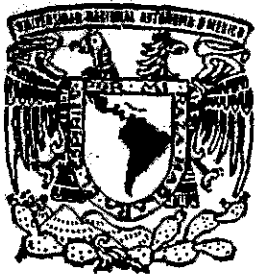


lej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES DE HIDROCARBUROS AROMATICOS EN EL ESTERO LA VENTOSA, SALINA CRUZ, OAXACA

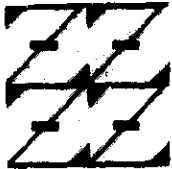
T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

B I O L O G O

P R E S E N T A :

MARCO ANTONIO AVILA CHAVEZ



LO HUBIERO EJE DE NUESTRA REFLEXION

DIRECTOR: BIOL. CRISTINA GONZALEZ LOZANO
ASESOR INTERNO: BIOL. ERNESTO MENDOZA VALLEJO

MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE 1999

TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

27 4 389



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Cuando niño Kepler había captado una visión del esplendor cósmico, una armonía de los mundos que buscó incansablemente toda su vida, no había encontrado la armonía en este mundo; pero sus tres leyes del movimiento planetario representan, como ahora sabemos, una verdadera armonía de los mundos; pero para Kepler fueron únicamente incidentales en su búsqueda de un sistema cósmico basado en los sólidos perfectos, un sistema que según resultó existió sólo en su mente, sin embargo a partir de su obra sabemos que las leyes científicas atañen a toda la naturaleza que las mismas leyes se aplican tanto en la Tierra como en los cielos, que podemos encontrar la resonancia, la armonía entre nuestros pensamientos y la forma en que funciona el mundo; cuando descubrió que sus creencias largamente acariciadas no concordaban con las observaciones más precisas aceptó los desagradables hechos, prefirió la dura realidad a sus más caras ilusiones... ¡ése es el corazón de la ciencia!

Carl Sagan

Debemos tener fe en nuestros propios esfuerzos y nuestro ánimo para perseverar en nuestra perseverancia.

No te preocupes si eres un individuo con reducido o amplio talento;

preocúpate por dar lo mejor que tengas, sin importar lo reducido o vasto que sea.

John Mackie

DEDICATORIAS

*A mi madre Maria de los Angeles y a
mi padre Antonio, de quienes siempre
he tenido su apoyo y confianza.*

*A mis hermanos: Arturo, Lucia,
Rubén y Victor.*

*A la memoria de mi tío Sergio,
que con su esfuerzo constante
sirvió de estímulo, para mi
desarrollo profesional.*

A todos mis familiares y amigos.

*A todas las personas que con su
esfuerzo ayudan a ser de este
país un lugar mejor.*

AGRADECIMIENTOS

A mi directora Biol. María Cristina González Lozano, por su asesoría y apoyo para la terminación de ésta Tesis.

A mi asesor interno Biol. Ernesto Mendoza Vallejo por su apoyo, acertados puntos de vista y por ser más que un asesor un amigo.

A la M. en C. Lourdes Castilla Granada por la revisión del escrito y sus valiosas observaciones para el mejoramiento del mismo.

A la Biol. Maricela Arteaga Mejía, por su paciencia, apoyo y atinadas observaciones en la revisión y conclusión del trabajo.

Al M. en C. Miguel Castillo González, por la revisión del escrito y acertados puntos de vista para la buena terminación del trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo y en especial al Laboratorio de Análisis Ambiental por darme la oportunidad de realizar esta Tesis.

A todas las personas del Laboratorio de Análisis Ambiental con quien tuve la fortuna de convivir.

Al Q. F. B. Octavio Saúl Morales de Perkin Elmer, por la ayuda en el manejo del espectrofluorómetro.

Al Biol. Adrián Díaz, por su apoyo y enseñanzas en el laboratorio.

A Fundación UNAM, por el apoyo otorgado.

Este tesis formó parte del proyecto "Estudio Ambiental Integral de la Región de Salina Cruz, Oaxaca, México. La cual estuvo financiado por PEMEX-REFINACIÓN, donde participaron diferentes instituciones: UAM-I (Dr. Margarito Tapia García), IMP (M. en C. María del Carmen González Macías; Biól. Víctor Manuel García Vázquez), Centro Regional de Investigaciones Pesqueras CRIP (Biól. David Ortega del Valle); UNAM (Dr. David Alberto Salas de León y Dra. Adela Monreal Gómez). A todas y cada una de las personas que participaron e hicieron posible la realización de este proyecto se les da un sincero agradecimiento.

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
ANTECEDENTES	4
MARCO TEÓRICO	6
Espectroscopía Generalidades	6
Espectroscopía de Fluorescencia	7
Relación entre Intensidad de Fluorescencia y Concentración	11
Modelo Esquemático de un espectrofluorómetro	12
Ventajas de la Fluorescencia	13
Factores que Afectan la Intensidad de Fluorescencia	14
Espectroscopía de Fluorescencia por Síncronos	14
Hidrocarburos	17
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	18
Características Fluorescentes de Hidrocarburos Aromáticos	21
Repercusiones Ambientales de los Hidrocarburos Aromáticos	22
ZONA DE ESTUDIO	25
OBJETIVOS	28
Objetivo General	28
Objetivos Particulares	28
HIPÓTESIS	29
METODOLOGÍA	30
Trabajo de Campo	30
Recolección de muestras de sedimento para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos, Material Orgánico Extraíble (MOE) y Granulometría.	30
Recolección de muestras de agua para la determinación Hidrocarburos Aromáticos y Material Orgánico Extraíble.	31
Medición de Parámetros Físicos	31
Trabajo de Laboratorio	31
Extracción Hidrocarburos Aromáticos (HA)	31
Extracción del Material Orgánico Extraíble (MOE)	32
Preparación de los Hidrocarburos Aromáticos	32
Preparación del Material Orgánico Extraíble	33
Lectura de las Muestras de Hidrocarburos Aromáticos	33
Granulometría	33
Índice de Fineza:	35
Procesamiento de la Información	35

Preparación de Curvas de Calibración.	36
RESULTADOS	42
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
Parámetros físicos y químicos	50
Temperatura	50
Oxígeno Disuelto	50
Salinidad	50
pH	51
Sólidos disueltos	52
Sólidos suspendidos	52
Sólidos totales	53
Turbiedad	53
MOE agua	54
MOE sedimento	54
HA agua	54
HA sedimento	54
Análisis Granulométrico	55
Síncronos	59
Muestras de agua	60
Muestras de sedimento	61
CONCLUSIONES	66
LITERATURA CITADA	67
ANEXO	75
INDEX	81

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de las diferentes regiones del espectro electromagnético (escala logarítmica). Debajo de cada región se indica el proceso que puede dar lugar a emisión o absorción de la radiación correspondiente.	6
Figura 2. Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente	10
Figura 3. Dependencia de la fluorescencia con la concentración de un elemento.	12
Figura 4. Modelo esquemático de un espectrofluorómetro.	13
Figura 5. (a) Espectro por síncronos de fenantreno, fluorescencia de excitación y emisión; (b) Espectro por síncronos de antraceno, fluorescencia de excitación y emisión; (c) Espectro por síncronos de perileno, fluorescencia de excitación y emisión. Tomado de Futoma et al, 1981.	16
Figura 6. (a) Espectro de fluorescencia de una mezcla de naftaleno, fenantreno, antraceno, pirileno y tetraceno ($\lambda_{exc}=258$ nm), (b) Señal por síncronos de la misma muestra ($\Delta\lambda=3$ nm).	17
Figura 7. Clasificación de los hidrocarburos.	17
Figura 8. Sistema bifénilo.	18
Figura 9. Compuestos bencenoides.	18
Figura 10. Nombres de compuestos y estructuras de los 16 contaminantes prioritarios de hidrocarburos policíclicos aromáticos.	19
Figura 11. Mapa de la localización del estero La Ventosa.	27
Figura 12. Sitios de muestreo a) julio 1997; b) noviembre 1997; c) febrero 1998 y d) mayo 1998.	30
Figura 13. Espectro de emisión y excitación del criseno, obtenido por barrido. Longitudes de onda óptimas.	36
Figura 14. Análisis de cajas para diferentes parámetros. A) Temperatura; B) Oxígeno Disuelto; C) Salinidad; D) pH.	52
Figura 15. Análisis de cajas para diferentes parámetros. A) Sólidos Disueltos; B) Sólidos Suspendidos; C) Sólidos Totales; D) Turbidez.	53
Figura 16. Análisis de cajas para diferentes parámetros. A) MOE en agua; B) HA en agua; C) MOE en sedimento; D) HA en sedimento.	55
Figura 17. Análisis granulométrico e Índice de Fineza, por estación y mes. a) Julio 97; b) Noviembre 97; c) Febrero98; d) Mayo 98.	56
Figura 18. Correlación entre diferentes parámetros contra hidrocarburos aromáticos. a) contra salinidad; b) contra sólidos suspendidos; c) contra MOE en agua; d) contra MOE en sedimento; e) contra Índice de Fineza; f) MOE, Índice de Fineza e HA.	57
Figura 19. Espectro por síncronos de una mezcla de PAHs.	59
Figura 20. Espectro por síncronos de las muestras de agua para los tres primeros muestreo. a) julio de 1997; b) noviembre de 1997 y c) febrero de 1998.	60
Figura 21. Espectros por síncronos en muestras de agua para los transectos realizados en el mes de mayo de 1998. a) transecto 1; b) transecto 2; c) transecto 3 y d) transecto 4.	61

Figura 22. Espectro por síncronos de muestras de sedimento en los 3 primeros muestreos. a) julio de 1997; b) noviembre de 1997 y c) febrero de 1998.	63
Figura 23. Espectros por síncronos de las muestras de sedimento para los transectos realizados en el mes de mayo de 1998. a) transecto 1; b) transecto 2; c) transecto 3 y d) transecto 4.	64
Figura 24. Comportamiento espacial para los parámetros físicos y químicos registrados en julio de 1997. a) Temperatura; b) Oxígeno; c) Salinidad; d) pH.	75
Figura 25. Análisis espacial para los parámetros físicos y químicos registrados en noviembre de 1997. a) Temperatura; b) Oxígeno; c) pH.	75
Figura 26. Análisis espacial para los parámetros físicos y químicos registrados en febrero de 1998. a) Temperatura; b) Oxígeno; c) Salinidad y d) pH.	76
Figura 27. Análisis espacial para los parámetros físicos y químicos registrados en mayo de 1998. a) Temperatura; b) Oxígeno; c) Salinidad y d) pH.	76
Figura 28. Análisis espacial para sólidos y turbiedad registrados en julio de 1997. a) Sólidos disueltos; b) Sólidos suspendidos; c) Sólidos totales y d) Turbiedad.	77
Figura 29. Análisis espacial para sólidos y turbiedad registrados en noviembre de 1997. a) Sólidos disueltos; b) Sólidos suspendidos; c) Sólidos totales y d) Turbiedad.	77
Figura 30. Análisis espacial para sólidos y turbiedad registrados en febrero de 1988. a) Sólidos disueltos; b) Sólidos suspendidos; c) Sólidos totales y d) Turbiedad.	78
Figura 31. Análisis espacial para sólidos y turbiedad registrados en mayo de 1988. a) Sólidos disueltos; b) Sólidos suspendidos; c) Sólidos totales y d) Turbiedad.	78
Figura 32. Análisis espacial para Material orgánico extraíble e Hidrocarburos aromáticos, en julio de 1997. a) MOE en agua; b) MOE en sedimento; c) HA en agua y d) HA en sedimento.	79
Figura 33. Análisis espacial para Material orgánico extraíble e Hidrocarburos aromáticos, en noviembre de 1997. a) MOE en agua; b) MOE en sedimento; c) HA en agua y d) HA en sedimento.	79
Figura 34. Análisis espacial para Material orgánico extraíble e Hidrocarburos aromáticos, en febrero de 1998. a) MOE en agua; b) MOE en sedimento; c) HA en agua y d) HA en sedimento.	80
Figura 35. Análisis espacial para Material orgánico extraíble e Hidrocarburos aromáticos, en mayo de 1998. a) MOE en agua; b) MOE en sedimento; c) HA en agua y d) HA en sedimento.	80

RESUMEN

El área de estudio comprendió el estero la Ventosa, localizado en Salina Cruz, Oaxaca; los muestreos se realizaron trimestralmente con cuatro periodos (julio y noviembre de 1997; febrero y mayo de 1998). El análisis de Laboratorio se llevó a cabo en el Laboratorio de Análisis Ambiental, perteneciente a la Subdirección de Protección Ambiental, éste trabajo formó parte del Proyecto "Estudio Integral Ambiental del la Región de Salina Cruz, Oaxaca". Fueron registrados algunos parámetros físicos y químicos tales como temperatura, oxígeno, pH, salinidad, sólidos disueltos, sólidos suspendidos, sólidos totales y turbidez, además del análisis granulométrico de las zonas muestreadas.

El objetivo del proyecto fue realizar la cuantificación y análisis de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos en sedimentos y agua del estero La Ventosa, utilizando una técnica de espectrofluorometría de fluorescencia, además determinar algunos parámetros ambientales y su posible relación con los hidrocarburos aromáticos. De la misma manera proponer a la espectroscopía de fluorescencia como una técnica preliminar en el análisis de hidrocarburos aromáticos.

Se prepararon distintas curvas de calibración, utilizando criseno como estándar, con diferentes concentraciones para encontrar el límite máximo de respuesta lineal del instrumento. Se utilizó para el análisis un espectrofotómetro de fluorescencia marca Perkin Elmer Modelo LS-3B. Dos distintas curvas de calibración fueron preparadas (agua y sedimento), para obtener la concentración de hidrocarburos aromáticos con referencia al criseno. Asimismo se realizaron correlaciones entre hidrocarburos aromáticos vs MOE (Material Orgánico Extraíble), índice de fineza, salinidad y sólidos suspendidos. Los parámetros registrados sirvieron para definir el comportamiento general del sistema acuático.

Como resultados se obtuvieron las concentraciones de hidrocarburos aromáticos y de algunos parámetros ambientales, determinando su comportamiento espacial y temporal. No se encontró relación significativa en las correlaciones, sin embargo la tendencia observada de los hidrocarburos en agua fue a presentar valores altos cuando la salinidad fue baja, lo que hace suponer que las mareas juegan un rol importante en la capacidad de autodepuración del sistema. Cuando las mareas no influyen de manera importante en el estero, las concentraciones de hidrocarburos tienden a concentrarse, tanto en el sedimento como en el agua, siendo el único factor de dilución el agua de lluvias, dependiendo de la temporada.

La técnica de espectroscopía de fluorescencia mostró su utilidad en el análisis de hidrocarburos, ya que en principio no importó que compuestos individuales conformaban los productos de desecho de la refinera, sino la detección de su presencia y el grado de la misma en el estero. Con los espectros por síncronos de fluorescencia, se dio una propuesta de análisis preliminar, para análisis más exhaustivos con las muestras que presenten problemas o tengan comportamientos más complejos, de esta manera se pueden reducir los costos y tiempo de análisis.

Se concluyó que el grado de impacto ambiental, dado por los hidrocarburos es considerado como moderado, ya que los parámetros ambientales no presentan valores considerables y los procesos de depuración influyen de manera importante, sin embargo el aporte del arroyo contribuye a elevar las concentraciones de hidrocarburos, a pesar de que su flujo no es continuo, y gracias a esto las concentraciones de los hidrocarburos no se elevan dando la oportunidad al lavado del sistema; en las cercanías a la refinería este proceso no es del todo eficiente, presentándose condiciones particulares que deben ser analizadas a detalle, principalmente en las cercanías a la cabeza del estero.

INTRODUCCIÓN

La zona costera es un amplio espacio de interacciones del mar, la tierra y la atmósfera, se caracteriza por ser un ecosistema en el que interactúan las propiedades y características físicas y químicas de sus aguas, por las fuerzas y procesos que forman, mantienen y modifican áreas y sistemas de esa zona, por las relaciones entre las aguas, los sedimentos, la línea de costa, el clima, los organismos vivientes de la comunidad y los movimientos de materia y energía provenientes de las aguas y tierras continentales próximas y del ambiente marino (Yañez-Arancibia, 1982).

Los procesos estuarinos juegan un papel importante en la distribución y tasa de contaminantes. Los compuestos antropogénicos, derivados de las fuentes terrestres y atmosféricas, están sujetos a procesos bioquímicos durante su tiempo de residencia en un estuario o estero (Pereira et al, 1992). Un estero se considera como un canal largo y sinuoso que conecta a una laguna, al estuario del río o al mar (Yañez-Arancibia, 1986). Los esteros como los estuarios presentan condiciones únicas ya que pueden influir en la tasa de disponibilidad de los contaminantes para los habitantes del ecosistema (Sumich, 1992). Elementos acarreados por el río son mezclados con el agua marina; la combinación de ambas crea condiciones y características muy diferentes a las zonas que le dieron origen. Estas comunidades son importantes para el desarrollo de muchos organismos. Los esteros y estuarios son de los ecosistemas más productivos en la tierra, en ellos el análisis de sustancias que pueden alterar el ambiente resulta esencial para conocer el grado de alteración que puede afectarlos.

La fuente principal de PAHs en los ecosistemas estuarinos incluye el drenaje, efluentes industriales, derrames de petróleo y descargas urbanas y agrícolas (Kennish, 1991). Se ha demostrado que los hidrocarburos, pueden llegar a alterar el medio y en algunos casos provocar trastornos a la biota. La determinación de la cantidad y tipo de hidrocarburos presentes en el ambiente marino es esencial para entender la tasa y efectos de compuestos del petróleo en sistemas marinos. Puesto que se introducen grandes porciones de petróleo a costas y aguas estuarinas y son depositados en los sedimentos (Lake et al, 1978).

Es importante evaluar la presencia de hidrocarburos aromáticos en los tres compartimientos de un ecosistema costero: agua, sedimentos y organismos. El estudio de contaminantes disueltos y dispersos en la columna de agua es una actividad importante en los programas de vigilancia de la contaminación por petróleo; además tanto disueltos o dispersos algunos hidrocarburos están disponibles para los organismos acuáticos, lo cual es altamente peligroso debido a su toxicidad y a su potencialidad cancerígena y mutagénica (Bouloubassi y Saliot, 1991; en Botello, 1993)

ANTECEDENTES

A partir de la intensificación de las actividades petroleras en los años setenta hasta nuestros días, han ocurrido por lo menos 10 derrames accidentales en el área cercana al puerto de Salina Cruz. Se trata de incidentes severos, pues la contaminación por hidrocarburos, metales pesados y bacterias patógenas es continua y persistente a lo largo de varias décadas de actividad industrial relacionada directa o indirectamente con el movimiento de los energéticos en la zona. Entre los accidentes cabe destacar los ocurridos en septiembre-octubre de 1983 y mayo de 1984, en el canal Igu, debido a la ruptura de un oleoducto y un amonioducto, reportándose daños severos en los esteros Blaxbiyo, Río Grande y Xhubaxina, que drenan hacia la Laguna Superior, y una gran mortandad de aves, peces y crustáceos. A los anteriores accidentes se agregan tres más en los que se derramaron cantidades desconocidas de diesel que afectaron al río Verde, en 1982, 1983 y 1984, se reportaron grandes cantidades de peces muertos (Benitez, 1991; en Toledo 1995).

A partir de estos hechos, PEMEX ha efectuado trabajos de evaluación de las emisiones de hidrocarburos desde sus instalaciones, especialmente la refinería y el puerto petrolero. En particular los niveles de aromáticos en sedimento y agua (Pica, 1994; en Toledo 1995).

En 1974 se publica en el Instituto de Geofísica de la UNAM un estudio sobre las variaciones del nivel del mar en puerto Angel y Salina Cruz, Oax., y su posible correlación con fenómenos meteorológicos y movimientos sísmicos. En este mismo año la Secretaría de Marina, publicó los resultados de los estudios oceanográficos realizados en el Golfo de Tehuantepec.

A partir de 1982, PEMEX con el apoyo del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ha desarrollado una serie de estudios ecológicos en la costa sur del Pacífico Mexicano. Particularmente destacan los proyectos realizados en la Bahía de Salina Cruz Oax. de 1982 a 1989. En 1982 y 1983 se llevo a cabo el estudio denominado "Evaluación del impacto ambiental en plancton y bentos debido a las descargas al mar procedentes de la refinería de Salina Cruz, Oax.". En abril de 1984 se realizó, como continuación una campaña denominada MAR SUR. En 1985 se realizaron tres campañas a lo largo de la costa Sur en el Océano Pacífico, durante las cuales se evaluaron las concentraciones de hidrocarburos y metales pesados en agua y sedimento, en transectos perpendiculares a la costa, a partir de Mazatlán, Sin. hasta el río Huehuettán, Chis., incluyendo la bahía de Salina Cruz, Oax., durante 1988 se realizaron tres campañas y una en 1989 de una serie de estudios denominada PROPEPAC en los cuales se incluyó la evaluación de la calidad del agua, concentración de hidrocarburos en agua, sedimentos y el análisis de la comunidad planctónica en la bahía de Salina Cruz, Oax. En 1990 a bordo del buque oceanográfico "El Puma" denominada, Salcru 90-1, se trabajó a fin de completar la información anterior con datos de una área más amplia del Golfo de Tehuantepec (IMP, 1987).

En la bahía de Salina Cruz y sus alrededores se han hecho estudios de distintas especies, destacan los llevados a cabo por Gómez (1982), el cual realiza un estudio con medusas gigantes, relacionando su desarrollo con la contaminación provocada por derrames de crudo; Montalvo y Benitez (1987), presentan un estudio de los copépodos de la dársena y el antepuerto de Salina Cruz; y León (1993), realiza un estudio con macroalgas marinas.

La Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, realiza un informe titulado "Estudio Ecológico Básico de la Bahía de la Ventosa, Oaxaca", el cual fue financiado por PEMEX. En este proyecto se evaluaron las condiciones tanto físicas, químicas como biológicas del sistema. En el Informe Condensado, en octubre de 1987, de los resultados de la primera y segunda campañas del "Estudio Ecológico Básico de las Bahías la Ventosa y Salina Cruz, Oaxaca", reportan para hidrocarburos aromáticos en agua de mar niveles desde no detectado hasta 0.023 ppm y para organismos desde no detectado hasta 38.3 ppm.

Entre 1984 y 1989, PEMEX realizó determinaciones de estos compuestos en el área. Los datos de estos trabajos en 1984 señalan valores para la zona oceánica menores 1 µg/g, pero en las cercanías de las boyas de suministro de productos petroleros alcanzaron hasta 83.60 µg/g. En 1988 y 1989 los intervalos presentados fueron de 4.61 a 35.4 µg/g y de 5.0 a 16.6 µg/g para esta misma zona; para la Bahía la Ventosa de 4.39 a 39.24 y 3.0 a 18.3 µg/g (Pica, 1994; en Toledo, 1995).

A los estudios realizados para conocer las dimensiones del problema de contaminación en el Puerto de Salina Cruz y su zona costera, se sumó un programa de investigaciones para conocer el estado de los recursos costeros del área, coordinados por el Centro de Ecología y Desarrollo, A. C. Los estudios se propusieron obtener una visión integral de la contaminación por aromáticos y alifáticos, metales pesados y microbiología en agua, sedimentos y organismos. Para ello se llevaron a cabo tres campañas de muestreos en octubre de 1990 y febrero y agosto de 1991, durante las cuales se estableció una red de 20 estaciones que abarcaron desde el puerto antepuerto hasta el litoral y el mar (Pica, 1994; en Toledo, 1995).

En el Instituto Mexicano del Petróleo se han realizado trabajos en la zona del estero; una Tesis de maestría con el título "Evaluación de un ambiente Lagunar Estuarino Mediante Indicadores de Calidad y Estuarinos", realizada por Pineda-Olmedo, en el año de 1999 y un Servicio Social, con el título de "Determinación de Metales Pesados en Sedimento y Agua, del Estero La Ventosa, Salina Cruz, Oaxaca, México", realizado por Curtidor-López (1999).

MARCO TEÓRICO

Espectroscopia Generalidades

La espectroscopia es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida, dispersada o emitida por átomos, moléculas u otras especies químicas (Dean *et al*, 1988). De los espectros atómicos y moleculares se puede obtener información detallada de la estructura de las moléculas (simetría molecular, distancias y ángulos de enlace) y sobre las propiedades químicas (distribución electrónica, fuerza de enlace, proceso intra e intermoleculares) (Chang, 1977). Marcillo y Orza (1972), señalan que la espectroscopia es una rama de las Ciencias Físicas y Químicas que se ocupan del estudio de los espectros, comprende los diversos métodos para la obtención de los espectros, su medida y aplicaciones químicas, principalmente de tipo analítico.

La palabra espectro se refiere a la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Un espectro puede definirse como una representación gráfica (o fotográfica) de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una muestra de una sustancia, en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha radiación. Se distinguen así, dos tipos de espectros: el de *emisión* y de *absorción* (Marcillo y Orza, 1972).

Para expresar la longitud de onda en cada una de estas regiones espectrales, se utilizan por conveniencia diversas unidades. Así, en la radio-espectroscopia, la longitud de onda se suele medir en metros, mientras que en la región de microondas se mide en centímetros o milímetros. En la región infrarroja la unidad normalmente utilizada es la micra (μ), que es la millonésima parte de un metro. Por último, en la región visible y ultravioleta la longitud de onda se suele expresar en nanómetros (nm) (Marcillo y Orza, 1972).

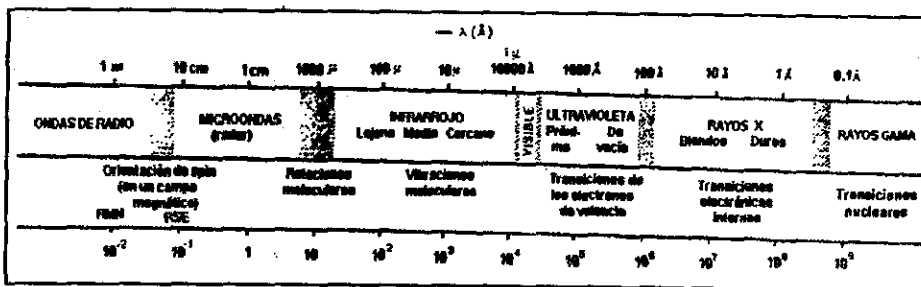


Figura 1. Diagrama de las diferentes regiones del espectro electromagnético (escala logarítmica). Debajo de cada región se indica el proceso que puede dar lugar a emisión o absorción de la radiación correspondiente. Tomado de Marcillo y Orza, 1972.

Clasificación de la Espectroscopia. La espectroscopia suele dividirse, en dos grandes ramas: *atómica* y *molecular*. La *espectroscopia atómica* puede dividirse

en: *espectroscopía de rayos γ* , *espectroscopía de rayos X* y la *espectroscopía electrónica*, llamada corrientemente *espectroscopía atómica*. Estos tres tipos de espectros atómicos se estudian generalmente en emisión. Con fines analíticos, se han desarrollado técnicas experimentales para el estudio de los espectros de absorción, con lo que resultan las ramas: *espectroscopía de absorción atómica* (visible y ultravioleta) denominada también *espectrofotometría atómica*, y *espectroscopía de absorción de rayos X o de rayos γ* , llamadas también *absorciometría de rayos X o de rayos γ* . En el campo de los rayos X son también muy interesantes, por sus aplicaciones analíticas, los **espectros de fluorescencia**, con lo que se tiene otra rama, ligeramente distinta, la **espectroscopía de fluorescencia de rayos X**.

En la región visible y ultravioleta se estudian con fines analíticos, los espectros moleculares de **fluorescencia y de fosforescencia**, ramas que suelen recibir el nombre de **fluorofotometría y fosforimetría**, respectivamente.

Luminiscencia. La luminiscencia es un termino aplicado a la reemisión de radiación previamente absorbida (Dean *et al*, 1988). Esta puede ser clasificada de acuerdo a los medios en que la energía es suministrada para excitar la molécula luminiscente.

Cuando la molécula es excitada por la interacción con fotones de radiación electromagnética, la forma de luminiscencia es llamada **fololuminiscencia** (Chang, 1977). Si la liberación de energía electromagnética es inmediata o de un solo estado, el proceso es llamado **fluorescencia**, mientras que en la **fosforescencia** se da un retardo en la liberación de energía de un tercer estado. (Guilbault, 1990).

Espectroscopía de Fluorescencia

La fluorescencia y fosforescencia son términos usados para describir la emisión de luz por un átomo o molécula que ha ganado energía a través de la absorción de radiación ultravioleta o visible. La fluorescencia es caracterizada por una rápida liberación ($\approx 10^{-8}$ seg) de un fotón, mientras que en la fosforescencia, la luz de emisión se retrasa (10^{-4} a 10^2 seg). A causa de la pérdida de energía que ocurre mientras un compuesto está en estado excitado, la fluorescencia ocurre a amplias longitudes de ondas de absorción y la fosforescencia se da mayores longitudes de onda que la fluorescencia (Jeffrey y Duggan, 1982).

Una de las características más atractivas de la fluorometría es su sensibilidad. Los límites inferiores de este método suelen ser 10 veces menores que los de los métodos de absorción, y varían entre unas pocas milésimas o quizá una centésima parte por millón. Además, la selectividad es por lo menos tan buena como la de otras técnicas y puede ser mejor. Sin embargo, la espectrofluorometría es menos aplicable que los métodos de absorción, debido al número relativamente limitado de sistemas químicos en los que pueden hacerse que produzcan fluorescencia.

Para comprender las características de los fenómenos de la fluorescencia y la fosforescencia, se debe recordar que un enlace entre dos átomos consiste en uno o más orbitales moleculares formados por la superposición parcial de los orbitales atómicos del par de electrones que forma enlace. La combinación de orbitales atómicos origina un orbital de enlace y un orbital de antienlace, el primero tiene la energía más baja y es ocupado así por los electrones del estado fundamental. Superpuesto al nivel de energía electrónico de cada orbital molecular hay una serie de niveles de energía vibratoria estrechamente espaciados. Como consecuencia, cada banda de absorción electrónica contiene una serie de picos vibratorios estrechamente espaciados que corresponden a transiciones entre el estado fundamental y los distintos niveles vibratorios del estado electrónico excitado.

Muchas moléculas contienen un número par de electrones; en el estado fundamental estos electrones existen como pares en los distintos orbitales atómicos o moleculares. El principio de la exclusión de Pauli exige que dos orbitales en un mismo orbital dado tengan espines opuestos (se dice que los correspondientes espines están apareados). Como consecuencia del apareamiento, la mayoría de las moléculas carecen de espín electrónico neto y, por lo tanto, son diamagnéticas. Un estado electrónico molecular en el que todos los espines electrónicos estén apareados se llama estado *singlete*, y no se produce ninguna división del nivel de energía cuando la molécula es expuesta a un campo. Por el contrario, el estado fundamental de un radical doble es un estado *doblete*; en este caso, el electrón impar puede asumir dos orientaciones en un campo magnético y originar así una división del nivel de energía.

Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior, puede resultar un estado *singlete* o uno *triplete*. En el estado *singlete* excitado el espín del electrón todavía está apareado con el electrón del orbital del estado fundamental; pero en el estado *triplete* los espines de los dos electrones se han desapareado y están así paralelos. Estos estados pueden representarse de la siguiente manera:



Las propiedades de una molécula en el estado triplete excitado difieren considerablemente de las propiedades del estado *singlete* correspondiente. Por ejemplo, una molécula es paramagnética en el estado triplete y diamagnética en el estado *singlete*. Sin embargo, una transición *singlete-triplete* (o a la inversa), que supone también un cambio en el estado electrónico, es menos probable que la correspondiente transición *singlete-singlete*. Como consecuencia, la vida

media de un estado triplete excitado puede ser tan larga como un segundo o más, comparada con una vida de 10^{-8} seg para un estado singulete excitado.

Además, una excitación, inducida por radiación, de una molécula en estado fundamental a un estado triplete excitado no se produce fácilmente, y los picos de absorción debido a este proceso son varios órdenes de magnitud menos intensos que la transición análoga singulete-singulete. Pero un estado triplete excitado puede ser originado de un estado singulete excitado de ciertas moléculas; la consecuencia de este proceso es un comportamiento fosforescente.

En la Figura 2, se muestra un diagrama de nivel de energía parcial de una molécula fotoluminiscente típica. La línea horizontal más gruesa y más baja representa la energía de la molécula en el estado fundamental que normalmente es un estado singulete y se indica como S_0 . Este estado a temperatura ambiente representa precisamente las energías de todas las moléculas de una solución.

Las líneas gruesas superiores son los niveles energéticos para los estados vibratorios fundamentales de tres estados electrónicos excitados. Las dos líneas de la izquierda representan el primero (S_1) y el segundo (S_2) estado electrónico singulete. El de la derecha (T_1) representa la energía del primer estado electrónico triplete. Como sucede normalmente, la energía del primer estado excitado es menor que la del correspondiente estado singulete.

Existen numerosos niveles de energía vibratoria correspondiente a cada uno de los cuatro estados electrónicos, como lo indican las líneas horizontales más delgadas.

Como se muestra en la figura, la excitación de esta molécula se puede producir por absorción de dos bandas de radiación, una centrada aproximadamente en la longitud de onda de λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) y la segunda alrededor de una longitud de onda menor λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$). Obsérvese que el proceso de excitación puede dar lugar al paso de la molécula a alguno de los distintos estados vibratorios excitados. Debe observarse que la excitación directa hacia el estado triplete, no se produce en forma significativa, este proceso implica un cambio en la multiplicidad, la cual, tiene muy baja probabilidad (Skoog y West, 1992).

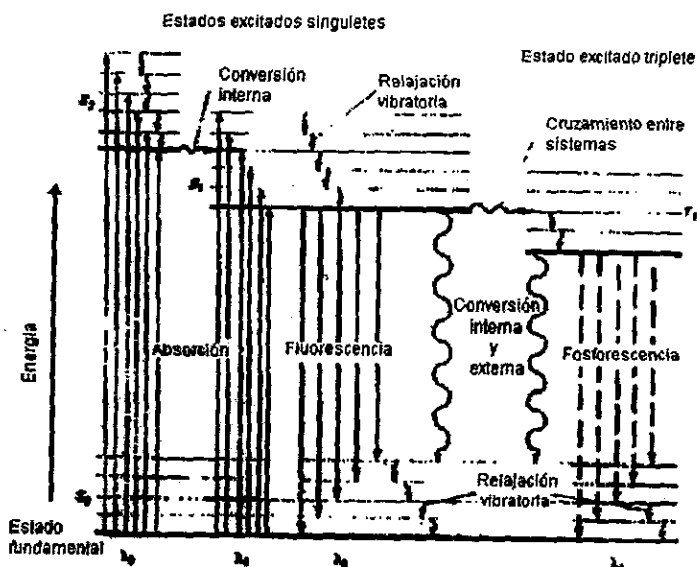


Figura 2. Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente (Tomado de Skoog y West, 1992).

Espectros de Excitación y Emisión. Una molécula fluorescente tiene dos espectros característicos: el espectro de excitación (la eficiencia relativa de las diferentes longitudes de onda de radiación de excitación a causa de la fluorescencia) y el espectro de emisión (la intensidad relativa de la radiación emitida a varias longitudes de onda).

La examinación del espectro de excitación de una molécula indica la posición del espectro de absorción en el cual la emisión de fluorescencia puede ser inducido en una molécula. Generalmente, los picos grandes de longitud de onda en el espectro de excitación son escogidos para la excitación de la muestra. Esto minimiza la posible descomposición causada por longitudes de onda cortas o alta energía de radiación (Guilbault, 1990).

El espectro de fluorescencia de un compuesto resulta de la reemisión de radiación absorbida por la molécula. El quantum de eficiencia (proporción de energía emitida por una molécula por quantum de energía absorbida) y la forma del espectro de emisión es independiente de la longitud de onda de la radiación de excitación usada. Si la radiación de excitación está en una longitud de onda que difiere de los picos de absorción, la energía radiante perdida puede ser absorbida y en ese momento ésta puede ser emitida (Guilbault, 1990).

Relación entre Intensidad de Fluorescencia y Concentración

La ecuación básica que define la relación de fluorescencia contra concentración es:

$$F = \phi I_0(1 - e^{-\epsilon bc})$$

donde ϕ es el quantum de eficiencia, I_0 es el poder radiante incidente, ϵ es la absorción molar, b es la longitud del paso de la celda, y c es la concentración molar.

De esta manera, la ecuación básica intensidad-concentración de la fluorescencia indica que son tres los factores más importantes que afectan la intensidad de la fluorescencia:

1. El Quantum de eficiencia ϕ : El quantum de eficiencia de una molécula es definido como la fracción del número de cuanto de luz absorbida que es emitida por el estado excitado como fluorescencia (Upton y Cline, 1979). El quantum de eficiencia denota la proporción del total de energía emitida por una molécula por quantum de energía absorbida.
2. La intensidad de radiación incidente I_0 : Teóricamente, una fuente intensa puede rendir una mayor fluorescencia. En la práctica una fuente muy intensa puede causar fotodescomposición de la muestra. Una fuente de intensidad moderada es recomendable ha ser utilizada.
3. La absorción molar del compuesto ϵ : Para emitir radiación una molécula debe primero absorber radiación. Así, la alta absorción molar, será la intensidad de la fluorescencia de un compuesto.
4. La expresión de McLaren predice que para soluciones muy diluidas ($\epsilon bc < 0.05$) la ecuación se reduce a uno comparable a la ley de Beer's en espectrofotometría.

$$F = K\phi I_0 \epsilon bc$$

De esta manera un gráfico de fluorescencia contra concentración puede ser lineal a bajas concentraciones, extendiéndose a un máximo a altas concentraciones, así la intensidad de fluorescencia se ve disminuida (efecto interno de la celda). La linealidad de la fluorescencia está en función de la concentración (Figura 3).

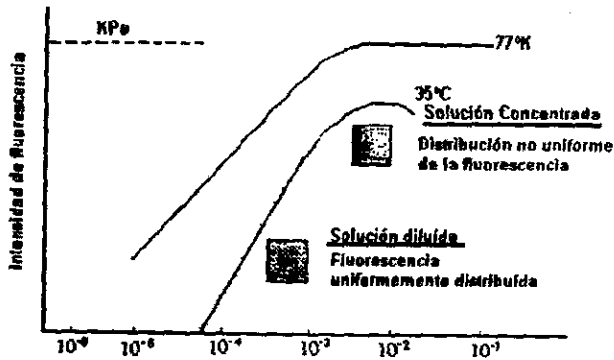


Figura 3. Dependencia de la fluorescencia con la concentración de un elemento fluorescente (Tomado de Guilbault, 1990).

Generalmente, una respuesta lineal puede ser obtenida cuando la relación ϵbc es menor a 0.05. A altas concentraciones el efecto interno de la celda se hace importante. De esta manera si ϵ es 10^2 , un valor razonable, y $b = 1$ cm, la concentración máxima de un analito en el cual existe linealidad es 5×10^{-4} M. Así la concentración máxima por linealidad puede ser elevada usando una celda más delgada (0.01-0.1 cm.) (Guilbault, 1990).

Modelo Esquemático de un espectrofluorómetro

Un espectrofotómetro, contiene un dispositivo fotoeléctrico para cuantificar la potencia de la radiación que sale de la ranura. El diagrama esquemático de un espectrofluorómetro es ilustrado en la Figura 4. La radiación que viene de la lámpara, se dispersa en la primera rejilla y sirve para excitar la muestra. La radiación fluorescente resultante se dispersa a través del segundo monocromador y se detecta en una fotocelda. La lectura se realiza por medio de un instrumento de medición o un registrador.

Un instrumento como el que se muestra en la figura proporciona espectros adecuados para el trabajo cuantitativo. Sin embargo, el espectro que se obtiene, no será necesariamente igual a los espectros de otros instrumentos, debido a que la salida depende no solo de la fluorescencia, sino también de las características de la lámpara, el detector y los monocromadores. Todas estas características del instrumento varían con la longitud de onda y difieren de un instrumento a otro (Skoog y West, 1992).

La geometría y la naturaleza de la respuesta de la medición fluorométrica provoca excelente sensibilidad, la cual sobrepasa los métodos de absorción por tres o cuatro órdenes de magnitud. El espectrofluorómetro es capaz de medir bajas concentraciones de sustancias con buena resolución (Guilbault, 1990).

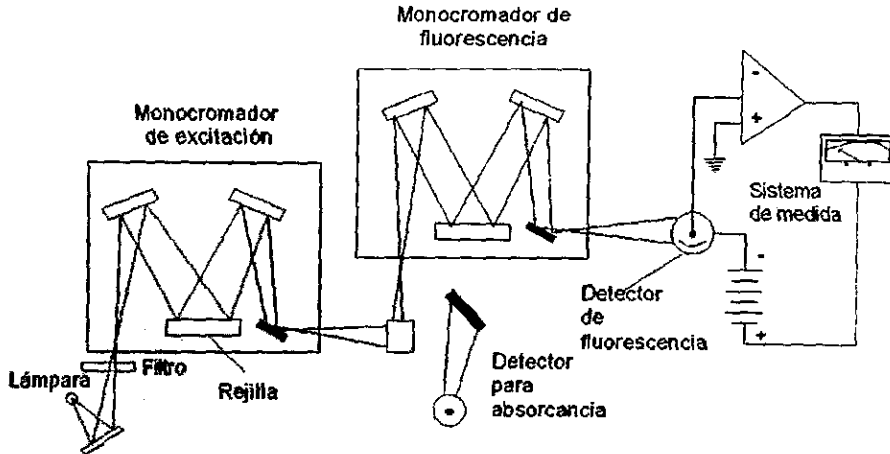


Figura 4. Modelo esquemático de un espectrofluorómetro. Tomado de Skoog y West, 1992.

Ventajas de la Fluorescencia

La fluorescencia, fosforescencia y quimioluminiscencia proporcionan algunos de los métodos más sensibles y selectivos para el análisis de muchos compuestos. Algunas muestras típicas de análisis en patología clínica, análisis inorgánicos, agricultura química y salud pública recurren a éstas técnicas (Guilbault, 1990). En principio, tanto la fluorescencia como la fosforescencia pueden utilizarse para la identificación de compuestos. Sin embargo, actualmente la fosforescencia se utiliza principalmente para estudiar la estructura electrónica del estado triplete más que como un instrumento analítico. Por otra parte, debido a su gran sensibilidad, la técnica de fluorescencia tiene grandes aplicaciones prácticas (Chang, 1977).

La ventaja de la emisión molecular (fluorescencia y fosforescencia) son: a) excelente sensibilidad, b) muy específica, y c), un rango amplio de linealidad. Las técnicas fluorométricas pueden detectar concentraciones por debajo 0.1 ppb, una sensibilidad 1,000 veces mayor que la mejor de las técnicas espectrofotométricas. Este incremento de la sensibilidad es porque en fluorescencia la emisión de radiación es medida directamente y puede ser incrementada o disminuida alterando la intensidad de la energía radiante de excitación. Con métodos espectrofotométricos la cantidad análoga de radiación absorbida, es medida indirectamente como la diferencia entre la emisión incidente y la transmitida. Este pequeño decremento en la intensidad de una señal amplia es medida en espectrofotometría con una correspondiente pérdida en la sensibilidad. Aunque la señal neta de fluorescencia puede ser el mismo como en espectroscopía de absorción, la emisión puede ser amplificada muchas veces y dar una gran sensibilidad en el análisis.

La especificidad de la fluorescencia es el resultado de dos principales factores: a) son pocos los compuestos fluorescentes, todos los compuestos fluorescentes debe absorber necesariamente radiación, pero no todos los compuestos que absorben radiación la emiten. De hecho, solo el 10% de todos los compuestos que absorben pueden emitir radiación vía luminiscencia. b) Son utilizadas dos diferentes longitudes de onda en fluorometría, pero solo una en espectrofotometría. Dos compuestos que absorben radiación a la misma longitud pueden probablemente no emitirla a esa misma longitud. De la misma manera, dos compuestos que emiten en la misma longitud de onda pueden probablemente no absorberla en esa misma longitud (Guilbault, 1990). Debido al hecho de que solo un grupo restringido de analitos desplieguen fluorescencia implica que es una técnica universalmente no aplicable, pero de la misma manera resulta ser más selectiva (Ariese *et al*, 1993).

Factores que Afectan la Intensidad de Fluorescencia

Algunos de los factores que afectan la intensidad de fluorescencia son:

1. **pH:** Un gran número de especies fluorescentes contienen grupos ionizables. En tales casos es común encontrar que solo una forma iónica de la molécula es fluorescente y así de esta manera el control del pH se hace importante.
2. **Temperatura:** Incrementando la temperatura puede reducirse la intensidad de fluorescencia debido al incremento del *quenching*.
3. **Viscosidad:** Incrementando la viscosidad del solvente puede llevar a incrementar la intensidad de la fluorescencia, ya que la interacción de colisión puede ser reducida.
4. **Solvente:** El solvente puede tener un efecto no predecible tanto en la intensidad como en la longitud de onda.
5. **Quenching:** El *Quenching* es un fenómeno que puede definirse como una alteración molecular que reduce el quantum de eficiencia de la fluorescencia (Clark, 1993).

Espectroscopía de Fluorescencia por Síncronos

En espectrometría de fluorescencia convencional, el espectro de emisión es generado por un barrido en la longitud de onda de emisión, λ_{em} , mientras permanece constante a una longitud de onda de excitación. De la misma manera el espectro de excitación es obtenido por el barrido a una sola longitud de onda de excitación, λ_{ex} , mientras se mantiene constante la longitud de onda de emisión. De esta manera el espectro de excitación es formado por el barrido de longitud de onda de excitación mientras recorre la intensidad de luminiscencia en una sola longitud de onda de emisión y viceversa (Johnson *et al*, 1977), estos espectros frecuentemente consisten de bandas bastante anchas que proporcionan poca información en la identificación de compuestos y algunas veces muestran sobreposiciones. La identificación y la correcta cuantificación de analitos en una

mezcla es difícil bajo estas condiciones convencionales (Ariese *et al*, 1993). Al percibirse de esta dificultad Lloyd desarrolló una técnica llamada de excitación por sincros, la cual inicialmente utilizó para identificar algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos y productos refinados del petróleo (Phillip y Soutar, 1976), esta técnica mejora la selectividad de la espectroscopía de fluorescencia, y ofrece varias ventajas entre las que se incluyen un estrechamiento de las bandas espectrales, un perfeccionamiento en la selectividad por simplificación espectral, y una disminución del tiempo en el análisis de muestras multicomponentes (Vo-Dinh, 1978).

La espectroscopía por sincros incluye el escaneo simultáneo de ambos monocromadores a una distinta longitud de onda fija ($\Delta\lambda$). La intensidad de la señal $\{I(\lambda_{ex}, \lambda_{em})\}$ a un par dado de longitudes de onda ($\lambda_{ex}, \lambda_{em}$) es descrito por la ecuación, donde:

$$I(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) = kcdEx(\lambda_{ex}) Em(\lambda_{em})$$

K = Es una constante

c = La concentración del ó los compuestos fluorescentes

d = Turbidez de la muestra

$Ex(\lambda_{ex})$ = La intensidad del espectro de excitación en λ_{ex} .

$Em(\lambda_{em})$ = la intensidad del espectro de emisión en λ_{em}

(Froehlich, 1983).

Por lo que se concluye que el espectro por sincros está en función tanto del espectro de excitación como el de emisión del compuesto de interés.

La Figura 5, ilustra la diferencia física entre la excitación normal y el espectro de emisión para PAHs resultando un espectro de luminiscencia por sincros. La principal diferencia es la simplicidad de la señal por sincros, un pico resulta del espectro de excitación y emisión. Mientras el rango de la longitud de onda normal medida en la curva de emisión y excitación es alrededor de 200 nm, la amplitud de la banda de la señal por sincros es alrededor de 10 a 20 nm. De esta manera se hace posible una simplificación del espectro resultante de algunos componentes por picos individuales, este es el motivo que hace a esta técnica atractiva.

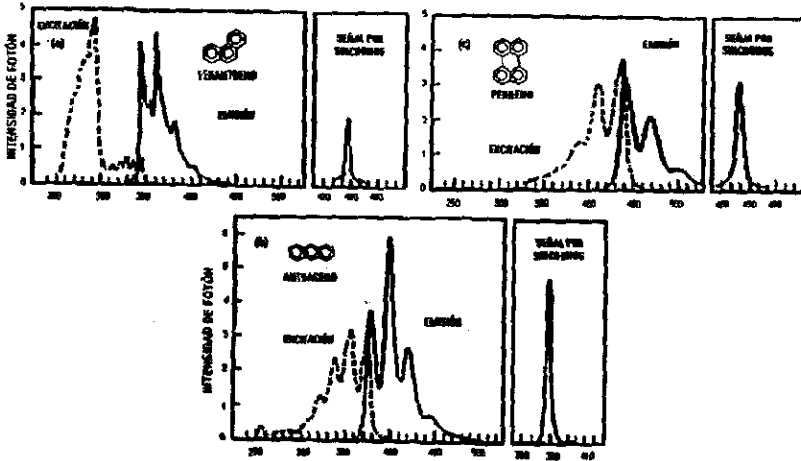


Figura 5. (a) Espectro por síncronos de fenantreno, fluorescencia de excitación y emisión; (b) Espectro por síncronos de antraceno, fluorescencia de excitación y emisión; (c) Espectro por síncronos de perileno, fluorescencia de excitación y emisión. Tomado de Futoma *et al*, 1981.

Las características más importantes para el interés en análisis de PAHs son las siguientes: 1) las mezclas multicomponentes pueden ser analizadas por medio del espectro simplificado resultante, y 2) el parámetro $\Delta\lambda$ puede permitir el monitoreo "selectivo" de una serie de compuestos en la presencia de otros si $\Delta\lambda$ es única para un PAH. Un ejemplo de la simplificación es mostrada en la figura 6a se muestra el espectro convencional de fluorescencia de emisión de una mezcla de cinco PAHs donde no es clara la identificación individual. El resultado del espectro por síncronos muestra cinco picos, cada uno de los cuales puede ser relacionado con un PAH individual, figura 6b.

En general, la espectroscopía por síncronos puede ser utilizada para análisis cualitativos de PAHs, aunque es más comúnmente utilizada para análisis cuantitativos. A pesar de las ventajas de esta técnica no debe reemplazar a otras como GC y HPLC que son muy sensitivas a bajos niveles y que pueden manejar más fácilmente muestras de multicomponentes (Futoma *et al*, 1981).

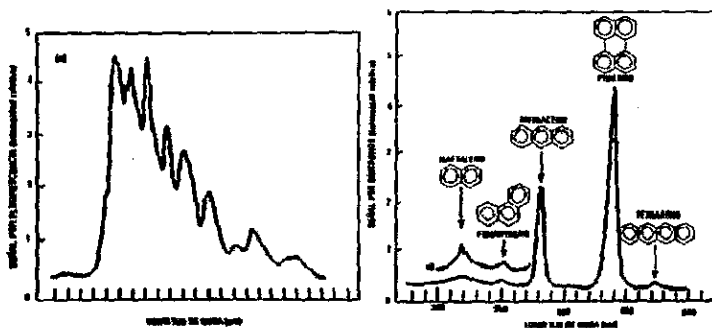


Figura 6. (a) Espectro de fluorescencia de una mezcla de naftaleno, fenantreno, antraceno, pirileno y tetraceno ($\lambda_{exc}=258$ nm), (b) Señal por sincros de la misma muestra ($\Delta\lambda=3$ nm). Tomado de Futoma et al, 1981.

Hidrocarburos

Los compuestos orgánicos que sólo contienen, hidrógeno y carbono, se conocen como hidrocarburos. Dependiendo de su estructura, se dividen en dos grupos: alifáticos y aromáticos. Los primeros se subdividen en: alcanos, alquenos, alquinos y cíclicos (Morrison, 1987).

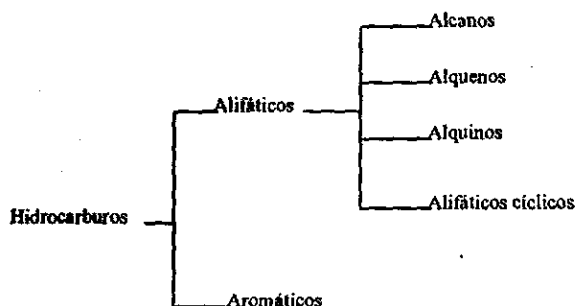


Figura 7. Clasificación de los hidrocarburos, según Morrison, 1987

Hidrocarburos aromáticos. El nombre "Hidrocarburos aromáticos" proviene del siglo XIX, cuando se conocieron varios productos (bálsamos, resinas, esencias) con aromas intensos y resultó que contenían el núcleo bencénico (Primo-Yutera, 1996). Un compuesto aromático contiene uno o varios anillos con dobles enlaces conjugados, caracterizados por una inusual alta energía de resonancia (Wade, 1995). Los hidrocarburos aromáticos pueden dividirse de acuerdo a su número de anillos; los de un solo anillo, por ejemplo: benceno, tolueno, xileno, etc. y los policíclicos, de los que existe una gran variedad.

Streitwieser y Heathcock (1985), señalan que los hidrocarburos aromáticos policíclicos se dividen en dos clases principales: los diarilos y los compuestos bencenoides condensados.

Los diarilos son compuestos bencenoides en los que se tiene dos anillos unidos por un enlace simple, y el sistema base es el bifenilo.

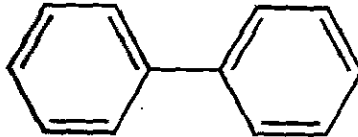
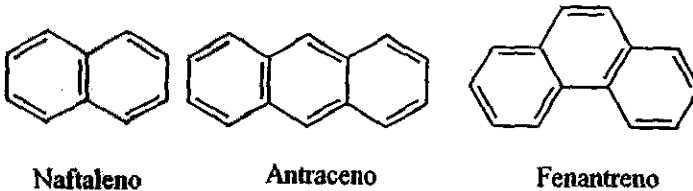


Figura 8. Sistema bifenilo. Tomado de Streitwieser y Heathcock, 1985.

Los compuestos bencenoides condensados se caracterizan por dos o más anillos de benceno que se funden o se superponen en las posiciones orto de tal manera que cada par de anillos comparten dos carbonos. Los miembros más simples son el naftaleno, el antraceno y el fenantreno. Los compuestos bencenoides constituyen la familia más grande e importante.



Naftaleno

Antraceno

Fenantreno

Figura 9. Compuestos bencenoides. Tomado de Streitwieser y Heathcock, 1985

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

El grupo de hidrocarburos aromáticos policíclicos lo conforman aquellos compuestos cuya estructura molecular se origina por la unión de 2 o más anillos bencénicos (Botello, 1996).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) se originan de la combustión incompleta de materia orgánica. Difundidos en el ambiente, los PAHs son contaminantes prioritarios tanto para la lista de la European Community (EC) y la Environmental Protection Agency (EPA), debido a las propiedades cancerígenas de algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos. Se han requerido métodos selectivos y sensitivos para la determinación de éstos PAHs (Hewlett Packard, 1994).

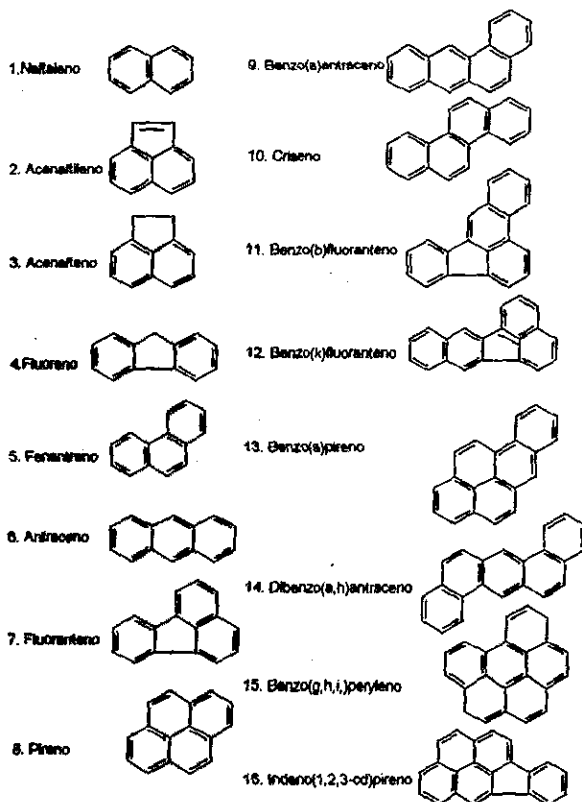


Figura 10. Nombres de compuestos y estructuras de los 16 contaminantes prioritarios de hidrocarburos policíclicos aromáticos (Tomado de Hewlett Packard, 1994).

Los Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) pueden ser la clase de contaminantes ambientales más estudiados. Estrictamente hablando se componen de átomos de carbono e hidrógeno exclusivamente y son una clase de contaminantes clasificados bajo el término genérico de compuestos aromáticos policíclicos (PACs). El termino PAC es usualmente considerado para incluir PAHs sustituidos que contienen grupos funcionales amino, cloro, ciano, hidroxilo, carboxilo, nitro o tio, igualmente a los hetero-PACs en el cual un átomo de nitrógeno, oxígeno o sulfuro es parte del anillo aromático. El termino PAHs es frecuentemente sustituido por PNAHs (polynuclear aromatic hydrocarbons), y normalmente se utiliza para abarcar a los heterocíclicos.

El interés por los PAHs comienza en el siglo XVIII, cuando en 1775, Pott sugiere una relación entre el cáncer escrotal sufrido por los trabajadores de chimeneas y el hollín al cual estos estaban expuestos (en este tiempo, estos compuestos no eran conocidos). Más de 150 años tuvieron que pasar para que Cook en 1930,

finalmente confirmara que la causa del cáncer era que en el hollín estaban presentes los compuestos, dibenzo(a,h)antraceno y benzo(a)pireno. Las actividades cancerígenas y mutagénicas de muchos tipos de PAHs así como su extendida presencia y persistencia ha promovido continuos estudios de estos compuestos en muestras ambientales, 220 años después de las primeras investigaciones de Pott's.

Origen de los Hidrocarburos Aromáticos. Los PAHs se forman por la combustión incompleta de combustibles fósiles y se encuentran en muchos lugares en el medio ambiente, la mayor contribución son las fuentes antropogénicas. Estas incluyen la producción de coque, vehículos de combustión interna, chimeneas, fuegos al aire libre en pequeña escala, el quemado de basura, y en menor medida, los fuegos forestales e incineradores comerciales. De estas fuentes, una proporción significativa de las emisiones entra directamente a la atmósfera, donde son absorbidos y transportados por la materia particulada formada en los procesos de combustión. A causa de sus propiedades biológicas, los daños por la presencia de estos compuestos en la atmósfera son obvios; su existencia en el aire circundante tiene un impacto en la población humana. El análisis cualitativo y cuantitativo de los PAHs es un elemento crítico en el monitoreo y control de la contaminación (Kee, 1995).

Los PAHs están ampliamente distribuidos en el mar y en áreas costeras, así como en ríos suelos y sedimentos. La presencia de estos compuestos en los organismos marinos se ha atribuido principalmente a derrames (Neff, 1979, en Botello, 1993). Son constituyentes naturales del aceite crudo y se formaron durante el curso de millones de años por una sucesiva deshidrogenación de material orgánico a relativamente bajas temperaturas.

Las fuentes naturales de emisión de estos compuestos siempre han existido (erosión del sedimento, erupciones volcánicas e incendios forestales), pero desde la revolución industrial han tenido un rápido incremento en la carga del ambiente con la industria petroquímica (derramamientos de aceite) y particularmente con los de origen pirolítico (Ariese *et al*, 1993). El conocimiento químico analítico de estos compuestos es imperativo no solo en la caracterización individual de sus componentes, sino también en la determinación de las fuentes u orígenes de estos, así de esta manera estos pasos pueden llevar a eliminar o minimizar las descargas de esas sustancias al ambiente (Kee, 1995).

Botello, (1993) señala que los PAHs pueden originarse de diversas maneras:

- Biosíntesis directa principalmente de algunos organismos
- Diagénesis de materia orgánica sedimentada a través de procesos a baja o moderada temperatura.
- Pirólisis de la materia orgánica o de los combustibles fósiles a temperatura alta (aproximadamente 800 °C).
- Actividades domésticas como las emanaciones de los vehículos, motores de combustión interna y la incineración de los campos de cultivo.

Los compuestos aromáticos que han sido detectados en los sistemas costeros de diversas regiones del mundo, son compuestos estructurados predominantemente de 3 a 5 anillos bencénicos y de bajo grado de alquilación, cuyo patrón corresponde al observado en productos de combustión de hulla, madera y petróleo, los cuales han sido considerados como las principales fuentes de PAHs (Salazar *et al.*, 1991; en Pica-Granados 1994).

Hidrocarburos Aromáticos en Sedimento: Los sedimentos marinos son sitios donde comúnmente se depositan concentraciones importantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Una vez atrapados por los sedimentos, los procesos de oxidación fotoquímica y biológica son nulos, de tal modo que pueden permanecer por muchos años y alcanzar concentraciones hasta mil veces superiores a las encontradas en la columna de agua, especialmente los compuestos de mayor complejidad estructural, alto peso molecular y baja solubilidad. Este hecho, probado por las investigaciones realizadas en diferentes regiones del mundo, debe alertar sobre la presencia de estos peligrosos tóxicos en ambientes ecológicos de alta productividad pesquera (Toledo, 1995).

El análisis de los hidrocarburos aromáticos en los sedimentos costeros puede sugerir un proceso de acumulación de estos compuestos, así como del tipo de fuentes de los mismos. Es por ello que evaluar el contenido de hidrocarburos aromáticos en los sedimentos puede servir como un indicador de la entrada de estos compuestos al medio ambiente acuático; los sedimentos tienen un efecto sustancial integral sobre los patrones de entrada de estos compuestos, y ofrecen un buen esquema geográfico sobre todo cuando se conocen parámetros ambientales como patrones de corrientes, origen de los sedimentos, entre otros (Neff, 1979; en Botello, 1993).

Propiedades Físicas y Químicas de los Hidrocarburos Aromáticos: Estos compuestos tienen por lo menos, un anillo de seis átomos de carbono, el cual presenta a su vez un sistema de dobles enlaces conjugados. Las reacciones características de un hidrocarburo aromático son del tipo de sustitución electrofílica aromática (Morrison y Boyd, 1973; en Botello, 1996).

La presencia de un compacto anillo de benceno hace que la densidad de los compuestos aromáticos sea mayor que la de los hidrocarburos no aromáticos correspondientes, pero, aun así, los compuestos con solo un anillo de benceno no son tan densos como el agua, si bien los que contienen más de un anillo tienen densidad mayor que la unidad. Al no tener grupos solubles en agua, los hidrocarburos aromáticos, al igual que los demás hidrocarburos, son insolubles en agua y en otros disolventes polares. Los hidrocarburos aromáticos que contienen varios anillos de benceno son sólidos bajo condiciones ordinarias (Van-Orden y Lee, 1971).

Características Fluorescentes de Hidrocarburos Aromáticos

En muestras ambientales pocos son los compuestos que pueden presentar fluorescencia, la aparición de fluorescencia molecular en petróleo o sus derivados

está ligado, principalmente, a la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos, así también a compuestos heterocíclicos (Simones, 1990).

El fenómeno de luminiscencia en hidrocarburos aromáticos ha tenido un intenso estudio; se resume abajo las características analíticas luminiscentes más importantes de los hidrocarburos aromáticos.

1. Muchos hidrocarburos aromáticos no sustituidos exhiben fluorescencia en la región de ultravioleta o visible. La fracción de hidrocarburos aromáticos de crudo produce buena fluorescencia en la región de ultravioleta a través del espectro visible cercano (Shen *et al*, 1985).
2. El espectro de absorción y el espectro de fluorescencia de los hidrocarburos aromáticos tiende a cambiar a longitudes de onda mayor (baja energía) en consecuencia del incremento del número de anillos aromáticos.
3. Cuando son medidos en solución líquida, el espectro de fluorescencia de la mayoría de los hidrocarburos aromáticos muestra una respuesta vibracional en su estructura.
4. Para un número dado de anillos aromáticos fusionados, se observa que los sistemas de anillos lineales absorben y fluorescen a longitudes de onda mayores que los sistemas no lineales. Por ejemplo el antraceno (3 anillos lineales) exhibe el pico de fluorescencia mayor a 400 nm, mientras el ferantreno (3 anillos no lineales) exhibe una máxima emisión alrededor de 365 nm.

(Guilbault, 1990)

El quantum de eficiencia de la mayoría de los PAHs, es muy alto, el espectro de fluorescencia es fácilmente medible, y la fluorescencia es una eficaz técnica para el análisis cualitativo y cuantitativo de tales compuestos (Froehlich, 1983).

La mayoría de los hidrocarburos aromáticos no sustituidos producen fluorescencia en solución, y su eficiencia cuántica aumenta generalmente con el número de anillos y su grado de condensación. Los compuestos heterocíclicos más simples, como la piridina, furano, tiofeno y pirrol, no muestran comportamiento fluorescente; por el contrario, aquellos con estructura de anillos fusionados (Skoog y West, 1992).

Repercusiones Ambientales de los Hidrocarburos Aromáticos

Los hidrocarburos puede penetrar a los organismos marinos por varias rutas, siendo las principales:

- a) Adsorción e ingestión de partículas que contienen hidrocarburos.
- b) Consumo activo de los hidrocarburos disueltos o dispersos.
- c) Bioacumulación de los hidrocarburos contenidos en la columna de agua.

Cuando se derrama o introduce petróleo o sus derivados en un estuario o estero, una considerable cantidad de sus componentes son absorbidos por material orgánico particulado, éstos al depositarse transportan componentes hacia los

sedimentos en donde pueden ser consumidos por los organismos bentónicos o almacenados durante algún tiempo (Lee, 1972 en Botello *et al*, 1996).

Las respuestas biológicas de los organismos que acompañan a la presencia del petróleo o sus componentes son:

- a) Efectos tóxicos letales, en donde los componentes del petróleo interfieren procesos celulares causando la muerte de las especies.
- b) Efectos subletales que alteran actividades fisiológicas o de conducta, pero no causan una muerte inmediata.
- c) Ingestión e incorporación causando carcinogénesis.
- d) Interferencia en la búsqueda de alimento o escape a predadores.
- e) Alteración del hábitat de las especies, dando como resultado cambios en la composición y diversidad de las especies (Evans y Bray, 1974 en Botello *et al*, 1996).

Los efectos ambientales por la presencia de crudo y sus productos refinados, han sido tema de continuas investigaciones dirigidas al monitoreo de compuestos tóxicos como hidrocarburos aromáticos polinucleares contenidos en ellos, así como a la evaluación de los efectos en organismos acuáticos y en los ecosistemas costeros (Pica-Granados, 1994).

Los ostiones, almejas, mejillones, moluscos bivalvos, son organismos de importancia comercial que pueden ingerir hidrocarburos presentes en la columna de agua, ya sea disueltos o absorbidos sobre partículas en suspensión, estos organismos para alimentarse filtran grandes cantidades de agua (200-300 litros por día), y bioacumulan estos compuestos en sus tejidos grasos, pudiendo alcanzar de esta manera niveles tóxicos. Así de esta manera entran en la cadena trófica provocando desequilibrios ecológicos, con la consecuente transmisión de sustancias tóxicas al hombre (Botello *et al*, 1981).

Estos compuestos puede tener una variedad de efectos sobre peces, siendo los más evidentes los de tipo letal que alteran el funcionamiento de las branquias, si estos compuestos se presentan de manera importante. Otro efecto, son los daños subletales los cuales pueden ocasionar cambios en los hábitos alimenticios, en la migración de las especies y en la reproducción de las mismas (Botello *et al*, 1996). Black *et al* (1980), encontraron una alta incidencia de tumores patológicos en peces en el área inmediata a la salida de un estuario, relacionando esta afección con compuestos orgánicos industriales, incluyendo los PAHs. Así de esta manera puede observarse que los organismos son el componente más sensible y frágil de un ecosistema, capaces de sufrir las alteraciones que causan al ambiente las diversas actividades humanas (Botello *et al*, 1996).

En general el daño biológico por la presencia de hidrocarburos tóxicos es mucho más severa si éste se presenta en una zona costera o un ambiente estuarino, siendo la zona intermareal la más afectada, debido a que estas áreas hay una mayor diversidad y abundancia de especies, así como la presencia de estadios

juveniles de muchas especies oceánicas (Evans y Bray, 1974 en Botello *et al*, 1996).

Además son importantes debido a sus características tan particulares que presentan como son baja solubilidad acuosa, volatilidad limitada y resistencia a la degradación, los PAHs tienden a acumularse a niveles en los cuales estos pueden ejercer efectos tóxicos sobre el ambiente (Simpson *et al*, 1995). Los hidrocarburos aromáticos son relativamente solubles y estables químicamente por lo que sus tiempos de residencia son mayores que los de otros hidrocarburos. Además estos compuestos se caracterizan por su alta toxicidad para los organismos aún en concentraciones muy bajas y algunos presentan actividad carcinogénica (Botello *et al*, 1981).

Son muchos y muy conocidos los estudios en cuanto los daños biológicos, principalmente como cancerígenos, pero no todos los hidrocarburos aromáticos tienen estos efectos, algunos PAHs se ha demostrado que pueden ser potentes cancerígenos en ensayos biológicos, pero algunos isómeros específicos pueden diferir de manera importante en su potencial. Por ejemplo el benzo(a)pireno es un fuerte carcinógeno, mientras que el benzo(e)pireno no es carcinogénico; el benzo(b)fluoranteno es carcinogénico pero el benzo(k)fluoranteno no tiene un efecto tan negativo (Katz *et al*, 1980), en el ambiente es posible encontrar mezclas de diferentes compuestos tanto muy agudos como otros no tan tóxicos, este es el motivo por el que se hace necesario conocer el tipo de hidrocarburos presentes en mayores proporciones, acompañados en ensayos toxicólogos para poder realizar una buena evaluación de los posibles daños ambientales ocasionados por estos compuestos.

ZONA DE ESTUDIO

El área del Pacífico Tropical Mexicano comprende, la unidad morfotecnológica VIII que va desde Puerto Vallarta, Jalisco, hasta Tehuantepec, Oaxaca. Se encuentra en la planicie costera Suroccidental, la cual se limita al Norte por la Sierra Madre del Sur, al Oeste por la Cordillera Neovolcánica y al Este por el Portillo Ístmico (Tamayo, 1984). Las provincias fisiográficas: zonas montañosas de la costa Suroeste, cuenca del Balsas y zona montañosa de Guerrero-Oaxaca (De la Lanza, 1991).

La región istmica presenta características climatológicas muy particulares, debido a la presencia de la Sierra Madre del Sur, Sierra Atravesada y Sierra Madre de Chiapas, además del estrechamiento que sufre el continente en esta zona y de la existencia de discontinuidades de las unidades orográficas que lo atraviesan (Tamayo, 1984). Las características mineralógicas y texturales reflejan un cuadro tectónico de deformación horizontal moderada (Carranza, 1980).

El Golfo de Tehuantepec se caracteriza por una distribución heterogénea de la temperatura superficial del agua, por la acción de los vientos, presenta temperaturas bajas en el invierno que oscilan entre 26° y los 28°C, esto es debido a las altas velocidades del viento y para el verano los vientos presentan bajas velocidades (Curtidor-López, 1999). Estos vientos perpendiculares a la costa son llamados Tehuanos, los cuales normalmente tienen una duración de 3 a 5 días y aunque pueden ocurrir todo el año se desarrollan principalmente durante los meses de octubre a marzo (con intervalos de 10 a 15 días), lo que da origen a una zona de surgencia y asociada a este fenómeno la aparición de la marea roja. En invierno se presentan los nortes, principalmente de octubre a abril, los cuales se manifiestan como vientos fríos en el Golfo de México, en época de lluvias se presentan vientos poco intensos (Monreal-Gómez y Salas de León, 1998).

La climatología de la región de Salina Cruz se define como de tipo cálido, Subhúmedo, con régimen de lluvias en verano. Está afectada por sistemas atmosféricos a mesoescala como lo demuestran los frecuentes vientos del norte que caracterizan a la región. Estos vientos resultan de una combinación de condiciones meteorológicas de gran escala y características topográficas locales con las cuales se involucra el desplazamiento de centros de alta presión originados en Alaska y el noroeste de Canadá, que al alcanzar el Golfo de México, se disipan en pocos días, sin embargo, la masa de aire frío queda retenida en el sur y el oeste de la Sierra Madre que se eleva hasta 2000 m.s.n.m.

El Puerto de Salina Cruz se localiza a 16° 11' Latitud Norte y a 95° 12' Longitud Oeste. Tiene una temperatura media anual de 27.4 °C (INEGI 1995). El periodo de lluvias del área de estudio se presenta durante los meses de mayo a octubre, con una marcada sequía interestival de julio a agosto, lluvias invernales poco frecuentes y un promedio anual de 990 mm (García, 1973). El mes más frío corresponde a enero y el más cálido a mayo (Burke et al, 1983 en Curtidor-López, 1999).

El Estero la Ventosa se localiza en los 16° 12' latitud norte y los 95° 10' longitud oeste se encuentra aproximadamente a un kilómetro al sur de la refinería Antonio Dovalí Jaime y a 3 kilómetros de la zona urbana de Salina Cruz (INEGI, 1995). En su margen oriental, el estero está bordeado por abundante vegetación compuesta principalmente de mangle. En la parte occidental presenta vegetación escasa, compuesta por arbustos, pastos y escaso mangle. En la parte norte hay un canal de agua dulce que proviene de la refinería Antonio Dovalí Jaime, y que se comunica con la cabeza del estero, esta área recibe el nombre de "El Zanjón". (Pineda-Olmedo, 1999). El Arroyo Zanjón abastece la Refinería de Salina Cruz, posteriormente su carga alimenta al Estero La Ventosa, el cual se mantiene vacío durante la primera mitad del año (noviembre-abril). La otra mitad se aprovecha para la explotación de especies acuáticas nativas de la región así como también el agua se utiliza para riego y transporte local de materiales e implementos necesarios para los habitantes el lugar (IMP, 1998).

Cuadro 1. Registros de promedios de temperatura y precipitación, anual y mensual, en la estación meteorológica de Salina Cruz, en oscuro se marca el periodo de lluvias, en negritas los meses de muestreo.

Mes	Temperatura media mensual y anual °C.	Precipitación mensual y anual promedio en milímetros
Enero	25.5	4.0
Febrero	25.8	3.0
Marzo	27.0	1.4
Abril	28.4	2.2
Noviembre	26.7	14.3
Diciembre	25.8	4.0
Anual	27.4	1057.7
Años de observación	54	53

Tomado de INEGI (1993)

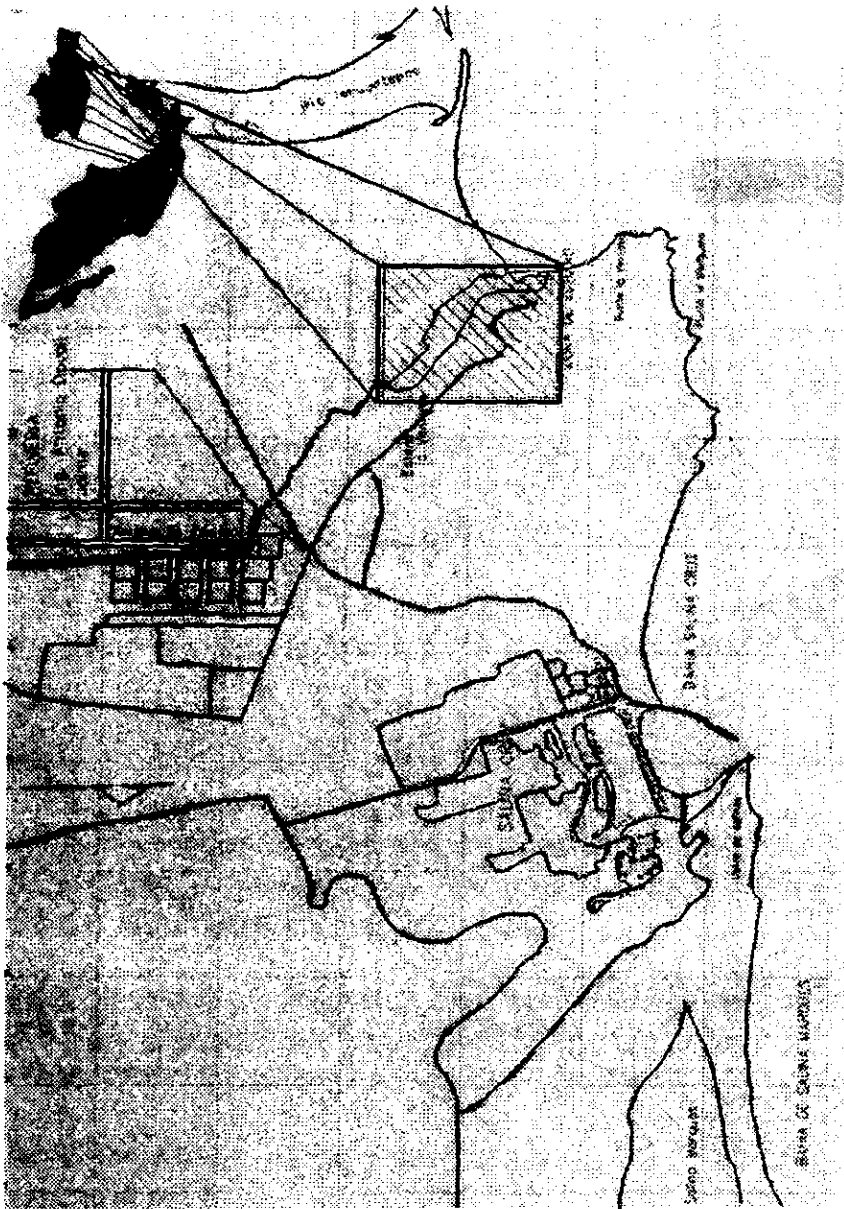


Figura 11. Mapa de la localización del estero La Ventosa. (Tomado de Curtidor-López, 1999).

OBJETIVOS

Objetivo General

- **Determinar las concentraciones y dinámica de los hidrocarburos aromáticos, en sedimento y agua del estero la Ventosa, en Salina Cruz, Oaxaca.**

Objetivos Particulares

- **Analizar el comportamiento espacial y temporal de las concentraciones de hidrocarburos aromáticos en agua y sedimento, por medio de espectroscopía de fluorescencia y los parámetros ambientales del sistema.**
- **Proponer a la espectroscopía de fluorescencia como una técnica de selección preliminar, previa a análisis más complejos.**

HIPÓTESIS

Las actividades que se llevan a cabo en el estero La Ventosa y la colindancia con la refinería, pueden provocar una acumulación de hidrocarburos, tanto en la columna de agua como en los sedimentos. Sin embargo los procesos dinámicos del cuerpo acuático influyen en la distribución y eliminación de contaminantes en el sistema.

La factibilidad del uso de los procedimientos que la espectroscopía de fluorescencia ofrece en el análisis y detección de hidrocarburos aromáticos puede ser utilizada para la cuantificación de las concentraciones de estos hidrocarburos, utilizando un estándar de referencia, tanto para muestras de agua como de sedimento y poder realizar una comparación de este parámetro con otros, para determinar la dinámica ambiental del sistema y su posible impacto por las actividades propias del área.

METODOLOGÍA

Este proyecto se basó en cuatro muestreos trimestrales (julio y noviembre de 1997; febrero y mayo de 1998); en cada uno se realizó trabajo de campo, de laboratorio y de gabinete. En julio de 1997, se registraron cinco puntos a lo largo del estero, en noviembre de 1997 únicamente tres puntos, debido a que el nivel de agua dentro del estero fue muy bajo, en febrero de 1998 nuevamente se tomaron cinco puntos respetando los lugares aproximados del primer muestreo, debido a que las condiciones en cuanto al volumen de agua fueron similares en estos dos periodos. En mayo de 1998, el nivel del agua sobrepasó con mucho los límites mostrados en la digitalización, debido a esta condición se realizaron cuatro transectos paralelos a la costa y por cada transecto 3 puntos, haciendo un total de 12 registros. Las zonas de muestreo en las cuatro campañas pueden observarse en la Figura 12.

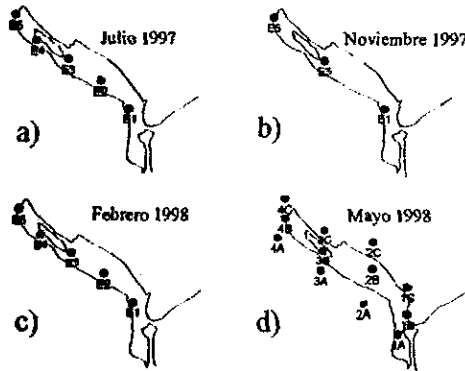


Figura 12. Sitios de muestreo a) julio 1997; b) noviembre 1997; c) febrero 1998 y d) mayo 1998.

Trabajo de Campo

El trabajo de campo se llevó a cabo con la toma de muestras de sedimento y de agua en el estero La Ventosa, localizado en Salina Cruz, Oaxaca. Fueron colectadas muestras para hidrocarburos aromáticos, material orgánico extraíble, granulometría, además de algunos parámetros físicos (pH, temperatura, salinidad, oxígeno disuelto) y se registraron las posiciones geográficas.

Recolección de muestras de sedimento para la determinación de Hidrocarburos Aromáticos, Material Orgánico Extraíble (MOE) y Granulometría.

El sedimento fue colectado de su parte superior utilizándose una cuchara de madera, las muestras colectadas fueron depositaron en un frasco de vidrio de boca ancha de aproximadamente 250 mL, tratado con anterioridad con mezcla

crómica y cloruro de metileno, para evitar posibles interferencias de otros compuestos orgánicos, se taparon con un disco de aluminio y sobre este se enroscó su tapón de plástico, anteriormente tratado con mezcla crómica y cloruro de metileno; fueron etiquetaron y guardaron en refrigeración a 4 °C.

Recolección de muestras de agua para la determinación Hidrocarburos Aromáticos y Material Orgánico Extraíble.

Las muestras de agua fueron colectadas en frascos de 1 galón (Alvarez y González, 1986) de la superficie, —en el agua superficial se tiene la mayor concentración de hidrocarburos aromáticos, Hellou, (1996) y Hillabrand, (1978)—, con un frasco de vidrio ámbar de capacidad de un galón (Botello, 1993 y Kocmur, 1988), previamente tratado con mezcla crómica y cloruro de metilo, para evitar posibles interferencias por compuestos orgánicos, los galones fueron etiquetados; y al igual que a los frascos de sedimento se les colocó en la boca un disco de aluminio y sobre este fue enroscada su tapa, guardandose en refrigeración a 4°C para su posterior procesamiento en tierra.

Medición de Parámetros Físicos

pH: La medición de pH fue realizada con un potenciómetro digital marca INDUMEX modelo M822, con división mínima de 0.1 y una repetibilidad de 0.05, previamente calibrado con soluciones buffer 7 y 10 (APHA, 1995).

Salinidad: Fue utilizado un salinómetro para campo marca Beckman, modelo RS9, con compensación automática de temperatura y una precisión de +/-0.003 partes por mil, previamente calibrado con una solución salina estándar.

Oxígeno disuelto: La concentración de oxígeno fue registrada con un oxímetro para campo marca YSI, previamente calibrado con la técnica Winkler modificada con ázida de sodio, método APHA 420-F (APHA, 1995). Con este mismo instrumento fue registrada la temperatura.

Posiciones geográficas: Fueron registradas con un GPS (Geoposicionador), marca Micrologic modelo ML-150.

Turbiedad: Se empleó un espectofotómetro HACH DREL/5 con escala para turbiedad de 0 a 1000 FTU, efectuándose las lecturas a 450 nm (APHA, 1995).

Trabajo de Laboratorio

Extracción Hidrocarburos Aromáticos (HA)

En un embudo de separación de 2L, fue vertido 1.5 L de muestra colectada y se agregaron 25 mL de hexano grado Uvasol (Gordon, 1974; Botello *et al*, 1993 y Kocmur, 1988). Fue tapado y agitado por 2 min —Kocmur (1988), recomienda agitación por 5 minutos, por lo que el procedimiento fue repetido 3 veces, para hacer un total de 6 min de agitación—. Después de este tiempo se dejó reposar

para separar las fases, el hexano (capa superior) fue mantenida y el agua (capa inferior) drenada. El hexano se filtró a través de fibra de vidrio y colectada en un frasco ámbar de 120 mL (tratado con mezcla crómica y cloruro de metileno). El procedimiento fue repetido tres veces con la misma muestra de agua, con la finalidad de tener buena eficiencia en la extracción. El frasco ámbar con el disolvente fue etiquetado y guardado en refrigeración libre de luz.

Extracción del Material Orgánico Extraíble (MOE)

La extracción para el MOE es similar a la de hidrocarburos aromáticos, con la diferencia que es utilizado tetracloruro de carbono. A un embudo de separación de 2 L de capacidad, fue vertido 1.5 L de muestra, y se agregaron 25 mL de tetracloruro de carbono grado uvasol (García y Flores, 1983). Fue agitado por 2 min, después de este tiempo se dejó reposar para separar las fases, el tetracloruro (capa inferior) fue drenado pasándolo por fibra de vidrio y colectado en un frasco ámbar de 120 mL (lavado con mezcla crómica y cloruro de metileno). El procedimiento fue repetido tres veces agregando otros 25 mL de disolvente, con la finalidad de tener buena eficiencia en la extracción. El frasco ámbar con el disolvente fue etiquetado y guardado en refrigeración libre de luz.

Preparación de los Hidrocarburos Aromáticos

La determinación de los hidrocarburos aromáticos en muestras de sedimento requiere extremar limpieza, mientras que en muestras acuosas es necesaria la concentración debido a los niveles bajos de concentración (Kootstra *et al*, 1995).

Para las muestras de sedimento, se tomó una cantidad de 10 g, que posteriormente fueron depositadas en un cristizador de vidrio e introducidas en un desecador de emisión luminosa por espacio de tres horas. Posteriormente fueron transferidas a un desecador con sílica gel durante dos horas, con el fin de eliminar la humedad relativa, ya seco fue macera en un mortero de cerámica, de esta porción de sedimentos se tomó 1 g y colocado en un dedal de extracción de papel filtro; la extracción fue realizada en un soxlet (Grasshoff, 1993) utilizando cloroformo como disolvente, por cuatro horas. La muestra fue concentrada con una columna de destilación, vertida y etiquetada posteriormente en un vial de 50 mL; se concentró por evaporación, a temperatura ambiente (Succar *et al*, 1987), el disolvente fue cambiado por hexano y aforado en un matraz de 25 mL, de este concentrado fue tomada una alícuota que sirvió para realizar la lectura por espectroscopía de fluorescencia.

Para las muestras de agua fue tomado el frasco con el disolvente de la extracción y vertida la muestra a través de un embudo de separación de 50 mL, si es que el disolvente hubiera sido contaminado con agua, en ésta etapa se elimina, posteriormente se hace pasar por un embudo para recibirlo en un matraz de 100 mL, el cual servirá para aforar la muestra, teniéndola en el matraz fue guarda y conservada libre de la luz, para de esta manera evitar la degradación de los hidrocarburos, hasta el momento de la lectura.

Preparación del Material Orgánico Extraíble

El MOE, incluye a los hidrocarburos totales (mezclas de compuestos parafínicos y aromáticos), lípidos, ácidos, ésteres y compuestos orgánicos con átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno (García y Flores, 1983). El MOE es evaluado en agua por espectroscopia de infrarrojo con un instrumento UNICAM modelo SP-2000, con una sensibilidad de 0.0001 ppm. Se utiliza el método IMP-RPQA-64 (1994), modificado para utilizar crudo maya como estándar en la curva de calibración. El principio está basado en la absorción infrarroja de los grupos CH_2 y CH_3 de los hidrocarburos a 2930 cm. Los resultados son reportados en ppb en agua.

En el caso del sedimento, el MOE fue evaluado por espectroscopia de infrarrojo con un instrumento UNICAM modelo SP-2000, con una sensibilidad de 0.0001 ppm. El MOE fue evaluado por el método IMP-RP-QA-64 (1994), basado en la metodología de UOP (1978), modificado para utilizar crudo maya como estándar en la curva de calibración. El principio de análisis está basado en la absorción infrarroja de los grupos CH_2 y CH_3 de los hidrocarburos a 2930 cm. Los resultados son reportados en ppm en sedimento.

Lectura de las Muestras de Hidrocarburos Aromáticos

Se prepararon dos curva de calibración con criseno (Kovmur, 1988 e IMP-RP-QA-610,1994), una para sedimento y otra para las de agua, los estándares fueron leídos en el espectrofotometro de fluorescencia; con los resultados se realizó una gráfica de regresión lineal, obteniendo la curva de calibración para la lectura de las muestras. La concentración de hidrocarburos aromáticos es obtenida por la interpolación del resultado en la curva de calibración. Con el graficador de espectrofluorómetro se obtuvo el espectro por síncronos de la muestra el cual sirvió para realizar la caracterización de la muestra, debido a que cada espectro resulta diferente dependiendo de la procedencia de éste y de los compuestos que lo componen.

Granulometría

Las muestras de sedimento fueron secadas en un secador de emisión luminosa por espacio de tres días. Posteriormente introducidas dentro de un desecador con sílica gel durante dos horas, con el fin de eliminar la humedad relativa. Posteriormente fueron tomados 30 g de muestra y depositados en un vaso de precipitado de 100 mL. Después se agregó peróxido de hidrógeno, con el objeto de oxidar la materia orgánica. Al finalizar la oxidación, se hizo pasar a través de tamices 1, 0.5, 0.25, 0.125 y 0.0625 mm de luz de malla empleando agua (procurando no utilizar más de 1000 mL y evitando la formación de grumos).

Posteriormente la fracción de sedimento fue recuperada, retenido en cada tamiz y colocada en crisoles previamente pesados. Después del último tamiz, un colector retuvo la fracción del sedimento final que pasó por todas las mallas de tamiz. Esta fracción se vertió en una probeta de 1000 mL (procurando no rebasar este

volumen), después dos días, hasta que el sedimento contenido precipite fue decantada la probeta desechando el agua.

Una vez aforada la muestra en la probeta de un litro, se agitó por un periodo de 2 minutos. Luego fueron tomados 25 mL del mezclado con pipetas volumétricas a diferentes tiempos y profundidades como puede verse en el cuadro 2; colocando la alícuota en un vaso de precipitados o en el crisol de porcelana, ambos a peso constante.

Cuadro 2. Hora del día y profundidad a la que se introduce la pipeta, en cada una de las probetas.

DISTANCIA EN cm	PROBETA 1 TIEMPO	PROBETA 2 TIEMPO	PROBETA 3 TIEMPO	PROBETA 4 TIEMPO	PROBETA 5 TIEMPO
INICIO	8:58'.00"	9:03'.00"	9:28'.00"	9:33'.00"	9:47'.00"
14.3	9: 00'.20"	9: 05'.20"	9: 30'.20"	9: 35'.20"	9: 49'.20"
15	9: 02'.30"	9: 07'.30"	9: 32'.30"	9: 37'.30"	9: 51'.30"
15	9: 10'.00"	9: 15'.00"	9: 40'.00"	9: 45'.00"	9: 59'.00"
7.8	9: 20'.00"	9: 25'.00"	9: 50'.00"	9: 55'.00"	9: 09'.00"
5.8	10: 00'.00"	10: 05'.00"	10: 05'.00"	10: 35'.00"	10: 49'.00"
5.8	13: 00'.00"	13: 05'.00"	13: 05'.00"	13: 35'.00"	13: 49'.00"

(Sria. de Marina, 1990)

Las alícuotas de 25 mL, así como las frecuencias de sedimento recuperadas en cada tamiz fueron secadas en la estufa a 90°C hasta la evaporación total del agua. Posteriormente se dejaron enfriar en desecadores durante un periodo de tres horas, transcurrido este tiempo fueron pesados a temperatura ambiente en una balanza analítica con precisión de 0.0001g.

Con respecto al procesamiento de los datos, para la fracción gruesa (fracción de sedimento retenido en cada tamiz), este es obtenido por la diferencia de peso con y sin sedimento. El resultado corresponde al peso neto del sedimento. La fracción fina (limos y arcillas) es obtenida por la diferencia de peso y es aplicada en la siguiente ecuación.

$$PS=DP \times 40, \text{ donde:}$$

PS= Proporción de sedimento tomado de la probeta de 1000 mL.

DP= Diferencia de peso de los vasos con y sin sedimento.

40= Proporción del volumen tomado (25mL) de un litro total.

A los resultados de proporción de sedimento, se restan con el siguiente inmediato, resultando la masa neta de cada fracción de sedimento (Gavande, 1979). A los resultados de la masa neta de las fracciones gruesas y finas se les aplicó la siguiente ecuación, con el objeto de obtener el porcentaje de cada clase de sedimento.

$$\%S=M.N. \times 100/30, \text{ donde:}$$

%S= Porcentaje de cada tipo de sedimento

M.N.= Masa neta de la fracción gruesa o fina en mg.

30= Masa de la muestra utilizada para el análisis en mg.

Índice de Fineza:

A los resultados del análisis granulométrico del sedimento se les aplicó el índice de fineza propuesto por Satsmadjis y Voutsinou-Taliadouri (1983). Este índice toma en cuenta los porcentajes de arcilla y limo presentes en el sedimento, y está basado en el supuesto de que los sedimentos que presentan dominancia de partículas de diámetro fino, son más propensos a la acumulación de los contaminantes. Se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$F = g + t / (0.2 g + 5), \text{ donde:}$$

F= Índice de Fineza

g = Porcentaje de arcillas (<0.004 mm)

t = Porcentaje de Limos (0.0004-0.062)

El índice de Fineza puede indicar de una manera sencilla cuáles áreas están más propensas o son más susceptibles de sufrir acumulación de sustancias contaminantes en los sedimentos, dependiendo de sus características físicas. Los valores bajos denotan la presencia de granos gruesos (arenas) y el índice es incrementado con la elevación de la proporción de granos finos (limos y arcillas), señalando una mayor tendencia a la captación y acumulación de contaminantes en aquellas áreas con más altos índices de fineza (Amezcuca-Allieri, 1998).

Sólidos suspendidos, disueltos y totales: Se sigue el criterio de la Norma Oficial Mexicana NOM-AA-34-1981, con una precisión de +/- 0.1 mg/L.

Procesamiento de la Información

A los resultados obtenidos del trabajo de campo y laboratorio se les realizó su estadística descriptiva, media, mediana, desviación estándar, coeficiente de variación e intervalo de confianza (Daniel, 1996).

A cada parámetro se le realizó una caracterización del comportamiento tanto espacial como temporal a través del estero. Se utilizó un programa llamado Surface Mapping System SURFER, en su versión 5.00, el cual sobrepone isolíneas de concentración sobre la digitalización del estero y señala el valor puntual obtenido de cada parámetro. Asimismo pueden observarse variaciones en las concentraciones por la tonalidad, las zonas más oscuras representan mayores concentraciones. El comportamiento temporal fue realizado por un análisis de cajas con muescas, utilizando un programa llamado Statgraphics, en su versión 5.0, el cual agrupa el total de los datos dentro de cajas, señala la mediana y los casos extremos con puntos individuales fuera de la caja, también es posible visualizar diferencias estadísticamente significativas, entre mes y mes, si las cajas alcanzan no alcanzan a superponerse significa que aparecen diferencias

significativas entre muestreo y muestreo. Estos distintos análisis fueron muy útiles en la discusión de los resultados.

Se realizaron análisis de correlación entre diferentes parámetros para obtener comportamientos similares entre estos y comprobar si estos guardaban relación entre sí.

Preparación de Curvas de Calibración.

La determinación de las concentraciones se fundamenta en el hecho de que los hidrocarburos aromáticos, presentan fluorescencia en la región de longitudes de onda de 340 a 380 nm, dando respuestas lineales en función de la concentración (Kocmur, 1986).

Se establecieron las condiciones con las cuales fuera recomendable realizar la cuantificación de hidrocarburos aromáticos. Fue seleccionado al criseno como estándar (hidrocarburo que recomiendan: IMP-RP-QA-610, 1994; Gordon 1974; Kocmur, 1988).



Figura 13. Espectro de emisión y excitación del criseno, obtenido por barrido. Longitudes de onda óptimas.

Los espectros de fluorescencia se presentan a dos diferentes longitudes de onda (emisión y excitación). Por lo cual fue pesado 0.001 g de criseno y aforado en un matraz de 100 mL, ésta solución sirvió para determinar las longitudes de onda óptimas en las cuales el criseno presenta fluorescencia. Inicialmente se corrió un espectro realizando un barrido de excitación desde 230 a 350 nm, encontrándose el pico máximo a 267 nm (Figura 13), esta longitud de onda fue fijada como constante y se realizó un barrido de emisión desde 300 a 500 nm, encontrándose la mejor respuesta a 375 nm; estas longitudes de onda fueron las utilizadas en la cuantificación de los hidrocarburos aromáticos.

Obteniendo estas longitudes de onda se procedió a obtener el intervalo de análisis de la técnica y del instrumento, según Guiboult (1990), la espectroscopía de fluorescencia es

muy útil para la cuantificación de hidrocarburos aromáticos pero, una de sus limitantes es que la curva de calibración no conserva su respuesta a concentraciones altas, debido a que se crea un efecto de "enmascaramiento" de

fluorescencia. Por lo cual encontrar el límite superior para preparar una curva de calibración sin perdida en la respuesta fue el primer paso en el análisis, para ser utilizada en la cuantificación de las muestras, este procedimiento fue realizado de la siguiente manera:

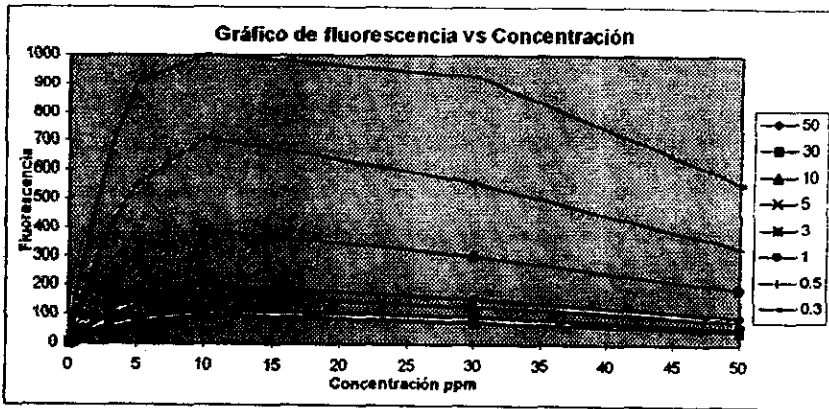
De la misma manera fueron preparadas distintas curvas de calibración, las concentraciones pueden observarse en el Cuadro 3. Inicialmente fueron leídos los estándares más concentrados y con estos fue aplicado un "Pre Scan" ¹, posteriormente fueron leyéndose los estándares más diluidos y se aumentó la concentración progresivamente, en el Cuadro 3 pueden observarse las concentraciones de los estándares utilizados y los resultados obtenidos en las lecturas.

Cuadro 3. Calibración con diferentes concentraciones de criseno

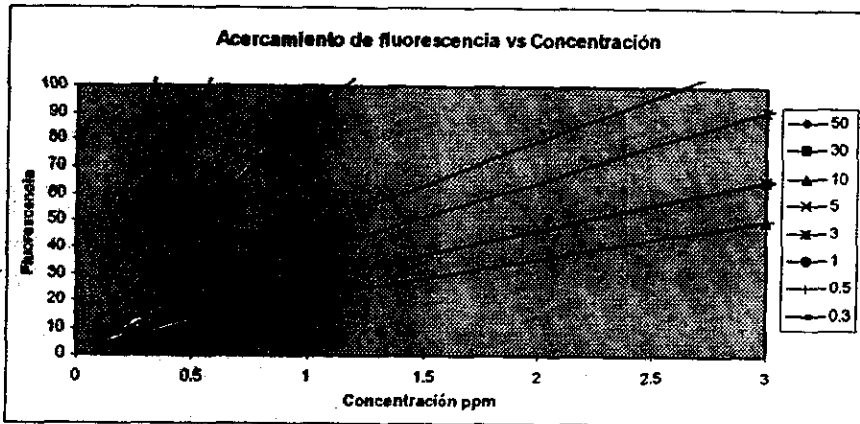
CONCENTRACIÓN EN ppm	CONCENTRACIÓN DE LOS ESTÁNDARES, UTILIZADOS EN LA CALIBRACIÓN (PPM)							
	50	30	10	5	3	1	0.5	0.3
0.1	5.3	3.1	2.4	3.1	4.3	10.6	18.8	31.2
0.3	15.3	8.9	6.9	8.9	12.3	29.6	54.1	
0.5	24.5	14.2	11.2	14.6	20.5	48.8		153.5
1	47.2	27.3	21.2	27.3	37.6		165.2	275.9
3	111.8	64.8	50.4	65.6		217	397.5	659.1
5	150.6	87.4	68.6		123.7	297.3	546.3	907.9
10	203.3	116.9		117.3	162.3	389.2	711	999.9
30	154.9		70.3	91.3	127	305	556.6	929.9
50		53.6	42.2	54.5	76.3	185.4	330	557.1

La Gráfica 1, muestra los resultados obtenidos de realizar lectura de las soluciones en el rango de 50 a 0.03 ppm, puede observarse que solo hasta ciertas concentraciones la linealidad se mantiene y de la misma manera al aumentar la concentración, la respuesta fluorescente disminuye, comprobándose lo señalado por Guilbault (1990). Las mejores respuestas aparecen en un rango de hasta 1 ppm, ver Gráfica 1.

¹ El espectrofluorómetro Perkin-Elmer Modelo LS-3B, incluye el "Pre Scan", este botón tiene la característica de adecuar las condiciones del instrumento de acuerdo a la concentración de la curva de calibración a utilizar, llevando el estándar de mayor concentración a un número relativo de 90% o 90 unidades de fluorescencia; por ejemplo si se desea introducir una curva de calibración de hasta 100 ppb, con puntos intermedios, el estándar de mayor concentración es introducido al instrumento y se oprime la tecla "Pre Scan", con lo que se asigna un valor aproximadamente de 90%, posteriormente son introducidos los demás estándares y se registra su fluorescencia que debe ser proporcional a la concentración que tenga éste; igualmente si se requieren leer muestras menos concentradas y es preparada una curva de calibración menor, el estándar más concentrado se introduce y el instrumento lo lleva al 90%, de esta manera son adecuadas las condiciones para leer curvas de calibración y muestras muy concentradas y de menor concentración.



Gráfica 1. Fluorescencia vs. Concentración a los distintos puntos de calibración.



Gráfica 2. Acercamiento del gráfico 1 de fluorescencia vs concentración.

La Gráfica 2 muestra un acercamiento de fluorescencia vs concentración, es notorio que aproximadamente hasta 1ppm se obtiene una respuesta lineal. Las líneas superiores representan concentraciones menores de calibración y las líneas inferiores representan las calibraciones realizadas con concentraciones mayores.

Con los resultados de las lecturas realizadas, se prepararon cuatro diferentes curvas de calibración con seis puntos intermedios 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 ppb (Cuadro 4). Puede observarse que en las curva de calibración de hasta 1000 ppb el ultimo punto sufre una pequeña inflexión que provoca que la respuesta disminuya, al eliminar el último punto 1000 ppb, la respuesta aumenta (R^2 aumenta en todos los casos), por lo que pudo determinarse que el sistema es lineal hasta 800 ppb.

Cuadro 4. Comparación de la fluorescencia relativa obtenida con de las curvas de calibración de 1000 ppb y 800 ppb.

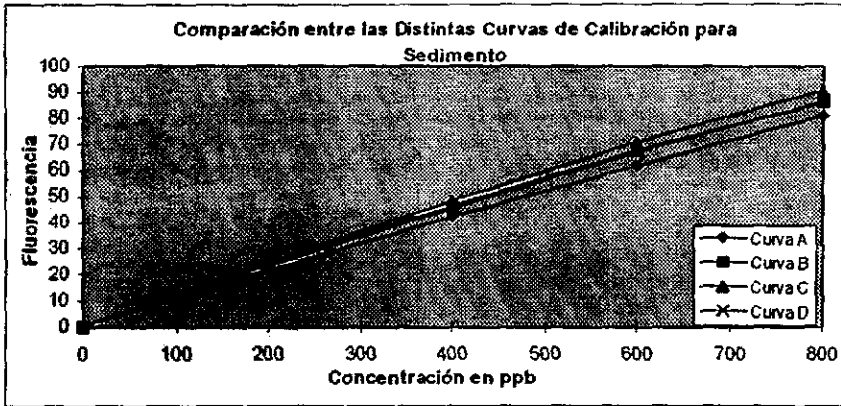
	CURVA A	CURVA B	CURVA C	CURVA D
100 ppb	9.6	10.6	10.9	10.3
200 ppb	18.4	20.5	21.3	20.3
400 ppb	36.3	39.3	41.3	39.1
600 ppb	52.8	57.3	60.1	57.1
800 ppb	69.6	73.2	78	73.4
1000 ppb	82.9	89.1	94.5	90
100 ppb	9.6	10.6	10.9	10.3
200 ppb	18.4	20.5	21.3	20.3
400 ppb	36.3	39.3	41.3	39.1
600 ppb	52.8	57.3	60.1	57.1
800 ppb	69.6	73.2	78	73.4

Kocmur (1988), recomienda la preparación de varias curvas de calibración para disminuir el posible error en la preparación de las soluciones. Por tal motivo fueron preparadas 4 distintas curvas de calibración (Cuadro 5), para seleccionar la solución más representativa y con menor error, los resultados obtenidos de las diferentes curvas de calibración se presentan en el siguiente cuadro.

Cuadro 5. Resultados obtenidos de las distintas curvas de calibración preparadas, 800 ppb.

	CURVA A	CURVA B	CURVA C	CURVA D			
CONC. EN ppb	FLUORESCENCIA RELATIVA				PROMEDIO	DESV. EST.	INT. DE CONF.
0	0.1	0.1	0.1		0.1		
100	11.3	12.3	12.7		12.075	0.5117372	0.1725809
200	21.5	23.8	24.8		23.425	1.200781	0.4049576
400	41.9	45.8	48.1		45.325	2.2185299	0.7481885
600	61.5	67.3	70.8		66.6	3.3234019	1.1208013
800	80.7	86.1	91		86	3.6448594	1.2292113
R ² =	1	0.999	0.999	0.999			

En el Cuadro 5, aparecen los resultados obtenidos para la lectura de las diferentes curvas de calibración, es presentado el valor de R², el promedio, la desviación estándar y el intervalo de confianza.

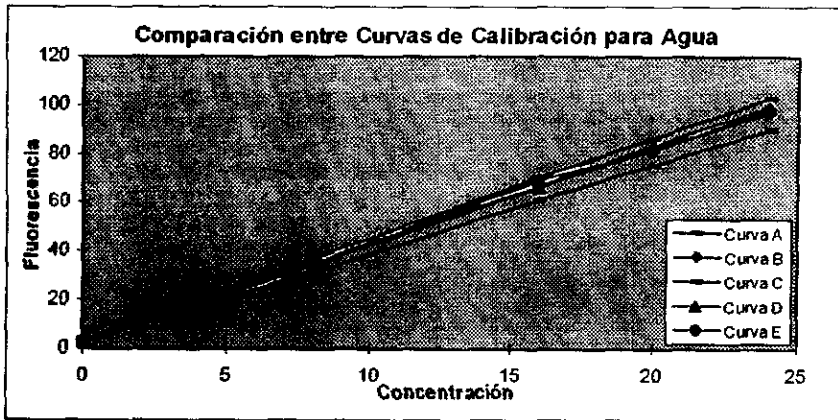


Gráfica 3. Comparación de las distintas curvas de calibración preparadas para la cuantificación de sedimentos.

Para la lectura de las muestras de sedimentos fue utilizada la "CURVA D" que definió el promedio de todas y registró la mejor linealidad (Cuadro 5, Gráfica 3), asimismo fueron preparadas otra serie de soluciones para ser utilizadas en la cuantificación de las muestras de agua, ya que las concentraciones que aparecen en agua son mucho menores a las presentadas por los sedimentos. En el Cuadro 6 aparecen los resultados de la lectura de las distintas soluciones, se marca la "CURVA B", debido a que fue la que representó mejor el valor promedio y tuvo una regresión lineal más aceptable (Gráfica 4).

Cuadro 6. Resultados Obtenidos de las distintas curvas de calibración para agua.

	CURVA A	CURVA B	CURVA C	CURVA D	CURVA E			
CONC. ppb	FLUORESCENCIA RELATIVA					PROM.	DESV. EST.	INTER. DE CONF.
0	3		3	3	3	3		
4	17.3		20.4	18	18.3	18.56	1.16318528	0.350864676
8	31.2		36.3	34.5	34.5	34.14	1.842009772	0.555626152
16	60.9		70.3	66.3	69.1	66.64	3.623258202	1.092924175
20	75.7		86.3	83.2	80.9	81.62	3.876467464	1.169302536
24	89.8		102.7	99.1	98	97.28	4.727261364	1.425937082
R ²	0.99995	0.99992	0.99995	0.99993	0.9993			



Gráfica 4. Comparación de los resultados de las distintas curvas de calibración para agua.

RESULTADOS

Cuadro 7. Parámetros físicos, químicos y orgánicos registrados, en el estero la Ventosa, julio de 1997.

EST.	HORA	TEMP. °C	SAL O/OO	PH	OXIGENO (PPM)	TURBIEDAD FTU	S.S. PPM	S.D. PPM	S.T. PPM	H. A. PPB AGUA	MOE PPB AGUA	H. A. PPM SED.	MOE PPM SED.
E1	11:30	31.9	33.670	7.75	6.64	45.0	1048	11301	12349	0.752	5502	39.796	503.9
E2	11:55	28.6	34.038	7.81	6.08	57.0	1400	10687	12087	0.578	3118	75.358	496.4
E3	12:25	29.4	33.951	7.78	6.32	75.0	1788	13932	15720	1.735	686	122.855	832.5
E4	13:08	31.4	20.527	8.09	11.36	77.0	1668	8214	7892	1.368	5924	61.330	691.3
E5	13:50	31.5		7.68	9.44	37.0	500	288	768	10.046	4121	41.950	553.6

Cuadro 8. Resumen estadístico de los parámetros físicos, químicos y orgánicos en el estero la Ventosa, julio de 1997.

	TEMP. °C	SAL. O/OO	PH	OXIGENO PPM	TURBIEDAD FTU	S.S. PPM	S.D. PPM	S.T. PPM	H. A. PPB AGUA	MOE PPB AGUA	H. A. PPM SED.	M.O.E. PPM SED.
PROM	30.56	30.55°C	7.82	7.97	58.20	1280.80	8480.40	9761.20	2.9	3870.2	68.3	615.5
MEDIANA	31.40	33.81	7.78	6.64	57.00	1400.00	10687.00	12087.00	1.4	4121.0	61.3	553.6
D.S.	1.46	6.68	0.16	2.33	17.75	520.87	5364.81	5745.05	4.0	2100.5	33.84	144.31
C.V.	4.78	21.87	2.05	29.23	30.50	40.67	63.26	58.86	137.9	54.3	49.55	23.45
I.C.	1.28	6.55	0.14	2.04	15.56	458.55	4702.37	5035.66	3.5	1841.1	29.66	126.49
MAX	31.9	34.0	8.1	11.4	77.0	1788.0	13932.0	15720.0	10.046	5924.000	122.855	832.500
MIN	28.6	20.5	7.7	6.1	37.0	500.0	268.0	768.0	0.578	686.000	39.796	496.400
n	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5.00	5.00

Cuadro 9. Parámetros físicos, químicos y orgánicos registrados en el estero la Ventosa, noviembre de 1997

ESTACION.	HORA	TEMP. °C	SALINIDAD. O/OO	PH	OXIGENO PPM	TURBIEDAD FTU	S.S. PPM	S.D. PPM	S.T. PPM.	H. A. PPB AGUA	MOE PPB AGUA	H. A. PPM SED.	MOE PPM SED.
E-1	13:30	27.0	2.000	8.18	12.20	2.2	51	676	727	3.359	2500	52.08	1984.00
E-2													
E-3	13:35	27.0		8.88	15.20	7.3	52	1336	1398	2.155	1138	65.79	974.00
E-4													
E-5	12:40	28.0		8.89	15.50	6.3	22	14554	14576	4.494	2550	274.65	891.00

Cuadro 10 . Resumen estadístico de los parámetros físicos, químicos y orgánicos, registrados en el estero la Ventosa, noviembre de 1997.

	TEMP. °C	SAL. O/OO	PH	O.D. PPM	TURB. FTU.	S.S. PPM	S.D. PPM	S.T. PPM	H. A. PPB AGUA	MOE PPB AGUA	H. A. PPM SED.	M.O.E PPM. SED.
PROM	27.33	2.00	8.65	14.30	5.27	41.67	5522.00	5563.67	3.34	2062.67	130.84	1283.00
MEDIANA	27.00	2.00	8.88	15.20	6.30	51.00	1336.00	1388.00	3.36	2500.00	65.79	974.00
D.S.	0.58		0.41	1.82	2.70	17.04	7828.90	7811.90	1.17	801.17	124.73	608.50
C.V.	2.12		4.74	12.73	51.23	40.89	141.78	140.41	35.03	38.84	95.33	47.43
I.C.	0.66		0.46	2.06	3.06	19.28	8859.06	8839.82	1.32	906.59	141.14	588.57
MAX	28.00	2.00	8.89	15.50	7.30	52.00	14554.00	14576.00	4.49	2550.00	274.65	1984.00
MIN	27.00	2.00	8.18	12.20	2.20	22.00	676.00	727.00	2.16	1138.00	52.08	891.00
n	3.00	1.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

Cuadro 11. Parámetros físicos, químicos y orgánicos registrados, en el estero la Ventosa, febrero de 1998.

EST.	LATITUD	LONGITUD	HORA	TEMP. °C	SAL. O/OO	PH	OXIGENO PPM	TURBIEDA D FTU	S.S. PPM	S.D. PPM	S.T. PPM	H. A. PPB AGUA	MOE PPB AGUA	H. A. PPM SED	MOE. PPM SED
E-1	16°10.895	95°09.592	17:30	31.0	22.200	8.33	7.05	61.6	134	27884	28018	1.2	2610	24.23	745
E-2	16°10.953	95°09.68	18:15	31.5	20.000	8.81	7.19	1.1	91	25520	25611	1.69	12600	12.635	741
E-3	16°10.953	95°09.805	17:05	31.0	22.500	8.34	6.62	23.6	98	31058	31114	0.977	4600	29.75	767
E-4	16°11.265	95°09.957	18:05	31.5	5.000	8.72	8.56	14.1	42	6138	6180	3.632	5130	47.728	808
E-5	16°11.735	95°10.87	10:45	32.0	1.500	8.06		14.5	22	2042	2064	5.543	7350	88.56	597

Cuadro 12. Resumen estadístico de los parámetros físicos y químicos en el estero la Ventosa, febrero de 1998.

	TEMP. °C	SAL. O/OO	PH	O.D PPM.	TURB. FTU	S.S. PPM	S.D. PPM	S.T. PPM	H. A. PPB AGUA	MOE PPB AGUA	H. A. PPM SED.	M.O.E. PPM SED.
PROM	31.40	14.24	8.41	7.36	22.98	69.00	18528.40	18597.40	2.61	6458.00	40.58	731.6
MEDIANA	31.50	20.00	8.34	7.12	14.50	56.00	25520.00	25611.00	1.69	5130.00	29.8	745
D.S.	0.42	10.15	0.26	0.84	23.03	44.20	13404.51	13436.41	1.95	3825.66	29.66	79.8
C.V.	1.3	71.3	3.1	11.4	100.2	64.1	72.3	72.2	74.71	59.24	73.09	10.91
I.C.	0.37	8.90	0.23	0.82	20.19	38.74	11749.34	11777.30	1.71	3353.27	26.00	69.95
MAX	32.0	22.5	8.7	8.6	61.6	134.0	31058.0	31114.0	5.54	12600.00	88.56	808
MIN	31.0	1.5	8.1	6.6	1.1	22.0	2042.0	2064.0	0.98	2610.00	12.64	597
n	5	5	5	4	5	5	5	5	5.00	5.00	5	5

Cuadro 13. Parámetros físicos y químicos registrados en el estero la Ventosa, mayo de 1998.

EST.	LATITUD	LONGITUD	HORA	TEMP. °C	SAL. O/OO	PH	OXIGENO (PPM)	TURBIEDAD FTU	S.S. PPM	S.D. PPM	S.T. PPM	H. A. PPB AGUA	MOE PPB AGUA	H. A. PPM SED.	MOE PPM SED.
1-A	16°10.836	95°9.441	15:40	28.02	10.900	8.29	5.05	107.0	93	11964	12507	1.539	1073	15.414	251
1-B	16°10.925	95°9.370	16:00	28.37	10.900	8.27	5.20	85.2	108	12000	12103	1.208	1389	26.183	169
1-C	16°11.05	95°9.371	16:10	28.31	10.700	8.37	8.34	42.4	75	12746	12821	1.809	1844	10.798	166
2-A	16°10.204	95°9.598	16:30	28.80	10.800	8.32	6.22	69.2	121	12142	12263	2.736	1138	17.801	254
2-B	16°10.204	95°9.592	16:45	29.47	10.700	8.37	7.82	79.7	102	11930	12032	14.622	2114	33.63	393
2-C	16°11.048	95°9.532	16:58	29.45	10.800	8.37	7.84	53.8	118	12010	12128	1.648	2737	75.041	583
3-A	16°11.133	95°9.889	17:30	30.06	10.700	8.39	8.19	43.5	92	11854	11948	1.91	1873	126.389	507
3-B	16°11.216	95°09.883	17:45	29.95	10.600	8.43	8.80	38.2	89	11718	11807	1.677	2174	79.46	554
3-C	16°11.286	95°09.874	17:58	30.02	10.700	8.41	8.75	41.6	103	12000	12103	2.734	2089	239.94	470
4-A	16°11.342	95°10.086	18:06	30.04	10.400	8.47	9.49	32.8	75	12746	12821	1.77	5275	47.99	227
4-B	16°11.452	95°10.074	18:23	30.09	10.100	8.49	9.48	37.7	103	12000	12103	1.689	1195	18.71	320
4-C	16°11.493	95°09.914	18:40	29.83	10.300	8.49	9.27	65.1	75	12746	12821	1.714	5186	27.61	303

Cuadro 14. Resumen estadístico de los parámetros físicos y químicos registrados en el estero la Ventosa, mayo de 1998.

	TEMP. °C.	SAL. O/OO	PH	OXIGENO PPM	TURBIEDAD FTU	S.S. PPM	S.D. PPM	S.T. PPM	H. A. AGUA	MOE AGUA	H. A. SED.	MOE. SED.
PROM	29.37	10.63	8.39	7.87	58.02	95.75	12154.67	12287.92	2.90	2340.58	59.9	349.75
MEDIANA	29.7	10.7	8.4	8.3	48.7	97.5	12000.0	12115.5	1.7	1981.0	30.6	311.50
D.S.	0.78	0.25	0.07	1.57	23.29	15.63	370.48	362.19	3.72	1437.89	66.28	147.92
C.V.	2.7	2.4	0.8	19.9	40.1	16.3	3.0	2.9	128.28	61.43	110.65	42.29
I.C.	0.44	0.14	0.04	0.89	13.18	8.84	209.61	204.92	2.10	813.55	37.50	83.69
MAX	30.1	10.9	8.5	9.5	107.0	121.0	12746.0	12821.0	14.62	5275.00	239.94	583.00
MIN	28.0	10.1	8.3	5.1	32.8	75.0	11718.0	11807.0	1.21	1073.00	10.798	166.00
n	12	12	12	12	12	12	12	12	12.00	12.00	12	12.00

Cuadro 15 . Análisis granulométrico de las estaciones muestreadas, julio de 1997.

	ESTACIÓN 1	ESTACIÓN 2	ESTACIÓN 3	ESTACIÓN 4	ESTACIÓN 5
Arena muy gruesa					20.171
Arena gruesa	0.473		6.653	2.007	11.512
Arena mediana	2.083	0.963	12.533	3.22	16.869
Arena Fina	9.903	4.197	10.51	7.183	11.569
Arena muy fina	5.013	13.66	11.377	8.862	4.128
% DE ARENAS	17.472	18.82	41.073	21.272	64.249
Limo grueso	2.667	6.267	6.533	4.586	8.146
Limo mediano	9	13.2	5.867	9.373	8.92
Limo fino	15.867	17.067	23.333	12.08	6.093
Limo muy fino	24.4	36.4	3.733	14.226	3.506
% LIMOS	51.934	72.934	39.466	40.265	26.665
Arcilla con limo	22.933	2.267	8	22.08	2.973
Arcillas	4.8	2.533	3.867	6.64	4.48
% de ARCILLAS	27.733	4.8	11.867	28.72	7.453
% DE MAT. ORGÁNICA	2.861	3.446	7.594	9.743	1.633
INDICE DE FINEZA	7.55	13.04	6.96	6.42	5.26

Cuadro 16 Análisis granulométrico de las estaciones muestreadas, noviembre de 1997.

	ESTACIÓN 1	ESTACIÓN 3	ESTACIÓN 5
Arena muy gruesa	4.036		6.543
Arena gruesa	9.547	1.383	6.618
Arena mediana	13.592	2.214	15.085
Arena Fina	17.557	3.935	16.601
Arena muy fina	5.711	10.313	9.758
% DE ARENAS	50.443	17.845	54.805
Limo grueso	16.52	7.28	2.92
Limo mediano	7.426	10.133	4.586
Limo fino	5.066	12.786	6.2
Limo muy fino	5.28	45	6.866
% LIMOS	34.292	75.199	20.572
Arcilla con limo	7.146	2.853	15.746
Arcillas	2.186	2.666	4.4
% de ARCILLAS	9.332	5.519	20.146
% DE MAT. ORGÁNICA	5.933	1.437	4.477
INDICE DE FINEZA	6.35	13.22	4.51

Cuadro 17. Análisis granulométrico de las estaciones muestreadas, febrero de 1998.

	ESTACIÓN 1	ESTACIÓN 2	ESTACIÓN 3	ESTACIÓN 4	ESTACIÓN 5
Arena muy gruesa	13.54	0.89	3.7	2.12	0.61
Arena gruesa	41.29	2.7	0	11.53	4.45
Arena mediana	17.77	5.74	8.87	9.27	8.5
Arena Fina	6.21	12.91	13.37	8.05	10.17
Arena muy fina	4.68	10.49	4.51	7.09	7.94
% DE ARENAS	83.49	32.73	30.45	38.06	31.67
Limo grueso	2.69	6.01	1.37	5.59	2.19
Limo mediano	2.85	5.88	4.92	4.63	7.2
Limo fino	1.8	5.61	9.48	6.48	7.83
Limo muy fino	2.27	18.05	43.25	14.64	7.97
% LIMOS	9.61	35.55	59.02	31.34	25.19
Arcilla con limo	0.55	4.33	2.04	15.75	13.55
Arcillas	4.56	4.08	3.08	3.75	12.29
% de ARCILLAS	5.11	8.41	5.12	19.5	25.84
% DE MAT. ORGÁNICA	1.79	23.31	5.41	1.08	17.3
INDICE DE FINEZA	2.44	6.58	10.65	5.71	5.02

Cuadro 18. Análisis granulométrico de las estaciones muestreadas, mayo de 1998.

	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Arena muy gruesa	0.2506	3.787	0	5.548	2.244	0.5753	5.104	0.354	3.274	4.72	4.278	1
Arena gruesa	52.393	16.146	3.058	21.562	3.354	3.327	9.614	0.824	0.949	15.007	2.362	1
Arena mediana	28.058	24.989	73.585	24.27	8.323	8.252	8.672	2.484	12.211	21.07	6.394	5
Arena Fina	15.183	19.558	18.657	17.547	5.885	7.374	8.634	4.027	9.295	15.747	8.035	7
Arena muy fina	0.904	0.569	0.973	5.093	7.402	5.073	14.528	3.392	11.412	10.8146	9.644	6
% DE ARENAS	96.7886	65.049	96.271	74.02	27.208	24.6013	46.552	11.081	37.141	67.3586	30.733	20
Limo grueso	0.066	2.266	0.133	1.186	3.333	0.52	5.8	1.093	10.746	4.146	2.84	3.4
Limo mediano	0.053	2.3	0.026	2.693	9.84	7.92	6.466	8.453	1.04	4.84	7	6.8
Limo fino	0.053	4.693	0.06	2.026	10.093	9.026	6.843	13.746	7.973	4.36	8.44	6.35
Limo muy fino	0.106	9.826	0.24	3.866	36.86	17.693	15.186	49.2	8.8	4.16	8.76	9.56
% LIMOS	0.278	19.085	0.459	9.771	60.126	35.159	34.265	72.492	28.559	17.506	27.04	26.11
Arcilla con limo	1.546	7.293	0.53	6.44	4.426	26.733	10.226	3.973	24.7	4.653	12.906	40.39
Arcillas	0.106	3.36	1.026	8.666	3.28	4.746	3.6	2.6	6.76	9	25.32	9.93
% de ARCILLAS	1.652	10.653	1.556	15.106	7.706	31.479	13.826	6.573	31.46	13.653	38.226	50.32
% DE MAT. ORGÁNICA	1.2814	5.213	1.714	1.103	4.96	8.7607	5.357	9.854	2.84	1.4824	4.001	3.57
INDICE DE FINEZA	0.36	4.17	0.38	3.1	10.37	5.9	6.19	12.52	5.32	4.03	5.16	5.07

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Parámetros físicos y químicos

Temperatura (Figura 14A)

La radiación solar es la fuente principal de calor en los sistemas acuáticos, interviene directamente en el metabolismo, fisiología, y comportamiento de organismos (Wetzel y Likens, 1991).

Las variaciones espaciales y temporales, son consecuencia de los cambios ambientales y la dinámica del estero. Los valores aparecen en el intervalo de los 27 a los 32°C. Dentro de los rangos de variación temporal, se ha determinado que las mareas influyen notoriamente en la temperatura de las masas de agua más que la propia temporada. Un caso que refleja la influencia mareal son los datos obtenidos en febrero, este mes a pesar de pertenecer a una estación invernal registra el mayor valor, el agua marina al ser menos susceptible a enfriamiento influyó el aumento de la temperatura del cuerpo acuático.

Oxígeno Disuelto (Figura 14B)

El oxígeno disuelto es una medición de un factor ambiental importante que afecta la vida acuática y la capacidad del agua para recibir materia orgánica sin causar molestia (Wetzel y Likens, 1991). El oxígeno participa en muchas reacciones importantes tanto químicas como biológicas (Goldman y Horne, 1983). Puede ser adicionado al agua por la atmósfera o como producto de la fotosíntesis de plantas acuáticas (Wetzel y Likens, 1991). Los promedios de concentración de oxígeno disuelto en los sistemas estuarinos en general, varían desde los 0.5 hasta las 15 mg/L. Es bien sabido que este parámetro proporciona una medida del grado de eutrofia derivado tanto de los procesos metabólicos de las comunidades bióticas, como por el grado de respuesta probable a los subproductos emitidos por la refinería. Es por esta razón que al encontrar valores que oscilan entre los 6 y 10 mg/L de oxígeno disuelto puede considerarse varios elementos de juicio: que el sistema se encuentra en un constante recambio de sus masas de agua, por medio de la influencia de las mareas, o bien, que los procesos fotosintéticos y de intercambio gaseoso natural dados por el movimiento de las aguas, como un oleaje intenso, mareas, los vientos y la poca profundidad del cuerpo, determinan los niveles de oxígeno disuelto, no apareciendo un reflejo de anoxia o de impacto ambiental fuerte.

Salinidad (Figura 14C)

Este parámetro está regido claramente por la influencia marina, principalmente a causa de las mareas. Siendo su variación menos dependiente de las temporadas, como puede observarse en la Figura 14C. En el mes de mayo la lluvia y el arroyo "Zanjón" son fundamentalmente tributarios en la dilución del agua marina, los datos en éste mes muestran poca variación lo que evidencia un sistema en

mezcla permanente, teniéndose menos influencia de agua de mar que de agua dulce. Mientras que las restantes temporadas es dominada por las altas concentraciones de salinidad. Un ejemplo que demuestra la influencia principal de las mareas es el registro de julio el cual es considerado como un mes lluvioso y sin embargo se tiene una concentración salina importante, puede identificarse claramente la entrada de agua marina si se observa el en la Figura 24c del anexo, en la cual es notorio esta influencia hasta poco más allá de la parte media del estero.

La correlación hecha entre HA y salinidad mostró que al presentar salinidades bajas, producto de lluvias o por influencia del arroyo, la concentración de HA disueltos en agua es mayor, mientras que cuando la salinidad es alta, las concentraciones de HA tienden a ser bajas. Este fenómeno puede ser indicativo de la influencia de las mareas, éstas masas de agua al entrar al estero provocan un efecto de dilución el cual es más evidente en la boca y su efecto eventualmente llega hasta la parte alta del estero, sin que el proceso de dilución sea completo en esta zona. Los valores obtenidos de la correlación son bajos para poder hacer una inferencia de relación entre parámetros, debido a que la concentración de uno no está directamente en relación al otro valor, pero partiendo del principio que el agua marina diluye compuestos acarreados por el río se cree que los HA son lavados por el agua marina. Libes (1992) señala que la mezcla de agua salada y dulce causa cambios químicos que tienden a precipitar contaminantes y posteriormente ser atrapados por los sedimentos. Por este motivo es necesario conocer los procesos y lugares de mezcla y relacionarlos con las concentraciones de HA en los sedimentos presentes.

pH (Figura 14D)

El potencial de hidrógeno es una medición común en ambientes acuáticos, éste puede estar influenciado por los elementos acarreados y por la composición del sedimento. Ambientes estuarinos están caracterizados por altos valores de pH (Kennish, 1992), lo que le confiere una característica relativamente alcalina. El intervalo registrado en el valor de pH es de poco más de una unidad a través de los muestreos, apareciendo una ligera tendencia a la alcalinidad. En el mes de julio se registró una diferencia significativa menor al resto de los meses y en noviembre la variación en la concentración fue muy alta similar a lo registrado con otros parámetros donde es posible observar una diferencia importante en la dinámica general del estero.

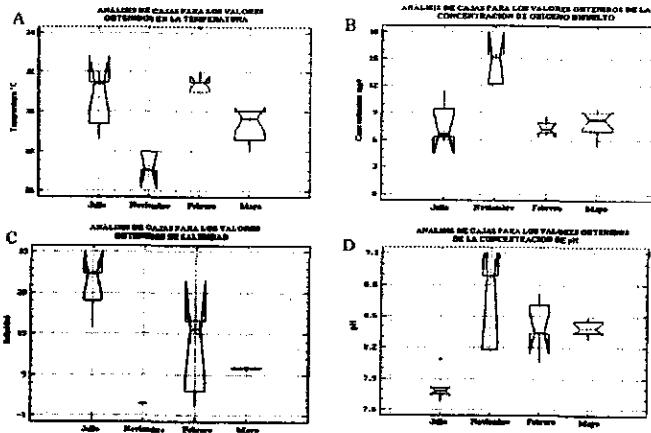


Figura 14. Análisis de cajas para diferentes parámetros. A) Temperatura; B) Oxígeno Disuelto; C) Salinidad; D) pH.

Sólidos disueltos (Figura 15A)

En un cuerpo acuático estuarino, la cantidad de material disuelto va a estar en función del grado de salinidad, tal como se esperaría los sólidos disueltos registran un comportamiento similar a este parámetro, debido a que prácticamente todo el material disuelto es consecuencia de la propia salinidad del agua. Los valores obtenidos para los sólidos disueltos son muy variables a consecuencia de la influencia diferencial del agua marina en el estero. Por otra parte a causa del gradiente observado en los datos no es posible observar diferencias significativas entre los distintos muestreos.

Sólidos suspendidos (Figura 15B)

Hellou (1996) y Kennish (1991), señalan que los hidrocarburos tienen afinidad por la materia particulada en suspensión. El comportamiento registrado para este parámetro es bastante irregular en el mes de julio con respecto a los restantes muestreos, es posible que las variaciones hayan sido consecuencia de la remoción de material en el momento de la colecta de las muestras. Los restantes meses presentan comportamientos más regulares entre sí y con respecto a los restantes muestreos.

Pereira *et al* (1992), afirma que los contaminantes orgánicos hidrofóbicos que entran a los estuarios están asociados con partículas y coloides en la columna de agua que floculan y se fijan a la interface sedimento-agua. Se realizó una correlación entre este sólidos suspendidos contra los HA (Fig. 18B). Los resultados muestran poca tendencia y relación entre ambos parámetros, por lo que se deduce que a esas concentraciones los hidrocarburos no son atrapados por el sedimento más ligero o no es posible realizar su detección.

Sólidos totales (Figura 15C)

Los sólidos totales al ser la suma de los suspendidos y disueltos, presenta un comportamiento similar al parámetro que se encuentre en mayor proporción. En un cuerpo acuático estuarino, la cantidad de material disuelto va a estar en función del grado de salinidad. El comportamiento entre sólidos totales es prácticamente igual al de los sólidos disueltos, por consecuencia se infiere que prácticamente todos los sólidos encontrados en el cuerpo acuático corresponden a material disuelto y en menor medida a material suspendido, consecuencia de la salinidad registrada.

Turbiedad (Figura 15D)

Un ambiente estuarino está caracterizado por una alta turbidez natural (Kennish, 1992). En un ambiente de poca profundidad los procesos degradativos de material orgánico, junto con el movimiento de las partículas sedimentarias son considerables, por lo que uno de los principales aportes de nutrientes hacia los primeros eslabones tróficos se inicia en este nivel de orgánicos e inorgánicos suspendidos, aunado a la gran cantidad de arcillas y limos.

Se observan valores más elevados en los periodos de lluvias (julio y mayo) con respecto a los meses de secas (noviembre y febrero), donde la poca movilidad del agua provoca una disminución en el contenido de las partículas libres. Wetzel y Likens (1991) mencionan que la turbidez es causada por materia orgánica e inorgánica en suspensión y que no siempre produce correlación con las concentraciones de sólidos suspendidos, este puede ser el motivo de que éste parámetro no se relacione mucho con la turbidez.

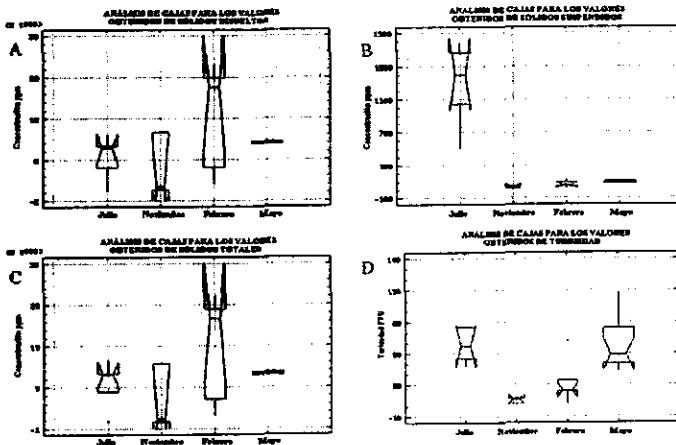


Figura 15. Análisis de cajas para diferentes parámetros. A) Sólidos Disueltos; B) Sólidos Suspendidos; C) Sólidos Totales; D) Turbidez.

MOE agua (Figura 16A)

El material orgánico extraíble puede ser consecuencia de desecho de material orgánico, así como productos derivados de los procesos de refinación. El MOE registrado en el agua prácticamente no presenta diferencias significativas, no parece haber relación al tipo de origen del agua, las concentraciones más bajas se registraron para los meses de noviembre y mayo. Fue realizada una correlación entre MOE e HA en agua (Fig. 18C) para buscar relación entre éstos parámetros el gráfico obtenido no muestra tendencia a relación presentándose datos dispersos, por lo que se cree que sus orígenes son distintos.

MOE sedimento (Figura 15C)

El material orgánico acarreado por el agua puede precipitar y acumularse en el sedimento, también puede ser producto de desechos de organismos bentónicos. Para este parámetro en el sedimento se observa que la dispersión entre los datos en el mes de noviembre es importante a consecuencia de una acumulación de material en la boca del estero y una reducción hacia la parte alta, como puede observarse en la Figura 33B de anexo. Otra observación es que las mayores concentraciones se presentaron en la época de secas, lo que muestra una concentración de material en el sedimento. Maxin y Kögel (1995) mencionan que la movilidad de los HA en sedimentos puede estar influenciada por la presencia de material orgánico. La correlación hecha contra HA (Figura 18D), parece mostrar cierta tendencia entre los datos a bajas y medias concentraciones, pero con concentraciones más altas la relación no es mantenida.

HA agua (Figura 16B)

Las concentraciones obtenidas para los HA en el agua presentan valores muy homogéneos a lo largo de los muestreos, aparecen valores extremos los cuales se asocian a la cercanía a la de la refinería, el valor más alto en la mediana se registró en el mes de noviembre el cual estuvo poco influenciado por el agua marina, observado por el nivel del agua, y consecuentemente los hidrocarburos en este parámetro pudieron concentrarse, provocando este aumento en el valor.

HA sedimento (Figura 16D)

En el mes de noviembre se presenta la mayor concentración media de este parámetro, además de una variación entre datos mayor, similar a lo observado para el MOE, lo que viene a confirmar los procesos de concentración que se dieron en este mes. Asimismo se observar que la variación entre los valores es consecuencia de un valor registrado cerca del arroyo; los procesos de dilución son más eficientes en la cercanía a la bahía y disminuyen hacia la parte alta.

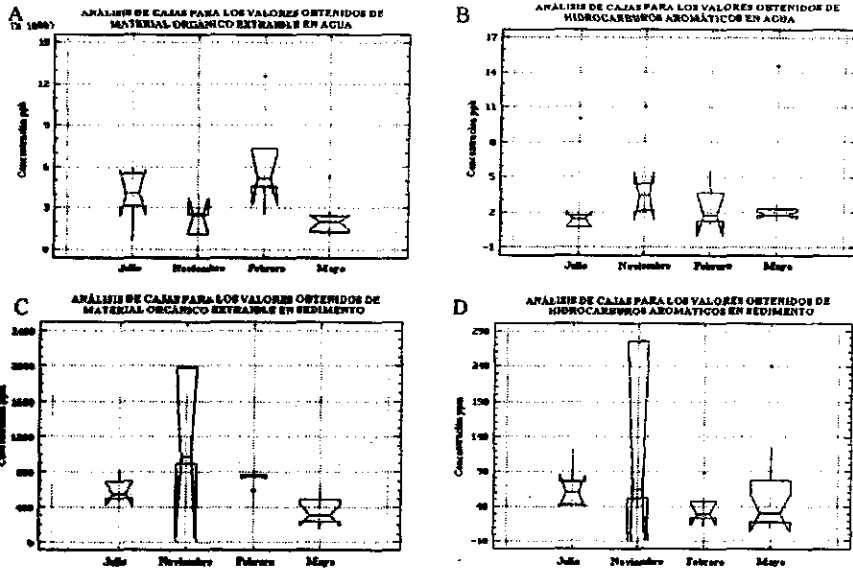


Figura 16. Análisis de cajas para diferentes parámetros. A) MOE en agua; B) HA en agua; C) MOE en sedimento; D) HA en sedimento.

Resulta definitiva la relación entre la salinidad y la variación espacial y temporal de HA (Fig. 16D), lo cual refuerza aún más el hecho que la dinámica física del estero está definida por la fuerza de marea, que en el estero causan un gradiente en la concentración de los HA, el cual parte de la boca hacia la cabeza. Sin embargo, no debe menospreciarse la función del agua dulce, ya que ésta actúa, al mezclarse con el agua marina, precipitando contaminantes que posteriormente son atrapados por los sedimentos. Por lo cual resulta necesario reconocer el comportamiento, a lo largo del tiempo y espacio, de la mezcla y dilución en el sistema.

Análisis Granulométrico (Figura 17)

Conocer el patrón natural de sedimentación resulta importante como una referencia para entender la posible extensión del impacto por aporte de sedimentos (Salazar-Vallejo, 1991) Betz (1980), señala que los contaminantes son transportados por el agua del río y absorbidos en el sedimento. Las propiedades de los sedimentos pueden favorecer la captación de sustancias contaminantes. Las partículas de arena son comparativamente de tamaño grande y, por lo tanto, exponen una superficie pequeña comparada con la expuesta por partículas de arcilla o de limo. La arcilla puede tener miles de veces más área superficial por gramo que el limo y aproximadamente un millón de veces más área superficial que las arenas más gruesas (Foth, 1975).

En el mes de julio se observa una proporción importante de limos, provocando un aumento en el índice de fineza, el cual se ve en mayor proporción en la parte inicial y media del estero. De la misma manera para el registro del mes de noviembre los índices de fineza se ven aumentados por la cantidad de limo presente, sobre todo en la parte media del cuerpo acuático (EST. 3). En el mes de febrero, la proporción de limos también es importante, a excepción de la boca donde las partículas predominantes son las arenas, demostrando que las mareas "barren", las partículas finas depositándolas en las parte media del estero, por este motivo el índice de fineza más alto se presenta en las estaciones intermedias. En el cuarto y último muestreo puede ser observado un comportamiento semejante a lo registrado en los meses anteriores, los índices de fineza más altos se encuentran en las estaciones intermedias, presentando de la misma manera las mayores proporciones de limos; en los puntos más cercanos a la bahía predominan las arenas, y en la parte alta del estero se registra una cantidad importante de arcillas, lo que hace evidente que la marea acarrea las partículas más finas a la parte alta e inicialmente precipitan los limos y después las arcillas llegando muy cerca a la cabeza, este puede ser el motivo por el cual las concentraciones más altas de hidrocarburos se registraron en esta zona. Otra característica importante de los gráficos de la Figura 17, es la disposición irregular de la materia orgánica, que puede ser consecuencia de la remoción de material por la corriente de marea; ésta es una sustancias muy compleja de naturaleza variable y de diverso origen, cuyos porcentajes varían de acuerdo a la clase de residuo (de plantas o animales) y de su estado de descomposición (Cepeda, 1991).

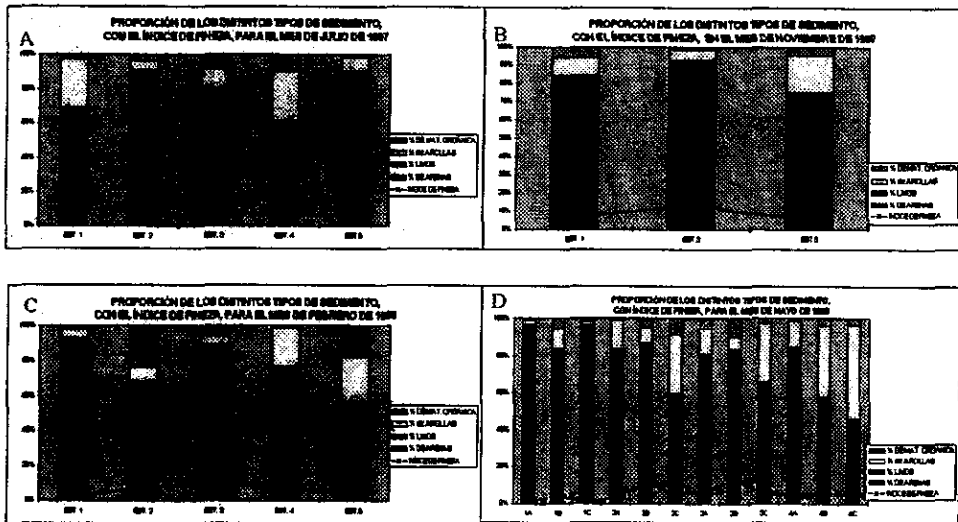


Figura 17. Análisis granulométrico e Índice de Fineza, por estación y mes. a) Julio 97; b) Noviembre 97; c) Febrero98; d) Mayo 98.

Satsmadjij y Voutsinou-Taliadouri (1983), aseguran que sedimentos con altos porcentajes de arcilla y limo son más propensos a la acumulación de contaminantes. Debido a esta afirmación se realizó una correlación comparando el índice de fineza contra los HA, el gráfico obtenido se puede ver en la Figura 18E, tanto la correlación como la significancia presentan valores bajos por lo que se puede observar que es poca la relación que existe entre éstos parámetros.

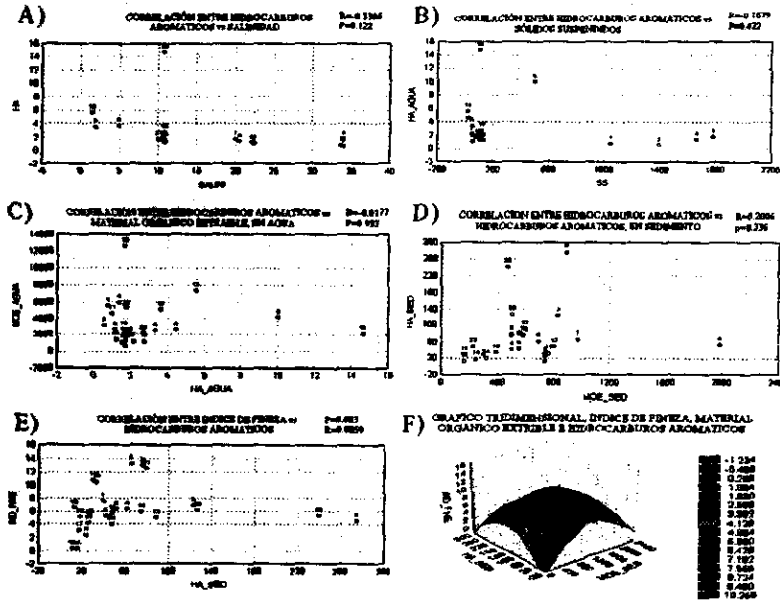


Figura 18. Correlación entre diferentes parámetros contra hidrocarburos aromáticos. a) contra salinidad; b) contra sólidos suspendidos; c) contra MOE en agua; d) contra MOE en sedimento; e) contra Índice de Fineza; f) MOE, Índice de Fineza e HA.

Kim, et al (1999), encontraron correlación positiva con el carbono orgánico y correlación negativa con el tamaño de grano de los hidrocarburos aromáticos. Buscando algún tipo de relación entre éstos parámetros, se realizó un análisis tridimensional, entre índice de fineza, hidrocarburos aromáticos y material orgánico extraíble, el gráfico obtenido se muestra en la Figura 18F, se aprecia que existe una tendencia tanto en MOE como en los HA a presentar concentraciones intermedias cuando el índice de fineza es elevado, en otras palabras a mayor tamaño de partícula se presentan concentraciones intermedias de estos parámetros. A pesar de que las correlaciones individuales no presentaron relación este análisis múltiple parece mostrar cierta tendencia, aunque puede ser únicamente producto del manejo de los datos, sin embargo si se considera esta relación, es posible explicarla de manera que al estar las

partículas más finas sujetas a los movimientos de mares, éstas no pueden captar partículas o su interacción con éstas es muy débil, mientras tanto las partículas de mayor tamaño están menos sujetas a movimientos de marea y al captar otro tipo de partículas (MOE e HA), los pueden retener y acumular.

A lo largo de esta discusión se encuentra implícita la dinámica de los parámetros químicos del sistema del cuerpo acuático. Fundamentalmente, las mareas y las temporadas (lluvias-secas) junto a fenómenos meteorológicos ocasionales imprimen la dinámica espacial y temporal que es observada en los resultados. Así, las mareas, son un importante subsidio energético y ejercen una influencia profunda sobre la circulación del estero a través de las mezclas y turbulencias que provoca, siendo importante en las interacciones físicas y químicas. La entrada de mareas al cuerpo acuático provoca un efecto de dilución de materiales, el cual es más notorio en la entrada afectando de manera menos importante en la parte alta del estero. La cantidad de agua presente provoca tanto la dilución como la concentración de materiales en los sedimento y en la columna de agua, asimismo acarrea diferencias dentro del mismo estero debido a que los procesos de mezcla no son lo suficientemente eficientes, cuando el nivel del agua y las mareas son mínimas. La forma del estero y la isla también dificultan los procesos de mezcla y en consecuencia de dilución, sobretodo en los periodos en que el nivel del agua es bajo. Cuando el estero se encuentra lo suficientemente lleno se crean las condiciones adecuadas de mezcla, lo que es posible observarlo con la homogeneidad de los datos registrados en el mes de mayo cuando el nivel del agua rebasó los anteriores muestreos.

La dinámica de este cuerpo de agua está influenciada de manera muy importante por las mareas en los meses en los cuales los niveles de precipitación son bajos, pero en la temporada de lluvias el principal factor de mezcla es el agua dulce y no tanto el agua proveniente del mar. Algunos parámetros están asociados con la entrada de agua proveniente del arroyo, como fue el caso de los hidrocarburos, lo que se puede observar con los casos extremos, los cuales se encontraron en esta zona más allá de la influencia de las mareas. La relación entre la concentración de HA en el agua y en sedimento da una idea de la importancia del proceso de depuración que juegan las mareas en el sistema. Asimismo los aportes por descargas de hidrocarburos producto de la refinería, podrían afectar de manera importante, dado el tamaño superficial del estero.

Síncronos

La espectroscopía de fluorescencia ha sido sugerida como una técnica analítica alternativa para estimar aceite en muestras ambientales (Hargrave y Phillips, 1975). Es ampliamente utilizada en algunos laboratorios como un análisis preliminar a otras técnicas, como la cromatografía de gases o la espectroscopía por infrarrojo; lo que se propone para este trabajo es realizar un análisis preliminar de todas las muestras y según su comportamiento, (en cuanto a concentración como por espectro) se decida el análisis de muestras representativas, de ésta manera reduciría el tiempo y reduciría los costos. La espectroscopía de fluorescencia puede proveer una técnica rápida y sensitiva para el análisis de hidrocarburos (Hiltabrand, 1978), siendo útil en la identificar muestras similares o problema; y auxiliándose con otros instrumentos puede servir para realizar análisis más rápidos, aprovechando al máximo los recursos disponibles.

La excitación de síncronos se ha desarrollado para aumentar la selectividad de la espectrometría de luminiscencia (Vo-Dinh, 1978). Esta técnica, en lugar de solo barrer independientemente el espectro de excitación y posteriormente el de emisión obtiene el espectro barriendo simultáneamente (sincronizadamente) los monocromadores de excitación y de emisión (Phillip y Soutar, 1976; Simones y Lima, 1990), manteniéndose con una diferencia en longitud de onda, ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$) constante y previamente seleccionada (Simones y Lima, 1990). Una ventaja de esta técnica sobre otras es que la intensidad del espectro observado está en función de dos longitudes de onda (Johnson, *et al*, 1977), la excitación y la emisión.

A todas las muestras se les realizó un barrido por síncronos utilizándose una $\Delta\lambda = 20$ nm. Simones y Lima (1990) para muestras de petróleo utilizan una $\Delta\lambda$ de 20 ó 25 nm y Johnson *et al* (1977) recomiendan una $\Delta\lambda = 20$, para muestras de hidrocarburos. El barrido utilizado estuvo en un intervalo desde una longitud de onda de 230 nm hasta los 460 nm, rango en el cual pueden fluorescer la mayoría de los hidrocarburos aromáticos.

Inicialmente se obtuvo el espectro de una mezcla de PAHs (Figura 19) esto con el fin de tener una comparación con un estándar de hidrocarburos aromáticos, asimismo se registraron las longitudes de onda en las que aparecían los "picos", ya que éstos

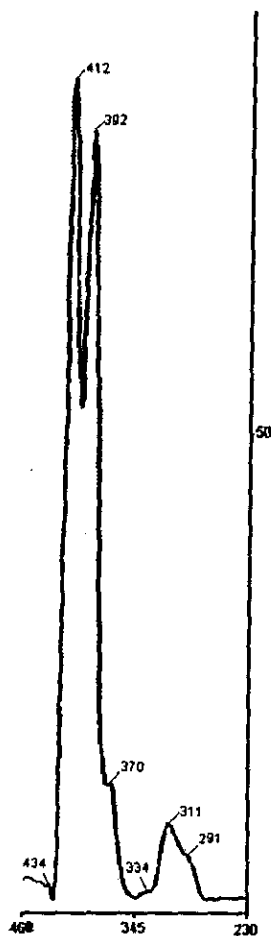


Figura 19. Espectro por síncronos de una mezcla de PAHs.

pueden señalar a un hidrocarburo en particular. No se pretendió realizar una identificación, sino una caracterización de cada una de las muestras, ya que si bien esta técnica puede mejorar la capacidad de discriminación entre muestras semejantes, no debe sustituir los procedimientos que proveen una exacta identificación.

Muestras de agua

Los espectros por síncronos obtenidos en julio de 1997 en el agua (Figura 20a), son muy similares entre sí, se presentan picos a 250 y 265 nm, en las cuatro primeras estaciones. La diferencia se aparece en el punto E5, en el cual el espectro muestra un pico máximo a 291 nm y otros a longitudes de onda distintos al resto de las muestras, haciendo sospechar de compuestos diferentes para esa zona, que es la más cercana a la cabeza.

Las muestras obtenidas en noviembre de 1997 (Figura 20b), son muy similares en cuanto a su espectro, presentan picos aproximadamente a las mismas longitudes de onda, la diferencia se encuentra principalmente en su concentración, con estos espectros puede inferirse que los compuestos aromáticos que contienen estas muestras son muy similares, a excepción del punto E5, que presenta un aumento después de los 350 nm diferente al de las dos muestras anteriores, esto puede señalar que los elementos que componen a esta muestra y que fluorescen a esas longitudes de onda, se encuentran en mayor proporción al resto.

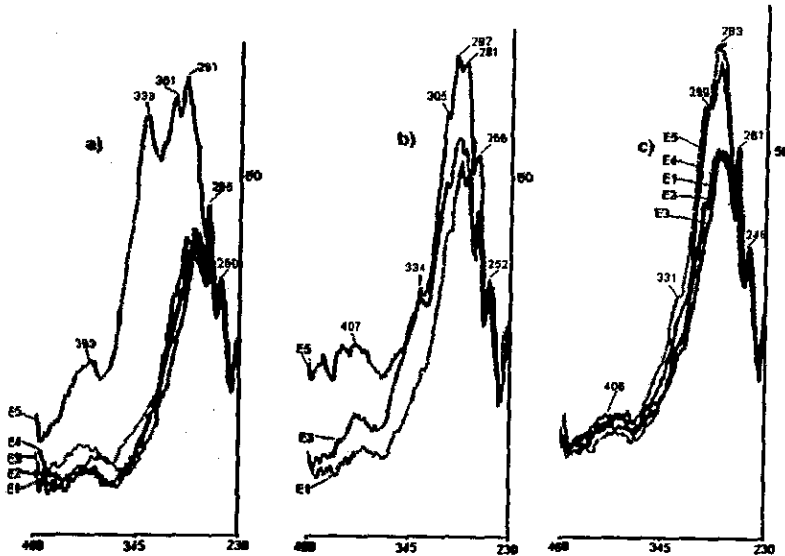


Figura 20. Espectro por síncronos de las muestras de agua para los tres primeros muestreo. a) julio de 1997; b) noviembre de 1997 y c) febrero de 1998.

En el mes de febrero de 1998 (Figura 20c), prácticamente no existen diferencias en los espectros obtenidos a excepción de su concentración, se observa que las estaciones E5 y E4, son las más concentradas, ver Tabla 20, y las más alejadas de la refinería presentan una concentración menor.

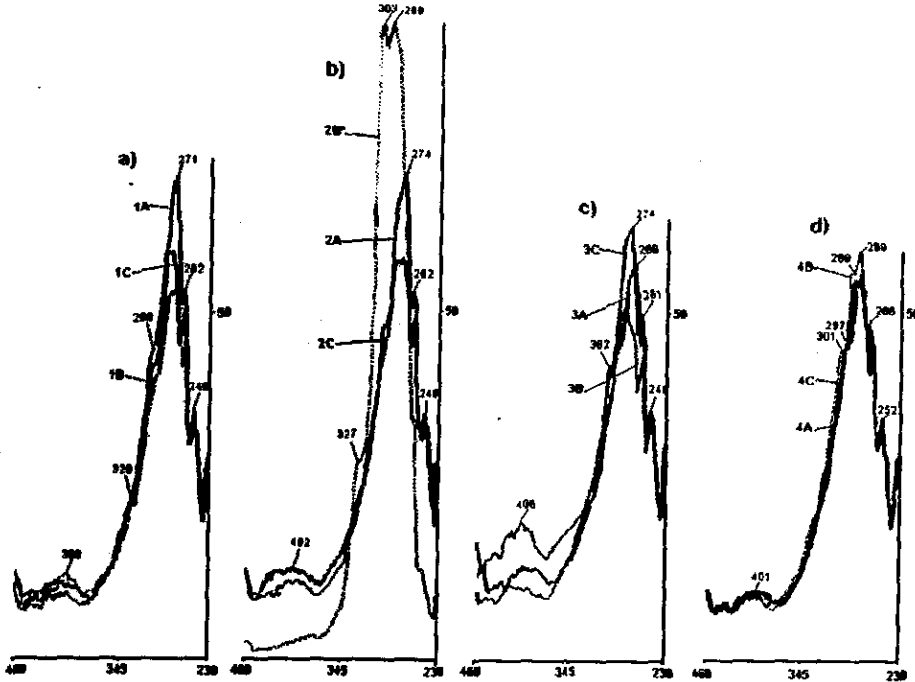


Figura 21. Espectros por síncronos en muestras de agua para los transectos realizados en el mes de mayo de 1998. a) transecto 1; b) transecto 2; c) transecto 3 y d) transecto 4.

En el mes de mayo de 1998 (Figura 21), se observan los espectros por transecto realizado, es de notarse que todos los espectros son muy similares, presentando los picos aproximadamente a las mismas longitudes de onda, donde los compuestos extraídos son prácticamente los mismos, ya se ha mencionado la homogeneidad de todos los parámetros en este periodo. La excepción ocurre con el punto 2B, marcado con un asterisco en el que la escala utilizada para este espectro es 4 veces menor al de los demás puntos y sin embargo aún en esa escala aparece una concentración muy por encima al resto de las muestras, éste dato debe ser considerado como valor extremo.

Muestras de sedimento

En el mes de julio de 1997 (Figura 22a), los espectros de sedimento son muy similares, aparecen los picos aproximadamente a 250 y 265 nm, la máxima

amplitud del espectro se encuentra entre los 270 a 300 nm, similar a todas las muestras. El único punto que presenta una clara diferencia es el E3, donde aparece un pico a los 339 nm, más evidente al resto de las muestras, asimismo puede observarse que a los 406 nm aparece un relieve, esta muestra parece contener elementos en mayor proporción al resto, principalmente en esas longitudes de onda.

En el mes de noviembre (Figura 22b), se observa que la concentración en general aumenta con respecto al mes de julio. Al igual que en el anterior muestreo la amplitud máxima se da entre los 270 y 300 nm, sin embargo se presenta otro pico a los 338 nm, que en anteriores espectros había aparecido, pero que en este periodo es más evidente, puede notarse que en el punto E5 este pico es mayor que el registrado aproximadamente a 290 nm. Al comparar con la mezcla de PAHs el pico que aparece a los 405 nm, de la muestra, es muy cercano a lo 412 nm del estándar. Es importante realizar análisis más completos cuando se presenten picos a esas longitudes de onda, debido a que el comportamiento general es claramente diferente, y posiblemente lo ocurrido es que este periodo al contar con menor cantidad de agua algunos compuestos pudieron concentrarse, ocasionando estos resultados. Nuevamente ocurre que estas muestras se encuentran en la cercanía al arroyo.

En el mes de febrero de 1998 (Figura 22c), el espectro para la estación E5 se midió a una escala 2 veces menor, debido a que la concentración estuvo muy por encima del resto de los espectros, este periodo es claramente diferente a los meses anteriores. Aproximadamente a 250, 260 y 290 nm aparecen picos similares a los registrados en el resto, pero posteriormente a los 300, 340, 400 y 410 nm aproximadamente aparecen otros a una mayor escala. Al comparar los picos de la mezcla de PAHs con los obtenidos en éstas muestras, se observa que en la mezcla aparecen picos a los 392 y 412 nm, longitudes de onda muy cercanas a las registradas en estas muestras.

Otra observación que puede hacerse es que a la longitud de onda en que aparece el pico más alto no se encuentra en el rango en el cual se obtuvo la concentración, por lo cual se pueden presentar concentraciones no muy representativas, como es el caso de los puntos E5 y E4, al analizarlas a 275 nm, la concentración es poco menos del doble entre una y otra, pero si la lectura se realizara a 400 nm, posiblemente la concentración sería casi cuatro veces mayor, en este caso resulta necesario conocer los componentes, en especial de la estación E5, la que presenta los picos a longitudes de onda mayor.

Cabe hacer notar que en estos dos periodos de muestreo, las zonas con características que difirieron al resto de los espectros se encuentran más cercanas a la desembocadura del arroyo, haciendo suponer que los elementos que las componen proceden del aporte de éste.

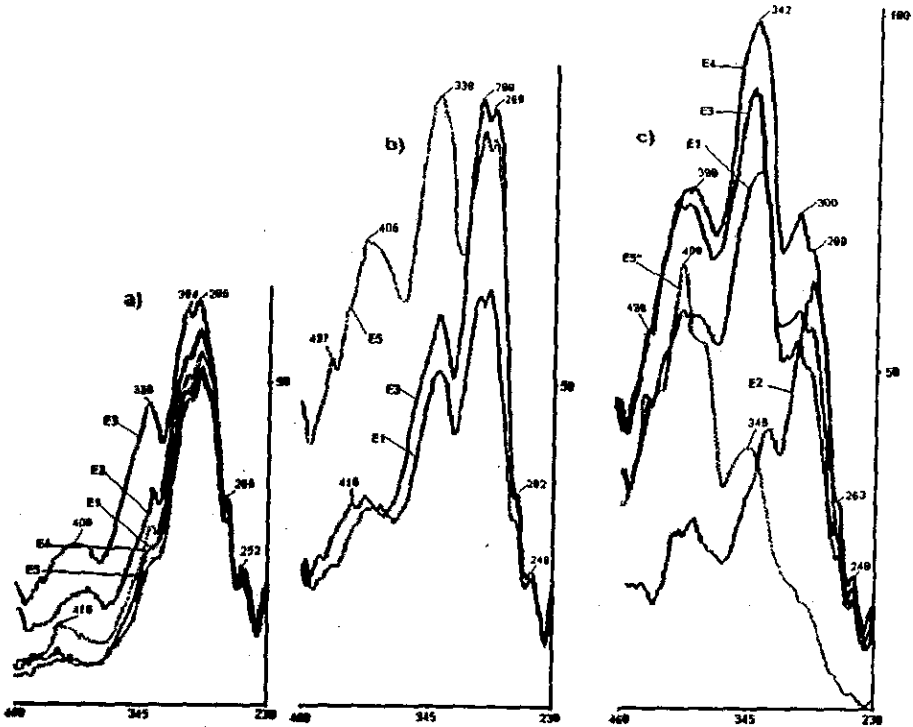


Figura 22. Espectro por síncronos de muestras de sedimento en los 3 primeros muestreos. a) julio de 1997; b) noviembre de 1997 y c) febrero de 1998.

En el mes de mayo de 1998 (Figura 23), los espectros obtenidos son muy similares en todos los transectos, tanto los picos que aparecen como las concentraciones prácticamente no presentan variación entre cada uno de los puntos, lo que nuevamente comprueba la homogeneidad que se presentó en este periodo, posiblemente provocado por la cantidad de agua presente en el estero, haciendo una dilución y mezcla de los compuestos. Una excepción se presenta en la estación 3C, ésta zona se encuentra en las cercanías a la zona de mangles es posible que la propia vegetación haya influido en la acumulación de sustancias en el sedimento cercano.

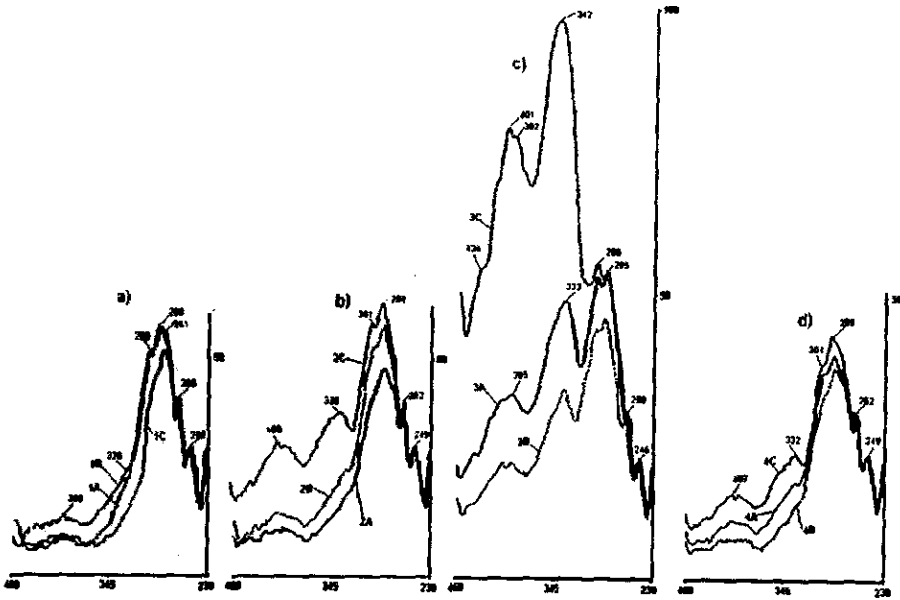


Figura 23. Espectros por síncronos de las muestras de sedimento para los transectos realizados en el mes de mayo de 1998. a) transecto 1; b) transecto 2; c) transecto 3 y d) transecto 4.

Es importante resaltar que las muestras que presentan picos evidentes a longitudes de onda después de los 300 nm deben ser tratadas por otras técnicas analíticas, ya que según Maher (1983) los compuestos que contienen dos o tres anillos aromáticos presentan una fluorescencia máxima aproximadamente a 330 nm; los compuestos que contienen tres o más anillos tienen una emisión de fluorescencia aproximadamente a 380 nm y según Simones y Lima (1990) las bandas en la región de 310 a 320 nm se deben a compuestos polinucleares con dos anillos, bandas en la región de 340 a 380 nm, tres o cuatro anillos y bandas encima de los 400 nm, 5 o más anillos. Warner (1977) señala que el espectro de excitación del antraceno se extiende aproximadamente 56 nm (~290-346 nm), en el caso del pirileno se extiende aproximadamente 40 nm (~506 a 545 nm). Se ha demostrado que de manera general el grado cancerígeno de una molécula está en función principalmente del número de anillos aromáticos. En la mayoría de las muestras analizadas se presentan los picos más altos antes de los 350 nm, sin embargo, aparecen muestras con picos hasta 400 nm y ligeramente mayores, estas muestras generalmente son las próximas a la cabeza del estero, por lo que puede inferirse que estos compuestos fluorescentes proceden del aporte directo del arroyo y de la refinería tanto por agua como por aire. Sin embargo, no se puede asegurar que estos picos se deban en su totalidad a estos aportes, ya que como lo señala Horning (1974), en el ambiente marino, algunos otros materiales o

sustancias también pueden fluorecer. Esto incluye grasa de peces, algas (clorofila) y "Gelbstoffe". La emisión de la clorofila ocurre cercano a 670 nm, la cual es una longitud de onda mucho mayor que cualquier crudo; la grasa de peces puede fluorecer en los 350 a 500 nm, la cual está en la región de muchos crudos de petróleo; "gelbstoffe" es una compleja mezcla de agua soluble deteriorada con material orgánico, la intensidad y estructura de la fluorescencia varía un poco con la localización, pero generalmente los picos están en los 400 a 450 nm; por lo que como se ha recomendado deben utilizarse técnicas diferentes para su análisis y dilucidar el origen, estructura o tipo de estos compuestos.

CONCLUSIONES

El estero es un sistema altamente dinámico, el cual está influido de manera muy importante por las entradas de agua marina, la tasa de remoción de agua es consecuencia de este fenómeno, lo que trae consigo una dilución de contaminantes y una resuspensión de los sedimentos.

Un proceso de depuración en el estero es la entrada de agua marina, por medio de mareas, llegando su influencia a la parte alta sólo ocasionalmente.

Las concentraciones mayores de hidrocarburos aromáticos registrados tanto en agua como en sedimento aparecen cerca de la descarga del arroyo.

Las zonas con características claramente diferentes al resto, tanto por concentración como por espectro, se encuentran más cercanas a la desembocadura del arroyo, haciendo suponer que algunos elementos son arrastrados por el arroyo y depositados en el estero.

Las condiciones generales de poca profundidad y agua en el sistema pueden provocar tanto la degradación como la concentración y acumulación de elementos, efecto que se ve revertido por la introducción de agua marina y/o por efecto de lluvias.

Los aportes por descargas de hidrocarburos, podrían tener un efecto importante, dado el tamaño, forma y la dinámica natural del estero.

El grado de impacto ambiental dado por los hidrocarburos es considerado como moderado, ya que los parámetros ambientales no presentan valores considerables y los procesos de autodepuración influyen de manera substancial.

La espectroscopía de fluorescencia es una técnica que puede ser utilizada para la discriminación de muestras, sin embargo debe tenerse cuidado cuando es aplicada a la cuantificación, ya que algunas muestras pueden presentar una emisión máxima a longitudes de onda diferentes a la de el estándar utilizado (en este caso criseno). En muestras que presenten picos máximos de fluorescencia después de los 300 nm el criseno no es recomendable, ya que puede reportar valores inferiores a los reales, dichas muestras deben ser analizadas por otros medios para un análisis más eficiente.

LITERATURA CITADA

1. Alvarez-Larrauri R. y González-Macias, C. (1986) "Niveles Actuales de Hidrocarburos y Metales Pesados en Aguas Costeras del Océano Pacífico Mexicano". *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. (18) 3: 59-68.
2. Amezcua-Allieri, Myriam A. (1988) "Poliquetos Bentónicos Indicadores de la Calidad del Agua y Sedimento del Río Pánuco, Tamaulipas, México". Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias. UNAM. 135 p.
3. APHA, AWWA, WPCCK. (1995) "Standard Methods for the Examination of Water and Waswater". Washington, D.C.
4. Ariese, F.; Gooijer C. and Velthorst, N. H. (1993) "Application of Fluorescence Spectroscopic Techniques in the Determination of PAHs and PAH Metabolites" In: "Environmental Analysis Techniques and Quality Assurance". Elsevier Science Publishers. Holanda. p. 449-480.
5. Betz, M. (1980) "La Contaminación Marino-Costera por Hidrocarburos y la Degradación de Petróleo en Áreas Tropicales" in: Pérez-Nieto, Hernán. "Contaminación e Impacto Ambiental Marino Costero". Editorial. Equinoccio. Universidad Simón Bolívar Caracas, Venezuela. p. 27-38
6. Black, J. J.; Holmes, M.; Dymerski, P. P. and Zapisek, W. F. (1980) "Fish Tumor Pathology and Aromatic Hydrocarbons Pollution in a Great Lakes Estuary" in Afghan, B. K. and Mackay, D. (Eds.) "Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in the Aquatic Environment" Plenum Press. USA. 588 p.
7. Botello, A. V., (1996) "Características, Composición y Propiedades Físicoquímicas del Petróleo". p. 203-210. In: A. V. Botello, J. L. Rojas-Galaviz, J. A. Benítez, y D. Zárate-Lomelí (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y tendencias, *EPOMEX* Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche, México. 666 p.
8. Botello, A. V., Castro, S. A. y De la Torre, A. P. (1981) "Niveles Actuales de Hidrocarburos Disueltos en los Sistemas Lagunares del Estado de Tabasco,

- México": **Informe Final Presentado al Centro de Desarrollo, A. C. UNAM, Centro de Ciencias del Mar y Limnología.** pp. 20.
9. Botello, A. V.; G. Ponce V. y S. A. Macko, (1996) "Niveles de Concentración de Hidrocarburos en el Golfo de México". p. 225-2253. In: A. V. Botello, J. L. Rojas-Galaviz, J. A. Benítez, y D. Zárate-Lomeli (Eds). "Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias", **EPOMEX Serie Científica 5.** Universidad Autónoma de Campeche, México. 666 p.
 10. Botello-Vázquez, A.; Ponce-Vélez G. y Díaz-González, G. (1993) "Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH's) en Áreas Costeras del Golfo de México". **Hidrobiológica.** 1-2 (3): 1-15.
 11. Carranza, E. A. (1980) "Ambientes Sedimentarios Recientes de la Llanura Costera Sur del Istmo de Tehuantepec". **An. Centr. Cienc. del Mar y Limnol. UNAM.** 7 (2): 13-66.
 12. Cepeda-Dovala, J. A. (1991) "Química de Suelos". Editorial Trillas. México. 167 p.
 13. Clark, B. J.; Frost, T. and Russell, M. A. (1993) "UV Spectroscopy: Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry". Vol. 4 Chapman & Hall Great Britain. pp. 28-29.
 14. Curtidor-López, Berenice (1999) "Determinación de Metales Pesados en Sedimento y Agua, del Estero La Ventosa, Salina Cruz, Oaxaca México". **Reporte de Servicio Social,** Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. México, 109 p.
 15. Chang, Raymond (1977) "Principios Básicos de Espectroscopía", Editorial A. C., Madrid, España. pp. 1, 244-251.
 16. Daniel, W. W. (1996) "Bioestadística" 3era. Edición. Editorial Limusa, Grupo Noriega, México. 878 p.
 17. De la Lanza, E. G. (1991) "Oceanografía de Mares Mexicanos" AGT Editor, S.A., México. 569 p.
 18. Dean, J.; Merritt, L.; Settle, F. and Willard, H. (1988) "Instrumental Methods of Analysis" 7ª edición. Wadsworth Publishing Company, USA. 895 p.

19. **Diario Oficial de la Federación.** (1981) Norma Oficial Mexicana NOM-AA-28-1981.
20. **Folth, H. D. y Turk, L. M.** (1975) "Fundamentos de la Química del Suelo". Editorial Continental, S. A. de C. V., México. pp. 41-44.
21. **Froehlich, Peter. Ph. D.,** (1983). "Energy Sources and Fluorescence Spectroscopy". **Perkin-Elmer Corporation**, Oak Brook Instrument Division 2000 York Road, Illinois, USA. 70 p.
22. **García, E.** (1973) "Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Köppen". **Anales del Instituto de Geología. UNAM.** México. 119 p.
23. **García-Figueroa, M. E. y Flores-Ríos, M. A.** (1983) "Estudio de Hidrocarburos Totales en Agua de Mar de la Sonda de Campeche". **Revista del Instituto Mexicano del Petróleo.** 4 (15): 101-106.
24. **Gavande, Sampat, A.** (1979) "Física de los Suelos: Principios y Aplicaciones". Editorial Limusa, México. pp. 34-37.
25. **Goldman, C. R. y Horne, A. J.** (1983) "Limnology" **McGraw-Hill Book Company,** United States of America. 464 p.
26. **Gómez, A. S.** (1982) "Recolonización de Medusas Gigantes (Scyphozoa) en los Sistemas Salobres del Istmo de Tehuantepec (1980/82)". **Res. II Congr. Sobre Problemas Ambientales de México.** pp. 50.
27. **Gordon, D. C. and Keizer, P. D.** (1974) "Estimation of Petroleum Hydrocarbons in Seawaters by Fluorescence Spectroscopy: Improved Sampling and Analytical Methods". **Technical Report No. 481, Fisheries Marine Service.** pp. 11-14.
28. **Grasshoff, K. M. and Kremling, E. K.** (1983) "Metodos of Seawater Analysis" 2ª edición. **Ver Lag. Chemie. Alemania.** 419 p.
29. **Guilbault, G. G.** (1990) "Practical Fluorescence" **Marcel Dekkel, Estados Unidos.** pp. 1-40.
30. **Hargrave, B. T. and Phillips, G.A.** (1975) "Estimates Oil In Sediments by Fluorescence Spectroscopy". **Environ. Pollut.** 193 (8):193-215.
31. **Hellou, J.** (1996) "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Mammals, Finfish, and Molluscs". in: **Nelson, Beyer, W.; Heinz G. H. and Redman-**

- Norwood, "Environmental Contaminants in Wildlife". Setac Special Publications Serial Lewis Publislfers. USA. pp. 229-250.
32. Hewlett Packard, (1994) "Water Analysis: Organic Micropollutants". Germany. 278 p.
33. Hillbrand, R. B. (1978) "Estimation of Aromatic Hydrocarbons in Seawater at Proposed Deepwater Port (DWP) Sites in the Gulf of Mexico". **Marine Pollution Bulletin**. 1(9):19-21.
34. Horning, A. W. (1974) "Identification, Estimation and Monitoring of Petroleum in Marine Waters by Luminescence Methods" **Marine Pollution Monitoring (Petroleum)**. Proceedings of a Symposium and Workshop held at NBS, Gaithersburg, Maryland. May 13-17. pp. 135-144.
35. IMP, (1987) "Informe Condensado de los Resultados de la 1ª y 2ª Campañas del "Estudio Ecológico Básico de las Bahías la Ventosa y Salina Cruz, Oaxaca". Documento Interno del Instituto Mexicano del Petróleo. 76 p.
36. IMP, (1998) "Programa de Conservación Ecológica de los Ambientes Circundantes a las Instalaciones de Petróleos Mexicanos (Fase de diagnóstico): Refinería Antonio Dovalí Jaime, Salina Cruz, Oaxaca". Documento Interno del Instituto del Petróleo (IMP), México D. F., México. pp. 15.
37. INEGI, (1993) "Salina Cruz, Estado de Oaxaca". Cuaderno Estadístico Municipal.
38. INEGI, (1995) Carta Topográfica 1:50,000.
39. Jeffrey, X. and Duggan, Ph. D. (1982) "Practical Examples of Fluorescence Spectroscopy". **Fluorescence Spectroscopy Applications Data Bulletin**. PERKIN-ELMER.
40. Johnson, D. W.; Callis, J. B. and Christian, G. D. (1977) "Rapid Scanning Fluorescence Spectroscopy". **Analytical Chemistry**. (49) 8: 747-757.
41. Johnson, W. P. and Gary, L. A. (1995) "Facilitated Transport and Enhanced Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Natural Organic Matter in Aquifer Sediments". **Environ. Sci. Technol.** (29) 3: 807-817.

42. Katz, M. Sakuma, T. and Tosine, H. (1980) "Chromatographic and Spectral Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air and Water Environments" in Afghan, B. K. and Mackay, D. (Eds.) "Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons in the Aquatic Environment". Plenum Press, USA. 588 p.
43. Kennish, M. J. (1991) "Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects" Marine Science Series, USA. 494 p.
44. Kim, G. B.; Maruya, K. A.; Lee, R. F.; Lee, J.; Koh, C. and Tanabe, S. (1999) "Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Kyeonggi Bay, Korea". *Marine Pollution Bulletin*. (38) 1:31-38.
45. Kocmur, S. F. (1986) "Análisis de la Determinación de Petróleo en Aguas de Mar Mediante Espectrofluorometría". *Contribución Científica del Instituto Antártico Argentino*. 325:1-11.
46. Kocmur, S. F. (1988) "Discusión de la Precisión en la Determinación de Petróleo en Agua de Mar por Espectrofluorometría". *Contribución Científica del Instituto Antártico Argentino*. 361:1-24.
47. Kootstra, P. R.; Straub, M. H. C.; Stil, G. H.; Van der Velde, E. G.; Hesselink, W. and Land, C. C. J. (1995) "Solid-phase Extraction of Polycyclic Hydrocarbons From Soil Samples." *Journal of Chromatography A*, 697: 123-129.
48. Lake, J. L.; Dimock, C. W. and Norwood, C. B. (1978) "A Comparison of Methods for the Analysis of Hydrocarbons in Marine Sediments". Symposium on Analytical Chemistry of Petroleum Hydrocarbons In Marine/Aquatic Environmental Presented Before the Division of Petroleum of Chemistry, Inc. American Chemical Society Miami Beach Meeting, September 10-15. pp. 942-946.
49. León, T. H. P. y Gonzalez J. G., (1993) "Macroalgas de Oaxaca. in: Salazar V., S. E. y N. E. González (Eds.). "Biodiversidad Marina y Costera de México". 486-498. CONABIO y CIQRO, México. 865 p.

50. Libes, S. M. (1992) "An Introduction to Marine Biogeochemistry". John Wiley & Son, Inc. USA. 734 p.
51. Maher, W. A. (1983) "Use of Fluorescence Spectroscopy for Monitoring Petroleum Hydrocarbon Contamination in Estuarine and Ocean Waters". **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** 30: 413-419.
52. Marcillo, Rubio y Orza Segade (1972). "Espectroscopía", Alhambra, S. A., España. pp 1-11.
53. Maxin, C. R. and Kögel-Knabner (1995) "Partitioning of Polycyclic Hydrocarbons (PAH) to Water-Soluble Soil Organic Matter". **European Journal of Soil Science.** 46:193-204.
54. Método IMP-RP-QA-610 (1994) "Determinación de Hidrocarburos Aromáticos por Espectrofluorometría". Instituto Mexicano del Petróleo.
55. Método IMP-RP-QA-64 (1994) "Determinación de Material Orgánico Extraíble con Tetracloruro de Carbono por Espectroscopia de IR". Instituto Mexicano del Petróleo.
56. Monreal-Gómez, M. A. y Salas de León, D. A. (1998) "Dinámica y Estructura Termohalina" Cap.2:13-26. en M. Tapia-García (Ed.) El Golfo de Tehuantepec: el ecosistema y sus recursos, 240 p. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.
57. Montalvo A. A. y Benitez, J. A. (1987) "Copépodos de la Dársena y Antepuerto de Salina Cruz, Oax". **Res. IX Cong. Nal, Zool.** 110 p.
58. Morrison, R. T. y Boyd, R. N. (1987) "Química Orgánica". 5ª edición Addison-Wesley. Iberoamericana. USA. pp. 39.
59. Pereira, W. E.; Hostettler F. D. and Rapp, J. B. (1992) "Bioaccumulation of Hydrocarbons Derived from Terrestrial and Antropogenic Sources in the Asian Clam, *Potamocorbula amurensis*, in San Francisco Bay Estuary" **Marine Pollution Bulletin.** 2 (24): 103-109.
60. Phillip, J and Soutar, I. (1976) "Identification of Crude Oils by Synchronous Excitation Spectrofluorimetry". **Analytical Chemistry.** 3 (48): 520-527.

61. Pica-Granados, Yolanda. (1994) "Diagnostico Ambiental del Impacto de Actividades Petroleras en el Puerto de Salina Cruz, Oax.". Tesis de Maestria. Facultad de Ciencias.
62. Pineda-Olmedo, Raúl (1999) "Evaluación de un Ambiente Lagunar-Estuarino Mediante Indicadores de Calidad y Biológicos". Tesis de Maestria. Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, México. 237 p.
63. Primo-Yutera, (1996). "Química Orgánica Básica y Aplicada". Tomo I. Editorial Reverté S.A., España. pp. 231-233.
64. Salazar-Vallejo, S. (1991) "Contaminación Marina". Centro de Quintana Roo. Fondo de Publicaciones y Ediciones del Gobierno de Quintana Roo. pp. 14-17.
65. Satsnadjis, J. and F. Voutsinou-Taliadouri, (1983) "*Mytilus galloprovincialis* and *Parapenaeus longirostris* as bioindicators of heavy metal and organochlorine pollution". *Marine Biology*. 76: 115-124.
66. Secretaría de Marina. Dirección General de Oceanografía Naval. (1990). Manual Operativo de Geología Marina. Pub. Esp. 1: 199.
67. Shen, J.; Engen, R. J. and Saadeh, N. K. (1985) "Identification of Spilled Crude Oils from Similar Origins" *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 1(10): 63-78.
68. Simones, Zuvanov M. y Lima, Cláudio G. (1990) "Características Espectrais Fluorescentes de Algunas Amostras de Petróleos Brasileiros". Fluorescent Spectral Characteristics of a Few Samples of Brazilian Oil. B. téc. PETROBRÁS. Río de Janeiro 33 (1): 21-29, jan./mar.
69. Simpson, C. D.; Cullen, W. R.; Quintan, K. B. y Reimer, K. J. (1995). "Methodology for the Determination of Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediments". *Chemosphere*. 9 (31): 4143-4155.
70. Skoog, D. A. y West, D. M. (1992) "Análisis Instrumental" 2ª edición, Ed. Mc Graw-Hill, México. 806 p.
71. Streitwieser Andrew Jr. and Heathcock, Clayton H. (1985) "Introduction to Organic Chemistry". 3era. Edición. Macmillan. Publishing Company, USA. 1197 p.

72. Succar, S. D.; Roca, A. E. y Catoggio, J. A. (1987) "Detección, Identificación y Evaluación (por CGL y por CLAP) de los Primeros Términos de la Familia de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares en Subproductos Industriales Usados como Materia Prima, Debido a su Alto Contenido en Benceno". *Rev. Latinoam. Ing. Quím. Quím. Apl.* 17:31-40.
73. Sumich, J. L. (1992) "An Introduction to Biology of Marine Life". 5ª edición. WCB Brown Publishers. USA. pp. 165-166.
74. Tamayo, L. (1984) "Geografía Moderna de México". Ed. Trillas, México. 400 p.
75. Toledo, A. (1995) "Geopolítica y Desarrollo en el Istmo de Tehuantepec". Centro de Ecología y Desarrollo. 265 p.
76. Upton L. M. and Cline, L. J. (1979) "Fluorescence Quantum Yield Determination by Pulsed Source Single Photon Counting". *Analytical Chemistry*. 2 (51): 1941-1945.
77. Van-Orden, H. y Lee, G. L. (1971) "Compendio de Química Orgánica". Editorial Interamericana, México. pp. 117-118.
78. Vo-Dinh, Tuan. (1978) "Multicomponent Analysis by Synchronous Luminescence Spectrometry". *Analytical Chemistry*. 3 (50): 396-401.
79. Wade, Jr., L. G. (1995) "Organic Chemistry" 3era edición, Prentice-Hall, Internacional. USA. 743 p.
80. Warner, I. M.; Christian, G. D. and Davidson, E. R. (1977) "Analysis of Multicomponent Fluorescence Data". *Analytical Chemistry*. 4 (49): 564-573.
81. Wetzel, Robert, G. and Likens, Gene E. (1991). "Limnological Analyses". 2ª edición. Springer-Verlag, New York, USA. 391 p.
82. Willard, H. H.; Merritt, L. L.; Dean, J. A. and Settle, F. A. (1988) "Instrumental Methods of Analysis". 7ª edición, Wadsworth Publishing Company, USA. 895 p.
83. Yañes-Arancibia, A. (1982) "Usos Recursos y Ecología del la Zona Costera. Ciencia y Desarrollo, CONACYT. año VIII, 43: 58-63.
84. Yañes-Arancibia, A. (1986) "Ecología de las Zonas Costeras". AGT Editor, S. A., México, D. F. pp. 77.

ANEXO

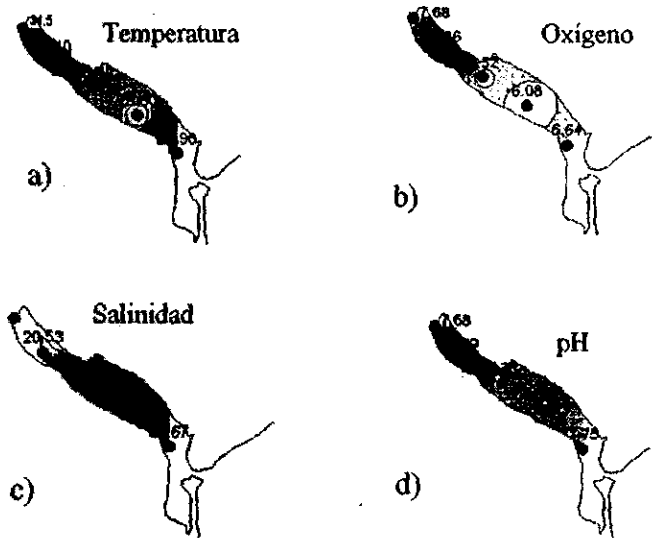


Figura 24. Comportamiento espacial para los parámetros físicos y químicos registrados en julio de 1997. a) Temperatura; b) Oxígeno; c) Salinidad; d) pH.

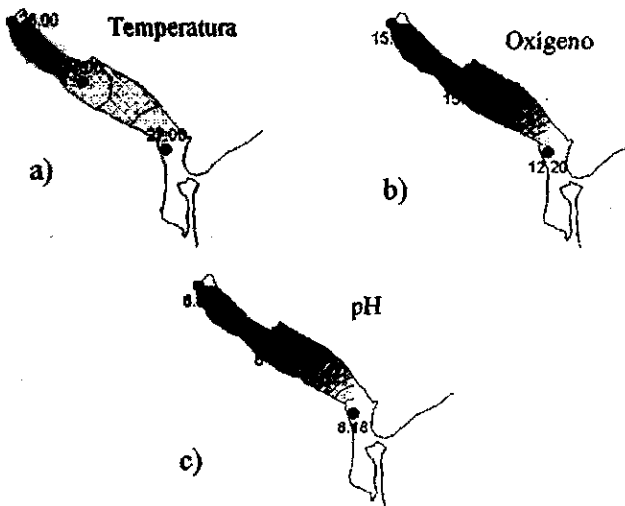


Figura 25. Análisis espacial para los parámetros físicos y químicos registrados en noviembre de 1997. a) Temperatura; b) Oxígeno; c) pH.

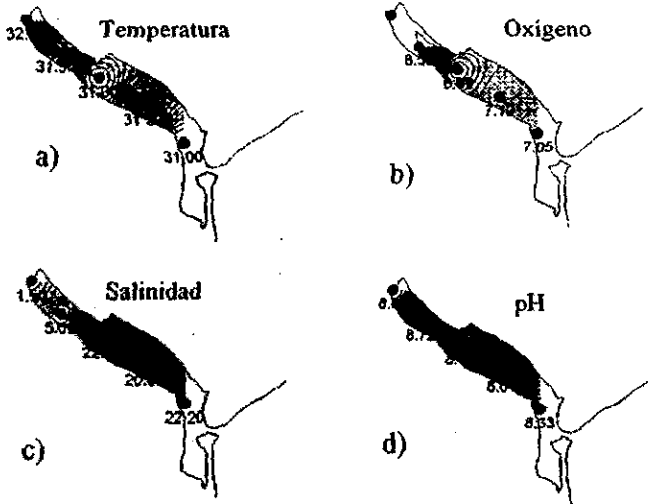


Figura 26. Análisis espacial para los parámetros físicos y químicos registrados en febrero de 1998. a) Temperatura; b) Oxígeno; c) Salinidad y d) pH.

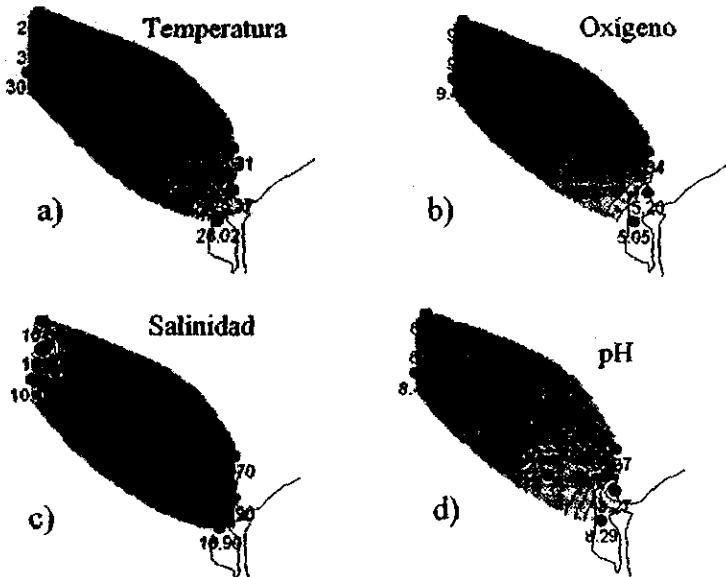


Figura 27. Análisis espacial para los parámetros físicos y químicos registrados en mayo de 1998. a) Temperatura; b) Oxígeno; c) Salinidad y d) pH.

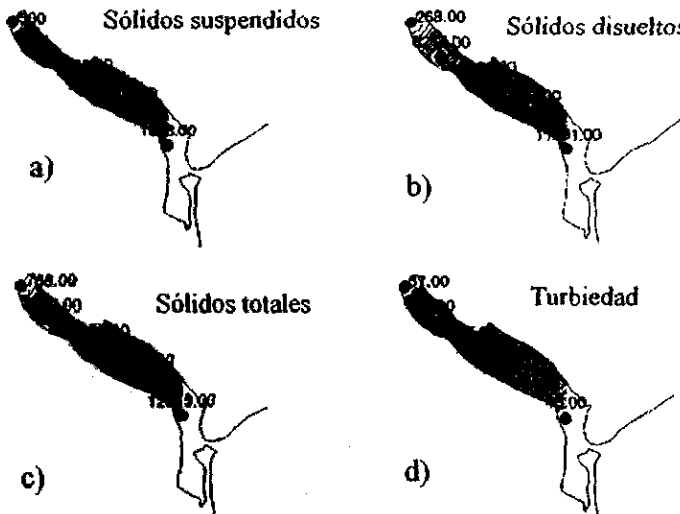


Figura 28. Análisis espacial para sólidos y turbiedad registrados en julio de 1997. a) Sólidos disueltos; b) Sólidos suspendidos; c) Sólidos totales y d) Turbiedad.

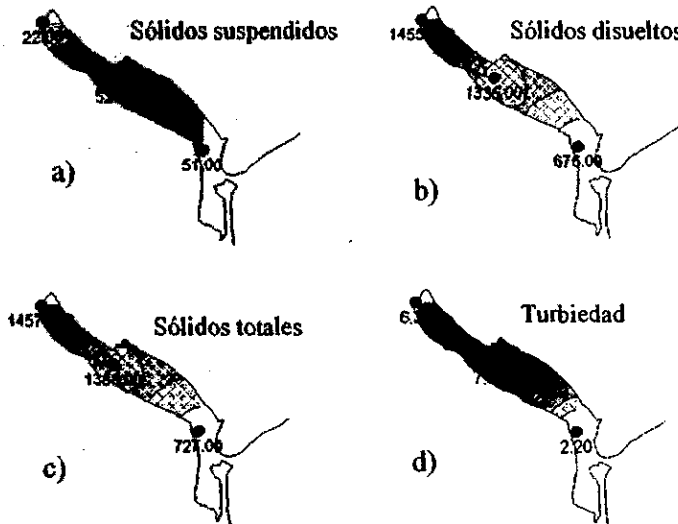


Figura 29. Análisis espacial para sólidos y turbiedad registrados en noviembre de 1997. a) Sólidos disueltos; b) Sólidos suspendidos; c) Sólidos totales y d) Turbiedad.

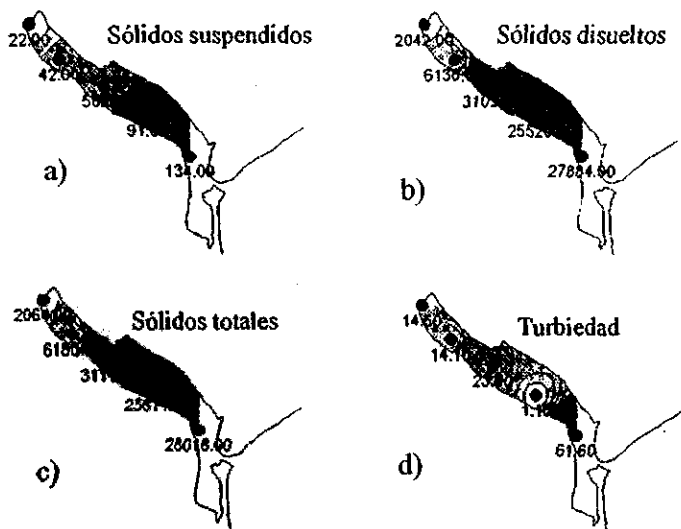


Figura 30. Análisis espacial para sólidos y turbiedad registrados en febrero de 1988. a) Sólidos disueltos; b) Sólidos suspendidos; c) Sólidos totales y d) Turbiedad.

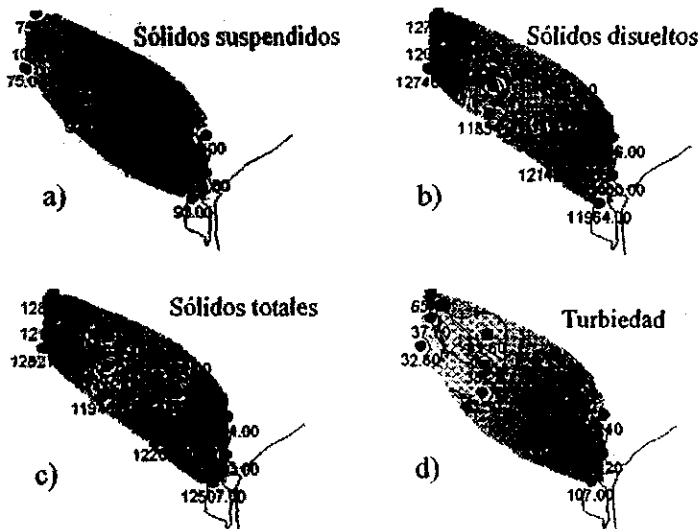


Figura 31. Análisis espacial para sólidos y turbiedad registrados en mayo de 1988. a) Sólidos disueltos; b) Sólidos suspendidos; c) Sólidos totales y d) Turbiedad.

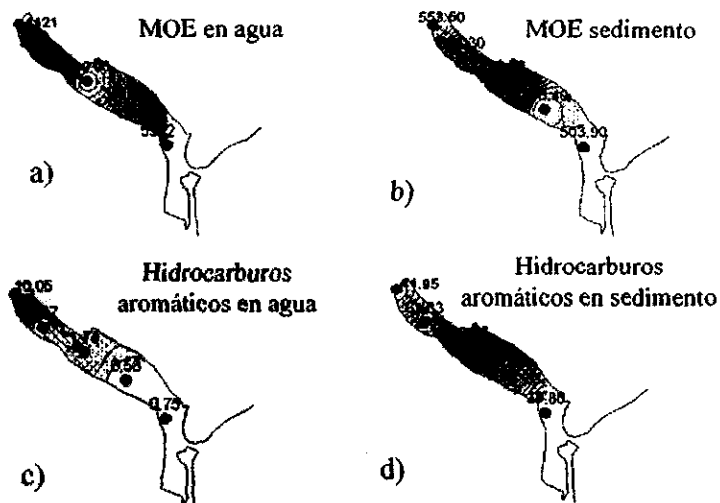


Figura 32. Análisis espacial para Material orgánico extraíble e Hidrocarburos aromáticos, en julio de 1997. a) MOE en agua; b) MOE en sedimento; c) HA en agua y d) HA en sedimento.

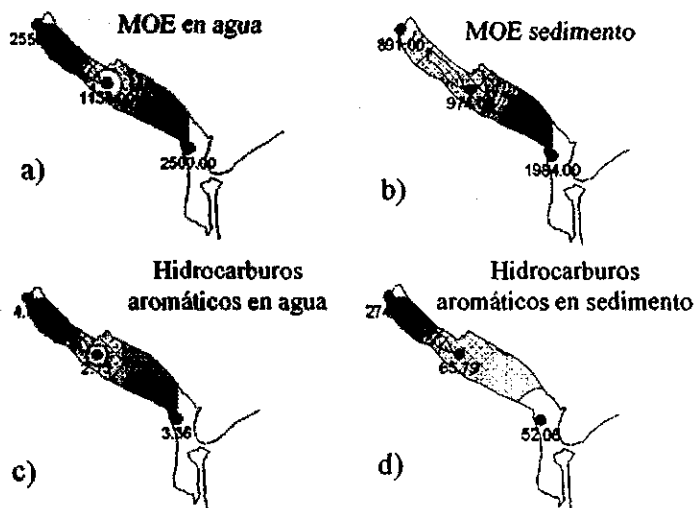


Figura 33. Análisis espacial para Material orgánico extraíble e Hidrocarburos aromáticos, en noviembre de 1997. a) MOE en agua; b) MOE en sedimento; c) HA en agua y d) HA en sedimento.

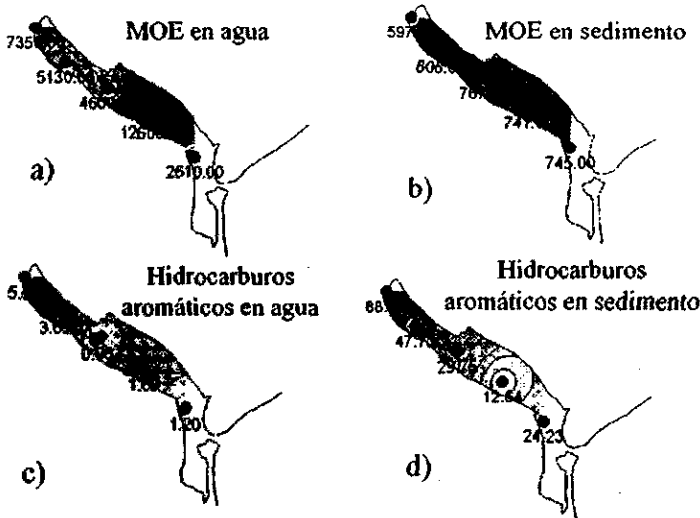


Figura 34. Análisis espacial para Material orgánico extraíble e Hidrocarburos aromáticos, en febrero de 1998. a) MOE en agua; b) MOE en sedimento; c) HA en agua y d) HA en sedimento.

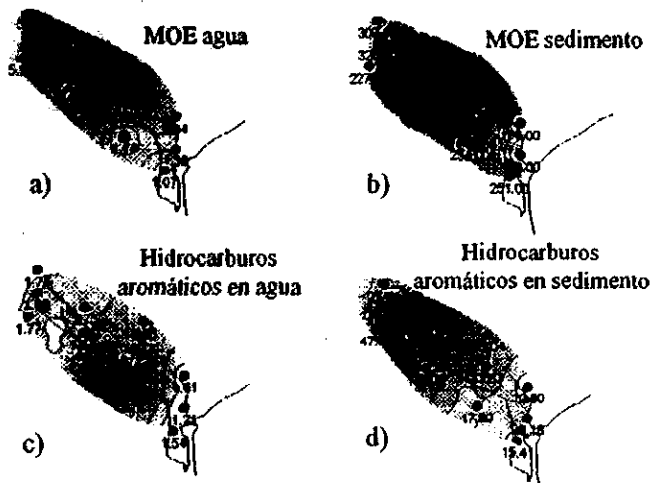


Figura 35. Análisis espacial para Material orgánico extraíble e Hidrocarburos aromáticos, en mayo de 1998. a) MOE en agua; b) MOE en sedimento; c) HA en agua y d) HA en sedimento.

INDEX

A

absorción · 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 22, 33
 agua marina · 3, 50, 51, 52, 54, 55, 66
 anillos aromáticos · 22, 64
 Antonio Covall Jaime · 26, 70
 arcilla · 34, 35, 53, 55, 56, 57
 arena · 35, 55, 56
 Arroyo Zanjón · 26

C

correlación · 4, 36, 51, 52, 53, 54, 57
 criseno · 1, 33, 36, 37, 66
 cromatografía · 59
 curvas de calibración · 1, 37, 38, 39, 40, 41

D

desviación estándar · 35, 39
 doblote · 8

E

emisión · 6, 7, 10, 13, 14, 15, 16, 20, 22, 32, 33, 36,
 59, 64, 66
 espectro · 1, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 22, 28,
 29, 32, 33, 36, 37, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 66
 espectrofluorometría · 1, 7
 espectroscopia · 1, 6, 13, 15, 16, 28, 29, 32, 33, 36,
 59, 66
 espectroscopia de fluorescencia · 1, 7, 15, 28, 29,
 32, 36, 59, 66
 estero · 1, 2, 3, 4, 5, 22, 26, 27, 28, 29, 30, 35, 42, 43,
 44, 45, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 58, 63, 64, 66
 estuario · 3, 22, 23, 52

F

febrero · 1, 5, 30, 44, 48, 50, 53, 56, 60, 61, 62, 63,
 76, 78, 80
 fluorescencia · 1, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 21,
 22, 28, 29, 32, 33, 36, 37, 38, 39, 59, 64, 66
 fosforescencia · 7, 8, 13

G

gelbstoffe · 65

Golfo de Tehuantepec · 4, 25, 72

H

hexano · 31, 32
 hidrocarburos · 1, 2, 3, 4, 5, 15, 17, 18, 19, 21, 22,
 23, 24, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 36, 52, 54, 56, 57,
 58, 59, 66
 hidrocarburos aromáticos · 1, 3, 5, 17, 18, 21, 22,
 23, 24, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 36, 57, 59, 66

I

índice de fineza · 1, 35, 56, 57
 Instituto Mexicano del Petróleo · 1, 4, 5, 67, 69, 70,
 72
 intensidad de radiación · 11
 intervalo de confianza · 35, 39

J

julio · 25, 30, 42, 46, 51, 52, 53, 56, 60, 61, 62, 63, 75,
 77, 79

L

ley de Beer's · 11
 limo · 34, 35, 46, 47, 48, 49, 53, 55, 56, 57
 limos · 34
 longitud de onda · 6, 9, 10, 12, 14, 15, 36, 59, 62, 65
 longitudes de onda · 7, 10, 14, 15, 22, 36, 59, 60, 61,
 62, 64, 66
 luminiscencia · 7, 13, 14, 15, 22, 59
 lluvias · 1, 25, 26, 51, 53, 58, 66

M

mareas · 1, 50, 51, 56, 58, 66
 materia orgánica · 18, 20, 33, 50, 53, 56
 material orgánico · 20, 22, 30, 53, 54, 57, 65
 Material Orgánico Extraíble · 1, 30, 31, 32, 33, 72
 mayo · 1, 4, 7, 8, 11, 13, 20, 21, 22, 24, 25, 30, 31,
 35, 37, 38, 45, 49, 50, 51, 53, 54, 56, 57, 58, 59,
 60, 61, 62, 63, 64, 66, 74, 76, 78, 80
 McLaren · 11
 media · 7, 9, 23, 25, 26, 34, 35, 46, 47, 48, 49, 51, 54,
 56, 57
 mediana · 35
 MOE · 1, 30, 32, 33, 42, 43, 44, 45, 54, 55, 57, 79, 80

N

noviembre · 26, 30, 43, 47, 51, 53, 54, 56, 60, 62, 63, 75, 77, 79

O

oxígeno · 1, 19, 30, 31, 33, 50

P

PACs · 19
 PAHs · 3, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 59, 62, 67
 parámetros ambientales · 1, 2, 21, 28, 66
 PEMEX · 4, 5
 pH · 1, 14, 30, 31, 42, 43, 44, 45, 51, 52, 75, 76
 PNAHs · 19

Q

Quantum de eficiencia · 11
 Quenching · 14

R

refinería · 1, 2, 4, 26, 29, 50, 54, 58, 61, 64, 66

S

Salina Cruz · 1, 4, 5, 25, 26, 28, 30, 68, 70, 72, 73
 salinidad · 1, 30, 51, 52, 53, 55, 57, 66
 secas · 53, 54, 58, 66
 sedimento · 1, 3, 4, 5, 20, 21, 23, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 40, 51, 52, 54, 55, 57, 58, 61, 63, 64, 66, 79, 80
 síncronos · 1, 15, 16, 17, 33, 59, 60, 61, 63, 64
 Síncronos · 14, 59
singlete · 8, 9
 sólidos disueltos · 1, 52, 53
 sólidos suspendidos · 1, 52, 53, 57
 sólidos totales · 1, 53
 Statgraphics · 35
 SURFER · 35

T

técnica · 1, 7, 13, 14, 15, 16, 22, 28, 31, 36, 59, 60, 64, 66
 Tehuanos · 25
 Temperatura · 14, 26, 50, 52, 75, 76
 tetracloruro de carbono · 32
triplete · 8, 9, 13
 turbidez · 1, 53

Z

zona costera · 3, 5, 23