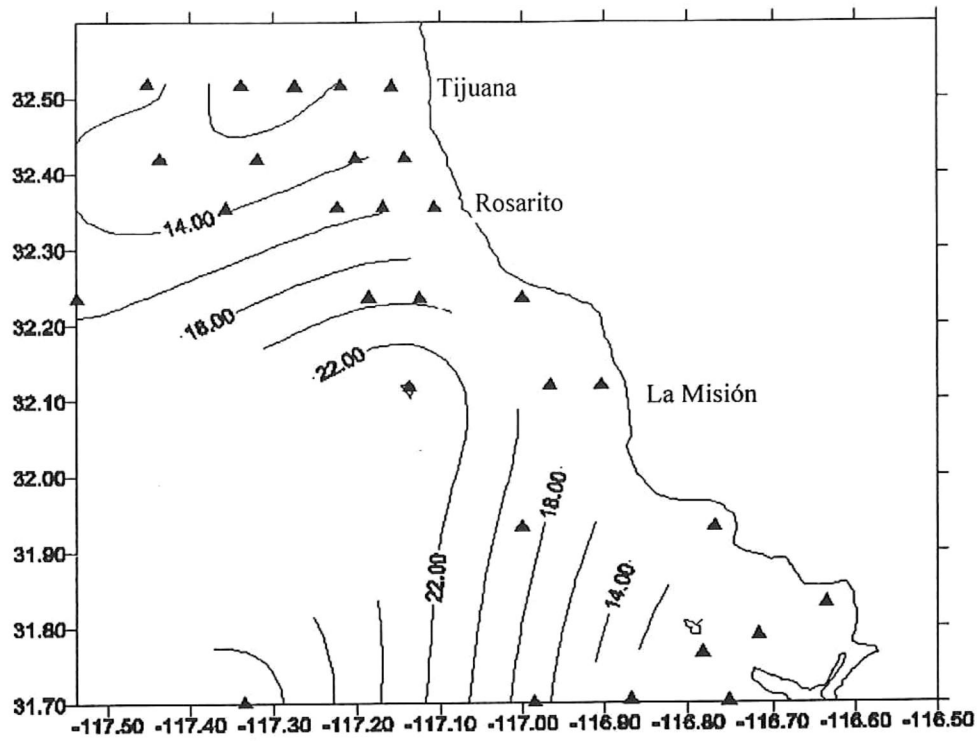


Figura 5. Distribución de la concentración de nitrógeno orgánico disuelto ( $\mu\text{M}$ ) a 300 m de profundidad.

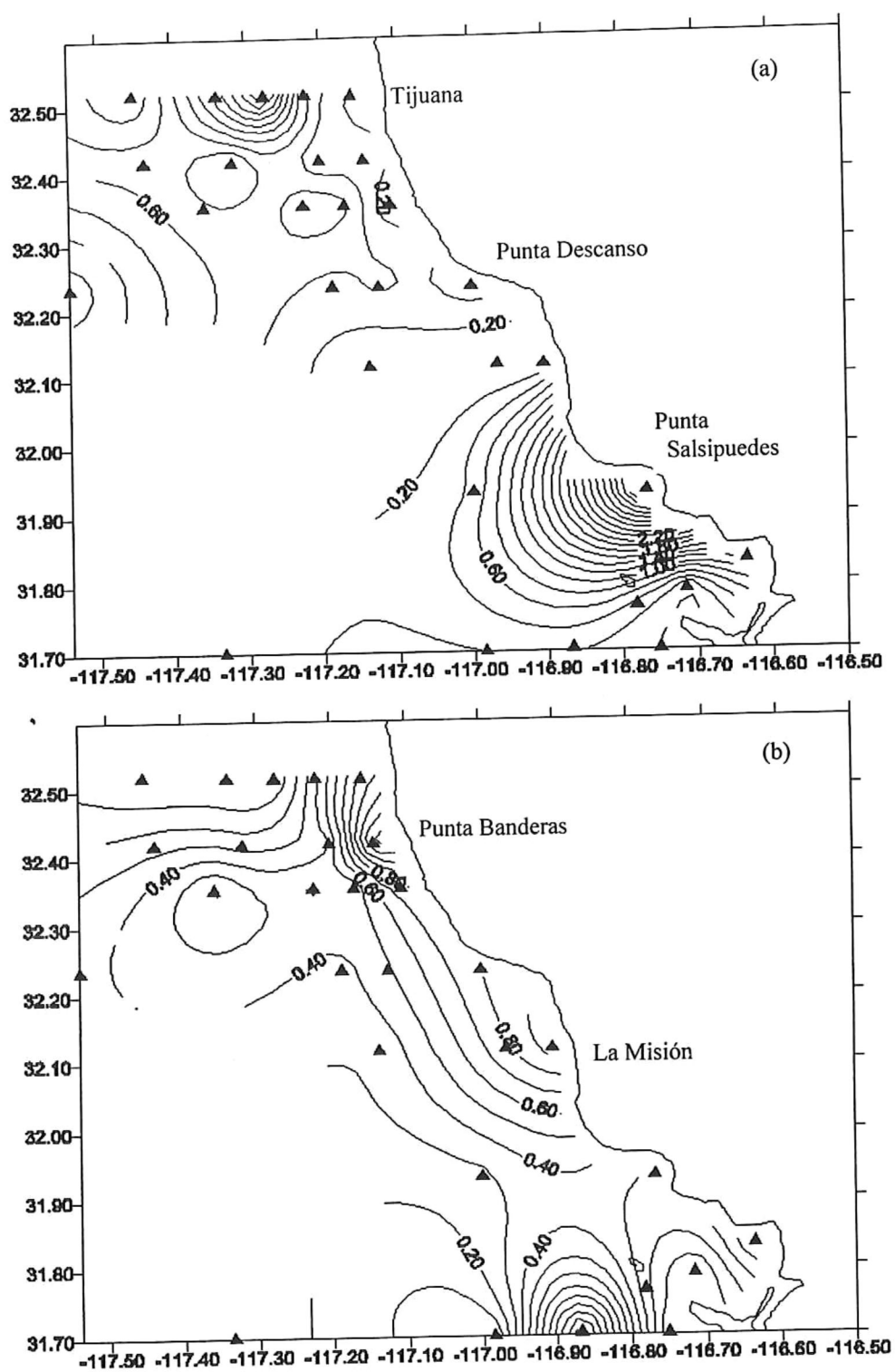


Figura 6. Distribución de la concentración de fósforo orgánico disuelto ( $\mu\text{M}$ ) en superficie (a) y 10 m de profundidad (b).

A los 20 m no se logró distinguir un patrón de distribución bien definido. Se presentaron valores mayores al IC ( $>1.2 \mu\text{M}$ ) de forma muy aislada, la concentración más alta ( $4.9 \mu\text{M}$ ) se presentó frente a las costas de Punta Banda. Dentro de la Bahía de todos Santos, las est. 82 y 83 presentaron valores más altos a esta profundidad que en superficie ( $0.9$  y  $1.54 \mu\text{M}$ ) (fig. no presentada).

A los 30 m se presentó un comportamiento muy similar que a los 10 m de profundidad. Las estaciones. 12 ( $1.37 \mu\text{M}$ ), 20 ( $1.07$ ) y 28 ( $1.34 \mu\text{M}$ ), registraron valores mayores al IC ( $>0.8 \mu\text{M}$ ). En la Bahía de Todos Santos, la est. 83 presentó una concentración por arriba del IC ( $0.95 \mu\text{M}$ ) (isolineas no presentadas).

Los valores mayores al IC a los 50 m se presentaron en las est. 2 ( $1 \mu\text{M}$ ) y 17 ( $2.8 \mu\text{M}$ ). Las mayores concentraciones en general para toda el área de estudio a esta profundidad se presentaron lejos de la costa (fig. 7 a).

A los 75 m y 100 m de profundidad se observa un gradiente positivo a partir de la est. 28, la cual presentó un valor de POD mayor al IC ( $>1. \mu\text{M}$ ) a esas profundidades ( $2.56 \mu\text{M}$  y  $2.17 \mu\text{M}$ , respectivamente) (fig. 7 b y 8).

A los 200 m el gradiente positivo se presentó en la zona fronteriza a partir de la est. 35 , en la cual se midió un valor mayor al IC ( $>.7 \mu\text{M}$ ) de  $1.2 \mu\text{M}$ . A los 300 m el gradiente positivo se presentó en la parte central del área de estudio en la est. la 7, con una concentración más alta al IC ( $> 0.8 \mu\text{M}$ ) de  $1.12 \mu\text{M}$  (isolineas no presentadas).

### **VI.3 RAZÓN NOD/POD**

La razón NOD/POD se obtuvo de dividir el resultado de la concentración de nitrógeno orgánico disuelto entre la concentración del fósforo orgánico disuelto en micromoles ( $\mu\text{M}$ ), esto es equivalente a una razón atómica ya que están representadas como nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), cuyas moléculas presentan 1 átomo de nitrógeno y fósforo, respectivamente. Por ello los valores de la razón NOD/POD pueden compararse a la razón de Redfield.

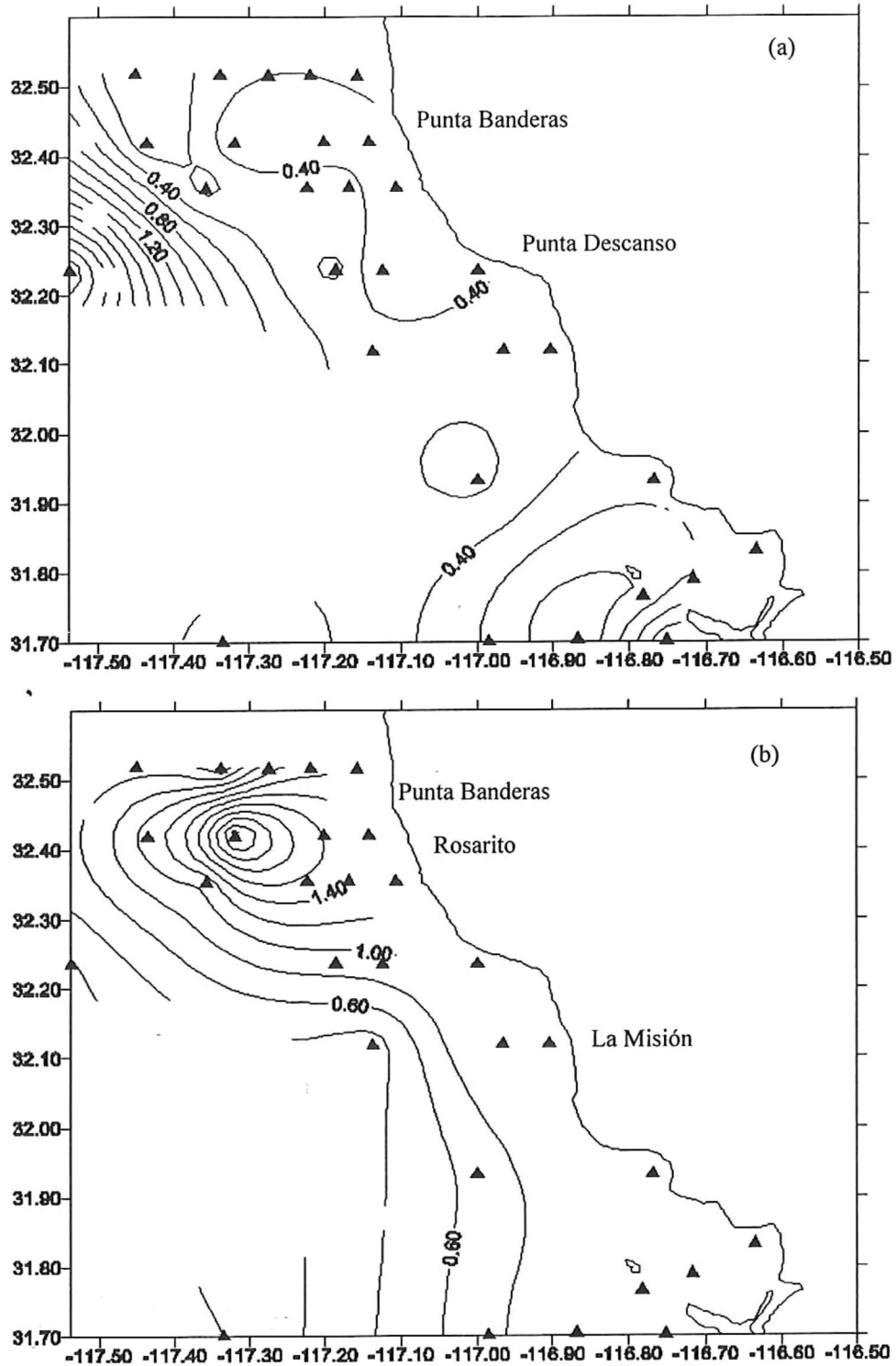


Figura 7. Distribución de la concentración de fósforo orgánico disuelto ( $\mu\text{M}$ ) a 50 m (a) y 75 m de profundidad (b).

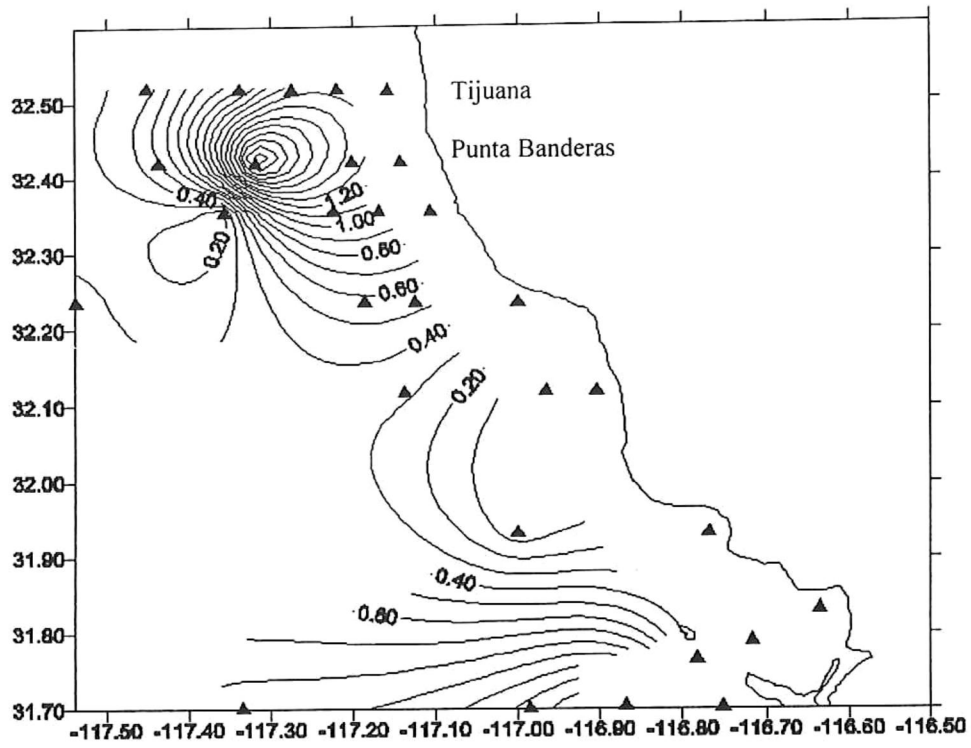


Figura 8. Distribución de la concentración de fósforo orgánico disuelto ( $\mu\text{M}$ ) a 100 m de profundidad.

La tabla III muestra los promedios, valores máximos y mínimos e intervalos de confianza (IC) al 95% obtenidos de la estadística aplicada a los valores de la razón NOD/POD.

En general la razón NOD/POD a nivel superficial presentó un valor promedio de 12.8 el cual fue disminuyendo hasta los 30 m de profundidad alcanzando un valor de 6.8. Después de esta profundidad la razón se incrementó nuevamente, presentándose el máximo valor a los 200 m (76.15) para disminuir ligeramente a los 300 m de profundidad.

Con el objeto de observar un comportamiento más claro de la razón NOD/POD obtenida en la columna de agua, se realizaron diagramas en barra para cada profundidad indicando con una línea en la horizontal el valor de la razón de Redfield para N/P de 16 (fig. 9 a, b y c).

En superficie, los valores mayores al la razón de Redfield se presentaron en las estaciones 3, 28 y 15. El máximo valor se registró en la est. 38 (51), muy cerca de las costas de la Cd. de Tijuana, lo cual nos sugiere que esta zona está siendo más influenciada por el nitrógeno que por el fósforo. El resto de las estaciones que se ubicaron cerca de asentamientos humanos presentaron un cociente de 3.3 a 10.8. A los 10 m la est. 81 presentó un valor mayor al IC ( $>15$ ) de 50.34.

A partir de los 20 m y hasta los 50 m de profundidad en general la zona de estudio presentó una razón NOD/POD con valores por debajo a los 20. A los 75 m, cerca de la zona fronteriza se presentó el máximo valor 43.9. Cabe mencionar que después de los 100 m la razón NOD/POD presentó valores por arriba de 300.

Con la finalidad de observar el grado de significancia de los valores anómalos con respecto a la concentraciones comunes en el área de estudio, se realizó un análisis de agrupamiento con el método de promedios (K-means), empleando al NOD y POD como un criterio de agrupación.

**Tabla III.** Estadística descriptiva aplicada a los valores obtenidos de la razón *NOD / POD* en la columna de agua (0-300 m). El intervalo de confianza fue significativo al 95 %. Donde: Z= profundidad, PROM= promedio general de la concentración en la profundidad, IC= intervalo de confianza de la concentración, MAX= valor máximo en la profundidad, MIN= valor mínimo en la profundidad y N.D.= valor no detectable por el método.

Z ( m )	RAZON NOD / POD			
	PROM. ( $\mu$ M)	IC ( $\mu$ M)	MAX. ( $\mu$ M)	MIN. ( $\mu$ M)
0	12.802	5.541 - 20.062	50.876	N.D.
10	9.126	3.587 - 14.666	50.344	N.D.
20	6.877	3.283 - 10.471	20.284	N.D.
30	6.817	4.382 - 9.252	15.801	N.D.
50	11.192	6.621 - 15.764	24.284	N.D.
75	12.892	3.436 - 22.349	43.985	N.D.
100	48.146	-27.98 - 124.278	387.939	N.D.
200	76.159	-75.36 - 76.159	370.484	5.977
300	70.636	-29.22 - 170.497	358.963	12.498

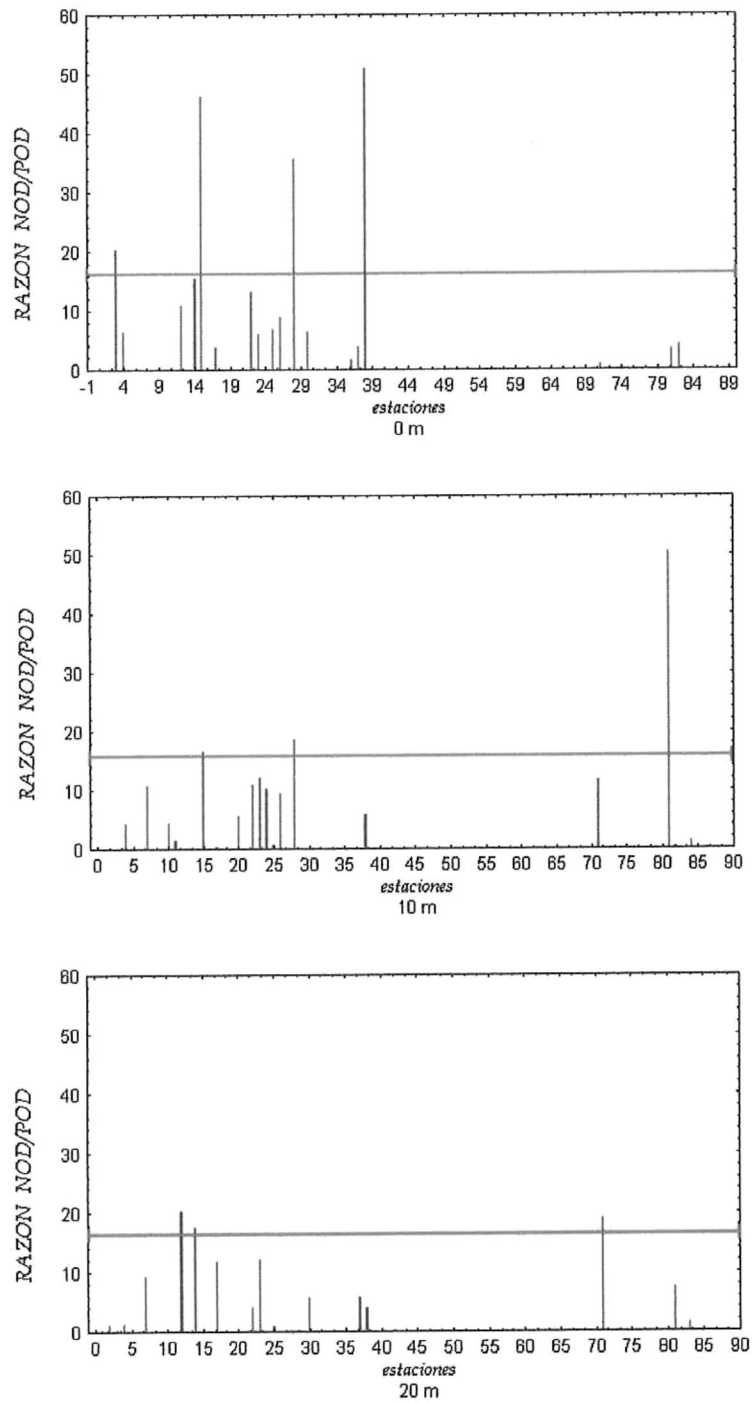


Figura 9 a. Distribución de la razón NOD/POD en superficie, 10 m y 20 m de profundidad. En el eje de las "x" se representan las estaciones y en el eje de las "y" el valor de la razón de Redfield. La línea horizontal representa la razón de Redfield (16:1).

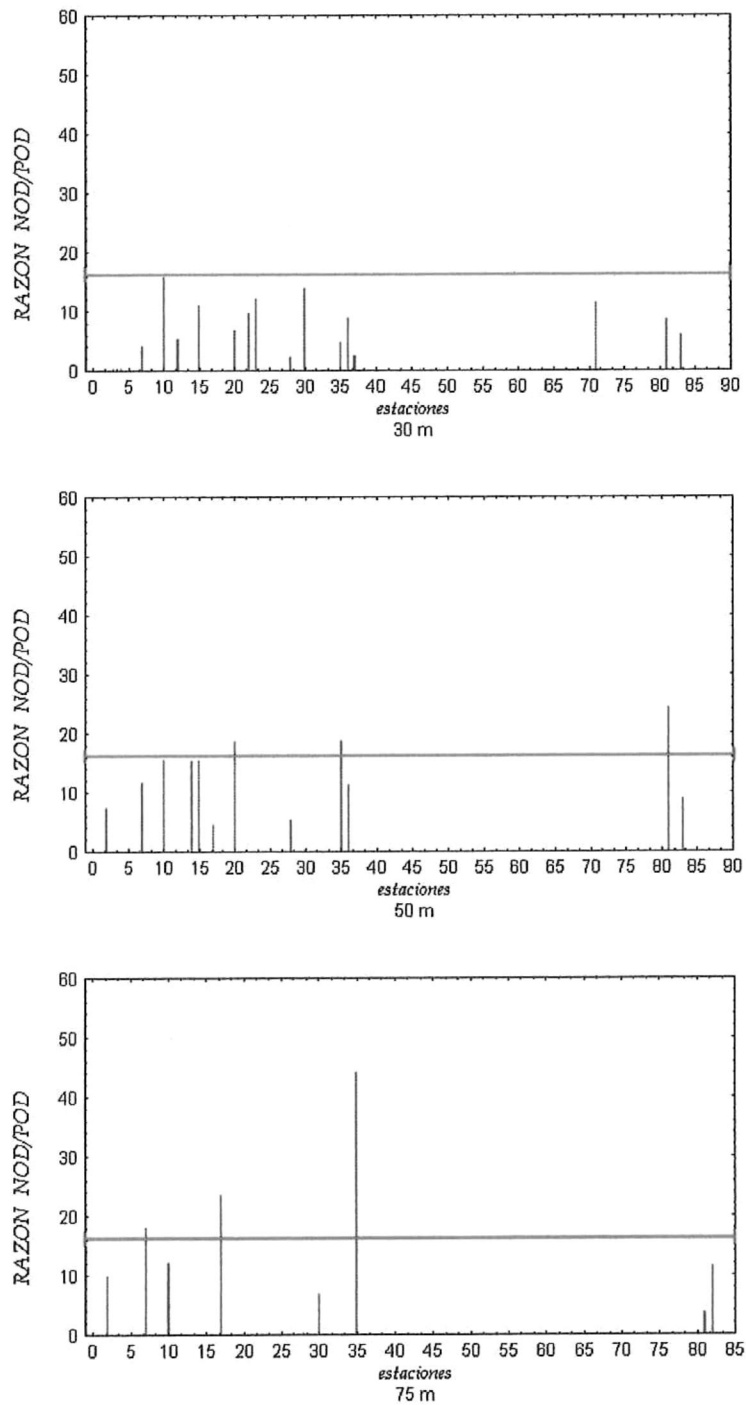


Figura 9 b. Distribución de la razón NOD/POD a 30 m, 50 m y 75 m de profundidad. En el eje de las “x” se representan las estaciones y en el eje de las “y” el valor de la razón de Redfield. La línea horizontal representa la razón de Redfield (16:1).

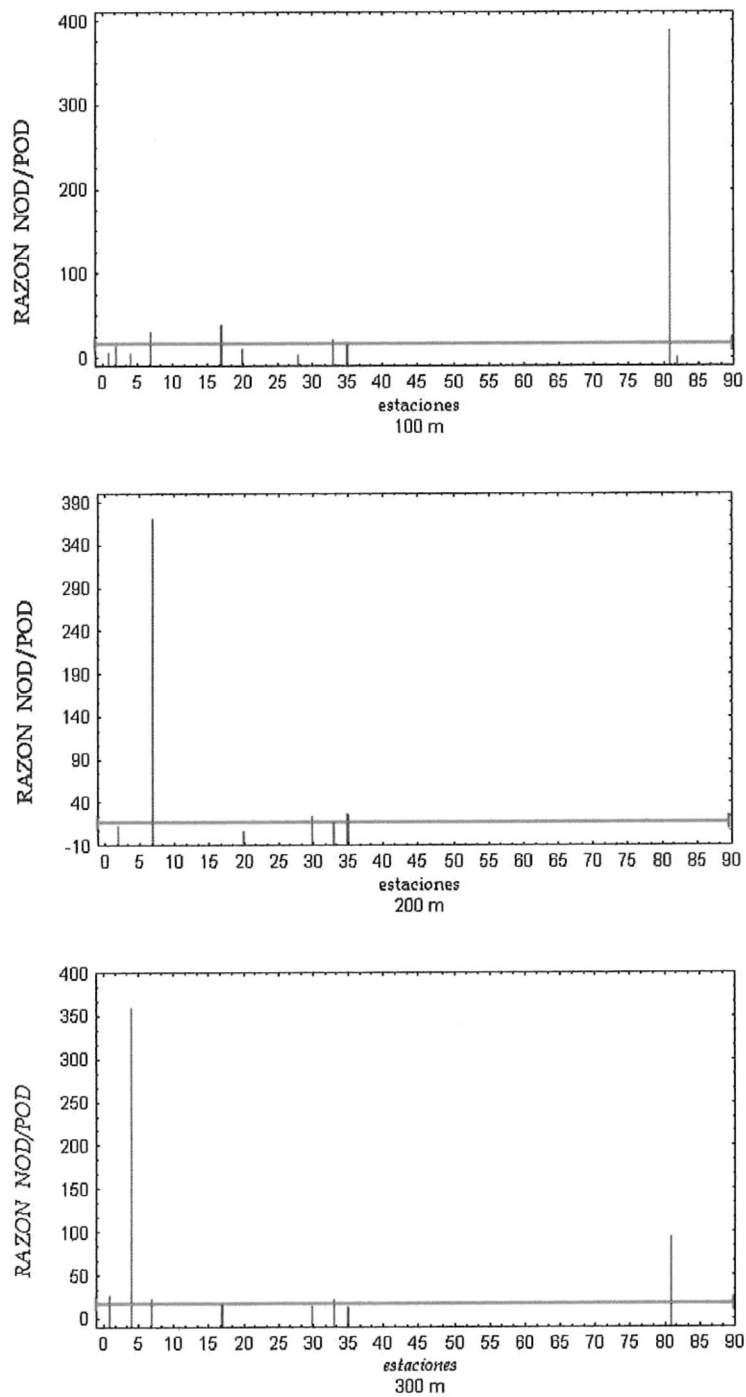


Figura 9 c. Distribución de la razón NOD/POD a 100 m, 200 m y 300 m de profundidad. En el eje de la “x” se representan las estaciones y en el eje de las “y” el valor de la razón NOD/POD. La línea horizontal representa la razón de Redfield (16:1).

Para una agrupación más representativa los datos se dividieron de acuerdo a la densidad ( $\sigma_t$ ) en tres zonas verticales a la columna de agua. La zona de mezcla se delimitó donde la derivada de la densidad con respecto a la profundidad fue cercana a cero ( $\Delta\sigma_t/\Delta\sigma_Z$ ); la zona de la termoclina se delimitó donde la ( $\Delta\sigma_t/\Delta\sigma_Z$ ) presentó los máximos valores y, la zona profunda se delimitó cuando la ( $\Delta\sigma_t/\Delta\sigma_Z$ ) fue cercana a cero. Quedando establecida la *zona de mezcla* de 0-30 m, la *zona de la termoclina* de 30-75 m y la *zona profunda* de 75-300 m. De esta manera los valores obtenidos de NOD y POD se podrán comparar considerándose que pertenecen a una misma masa de agua.

El análisis así realizado no permitió diferenciar zonas influenciadas por una alta concentración de NOD y POD, debido a que la variabilidad de los componentes en cada estación de muestreo fue muy grande para una capa de la misma densidad. Por ello se decidió realizar el análisis con una estratificación de la columna de agua en base a su profundidad y no a su densidad.

El análisis de agrupación sólo se realizó en superficie, 10, 20 y 75 m de profundidad. Las primeras tres profundidades se eligieron por que se considera que en ellas los impactos por aportes externos pueden ser más evidentes, y la profundidad de los 75 m por que puede tener una relación comparable a la profundidad que descarga el emisor submarino (60 m) de Punta Loma.

El análisis realizado a estas profundidades mostró que los grupos así delimitados eran diferentes al 95 % de confianza. Los grupos y sus características se muestran en la tabla IV.

A nivel superficial, el primer grupo presentó la concentración promedio más alta de NOD con una razón NOD/POD de 41.26, indicando que la zona costera de Tijuana y La Misión se encontraban altamente influenciadas por nitrógeno. Los grupos 2 y 3 asociaron a las zonas que se encontraban más influenciadas por fósforo con una razón de 3.9 y 4.6, respectivamente, entre ellas a la zona costera de Punta Banderas,

**Tabla IV.** Análisis de agrupamiento empleando al nitrógeno y fósforo orgánico disuelto como criterio de agrupación en superficie, 10, 20 y 75 m profundidades. En cada profundidad se obtuvieron tres grupos. Donde: Z= profundidad en metros, GRUP.= grupos formados en la profundidad, PROM.= valor promedio de NOD y POD para la profundidad y el grupo, EST.= estaciones que pertenecen al grupo en la profundidad.

Z (m)	GRUP.	P R O M. ( $\mu$ M)		EST.
		NOD	POD	
SUP.	1	10.026	0.243	10, 11, 15, 22, 38
	2	4.643	1.200	3, 12, 14, 17, 23, 28, 30, 36, 71
	3	1.351	0.291	1, 4, 7, 24, 25, 26, 33, 37, 81, 82, 83, 84
10	1	13.895	0.276	81
	2	4.800	0.427	3, 7, 10, 15, 20, 22, 23, 24, 26, 28, 71
	3	1.058	0.451	1, 2, 4, 11, 17, 25, 33, 36, 38, 82, 83, 84
20	1	13.833	0.944	14, 23
	2	5.627	0.557	7, 12, 17, 22, 36, 37, 71, 81
	3	1.227	0.947	1, 2, 3, 4, 10, 11, 26, 30, 33, 35, 82, 83
75	1	5.641	0.527	7, 17, 30
	2	0.618	1.070	4, 20, 28, 81
	3	10.854	0.829	2, 10, 35, 82

Rosarito y a la Bahía de Todos. Cada uno de los grupos mostraron una razón NOD/POD muy diferente a la que propone Redfield de 16.

A los 10 m de profundidad, sólo la est. 81 se presentó en el primer grupo por presentar una alta concentración de NOD y una razón de 50.34. El segundo grupo asoció a estaciones que en promedio presentaron una razón de 11.24. En el tercer grupo estaciones que estaban más influenciadas por fósforo con una razón de 2.34, entre ellas la zona costera de Tijuana, Punta Banderas, La Misión y la Bahía de Todos Santos.

A los 20 m de profundidad, las est. 14 y 23 se presentaron en el primer grupo con una razón de 14.66, la más cercana a la razón de Redfield. En el segundo grupo se presentaron las estaciones con una a razón de 10.10. El tercer grupo lo constituían las estaciones más influenciadas por fósforo con una razón de 1.23, entre ellas a la zona costera de Punta Descanso y Punta San Miguel.

A los 75 m de profundidad, el primer (est. 7, 17 y 30) y tercer grupo (est. 2, 10, 35 y A) presentaron una razón de 10.7 y 13, respectivamente, sólo el segundo grupo representó a las estaciones más influenciadas por fósforo con una razón de 0.58 (est. 4, 20, 28 y 81).

#### **VI.4 HIDROLOGÍA DEL ÁREA DE ESTUDIO**

Para entender el comportamiento hidrológico del área de estudio en el momento en que se realizó el muestreo se tomaron en cuenta los aspectos fisicoquímicos de la zona, como la distribución de la temperatura y la salinidad. En la tabla V se muestra la estadística descriptiva de la distribución de la temperatura y la salinidad.

En general, las más altas temperaturas (18.5 °C) se presentaron en la superficie y fueron disminuyendo gradualmente de acuerdo a la profundidad hasta los 300 m (8 °C). El máximo superficial (19.55 °C) se presentó en la zona noreste del área de

**Tabla V.** Estadística descriptiva aplicada a los valores de temperatura y salinidad en la columna de agua (0-300 m). El intervalo de confianza fue significativo al 95 %. Donde: Z= profundidad en metros, PROM= promedio general de la concentración en la profundidad, IC= intervalo de confianza de la concentración, MAX= valor máximo en la profundidad y MIN= valor mínimo en la profundidad.

Z (m)	TEMPERATURA (° C)				SALINIDAD (‰)			
	PROM.	IC	MAX.	MIN.	PROM.	IC	MAX.	MIN.
0	18.433	18.160 - 18.706	19.557	17.175	33.449	33.429 - 33.468	33.533	33.379
10	17.719	17.240 - 18.198	19.329	15.749	33.436	33.417 - 33.455	33.528	33.362
20	16.718	16.051 - 17.384	19.076	14.227	33.419	33.403 - 33.435	33.507	33.367
30	14.932	14.395 - 15.468	17.693	13.517	33.376	33.343 - 33.409	33.475	33.218
50	13.382	13.076 - 13.688	14.997	12.531	33.431	33.375 - 33.487	33.54	33.184
75	12.434	12.150 - 12.717	13.557	11.755	33.527	33.460 - 33.594	33.676	33.310
100	11.429	11.117 - 11.740	12.187	10.680	33.680	33.628 - 33.732	33.792	33.540
200	9.790	9.485 - 10.096	10.212	8.365	34.115	34.018 - 34.213	34.227	33.702
300	7.854	7.529 - 8.178	8.407	7.363	34.147	34.100 - 34.194	34.221	34.084

estudio cerca de la frontera, y el mínimo superficial ( $17.17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) frente a las costas de Tijuana también cerca de la zona fronteriza.

La distribución superficial de la temperatura se mostró con un gradiente mayor perpendicular a la costa en la parte norte del área de estudio (fig. 10 a), Entre Punta Descanso y Punta Salsipuedes se observó una distribución homogénea de la temperatura ( $18.2\text{-}19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en una área muy amplia y cerca de la costa. En el transecto VIII se presentaron gradientes de temperatura similares a los medidos en la parte central del área. Este mismo patrón se presentó hasta los 30 m de profundidad, lo que concuerda con la zona de mezcla. Esto nos puede sugerir, que en la parte central del área existe una masa de agua más caliente proveniente del suroeste.

A partir de los 50 m y hasta los 100 m de profundidad el gradiente de la temperatura fue de aproximadamente de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (50 m de  $13\text{-}14.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 75 m  $12\text{-}13.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 100 m de  $10.8\text{-}12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (isolineas no mostradas).

A los 200 m y 300 m se presentó un gradiente negativo de la costa hacia la zona sureste del área de estudio, presentándose las más bajas temperaturas en la zona oceánica ( $7.4\text{-}9.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), lo cual nos sugiere la presencia de una masa de agua que se presenta con una trayectoria desde el norte de nuestra área de estudio hacia el sur, diferente a la que predomina cerca del continente.

En general, las salinidades más bajas en el área de estudio se presentaron en la superficie ( $33.5\text{ }^{\circ}\text{oo}$ ) y fueron aumentando gradualmente con la profundidad hasta alcanzar valores de  $34.2\text{ }^{\circ}\text{oo}$  a los 300 m. El máximo superficial ( $33.53\text{ }^{\circ}\text{oo}$ ) se presentó en la zona noreste del área, y el mínimo ( $33.37\text{ }^{\circ}\text{oo}$ ) nuevamente en las costas de Tijuana y cerca de la frontera (fig. 10 b).

A partir de los 10 m y hasta los 50 m de profundidad el patrón de distribución de la salinidad fue similar.

A los 75 m los valores máximos de salinidad se distinguieron en la parte norte del área de estudio. También en la parte central se encontró un gradiente de salinidad con los valores más altos cerca de la costa (fig. 11).

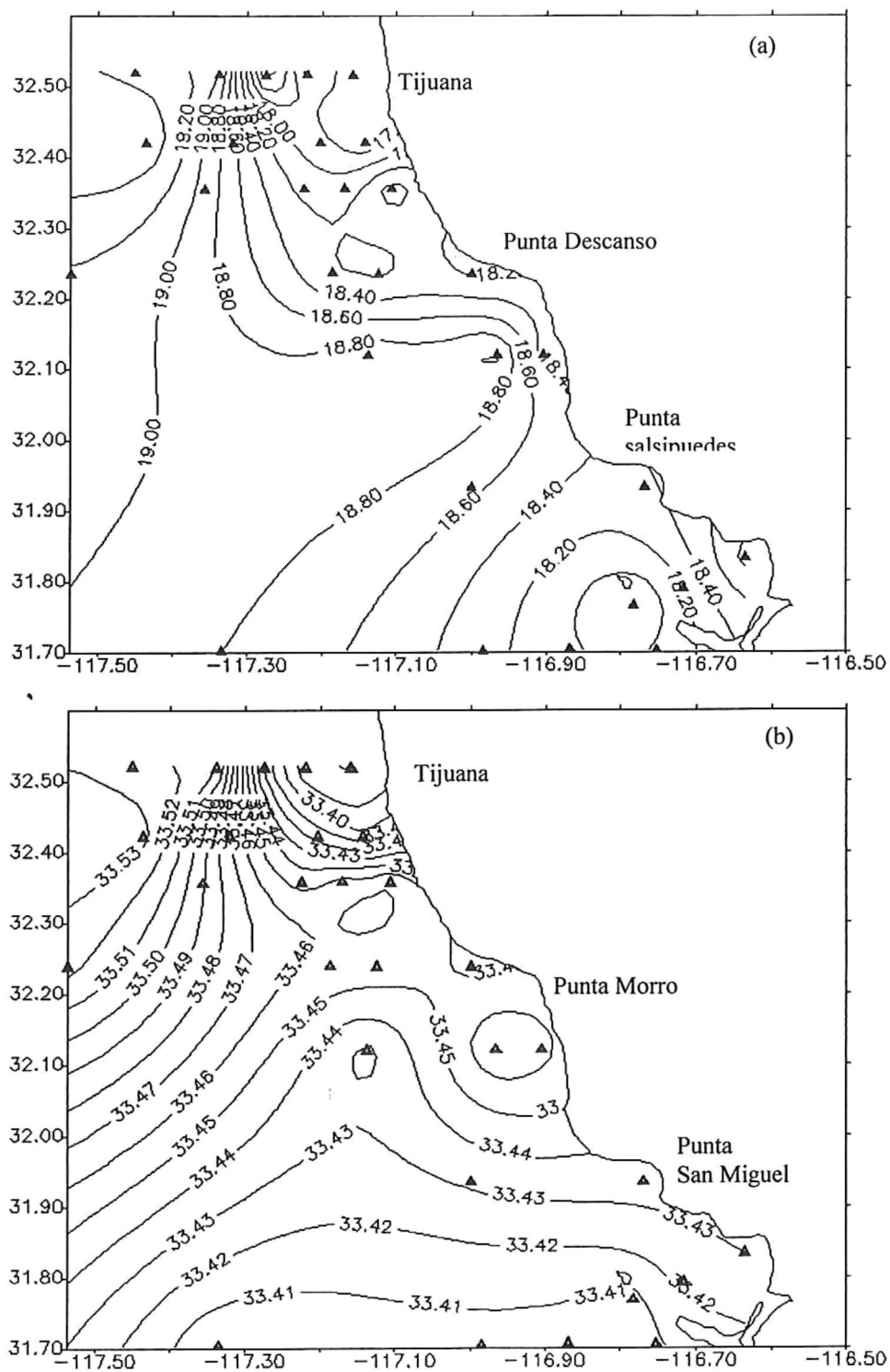


Figura 10. Distribución superficial de la temperatura(°C) (a) y la salinidad (‰) (b).

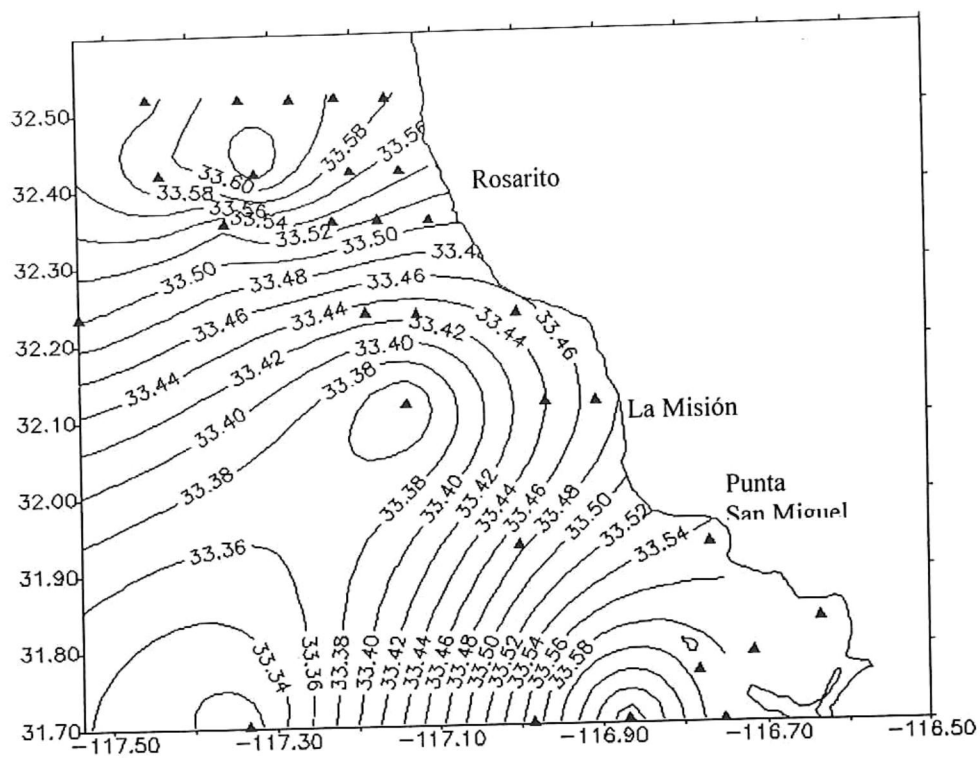


Figura 11. Distribución de la salinidad (‰) a los 75 m de profundidad.

En las zonas más profundas (100-300 m) se encontraron salinidades de 33.7-34.1 ‰. En particular, en la zona delimitada entre Punta Descanso y Punta Salsipuedes se observaron niveles altos desde la superficie (33.45 ‰) hasta los 300 m de profundidad (34.20 ‰), lo que nos sugiere un movimiento de una masa oceánica proveniente del sureste del área en dirección al continente (isolineas no mostradas).

Se identificaron tres masas de agua por medio de un diagrama T-S que de acuerdo a Segovia-Zavala (1993) y Canino-Herrera (1995) son las siguientes: la Masa de Agua de la Corriente de California (MACC), con temperaturas entre de 10 - 15 °C, con salinidades de 33.35 - 33.8 ‰ y  $\sigma_t$  de 25 - 26, la cual se identificó en los primeros 100 m de profundidad; la segunda es la Masa de Agua Ecuatorial (MAEC) o Contracorriente de California (COCC), con temperaturas de 8 - 10 °C, con salinidades de 33.98 - 34.35 ‰ y  $\sigma_t$  de 26.4 - 26.6, la cual se identifica de los 150 m de profundidad hacia el fondo y; la Masa de Agua de California Transformada (MACT) la cual es una mezcla entre la MACC y la MAEC, con temperaturas de 8 - 10 °C, con salinidades de 33.7 a 34.3 ‰ y una  $\sigma_t$  de 26 - 26.4, la cual se identifica entre los 100 a 300 m de profundidad (fig. 12).

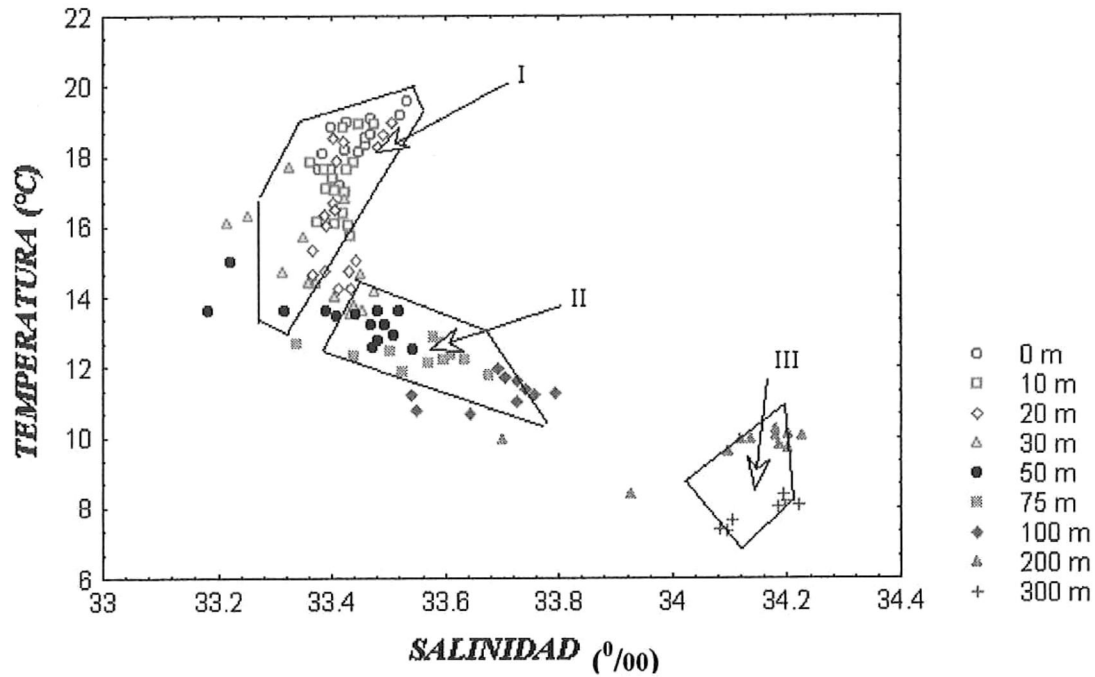


Figura 12. Diagrama T-S que identifica a las masas de agua. Incluye todos los datos separados por la profundidad a la que fueron muestreados. I) Masa de Agua de la Corriente de California (MACC), II) Masa de Agua de California Transformada (MACT), y III) Masa de Agua Ecuatorial o Contracorriente de California (MAEC ó COCC). Identificadas por Segovia-Zavala (1994) y Canino-Herrera (1995).

## VII DISCUSIONES

El comportamiento general del NOD en la columna de agua se presentó de manera similar a lo que ya se ha reportado por otros autores para la Ensenada del Sur de California. La concentración promedio superficial de NOD para nuestra área fue de  $4.147 \mu\text{M}$  (equivalente a  $4.045 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ ) con un comportamiento homogéneo hasta los 50 m, esto sugiere una gran influencia de los procesos naturales, físicos y biológicos los cuales determinan la uniformidad del área, exceptuando en aquellas zonas donde existen aportes externos. Después de los 50 m de profundidad los valores aumentaron considerablemente hasta alcanzar valores de  $16.74 \mu\text{M}$  (equivalente a  $16.33 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ ) a los 300 m, lo que sugiere una mayor influencia de los procesos naturales a estas profundidades que en las zonas subsuperficiales. Hansell *et. al.* (1992) reporta para la cuenca de Santa Mónica la cual se localiza dentro de la ESC, concentraciones promedio de NOD de  $5.3 \mu\text{M}$  (equivalente a  $5.17 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ ) cerca de la superficie durante los meses de abril, julio y agosto, indicando que dentro de la zona de mezcla la concentración fue generalmente uniforme, dándose una mayor variabilidad e incluso con una tendencia a aumentar con la nutriclina. Karl *et. al.* (1991) reporta en un muestreo realizado en Hawai concentraciones superficiales de nitrógeno disuelto total (NDT) de  $5-7 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ , las cuales aumentaron con la profundidad (800-900 m) hasta un máximo de  $44-47 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ ; y señala que en aguas superficiales ( $\leq 100$ ) más del 90 % del NDT estaba representado por el NOD. Collos *et. al.* (1993) reporta que las concentraciones de NOD en aguas costeras del Atlántico Francés varían de  $< 6 \mu\text{M}$  (equivalente a  $5.85 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ ) en invierno hasta aproximadamente  $25 \mu\text{M}$  (equivalente a  $24.39 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ ) en primavera y verano, pudiendo alcanzar valores de  $40 \mu\text{M}$  (equivalente a  $39.02 \mu\text{mol Kg}^{-1}$ ) en verano, como una evidencia indirecta que el NOD puede ser utilizado en el florecimiento de microalgas.

El POD por su parte se comportó muy homogéneo ( $< 1 \mu\text{M}$ ) en el área de estudio hasta los 300 m de profundidad, lo que hace suponer que éste estaba más

controlado por los procesos biológicos en toda la columna de agua que el nitrógeno. Karl *et. al.* (1991) también reporta para la zona de Hawai concentraciones superficiales de fósforo disuelto total (PDT) de 0.2-0.4  $\mu\text{mol Kg}^{-1}$  y los máximos valores de 3.1-3.3  $\mu\text{mol Kg}^{-1}$  a profundidades de 800-900 m, señalando nuevamente que a profundidades menores a los 100 m el POD dominaba las formas del PDT.

Cerca de la zona costera de Playas de Tijuana se presentaron concentraciones altas de NOD y relativamente bajas de POD. En la zona costera desde Tijuana a Rosarito se localizan importantes asentamientos humanos y desarrollos turísticos, los cuales vierten directamente a la costa sus aguas residuales, muchas veces sin un tratamiento previo (Comisión Nacional del Agua, 1998, com. personal). La distribución superficial de la temperatura y la salinidad de ésta zona presentó una alta estratificación por lo cual los valores altos encontrados tal vez se deban a la influencia de las descargas de aguas negras de los asentamientos costeros, ya que no existe un gradiente positivo de zona oceánica en dirección a la costa.

Por otra parte, la razón NOD/POD encontrada para las costas de Tijuana fue de las más altas que en cualquier otra zona costera, indicando un comportamiento anómalo provocado por una alta concentración de nitrógeno presente en el agua de mar, sin embargo la razón disminuye hacia fuera de la costa hasta valores cercanos a 1. Lo que nos puede indicar que cerca de la costa el consumo de fósforo por los organismos es mayor al del nitrógeno y hacia fuera de la costa el proceso es a la inversa.

El análisis de agrupamiento distingue a las costas de Tijuana como una de las zonas con una mayor influencia de nitrógeno sobre el fósforo de acuerdo a la razón que propone Redfield. Esto nos sugiere que cerca de las descargas se encontrará una mayor proporción de N y P y por lo tanto los valores de la razón NOD/POD serán más altos a un valor de 20.

Sin embargo, en las costas de Punta Banderas y Rosarito las concentraciones POD excedieron a las concentraciones costeras más frecuentes, lo que nos sugiere que éste aporte proviene de las descargas de aguas negras que se localizan en la zona. La planta de aguas negras de Punta Banderas cuenta con un tratamiento de tipo secundario (remoción de sólidos suspendidos) y de cloración. La planta vierte al litoral un volumen aproximado de  $1,789 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$  (Segovia-Zavala, 1994), los cuales son conducidos por medio de un tubería. Estas aguas de desecho contiene cantidades importantes de fósforo orgánico ( $100 \mu\text{M}$ ), fosfatos ( $9.08 \mu\text{M}$ ), nitrógeno orgánico ( $30 \mu\text{M}$ ) y amonio ( $80 \mu\text{M}$ ) (Canino-Herrera, 1995), y se considera que la zona de influencia de esta descarga abarca aproximadamente 12 Km a lo largo y 3 Km a los ancho de la línea de costa (Quero-Santiago, 1992). La descarga de aguas residuales en Punta Banderas tiene una permanencia mayor a lo largo de la línea de costa con respecto a su permanencia mar adentro debido a que el coeficiente de difusión de las partículas en dirección paralela al litoral es más grande a la difusión perpendicular de las mismas (Alvarez-Sánchez *et al.*, 1990).

La razón NOD/POD encontrada para éstas zonas fueron más pequeñas que en cualquier otra zona costera, indicando un comportamiento anómalo provocado por la concentración de fósforo. Canino-Herrera (1995) reporta para las costas de Tijuana concentraciones altas de nitratos oxidativos y sugiere que provienen de la oxidación de la materia orgánica nitrogenada derivada de las aguas residuales de Punta Banderas. El análisis de agrupamiento distingue a las costas de Punta Banderas y Rosarito como la zona con una mayor influencia de fósforo sobre el nitrógeno de acuerdo a la razón que propone Redfield de N16/P1. Por todo lo anterior, las concentraciones de los componentes orgánicos en esta zona sólo se pueden explicar por la influencia de las aguas residuales que se descargan en la costa.

Las aguas residuales al ser descargadas a cielo abierto están expuestas a una dispersión debido a la incidencia del viento sobre la superficie del mar, y al tipo de circulación del agua que se presenta cerca de la costa. En la zona de Tijuana se ha

reportado que existe una corriente costera que se desplaza hacia el norte de playas de Tijuana (Alvarez-Sánchez, 1990). Por otra parte Ahumada-Sempoala (1984), reporta dos flujos superficiales persistentes para la zona costera cerca de Tijuana, con una componente principal hacia el norte en verano y hacia el sur en invierno. Es importante la influencia del viento como una fuerza generadora de corrientes costeras, ya que la energía que transmite tangencialmente al mar produce un movimiento horizontal de las aguas superficiales y subsuperficiales, generando de este modo la dispersión de los contaminantes que son vertidos a la franja costera (Hernandez-Walls, 1986). Por lo tanto el tipo de circulación que se desarrolla en la costa desde Tijuana a Punta Banderas, provoca que los contaminantes que se vierten en la superficie sean dispersados hacia las zonas aledañas. Es por esto que frente a las costas dónde existen descargas de aguas negras se encontraron bajas concentraciones de NOD y POD

Lejos de las costas de Tijuana, los valores superficiales de NOD y POD se presentaron con un gradiente a partir de la zona fronteriza en dirección sur del área de estudio. El comportamiento de la temperatura y la salinidad apoyan un desplazamiento de agua de norte a sur desde la superficie hasta los 30 m, se observa la intrusión marcada de isotermas del orden de 15-18.5 °C e isohalinas de 33.3-33.45 ‰ con un movimiento advectivo de zona oceánica hacia las costas de Tijuana, Rosarito y La Misión. Observándose la formación de una termoclina somera estacional que incrementa la estabilidad en las primeras capas y, por consiguiente reduce el transporte vertical de propiedades a través de la columna de agua.

Por otra parte, la razón NOD/POD encontrada para esta zona a nivel superficial fue más pequeña que en cualquier otra zona del área de estudio alejada de la costa, lo que indica un comportamiento anómalo provocado por la concentración de fósforo orgánico el cual no se puede explicar por un afloramiento de agua oceánica somera, ya que no se presentaron valores similares en las capas subsecuentes de la misma zona.

La evidencia de un transporte similar en otro tipo de contaminantes en la misma área se puede confirmar con otros estudios. Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1991)

reportan para aguas superficiales un gradiente de mayor concentración de metales traza de norte a sur, ubicando las mayores concentraciones en la zona fronteriza, asociándolas a procesos advectivos y de surgencia principalmente. Quero-Santiago (1992) reporta en superficie concentraciones de coliformes totales de 280 NMP/100 muy cerca de la zona fronteriza, así como las máximas concentraciones de coliformes fecales y totales siguiendo un transporte en dirección al sur, y asume que mediante los mecanismos de resuspensión y advección las bacterias se manifiestan en aguas mexicanas muy cerca de las islas coronado.

De esta manera se puede asumir que los valores superficiales de NOD y POD que se encontraron lejos de la zona costera provienen del norte de la zona fronteriza, probablemente de las descargas de aguas negras de San Diego.

De los 50-75 m de profundidad, el NOD y POD nuevamente se presentaron con un gradiente de la zona fronteriza hacia las costas de Rosarito, Punta Descanso y La Misión. La razón NOD/POD en la zona fronteriza y a estas profundidades fue más alta ( $>18$ ) a la razón que propone Redfield para zonas alejadas de la costa (16). La distribución de la temperatura y la salinidad a los 50 m se presenta con la misma trayectoria, pero a los 75 m el comportamiento sugieren un movimiento proveniente del sureste del área de estudio. Muy cerca de la zona fronteriza se localiza la planta de tratamiento de Punta Loma, la cual descarga aproximadamente  $9,471 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ , un flujo anual de 2,600 Kg de  $\text{P-PO}_4 \cdot \text{día}^{-1}$ , 196.58 Kg de  $\text{N-NO}_3 \cdot \text{día}^{-1}$  y 21,458 Kg de  $\text{N-NH}_4 \cdot \text{día}^{-1}$  (Longworthy, 1992), por medio de un emisor submarino que se extiende a 8.2 Km desde la línea de costa y a una profundidad aproximada de 60 m. Canino-Herrera (1995) reportó concentraciones elevadas de nitratos oxidativos a los 50 y 75 m de profundidad, asociándolas a las descargas de la planta de tratamiento de Punta Loma.

Ortega-Lara (1991) indica que la distribución de la plata asociada al sedimento en la misma región, marco un gradiente positivo de norte a sur con un transporte que sigue la isobata de los 60 m de profundidad.

Los trabajos anteriormente descritos sugieren que la isobata de los 60 m es una vía natural de transporte de los contaminantes provenientes muy probablemente del emisor submarino de Punta Loma, California.

Los datos de temperatura y de salinidad en conjunto con la distribución de NOD y POD medida entre los 100-300 m de profundidad, sugieren el movimiento de una masa de agua proveniente del noreste del área de estudio con dirección al sur. Segovia-Zavala (1994) reporta la existencia de la Masa de Agua de California Transformada entre los 100-150 m de profundidad como producto de la mezcla entre la Masa de Agua de la Corriente de California (MACC) y la Masa de Agua Ecuatorial (MAE), con temperaturas de 8 a 10 °C y salinidades de 33.7 a 34.3 ‰.

La zona costera desde Punta Descanso a La Misión también presentó altas concentraciones de nitrógeno y fósforo orgánico disuelto. Estos aportes pueden deberse a la gran influencia de aguas residuales que proceden de servicios sanitarios de la actividad turística, residencial e industrial que se establecen en esta zona, una mínima parte de estos complejos cuentan como único tratamiento de sus aguas de desecho, la separación de sólidos, en algunos casos el agua residual se almacena en un pozo o fosa séptica y después es descargada a cielo abierto a la costa o, simplemente las aguas son dirigidas por medio de una tubería al mar sin un tratamiento previo (Comisión Nacional del Agua, 1998, com. per.). Cuando las aguas residuales son arrojadas directamente al mar sin un tratamiento eficiente, presentan cantidades significativamente elevadas de amonio, fosfatos y fósforo orgánico (Canino-Herrera, 1995).

La zona presentó una razón NOD/POD alta (>10) a nivel superficial indicando un comportamiento anómalo debido al nitrógeno, pero a los 10 m la razón disminuyó (<5) rápidamente ahora indicando un comportamiento anómalo debido a la alta concentración de fósforo. De tal forma se aprecia que estas costas si están siendo influenciadas por las descargas de aguas negras provenientes de los asentamientos humanos y no por una surgencia de agua oceánica somera, ya que los datos de temperatura y salinidad no mostraron algún evento de surgencia en esta área. Según

Segovia-Zavala (1994) la costa sur de California se considera como una región de surgencias moderadas, y la costa norte de Baja California las presenta la mayor parte del año, siendo más intensas en primavera y en verano.

Después de los 75 m de profundidad la zona presentó los valores más altos de NOD y POD que en las capas subsuperficiales. La temperatura se presentó con un movimiento advectivo desde la superficie hasta los 300 m del suroeste de la zona oceánica en dirección a la costa con los valores más altos fuera de la costa. La salinidad por su parte se presentó con más variabilidad que la temperatura, en general los más altos valores se distinguieron en zona oceánica de norte a sur del área de estudio. Por lo descrito anteriormente, podemos sugerir que los valores altos a estas profundidades son más influenciados por procesos de zonas oceánicas y no por aportes externos.

En el área de la Bahía de Todos Santos se presentaron concentraciones bajas de nitrógeno y fósforo en comparación con el resto del área, aún cuando se ha identificado como una zona altamente contaminada por materia orgánica proveniente de la actividad pesquera y de aguas residuales de uso doméstico (Orozco-Borbon *et al.*, 1983).

El principal aporte de materia orgánica a la bahía proviene en primer lugar de la planta de tratamiento del arroyo El Gallo ( $350 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ ), seguido por la planta de tratamiento del puerto del Sauzal ( $55 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Morales-De los Santos, 1997). Sin duda la planta de tratamiento de aguas residuales de la Cd. de Ensenada (CESPE) es una fuente importante que aporta grandes cantidades de componentes orgánicos al interior de la bahía, esta planta tiene una eficiencia en el tratamiento de la materia orgánica del 30 al 40% (por lo que las aguas son vertidas con un alto contenido de material orgánico y bacteriológico) (Segovia-Zavala y Galindo-Bect, 1984). Olivos-Ortiz (1991) reporta concentraciones por arriba de los  $4.10$  y  $5.5 \text{ mg-at}\cdot\text{l}^{-1}$  de  $\text{P-PO}_4$  cuando la planta descarga en su máximo volumen. Hoy en día la planta tiene una eficiencia en promedio del 30% en todos sus contaminantes (Flores-Báez, 1998. com. per.).

Las corrientes litorales y superficiales dominantes que se desarrolla dentro de la bahía, influyeron en el transporte y dispersión de la materia orgánica. Se ha reportado que para la época de verano-invierno, la corriente litoral dominante en la bahía es en dirección Sur y que a partir del Estero de Punta Banda es en dirección Norte con convergencia en la rada portuaria, y cuando los vientos tienen una componente Norte existe una corriente superficial hacia el centro de la bahía (Ahumada-Sempoal, 1993) El impacto generado por las aguas residuales se ha detectado hasta 1 Km fuera de la costa (Rivera-Duarte *et al.*, 1982).

## VIII CONCLUSIONES

Las costas de Tijuana se ven influenciadas por las descargas de aguas negras de los asentamientos humanos de la zona. La razón NOD/POD (50.87) indica un comportamiento anómalo provocado por una alta concentración de nitrógeno orgánico presente en el agua de mar.

Las costas de Punta Banderas y Rosarito presentaron las concentraciones más altas de POD que en cualquier otra zona costera. Los valores de la razón NOD/POD ( $<7$ ) indican un comportamiento anómalo provocado por una alta concentración de fósforo en relación al nitrógeno.

Las concentraciones de NOD y POD a los 50-75 m de profundidad en la zona fronteriza y lejos de la costa, nos indican que provienen de zonas profundas y del norte del área de estudio. Probablemente con origen del emisor submarino de Punta Loma, California.

Las altas concentraciones encontradas en las costas de Punta Descanso a La Misión son una consecuencia de las descargas de aguas residuales de la zona. Los valores de la razón NOD/POD (10) indican que la zona se encuentra más influenciada por el nitrógeno que por el fósforo a nivel superficial. Los valores altos de NOD que se midieron a profundidades de 200-300 m provienen de zonas oceánicas.

La razón NOD/POD permitió diferenciar adecuadamente la influencia de las descargas residuales sobre la costa. Para zonas costeras de 0-75 m de profundidad valores de NOD/POD  $>15$  nos indicaron un comportamiento anómalo influenciado por una alta concentración de nitrógeno, y valores  $<3$  por fósforo. Para zona oceánica de 0-75 m, valores de NOD/POD  $>20$  indicaron altas concentraciones de nitrógeno, y  $<3$  de fósforo. En zonas profundas ( $>100$  m) la razón NOD/POD varió más porque a estas profundidades se presentaron altas concentraciones de nitrógeno y muy bajas de fósforo, por lo tanto en éste trabajo no pueden ser utilizadas como indicadores de contaminación, mientras que en profundidades de 0-75 m los valores de la relación fueron más estrechos.

## VII LITERATURA CITADA

- Ahumada-Sempoala, M.A. (1993). Corrientes litorales inducidas por el oleaje en la Bahía de Todos Santos en Baja California. Tesis de Licenciatura, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 38 p.
- Alvarez, L.G., Godínez, V.M. y Lavín, M.F. (1990). Dispersión en la franja costera de Tijuana Baja California. *Ciencias Marinas*, 16(4): 87-109.
- Canino - Herrera, S.R. (1995). Clorofila "a" y Nutrientes en la zona costera de la Ensenada del Sur de California y su relación con las condiciones fisicoquímicas durante verano de 1990. Tesis de Maestría, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 80 p.
- Cantú-Martínez, P. C. (1992). **Contaminación Ambiental.** Ed. Diana. México. 80 p.
- Comisión Nacional del Agua (1998). Comunicación personal. Ing. Juan de Dios López Ruelas, subgerente de Administración del Agua, Tijuana, Baja California. México. Tel. 01 (66) 89 67 52 y 89 50 28
- Collos, Y. y Mornet, F. (1993). Automated procedure for determination of dissolved organic nitrogen and phosphorus in aquatic environments. *Marine Biology*. 116 : 685-688.
- Eppley, R.W. (1986). **People and the Plankton. In: Plankton Dynamics of the Southern California Bight.** R.W. Eppley (Ed.). Springer Verlag, Germany, 373 pp.
- Flores-Báez, B.P. (1998) Comunicación personal. Investigador del Instituto de Investigaciones Oceanográficas, Ensenada, B.C. (IIO) Tel. 74 46 01 et. 129.
- Galindo-Bect, M.S., Segovia-Zavala, J.A. y Rivera-Duarte, I., (1984). Contenido de materia orgánica en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos, Baja California. *Ciencias Marinas*, 10(3): 93-102.
- Golberg, E. D. (1979). **La Salud de los Océanos.** Ed. UNESCO. España. 190 p.
- Gutiérrez-Galindo, E.A. y Flores-Muñoz, G. (1986). Disponibilidad biológica de mercurio en las aguas de la costa de Baja California. *Ciencias Marinas*. 12 (2): 85-89.

- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G., Pro-García, R., Villaescusa-Celaya, J.A. y González-Armenteros, J.A. (1991). Metales pesados en tejido y en biodepositos sedimentarios del ostión *Crassostrea gigas* de la zona de cultivo de Bahía San Quintín, B. C. México. *Revista de Investigaciones Marinas, CICIMAR*. 16(1): 175-186.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G., Villaescusa-Celaya, J.A. y Arreola-Chimal, A. (1994a). Spatial and temporal variations of arsenic and selenium in a biomonitor (*Modiolus capax*) from the Gulf of California. *Marine Pollution Bulletin*. 28 (5): 330-333.
- Gutiérrez-Galindo, E. A., Flores-Muñoz, G., Ortega-Lara, V. y Villaescusa-Celaya, J.A. (1994b). Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza de Baja California, (Méx.)-California, E.U.A. *Ciencias Marinas*. 20 (1): 105-124.
- Grasshoff, K., M. Ehrardt y Kremling, K. (1983). **Methods of Seawater Analysis**. 2da Ed. Verlag Chemie, Germany. R.F.A. 168-169.
- Hansell, D. A., Williams, P.M. and Ward, B.B. (1993). Measurements of DOC and DON in the Southern California Bight using oxidation by high temperature combustion. *Deep-Sea Research I*. 40 (2): 219-234.
- Hedges, J.I., Bergamaschi, B.A. and Berner, R. (1993). Comparative analyses of DOC and DON in natural waters. *Marine Chemistry*. 41 : 121-134.
- Hernandez-Walls, R. (1986). Circulación inducida por el viento en la zona costera. Tesis de Licenciatura. UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 64 p.
- Karl, D.M., Tien, G., Dore, J. and Winn, C.D. (1993). Total dissolved nitrogen and phosphorus concentration at US-JGOFS Station ALOHA: Redfield reconciliation. *Marine Chemistry* 41 : 203-208.
- Koroleff, F. (1983). Determination of ammonia. En K. Grasshoff (Ed.), *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie, Weinheim. 127-133.
- Langworthy, A. C. (1992). Point Loma Ocean Outfall Annual Monitoring Report. Water utilities Department. Metro Wastewater Division., San Diego. January-December 1992. 5-2.
- Lares-Reyes, Ma. L.C. (1988). Variación temporal de cadmio y mercurio biodisponibles en una zona de surgencia costera. Tesis de Maestría. CICESE. 99 p.
- Libby, P.S. and Wheeler, P.A. (1994). A wet-oxidation method for determination of particulate organic nitrogen on glass fiber and 0.2 µm membrane filter. *Marine Chemistry*. 48 : 31-41.

- Martin, M., M. D. Stephenson, D.R. Smith, E. A. Gutierrez-Galindo and G. Flores-Muñoz, (1988). Use of silver in mussels as a tracer of domestic wastewater discharge. *Marine Pollution Bulletin*. 9 (10): 512-520.
- Metcalf-Eddy, (1994). **Ingeniería Sanitaria; Tratamiento, Evacuación y Reutilización de Aguas Residuales**. Ed. Labor, s.a., Colombia. 956 p.
- Morales-De los Santos, J.J., (1997). Determinación de cloro residual en las aguas de desecho de la Cd. de Ensenada y la Bahía de Todos Santos, B.C. Tesis de Licenciatura, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 45 p.
- Muñoz-Barbosa, A. (1997). Variabilidad espacial y temporal de metales pesados en la costa noroccidental de Baja California mediante el uso de *Mytilus californianus* como bioindicador. Tesis de Maestría, UABC. Facultad de ciencias Marinas. 106 p.
- Olivos-Ortíz. A. (1994). Flujos y distribución superficial de nitrógeno inorgánico y ortofosfatos descargados por el arroyo El Gallo a la Bahía de Todos Santos durante el período de mayo-diciembre de 1991. Tesis de Licenciatura, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 62. p.
- Orozca-Borbon, M.V. y Delgadillo-Hinojosa, F. (1983). Contaminación fecal costera en la zona del puerto de Ensenada, Baja California. *Ciencias Marinas*. 13 (1): 27-34.
- Ortega-Lara, V. (1991). Metales traza en sedimentos superficiales marinos de la región noroccidental frontera México-E.U.A. Tesis de Licencia, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 75 p.
- Quero-Santiago, R. (1992). Contaminación bacteriológica en la costa noroccidental de la frontera México-E.U.A. Tesis de Licenciatura, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 73 p.
- Revuelta-Cortés, A. (1995). Biodisponibilidad espacio-temporal de metales traza (Ag, Cd, Cu, y Mn) en zonas de surgencia costera. Tesis de Licenciatura, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 52 p.
- Reynoso-Nuño, H. E. y Jorajuria A. (1988). Distribución de metales pesados en la costa occidental de la Península de Baja California, usando *Mytilus californianus* como organismos centinelas. *Ciencias Marinas*. 14 (4): 101-116.
- Riley, J.P. y Chester, R. (1989). **Introducción a la Química Marina**. Academic Press London and New York. 459 p.

- Rios-Mendoza, L.M. (1994). Hidrocarburos clorados en sedimentos superficiales de la costa noroccidental fronteriza México-E.U.A. y en la Bahía de Todos Santos, Baja California., México. Tesis de Maestría, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 84 p.
- Rivera-Duarte, I., Galindo-Bect M.S., Segovia-Zavala J.A. y Arce-Duarte F.A. (1982). Calidad fisicoquímica de la zona costera de la Bahía de Todos Santos, B.C. Estudio general de la contaminación costera en el Edo. de Baja California. Informe Anual 1982. UABC-IIO-SEP 64-87.
- Salas-Flores, L.O. (1973). Contenido de níquel y vanadio en los aceites pesados que contaminan la costa, desde la frontera Estados Unidos hasta Ensenada, B.C., Tesis de Licenciatura, UABC. Escuela Superior de Ciencias Marinas. 40 p.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. (1983). Estimación de la carga orgánica de la Ciudad de Tijuana. Tesis de Licenciatura, UABC. Escuela Superior de Ciencias Marinas. 81 p.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Flegal, A.R. (1991). Trace element distribution in costal water along the USA-Mexican boundary. Relative contributions or natural process vs. antropogenic inputs. *Marine Chemistry*. 33 : 371-392.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A., y Flegal, A.R. (1992). Antropogenic silver in the Southern California Bight: A new tracer of sewage in costal waters. *Environ. Sci. Technol.* 26 (11): 2147-2151.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A., y Flegal, A.R. (1994). Temporal variations in lead concentration and isotopic composition in the Southern California Bight. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 58 (15): 3315-3320.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A., y Flegal, A.R. (1996). Trace metal concentration in the surf zone in costal waters off Baja California. *Environ. Sci. Technol.* 30 (5): 1575-1580.
- S.C.C.W.R.P. (1973). The ecology of the Southern California Bight: Implications for water quality management. U.S. Department of Commerce. National Technical Information Service PB-274467.
- Segovia-Zavala, J.A. y Galindo-Bect, M.S. (1984). Fuentes de contaminación por materia orgánica en la Bahía de Todos Santos, B.C. *Ciencias Marinas*. 10 (1): 19-26.
- Segovia-Zavala, J.A. (1994). Cadmio en las zonas costeras de la zona fronteriza México-E.U.A. Tesis de Maestría. CICESE. 49 p.
- Strickland, J. D. H., y Parson T. R. (1972). **A Practical Handbook of Seawater Analysis**. 3a ed., Fusheries Research Board of Canada, Ottawa. 310 p.

- Valderrama, J.C. (1981). The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Marine Chemistry*. 10 : 109-122.
- Velarde-Rodríguez, A.S., 1973. Niveles de hidrocarburos clorados en corvina, *Cynoscion nobilis* y las especies que componen su dieta alimenticia en la costa noroccidental de Baja California. Tesis de Licenciatura, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 49 p.
- 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, UABC. Facultad de Ciencias Marinas. 94 p.
- Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo E. A. y Flores-Muñoz G. (1997). Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México, y California, E.U.A. *Ciencias Marinas*. 23 (1): 43-70.

A N E X O I

**DISCUSIONES Y CONCLUSIONES DE LAS MODIFICACIONES DEL  
MÉTODO DE “OXIDACIÓN SIMULTÁNEA DE NITRÓGENO Y FÓSFORO  
POR PERSULFATO”**

## DISCUSIONES DE LAS MODIFICACIONES DEL MÉTODO DE “OXIDACIÓN SIMULTÁNEA DE NITRÓGENO Y FÓSFORO POR PERSULFATO”

El utilizar los filtros de fibra de vidrio Gelman A/E (0.3  $\mu\text{m}$ ) previamente quemados al momento de filtrar la muestra, permitió reducir la interferencia química por adición de componentes nitrogenados presentes en el mismo filtro a la muestra. Libby *et. al.* (1994) propone utilizar filtros de fibra de vidrio GF/F (0.2  $\mu\text{m}$ ) previamente quemados (a 500 °C por 2 h) ya que logra obtener blancos de 0.040  $\mu\text{M}$  N con el método de oxidación por persulfato, por otro lado, indica que con los filtros de membrana comúnmente utilizados para analizar nitrógeno obtuvo blancos con un alto contenido de nitrógeno. La preparación del reactivo oxidante con persulfato recristalizado permitió obtener lecturas bajas en los blancos de agua destilada de N 0.199 UA y de P de 0.002 UA, y un LD para el N de 0.62  $\mu\text{M}$  y para el P de 0.03  $\mu\text{M}$ . Valderrama, J. C. (1981) reporta bajo la misma técnica de oxidación simultánea, sin utilizar persulfato recristalizado y diluyendo la muestra para el análisis de N aproximadamente 5 veces, blancos de N de 0.23 UA y de P de 0.023 UA, obtiene un LD para el N de 6.0  $\mu\text{M}$ , mencionando que por debajo de ésta concentración el error de medición era más grande; para el P obtiene un LD de 0.25  $\mu\text{M}$ . Así mismo indica que los valores altos obtenidos en los blancos de agua destilada se debieron a que el persulfato de potasio contenía impurezas de N y propone la recristalización del mismo reactivo. Grasshoff *et. al.* (1983) utilizando la misma técnica, con persulfato recristalizado y diluyendo la muestra para el análisis de N aproximadamente 10 veces, para el N reporta un LD de 0.2  $\mu\text{M}$  y para el P de 0.01  $\mu\text{M}$ , respectivamente.

El método propuesto en este trabajo puede ser utilizado para analizar NOD y POD en aguas marinas con un nivel de confianza aceptable ya que presentó valores similares a los de otros autores con la ventaja de la obtención de blancos más bajos que permiten disminuir el error de análisis en concentraciones bajas (<1  $\mu\text{M}$ ).

Este método puede ser aplicado a técnicas de flujo continuo como lo reportado por Hedges *et. al.* (1991), las cuales están basadas en una oxidación catalítica por altas temperaturas (HTCO) o por oxidación química en húmedo (WCO), permitiendo disminuir el tiempo de análisis de las muestras con un mínimo de error en bajas concentraciones de N y P.

### CONCLUSIONES

Los filtros de fibra de vidrio Gelman A/E (0.3  $\mu\text{m}$ ) previamente quemados y la recristalización del persulfato de potasio, permitieron obtener blancos bajos y disminuir el error de análisis en concentraciones bajas menores a 1  $\mu\text{M}$ .