



03065 24/1

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONALES Y DE
POSGRADO DEL COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

INSTITUTO DE CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGIA

EVALUACION DE LOS NIVELES DE HIDROCARBUROS
ALIFATICOS Y AROMATICOS POLICICLICOS EN SEDIMENTOS
RECIENTES DE LA COSTA OCCIDENTAL DE
BAJA CALIFORNIA, MEX.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR
(OCEANOGRAFIA QUIMICA)**
P R E S E N T A :
CESAR GONZALEZ ESTRADA

260595

ABRIL DE 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

DEDICATORIA

Con afecto a cada uno de los miembros de mi gran familia, así como a todas aquellas personas que de alguna forma intervinieron en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero reconocimiento:

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM por haberme otorgado la beca para cubrir los créditos para mis estudios de maestría.

A mi asesor académico, Dr. Gilberto Díaz González por su apoyo en todas las etapas del desarrollo de esta tesis.

A mi comité evaluador, Dr. Arturo Carranza Edwards, Dr. Gilberto Díaz González, Dra. Araceli Peña Álvarez, Dra. María Adela Monreal Gómez y la M. en C. Guadalupe Ponce Vélez por sus valiosas observaciones y sugerencias, las cuales redundaron en el enriquecimiento de este trabajo.

A todos los compañeros del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología y en particular a los del Laboratorio de Contaminación Marina.

A todos los compañeros de trabajo de la Coordinación de la Investigación Científica de la UNAM y en especial a los del Consejo Técnico.

CONTENIDO

	pág.
Resumen	
I. Introducción	(1)
II. Generalidades de hidrocarburos	(3)
2.1) Clasificación de hidrocarburos	(3)
2.1.1 Hidrocarburos alifáticos	(3)
2.1.2 Isoprenoides	(3)
2.1.3 Índice de Kovats	(4)
2.1.4 Índice de Carbón Preferencial	(4)
2.1.5 Hidrocarburos aromáticos	(4)
2.2) Hidrocarburos biogénicos	(5)
2.2.1 Características de los hidrocarburos biogénicos	(6)
2.3) Hidrocarburos antrópicos	(6)
2.4) Destino de los hidrocarburos	(9)
2.5) Hidrocarburos en sedimentos	(11)
2.6) Sedimentos como depósito de contaminación	(11)
III. Objetivos	(14)
IV. Area de estudio	(15)
V. Metodología	(23)
5.1) Extracción	(23)
5.2) Cromatografía en columna	(25)
5.3) Cromatografía de gases	(25)
VI. Resultados y discusiones	(27)
6.1) Hidrocarburos alifáticos	(27)
6.2) Hidrocarburos aromáticos	(55)
6.3) Hidrocarburos totales	(78)
VII Conclusiones	(84)
VIII Bibliografía	(87)

INDICE DE TABLAS

	pág.
Tabla 1) Valores de isoprenoides, ICP, n-alcanos, PAHs e hidrocarburos totales en sedimentos de la costa occidental de Baja California, México. (1er. m) -----	(28)
Tabla 2) Valores de isoprenoides, ICP, n-alcanos, PAHs e hidrocarburos totales en sedimentos de la costa occidental de Baja California, México. (2o. m) -----	(32)
Tabla 3) Concentración de hidrocarburos alifáticos en sedimentos recientes de diferentes regiones -----	(54)
Tabla 4) Concentración de hidrocarburos aromáticos en sedimentos recientes de diferentes regiones -----	(76)
Tabla 5) Concentración de hidrocarburos totales en sedimentos recientes de diferentes regiones -----	(83)

INDICE DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1) Parámetros adicionales para la detección de contaminación por hidrocarburos del petróleo -----	(8)
Cuadro 2) Posición geográfica, profundidad, característica textural y característica composicional de las estaciones de muestreo -----	(15)
Cuadro 3) Método para el análisis de hidrocarburos -----	(24)
Cuadro 4) Orden de elución (cromatografía en columna) -----	(25)
Cuadro 5) Condiciones de operación del cromatógrafo de gases -----	(26)

INDICE DE GRAFICAS

	pág.
Gráfica 1) Distribución de hidrocarburos alifáticos totales (1er. muestreo)-----	(29)
Gráfica 2) Distribución de hidrocarburos alifáticos totales (2o. muestreo)-----	(31)
Gráfica 3) Distribución de hidrocarburos alifáticos, pares vs. impares (1er. m)--	(35)
Gráfica 4) Distribución de hidrocarburos alifáticos, pares vs. impares (2o. m) --	(36)
Gráfica 5) Índice de Carbono Preferencial (1er. y 2o. m) -----	(37)
Gráfica 6) Índice de Madurez -----	(38)
Gráfica 7) Distribución de hidrocarburos alifáticos por número de carbonos ----	(51)
Gráfica 8) Distribución de hidrocarburos totales (1er. y 2o. m) -----	(53)
Gráfica 9) Hidrocarburos aromáticos policíclicos totales (1er. y 2o. m) -----	(55)
Gráfica 10) Hidrocarburos aromáticos policíclicos totales por número de anillos	(72)
Gráfica 11) Porcentaje de hidrocarburos aromáticos policíclicos (1er. y 2o. m)--	(73)
Gráfica 12) Niveles de benzo(a)pireno (1er. y 2o. m) -----	(75)
Gráfica 13) Porcentaje de hidrocarburos totales (1er. y 2o. m) -----	(78)

INDICE DE FIGURAS

	pág.
Figura 1) Destino del petróleo en el medio marino -----	(10)
Figura 2) Corriente de California -----	(20)
Figura 3) Cromatogramas de la fracción alifática (estandar y muestras)-----	(41)
Figura 4) Cromatogramas de la fracción aromática (estandar y muestras)-----	(63)

INDICE DE MAPAS

	pág.
Mapa 1) Area de estudio y localización de estaciones de muestreo -----	(16)
Mapa 2) Area de estudio y localización de estaciones de muestreo, zona Norte --	(16)
Mapa 3) Distribución del tipo de sedimentos (textura) para la zona de estudio --	(17)
Mapa 4) Distribución de hidrocarburos alifáticos (1er. m) -----	(30)
Mapa 5) Distribución de hidrocarburos alifáticos (1er. m), zona Norte -----	(30)
Mapa 6) Distribución de hidrocarburos alifáticos (2o. m) -----	(34)
Mapa 7) Distribución de hidrocarburos alifáticos (2o. m), zona Norte -----	(34)
Mapa 8) Distribución de hidrocarburos aromáticos (1er. m) -----	(57)
Mapa 9) Distribución de hidrocarburos aromáticos (1er. m), zona Norte -----	(57)
Mapa 10) Distribución de hidrocarburos aromáticos (2o. m) -----	(60)
Mapa 11) Distribución de hidrocarburos aromáticos (2o. m), zona Norte -----	(60)
Mapa 12) Distribución de hidrocarburos totales (1er. m) -----	(79)
Mapa 13) Distribución de hidrocarburos totales (1er. m), zona Norte -----	(79)
Mapa 14) Distribución de hidrocarburos totales (2o. m) -----	(81)
Mapa 15) Distribución de hidrocarburos totales (2o. m), zona Norte -----	(81)

RESUMEN

En este trabajo se realizó la evaluación cualitativa y cuantitativa de los Hidrocarburos Alifáticos e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs), los cuales constituyen una de las clases más severas de tóxicos para el ecosistema acuático. La evaluación se llevó a cabo en sedimentos recientes de la plataforma continental de la costa Occidental de la península de Baja California, dado que éstos constituyen un reservorio de gran importancia para el monitoreo, durante dos temporadas de muestreo (invierno y primavera). El método analítico por el que se determinaron ambas fracciones de hidrocarburos fue la técnica de Cromatografía de Gases Capilar (CGC), usando un detector de ionización de flama.

Con los resultados obtenidos de la concentración de hidrocarburos alifáticos en un rango de nC9 a nC36, la de hidrocarburos aromáticos policíclicos en una gama de 15 compuestos con diversas movilidades y toxicidad en el medio acuático y los niveles totales de hidrocarburos, aunados a la determinación de parámetros de importancia tales como Índice de Carbono Preferencial (ICP), Índice de Madurez (IM), relación nC18/fitano y la presencia de una Mezcla Compleja No Resuelta (UCM), fué posible determinar que los niveles de hidrocarburos en ciertas áreas como la parte noroccidental, bahías y bocas del centro de la península caen en los reportados para sitios impactados por el hombre, muy posiblemente generados por las actividades humanas costeras así como las de los centros poblacionales aledaños a estas, tanto del lado mexicano como estadounidense, cabe destacar que de igual forma fué posible determinar que se están dando aportes de tipo biogénico, principalmente en áreas donde se desarrolla una intensa actividad biótica, tal es el caso de algunas lagunas costeras y bocas de la zona. Es así, que se generó más información sobre las fuentes tanto biogénicas como antrópicas y el posible impacto que pudieran tener la introducción de estos contaminantes y se avanzó en el monitoreo del "estado actual de salud" de dicha zona, en la cual a la fecha se tiene carencia de información.

I) INTRODUCCION

La franja que hasta el borde de la plataforma continental constituye el 10% de la superficie oceánica mundial son las zonas costeras. Estos son sitios extremadamente importantes donde interaccionan el mar, la tierra y la atmósfera creando un medio óptimo rico en recursos naturales por lo que son áreas altamente codiciadas por el hombre. Las zonas costeras son sitios de intensa actividad económica debido a que más del 90% de la captura pesquera proviene de la plataforma continental, asimismo, se estima que el 70% de las reservas petroleras del mundo yacen bajo el suelo oceánico costero y como consecuencia un 20% de la producción mundial del petróleo proviene de esta zona (Yáñez-Arancibia, 1982).

El uso continuo del petróleo por el hombre va en aumento (National Academy of Sciences, 1975). Este recurso forma parte del ciclo del carbono orgánico en los sedimentos subsuperficiales y junto con el fijado en los sedimentos fósiles y metamórficos, constituye más del 99% del carbono orgánico total; el tiempo de residencia del carbono orgánico en el subsuelo es del orden de millones de años, mucho mayor que las decenas de años que dura en los sedimentos recientes (Tissot y Welte, 1978).

Las actividades de extracción, manipulación y utilización introducen al petróleo y sus derivados al ciclo corto del carbono orgánico, generando un desbalance en los ecosistemas (Mackie *et al.*, 1974). En la actualidad la influencia del petróleo sobre el medio acuático se da a diferentes escalas, ocurriendo accidentalmente y de forma rápida, es decir, de forma aguda, con descarga de grandes volúmenes o bien lentamente con aportes de bajo volumen pero continuos, entrando el producto al ecosistema (ya sea plataforma continental, línea de costa o ecosistemas aledaños a ésta) todos los días, tornándose una influencia crónica, cuyos efectos sólo pueden ser vislumbrados a largo plazo.

Es así, que la zona costera es una de las áreas más impactadas del mundo. El desmedido crecimiento de ciudades cercanas a la costa, aunado a un desarrollo industrial intenso y frecuentemente mal planeado, está provocando graves transformaciones en diversos ecosistemas, llegando en ocasiones al grado de ser irreversibles.

El estudio de la contaminación por petróleo en el medio marino, plantea aspectos potencialmente opuestos en las actividades humanas: por una parte, la contaminación generada por el desarrollo de la industria petrolera con sus actividades implícitas de extracción, transporte submarino o por embarcaciones y en general por el uso de éste como recurso energético, y por otra la gran necesidad de preservar la vida marina, incluyendo aquí por supuesto recursos de alto valor nutricional y comercial para las comunidades cuya economía se sustenta en ellos.

Los hidrocarburos del petróleo y en especial su fracción aromática son una clase de contaminantes químicos carcinogénicos y mutagénicos tóxicos para los organismos

acuáticos (Roberts *et al.*, 1989), mismos que pueden ser absorbidos y acumulados por éstos a partir de fuentes petrolíferas directamente o bien de aguas contaminadas por industrias y/o aguas municipales (Moore y Dwyer, 1974; Eganhouse y Kaplan, 1982).

Debido a la alteración del ecosistema producida por el uso excesivo de hidrocarburos fósiles se requiere de estudios que vigilen las áreas con posibles aportes ya sea letales o crónicos, situación que se presenta en varias zonas del país, dado el acelerado auge industrial y demográfico que conjugado con una mala planeación en especial en cuanto a ingeniería sanitaria se refiere, han provocado un severo aumento en la contaminación de algunos ecosistemas.

En México, el 85 por ciento de la energía consumida es producida por hidrocarburos (Cossio de los Santos *et al.*, 1986). En la actualidad, la zona costera de la Península de Baja California -fundamentalmente zona noroccidental-, se ha visto impactada por diferentes tipos de hidrocarburos, principalmente por: a) Infiltraciones naturales, b) Accidentes -durante el transporte o descarga-, c) Descargas de aguas negras, d) Derrames durante la transferencia barco-barco, tierra-barco, y e) Transporte por la corriente de California (Peraaza, 1990).

En el área de Rosarito, se ha instalado por parte de PEMEX una planta de depósito de combustibles - Diesel, gasolina Nova y Extra, Tractomex, Combustóleo, Intermedio 15 y Turbosina-, desde donde son distribuidos a los núcleos urbanos e industriales. Siendo el origen de estos combustibles las refinerías de Minatitlán -Veracruz- y Salina Cruz -Oaxaca- (Peraaza, 1990). El Combustóleo y el Intermedio 15 se descargan normalmente de buques tanque provenientes de los puertos estadounidenses de San Francisco, Long Beach y San Pedro -California-.

De igual forma, para facilitar las operaciones de descarga y transferencia de hidrocarburos, PEMEX instaló un desembarcadero submarino frente a Rosarito, B.C. Como resultado de sus operaciones se han presentado eventos de contaminación en la zona, siendo el número de derrames variable, dependiendo del sistema de transporte del fluido. Un aspecto que ha recibido especial atención como causa potencial de derrames es el de las operaciones de transferencia. Durante estas operaciones, las conexiones de los ductos son frecuentemente ensambladas y se rompen, particularmente cuando el buque tanque que se llena o se vacía está sujeto al movimiento del mar, lo que en gran medida provoca dichos accidentes (Sittig, 1974).

Por otra parte, cabe destacar que el área de estudio de este trabajo es rica en recursos bióticos, como ejemplos basten la pesquería de la sardina monterrey (*Sardinops sagax caurulea*), dorado (*Coryphaena hippurus*), camaron azul (*Penaeus stylirostris*), macarela del pacífico (*Scomber japonicus*), langosta azul o caribe (*Panulirus inflatus*), etc., (Secretaría de Pesca, 1993) y abióticos (valor recreativo y turístico), y que sin embargo solo ha sido monitoreada de forma esporádica (Alvarez-Larrauri y González, 1986; PEMEX, 1986).

Es así que el presente estudio tuvo como una de sus metas prioritarias el tratar de vislumbrar el grado de impacto por hidrocarburos del petróleo que se da en la zona, poniendo especial énfasis en la evaluación de sitios, como la franja fronteriza con los Estados Unidos de Norteamérica y áreas aledañas a ésta, donde se tienen conocimiento de la existencia de infraestructura petrolera perteneciente a México.

II. GENERALIDADES DE HIDROCARBUROS

2.1 Clasificación de hidrocarburos. Los hidrocarburos son compuestos formados primordialmente por átomos de carbono e hidrógeno. Debido a la estructura electrónica del átomo de carbono éste posee una gran versatilidad para combinarse, formando un gran número de compuestos al enlazarse de manera covalente. De acuerdo con su estructura y toxicidad los hidrocarburos pueden ser clasificados según Manahan (1991) como: a) alcanos, b) insaturados no aromáticos, c) aromáticos (hasta 2 anillos), d) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos -PAHs- (múltiples anillos) y f) mezclas.

Este trabajo se concentra en la fracción alifática (alcanos) y en los PAHs, incluyendo en éstos a los aromáticos de uno y dos anillos bencénicos, por la importante información que proveen sobre el origen de los hidrocarburos los primeros y por su gran toxicidad los segundos.

2.1.1. Los hidrocarburos alifáticos, consisten en cadenas lineales y ramificadas de átomos de carbono unido con átomos de hidrógeno, tanto saturadas como insaturadas que pueden presentar reacciones de oxidación y sustitución. Forman una fracción importante de los hidrocarburos del petróleo -entre el 10 y 50%- (Poulicek, 1994), son ejemplos el gas butano doméstico y el octano de la gasolina (Clark y Brown, 1977). Su estado depende del número de átomos de carbono que poseen, de tal forma que menos de 5 átomos por molécula usualmente son gases a temperatura ambiente (ej. metano). Entre 5 y 15 átomos de carbono usualmente son líquidos y más de 15 átomos son sólidos (Doerffer, 1992). En los organismos son constituyentes traza. Además de los alcanos propios de los organismos, también existen los derivados por reacciones de otros compuestos, siendo una fuente probable de hidrocarburos de menos de 20 átomos de carbono en su cadena los ácidos grasos. Los ácidos palmítico (nC_{16}) y esteárico (nC_{18}) son comunes en los organismos incluyendo bacterias y plancton (Tissot y Welte, 1978).

2.1.2. Isoprenoides: El pristano y el fitano son terpenoides que se derivan estructuralmente del isopreno (2 metil-1:3 butadieno). El isopreno es el precursor de una gran variedad de moléculas vegetales y animales incluyendo esteroides, terpenos y carotenoides (Didyk *et al.*, 1978; Tissot y Welte, 1978).

Debido a la semejanza estructural del **pristano** (2,6,10,14-tetrametil pentadecano) con el fitol y a su presencia en la fracción lipídica de ciertos crustáceos marinos, es posible que esta molécula sea el producto de la conversión de la clorofila ingerida por el zooplancton herbívoro. Según Ikan y sus colaboradores (1975), el pristano es formado vía oxidación y descarboxilación del fitol. El pristano es especialmente abundante en los copépodos y representa del 1-3% de la grasa de algunos de los

miembros del género *Calanus*; es posible que este compuesto ayude al zooplancton a mantener la flotabilidad en las aguas frías por su bajo punto de fusión, y por su incremento en los periodos de inanición, cuando los lípidos internos son utilizados. La baja reactividad de este compuesto se manifiesta en que pasa inalterado a través de la cadena trófica ya que se encuentra en el zooplancton carnívoro, en tiburones y en las ballenas (Blumer et al., 1964).

El **fitano** (2,6,10,14 -tetrametil hexadecano) no se presenta en organismos marinos y terrestres o se presenta en cantidades traza, por lo que este isoprenoide es considerado post-deposicional. Es posible que el fitano sea producido en ambientes reductores donde la molécula de fitol sufre una deshidratación y reducción (Welte y Waples, 1973). El posible origen biológico del fitano se atribuye a bacterias aeróbicas y anaeróbicas, aunque se presenta en cantidades menores a las del pristano. Autores como Anderlini y sus colaboradores (1981), sugieren que este isoprenoide está presente en el petróleo crudo y que no es detectado en la biota que no ha sido expuesta a hidrocarburos del petróleo.

2.1.3. Índice de retención de Kováts (IK): Fue desarrollado para poder identificar compuestos resueltos en un cromatograma (Ettre, 1964). El IK expresa el tiempo de retención neto de un compuesto en una escala logarítmica debido a que los logaritmos de los tiempos de retención de los n-alcanos aumentan linealmente con la longitud de la cadena. Para un compuesto resuelto desconocido (X), el IK se calcula según la ecuación:

$$IK = 100 (\log V_x - \log V_{(nC-z+1)}) (\log V_{(nC-z+1)} - \log V_{(nCz)})^{-1} + 100_z$$

donde V: tiempo de retención neto; nC_z y nC_{z+1} : n-alcanos con z y $z+1$ carbonos.

De acuerdo con esta fórmula, todos los hidrocarburos se presentan en una determinada posición en los cromatogramas, independientemente del equipo cromatográfico y de las condiciones utilizadas. Así, el nC_{18} equivale a un IK de 1800, en cualquier cromatograma en que aparezca.

2.1.4. Índice de Carbono Preferencial (ICP): Es la razón entre los n-alcanos con un número non de carbonos y los n-alcanos pares dentro de un intervalo dado (Bray y Evans, 1961). Su valor varía en ambientes naturales desde menos de 1.0 hasta más de 10. Valores superiores a la unidad, son indicadores de posibles aportes biogénicos (Shaw et al., 1985) en tanto que próximos a la unidad son debidos a aportes por hidrocarburos del petróleo (Simoneit, 1978).

2.1.5. Los hidrocarburos aromáticos tienen por lo menos un anillo de benceno en su estructura constituida por 6 átomos de carbono, pueden presentar reacciones de sustitución. En general son menos abundantes que los alcanos, y representan entre el 10 y el 30% de los hidrocarburos del petróleo (Poulicek, 1994). Pueden ser formados

por la combustión incompleta de hidrocarburos, donde el hidrógeno es consumido en la formación preferencial de agua (Manahan, 1991). En los sedimentos recientes libres de contaminación, los aromáticos tienen una baja concentración y poca diversidad de compuestos; en cambio, el petróleo crudo y los sedimentos no recientes contienen una gran variedad de hidrocarburos mono, di, tri y poliaromáticos (Tissot y Welte, 1978; Cranwell y Kowl, 1989). Es la fracción más tóxica del petróleo y está presente virtualmente en todo el petróleo crudo y productos del mismo. Muchos aromáticos son solubles en el agua lo que aumenta su peligrosidad para los organismos acuáticos (Doerffer, 1992).

Otros autores como Neff (1990), definen a los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos como un grupo de contaminantes que contienen átomos de carbono e hidrógeno con dos o más anillos bencénicos en su estructura. Siendo compuestos considerados como ubicuos en la naturaleza, originados fundamentalmente por fuentes antrópicas, los cuales entran al medio acuático directamente por fuentes como el petróleo y/o por el largo transporte de partículas producidas por una combustión incompleta de hidrocarburos fósiles.

Dieciseis PAHs (entre 2 y 6 anillos) han sido considerados como contaminantes prioritarios por la Organización Mundial de la Salud (WHO), la Comunidad Económica Europea (EEC), y la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos, debido a sus posibles efectos carcinógenos (Menzie *et al.*, 1992). Algunos PAHs han sido vinculados directamente con efectos deletéreos a nivel de DNA en peces expuestos a éstos (Varanasi y Gmur, 1980).

El estudio de los PAHs dentro de las zonas costeras es de importancia crucial ya que estos ecosistemas son biológicamente activos y reciben aportes considerables de contaminantes.

2.2. Hidrocarburos biogénicos

Estos son sintetizados por casi todas las plantas, animales terrestres y marinos, incluyendo la microbiota (Bedair y Al-Saad, 1992), bacterias (Grimalt *et al.*, 1985 y Hamid *et al.*, 1993a), plancton marino (Al-Saad y Al-Timari, 1990), diatomeas (Al-Zubaidi, 1985 y Al-Handal, 1988), algas (Goutx y Saliot, 1980) y plantas superiores (Kennicutt *et al.*, 1987). La síntesis de este tipo de hidrocarburos está controlada por rutas metabólicas, lo cual trae como resultado mezclas de compuestos de limitada complejidad estructural relacionada directamente con la función biológica específica.

En las áreas no contaminadas, los hidrocarburos asociados con sedimentos marinos son producidos por mezclas de algas y otros residuos marinos así como plantas terrígenas. Los hidrocarburos en sedimentos acuáticos, especialmente entre la superficie y los 20 cm, generalmente muestra que la mayoría de la materia orgánica tiene fuentes identificables. El predominio de moléculas de bajo peso, n-alcános

(menores a C23) y ácidos grasos en cromatogramas de gases son indicativos de materia orgánica derivada posiblemente de algas y parcialmente de zooplancton, bacterias, hongos y peces. Por otra parte, la predominio de moléculas de alto peso (mayores a 23), es generalmente indicativo de materia orgánica originada por plantas terrestres y acuáticas (Hamid *et al.*, 1993b).

2.2.1. Características de los hidrocarburos biogénicos

- Los formados recientemente exhiben un alto nivel de n-alcenos de número impar.
- Los aportes por detritus de plantas terrígenas se caracterizan por n-alcenos de número impar en la región de C₂₃-C₃₃
- Los aportes biogénicos marinos se ven marcados por la presencia de los alcanos C₁₅, C₁₇ y C₁₉
- Contribuciones biogénicas notan el predominio del isoprenoide pristano.
- Los de tipo aromático no se presentan frecuentemente o al menos en proporciones significativas.

2.3 Hidrocarburos antrópicos

Dentro de esta clasificación caen todos aquellos hidrocarburos que son generados por cualquier tipo de actividad humana.

La presión por actividades industriales y el aumento de poblaciones en la zona costera trae como consecuencia un aumento en la contaminación de la línea de costa y estuarios. Los caminos que siguen los hidrocarburos antrópicos dentro del cuerpo de agua son diversos. En adición, los derrames petroleros que reciben los lagos y estuarios se tornan un aporte crónico con variedad de fuentes: descargas industriales, marinas, aguas urbanas y aportes atmosféricos (Bidleman *et al.*, 1990).

Los procesos de combustión industrial, las descargas de aguas municipales, las actividades de transporte y los derrames son algunas de las principales fuentes de estos contaminantes (Herbes *et al.*, 1980; Osterroht y Petrick., 1982). Se estima que la descarga total de petróleo dentro del medio marino es entre 1.7 y 8.8 millones de toneladas métricas por año (National Academy of Sciences, 1985).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) constituyen una de las clases más severas de contaminantes orgánicos relacionados con las actividades humanas. Su importancia como contaminantes dentro del medio marino está vinculada con su movilidad, debida a su peso molecular (número de anillos), presentándose en un rango de 128.16 a 300.36 para el naftaleno y coroneno respectivamente, siendo los de bajo peso molecular sumamente móviles y por ende muy volátiles y solubles, redundando en su efecto deletéreo sobre los organismos y el propio hombre (Apts *et al.*, 1989; Collier y Varanasi., 1989; Crecelius *et al.*, 1989; Johnston *et al.*, 1989; Payne *et al.*, 1989; Roberts *et al.*, 1989), por lo que su distribución en

sedimentos acuáticos ha recibido considerable atención (Al Saad y Al-Timari, 1989; Wade et al., 1988 y 1989). En tanto que los de peso molecular alto, aunque menos móviles, y por lo tanto menos biodisponibles, al encontrarse ya incorporados en los organismos los efectos deletereos que producen son de consideración.

Mediante experimentos desarrollados durante los últimos años se han presentado evidencias de que los PAHs pueden ser formados por diferentes vías:

- Por biosíntesis directa por parte de los microorganismos y plantas (Rose, 1977).
- Por diagénesis de materia orgánica sedimentada a bajas o moderadas temperaturas, la cual da origen a combustible fósil (Guerin et al., 1978).
- Por pirólisis de materia orgánica a altas temperaturas (Suess, 1976 y Compaan et al., 1992).

Actualmente se sabe que la viabilidad de síntesis de PAHs por parte de los organismos es cuestionable. Cuantitativamente hablando, los aportes de hidrocarburos aromáticos por biosíntesis son de pequeña importancia en el ciclo de éstos en el medio marino.

Las actividades domésticas producen aportes significativos de PAHs, tales actividades incluyen el uso de máquinas de combustión interna y la incineración de basura entre otros. En cuanto a los aportes industriales, éstos contribuyen con niveles mucho más altos debido principalmente al humo generado por carbón, combustibles fósiles y petróleo refinado.

Recientemente un buen número de trabajos concernientes a la determinación de las concentraciones de alifáticos y PAHs en aguas marinas y sedimentos han sido publicados. Es difícil hablar de contaminación por hidrocarburos contando únicamente con datos de concentraciones, ya que su presencia en el medio como se puntualizó es debida a numerosos factores. Es por tanto necesaria la determinación de una serie de parámetros adicionales que han sido sugeridos como indicadores de contaminación (Herbes et al., 1980; Wise et al., 1980; Eganhouse y Kaplan, 1982; Murphy et al., 1988), los que se muestran en el cuadro siguiente:

Cuadro No.1. Parámetros adicionales para la detección de contaminación por hidrocarburos del petróleo.

PARAMETRO	ABREVIATURA	USO	REFERENCIA
Indice de Carbono Preferencial	ICP	Permite diferenciar el origen de los hidrocarburos que reciben los sedimentos, con base en la proximidad a la unidad. $ICP = 2(C_{27} + C_{29}) / (C_{26} + 2C_{28} + C_{30})$	Kennicutt y Brooks. 1990 Volkman <u>et al.</u> , 1992 Poulicek, 1994 Brochu y Pelletier, 1989
pristano/fitano	pris/fit	Proporciona la relación existente entre un compuesto de origen biogénico(pris) y otro derivado del petróleo (fit).	Osterroht y Patrick 1982
alcano/isoprenoide	alc/iso	Ayuda a seguir de manera indirecta la tasa de degradación microbiana en los hidrocarburos.	Boehm <u>et al.</u> , 1981 Atlas <u>et al.</u> , 1981
Concentración total de benzo(a)pireno	T-B(a)P	Denota la concentración de uno de los compuestos con más alta agresividad carcinogénica sobre los organismos.	Lamparczyk <u>et al.</u> , 1988 Shchekaterina <u>et al.</u> , 1995
Concentración total de hidrocarburos alifáticos	T-HA	Describe la cantidad de una fracción importante de los hidrocarburos del petróleo, pero que en los organismos son constituyentes traza.	Boehm <u>et al.</u> , 1981 Boehm y Fiest. 1980
Concentración total de hidrocarburos aromáticos	T-PAHs	Denota la concentración total de una fracción característica de los hidrocarburos del petróleo.	Boehm <u>et al.</u> , 1981 Hites <u>et al.</u> , 1980
Indice de madurez	IM	Tiende a la unidad en los hidrocarburos del petróleo $2(nC_{29}) / (nC_{28} + nC_{30})$	Philippi, 1965

2.4 Destino de los hidrocarburos

La zona de estudio y principalmente en la parte Noroeste de la península de Baja California, se puede señalar que se encuentra expuesta a la contaminación por hidrocarburos derivados del petróleo y que en varias ocasiones se ha visto dañada por derrames accidentales de este producto. En 1957 el buque tanque petrolero TAMPICO MARU con una carga de 60,000 barriles de aceite diesel, encalló en punta San José (31°27'N), derramando gran cantidad de su contenido, generando con ésto un grave deterioro en comunidades de plantas y animales marinos de la zona.

En 1971 otro evento se presentó cuando el buque tanque PLAN DE AYALA derramó su contenido -60,000 barriles de aceite pesado- en las proximidades de Rosarito, B.C. (Salas-Flores *et al.*, 1974).

Un accidente más reciente, fue el del barco atunero TEACAPAN, el cual en 1988 encalló en la Isla San Benito, derramando el contenido de su carga de 900,000 litros de gasóleo. Quedando sin determinar la magnitud del impacto en el criadero natural de abulón así como en las pesquerías de éste y de la langosta, considerados como de gran importancia económica en la región.

Durante los últimos años se ha notado un gran incremento en la contaminación por hidrocarburos derivados del petróleo en áreas como el Puerto de Ensenada, producto fundamentalmente del drenado de aceites de desecho durante las operaciones de limpieza de las embarcaciones. Otras fuentes importantes de contaminación en esta zona son las descargas de aguas negras producidas en sectores industriales y urbanos.

Estimaciones hechas por Salas-Flores y sus colaboradores (1974), señalan a la zona del Sur de California, EUA. y Baja California como una de las de mayor tránsito marítimo del mundo, siendo la ruta de diversas embarcaciones como los buque tanques y supertanques petroleros, gaseros y petroquímicos, así como las rutas comerciales de navegación a Canadá, EUA., Península de Alaska y a los países asiáticos, como Japón y Corea -vía Canal de Panamá-.

Navíos pesqueros y mercantes en tránsito hacia puertos norteamericanos del Sur de California han sido sorprendidos desechando al océano aceites mezclados provenientes de la sentina. No efectúan la descarga ilegal en un solo punto geográfico, sino navegando y de manera intercalada. Dado que las aguas antes mencionadas no han recibido ningún tipo de tratamiento, afectan la calidad del agua del océano y ponen en riesgo los ecosistemas costeros de la península de Baja California.

Es así que la presión por actividades industriales y el aumento de poblaciones en la zona costera trae como consecuencia un aumento en la contaminación de la línea de costa y en general de los ecosistemas aledaños a ésta. Los caminos que siguen los hidrocarburos antropogénicos dentro del cuerpo de agua son diversos.

En tanto que los derrames petroleros que reciben los lagos y estuarios se toman un aporte crónico con variedad de fuentes incluidos descargas industriales, marinas, aguas urbanas y aportes atmosféricos (Bidleman *et al.*, 1990).

Los ríos son agentes de transporte eficaz de contaminación inorgánica y orgánica que provienen de los continentes, afectados por diversas actividades humanas (Allan *et al.*, 1990). El transporte reviste aspectos complejos, donde pueden intervenir una gran cantidad de variables y por lo tanto la forma en que los hidrocarburos pueden ser transportados (disuelto, coloidal, particulado). Interviniendo diversos aspectos físico-químicos (gradientes físico-químicos, salinidad, pH, presencia de polímeros, de surfactantes etc.) y biológicos (actividad de microorganismos e incorporación dentro del plancton). Al entrar en contacto con el medio marino, inmediatamente se encuentra sujeto a diferentes procesos (Fig. 1), tanto abióticos (evaporación, disolución, dispersión-emulsión foto-oxidación, sedimentación), como bióticos (biodegradación).

Los PAHs figuran como uno de los principales contaminantes orgánicos dada su gran dispersión en el medio; las propiedades carcinogénicas de algunos de sus derivados y su estabilidad en el transporte son motivos por los cuales llevar a efecto la detección de las fuentes, distribución y mecanismos de transporte son muy importantes, así como el impacto en el medio. Las mayores fuentes de PAHs reconocidas en el medio marino son los procesos de pirólisis, las filtraciones naturales y las fuentes petroleras (NAS, 1985). Otras fuentes de importancia aunque más localizadas son las descargas domésticas e industriales (Eganhouse y Kaplan, 1982).

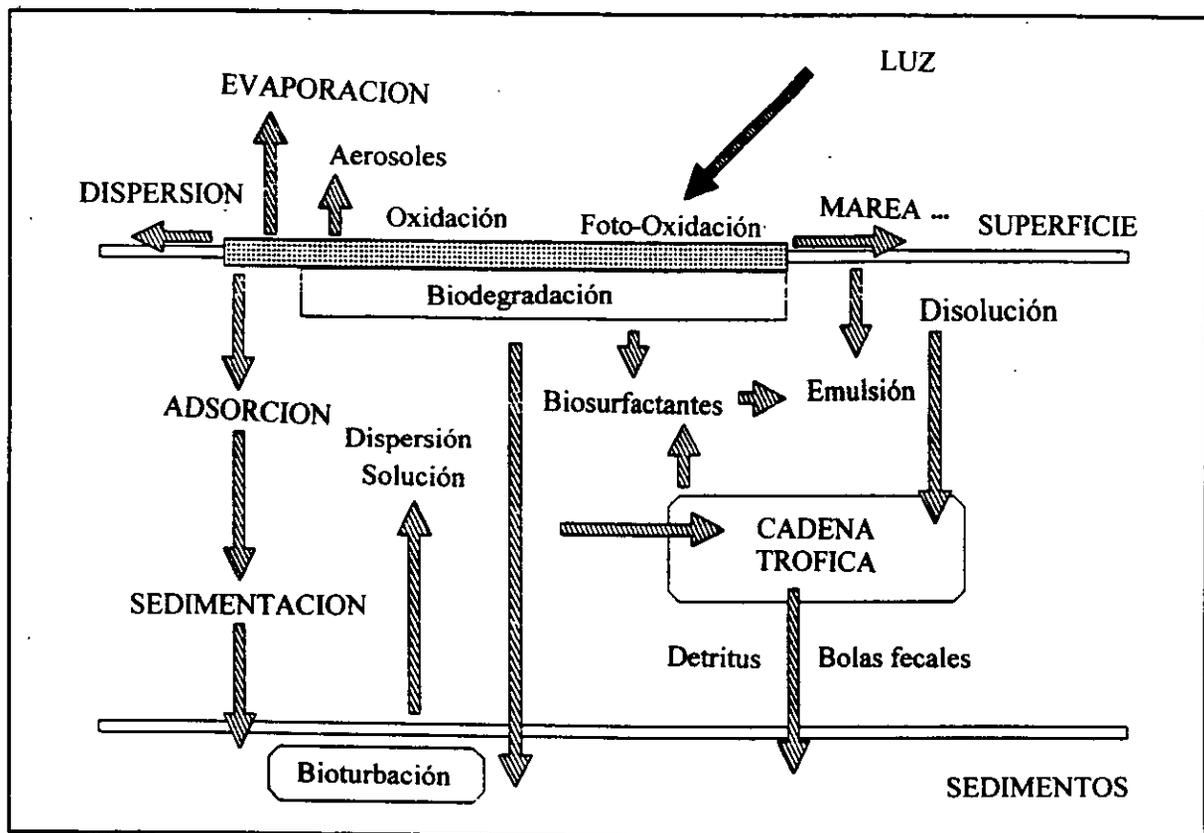


Figura 1. Procesos físico-químicos y biológicos que intervienen en la evolución de una mancha de petróleo en el medio marino. (Poulicek, 1994)

2.5 Hidrocarburos en sedimentos

Los sedimentos son el receptáculo de materiales y sustancias dispersas en la columna de agua, por lo que su análisis químico es de gran utilidad para detectar algunos contaminantes en ecosistemas acuáticos. Los hidrocarburos de origen biológico provienen en gran parte de los organismos marinos y en todos los sedimentos recientes. Afortunadamente existen diferencias de composición y estructura entre los hidrocarburos indígenas y los derivados del petróleo, de esta manera es posible diferenciarlos (Jeng, 1981).

En los sedimentos de las zonas contaminadas, las concentraciones de hidrocarburos de origen fósil pueden variar en un amplio rango, según el origen de la contaminación y las características del ecosistema, de tal forma que la composición de los mismos se ve influenciada directamente por el tiempo que éstos tengan en los sedimentos y desde luego de la composición original del petróleo de donde provengan.

Los tiempos de residencia de los hidrocarburos fósiles en los sedimentos puede ser de 3 a 10 años, según sea la velocidad de degradación de éstos (Moore y Dwyer, 1974). Cabe destacar que en las zonas costeras tropicales la velocidad de degradación es mayor debido a factores como la cantidad de nutrientes, luz, temperatura, oxígeno y sustrato, lo cual permite altas tasas de biodegradación por bacterias así como de oxidación fotoquímica (Zieman, 1975; Lee, 1980; Dou Abul y Al-Saad, 1985; Burns et al., 1990).

2.6 Sedimentos como depósito de la contaminación

Los sedimentos son el reservorio primario de químicos antrópicos que ingresan al medio marino, lo que los hacen un valioso dispositivo de vigilancia frente a problemas de contaminación; ya que tales sedimentos constituyen el más grande y estable depósito y recurso para la existencia de una amplia variedad de elementos orgánicos e inorgánicos en el ambiente marino. El empleo de ellos como indicadores de contaminación ha sido muy amplio, aunque su uso presenta de manera general las siguientes ventajas y desventajas (Salomons et al., 1987; Tessier y Campbell, 1987; Means et al., 1989):

Ventajas

- Concentran contaminantes por períodos más largos que los organismos.
- Tienen menor movilidad que los organismos.
- Son más fáciles de analizar que los organismos.
- Representan el hábitat de muchos organismos.

- Representan la base alimenticia para muchos organismos.
- Son fáciles de obtener, muestrear y repetir muestreos en los mismos sitios que nos señalen tendencias de contaminación.
- Dan información más precisa sobre áreas pequeñas y distribución regional de ciertos contaminantes que la biota.
- En regiones de gradientes físicos altos (estuarios) son el mejor medio para obtener datos comparables aun sobre el alto rango de variación de las condiciones ambientales.

Desventajas

- Los niveles reales o potenciales de contaminantes en sedimentos son algunas veces el producto de una compleja interacción y transformación antes de que el contaminante esté finalmente incorporado en ellos.
- En algunas áreas, la erosión y sedimentación alterna da como resultado un registro geológico fragmentado. En zonas de baja depositación, la 'bioturbación' puede alterar la historia deposicional de los contaminantes.
- Los sedimentos usualmente no concentran contaminantes del mismo grado que lo hacen los organismos, lo cual dificulta la detección de aportes antropogénicos a cierta distancia del origen.

Es así que recientemente un buen número de trabajos concernientes a la determinación de la concentración de alifáticos y especialmente de aromáticos policíclicos en aguas y sedimentos marinos han sido publicados, ya que su contenido en este tipo de matriz es un buen indicador de la concentración promedio en el ambiente (Narbonne et al., 1989; Ribera et al., 1989). Sin pasar por alto que la composición de los hidrocarburos en los sedimentos puede ser afectada por procesos diagenéticos y/o microbianos entre otros (Nemirovskaya, 1990; Bauer y Capone, 1988; Guerin y Jones., 1989).

Cabe destacar que la gran mayoría de dichos estudios se ha efectuado en otras áreas, siendo de baja compatibilidad los resultados con los generados en ambientes subtropicales o tropicales donde procesos como la evaporación y la foto-degradación son más rápidos (Zieman, 1975; Burns et al., 1990).

Para el litoral y ecosistemas aledaños de nuestro país se tienen algunos estudios de monitoreo desarrollados en áreas particulares del Golfo de México (Botello, 1978; Alvarez et al., 1982; González, 1990). En el caso de la costa Occidental de Baja California, la mayoría de los estudios sobre contaminación se han enfocado a la evaluación de las descargas provenientes de las principales ciudades de la región Norte y han sido realizadas por instituciones de investigación y docencia, como el Centro de Investigación Científica y Estudios Superiores de Ensenada (CICESE),

además se han hecho estudios sobre los niveles de algunos contaminantes orgánicos y metales pesados en sedimentos (Gutierrez et al., 1996), así como en comunidades biológicas y organismos, tanto del lado mexicano como del estadounidense Peraaza, 1990 y Pereira et al., 1992).

Los estudios relativos a las características particulares del agua se reportan en dos estudios publicados en 1986 por PEMEX y Alvarez-Larrauri y González (1986). Estos últimos reportan concentraciones permisibles de hidrocarburos en aguas superficiales del Océano Pacífico Mexicano, incluyendo la costa occidental de Baja California, El Golfo de California y el Océano Pacífico Tropical, tales muestras fueron obtenidas durante trece campañas oceanográficas entre 1982 y 1985.

De agosto de 1983 a marzo de 1984, PEMEX realizó tres cruceros cuyos resultados publicó en 1986 y en donde proporcionó las concentraciones de hidrocarburos de las aguas superficiales de la costa occidental de Baja California, observándose que para el caso de los hidrocarburos aromáticos, la variación de las concentraciones fue muy amplia, detectándose en un intervalo de 0.1 a 210 $\mu\text{g/l}$ (ppb), aunque el 75% de éstos se presentaron inferiores a 2 $\mu\text{g/l}$ distribuidos principalmente, de Bahía Vizcaino hacia el norte; el máximo obtenido por Alvarez-Larrauri y González (1986) fue de 2 $\mu\text{g/l}$. En conclusión pudo determinarse que el comportamiento global de los hidrocarburos aromáticos no mostró un patrón definido y constante, encontrándose en el mismo período concentraciones elevadas hacia ambos extremos de la península. Aunque puede destacarse que se presentaron niveles promedio más altos en el primer crucero y más bajos en el invierno de 1984.

Otra esfuerzo referente al análisis de hidrocarburos en agua, plancton, bentos y sedimentos recientes de la zona se efectuó por parte del Instituto Mexicano del Petróleo, tal es el caso del desarrollado durante el año de 1984 (IMP, G-1003) siendo prioritario en éste el análisis en agua y secundario en organismos y sedimentos recientes. En dicho estudio, debido a la gran escasez de información en la zona, no se intentó analizar alguna área en particular por lo que se tendió una malla de estaciones a lo largo de la costa Occidental de Baja California, detectándose en términos generales concentración bajas en el agua de la misma.

III) OBJETIVOS

Objetivo general:

- El objetivo del presente estudio es generar datos cualitativos y cuantitativos de los hidrocarburos presentes en los sedimentos recientes de la costa Occidental de la península de Baja California, con la finalidad de establecer los posibles orígenes de dichos hidrocarburos, así como su impacto.

Objetivos particulares:

- Determinar cualitativa y cuantitativamente los hidrocarburos alifáticos y los PAHs., utilizando la Cromatografía de Gases Capilar.
- Determinar si el origen de estos compuestos orgánicos es biológico o por desechos humanos a través de la medición de parámetros tales como Índice de Carbono Preferencial, Índice de madurez, relación pristano/fitano, relación nC17/pristano, relación nC18/fitano y presencia de Mezcla Compleja No resuelta, así como la fuente tentativa del aporte antropogénico si es éste el caso.
- Evaluar por medio de los niveles de hidrocarburos del petróleo detectados en el medio, si la zona de estudio se encuentra impactada y en qué medida, así como los riesgos que existen para la salud pública.

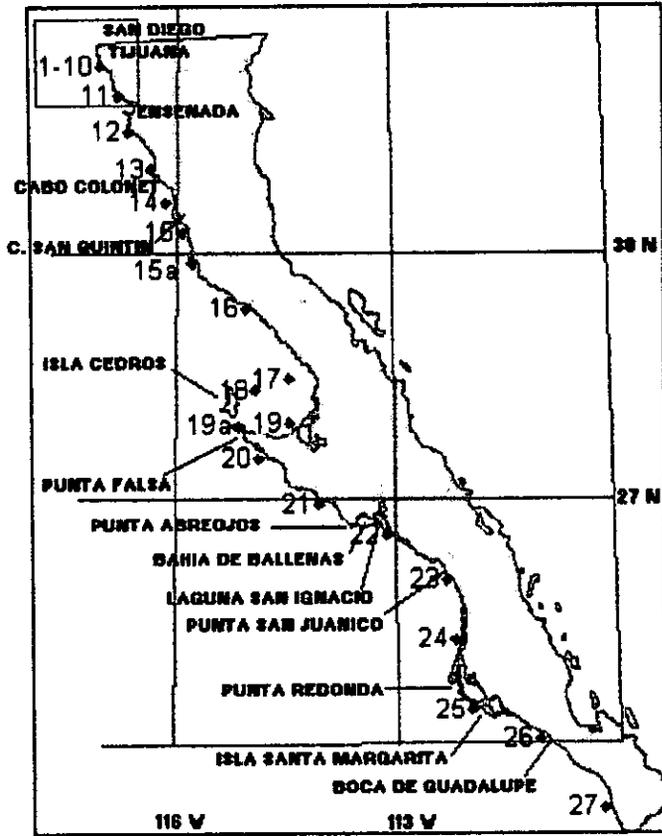
IV. ZONA DE ESTUDIO

Costa Occidental de Baja California

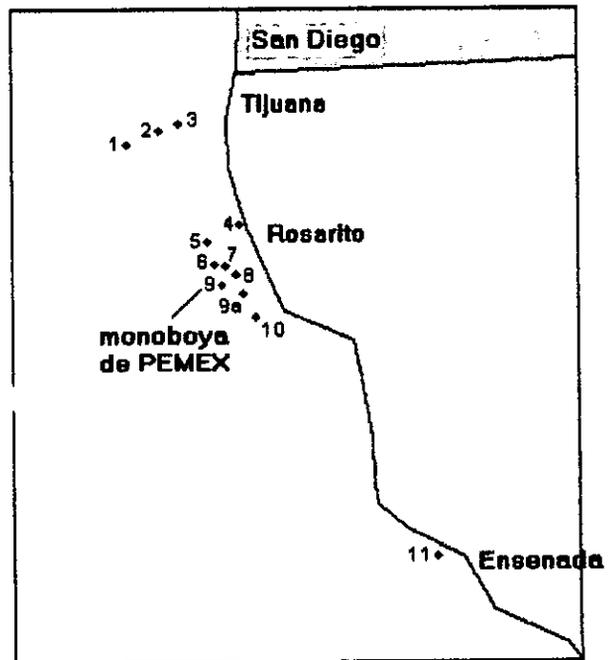
La zona de interés del presente estudio (Mapas 1 y 2) comprende la costa Occidental de Baja California desde la frontera con los Estados Unidos de Norteamérica hasta Cabo San Lucas, la cual se cubrió por medio de una red de 30 estaciones de muestreo por campaña durante dos cruceros oceanográficos desarrollados en el invierno de 1989 (primer muestreo) y la primavera de 1990 (segundo muestreo) a bordo del B/O "EL PUMA". La localidad y profundidad de dichas estaciones de muestreo puede observarse en el cuadro No.2.

Est	Prof. (m)	Latitud(N)	Longitud(W)	*Textura.
01	32	32° 29.8	117° 19.3	arena
02	40	32° 29.9	117° 14.1	arena
03	92	32° 30.0	117° 11.7	arena y lodo
04	14	32° 21.6	117° 05.8	arena
05	25	32° 20.8	117° 07.4	arena
06	18	32° 20.4	117° 07.0	arena
07	18	32° 20.3	117° 06.8	arena
08	17	32° 20.2	117° 06.6	arena
09	19	32° 20.0	117° 06.3	arena
09a	31	32° 19.8	117° 05.8	arena
10	39	32° 18.7	117° 05.6	arena
11	82	31° 56.6	116° 48.2	arena
12	37	31° 29.3	116° 39.3	arena
13	26	31° 07.5	116° 20.5	arena
14	24	30° 40.4	116° 06.6	arena
15	33	30° 18.0	115° 53.4	arena
15a	45	29° 50.6	115° 49.6	arena
16	36	29° 18.7	114° 58.6	lodo
17	88	28° 31.5	114° 26.5	lodo
18	150	28° 21.5	114° 46.1	arena y lodo
19	23	27° 55.9	114° 26.5	arena y limo
19a	38	27° 54.6	115° 06.0	lodo
20	100	27° 30.8	114° 50.1	arena y limo
21	62	26° 58.0	114° 03.0	arena y limo
22	28	26° 34.8	113° 09.0	arena y limo
23	27	26° 03.4	112° 21.0	arena y limo
24	29	25° 12.0	112° 13.0	arena y limo
25	86	24° 28.0	111° 59.8	arena y limo
26	28	24° 06.3	111° 06.7	arena y limo
27	118	23° 23.8	110° 15.5	arena y limo

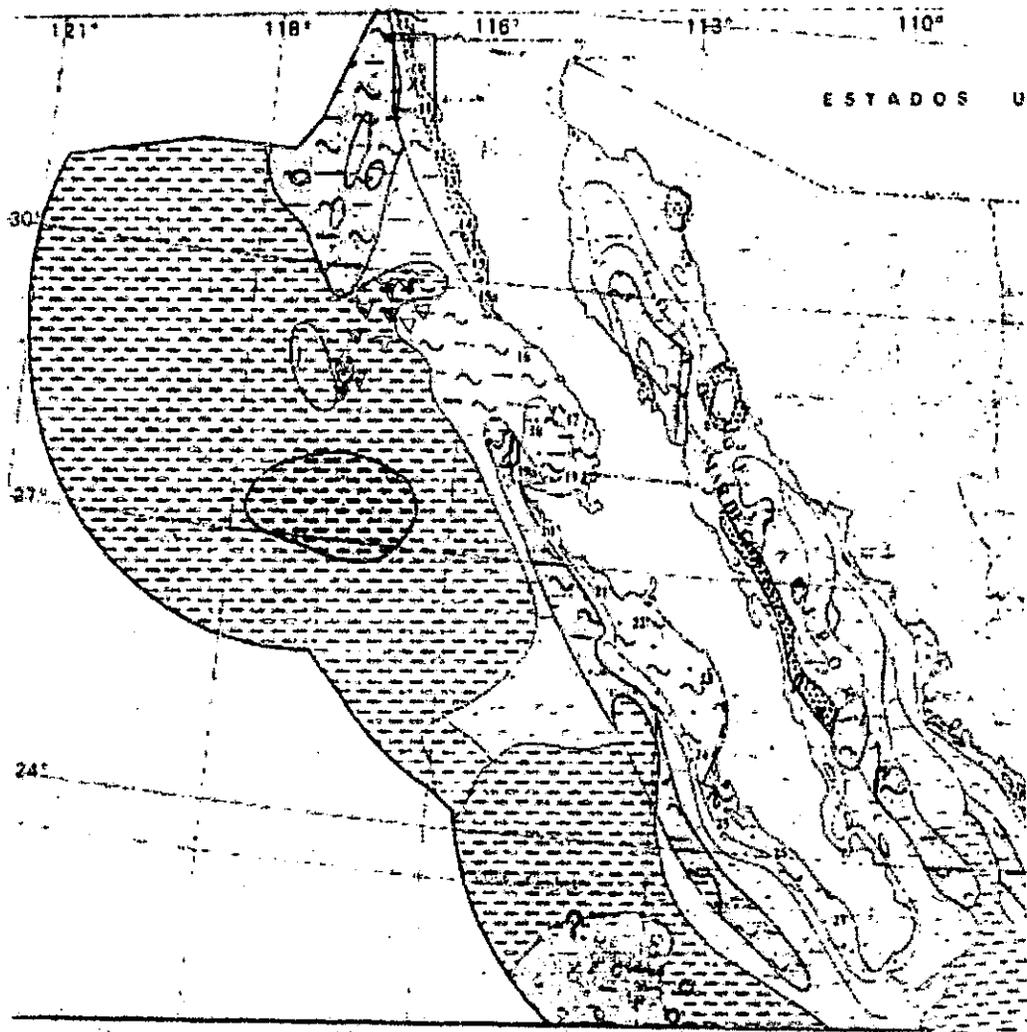
* la textura de los sedimentos fueron obtenidas por localización de las estaciones en el Mapa 3 reportado por Carranza-Edwards y Aguayo-Camargo, 1992.



Mapa 1. Área de Estudio y Estaciones de Muestreo



Mapa 2. Localización Estaciones Zona Norte



Características Texturales

	Arena
	Limo
	Arcilla
	Lodo
	Grava y arena
	Arena y limo
	Grava, arena y limo
	Arena y limo
	Grava y arcilla

Características Composicionales

	Terrígeno proximal
	Terrígeno distal
	Pelágico
	Minerales ferrometálicos
	Sedimento silíceo
	Sedimento calcáreo
	Marga
	Coque silíceos
	Coque calcáreos
	Rocas volcánicas

Mapa 3. Distribución de sedimentos (texturas) para la zona de estudio (Carranza-Edwards y Aguayo-Camargo, 1992)

La costa Occidental de la península de Baja California posee una longitud aproximada de 1250 km y se encuentra limitada al Este por el Sistema Californiano dentro de la provincia fisiográfica de la llanura costera de Baja California. En esta zona predominan costas y montañas con precipitaciones de invierno en la zona Norte, mientras que en la zona Sur son en verano. Las costas expuestas son erosionadas constantemente por olas de alta energía. Las mareas son importantes y producen corrientes con grandes velocidades, las cuales generan altas energías. La zona Norte (Mapa 2), se ubica en la parte sur de una gran Bahía abierta llamada "Southern California Bight" cuyo extremo Norte es Punta Concepción, en California, y su extremo sur no está bien definido: Dorman (1982) lo sitúa cerca de la frontera México-EUA., pero Jones (1971) considera que se extiende hasta punta Colonett, en Baja California.

Cuenta con 16 lagunas costeras, distribuidas a lo largo de la península, desde Ensenada hasta Cabo San Lucas, incluyendo también bahías y esteros. Carranza *et al.*, (1975) establece nueve unidades morfoestructónicas continentales para las costas mexicanas, según la clasificación tectónica de Inman y Nordstrom (1971), se trata de costas de subducción o costas de colisión continental, en este caso la Placa del Pacífico subduce bajo la Placa Americana. Con base en la clasificación geomorfológica y genética elaborada por Shepard en 1973, se presentan 3 clases de costas: 1) Primarias: formadas por depositación subaérea, por vientos; costas con dunas. 2) Secundarias: formadas por erosión debido al oleaje y 3) Con terrazas elevadas cortadas por el oleaje.

Topografía y batimetría: La costa oeste de Baja California presenta morfoestructuras principales reconocidas para los océanos mundiales. Lugo (1986) hace una descripción del relieve del fondo oceánico mexicano, dividiéndolo en varias provincias definidas por sus morfoestructuras. De acuerdo con este autor, el margen occidental de la Península de Baja California corresponde a la provincia II y las morfoestructuras que la definen son: la plataforma continental y el talud continental.

Plataforma continental: Tiene una amplitud muy irregular y en el extremo norte de la Península de Baja California alcanza aproximadamente 20 km de ancho. Al sur del paralelo 33° N disminuye a 3 km y se ensancha frente a Ensenada hasta 13 km; hacia el Sur alcanza de 15 a 30 km haciéndose más evidente este incremento en las grandes bahías con máximos de hasta 140 a 150 km de ancho, como sucede en bahía Sebastián Vizcaíno. En Bahía de Ballenas y San Juanico la plataforma tiene una extensión de 70 a 80 km, observándose bancos a profundidades de 18, 70 y 120 m. Frente a Todos Santos y en la región de Los Cabos, la plataforma está recortada y en el talud la pendiente es muy abrupta.

Talud continental: Se inicia frente a las costas de California, E.U.A. y termina frente a Cabo San Lucas, con más de 2000 km de longitud, perteneciendo al territorio mexicano 1300 km; está limitado al oriente por la Plataforma Continental.

Su relieve montañoso de fuerte pendiente se registra en especial al Norte del paralelo 31° y hacia el paralelo 33° alcanza una amplitud de 320 km (Lugo, 1986).

Sedimentología: Los estudios sedimentológicos del área son limitados; en general, los componentes sedimentarios que conforman la costa oeste de Baja California son: arcillas, limos, esqueletos calcáreos y silíceos de foraminíferos, diatomeas y radiolarios respectivamente, arenas costeras de tipo terrígeno en menor proporción, y de erosión de costas por el oleaje en mayor proporción, e importantes depósitos de fosforitas.

Gracias a ubicación de las muestras en el Mapa (3) de distribución de sedimentos por su textura, elaborado por Carranza-Edwards y Aguayo-Camargo (1992), es posible apreciar que las estaciones de muestreo corresponden a sedimentos con una textura de arena para las de la parte Norte de la península, arena y lodo para las del área frente a Isla Cedros y arena y limo para las del centro y Sur de la península.

La turbulencia es el factor más importante en la distribución de los sedimentos a lo largo de la costa formada por arenas con un tamaño mayor a 0.124 mm. La parte continental de Baja California contribuye con escasa cantidad de sedimentos clásticos hacia las cuencas sedimentarias de la costa Oeste (Krause, 1965). En el talud continental se reporta una tasa de sedimentación de 0.01-0.04 cm/año.

Temperatura y Salinidad: Frente a la costa oeste de Baja California, las características de la Corriente de California (de baja salinidad y baja temperatura) predominan en toda la zona; sin embargo, cerca de la costa pueden alterarse debido a surgencias y contracorrientes (Gómez-Valdés, 1983). Existe dentro de la región de la corriente de California una agua cálida de alta salinidad ubicada hacia el Oeste (Pacífico Norte Central) y al Sur en las cercanías con el Golfo de California.

Mareas: El régimen de mareas en toda la costa Oeste de Baja California es mixta con predominancia semidiurna con una gran desigualdad diurna; Generalmente ocurren dos pleamares y dos bajamares. Las amplitudes van aumentando desde Ensenada hasta alcanzar su valor máximo aproximadamente en Punta Abreojos, para disminuir hacia Cabo San Lucas (Grivel, 1986-1987). Este comportamiento se observa también a lo largo de la Costa del Pacífico Tropical.

Corrientes y surgencias: Sobre el sistema de la corriente de California, se ha realizado un gran número de observaciones oceanográficas. Desde 1941, CalCOFI conduce un programa sobre una amplia red de estaciones que prácticamente cubre toda una región (Eber y Wiley, 1976). En la costa Noroeste de la Península de Baja California, forma parte de la frontera Este de la corriente de California, siendo la continuación de la corriente del Pacífico Norte. El nombre de corriente de California se aplica al flujo hacia el Sur entre las latitudes de 48° a 23° N, en donde las aguas del Subártico convergen con las Ecuatoriales. El límite exterior de esta corriente lo representa la frontera entre las aguas del Subártico y las aguas del Pacífico Central del Este, a una distancia aproximada de 700 kilómetros de la costa (Sverdrup *et al.*, 1942).

El sistema de la corriente de California está comprendido por: a) corriente submarina (Hickey, 1979), b) la corriente de Davidson o contracorriente superficial, c) la contracorriente de California meridional y d) corriente de California (de naturaleza geostrofica con flujo de Norte a Sur, con un ancho de 1000 m y una profundidad de 500 m) (ver figura 2).

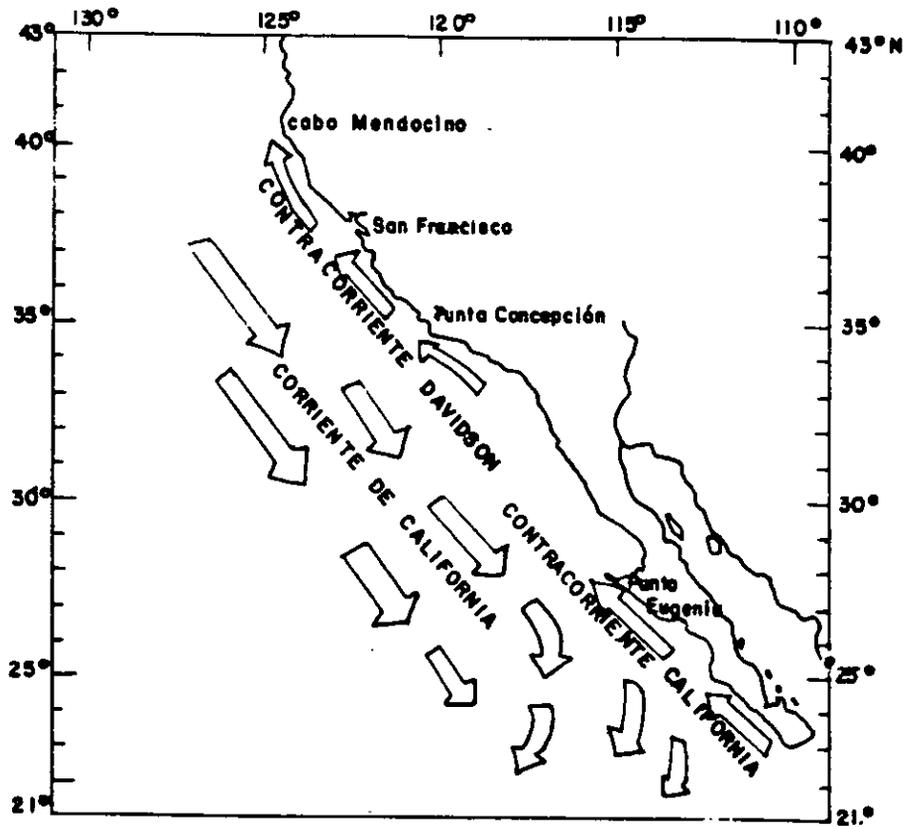


Figura 2. Corriente de California (Lanza , E.G. de la., 1991)

A lo largo de esta corriente se presenta el fenómeno de surgencias costeras que se caracteriza por un desplazamiento del agua superficial hacia mar adentro que es reemplazada por aguas subsuperficiales más frías y densas. Tal fenómeno es ocasionado por vientos dominantes del Noroeste (Chávez de Ochoa, 1975) en la costa Occidental de Baja California. Este fenómeno es de gran importancia, además de lo interesante del fenómeno físico, ya que provee a la zona eufótica de gran cantidad de nutrientes que por medio de la fotosíntesis son aprovechados por el fitoplancton y a través de una cadena alimenticia corta por el hombre (Ryther, 1986).

De forma global, el efecto producido por surgencias en la distribución de los parámetros físico-químicos del agua de mar es transportar las características del agua subsuperficial hacia la superficie del mar. Es así que durante una surgencia intensa se presenta en la superficie una mayor salinidad, densidad y nutrientes mientras que la temperatura y la concentración de oxígeno disminuyen.

Trabajos desarrollados por Gómez-Valdés en 1983 sugieren que las surgencias más intensas ocurren en promedio de abril a julio. Las aguas advectadas hacia la superficie provienen de profundidades inferiores a los 100 metros. La extensión hacia el mar de la estructura horizontal superficial típica de surgencias, se observa hasta aproximadamente los 50 kilómetros de la costa.

Estudios de las variaciones estacionales y espaciales de las surgencias frente a la costa oeste de Norteamérica, han mostrado que los valores máximos se observan en los primeros meses del año en el sur y migran hacia el norte conforme avanza el año (Bakun, 1973).

Con la llegada del otoño, al cesar el ascenso de las aguas subsuperficiales, se manifiesta en la superficie una contracorriente que se desplaza hacia el norte durante los meses de noviembre a enero y que siguiendo un curso próximo a la costa es perceptible cuando menos hasta el paralelo 48°N. Esta contracorriente, conocida con el nombre de Corriente de Davidson, bien definida en estos meses, deja de ser apreciable en la superficie al iniciarse el período de surgencias fuertes pero puede observarse en profundidad a lo largo de la costa de Baja California durante el resto del año.

Gómez-Valdés (1983) sugiere que la corriente de California presenta dos regiones de flujo máximo: una cerca de la costa y otra mar adentro. Siendo muy probable que el flujo cercano a la costa se rija por el patrón estacional de la componente del esfuerzo del viento paralelo a la costa.

En tanto que Winant y Bratkovich (1981) reportan corrientes a lo largo de la costa de California y hacia el Sur durante todo el año, con velocidad de 0.10 m/s.

Debido a esta dinámica, Warsh y sus colaboradores (1973) han detectado aguas provenientes de la corriente de California en las cercanías de la Isla Cerralbo (Dentro del Golfo de California). De acuerdo con Alvarez *et al.*, (1978) estas aguas penetran hasta los 25°N dentro del Golfo de California.

Oxígeno: En las aguas superficiales a lo largo de toda la costa Oeste, desde Rosarito hasta Cabo San Lucas, en una franja de 20 km de ancho, el patrón de distribución del oxígeno muestra una clara relación inversa con la temperatura; la concentración de oxígeno disminuye de Norte a Sur conforme aumenta la

temperatura. Asimismo, en los meses más cálidos se observa una disminución en el contenido de este gas (PEMEX, 1986).

Materia Orgánica: Aun son muy escasos los trabajos realizados sobre este tema, y a diferencia de lo que sucede con los nutrientes y el oxígeno, casi no hay estudios para puntos específicos como bahías y lagunas costeras. De acuerdo a un estudio publicado por PEMEX (1986) en el que se determina el contenido de sólidos suspendidos a lo largo de toda la costa, a profundidades de aproximadamente 5 metros y una distancia no mayor de 10 km, se tiene que en agosto (verano), hay un contenido entre 61 y 81.9 mg/l, los mayores a 101 mg/l se localizan generalmente pegados a la costa.

V) METODOLOGIA

La obtención de muestras representativas para el análisis químico, es uno de los puntos clave de cualquier programa de vigilancia ambiental, pues si se alteran o contaminan durante su colecta o transporte, los datos que se obtienen no tienen ningún valor. Por tal razón se extremaron las precauciones para garantizar la validez de los resultados.

Sedimentos marinos

Las muestras de sedimento de cada estación se colectaron empleando una draga van Veen; la cual proporciona muestras de sedimento superficial, siendo mínima la pérdida por lavado durante la recuperación. Del total de la muestra se tomaron 500 g de sedimento, se almacenaron en recipientes de vidrio lavados con detergente, agua destilada, acetona y hexano en ese orden, congelándose hasta el momento de su procesamiento.

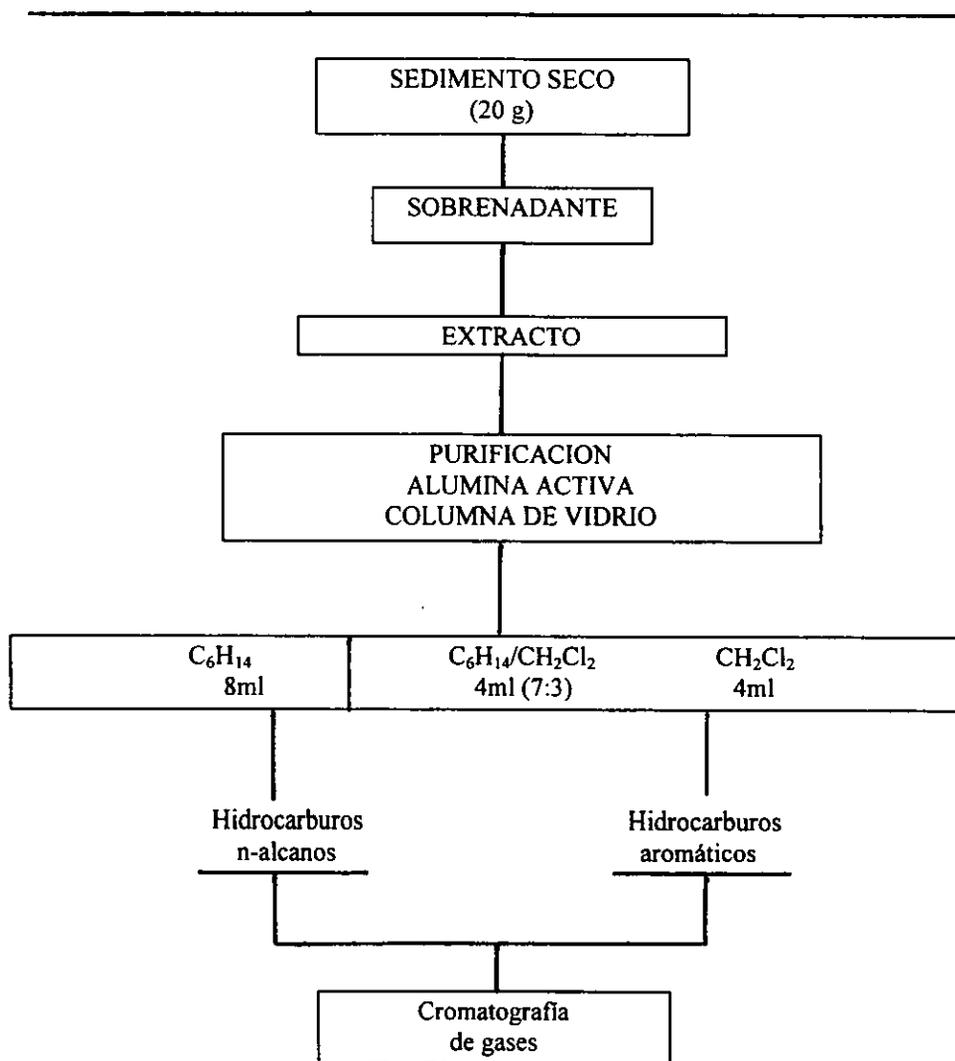
Método para el análisis de hidrocarburos del petróleo por cromatografía de gases capilar en sedimentos marinos (CARIPOL-Iocaribe, 1986).

5.1 Extracción

Las muestras se descongelan a temperatura ambiente, se colocan los sedimentos en charolas de papel aluminio y se secan a una temperatura de 50°C durante 48 horas. Una vez secas las muestras (Cuadro No. 3), se muelen en un mortero y el producto se pasa a través de un tamiz con abertura de malla de 0.250 mm. Se pesa una submuestra de 20 g del sedimento seco y homogenizado y se coloca en un matraz de fondo redondo de 500 ml, se agrega 100 ml de metanol y cuentas de ebullición. A una muestra del lote tomada al azar, se le agregan 200 µl del estándar de C₂₈ (octacosano). La muestra se lleva a reflujo durante 4 hrs. En cada lote de muestra a analizar se incluye un blanco de reactivos, sometido al mismo proceso descrito para las muestras. Cabe destacar que cada lote estuvo constituido por 5 muestras, por lo que para cada temporada de muestreo se corrieron 6 blancos de reactivos y 6 muestras con 200 µl de nC₂₈ a una concentración de 247.5 ppm (para la fracción alifática), recuperándose un 90% de dicho nC₂₈, gracias a lo cual fue posible llevar a cabo el ajuste correspondiente en las muestras problema.

De igual forma durante cada lote se efectuó la réplica de una de las muestras desde el inicio hasta el análisis por cromatografía, por lo que se puede decir que se efectuó una réplica de 20% de las muestras problema por temporada. Es importante destacar que para cada lote de muestras se corrió el estándar de alifáticos y aromáticos según fuera el caso del análisis cromatográfico que se estuviera desarrollando, esto con el fin de mantener las condiciones cromatográficas bajo condiciones confiables.

Se deja enfriar a temperatura ambiente y se trasvasa la fase alcohólica a un embudo de separación teniendo cuidado de no arrastrar sedimento. (nota: si el sedimento es muy fino, se decanta la fase alcohólica hasta donde sea posible, se le agregan 10 ml de metanol al matraz, se agita y se transfiere a un tubo de centrifuga. Se centrifuga durante cinco minutos y el sobrenadante se añade al embudo de separación. Se repite esta operación una vez más). La muestra en el embudo de separación se extrae con dos porciones de 25 ml de hexano cada una, la fase orgánica de hexano (50 ml) se seca sobre sulfato de sodio anhidro, se filtra y se concentra en un rotavapor hasta aproximadamente 5 ml, posteriormente se le hace pasar una corriente de nitrógeno hasta llevarla a 1 ml aproximadamente.



Cuadro No.3. Método para el análisis de hidrocarburos
(CARIPOL - Iocaribe, 1986).

5.2 Cromatografía en columna

Se empaca una columna cromatográfica de vidrio, de 50 cm x 1 cm de diámetro interno, provista con un tapón de lana de vidrio, con alúmina activada (3 g), sobre ésta se agrega una pequeña capa de sulfato de sodio anhidro, se lava tres veces con 2 ml de hexano. Hecho esto se agrega cuidadosamente a la columna con ayuda de una pipeta Pasteur el extracto concentrado de la muestra obtenido con anterioridad (1 ml aproximadamente). Se deja que el nivel de la disolución baje hasta la superficie del sulfato de sodio y se inicia el proceso de elución como se indica en el siguiente cuadro (La adición sucesiva del eluyente se realiza una vez que el anterior alcance la superficie de la columna).

Cuadro No. 4. Orden de elución

fracción	volumen de eluyente (ml)	disolvente	fracción resultante
1	4	hexano	alifática
2	4	hexano	disolvente
3	4	hexano-CH ₂ Cl ₂ 7:3	aromática
4	4	CH ₂ Cl ₂	aromática

Se colectan las fracciones 1 y 2, que contienen los alifáticos en un solo matraz bola de 125 ml y se lleva a sequedad usando un rotavapor. Se reconstituye con 100 µl de hexano y se analiza por cromatografía de gases.

Se colectan las fracciones 3 y 4, que contienen los compuestos aromáticos y se llevan a sequedad usando un rotavapor. Se reconstituyen con 100 µl de hexano y se analizan por cromatografía de gases.

5.3 Cromatografía de gases

El análisis de las fracciones se realiza empleando un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890 Serie II, equipado con una columna capilar de 30 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno, con 0.25 µm de grosor de película (SPB-5 fenil-metil silicón al 5%), y de acuerdo con las condiciones indicadas en el Cuadro 5.

La muestra reconstituida a 100 µl como fue indicado anteriormente, se inyecta con ayuda de una microjeringa Hamilton y la técnica de inyección sin división de flujo (splitless). Para este efecto, se limpia la microjeringa con hexano y se toma 1 µl de isooctano, 1 µl de aire, 1 µl de muestra, y 1 µl de aire inyectándose en el cromatógrafo. Esta técnica de llenado asegura que no quede muestra en la aguja, con lo que evita su evaporación prematura y la porción del solvente permite el lavado de la jeringa y la transferencia cuantitativa de la muestra al inyectar.

La identificación tanto de la fracción alifática como aromática se determino por comparación de los tiempos de retención con estandares externos contituidos por hidrocarburos lineales(n-alcenos en un rango de nC₉ a nC₃₆) inyectando un volumen de 1 µl (con una concentración de 100 ppm para cada uno de los constituyentes de la mezcla) y PAH s (mezcla compuesta por Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Benzo(g,h,i)perileno e Indeno(1,2-cd)pireno), inyectando 0.8 µl (con una concentración de 100 ppm para cada uno de los constituyentes de la mezcla) respectivamente. Para tener un mayor control cualitativo se efectuo una replica de un 20% de las muestras, asi como el corrimiento de el estandar tanto de alifáticos como de aromáticos, para cada lote de cinco muestras, lo cual nos permitio efectuar una calibración constante del equipo.

En el caso de los cromatogramas correspondientes a la fracción alifática, se efectúan las siguientes cuantificaciones como parámetros adicionales en la detección del origen de los hidrocarburos: Indice de Carbono Preferencial (ICP), Indice de Madurez (IM), relación Pristano/Fitano, relación n-alceno/isoprenoide y presencia de Mezcla Compleja No resuelta (UCM).

Detector:	Ionización de llama (FID)
Columna :	Capilar 30m x 0.32mm, 25µm de grosor de película, fase SPB-5 fenil-metil silicón al 5%.
Gas acarreador:	Helio, 99% pureza, 1ml/min.
Gas auxiliar:	Nitrógeno, 99% pureza, 30ml/min
Gas para detector	Aire 300 ml/min. Hidrógeno 30 ml/min.
Temp. de Inyector:	300°C, ambas fracciones.
Temp. de detector:	300°C, ambas fracciones.
Programa de temp:	Temp. inicial: 90°C alifáticos 40°C aromáticos Tiempo Inicial: 2 min. Rampa: 10°C/min. alifáticos 6°C/min. aromáticos Temp. final: 300°C alifáticos 300°C aromáticos Tiempo final: 27 min. alifáticos 45 min. aromáticos Tiempo de purga 0.5 min.
Tipo de inyección	Splitless

Cuadro 5. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

VI) RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1) Hidrocarburos alifáticos

Al llevar a cabo el análisis de los hidrocarburos en su fracción alifática para EL 1er. muestreo (Tabla 1) fue posible detectar altos niveles de éstos, en rangos de 6 ppm para las estaciones 21 y 22 localizadas en San Hipólito la primera y al sureste de Punta Abrejos y próxima a la Laguna San Ignacio la segunda, a 1175 ppm para la estación 18 localizada entre Bahía Santa Rosalía e Isla Cedros. La media aritmética para esta temporada de muestreo fue de 469 ppm presentándose una desviación estándar amplia de 299 ppm (ver Gráfica 1). En la misma Gráfica puede notarse que las estaciones donde se presenta una mayor concentración de hidrocarburos alifáticos, esto es por arriba de las 900 ppm, son la 7 (1033 ppm) situada en el área de la monoboya de PEMEX, la 14 (972 ppm) al sureste de Cabo Colonet, la 18 (1175 ppm) y la 26 (928 ppm) al Sureste de Isla Santa Margarita. En las cuatro estaciones antes mencionadas se presenta un ICP de 0.96, 0.97, 1.04 y 1.01, respectivamente, reflejando estos valores una tendencia muy próxima a la unidad, lo cual ha sido reportado como un indicador de aportes de tipo antrópico, lo anterior debido a que las cadenas de n-alcanos con número de carbonos impar y par están sensiblemente en proporciones iguales en hidrocarburos del petróleo (Poulicek, 1994).

Cabe destacar que en dos de las cuatro estaciones antes citadas (7 y 18) fue posible la detección del isoprenoide fitano, con valores de 2.0 ppm y 2.6 ppm respectivamente. Dicho isoprenoide ha sido vinculado con aportes antropogénico (Osterroht y Petrick. 1982).

Como se muestra en la Gráfica 1, la mayoría de las muestras, esto es el 63% del total caen en la franja de concentraciones por abajo de las 600 ppm y por arriba de las 200 ppm. Las estaciones que arrojaron una menor concentración, es decir en un rango por debajo de las 200 ppm fueron la 10 (150 ppm) localizada al Sureste de la monoboya, la 15 (150 ppm) al Sureste de Bahía San Quintín, y la 21 y 22 ya citadas. Los valores de ICP en dichas estaciones fueron de 1.06, 1.0, 1.2 y 1.9, respectivamente, siendo estos dos últimos de los valores más alejados a la unidad que se detectaron para la zona en esta temporada de muestreo, lo que sugiere posibles aportes de tipo biótico en estas. Al efectuar una revisión del tipo de alifáticos presentes en estas dos muestreos se pudo observar que predominaron los nC_{21,22} y 23, los cuales han sido reportados por Al-Saad y Al-Timari (1990) como originados por algas y posiblemente por zooplancton, bacterias y hongos, por lo que se presume que estos niveles son debidos a aportes generados en los ecosistemas costeros como la laguna San Ignacio.

TABLA 1

Valores de Isoprenoides, ICP, total n-alcenos (ppm), total HAPs (ppm) e hidrocarburos totales en sedimentos de la Costa Occidental de Baja California, México, durante el 1er. muestreo (invierno, 1989).

Estación	Prof. (m)	Pristano	Fitano	nC ₁₉ /F	n-alcenos pares	n-alcenos impares	ICP	Total n-alcenos	Total PAHs	Total HC
1	32	n.d	2.9	0.36	181	170	0.94	351	43	394
2	40	n.d	n.d		334	345	1.03	679	6.1	685
3	92	n.d	2.0	0.31	295	225	0.76	520	1.6	522
4	14	n.d	2.4		247	257	1.04	506	n.d	506
5	25	n.d	n.d		142	136	0.96	278	19	297
6	18	n.d	1.9	0.24	399	417	1.05	819	22.5	841
7	18	n.d	2.0	0.25	527	505	0.96	1033	1.0	1034
8	17	n.d	2.3	0.33	173	173	1.0	349	13.7	363
9	19	n.d	n.d		141	139	0.99	280	3.3	283
9a	31	N.D	N.D		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
10	39	n.d	n.d		73	78	1.06	150	14.4	164
11	82	n.d	n.d		238	243	1.02	481	6.0	487
12	37	n.d	n.d		272	286	1.05	557	2.7	560
13	26	n.d	n.d		170	172	1.01	343	12.7	356
14	24	n.d	n.d		493	479	0.97	972	24.6	997
15	33	n.d	n.d		75	75	1.0	150	20.4	170
15a	45	N.D	N.D		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
16	36	n.d	n.d		206	212	1.03	418	4.8	423
17	88	n.d	n.d		192	192	1.0	384	2.9	387
18	150	n.d	2.6	0.30	575	598	1.04	1175	8.7	1183
19	23	n.d	n.d		183	190	1.04	373	4.1	377
19a	38	n.d	3.2	0.33	122	116	0.95	241	n.d	241
20	100	N.D	N.D		N.D	N.D	N.D	N.D	21.1	21
21	62	n.d	n.d		2.6	3.1	1.2	6.0	1.1	7
22	28	n.d	n.d		2.1	3.9	1.9	6.0	6.5	13
23	27	n.d	n.d		147	147	1.0	294	23.6	318
24	29	n.d	3.4	0.33	222	223	1.0	448	27.7	476
25	86	n.d	n.d		184	188	1.02	372	35.4	407
26	28	n.d	4.4	0.28	459	465	1.01	928	3.8	932
27	118	n.d	n.d		273	276	1.01	549	7.8	557

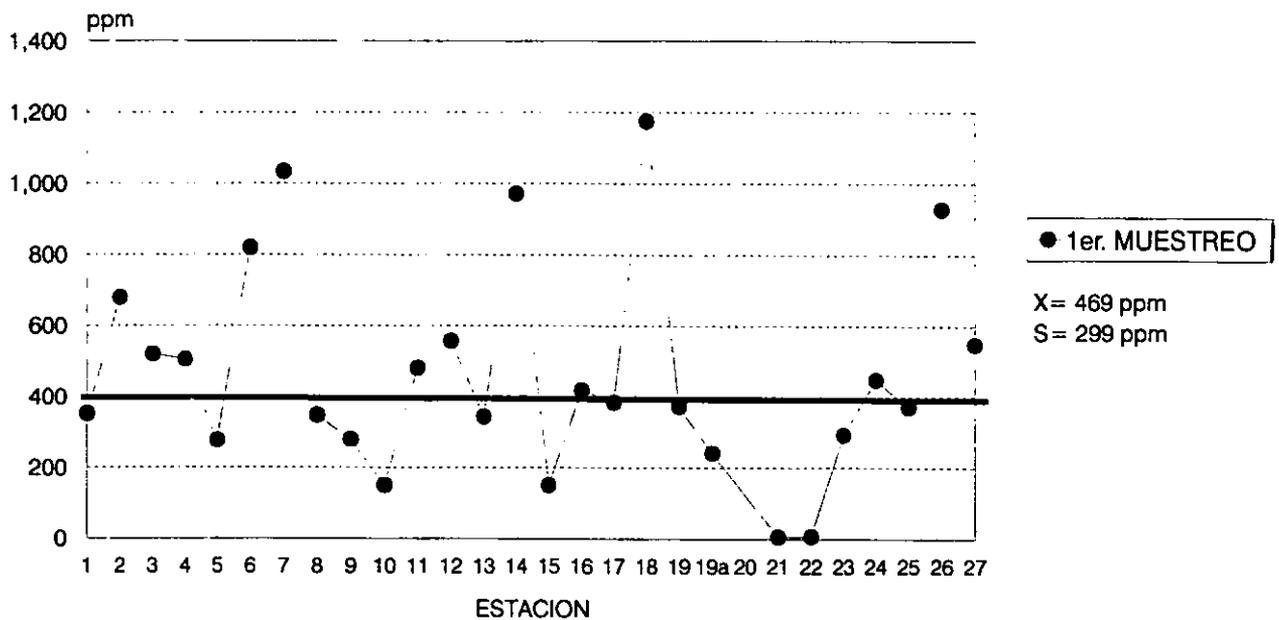
X= 1.03 469 13 465
 S= 0.2 299 11.4 306

Estaciones en las que se muestra cromatograma

n.d. = no detectado (límite de detección = 0.01 ppm)

N.D. = no determinado

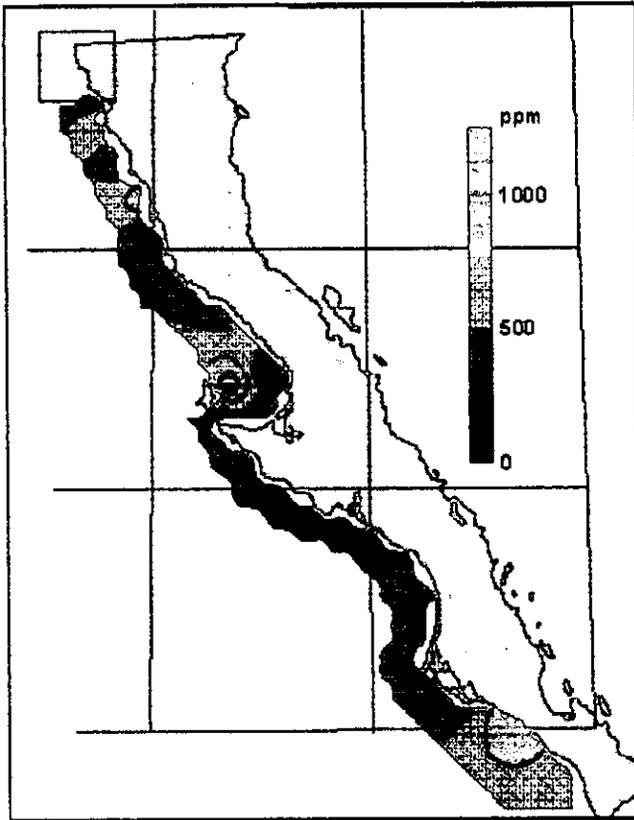
GRAF.1 NIVELES DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS TOTALES EN SEDIMENTOS



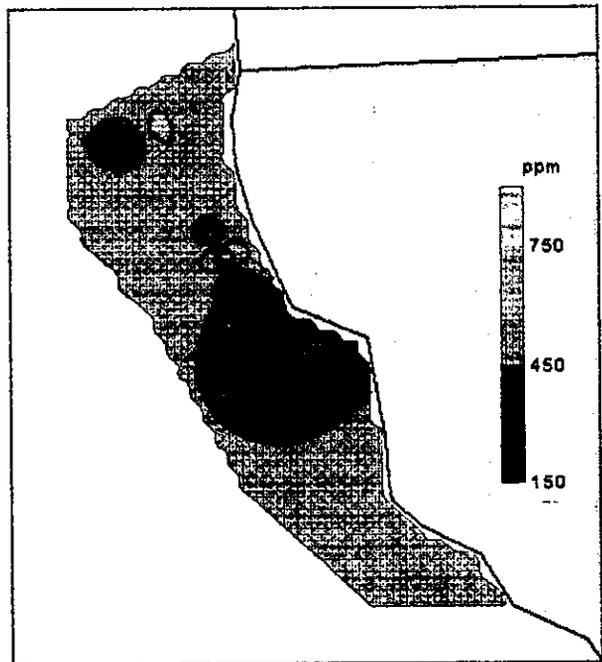
Debido a que fueron tomadas varias muestras muy próximas a la monoboya de PEMEX situada frente a Rosarito, al efectuar el análisis de interpolación fue necesario separar éstas del resto de las muestras, tomándose de la muestra 1 a la 11 para efectuar el análisis, sirviendo esta última muestra de “ancla” para efectuar el análisis para el resto del área de estudio. Cabe mencionar que debido a que esta área es pequeña, fue necesario aumentar la escala en los mapas correspondientes, esto con el fin de mejorar la apreciación de la misma.

Es así que al observar los Mapas 4 y 5 puede evidenciarse de forma global que las mayores concentraciones de hidrocarburos alifáticos en la península a lo largo de sus aproximados 1250 km de costa se encuentran localizadas en 5 puntos: a) Bahía San Román (entre Cabo Colonet al Norte y Cabo San Quintín al Sur), b) en las proximidades de Isla Cedros, c) al Sureste de Isla Santa Margarita (ver Mapa 4), d) zona fronteriza con los EUA., y e) monoboya de PEMEX (ver Mapa 5).

En el Mapa 4 se observa de igual forma, un desplazamiento de las isoclinas de concentración hacia el Norte de la península, aspecto que puede notarse frente a Isla Cedros. Dicho fenómeno puede ser explicado por el hecho que durante esta temporada de muestreo la corriente de California es debil, en tanto que la contracorriente de California se ve intensificada, por lo que posiblemente la ‘pluma’ de hidrocarburos se vea desplazada de Sur a Norte.



Mapa 4. Concentración de Hidrocarburos Alifáticos en Sedimentos Primer Muestreo



Mapa 5. Concentración de Hidrocarburos Alifáticos en Sedimentos Zona Norte Primer Muestreo

Para el 2o. muestreo (primavera) (Tabla 2), las concentraciones de alifáticos fluctuaron entre 87 ppm en la estación 9a, localizada en la zona de la monoboya de PEMEX, a 1455 ppm en la estación 22, situada al Sureste de Punta Abrejos. La media aritmética determinada fue de 539 ppm con una desviación también amplia de 323 ppm (ver Gráfica 2). En la misma gráfica se aprecia que las estaciones donde se presenta una mayor concentración de hidrocarburos alifáticos, es decir por arriba de las 900 ppm, fue la 7 (941 ppm) localizada en la zona de la monoboya de PEMEX, la 12 (1122 ppm) al Sureste de Punta Santo Tomás y muy próxima al Río del mismo nombre, la 21 (1173 ppm) en Punta San Hipólito y la 22 (1455 ppm) al Sureste de Punta Abrejos, la cual es muy posible se encuentre influenciada por la Laguna San Ignacio, siendo los valores de ICP de 1.11, 1.02, 1.07 y 1.01 respectivamente. De igual forma que en el 1er. muestreo, los valores de ICP se encuentran próximos a la unidad, lo cual nos habla de posibles aportes antrópicos. Importante es destacar que las estaciones 21 y 22 que presentaron las concentraciones menores durante el 1er. muestreo, además de los valores más alejados de la unidad en el parámetro ICP, durante el muestreo de primavera presentan un patrón totalmente diferente, es decir con concentraciones altas de alifáticos y valores de ICP muy próximos a la unidad, lo cual nos refleja que posiblemente existe una variación en la concentración de hidrocarburos con respecto al tiempo de muestreo.

Para esta temporada de muestreo, la mayoría de las muestras fluctuó principalmente de igual forma que en la anterior por debajo de las 600 ppm y por arriba de las 200 ppm., representando el 57% del total de las muestras. Las estaciones que arrojaron una menor concentración es decir por debajo de las 200 ppm fueron la 9a (87 ppm) como ya se citó, la 14 (192 ppm) en la Bahía San Román y al Sureste de Cabo Colonet, y la 16 al Sureste de Punta Canoas. Cabe destacar que la estación 14 durante el muestreo de invierno, por el contrario a lo sucedido durante primavera, presenta una de las más altas concentraciones de alifáticos en toda la zona de estudio, con un valor próximo a las 1000 ppm.

GRAF.2 NIVELES DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS TOTALES EN SEDIMENTOS

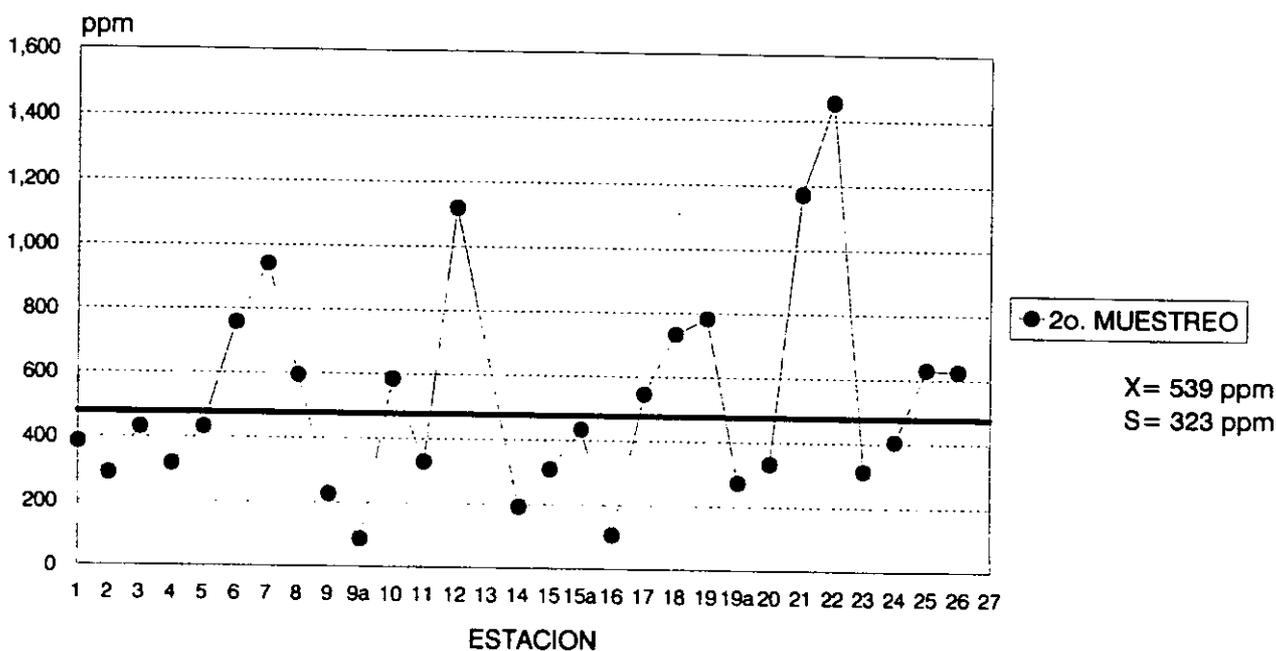


TABLA 2

Valores de Isoprenoides, ICP, total n-alcenos (ppm), total HAPs (ppm) e hidrocarburos totales en sedimentos de la Costa Occidental de Baja California, México, durante el 2o. muestreo (primavera, 1990)

Estación	Prof. (m)	Pristano	Fitano	nC ₁₇ /F	n-alcenos pares	n-alcenos impares	ICP	Total n-alcenos	Total PAHs	Total HC
1	32	n.d	n.d		191	192	1.0	384	5.1	389
2	40	n.d	n.d		140	147	1.05	287	5.6	293
3	92	n.d	1.8	0.25	202	225	1.10	431	6.9	438
4	14	n.d	n.d		153	164	1.08	317	8.1	325
5	25	n.d	n.d		210	221	1.05	431	7.5	439
6	18	n.d	n.d		367	391	1.06	758	12.5	771
7	18	n.d	n.d		445	495	1.11	941	31.1	972
8	17	n.d	n.d		294	300	1.02	595	9.1	604
9	19	n.d	n.d		110	117	1.06	226	11.5	238
9a	31	n.d	n.d		41	46	1.12	87	N.D	87
10	39	n.d	n.d		288	298	1.04	586	15.8	602
11	82	n.d	n.d		162	166	1.02	328	10.3	338
12	37	n.d	2.2	0.44	553	566	1.02	1122	7.2	1129
13	26	N.D	N.D		N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
14	24	n.d	n.d		87	105	1.21	192	21.9	214
15	33	n.d	n.d		155	154	0.99	310	12.4	322
15a	45	n.d	n.d		215	218	1.02	433	15.1	448
16	36	n.d	n.d		79	28	0.35	107	11.3	118
17	88	n.d	n.d		275	271	0.99	546	19.8	566
18	150	n.d	n.d		364	369	1.01	732	9.1	741
19	23	n.d	n.d		383	400	1.04	783	19.7	803
19a	38	n.d	n.d		138	136	0.98	274	12.5	287
20	100	n.d	n.d		303	330	1.09	633	14.5	648
21	62	n.d	n.d		567	606	1.07	1173	3.6	1177
22	28	n.d	n.d		723	732	1.01	1455	22	1477
23	27	n.d	n.d		154	159	1.03	313	26.9	340
24	29	n.d	1.8	0.60	201	202	1.0	405	11.6	417
25	86	n.d	2.8	0.28	319	308	0.96	630	2.6	633
26	28	n.d	2.5	0.28	310	312	1.0	625	10.5	636
27	118	N.D	N.D		N.D	N.D	N.D	N.D	2.1	2.1
							X= 1.02	539	12.6	522
							S= 0.14	323	7.2	342

Estaciones en las que se muestra cromatograma

n.d. = no detectado (límite de detección = 0.01 ppm)

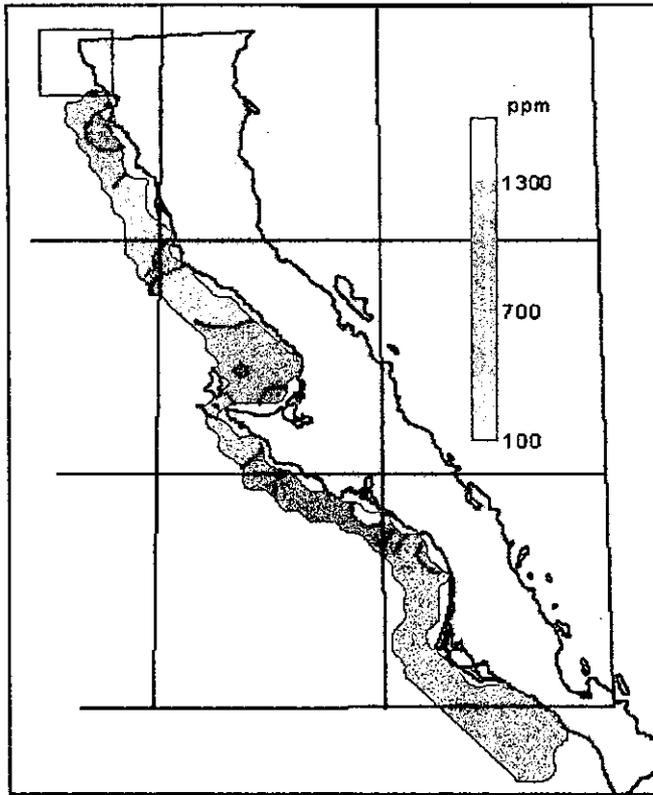
N.D.= no determinado

En el Mapa 6 se aprecian claramente 2 puntos con máximas concentraciones: a) al Sureste de Ensenada y próxima a Punta Santo Tomás diseminándose conforme se aleja de la costa y b) frente a Laguna San Ignacio al Sureste de Punta Abreojos y extendiéndose hasta Punta San Pedro. Una área que aunque de menor magnitud presenta concentraciones importantes es la situada frente a la Laguna Ojo de Liebre. Complementando con el Mapa 7, el cual presenta la parte Norte de la península para la misma temporada de muestreo, se nota otro punto importante en la concentración de alifáticos que es: c) en la cercanía de la monoboya de PEMEX y disminuyendo hacia el Sur. De igual forma, en este último mapa se pueden notar áreas con concentraciones más bajas aledañas, hacia el Sureste de la monoboya.

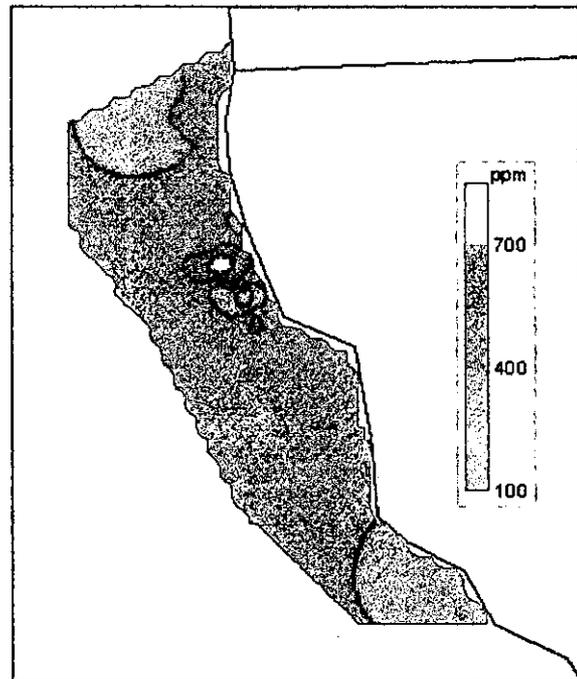
Al efectuar una comparación entre los mapas del muestreo de invierno y el de primavera podemos apreciar algunas diferencias en los puntos de máxima concentración de alifáticos. Siendo en la primera temporada de muestreo muy notorio los altos niveles frente a Bahía Vizcaíno y entre Isla Cedros diseminándose hacia el Norte de la península, tal comportamiento puede ser explicado ya que como lo reporten Schwartzlose y Reid (1972), durante esta época los vientos provenientes del Norte se debilitan e invierten de Sur a Norte en consecuencia, la Corriente de California es débil; la Corriente de Davidson tiene su máximo desarrollo y la Contracorriente del Sur lleva agua al Norte a lo largo de la costa. Además se observan grandes remolinos en Baja California Sur.

Por otra parte, durante la temporada de primavera, los puntos de máxima concentración se ven corridos hacia el Sur de la península, lo cual puede deberse a que como lo explica Lynn (1967), durante esta temporada hay fuertes vientos del Norte (desde la primavera hasta el otoño), que fortifican a la Corriente de California, que tiene su máxima extensión hacia el Sur, alcanzando en abril los 25°N. La Contracorriente desaparece por el cambio en la dirección de los vientos y se desarrollan intensivamente las surgencias.

De igual forma en ambos mapas (5 y 7) puede notarse que el área que mostro niveles apreciables de hidrocarburos alifáticos en ambos muestreos fue la de la monoboya, por lo que se sugiere que este sitio se encuentra impactado de forma crónica por este tipo de compuestos.

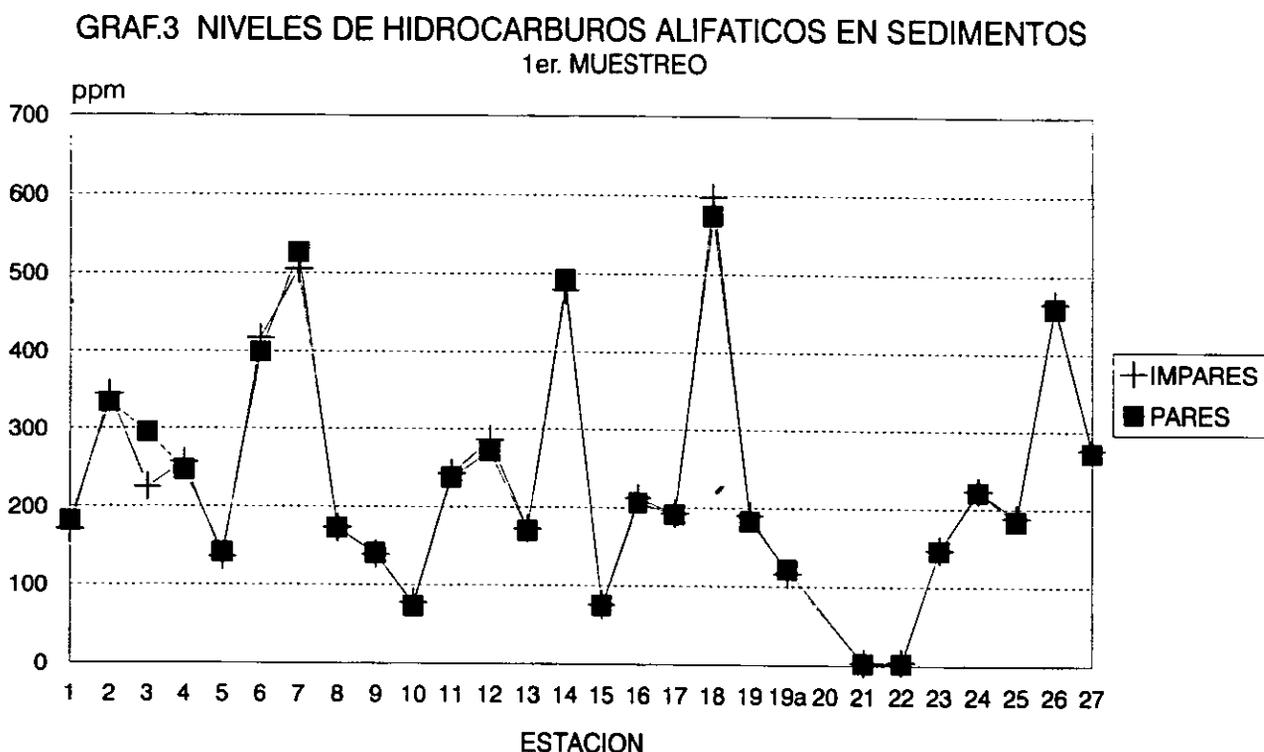


Mapa 6. Concentración de Hidrocarburos Alifáticos en Sedimentos Segundo Muestreo



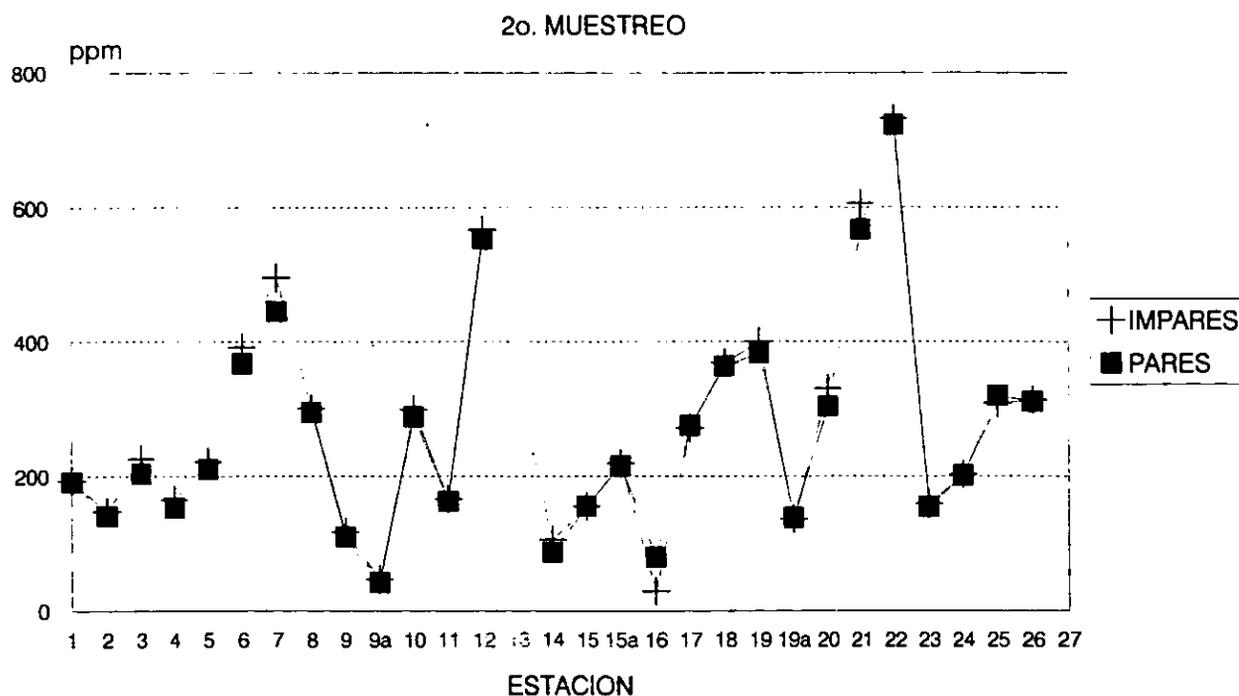
Mapa 7. Concentración de Hidrocarburos Alifáticos en Sedimento Zona Norte Segundo Muestreo

Al efectuar la correlación de hidrocarburos alifáticos con cadena compuesta por carbonos pares contra impares en todas las muestras del área en la colecta de invierno, se detectó una tendencia de una relación 1:1 (ver Gráfica 3), ésto es, un Índice de Carbono Preferencial (ICP) próximo a la unidad, con valores que oscilaron entre 0.68 a 1.05 con media de 0.9 y una desviación estándar de 0.2, reflejando posibles aportes antrópicos en el medio marino. La tendencia antes descrita se muestra de forma generalizada a excepción de las estaciones 3 (ICP= 0.76) localizada en la frontera con los E.U.A., 21 (ICP= 1.2) próxima a Punta San Hipólito y 22 (ICP= 1.9) al sureste de Bahía Ballenas, en estas dos últimas difícil de apreciar en el gráfico por sus bajas concentraciones.



En primavera, se presentó un comportamiento similar al de las estaciones de invierno, ya que se observó un gran traslapamiento de los hidrocarburos impares sobre los pares (Gráfica No. 4), siendo el ICP promedio de 1.02 con una desviación estándar de 0.14. En la gráfica se muestra que a excepción de las estaciones 7 (ICP= 1.11), 9a (ICP= 1.11), 14 (ICP= 1.21) y 16 (ICP= 0.35), -siendo la 9a y 14 difíciles de apreciar en el gráfico debido a sus bajas concentraciones-, el resto de las muestras reflejan una relación casi 1:1, comportamiento que nos señala un aporte de tipo antrópico en la mayoría de las muestras.

GRAF.4 NIVELES DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS EN SEDIMENTOS



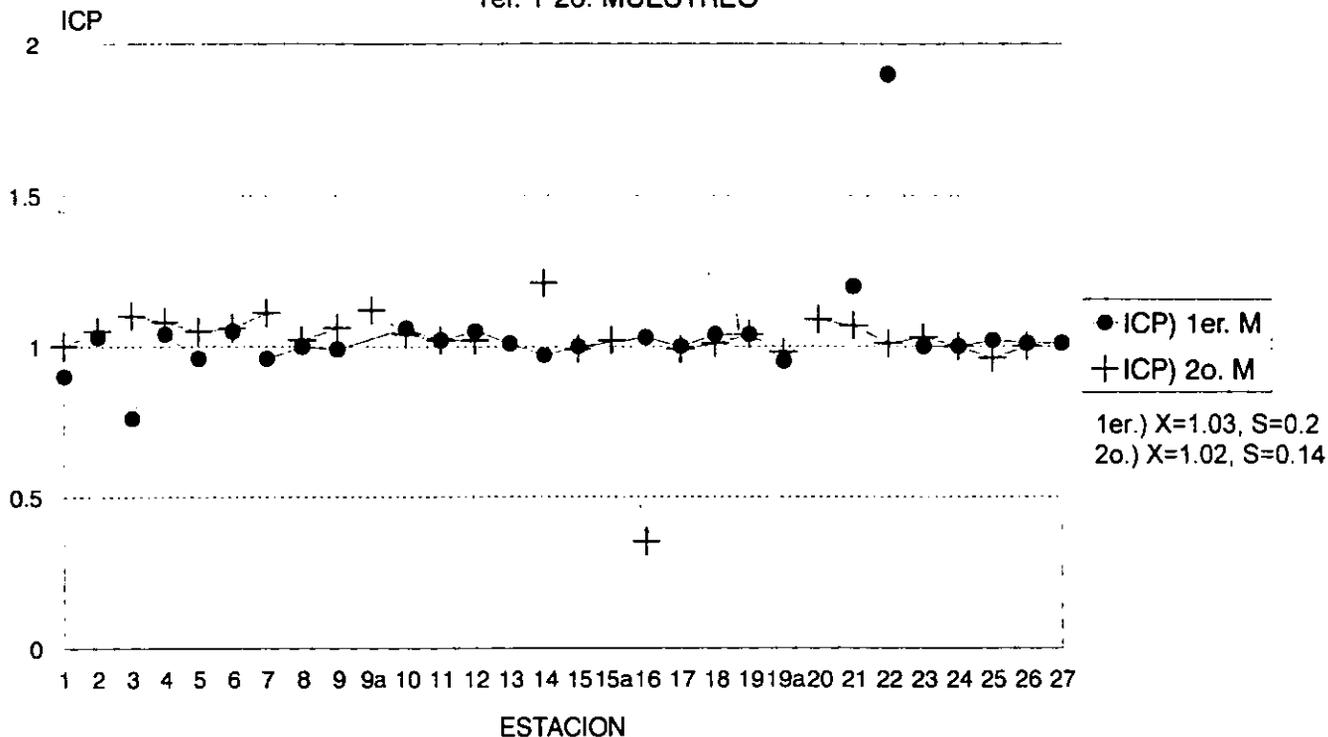
Al efectuar la graficación del ICP de ambas temporadas de muestreo (Gráfica 5) resulta más notorio lo antes expuesto. Se observa que las estaciones 3, 21 y 22 para el 1er. muestreo. Al efectuar un análisis de los alifáticos detectados en estas muestras se detectó que para la estación 3 inclusive se pudo cuantificar alifáticos tan ligeros como en nC10 y otros impares como el nC17, nC19, los cuales posiblemente son aportados por el plancton marino (Kennicutt *et al.*, 1987). En tanto que para la estaciones 21 y 22 predominaron los alifáticos 21 y 23, aportados posiblemente por algas bentónicas (Kennicutt *et al.*, 1987)

En tanto que el 2o. muestreo las estaciones 14 y 16 son las que se desplazan mayormente de la franja de la unidad, predominando para la estación 14 los alifáticos impares en el rango de nC17 a nC31 lo que nos habla de posibles aportes biogénicos tanto marinos como terrestres (Ehrhardt y Knap, 1989), en tanto que para la 16 predominaron los alifáticos con cadenas pares como el nC24 y nC32 reportado para plantas superiores (Ehrhardt y Knap, 1989).

De forma global en la zona de estudio se observa un comportamiento tendiente a una relación 1:1 casi generalizado en este parámetro para ambas temporadas de muestreo. Cabe destacar que varios autores (Poulicek, 1994; Volkman *et al.*, 1992) han vinculado este parámetro con aportes de tipo antrópico cuando el ICP se presenta próximo a la unidad. Por lo que para el análisis cualitativo de los hidrocarburos en muestras ambientales es de gran valor, aunado a la determinación de otros parámetros como el índice de madurez.

GRAF.5 INDICE DE CARBONO PREFERENCIAL

1er. Y 2o. MUESTREO



Indice de Madurez (IM)

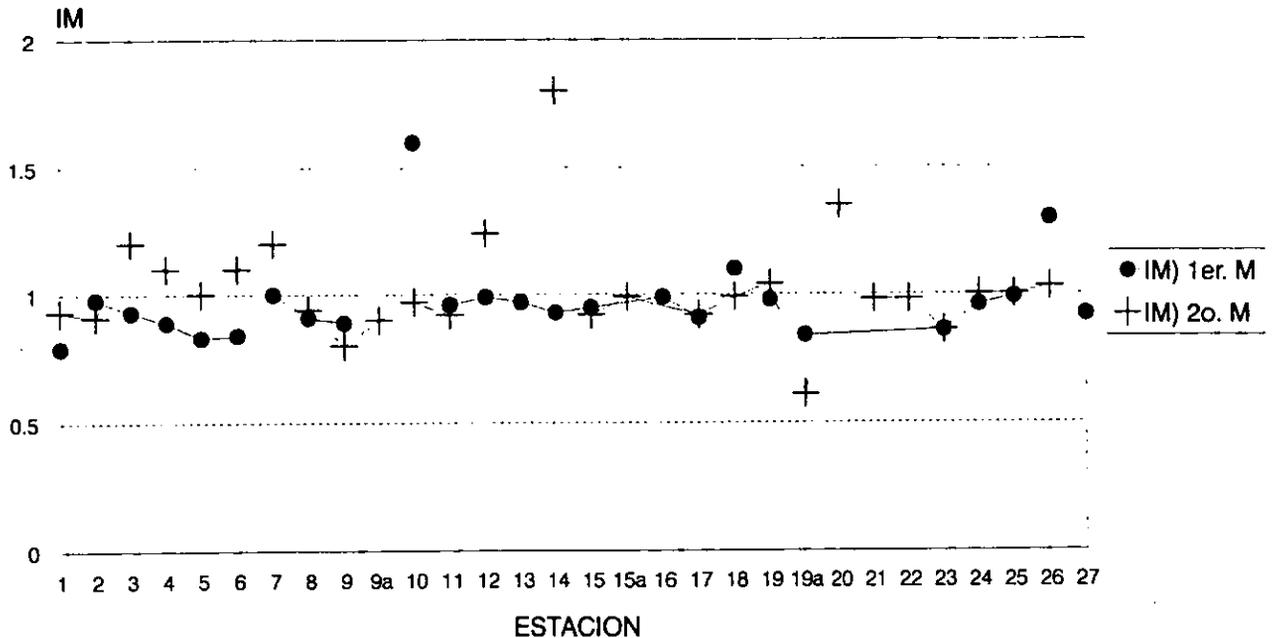
Un parámetro que ha sido también recomendado para determinar el posible origen de los hidrocarburos en el medio marino es el Índice de Madurez; dicho parámetro según reportes (Philippi, 1965), tiende a la unidad lo mismo que el Índice de Carbón Preferencial (Volkman et al., 1992), cuando la fuente de aporte es por hidrocarburos del petróleo.

En la Gráfica 6 se muestran los valores de IM determinados para el área de trabajo durante las dos temporadas de muestreo ($X=0.97$ y 1.03 respectivamente), en ella se puede apreciar que a excepción de la estación 10, la 26 y la 1 en menor magnitud, las demás estaciones para la temporada de invierno muestran un valor próximo a la unidad.

Para el caso de la primavera se presenta un comportamiento similar al de la primera temporada de muestreo, siendo casos excepcionales las estaciones 3, 7, 12, 14, 19a y 20.

Al comparar la gráfica de IM con la de ICP (Gráfica 5), podemos apreciar que el comportamiento es similar para ambos parámetros, viéndose un tanto magnificados las dispersiones de la unidad en el Índice de Madurez, por lo que tales resultados tienden a reforzar el que ambos parámetros sirven para determinar el posible origen de los hidrocarburos, siendo un reflejo la tendencia de ambos parámetros de posibles aportes de tipo antrópica.

GRAF.6 INDICE DE MADUREZ
1er. Y 2o. MUESTREO



Isoprenoides

Como puede apreciarse en las Tablas 1 y 2, el isoprenoide pristano no pudo ser detectado en ninguna de las estaciones, tanto en invierno como en primavera. Dicho isoprenoide ha sido reportado como un terpenoide que se deriva estructuralmente del isopreno (2 metil-1:3 butadieno), este isoprenoide es el precursor de gran variedad de moléculas vegetales y animales, incluyendo esteroides y carotenoides (Tissot y Welte, 1978).

El fitano, el cual ha sido reportado como un isoprenoide antrópico se detectó en el 33.3% de las estaciones en invierno, con un intervalo de 1.9 ppm para la estación 6, localizada en la zona de la monoboya, a 4.4 ppm para la estación 26, localizada al sur de la Isla Santa Margarita entre Boca Flor de Malva y Boca de Guadalupe. Cabe destacar que las muestras en que fue detectado este isoprenoide se localizan principalmente en la zona fronteriza con EUA, la zona de la monoboya, dos muestras próximas a la Isla Cedros y Punta Falsa respectivamente, y un par de estaciones hacia el sur de la península (24 y 26), estas dos últimas próximas a desembocaduras como la Boca de Soledad y Boca de Guadalupe.

Para las muestras de primavera el comportamiento en cuanto al fitano fue un tanto diferente dado que sólo en el 17% de las muestras pudo ser detectado este isoprenoide, con concentraciones que fluctuaron de 1.8 ppm para las estaciones 3, localizadas en la zona fronteriza con los EUA., a 2.8 ppm en la estación 25 situado frente a la Isla de Santa Margarita. A excepción de la muestra fronteriza y de la estación 12 localizada al sur de punta Santo Tomás donde también fue detectado el fitano y que muy posiblemente esté influenciada por el río del mismo nombre, las demás muestras con presencia de este isoprenoide se localizaron en la zona sur de la península, esto es, en las proximidades de la Isla de Santa Margarita tanto hacia el Norte como al Sureste de esta. Es importante destacar que el área antes citada presenta la presencia del fitano en ambas temporadas de muestreo,

lo cual se deba posiblemente a que esta es una zona de intenso tráfico, tanto náutico como aéreo. Además de que existen una gran cantidad de afluentes en ella, por lo que se sugiere al igual que en la zona de la monoboya y en la desembocadura del Río San Ignacio, que los aportes sean de tipo antrópico.

Sobra decir que debido a la no detección del pristano, la relación pristano/fitano que se tenía planeado determinar no fue posible llevarla a cabo, lo mismo que la relación nC17/pristano.

En tanto que la relación nC18/fitano pudo ser determinada en el 37% de la muestras para la temporada de invierno, con un valor medio de 3.34 ppm y una desviación estandar de 0.42 ppm. Para el caso de la primavera, la relación unicamente pudo ser calculada en el 18% de las muestras con una media de 3 ppm y una desviación de 1 ppm. Dichos resultados aunque calculados en pocas muestras nos puede reflejar una mayor presencia de este isoprenoide derivado según reportes (Anderlini *et al.*, 1981) de hidrocarburos del petróleo, así como una baja velocidad de degradación por parte de los microorganismos para la zona, ya que como ha sido reportado por algunos autores (Quintero y Díaz, 1994), al encontrarse en el ambiente ambos compuestos, es más difícil para los microorganismos la degradación del isoprenoide, esto debido a su estructura.

Caracterización de hidrocarburos alifáticos

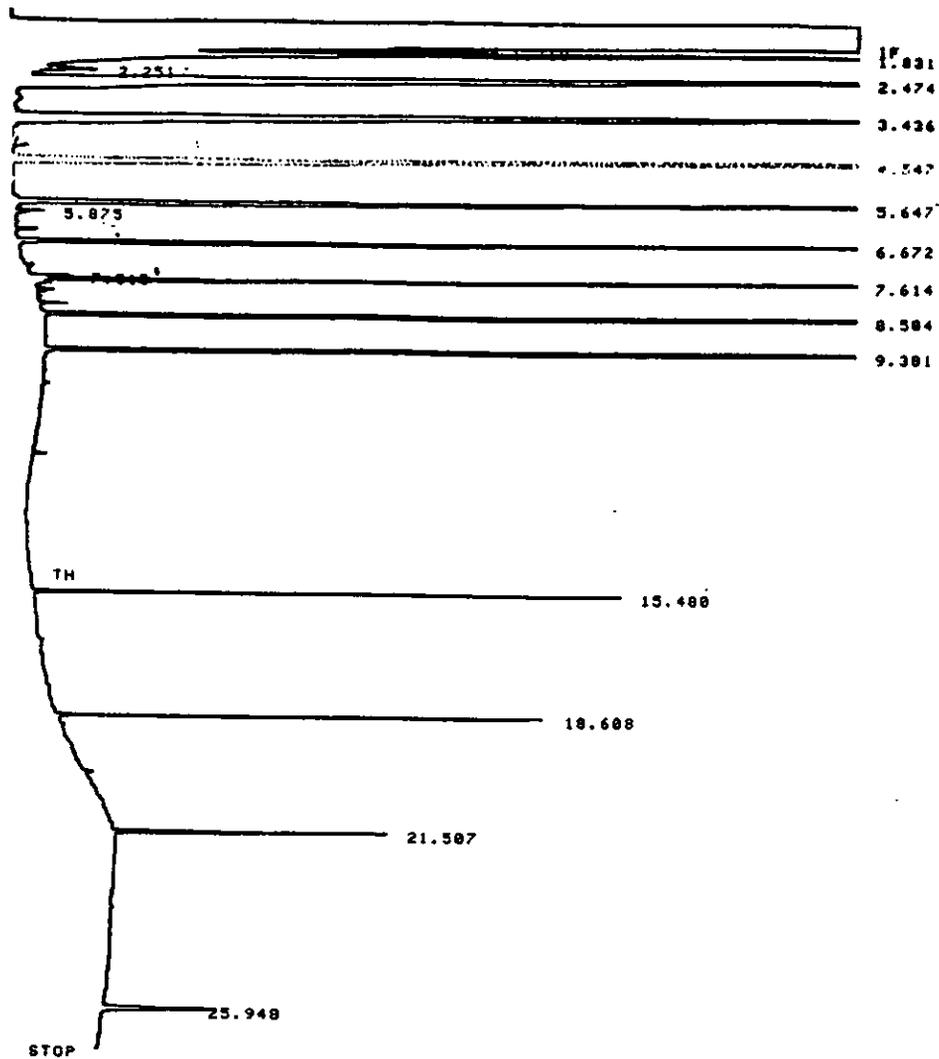
Al efectuar la caracterización de los hidrocarburos de la zona se seleccionaron algunos cromatogramas (estaciones sombreadas en las Tablas 1 y 2). Para invierno en la mayoría de las muestras el intervalo de alifáticos que se detectaron fue del nC17 a nC32 aunque en algunos casos se presentaron sedimentos con alcanos cortos como el nC10 (estación 3) o el nC15 (estaciones 8 y 26) y con cadenas largas como el nC34 (estaciones 6, 7, 18, 21 y 22). Este amplio rango de alifáticos ha sido reportado (Macías-Zamora, 1996) para sedimentos con aportes antrópicos, aunado con parámetros como el ICP e IM próximos a la unidad, UCM detectable y presencia de fitano entre otros, situación que se presento en varias de las estaciones de muestreo de este trabajo.

Es pertinente acotar que la presencia de compuestos tan ligeros como el nC10 e incluso nC15 en el medio marino no es frecuente ya que éstos son muy volátiles, su presencia en el momento de muestreo puede deberse a que sean de reciente introducción o a factores ambientales propicios, es decir que su introducción se diera en condiciones de baja temperatura ambiental y/o poco oleaje. Es importante destacar que según estudios realizados por Ehrhardt y Knap (1989), sugieren que compuestos tan ligeros son de gran biodisponibilidad para los organismos acuáticos dada su alta solubilidad. La biodisponibilidad de estos hidrocarburos estriba en que ser reintroducidos a los procesos biológicos. Los autores antes citados sugieren que el nC15 y nC17 son más factibles de ser reintroducidos a estos procesos por el plancton y las algas bentónicas. En tanto que los alcanos largos como el nC34 han sido sugeridos ya sea para hidrocarburos del petróleo

como podría ser el caso de las estaciones 6 y 7, pero también para por aportes de origen biogénico, especialmente por plantas superiores, que podrían estar siendo introducidos desde la línea de costa o bien por desembocaduras de Ríos, como es el caso de la estación 22 situada frente a la Bahía San Ignacio y alimentada por el Río del mismo nombre.

Los cromatogramas que se muestran en la Figura 3, muestran en primer término el estándar con 13 alcanos, corrido bajo las condiciones indicadas en el Cuadro No.5, en este cromatograma también se anexa una tabla que contiene entre otros parámetros los Tiempo de Retención (RT) y el área de pico para los diferentes alcanos. En el inciso A) de esta figura se presentan los cromatogramas de las estaciones 1, 7, 8, 14, 22, 23 y 25 correspondientes a invierno de 1989, en todos ellos a excepción de la estación 22 que arrojó concentraciones muy bajas, se observa una distribución normal, con un rango de n-alcanos de los nC15 a nC34, con un máximo en nC21. En algunos cromatogramas (estación 7 y 14) se aprecia una distribución un tanto bimodal, con un máximo secundario próximo al nC31, lo anterior ha sido sugerido (Macías-Zamora, 1996) como indicador de que los hidrocarburos detectados no provengan de una sola fuente. De igual forma, en todas las estaciones pudo ser detectada una Mezcla Compleja No resuelta (UCM); la cual está constituida según Gough y Rowland (1990), por una mezcla de alcanos ramificados, acíclicos y monocíclicos que no llegan a ser resueltos en compuestos individuales por la columna cromatográfica. Este parámetro fue puesto en tela de juicio por considerarse que estaba en función de las condiciones cromatográficas empleadas (Gearing *et al.*, 1976). Actualmente con el uso extendido de las columnas capilares se ha demostrado que la presencia del "hump" como también es conocido, es un buen indicador de posibles aportes antrópicos (VenKatesan *et al.*, 1980).

Figura 3. Algunos cromatogramas de la fracción alifática.
(estandar y estaciones 1,7,8,14,22, 23 y 25)
A) 1er. muestreo
B) 2o. muestreo

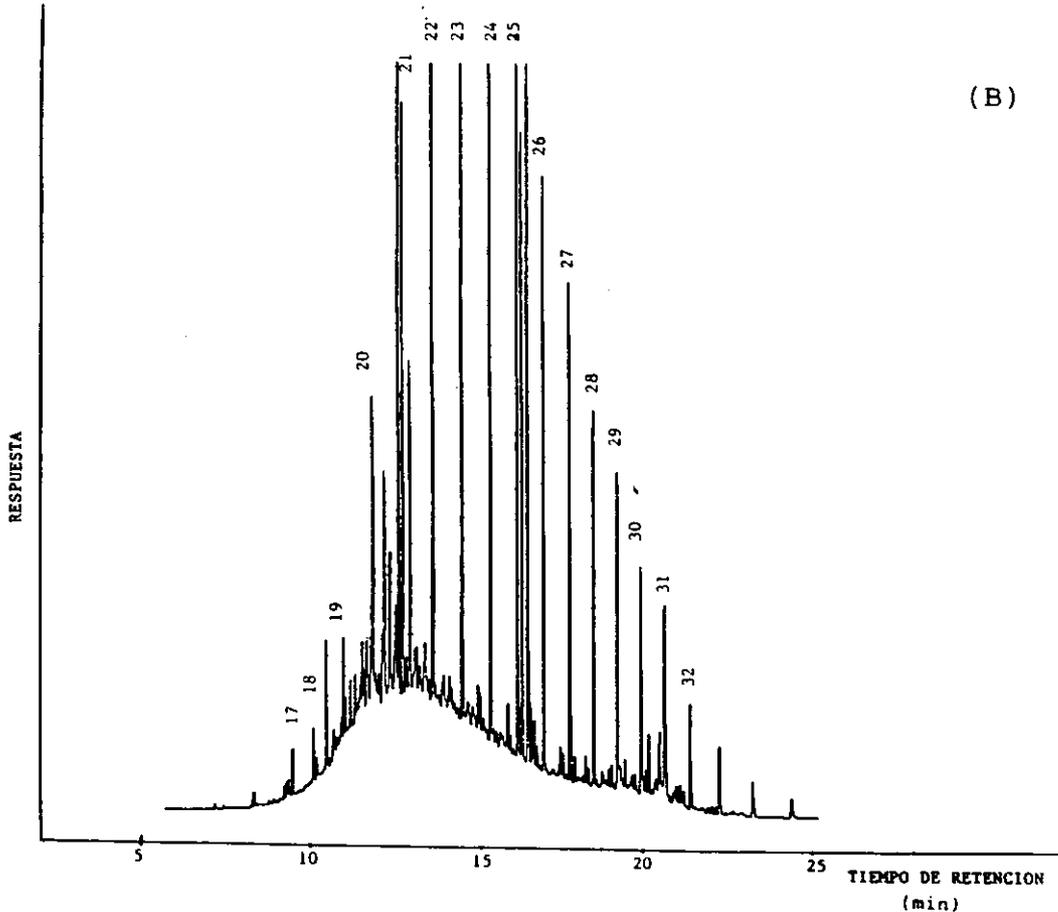
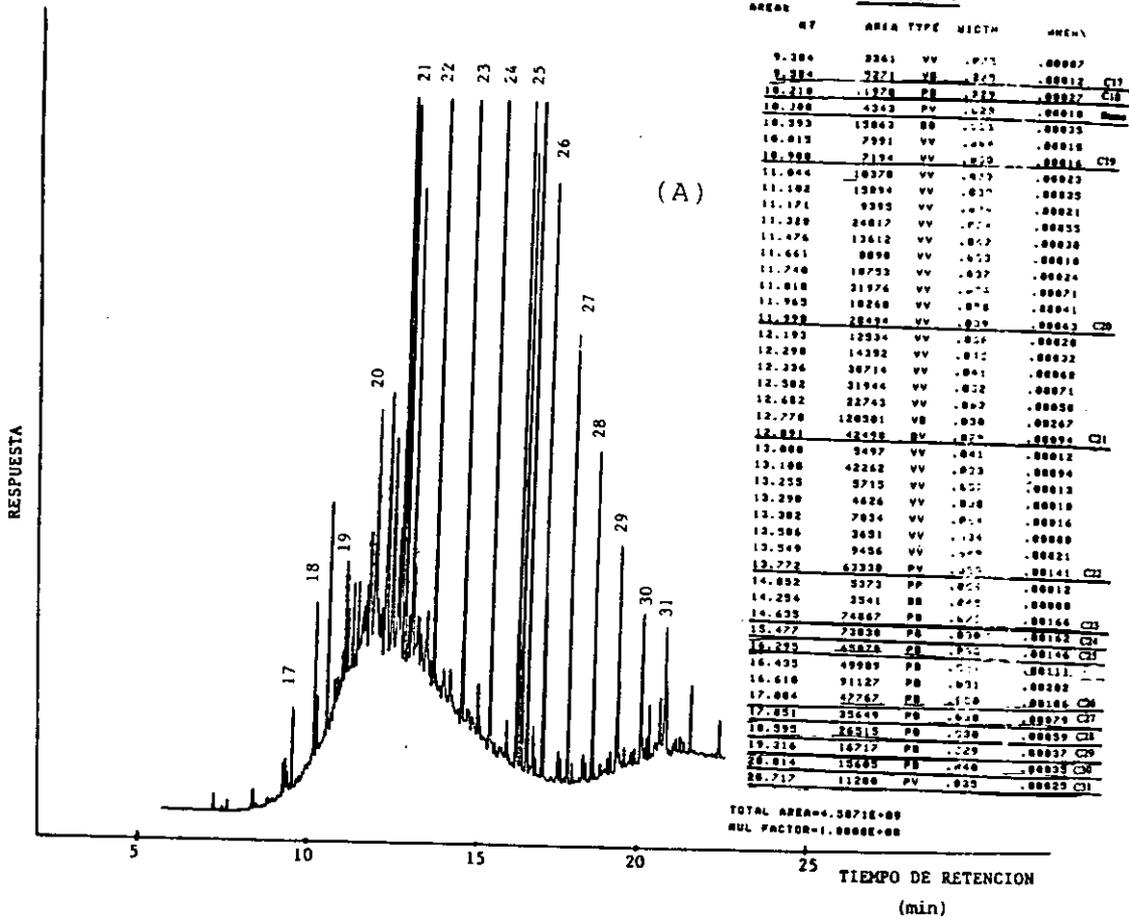


IDENTIFIER : STANDAR ALIF
ESTD-AREA

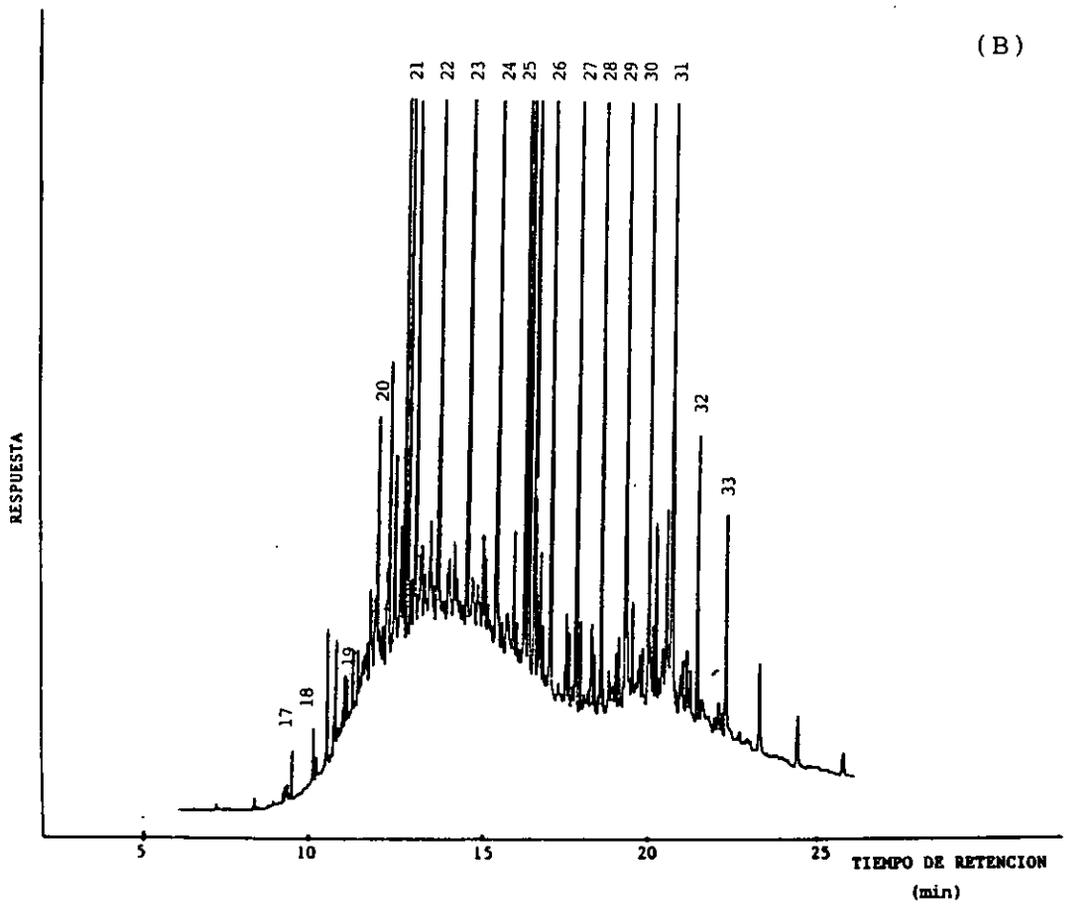
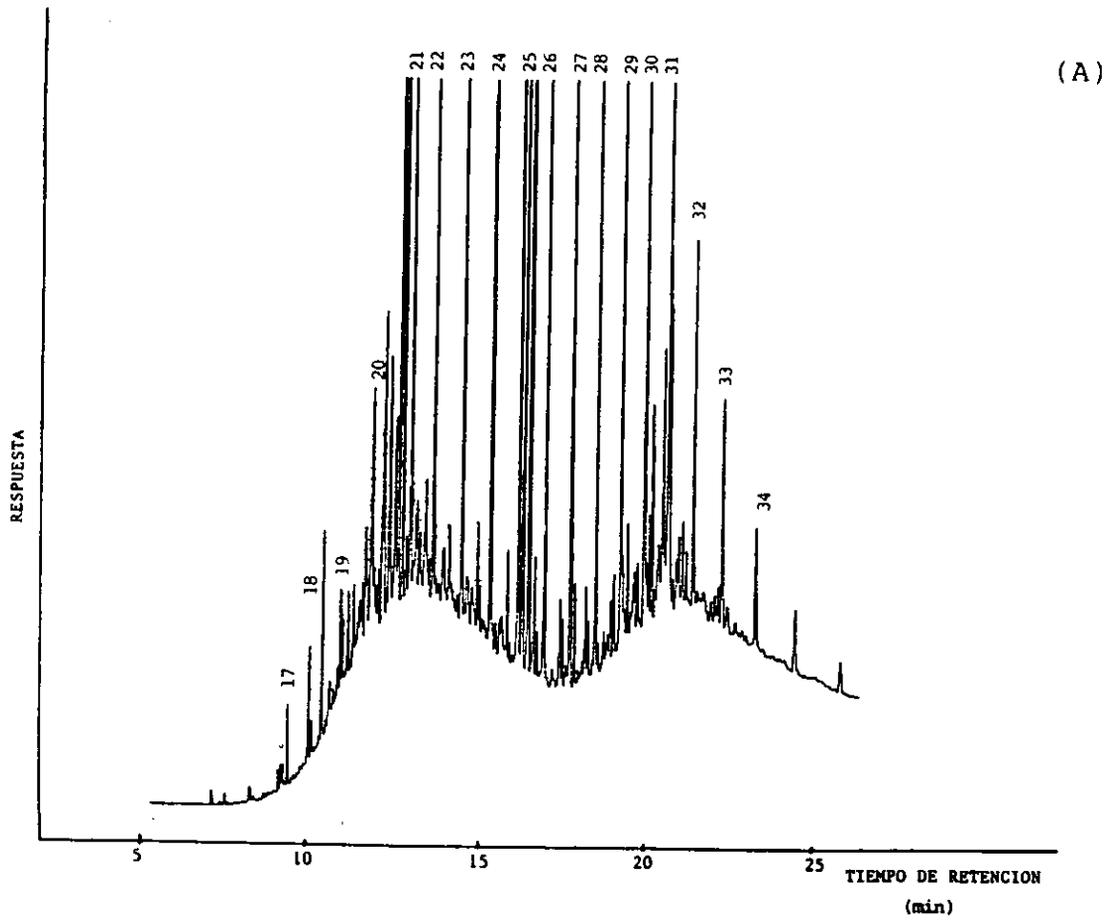
RT	TYPE	AREA	WIDTH	HEIGHT	CALC	AMOUNT	NAME
1.831	BB	141748	.832	73837	1	86.000	C9
2.474	PB	355329	.848	124877	2	86.000	C10
3.436	PB	378171	.847	138644	3	86.000	C11
4.547	PB	433182	.841	174666	4	86.000	C12
5.647	PB	553882	.835	261963	5	86.000	C13
6.672	PB	573197	.832	295988	6	86.000	C14
7.614	VB	468558	.838	259782	7	86.000	C15
8.584	PB	538502	.832	288528	8	86.000	C16
9.381	PB	564239	.835	278299	9R	86.000	C17
15.480	PB	37922	.828	22332	10	200.000	C24
18.608	PB	32895	.838	18489	11	200.000	C28
21.587	BB	23542	.838	18437	12	200.000	C32
25.948	BB	18688	.873	4229	13	200.000	C36

TOTAL AREA=6.5589E+09
MUL FACTOR=1.0000E+00

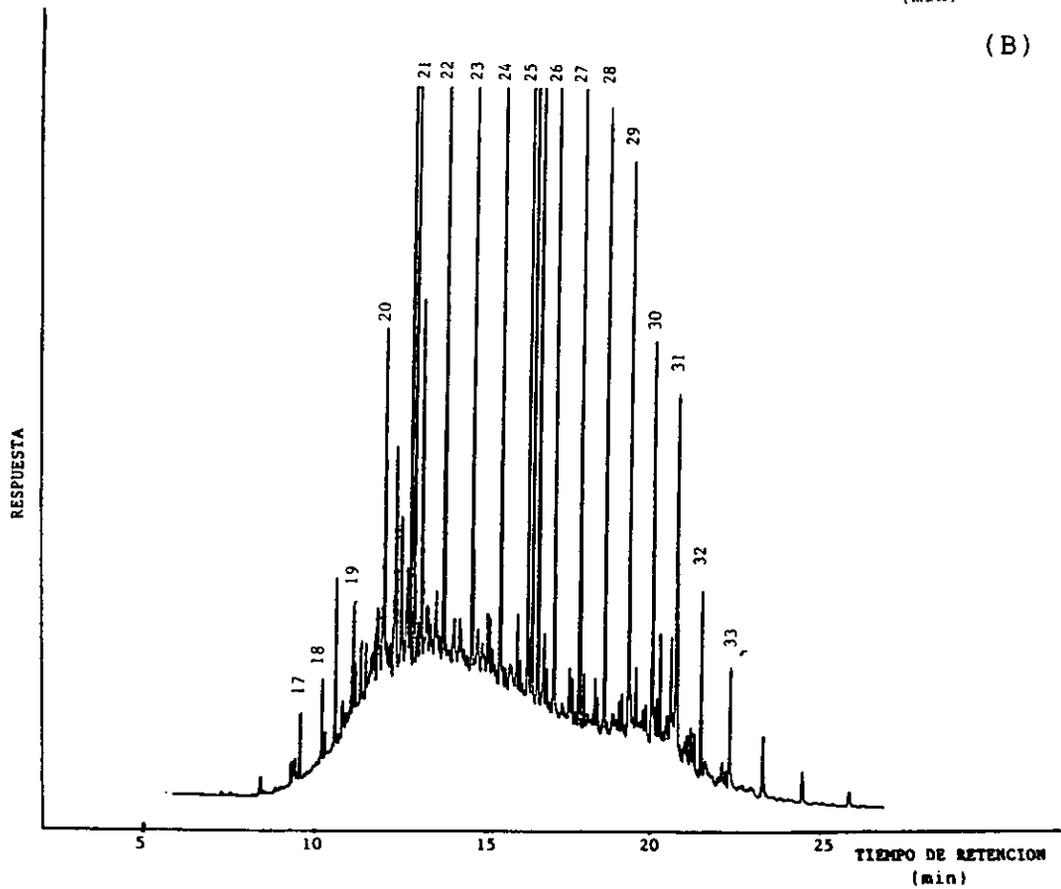
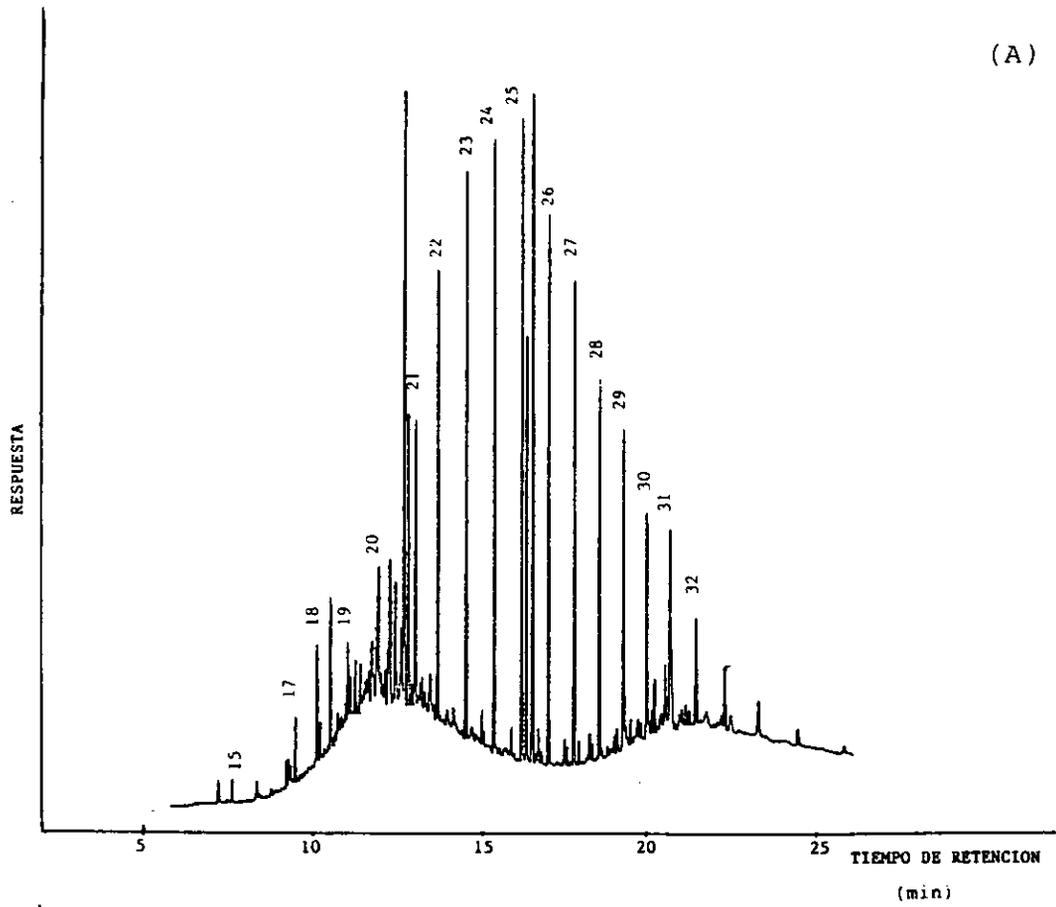
Estandar de hidrocarburos alifáticos.



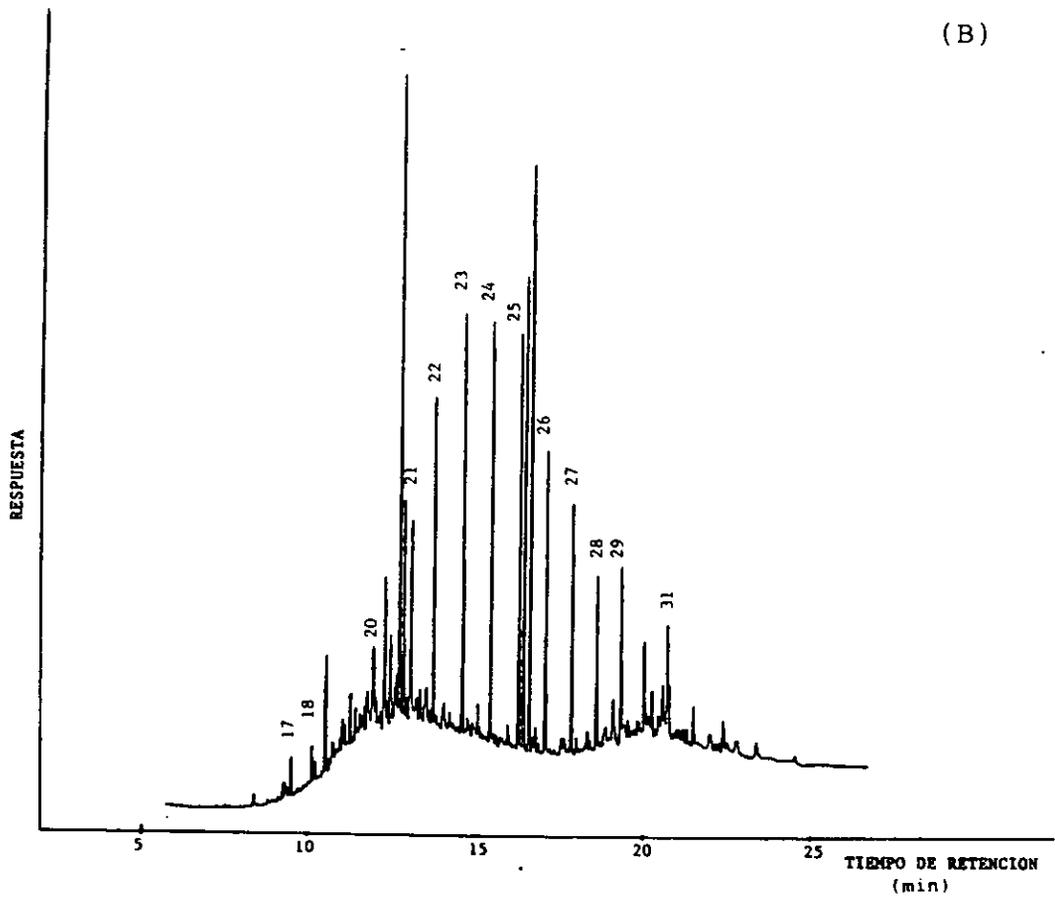
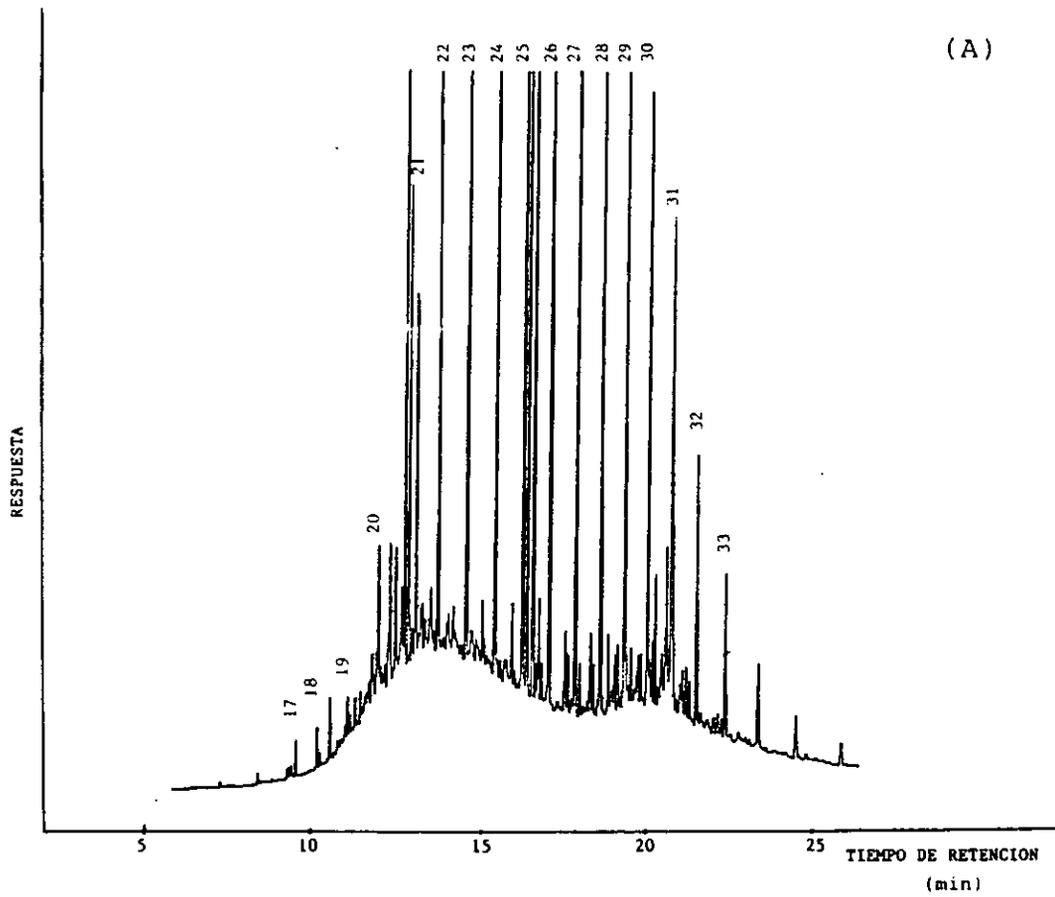
Estación 1



Estación 7

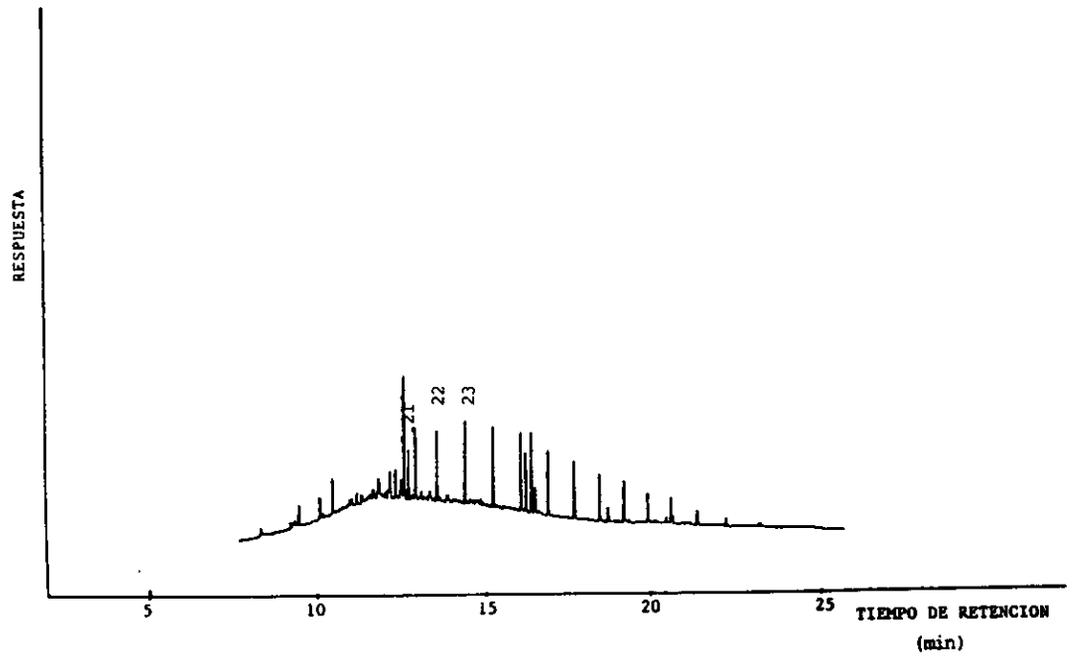


Estación 8

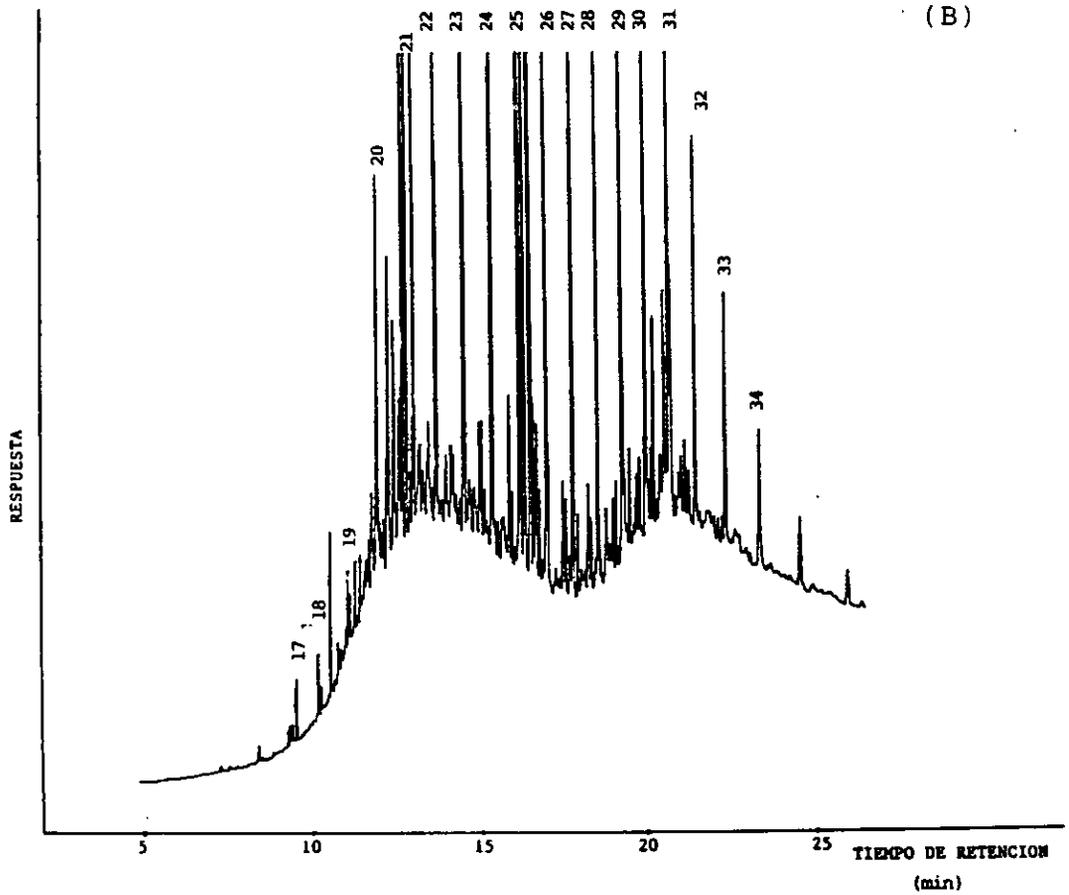


Estación 14

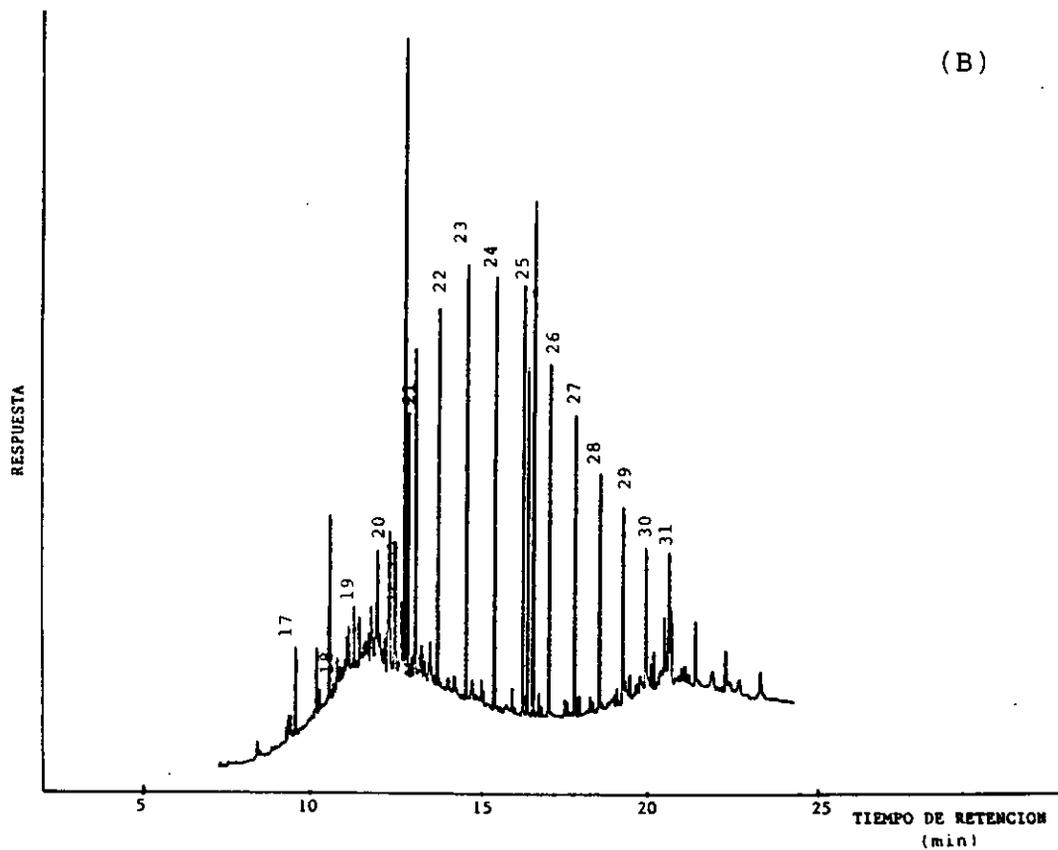
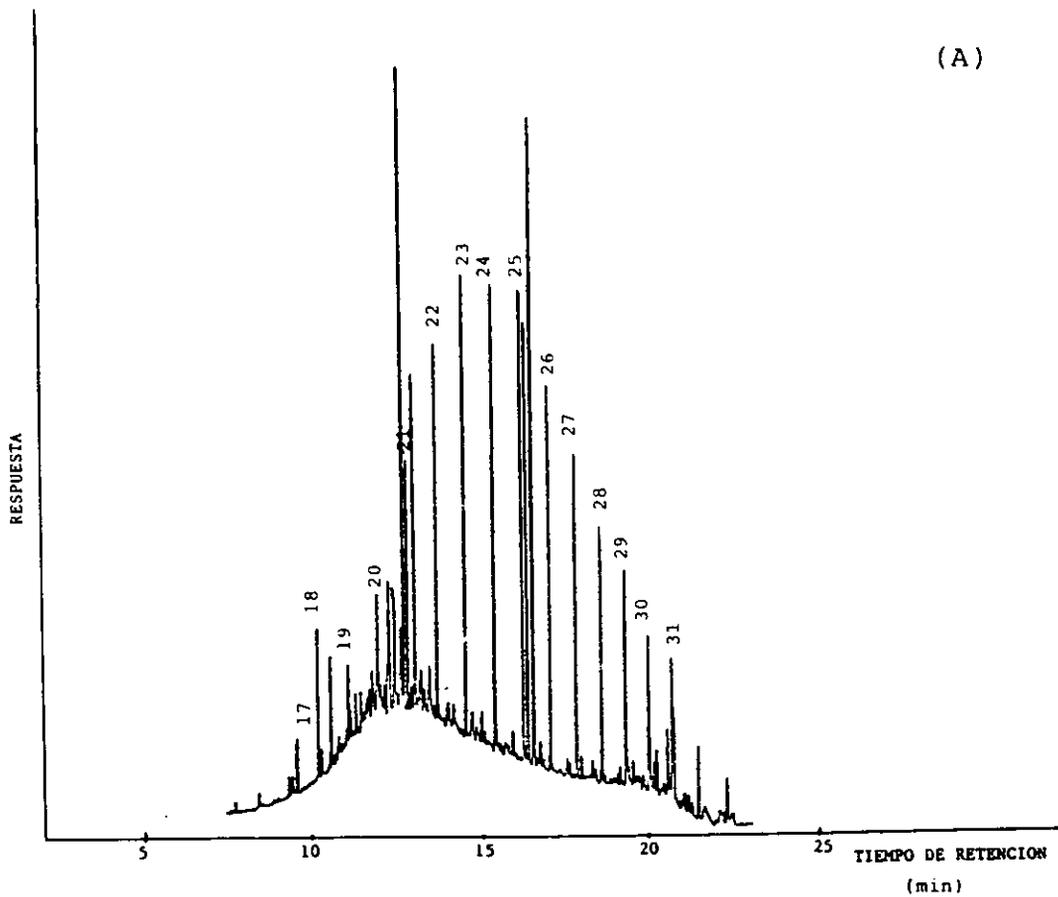
(A)



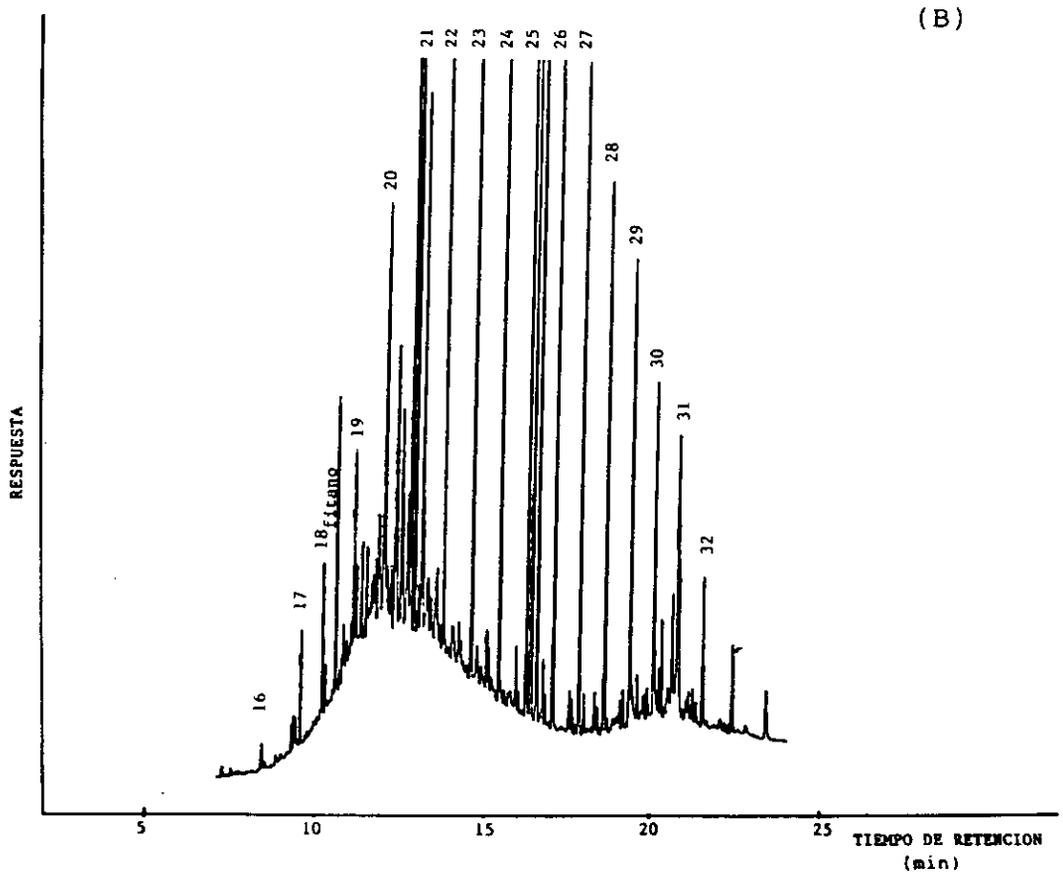
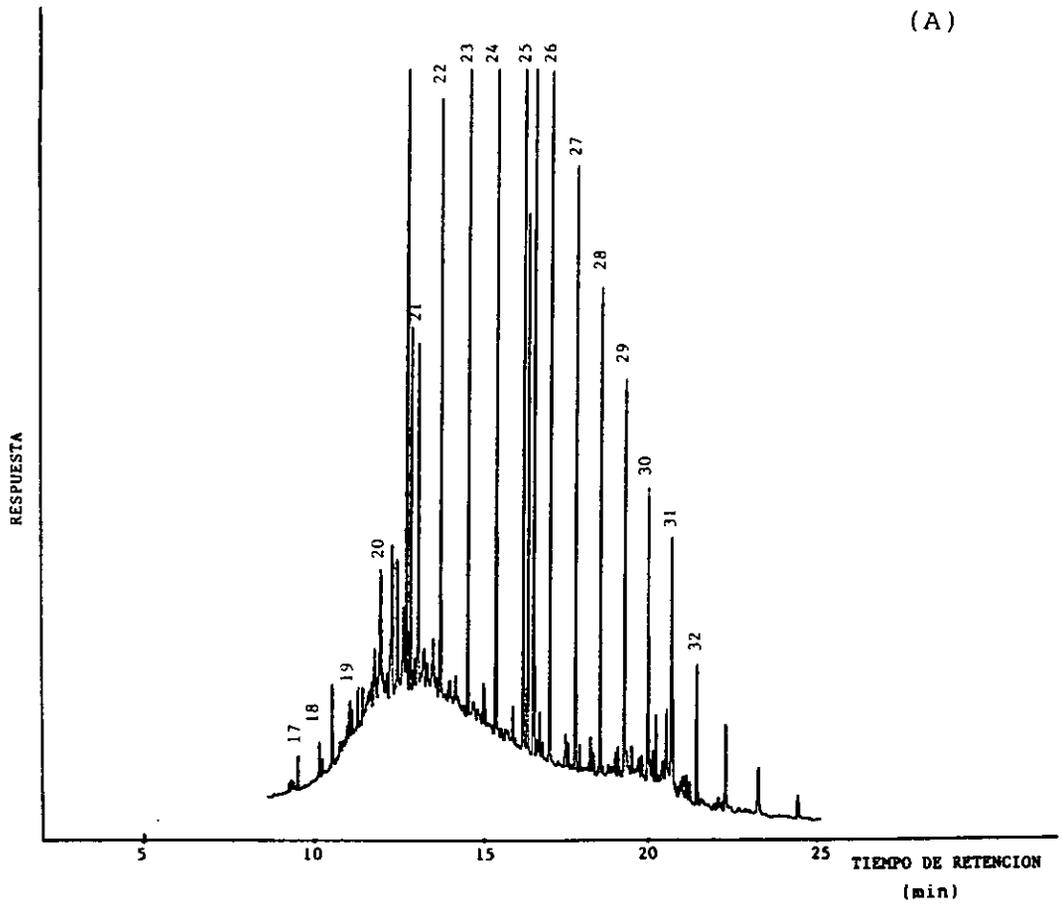
(B)



Estación 22



Estación 23



Estación 25

Los análisis de sedimentos recientes de la costa de Baja California llevados a cabo por Macías-Zamora (1996) en muestras de julio de 1988 reflejan cromatogramas con una distribución bimodal en los n-alcenos, por lo cual el autor sugiere que el origen de los hidrocarburos es más de uno (biogénicos y antrópicos). De igual forma reporta la presencia de una Mezcla Compleja No resuelta. Lo propuesto por este autor, ratifica la sugerencia que se da en este trabajo, y es el hecho de que el origen de los hidrocarburos en la zona sea más de uno, es decir tanto generados por plantas y animales como por las actividades del hombre.

Por otra parte, es importante resaltar que estaciones como la 7 y la 22 muestran la presencia de una amplia gama de alcanos de forma muy homogénea, es decir con una correlación 1:1 de cadenas pares e impares, lo cual ha sido reportado (Clark y MacLeond, 1977) como característico de un cromatograma desarrollado en una muestra de petróleo, es así, que se fortalece la idea de que en algunas áreas evaluadas existe una fuerte influencia antrópica.

Para el caso de primavera al efectuar la caracterización de los n-alcenos fue posible detectar que los alifáticos oscilaron en el rango de nC17 a nC33, presentando algunas estaciones alcanos un poco más cortos como el nC16 (estación 25) y un poco más largos nC34 (estación 21 y 22). Al observar los cromatogramas (Figura 3 inciso B)) puede verificarse de igual forma un comportamiento normal o Gausiano con un máximo próximo a los carbonos 21 a 23, presentando en algunas estaciones un ligero máximo secundario cercano al nC31, siendo en algunas de éstas bastante marcado como en la estación 22. De forma general siguieron un comportamiento similar en invierno. Cabe destacar que en este caso se detectó una correlación 1:1 en los alcanos en estaciones como la 7, 8 y 22.

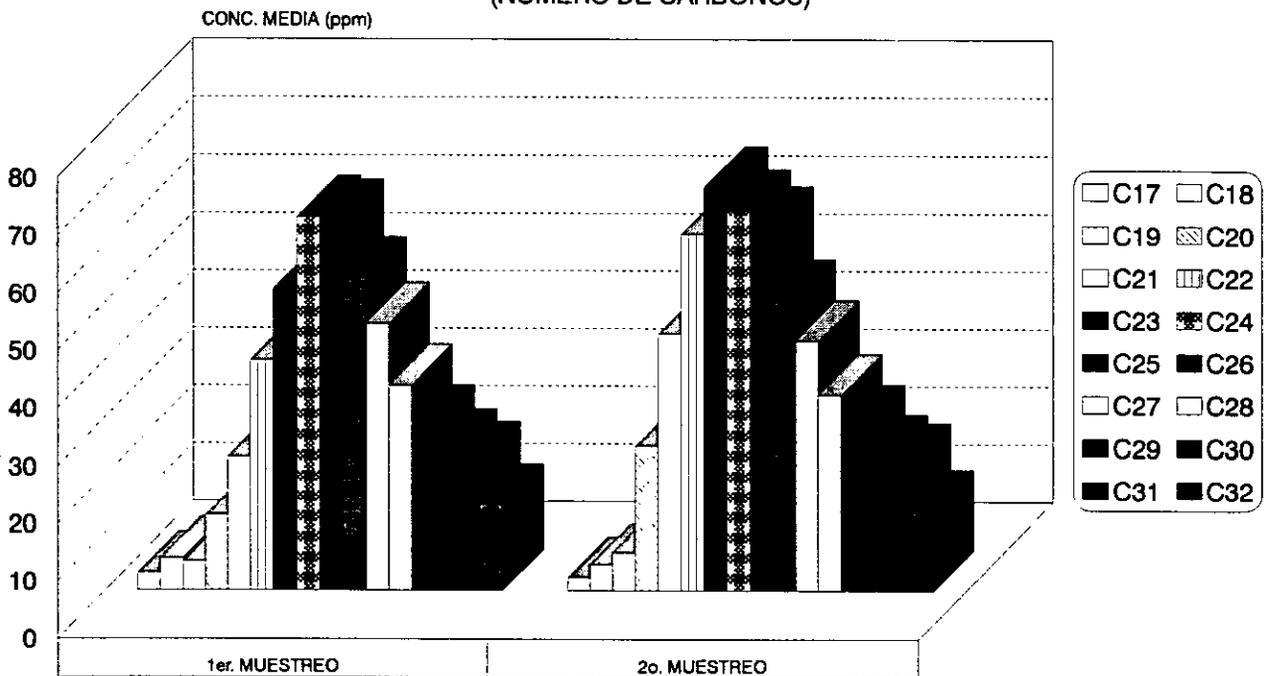
Es importante resaltar el cromatograma de la estación 22 de este último muestreo, el cual presenta una marcada relación 1:1 en los alifáticos del nC21 al nC31, así como una distribución bimodal marcada, lo cual nos habla de un aporte biogénico debido posiblemente a importantes ecosistemas como la Laguna San Ignacio, así como a los aportes humanos introducidos por el Río del mismo nombre. Aspecto que no pudo ser notado en la muestra de la temporada de invierno donde el cromatograma presenta una casi total ausencia de hidrocarburos alifáticos.

Para tratar de explicar el comportamiento global de los hidrocarburos en su fracción alifática, se construyó la Gráfica 7 la cual muestran los niveles de alifáticos por número de carbonos, cabe destacar que la gráfica muestra los valores promedio, tanto para el primer muestreo como para el segundo, siendo apreciable una distribución normal con máximos en cadenas de nC24 y nC23 para las muestras de invierno y primavera respectivamente. Lo anterior reafirma un posible aporte reciente de hidrocarburos del petróleo sugerido por Pereira y sus colaboradores (1992), los cuales proponen que la combinación de una distribución normal de hidrocarburos con un máximo en C23 sobre una mezcla compleja no resuelta reflejan una reciente introducción de contaminación por petróleo, lo que se observa

en cromatogramas como el de la estación 7 (segundo muestreo), y que viene a apoyar la hipótesis de uno de los posibles orígenes de hidrocarburos en la zona.

En la misma gráfica es posible notar que si bien se sigue un comportamiento de distribución normal, este comportamiento se ve un tanto desplazado hacia los alifáticos mayor peso molecular, lo anterior se explica debido a que los de peso molecular menor y por tanto más volátiles se pierden con mayor rapidez en el medio marino por efecto de factores como la evaporación, la foto-oxidación y la disolución, principalmente (Poulicek, 1994). En tanto que los de peso molecular más grande tienen mayor factibilidad de formar emulsiones y ser depositados en el piso marino. Es importante resaltar de igual forma que este mayor peso molecular genera una menor solubilidad y por tanto una menor biodisponibilidad para los organismos como ya fue indicado.

**GRAF.7 HIDROCARBUROS ALIFATICOS
(NUMERO DE CARBONOS)**



La gráfica 8, la cual muestra los niveles de hidrocarburos alifáticos totales para ambas temporadas de muestreo, se observa que existe una variación cuantitativa en las concentraciones con respecto al tiempo. Siendo únicamente las estaciones 6 y 7 localizadas en la zona de la monoboya de PEMEX las muestras que presentaron niveles altos en ambas temporadas de muestreo, de igual forma que en ambos casos los valores de ICP son próximos a la unidad, lo que nos habla de un posible aporte antropogénico de tipo crónico. Estudios realizados por Hostettler y sus colaboradores (1989), proponen que los aportes crónicos son más deletéreos en el medio marino, esto porque no permiten la autodepuración del mismo, aspecto que si se presenta en casos de contaminación de tipo agudo, las cuales pueden ser sumamente severas pero puntuales en espacio y tiempo.

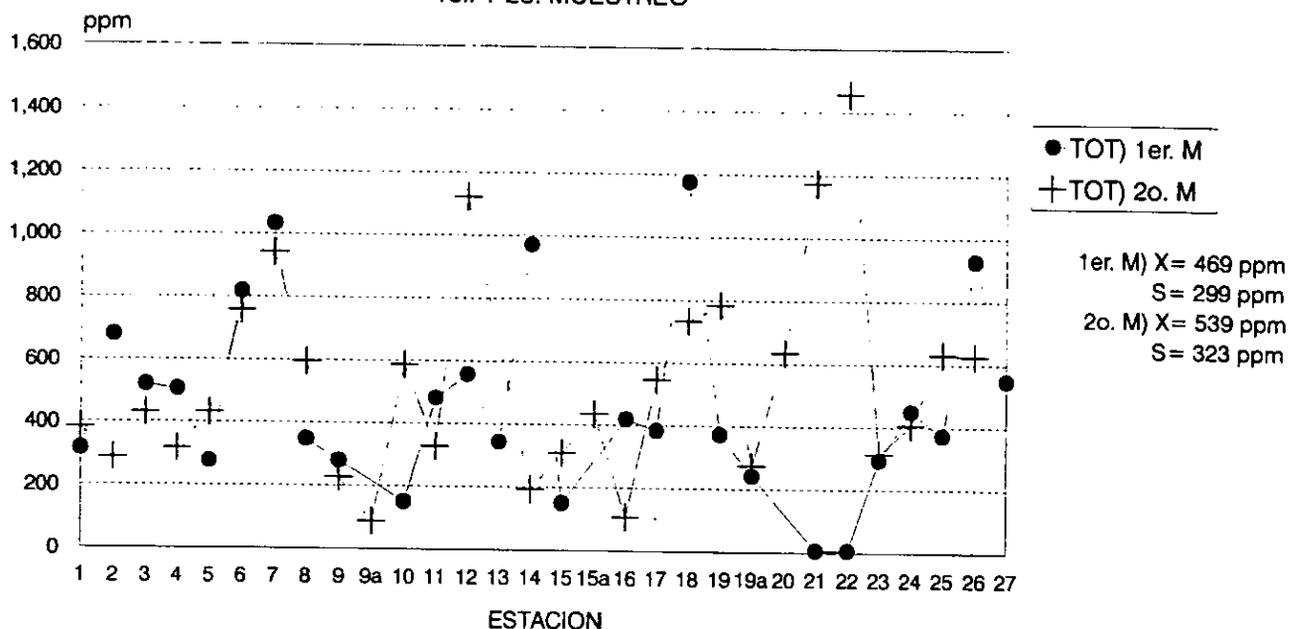
Otro aspecto que puede ser resaltado es el que estaciones como la 12 localizada frente a la Boca San José al Sureste de Punta Santo Tomás mostró concentraciones menores a las 600 ppm durante el invierno y cercanas a 1200 ppm para la primavera lo cual nos habla de posibles aportes por parte de las descargas en esa Boca, durante la segunda temporada de muestreo.

Otra estación que mostró diferencias significativas en las concentraciones de hidrocarburos fue la 14, la cual para 1er. muestreo presentó valores próximos a 1000 ppm mientras que para el 2o. fue menor a las 200 ppm siguiendo en este caso un comportamiento diferente ya que en el primer muestreo fue su ICP de 1.01, en tanto que en el 2o. fue de 1.21, lo que nos sugiere aportes de tipo antrópico durante la primera temporada y biogénicos durante la segunda. Casos similares de estaciones donde fue bastante marcada la diferencia entre las concentraciones durante las dos temporadas de muestreo son la 18, 19, lo que nos ratifica el que muy posiblemente se da un importante cambio en la concentración de estos hidrocarburos con respecto al tiempo.

Finalmente se presentaron 2 estaciones con diferencias en concentraciones sumamente marcadas. Dichas estaciones fueron la 21 y 22 siendo muy bajos (6 ppm en ambos casos) los niveles para el primer muestreo con un ICP alejado de la unidad (1.2 y 1.9 respectivamente) en tanto que para el segundo presentaron muy altas concentraciones (1173 ppm y 1455 ppm respectivamente) y el ICP muy próximo a la unidad (1.07 y 1.01 respectivamente), lo que nos habla de posibles aportes biogénicos y antrópicos respectivamente.

Tratando de vislumbrar un comportamiento global en el parámetro de ICP, se determino la media aritmetica y la desviación estandar para las 30 muestras de el 1er. muestreo y las 30 muestras del 2o., los valores que se presentaron fueron de 1.03 con una desviación estándar de 0.2 durante el invierno y de 1.02 con una desviación estándar de 0.14 para la primavera los cuales son valores muy próximos a la unidad y que nos sugieren posibles aportes de hidrocarburos alifáticos debidos a fuentes antrópicas procedentes de instalaciones como la monoboya así como a las descargas de centros urbanos y de ríos a la zona. Aunque no se descarta la posibilidad de que los elevados niveles de hidrocarburos también tengan un fuerte componente biogénico debido a que algunas estaciones muestreadas presentan valores de ICP e IM que no siguen el patrón de comportamiento de los hidrocarburos del petróleo, además de la ausencia del isoprenoide fitano.

GRAF.8 HIDROCARBUROS ALIFATICOS TOTALES EN SEDIMENTOS
1er. Y 2o. MUESTREO



En la Tabla 3 se presentan las concentraciones de hidrocarburos alifáticos de diferentes regiones, en ésta es posible apreciar concentraciones muy bajas, desde las reportadas por Gutiérrez y colaboradores (1996) para la Bahía de San Quintín Baja California, hasta otras muy altas como las detectadas en la Bahía Manifa en Saudi Arabia por Readman y sus colaboradores (1996).

Para los Cayos de Florida, Snedaker y sus colaboradores (1995) sugieren aportes orgánicos terrígenos debido a la baja concentración de hidrocarburos, materia orgánica y la predominancia de sedimentos carbonatados además de un ICP muy amplio (0.9 a 1.7).

Aboul-Kassim y colaboradores (1995) para el área de Easter Harbour, Alejandria, sugieren aportes de hidrocarburos de tipo antrópico, dicha aseveración se sustenta en la determinación de otros parámetros como el ICP que fue de 1.4 (lo que para el punto de vista de este estudio es muy alto), una UCM apreciable y la relación Pristano/Fitano próxima a la unidad.

En tanto que análisis efectuados por Macías-Zamora (1996) en la costa Occidental de Baja California reportan concentraciones máximas de 71 ppm, cabe destacar que este análisis se llevó a cabo para muestras colectadas en el año de 1988 y el área se circunscribe a la frontera con los EUA. Bajo estas condiciones, los resultados mostrados en el presente trabajo son superiores en 7 veces aproximadamente para esta área, tanto para el primer muestreo (X= 469 ppm) como para el segundo (X= 539 ppm).

Los niveles detectados en este trabajo son casi comparables con áreas como la costa Suroeste de Puerto Rico, donde Klekowski y sus colaboradores (1994) sugieren aportes agudos y crónicos del petróleo debidos posiblemente a derrames en esta zona, con posibilidades de producir impacto sobre las poblaciones locales. La propuesta anterior la hace el autor basándose tanto en los niveles de hidrocarburos conjuntamente con la detección de niveles elevados de UCM.

En el caso de Bahía Manifa, en Saudi Arabia de igual forma los autores reportan estos altos niveles ocasionados por aportes petrogénicos por derrames o productos de combustión debidos a la post-guerra del Golfo que se desarrollo en el año de 1991.

El presente estudio sugiere que los niveles de hidrocarburos alifáticos detectados caen en los reportados para áreas impactadas por hidrocarburos del petróleo, lo cual se ratifica con los otros parámetros determinados. Es importante destacar que los máximos niveles se ven localizados en sitios con influencia humana ya sea por asentamientos o bien por descargas de ríos o lagunas. No se descarta el hecho de que las altas concentraciones sean también de esta magnitud por aportes biogénicos adicionales.

Tabla 3. Concentración de hidrocarburos alifáticos (ppm) en sedimentos recientes de diferentes regiones.		
Localidad	Concentración	Referencia
BAHIA SAN QUINTIN, B. C.	0.1 - 2.1	Gutiérrez <i>et al.</i> , 1996
CAYOS DE FLORIDA	0.3 - 3.5	Snedaker <i>et al.</i> , 1995
PLATAFORMA MICHOACAN-GUERRERO	0.8 - 70.8	López, 1989
COSTA OCCIDENTAL DE B. C.	0.8 - 71	Macías-Zamora, 1996
LAGUNAS DE ISLA GÚADALUPE	25.3 - 138	Bernard <i>et al.</i> , 1996
EASTER HARBOUR, ALEJANDRIA, EGIPTO	7.0 - 143	Aboul-Kassim <i>et al.</i> 1995
AZ-ZOR, KUWAIT	32 - 160	Readman <i>et al.</i> , 1996
COSTA SUROESTE DE PUERTO RICO	35.1 - 1833	Klekowski <i>et al.</i> , 1994
MANIFA BAY, SAUDI ARABIA	322 - 5500	Readman <i>et al.</i> , 1992
COSTA OCCIDENTAL DE B. C.	6 - 1175 (B1)	Este trabajo
COSTA OCCIDENTAL DE B. C.	87 - 1455 (B2)	Este trabajo

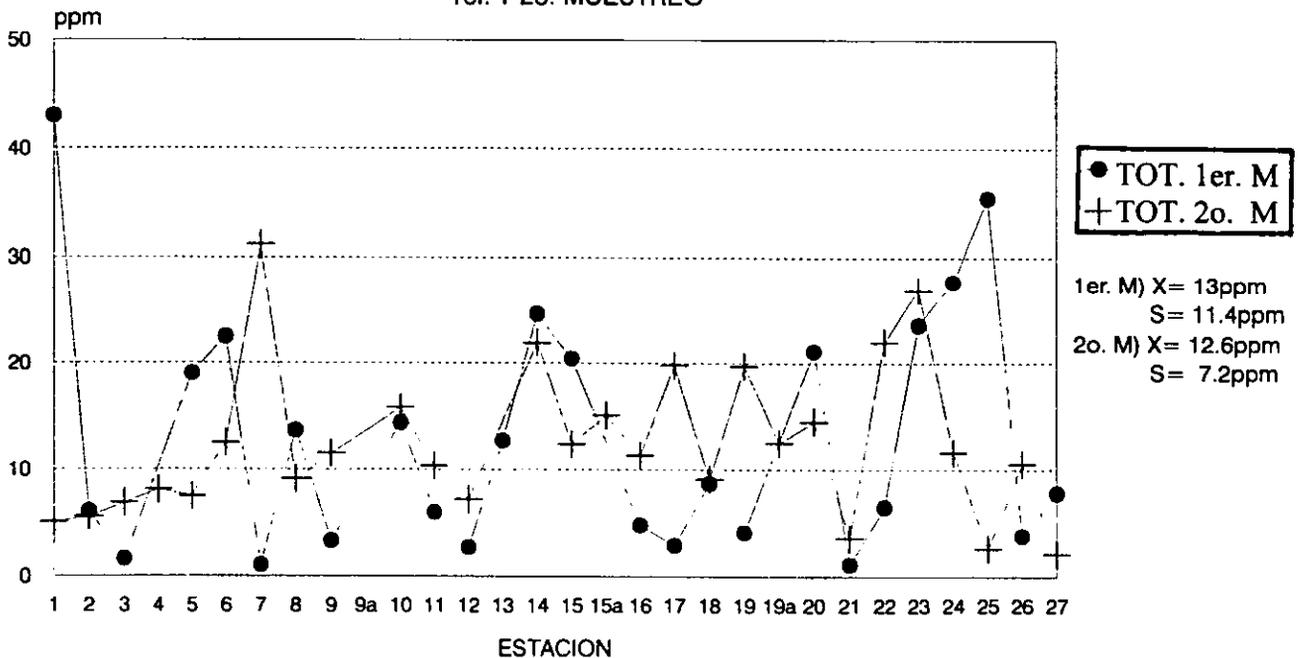
6.2) Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

Los hidrocarburos aromáticos para el muestreo de invierno tuvieron una concentración de 1.0 ppm para la estación 7 situada en la zona de la monoboya de PEMEX , a 43 ppm para la estación 1, localizada en la zona fronteriza con los EUA. El promedio aritmético fue de 13 ppm, con una amplia desviación estandar de 11.4 ppm (Tabla 1).

En la Gráfica 9, es posible apreciar que las mayores concentraciones, esto es por arriba de 20 ppm para la temporada de invierno (31% del total de las muestras) se presentaron en la estación 1, localizado en la zona fronteriza con los EUA como ya se indicó, en la estación 6 situada en la zona de la monoboya, la 14 (26.6 ppm) en Bahía San Ramón al Sureste de Cabo Colonet, la estación 15 (20.4 ppm) ubicada frente a Bahía Santa María al Sureste de Cabo San Quintín, la 20 (21.1 pp) entre Bahía Tortola y Bahía San Cristóbal al Sureste de Punta Falsa, la 23 (23.6 ppm) en Punta San Juanico, justamente en la desembocadura de Boca San Gregorio, la 24 (27.2 ppm) próxima a Boca de Soledad y la 25 (35.4 ppm) situadas frente a Isla de Santa Margarita y próxima a Punta Gorda.

Las muestras que presentaron el menor porcentaje (15%) fueron las comprendidas entre 10 y 20 ppm. Importante es señalar que para esta temporada de muestreo la mayoría de las estaciones (54% del total), presentaron concentraciones de PAHs por abajo de las 10 ppm como puede verse también en la misma gráfica.

GRAF.9 HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS
1er. Y 2o. MUESTREO

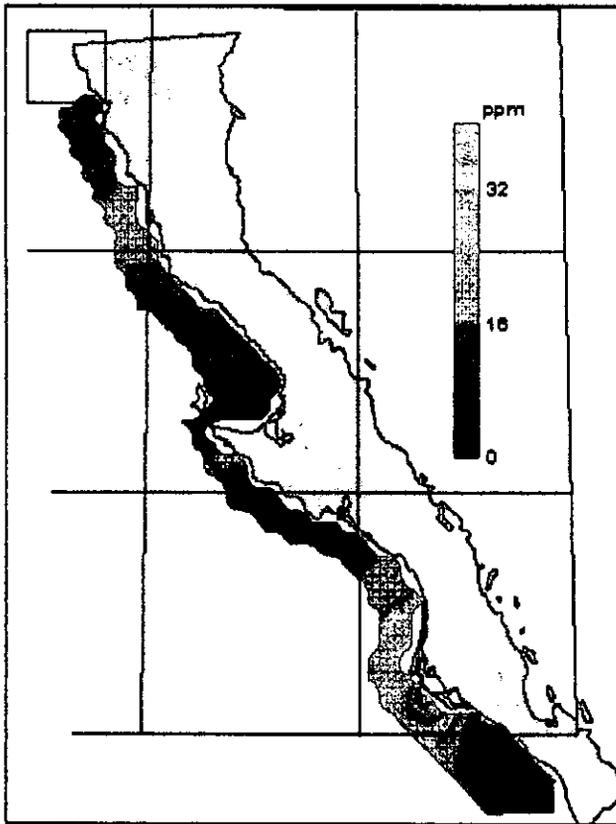


En el Mapa 8 es posible apreciar las zonas con concentraciones mayores de aromáticos siendo éstas desplazadas fundamentalmente al Sur de la península, particularmente frente a Punta Redonda y Punta Santa Marina donde se encuentran las Bocas de esta área, la cual posee un intenso tráfico tanto náutico como aéreo. Claramente se puede apreciar en el Mapa que esta zona que comprende la isoclinas de máxima concentración para la zona Sur de la península se encuentra sobre la serie de Bocas de la región (Boca Comondú, De las ánimas, Santo Domingo, Soledad, Redonda y Santa Marina ya citadas estas dos últimas). Es importante destacar que en esta área existe un gran tráfico naval y aéreo debido fundamentalmente a los asentamientos humanos y explotación tanto pesquera como turística, posibles motivos todos ellos de las altas concentraciones de PAHs detectados. La diseminación de los hidrocarburos aromáticos se ve desplazada hacia el Norte de la península, motivada posiblemente al comportamiento de invierno reportado por Schwartzlose y Reid (1972) en el cual la contracorriente de Davidson tiene su máximo desarrollo y la contracorriente de California también tiene un fuerte desarrollo, de Sur a Norte a lo largo de la costa.

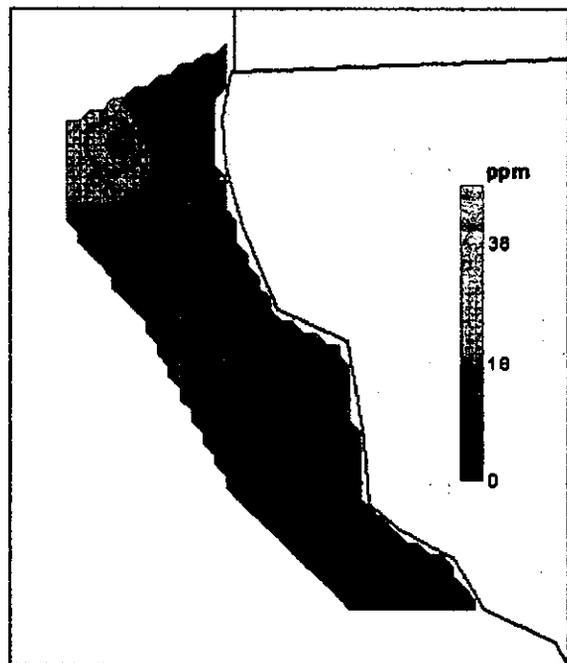
Otra zona que aunque con menores niveles se presenta alrededor de San Quintín, es importante destacar que en esta área también se desarrollan intensas actividades tanto náuticas al igual que en la Bahía San Román y en la Laguna Santa María. Otro aspecto importante es el asentamiento de varias aeropistas y un aeropuerto de corto alcance. De igual forma, en toda esta zona y aun más allá de la Isla San Martín se practica la pesca intensamente lo que genera en la zona como ya se indicó, un intenso tráfico por navíos de diversos calados.

El Mapa 9 nos muestra la zona Norte de la península en el cual podemos observar concentraciones apreciables en el área fronteriza con los EUA., en su muestra menos costera. De acuerdo al Mapa, la fuente inicial de los PAHs no parece ser la monoboya sino para estas condiciones (temporada de muestreo) más bien parece ser que este tipo de compuestos se están generando en la parte fronteriza con los EUA., aunque posiblemente y como puede apreciarse no por descargas del continente o al menos en la zona de Ensenada. La hipótesis es que podrían estar siendo introducidos más hacia el Norte del continente y arrastrados por la corriente de California, la cual según Schwartzlose y Reid (1972), durante esta temporada aunque débil, presenta un desarrollo no próximo a la costa de la península, o bien que los PAHs estén llegando por vía atmosférica, siendo ambos casos factibles dada la proximidad de diversas áreas urbanas de gran actividad y descarga tanto de aguas municipales (tratadas o no) como de productos de combustión, tal es el caso específico de San Diego e incluso de zonas más al Norte como San Francisco en los EUA., y de Tijuana del lado de México.

Es importante destacar que Hostettler y sus colaboradores (1989), reportan una contaminación crónica derivada de hidrocarburos petrogénicos, pirogénicos y de fuentes urbanas en la Bahía de San Francisco. De igual forma se tienen reportes de que más de 30 municipios y 40 industrias vierten aguas tratadas, así como unas 100 descargas de pequeñas industrias que contribuyen en ciertos puntos con aguas contaminantes en la Bahía de San Francisco (Nichols *et al.*, 1986).



Mapa 8. Concentración de Hidrocarburos Aromáticos en Sedimentos Primer Muestreo



Mapa 9. Concentración de Hidrocarburos Aromáticos en Sedimentos Zona Norte Primer Muestreo

Los niveles detectados durante este muestreo se ven apoyados por trabajos desarrollados en la zona, en los cuales se ha podido determinar que existen diferentes sitios a lo largo de la costa de California y Baja California donde se presenta contaminación debido al incremento en el transporte marítimo de hidrocarburos por tanqueros. El material también puede entrar en esta área por otras vías como son descargas accidentales o bien por transporte eólico o pluvial de productos de combustión. Las plantas de tratamiento de aguas residuales localizadas a lo largo de sitios como San Diego, en la frontera con los Estados Unidos y en Tijuana del lado mexicano, efectúan descargas continuas de agua en el mar (alrededor de 250×10^9 litros por año y 30×10^9 respectivamente). La masa de hidrocarburos descargada por la planta de tratamiento de Point Loma (San Diego) es estimada en 5130 toneladas métricas por año (SCCWRP, 1987), mientras que el monto de la descarga de hidrocarburos por parte de la planta de tratamiento de Tijuana no se conoce. Además, la operación y expansión de la planta termoeléctrica localizada aproximadamente a 15 km al sur de Tijuana facilitan la transferencia de hidrocarburos fósiles en la zona, haciendo el área susceptible a frecuentes descargas de petróleo (Macías-Zamora, 1996).

Cabe destacar que se tiene conocimiento de que en ambos lados de la frontera entre México y los Estados Unidos existen fuentes reales y potenciales de contaminación marina. En 1988, el emisor submarino de Point Loma, a 15 km al norte de la frontera, descargaba aguas residuales al mar a razón de $8.2 \text{ m}^3/\text{s}$, con una proyección de aumentar a $10.5 \text{ m}^3/\text{s}$ para el año 2005 (Engineering Science, 1988). En México, a 10 km al sur de la frontera, se descargan en la playa cerca de $1 \text{ m}^3/\text{s}$ de aguas residuales procedentes de la ciudad de Tijuana (Alvarez, *et al.*, 1990).

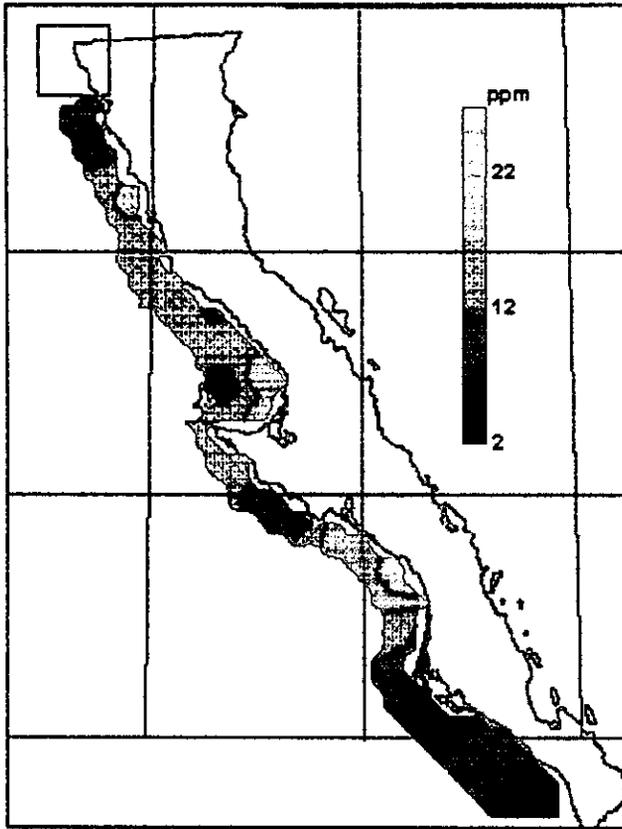
Para el segundo muestreo las concentraciones fluctuaron de 2.1 ppm para la estación 27 situada frente a Punta Lobos y al Noroeste de Cabo San Lucas, siendo ésta la estación localizada más al sur de la península, a 31.1 ppm en la estación 7, situada en el área de la monoboya de PEMEX. La media aritmética fue de 12.6 ppm, con una desviación estándar de 7.2 ppm (Tabla 2). Es importante resaltar que la estación 7, la cual presentó una concentración máxima en este periodo de muestreo, en el anterior (temporada de invierno) mostró una de las concentraciones mas bajas.

En la Gráfica 9 podemos notar que para el segundo muestreo las estaciones 7, 14, 22 esta última situadas frente a la desembocadura de la Laguna San Ignacio, alimentada por el Río del mismo nombre, y 23 fueron las de mayor concentración (superiores a 20 ppm) representando de esta forma el menor porcentaje (14%) del total de las muestras, seguido de las menores de 10 ppm con un 39% y las que fluctuaron entre 10 y 20 ppm con un 47% del total para esta temporada de muestreo. En este caso a diferencia del primer muestreo la mayoría de las muestras osciló en un rango superior de concentraciones.

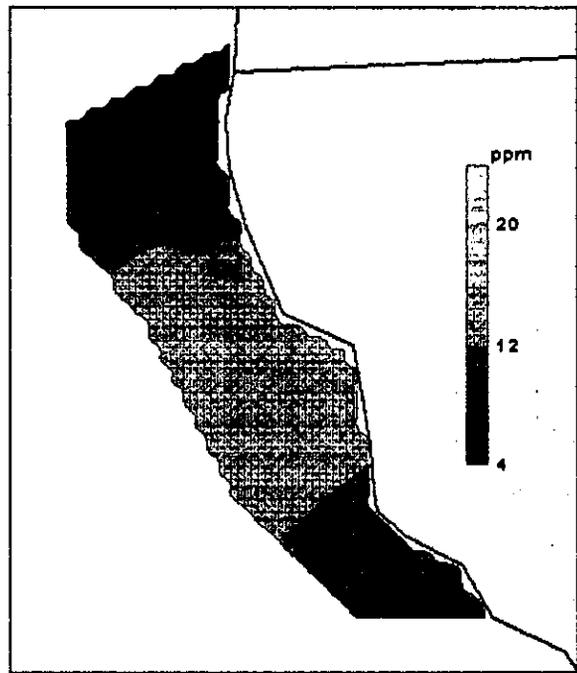
Cabe resaltar que la únicas muestras con altas concentraciones de PAHs (superiores a 20 ppm) durante las dos estaciones de muestreo fueron las de las estaciones 14 y 23, al Sureste de Cabo Colonet y en Punta San Juanico (frente a Boca San Gregorio), respectivamente.

Al observar el Mapa 10 se puede apreciar un comportamiento un tanto parecido al del Mapa 8 en su parte Norte, dado que se presentan isolines de máxima concentración en el área de Bahía San Román aunque un poco mayores durante el primer muestreo. Otra zona donde se aprecia una elevación un poco menor en los niveles de aromáticos es entre Bahía Santa Rosalía y Bahía Sebastián Vizcaíno, frente a la Laguna Ojo de Liebre, situación que no se presentó durante el primer muestreo. Finalmente otra área que se ve fuertemente impactada es la localizada más al Sureste de la península a la altura de Punta San Juanico y flanqueada por múltiples Bocas, sobresaliendo la Boca San Gregorio. Siendo esta última el área de mayor concentración de PAHs para esta temporada de muestreo. Cabe destacar que si bien durante las muestras de invierno se presentó un máximo frente a Isla de Santa Margarita diseminándose hacia el Norte de la península hasta las proximidades de la Punta San Juanico, esto muy posiblemente debido a la contracorriente de California intensa durante esta temporada a lo largo de la costa. Durante la temporada de primavera esta área de máxima concentración se ve localizada más al Norte de la península, desde la Laguna San Ignacio y hasta más al Sur de la Boca de San Gregorio como ya fue apuntado.

En el Mapa 11 se muestra la zona Norte de la península (de la muestra 1 a la 11) en el se observa que las mayores concentraciones se localizan frente a Rosarito en la monoboya de PEMEX. Se aprecia claramente una serie de isolíneas con un máximo de aproximadamente 25 ppm disminuyendo gradualmente hasta aproximadamente 15 ppm alejándose de la costa. Existe otra zona más amplia con concentraciones fluctuantes entre 17 y 15 ppm frente a Ensenada. Finalmente se puede apreciar concentraciones bajas de PAHs en la zona fronteriza con los EUA durante esta temporada de muestreo. Es importante hacer notar que este patrón de comportamiento fue muy diferente al detectado durante el primer periodo de muestreo donde los mayores niveles se presentaron en una amplia área la frontera con los EUA, distante de la costa. A diferencia de lo ocurrido durante el primer muestreo, en este último los niveles de PAHs en la zona Norte parecen ser más "puntuales" en el área de la monoboya y en las proximidades de la costa. Siendo en términos generales un poco menores los niveles detectados durante esta segunda temporada de muestreo.



Mapa 10. Concentración de Hidrocarburos Aromáticos. Segundo Muestreo



Mapa 11. Concentración de Hidrocarburos Aromáticos en Sedimento Zona Norte Segundo Muestreo

Caracterización de PAHs

En la Figura 4 se muestra en primer termino el estandar compuesto de 15 aromáticos, corrido bajo las condiciones indicadas en el Cuadro No. 5, de igual forma pueden apreciarse los Tiempos de Retención (RT), así como el Area de los mismos, entre otros parámetros. Posteriormente se presentan los cromatogramas de varias estaciones, en la primera de ellas también se muestra la tabla con los tiempos de retencion y áreas de los PAHs identificados.

Los cromatogramas de la temporada de invierno muestran una amplia gama de compuestos en todas las estaciones, con excepciones como en la estación 7, donde únicamente pudo ser detectado el antraceno, pireno y el benzo(a)antraceno en bajas concentraciones todos ellos. El rango de hidrocarburos aromáticos fluctuó cualitativamente de forma amplia, desde los ligeros con 2 anillos aromáticos como el naftaleno, acenafteno y fluoreno en las estaciones 26 y 27 ubicadas entre Boca Flor de Malva y Boca de Guadalupe la primera y frente a Punta Lobos y flanqueda por las Bocas de Playitas hacia el Norte y de las Matancillas hacia el Sur la segunda, pasando por los PAHs de 3 anillos (fenantreno, antraceno, fluoranteno), 4 anillos bencénicos (pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno) y 5 (benzo(a)pireno, indeno(1,2,3 cd)pireno), hasta los de peso molecular mayor como el benzo (g,h,i) perileno que posee 6 anillos y que fue detectado en estaciones como la 10,13, 14 15, 20, 23, 24 y 25, en un rango de 1.07 a 5.5 ppm. En términos generales se puede decir que los PAHs de 3 a 6 anillos fueron detectados en la mayoría de las estaciones.

Cabe destacar que en varias de las estaciones de muestreo fue posible identificar un gran número de PAHs, tal es el caso de la estacion 1 donde se presentaron 9 de los 15 del estandar. Otro ejemplo es la estación 25, localizada frente a la Isla de Santa Margarita donde se presentaron 10 de los PAHs. Al revisar el nivel de los alcanos en particular para estas muestras se tiene que fueron de 351 ppm y 372 ppm respectivamente, en tanto que el CPI fue muy próximo a la unidad en ambos casos, por lo que se evidencia que en el análisis de estas dos estaciones particularmente se presenta un impacto por parte de hidrocarburos petrogénicos. Aunque tambien se presentaron muestras con escasas tanto cualitativa como cuantitativa de PAHs, por lo que es apreciable que la zona de estudio se encuentra impactada por hidrocarburos del petróleo de forma 'puntual'.

Otra característica de los cromatogramas fue la presencia de una mezcla compleja no resuelta (UCM), en algunas muestras muy notoria como en las estaciones 1 y 25.

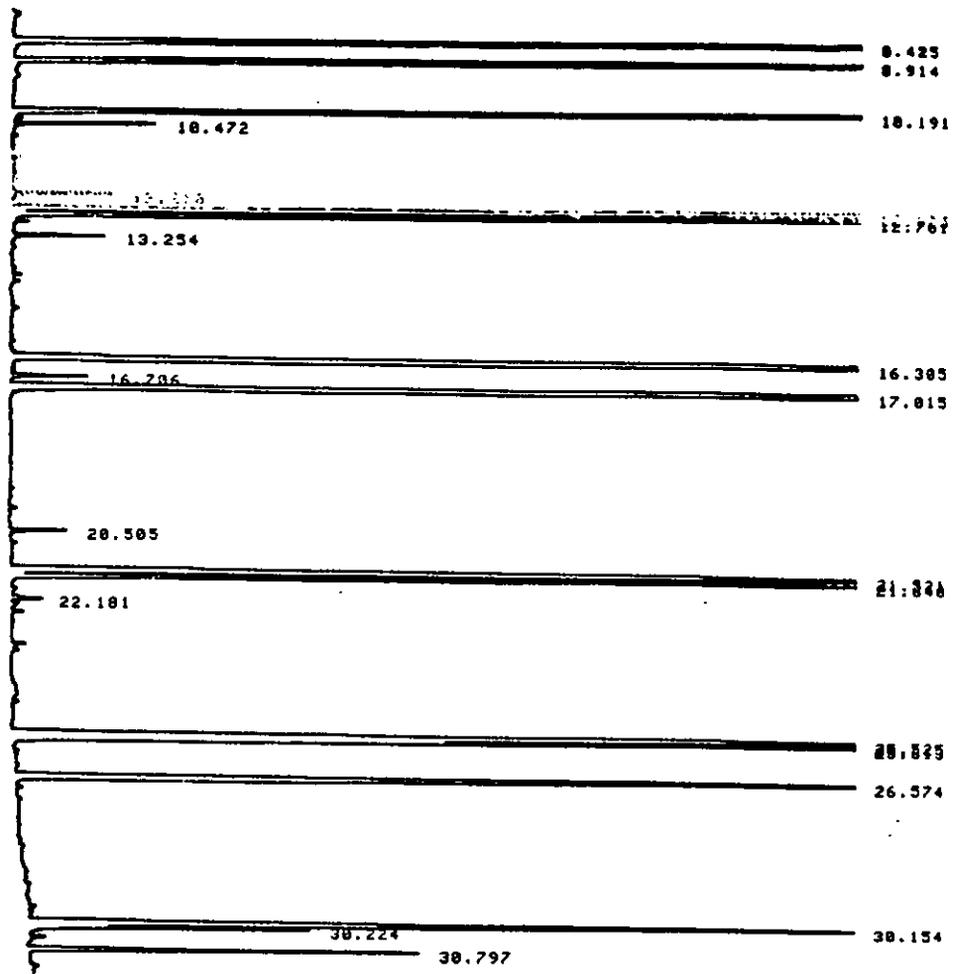
Para la primavera los cromatogramas también arrojaron una amplia gama de PAHs; presentandose además en algunas estaciones altas concentraciones de estos compuestos (ej: estación 14). Siendo el comportamiento cualitativo un tanto diferente, ya que el fluoreno fue detectado en casi todas las estaciones, el acenafteno en las estaciones 19a próxima a la Isla Cedros y en estaciones situadas en la parte sur de la península (24, 25 y 26), en tanto que el naftaleno no fue detectado. Por lo que respecta a compuestos de alto peso molecular (6 anillos) como el benzo (g,h,i) perileno se presentó en casi todas las estaciones.

En los cromatogramas se presentan muestras donde fue posible detectar una amplia gama de compuestos, tal es el caso de la estación 14 la que como ya se comento tambien arrojó resultados cualitativos altos, localizada frente a Bahía San Román y en la que se aprecian 12 PAHs de los 15 del estándar, yendo desde compuestos ligeros como el fluoreno con 2 anillos aromáticos hasta el benzo (g,h,i) perileno de 6 anillos, además de presentar un considerable "hump". Otra muestra que siguió el mismo comportamiento cualitativo aunque con un muy ligero "hump" fue la estación 22. Se citan los casos de estas dos estaciones dado que presentan características importantes; por una parte la estación 14 con altas concentraciones de PAHs muestra una baja concentración de alifáticos (menor a 200 ppm) y un ICP alejado de la unidad (1.2), en tanto que la 22 muestra valores similares de aromáticos pero en este caso con concentraciones muy superiores en sus alifáticos (mayor a 1400 ppm), además de un ICP de 1.01. Lo anterior nos sugiere que la estación 14 localizada en Bahía San Ramón y al Noreste de San Quintín posiblemente no presenta PAHs del mismo origen que los de la estación 22 situada frente a la Laguna San Ignacio al Sureste de Punta Abrejos. Al parecer la estación 14 está recibiendo aportes bajos de hidrocarburos de tipo biogénico, lo anterior reflejado por su baja concentración de alifáticos y su ICP no muy próximo a la unidad. Al ir más a detalle con los PAHs se pudo apreciar que principalmente estan constituidos por 4 anillos aromáticos, lo que según Wade *et al.*, (1988) son compuestos originados por la combustion incompleta de los hidrocarburos del petróleo es decir por pirólisis.

En tanto que la estación 22 al presentar concentraciones mayores de alifáticos, de igual forma que los PAHs, así como un ICP casi de 1, nos sugiere que la introducción principalmente se está dando muy posiblemente por la descarga del Río San Ignacio hacia la Laguna de igual nombre, mismas que salen al mar. Aunque no se descarta también la introducción por vía atmosférica, dado al comportamiento cualitativo de los PAHs.

Por otro lado, se presentaron muestras como las de las estaciones 7, 8 y 25 donde cuantitativamente arrojaron valores bajos. Basándose en cromatogramas como éstos se puede observar que algunas áreas presentaron pocos indicios de perturbación por hidrocarburos del petróleo. Otra característica que pudo ser apreciada en los cromatogramas fue la de una pequeña UCM, en la mayoría de los casos, similar a lo ocurrido en las muestra de invierno.

Figura 4. Algunos cromatogramas de la fracción aromática.
(estandar y estaciones 1,7,8,14,22, 23 y 25)
A) 1er. muestreo
B) 2o. muestreo



IDENTIFIER 1 STANDAR AROM
ESTD-AREA

RT	TYPE	AREA	WIDTH	HEIGHT	CALC	AMOUNT	NAME
8.425	PB	504594	.057	147635	1	100.000	NAFTALENO
8.914	PB	530426	.048	183991	2	100.000	ACENAFTILENO
10.191	PB	561212	.048	193992	3	100.000	ACENAFTENO
12.625	PV	518394	.058	147728	4	100.000	FLUDRENO
12.761	VB	473525	.052	152832	5	100.000	FENANTRENO
16.305	PB	413068	.067	102382	6R	100.000	ANTRACENO
17.015	PB	384363	.069	93503	7	100.000	FLUORANTENO
21.521	PV	300914	.076	65891	8	100.000	PIRENO
21.648	VB	114226	.049	38688	9	100.000	BENZO(a)ANRANCEN
25.525	PV	282584	.095	49318	10	100.000	CRISENO
25.613	VB	139778	.053	43838	11	100.000	BENZO(b)FLUORANT
26.574	PB	218677	.078	44849	12	100.000	BENZO(k)FLUORANT
30.154	PV	165257	.083	33883	13	100.000	BENZO(a)PIRENO
30.224	VB	28399	.047	18133	14	100.000	BENZO(ghi)PERILE
30.797	PB	51869	.058	14568	15	100.000	INDENO(1,2cd)PI

TOTAL AREA=2.4874E+09
MUL FACTOR=1.0000E+00

Estandar de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

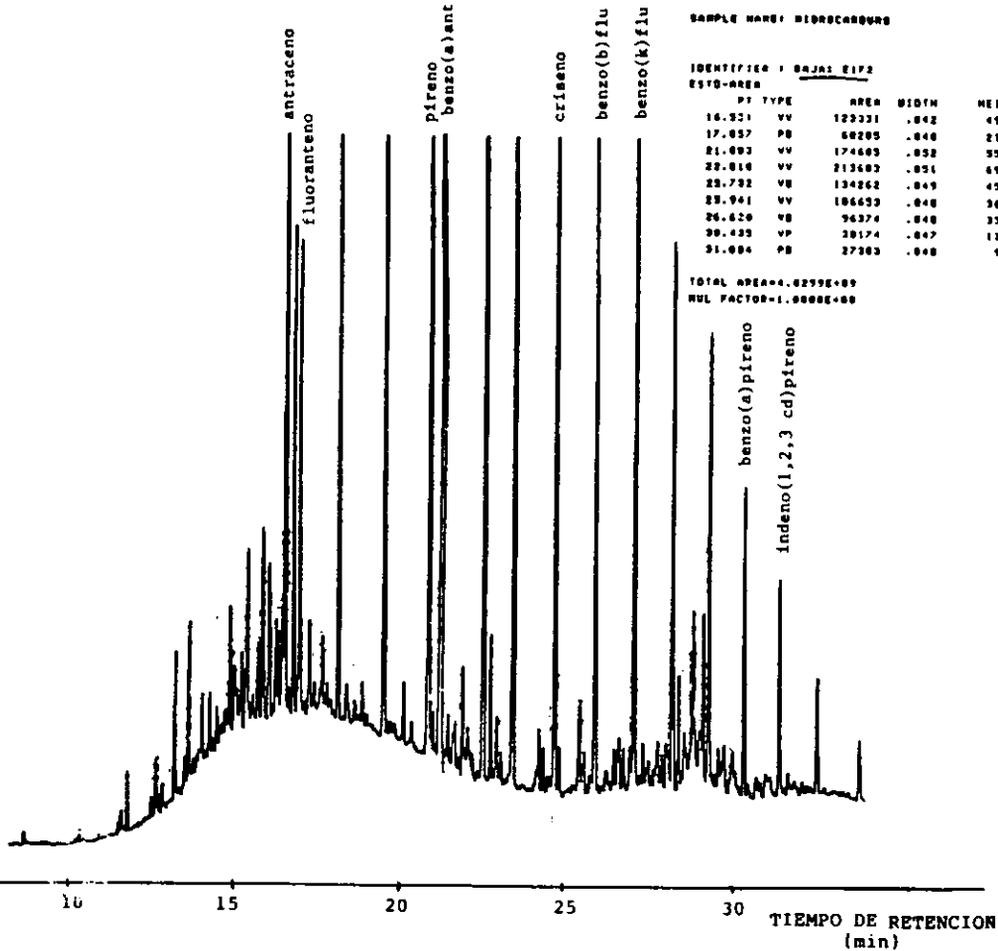
SAMPLE NAME: HIDROCARBUROS

IDENTIFIER : BAJAL 2172
STD-AREA

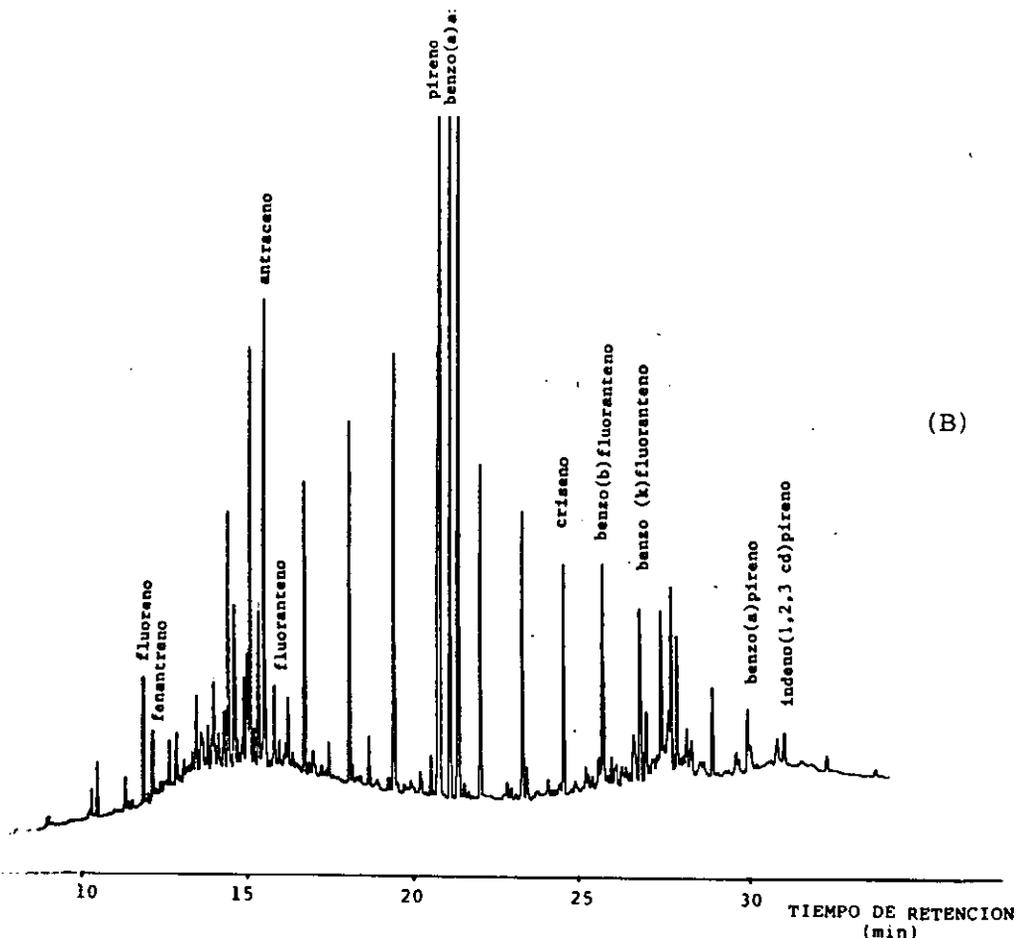
RT	TYPE	AREA	WIDTH	HEIGHT	CALC	AMOUNT	NAME
16.351	VV	123331	.042	49144	6R	29.858	ANTRACENO
17.057	VB	68285	.048	21839	7	15.664	FLUORANTENO
21.093	VV	174489	.052	35896	8	38.851	PIRENO
23.816	VV	213482	.051	69564	9	187.878	BENZO(a)ANTRANCE
23.792	VB	134262	.049	45313	10	47.312	CRISENO
23.941	VV	186453	.048	36819	11	76.382	BENZO(b)FLUOPAN
26.628	VB	96374	.048	33132	12	45.745	BENZO(k)FLUOPAN
30.433	VV	38174	.047	13678	13	23.188	BENZO(i)PIRENO
31.084	VB	27383	.048	9456	14	33.428	INDENO(1,2,3 cd)P

TOTAL AREA=1.6299E+09
MUL FACTOR=1.0000E+00

RESPUESTA

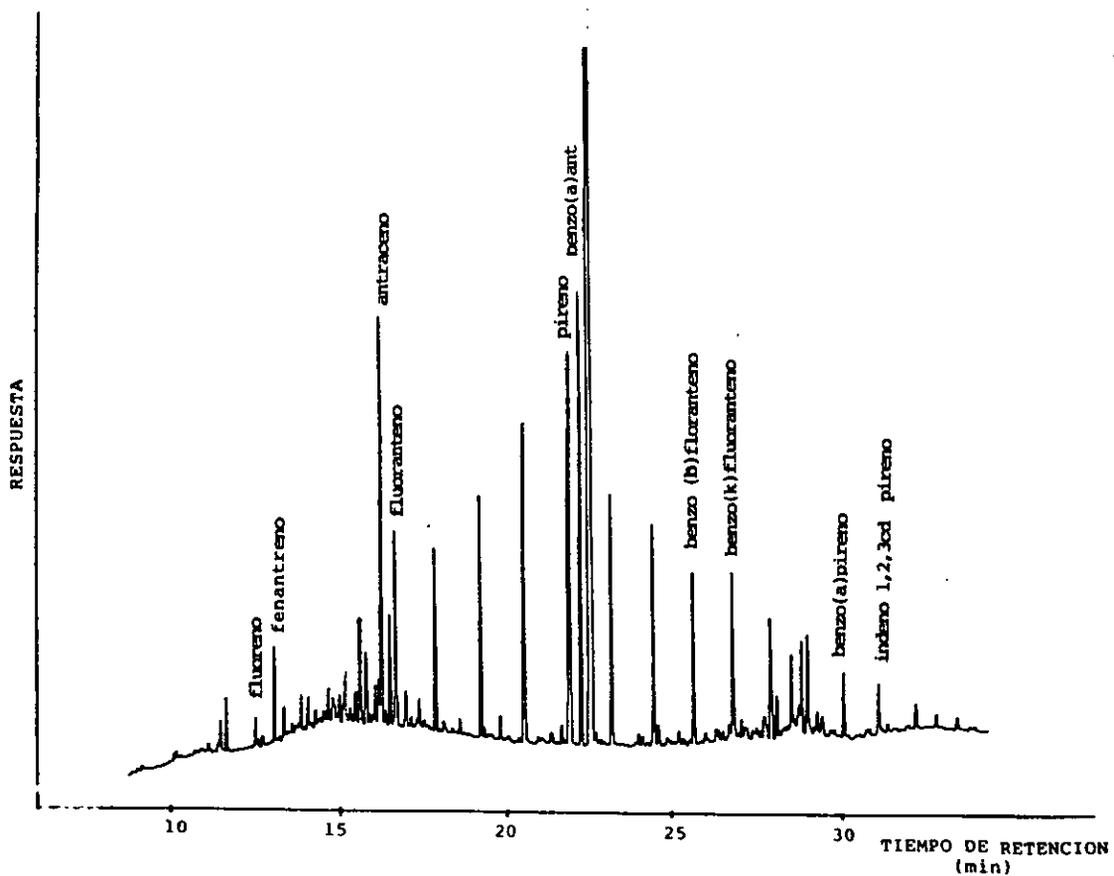
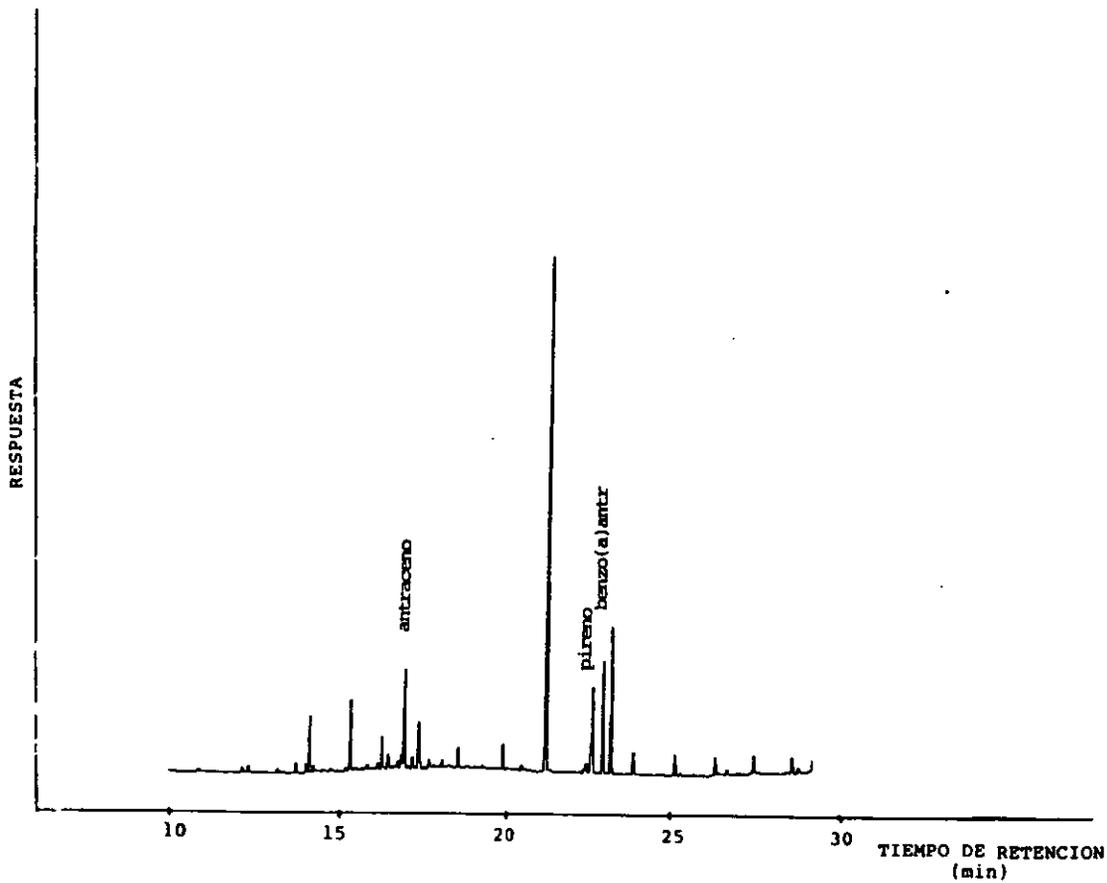


RESPUESTA

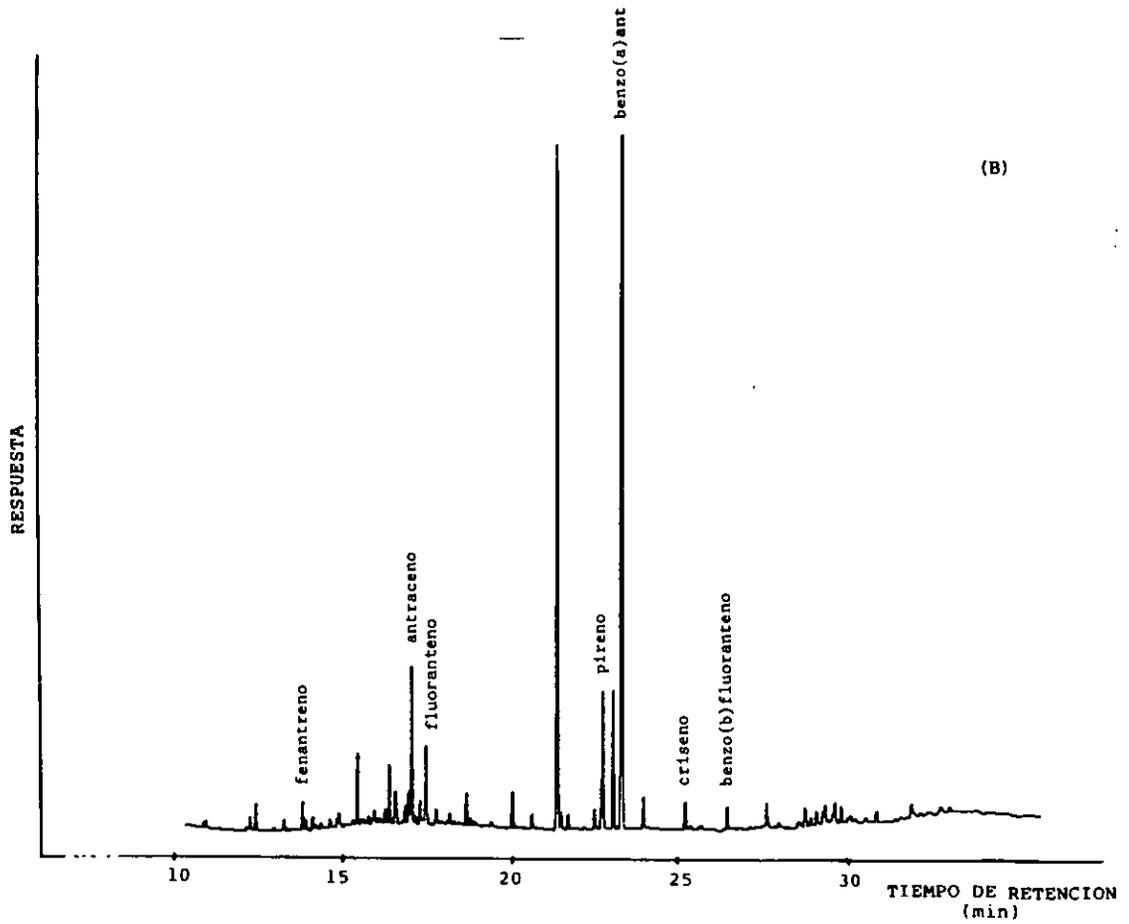
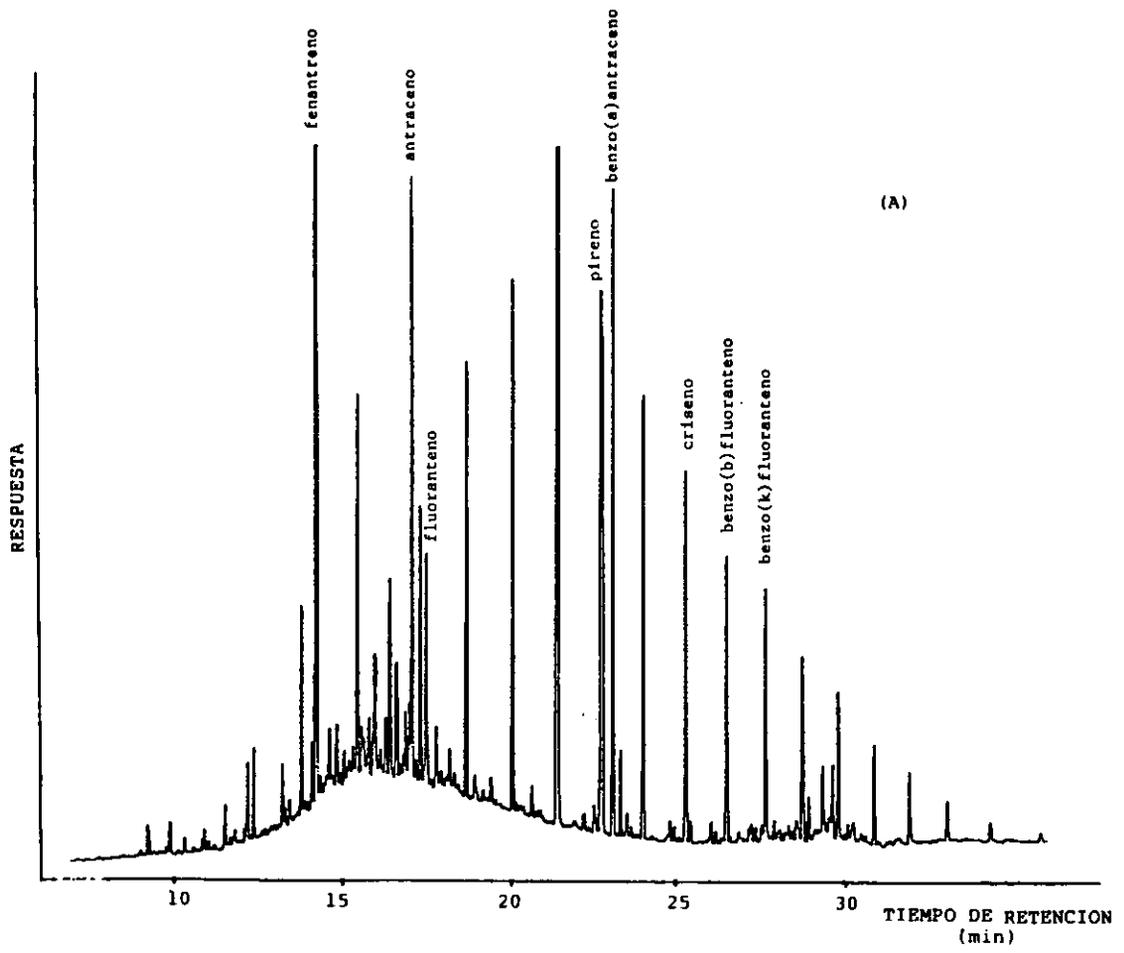


(B)

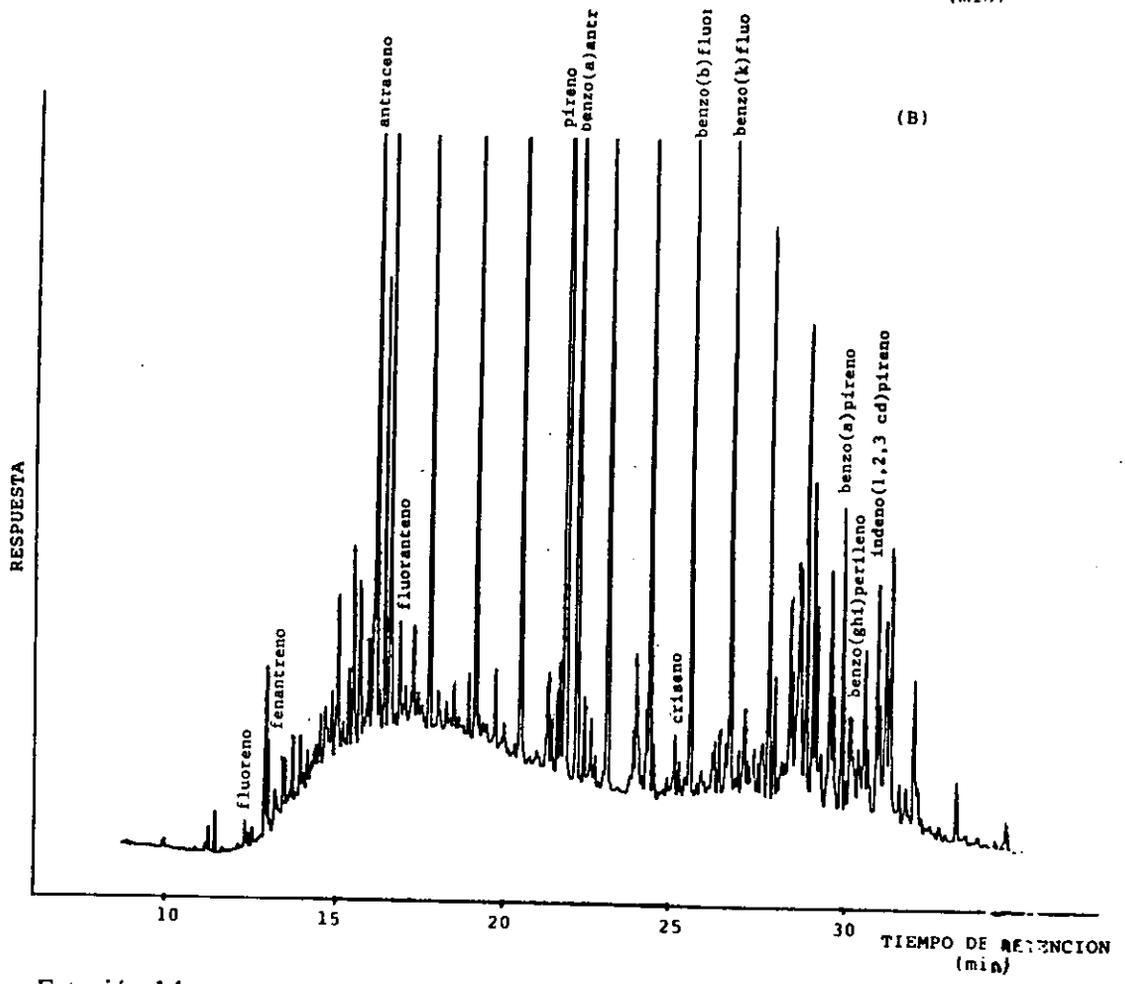
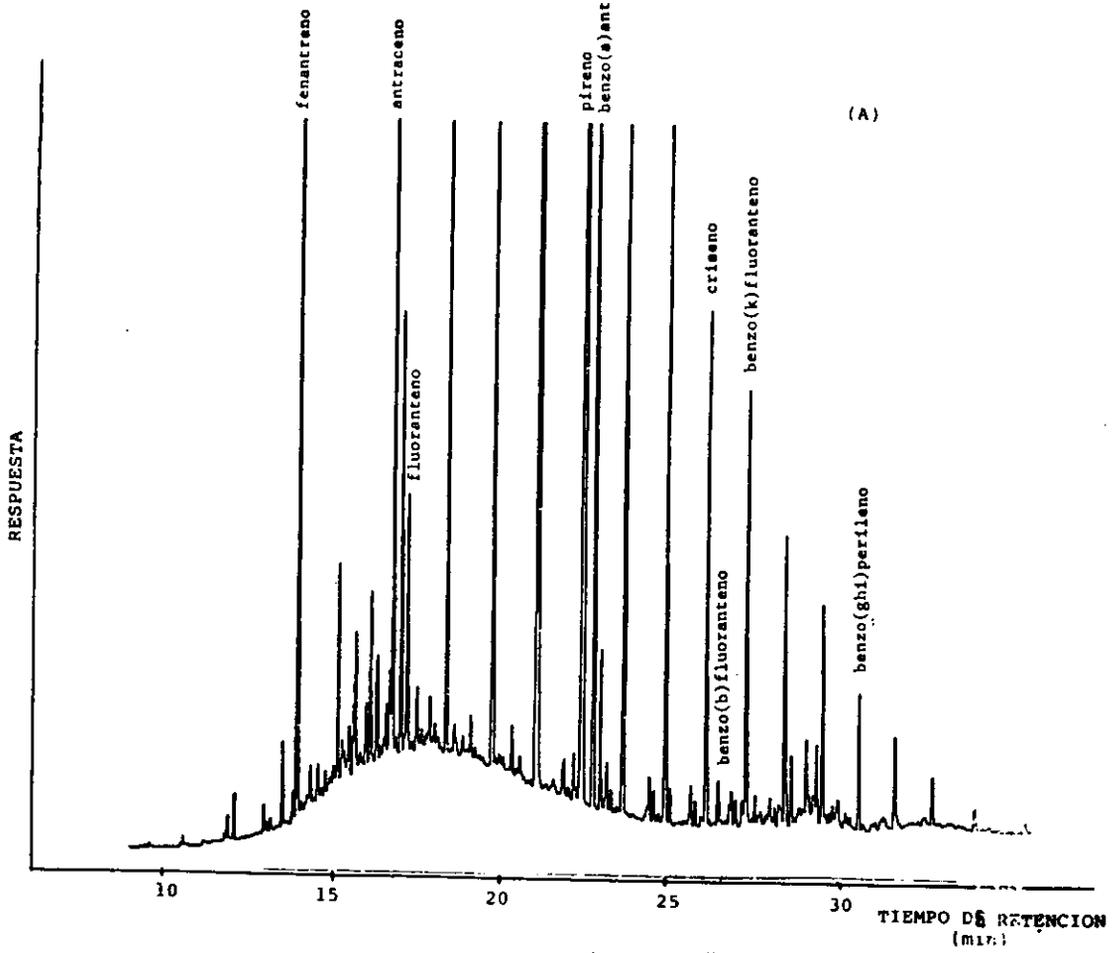
Estación 1



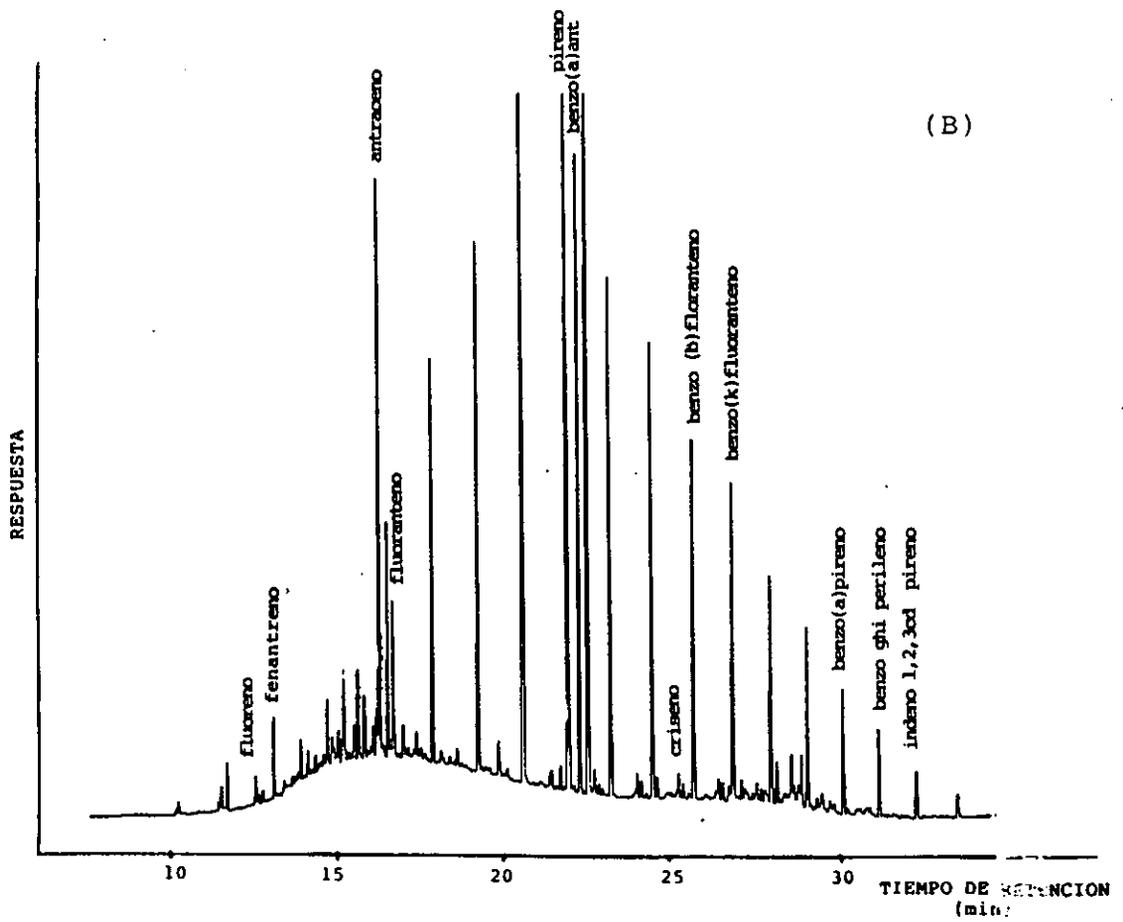
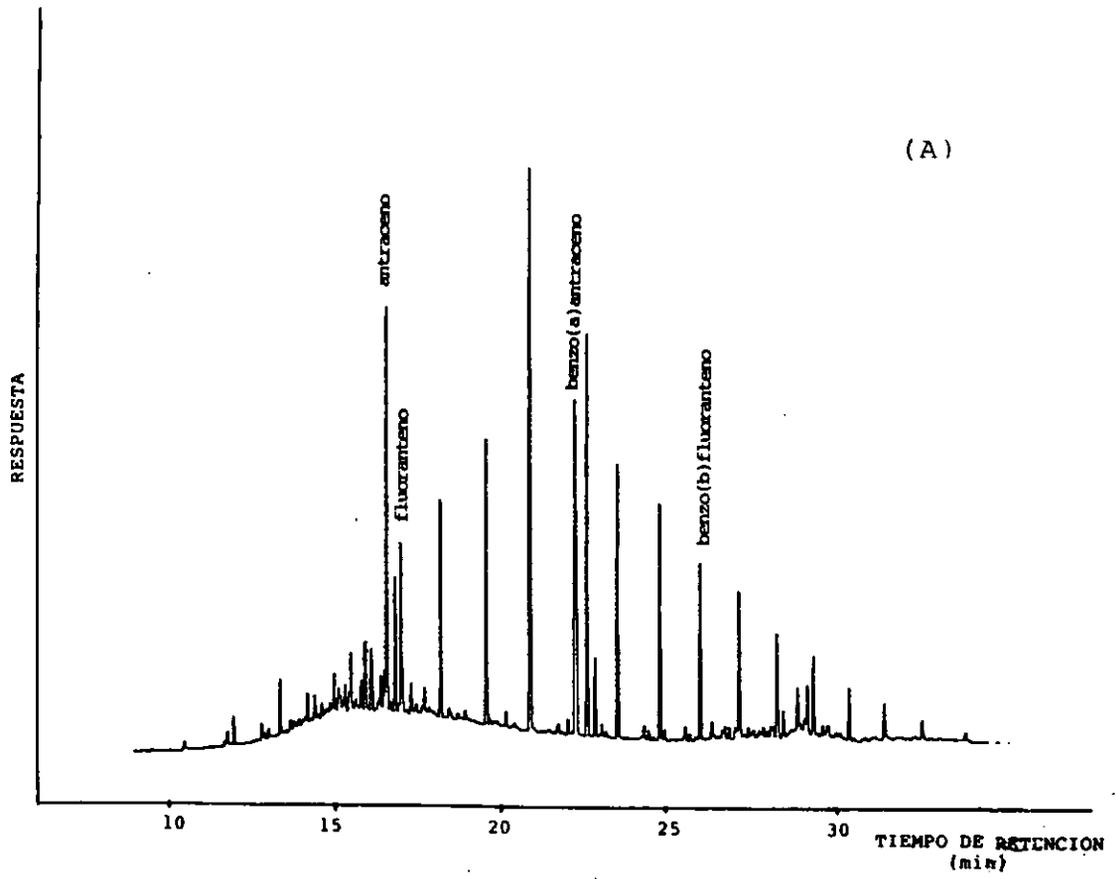
Estación 7

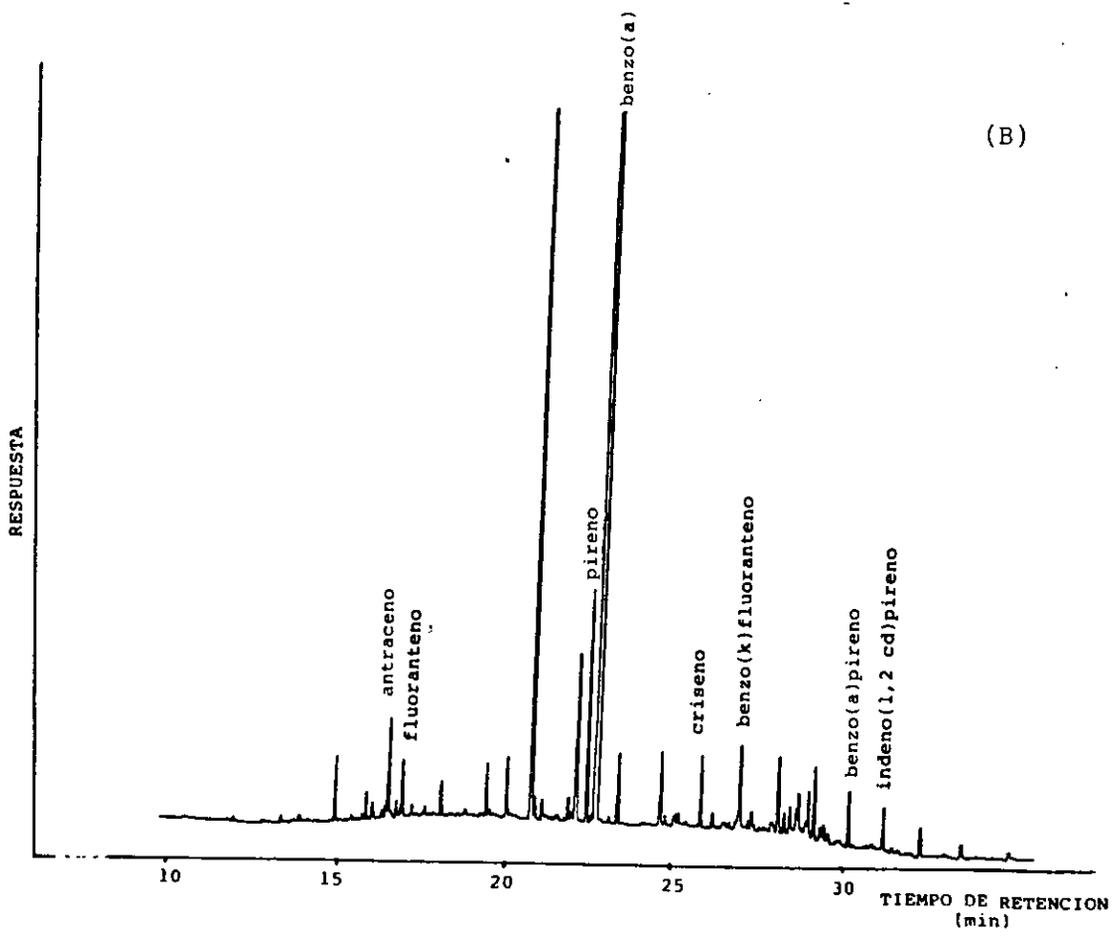
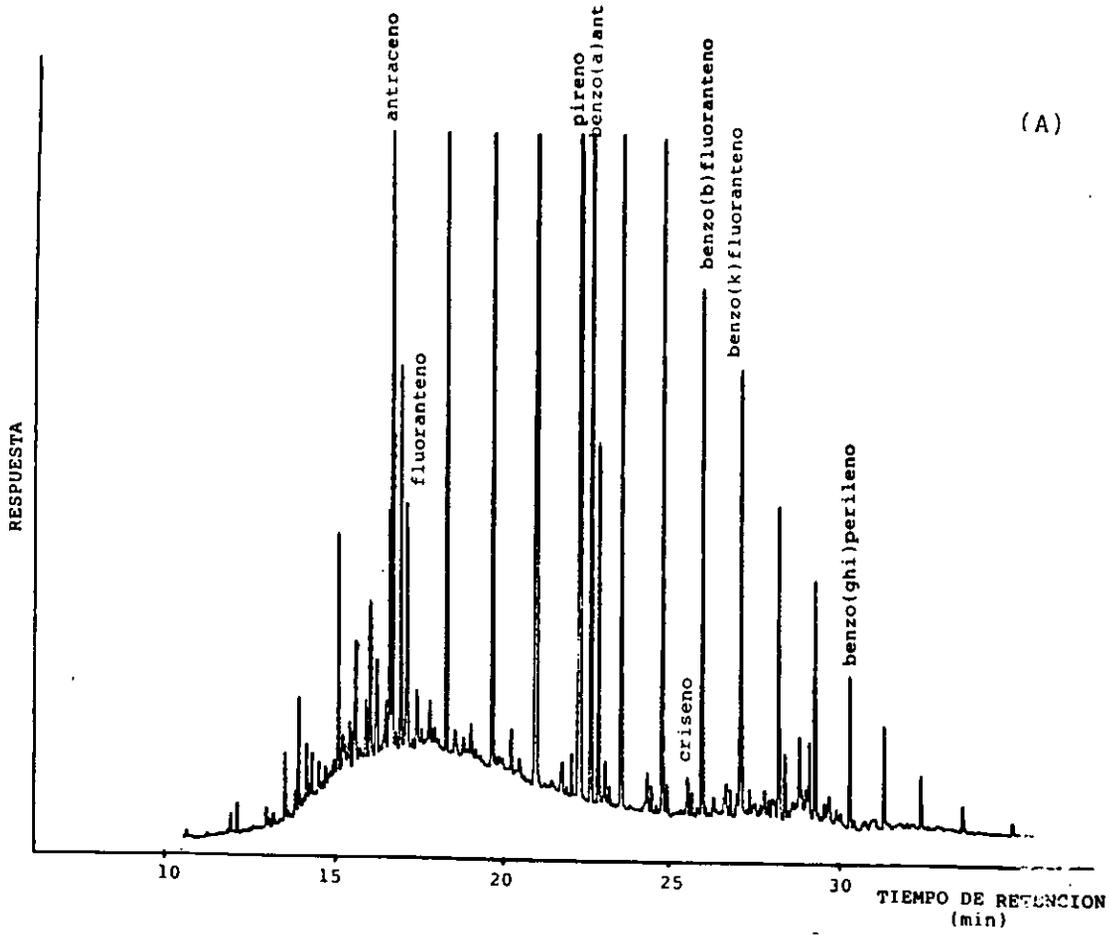


Estación 8

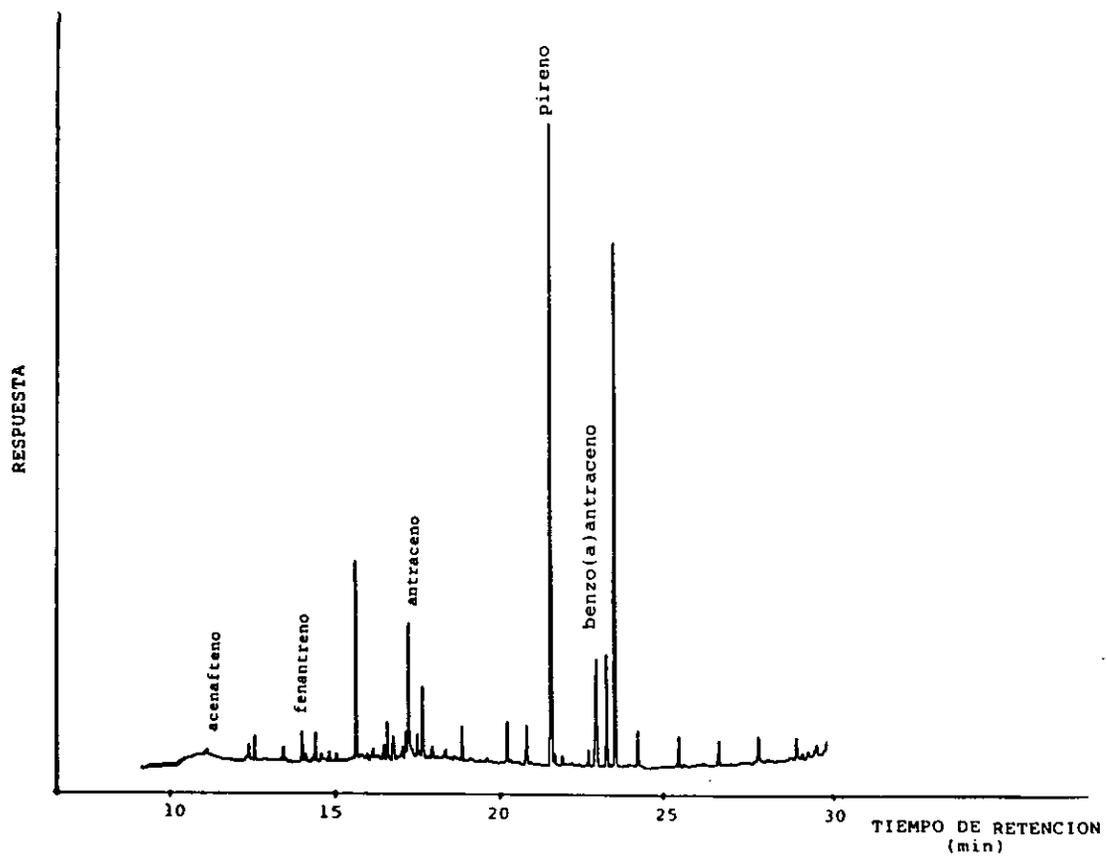
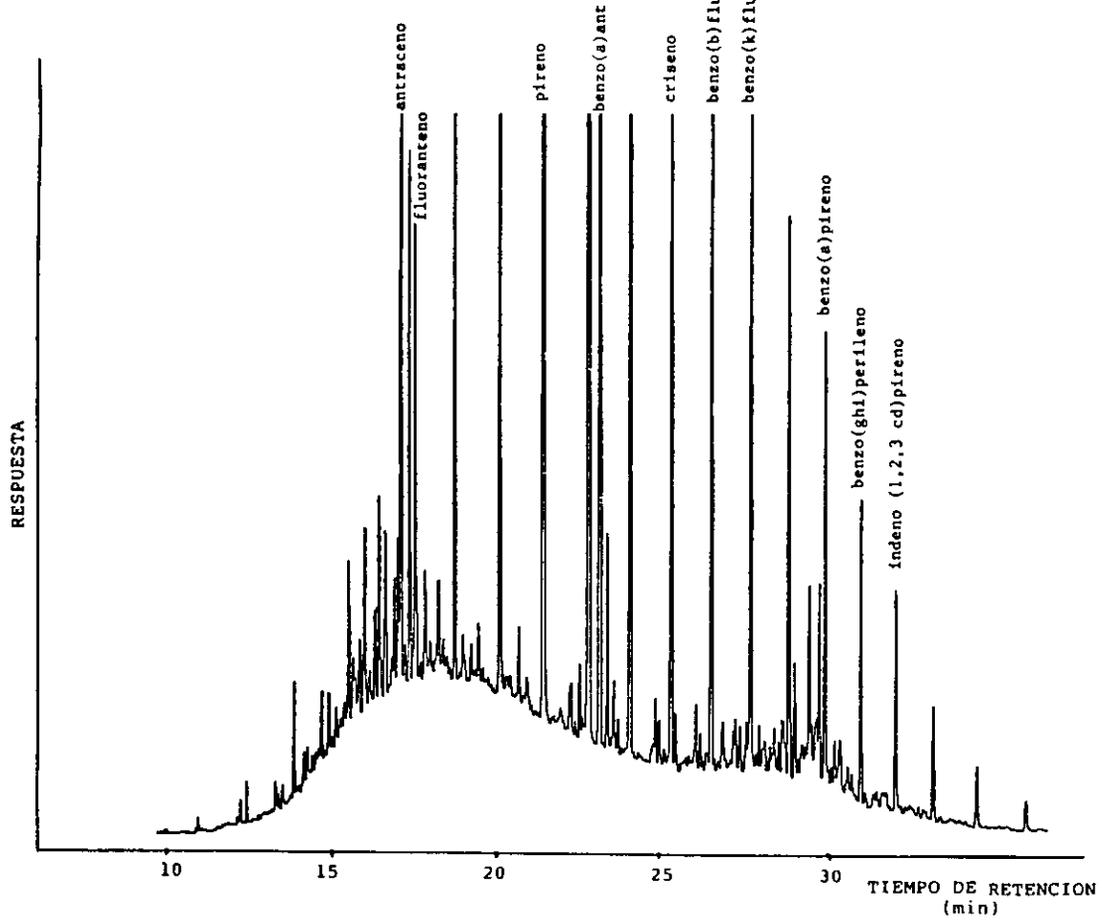


Estación 14





Estación 23

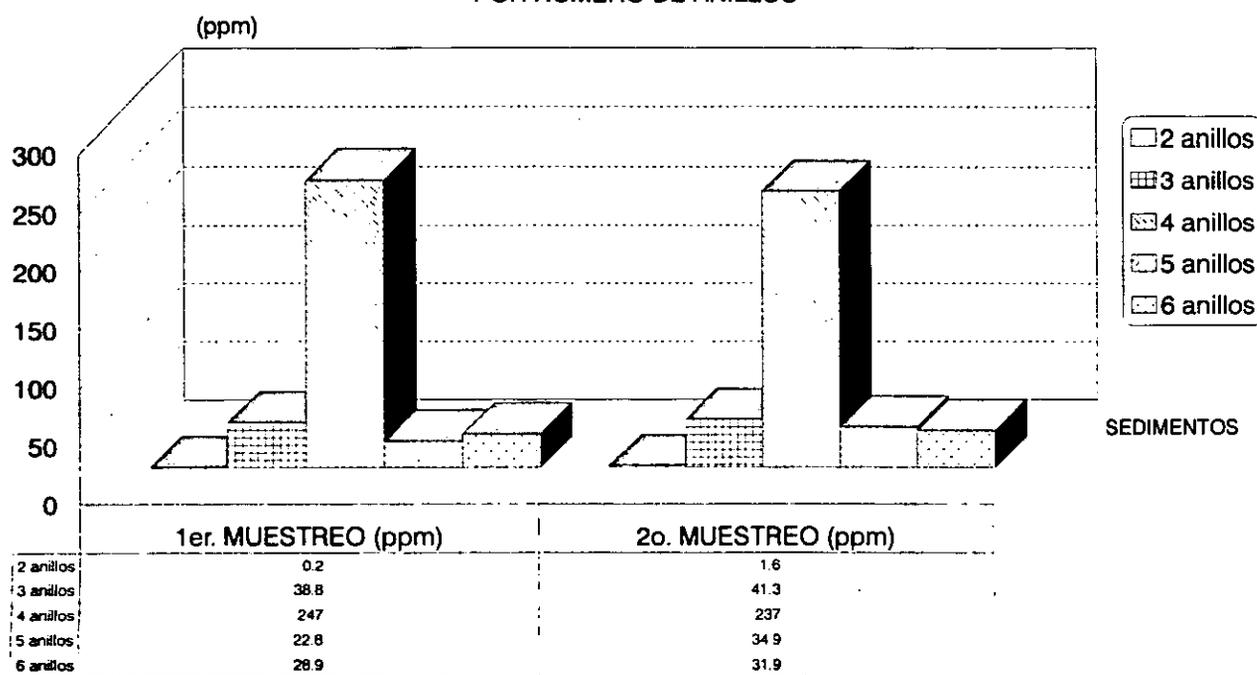


Estación 25

Lo antes expuesto puede ser explicado ya que actualmente la comunidad científica considera a los PAHs como compuestos ubicuos, presentes en todos los sistemas marinos del mundo (Windsor e Hites, 1979). Pudiendo tener varias vías, según Lee y sus colaboradores (1977), la materia particulada del aire urbano contiene hidrocarburos aromáticos formados durante la pirólisis de combustible fósil (petróleo, carbón, madera) a altas temperaturas por lo que su entrada inclusive puede ser de forma pluvial o bien llegar hacia la superficie del mar por escurrimientos de éstas. Una vez en la superficie del mar, muchos de estos compuestos dada su baja solubilidad y carácter hidrofóbico, pueden ser absorbidos sobre la materia particulada (May et al., 1978). Se ha determinado que los PAHs de peso molecular bajo son más solubles en el agua, presentándose así la tendencia de que a mayor peso molecular de éstos, menor es la solubilidad y por ende menor es la biodisponibilidad (McElroy et al., 1988).

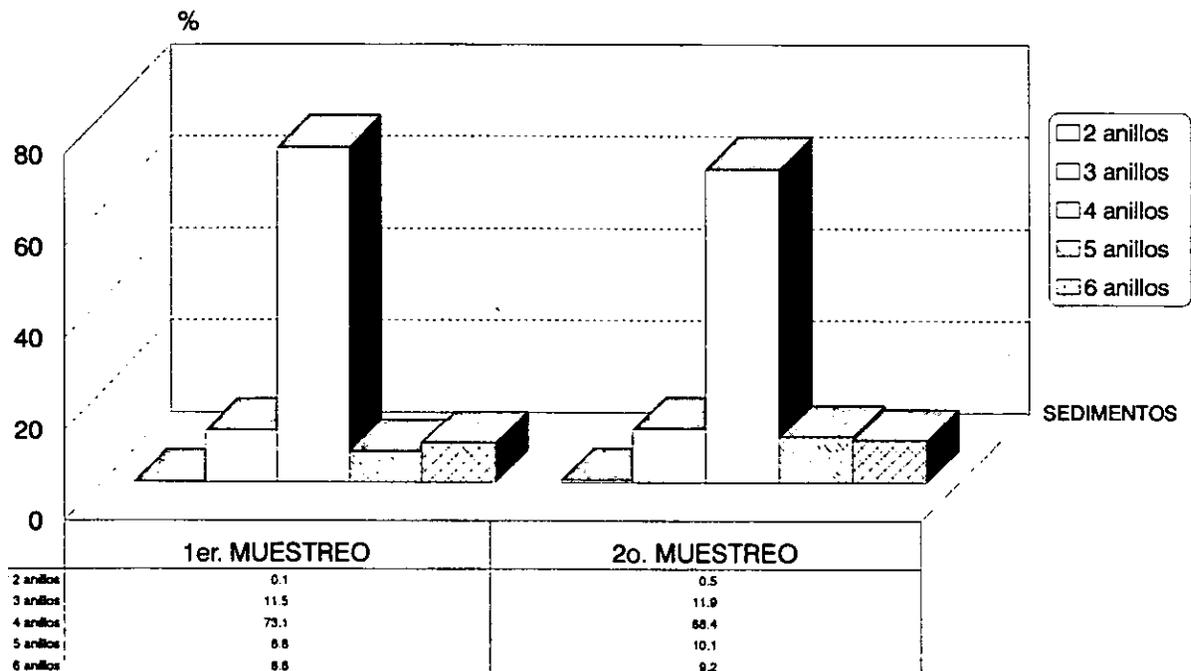
Al agrupar los aromáticos por su número de anillos con respecto a sus concentraciones fue posible determinar de forma evidente (Gráfica 10) que tanto el primer muestreo como el segundo siguieron un comportamiento cualitativamente similar. Siendo los PAHs predominantes los constituidos por 4 anillos aromáticos, seguidos con una diferencia amplia por los de 3 anillos, 6, 5 y 2 sucesivamente, para el caso de la temporada de invierno, en tanto que para la de primavera la secuencia fue la de 4 anillos aromáticos, 3,5,6 y 2. De la gráfica antes citada se desprende muy claramente que los principales PAHs en ambas temporadas de muestreo fueron los constituidos por 4 anillos aromáticos lo que nos habla, como ya se apuntó, de una importante presencia de hidrocarburos pirolíticos. Otro aspecto que se puede notar es la casi total ausencia, salvo en algunas estaciones, de PAHs de dos anillos aromáticos, los cuales debido a su bajo peso molecular son muy volátiles, característica que los hace muy móviles y por ende biodisponibles para la biota marina. La presencia esporádica de este tipo de compuestos nos sugiere que los hidrocarburos presentes en la zona durante las dos temporadas de muestreo no fueron introducidos recientemente al medio salvo en algunos sitios específicos.

GRAF.10 HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS TOTALES
POR NUMERO DE ANILLOS



Al llevar dichos resultados a porcentajes (ver Gráfica 11) se tiene que en ambas temporadas de muestreo, los aromáticos predominantes como se comento, fueron los constituidos por 4 anillos aromáticos, siendo para invierno el 73.1% y para la primavera el 68.4%, siguiendo en importancia los formados por 3 anillos aromáticos con un 11.5% y 11.9% respectivamente. Presentándose un cambio en los constituidos por 5 anillos ya que durante el primer muestreo sólo constituyeron el 6.8%, por abajo de los de 6 anillos con un 8.6%. Mientras que en el 2o. muestreo predominaron los de 5 anillos con un 10.1% en relacion a los de 6 anillos (9.2%). Para los PAHs más ligeros (2 anillos) se presentaron muy bajos porcentajes en ambos muestreos, siendo de 0.1% y 0.5% para el primer y segundo muestreo respectivamente, del total de PAHs detectados en la zona, lo cual no es una situación rara si consideramos que tanto éstos como los alifáticos de cadenas cortas (menor a nC15) son las primeras fracciones que se pierden al entrar el petróleo en el medio marino por factores ya mencionados como la evaporación y la foto-oxidación, aunque el hecho de que se encuentren en algunas estaciones nos indica un posible aporte reciente de hidrocarburos del petróleo en algunas áreas.

GRAF.11. % DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS TOTALES POR NUMERO DE ANILLOS



Estudios recientes (Hellou y Warren, 1997) demuestran que hidrocarburos aromáticos ligeros como el naftaleno (2 anillos) están más biodisponibles para los peces marinos y se almacenan principalmente en músculo, hígado y gónadas. En tanto que los de mayor peso molecular (3 anillos aromáticos) como el fenantreno, se llegan a detectar en hígado y en gónadas aunque en muy raras ocasiones.

También se sabe que el bentos estuarino posee un gran potencial de bioacumulación de PAHs presentes en los sedimentos, los cuales incorporan a su tejido corporal, y subsecuentemente pasan a sus depredadores (Marshall y Coull, 1996).

Siendo el contenido tanto cualitativo como cuantitativo de los hidrocarburos en los organismos variable, lo anterior muy posiblemente debido a su propia biología, en la mayoría de los casos ocasionada por sus hábitos alimenticios (Quintero y Díaz, 1994). Algunos estudios (Wedemeyer *et al.*, 1984), han demostrado que la exposición a concentraciones subletales de estos contaminantes pueden limitar las funciones fisiológicas normales, reducir el tamaño, dificultar la reproducción, predisponer a los organismos a enfermedades y reducir su habilidad para tolerar el estrés.

Como ya se citó, uno de los PAHs más peligrosos por su toxicidad y efectos en la biota es el benzo (a) pireno. Reportes en literatura señalan que el B(a)P contribuye en 9.6-31% del total de efectos carcinógenos determinados para los PAHs (Grimmer y Misjeld, 1983). Por lo que se consideró importante la construcción de una gráfica en la que se pudiera observar los niveles de éste en la zona, misma que se muestra a continuación (Gráfica 12). En ésta puede apreciarse que la presencia de dicho hidrocarburo aromático se dio en casi todas las estaciones de muestreo, siendo casos excepcionales algunas estaciones próximas a la monoboya y de la parte central de la península para la 1a. temporada de muestreo. De igual forma se desprende que se presentaron tres sitios principales: a) área fronteriza con los EUA., b) monoboya y c) parte Sur de la península, siendo el área más impactada esta última. Cabe destacar que los niveles para esta temporada de muestreo fluctuaron de 0.7 ppm para la estación 5 a 6.5 ppm en la estación 25. En la gráfica es muy notorio los altos niveles en la parte Sur de la península, aspecto que puede ser explicado dado a que esta área se encuentra constantemente influenciada tanto por el transporte marítimo como aéreo.

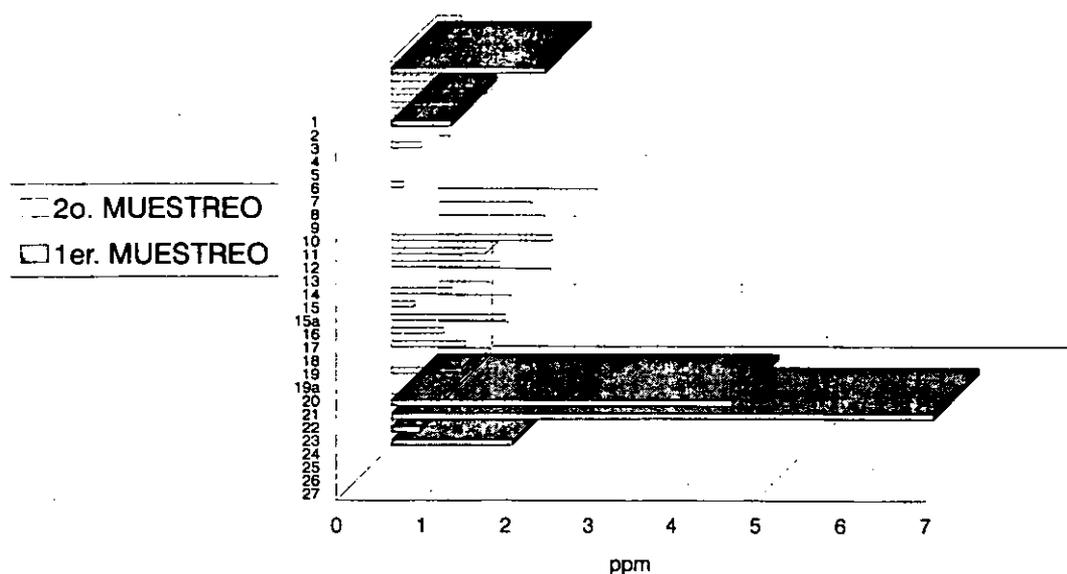
Para la 2a. temporada de muestreo se nota una distribución más amplia de PAHs en el zona de estudio. Aquí el patrón cuantitativo habla de concentraciones menores, las cuales se presentaron en un rango de 0.2 ppm para la estación 10 a 1.9 ppm en la estación 14. Siendo muy notoria su baja concentración o ausencia en la zona Sur de la península, situación contraria en el muestreo anterior. Los mayores niveles para el muestreo de primavera se presentaron en el área de la monoboya y en la parte central de la península, esto es de Bahía San Quintín hasta Punta Baja.

Es así que de forma global, las tres estaciones que presentaron los mayores niveles en este trabajo fueron la 1 en la frontera con los EUA, la estación 24 al Sureste de la Boca de Soledad y la 25 frente a Isla de Santa Margarita, casi en la saliente de Boca Redonda, esta última múltiplemente citada por ser un punto donde según los resultados de este trabajo existen fuertes problemas de contaminación.

GRAF.12 NIVELES DE BENZO(a)PIRENO

1er. Y 2o. MUESTREO

ESTACION



En la Tabla 4 se pueden apreciar las concentraciones de PAHs en sedimentos de diferentes regiones, tal comparación es importante porque permite equiparar nuestra zona de estudio con respecto a otras zonas del mundo. Dichas concentraciones fluctuaron desde muy bajas (0.05 ppm) reportadas para áreas como Bahía de San Quintín (muestras colectadas en el año de 1988) la cual según Gutiérrez y sus colaboradores (1996) no se encuentra influenciada por hidrocarburos antrópicos.

En el Golfo de Omán, Badawy y sus colaboradores (1993) reportan concentraciones máximas de 0.24 ppm, sugiriendo que los bajos niveles de aromáticos son debidos posiblemente a altas temperaturas producidas por la intensa radiación solar en el área, así como a una alta relación de mezcla en la columna de agua, por lo que tales factores aceleran los procesos de foto-oxidación, evaporación y disolución.

Guzzella y de Paolis (1994), sugieren que las bajas concentraciones (menores a 0.5 ppm) detectadas al Norte de Mar Adriático son debidas a que es una zona no contaminada y que más bien estos contaminantes están llegando por vía atmosférica.

Análisis llevados a cabo por Macías-Zamora (1996) para sedimentos colectados en 1988 en la costa Occidental de Baja California sugieren niveles relativamente bajos (0.02 a 0.6 ppm), aunque de carácter antrópico, posiblemente introducidos más al Norte de nuestra frontera y transportados hacia el Sur (donde fue llevado a cabo el estudio por este autor), por lo que las concentraciones posiblemente se ven aminoradas.

Para la costa de Montevideo, Moyano y sus colaboradores (1993) atribuyen los niveles (0.17 - 5.0 ppm) a un aporte por parte del aire urbano, aunque no descartan otras fuentes potenciales como las domésticas y vertimientos urbanos, así como la pirólisis industrial y la emisión por vehículos automotores dada por la alta densidad poblacional.

Anderson y Gossett (1987) han detectado concentraciones próximas a las 13 ppm para esta área de la costa Occidental del California (San Diego). Tales concentraciones son atribuidas al alto nivel poblacional, así como al intenso tráfico que se da en la zona.

Por último, los altos niveles de PAHs (próximos a 59 ppm) para la costa Suroeste de Puerto Rico son atribuidos por los autores del estudio a posibles derrames al medio por parte de navios, debido al intenso tráfico que se da en la zona.

En el presente trabajo se detectaron concentraciones de PAHs considerables aunque inferiores a otras zonas impactadas por los hidrocarburos del petróleo como sucede en la costa Suroeste de Puerto Rico, yendo en un rango de 1 ppm a 43 ppm para invierno con una media de 13 ppm, en tanto que para primavera se presentaron concentraciones de 2.1 ppm a 31.1 ppm y una media de 12.6 ppm. Apreciándose una ligera disminución en las concentraciones de PAHs, aspecto que puede ser atribuido a factores como temperaturas mayores durante la segunda temporada. Aun con esto, es posible decir que el rango de concentraciones detectadas en el presente trabajo corresponden a zonas impactadas por hidrocarburos del petróleo. Por medio de un análisis cualitativo se puede sugerir que la presencia de PAHs en la zona se debe a diversas fuentes posibles, entre las que destacan:

a) Por la combustion incompleta de hidrocarburos fósiles generados en tierra y transportados por vía atmosférica, b) Al intenso tráfico tanto naval como aéreo en algunas áreas, c) Descarga de bocas al sistema marino, d) Generados por asentamientos humanos y plantas de tratamiento, transportados por corrientes de áreas más al Norte de la península, incluso desde los E.U.A.

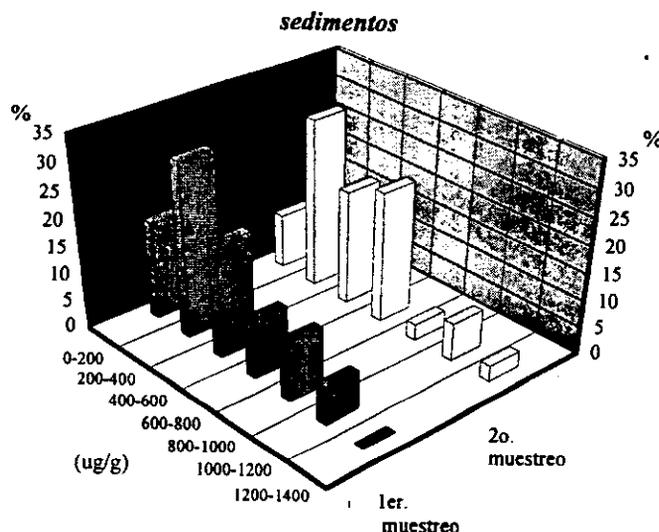
Tabla 4. Concentración de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (ppm) en sedimentos recientes de diferentes regiones.		
Localidad	Concentración	Referencia
BAHIA SAN QUINTIN, B.C.	0 - 0.05	Gutiérrez <i>et al.</i> , 1996
GOLFO DE OMAN	0.24 - 0.17	Badawy <i>et al.</i> , 1993
NORTE DEL MAR ADRIATICO	0.2 - 0.5	Guzzela y de Paolis, 1994
NORTE DEL MAR ADRIATICO	0.02 - 0.6	Caricchia <i>et al.</i> , 1993
COSTA OCCIDENTAL DE B. C.	0.08 - 2.0	Macías-Zamora, 1996
COSTA DE MONTEVIDEO	0.17 - 5.0	Moyano <i>et al.</i> , 1993
COSTA DE SAN DIEGO	1.2 - 12.8	Anderson y Gossett, 1987
COSTA SUROESTE DE PUERTO RICO	0.5 - 58.8	Klekowski <i>et al.</i> , 1994
COSTA OCCIDENTAL DE B. C.	1.0 - 43 (B1)	Este trabajo
COSTA OCCIDENTAL DE B. C.	2.1 - 31.1 (B2)	Este trabajo

Finalmente, tales niveles de PAHs aunque menores que los de otras zonas deben ser considerados debido a la alta toxicidad de dichos compuestos, ya que como ha sido reportado (Burns *et al.*, 1993) aun en zonas tropicales, donde la tasa de degradación por diversos factores es superior, los PAHs pueden llegar a tener una persistencia en el fango anóxico a pesar de las relativas altas temperaturas en los trópicos, por un tiempo superior a los 5 años y hasta 20, siendo sus efectos de consideración importante, dado que como lo han demostrado algunos estudios (Robinson y Ware, 1988), los efectos pueden ser medidos físicamente, por medio de cambios en el tamaño y peso, o bioquímicamente por efecto en macromoléculas (DNA, RNA y proteínas), aun en concentraciones subletales. En tanto que después de la exposición de los organismos a altas concentraciones de PAHs en sedimentos, autores como Misitano y sus colaboradores (1994), han observado una mortandad significativa en larvas de peces. De tal forma, que posiblemente los PAHs sean los hidrocarburos más nocivos y persistentes en los sedimentos marinos (Lee y Levy, 1986), y que su degradación por parte de microorganismos sea del orden de años (Heltkam y Cerniglia, 1987).

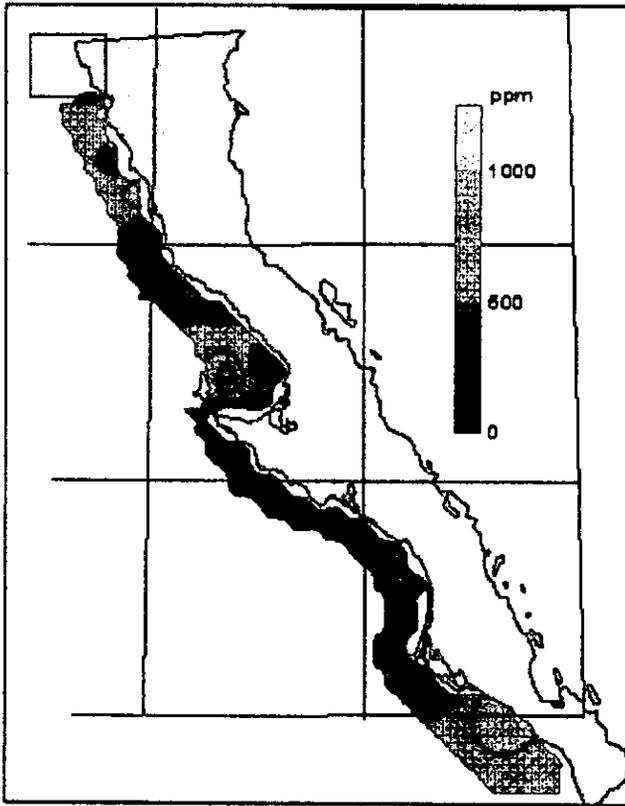
6.3) Hidrocarburos totales

En la Tabla 1 se muestra la concentración de hidrocarburos totales de la zona de estudio (1er. muestreo). El intervalo de concentración de estos fluctuó de 7.1 en la estación 21, localizada próxima a Punta San Hipólito a 1184 ppm en la estación 18 localizada entre Punta Rosarito e Isla Cedros, con un promedio de 465 ppm; y una amplia desviación estándar de 306 ppm. Como una herramienta de análisis, las concentraciones se agruparon en un histograma de frecuencias con intervalos de 200 ppm (Gráfica 13), en el se aprecia que el mayor porcentaje (32%) quedó incluido en el intervalo de 200 a 400 ppm, seguido por el 21% entre el 400 a 600 ppm, 18% menor a 200 ppm, 11% en el de 600 a 800 de igual forma que el intervalo de 800 a 1000, en tanto que sólo el 7% se encuentra entre los 1000 y 1200 ppm; no siendo detectadas concentraciones superiores a 1200 ppm. Cabe destacar que las concentraciones del intervalo más alto, fueron localizadas no en amplias áreas, sino en estaciones como la 7 que se encuentra próxima a la monoboya de PEMEX, la 14 en la Bahía San Ramón, la 18 y la estación 26 entre Boca Flor de Malva y Boca de Guadalupe, al sureste de la Isla de Santa Margarita.

GRAF. 13. % DE HIDROCARBUROS TOTALES

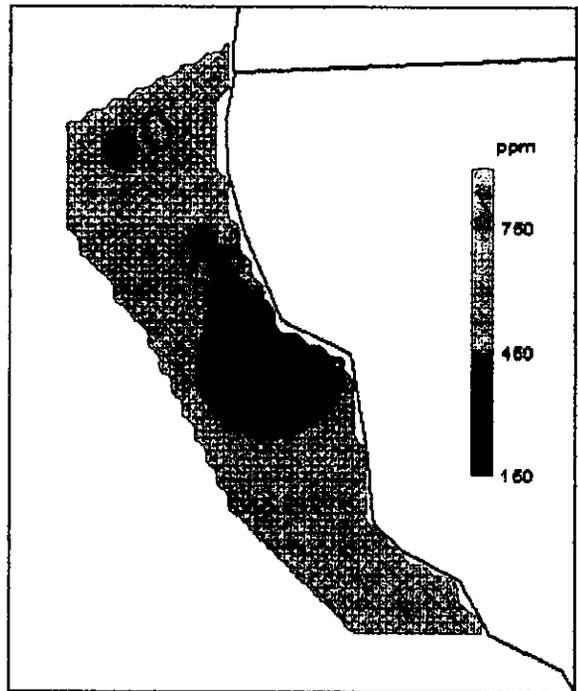


En los Mapas 12 y 13 se aprecia el patrón que siguieron los niveles de hidrocarburos totales para el primer muestreo, en ellos se puede notar que existen 4 áreas de máxima concentración de hidrocarburos yendo de Sur a Norte a saber: 1) Frente a la zona de Bocas (desde Boca Flor de Malva hasta aproximadamente Boca de Carrizal) al Sureste de Isla de Santa Margarita, disminuyendo la concentración conforme nos alejamos de la línea de costa, tanto hacia el Noroeste hasta aproximadamente la Isla de Santa Margarita, como hacia el Sureste cubriendo el resto de la península, 2) próxima a Isla Cedros y



Mapa 12. Concentración de Hidrocarburos Totales en Sedimentos Primer Muestreo

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



Mapa 13. Concentración de Hidrocarburos Totales en Sedimentos Zona Norte Primer Muestreo

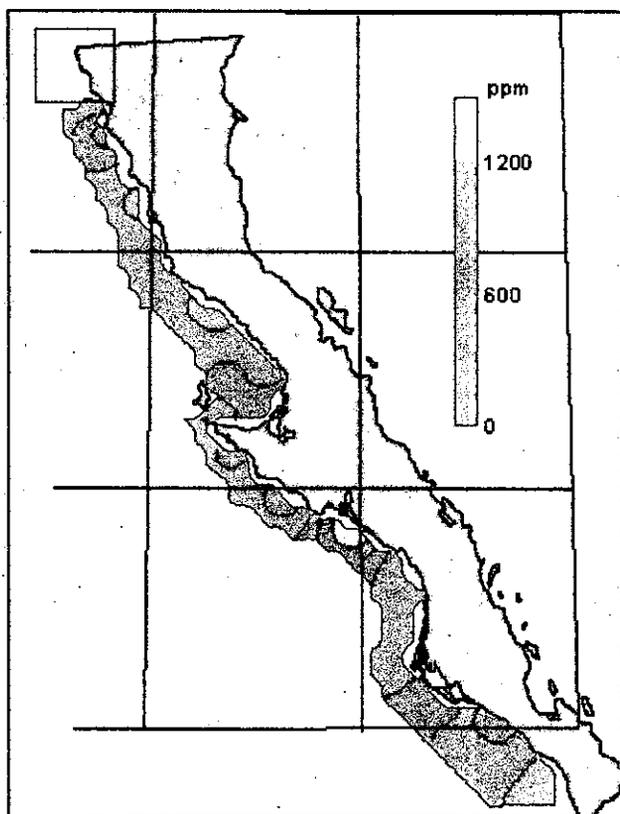
disminuyendo hacia la península (entre Punta Rosarito y Punta Sta Rosalía), 3) Al Sureste de Ensenada, entre Cabo Colonet e Isla San Martín, abarcando en su totalidad la Bahía San Román y disminuyendo al alejarse de la línea de costa (Ver Mapa 12), y 4) frente a Rosarito (ver Mapa 13) en la zona de la monoboya de PEMEX, finalmente puede apreciarse una pequeña área con concentraciones secundarias en la franja de la frontera con los EUA. Es importante destacar que para esta temporada de muestreo la zona costera frente a Ensenada mostró concentraciones bajas de hidrocarburos lo que es fácil apreciar en el mismo mapa.

Para el caso de las muestras de primavera, el intervalo de concentración de los hidrocarburos totales fue de 2.1 ppm para la estación 27 localizada frente a Punta Lobos y siendo la muestra más al Sur de la península, a 1477 ppm en la estación 22, localizada frente a la Laguna San Ignacio. La media aritmética para esta temporada de muestreo fue de 522 ppm y una desviación estándar de 342 ppm, lo cual nos refleja al igual que en el 1er. muestreo una alta dispersión de los datos. Al agruparlos en un histograma de frecuencia con intervalos de 200 ppm (Gráfica 13), se detectó que el mayor porcentaje (31%) se concentró en el intervalo de 200 a 400 ppm, lo mismo que en muestreo de invierno, seguido de un 24% para el intervalo de 600 a 800 ppm, aspecto que varió con respecto al muestreo anterior donde se detectó un 11% en dicho rango; el siguiente intervalo en el nivel de concentración fue el de 400 a 600 con un 21%, similar al de las muestras de invierno; seguido del de menor a 200 ppm con un 10%; 7% para concentraciones entre 1000 y 1200 y 3% para los intervalos de 800 a 1000 y superiores a 1200 ppm.

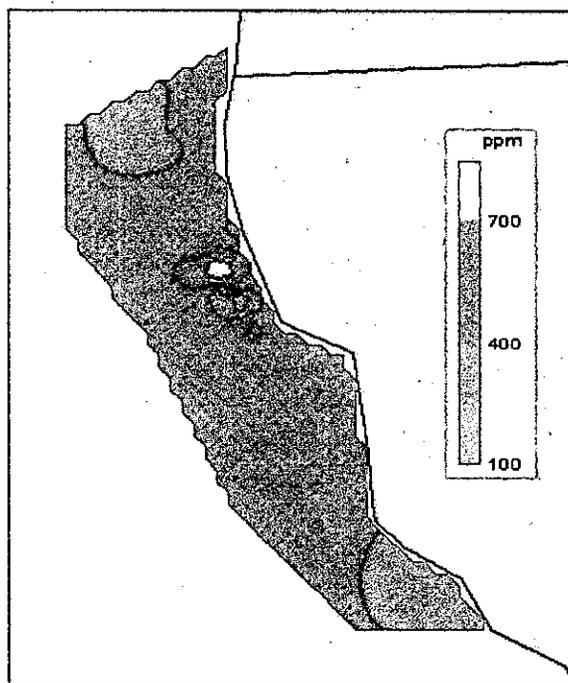
Cabe destacar que en esta temporada de muestreo fue posible la detección de niveles superiores a 1200 ppm situación que no se presentó en el muestreo anterior, en tanto que las concentraciones en 1000 y 1200 ppm fueron iguales para ambas temporadas de muestreo.

En los Mapas 14 y 15 se muestra el patrón de distribución que siguieron los hidrocarburos totales para el segundo muestreo, en ellos se puede apreciar una distribución un tanto diferente con respecto al primero, siendo posible notar en este muestreo que existen 5 áreas de máxima concentración, yendo de Sur a Norte a saber :

- 1) Frente al área de Bocas (desde Boca Flor de Malva hasta aproximadamente Boca de Carrizal) al Sureste de Isla de Santa Margarita, así como el área de Bocas localizada más al Suroeste que presentó altas concentraciones en el muestreo anterior,
- 2) el área justo frente a la Laguna San Ignacio, diluyéndose conforme nos alejamos de la costa, siendo ésta área la que presentó la mayor concentración de toda la zona,
- 3) Entre Isla Cedros y la península (Punta Rosarito) aunque presentando un patrón diferente de distribución con respecto al muestreo anterior ya que como se puede apreciar en el mapa, las isocóncas de concentración reflejan que posiblemente en este caso los hidrocarburos estén siendo introducidos a través de la Laguna Ojo de Liebre, dirigiéndose la "pluma" hacia Isla Cedros,
- 4) el área costera frente a Ensenada también refleja altas concentraciones de hidrocarburos totales diluyéndose la "pluma" costa afuera, y finalmente
- 5) frente a Rosarito en la zona de la monoboya de PEMEX (ver Mapa 15). Cabe acotar que durante esta temporada de muestreo las concentraciones para la zona fronteriza fueron bajas.



Mapa 14. Concentración de Hidrocarburos Totales en Sedimentos Segundo Muestreo



Mapa 15. Concentración de Hidrocarburos Totales en Sedimento Zona Norte Segundo Muestreo

Es así, que al comparar las dos temporadas de muestreo podemos apreciar diferencias importantes de considerar tales como el hecho de que los niveles mayores de hidrocarburos totales se vean desplazados espacialmente. Reflejando al parecer una mayor influencia por parte de las Lagunas costeras (Ojo de Liebre, San Ignacio y Bocas de Bahía Magdalena) durante la segunda temporada. Un evento que pudo apreciarse fue la presencia de concentraciones considerables de hidrocarburos en el área de la monoboya en ambas temporadas de muestreo, lo que habla de que en esta se está dando un posible aporte de tipo crónico. Así como concentraciones apreciables en la frontera con los EUA y frente a Isla Cedros durante el primer muestreo.

En la Tabla 5 se muestran las concentraciones de hidrocarburos totales de sedimentos recientes de varias localidades. Presentándose desde niveles bajos como los reportados por Al-Lihaibi y Al-Omram (1996) para el Golfo Arabe (menores a 60 ppm) hasta concentraciones muy altas como las determinadas por Readman *et al.*, (1992), para la Bahía Manifa, en Saudi Arabia (6900 ppm).

Al-Lihaibi y Al-Omram sugieren que los niveles detectados en el Golfo (4.0-56.2 ppm) durante el periodo de análisis pueden ser considerados de una zona con baja contaminación, reflejo posiblemente de acelerados procesos de degradación tanto biológicos como físicos, los cuales remueven el petróleo del ambiente marino de la misma.

Readman y sus colaboradores reportan estas concentraciones para Kuwait y expresan que durante el muestreo la zona presenta concentraciones no muy elevadas como las reportadas en otros lugares cercanos a esta (llegando a existir reportes por estos mismos autores de concentraciones hasta de 6900 ppm en el año de 1992 para la zona de Bahía de Manifa, lo anterior debido a la guerra del Golfo). Aun así, los autores proponen que estos hidrocarburos probablemente están relacionados con el incremento en el tráfico de tanqueros.

López (1989), sugiere que la concentración media en sus resultados, cae en el intervalo propuesto por Tissot y Welte (1978) de 20-100 ppm en cuencas oceánicas y costeras libres de contaminación, y por tanto que el efecto de hidrocarburos de fuente antrópicas en la región es despreciable.

Bernard, Pascaline y Jeremie (1996), reportan altas concentraciones de hidrocarburos para las Lagunas de la caribeña Isla de Guadalupe, de acuerdo al análisis de parámetros adicionales como la concentración de PAHs las cuales fueron bajas (0.1 a 1.6 ppm) y cualitativamente reducidas (6 diferentes aromáticos) sugieren que estos altos niveles (un poco mayores a los detectados en este trabajo) son aportados por fuentes biogénicas principalmente, dada la alta productividad primaria de la zona. Lo anterior también lo sustentan en valores de ICP calculados en un rango de nC23-nC33 con valores muy dispersos (0.3 - 16.2). Los autores no descartan la presencia de hidrocarburos de tipo antrópico, principalmente de origen pirolítico introducidos por vía atmosférica, de hecho identificados en la zona, sin embargo estos aportes contribuyen de forma baja a los hidrocarburos totales detectados en la misma.

Para Fowler y sus colaboradores (1993), las altas concentraciones detectadas en la region de Saudi-Arabia (5.1-1400 ppm), son el reflejo de la intensa actividad tanto de extracción como de transporte que se da en ella.

Klekowski y sus colaboradores (1994) sugieren que los resultados tanto cualitativos como cuantitativos detectados en la costa Suroeste de Puerto Rico, corresponden a una zona contaminada por hidrocarburos del petróleo de forma crónica y aguda y que las poblaciones marinas de ésta son susceptibles de expresar mutaciones.

Es así, que los valores determinados en el presente trabajo se encuentran dentro del intervalo propuesto por Clark y MacLeond en 1977 de 100 a 12,000 ppm para sedimentos en cuencas oceánicas y costeras contaminadas por petróleo. Considerando que estos niveles no son únicamente aportados por fuentes antrópicas, dado que existieron áreas donde fue posible determinar posibles aportes de tipo biogénico, sobre todo en algunas áreas de alta productividad primaria como son las bahías, los ríos que desembocan a la línea de costa y las lagunas costeras. Cabe destacar que según análisis efectuados en la zona Sur de la ensenada de California con base en la relación plata/plomo (Sañudo-Wilhelmy y Fregal, 1992) demuestran que se da un transporte de material hacia el Sur, por lo que las altas concentraciones de hidrocarburos en nuestra zona de interes pudieran estar siendo magnificadas además por efecto de este transporte.

Tabla 5. Concentración de hidrocarburos totales (ppm) en sedimentos recientes diferentes regiones.		
Localidad	Concentración	Referencia
GOLFO ARABE	4.0 - 56.2	Al-Lihaibi., 1996
AZ-ZOR, KUWAIT	40 - 240	Readman et al., 1996
PLATAFORMA MICHOACAN-GUERRERO	9 - 299	Lopez, 1989
LAGUNAS DE ISLA GUADALUPE	25.4 - 1243	Bernard et al., 1996
SAUDI - ARABIA	5.1 - 1400	Fowler et al., 1993
COSTA SUROESTE DE PUERTO RICO	35.7 - 1892	Klekowski et al., 1994
MANIFA BAY, SAUDI ARABIA	406 - 6900	Readman et al., 1992
COSTA OCCIDENTAL DE B. C.	7.1 - 1184 (B1)	Este trabajo
COSTA OCCIDENTAL DE B. C.	2.1 - 1477 (B2)	Este trabajo

VII. CONCLUSIONES

1. Los resultados de la fracción alifática mostraron:
 - a) Detección de un amplio rango de alcanos, siendo desde nC10 a nC34 para el primer muestreo y de nC16 a nC34 para el segundo.
 - b) Altas concentraciones de alcanos, con promedios 469 ppm para el primer muestreo y 539 ppm para el segundo. Denotando estas concentraciones, niveles reportados para zonas impactadas por hidrocarburos petrogénicos.
 - c) La no predominancia de alifáticos con número de carbonos impares sobre pares para las muestras de ambas temporadas (ICP= 1.03 y 1.02 e IM=0.97 y 1.03 respectivamente).
 - d) Ausencia total de pristano y presencia de fitano en regiones bien localizadas como las muestras de la frontera con los EUA., la monoboya de PEMEX y las desembocaduras de la parte Sur de la península, por lo que la relación P/F y C17/P no fue posible ser determinada, en tanto que la relación nC18/F fue baja en ambos muestreos (X=0.30 primer muestreo y X=0.37 el segundo) lo que nos habla de una tasa de degradación microbiana baja en la zona.
 - e) Verificación de un Mezcla Compleja No resuelta "UCM" bien marcado.
2. La fracción aromática evidenció:
 - a) Una amplia distribución de PAHs constituidos de 2 a 6 anillos aromáticos, siendo los más ligeros (2 anillos) únicamente detectados en la parte Sur de la península.
 - b) Mayor diversidad en los PAHs detectados para la segunda temporada de muestreo.
 - c) Mayor detección en toda la zona de trabajo de compuestos constituidos por 4 y 3 anillos aromáticos, en ese orden de importancia.
 - d) Concentración media de 13 ppm y 12.6 ppm para el muestreos de invierno y primavera respectivamente, las cuales caen en el rango de concentraciones reportadas para zonas impactadas por hidrocarburos del petróleo.
 - e) Detección de compuestos con un poder altamente carcinogénico como el Benzo(a)pireno, Benzo(a)antraceno y Criseno entre otros, en regiones bien delimitadas como la frontera con los EUA., frente a Rosarito en monoboya de PEMEX (los resultados cuali y cuantitativos sugieren un aporte de tipo crónico) y desembocaduras de la parte Sur de la península.

3. Los resultados tanto cuali como cuantitativos no muestran diferencias significativas en los hidrocarburos detectados durante las dos temporadas de muestreo, aunque es pertinente mencionar que durante el primer muestreo tanto los niveles de hidrocarburos alifáticos como los totales fueron menores, en tanto que los de PAHs se presentaron en concentraciones superiores.

4. Se evidenciaron diferencias espaciales en las concentraciones de hidrocarburos, las que al parecer no están siendo ocasionadas por el tipo de sedimento de las muestras, siendo más notoria la influencia del aporte por parte de ecosistemas como lagunas costeras, ríos y bahías y en especial durante la segunda temporada de muestreo.

5. La distribución de las diferentes fracciones de hidrocarburos detectados en la zona de estudio sugieren un transporte a lo largo de la costa, situación que se vio reflejada en los modelos de distribución en el espacio y tiempo a lo largo de la península. Aunado a lo anterior posiblemente se estén presentando aportes a la zona por vía aérea (aspecto que puede ser ratificado por la identificación de hidrocarburos pirolíticos) generados en áreas urbanas como podría ser Ensenada y Tijuana del lado mexicano y San Diego o aun San Francisco de lado de los EUA. Así como por las descargas que se generan de ambas partes de la frontera por parte de plantas de tratamiento como la de Tijuana, y la de Point Loma (esta última considerada de mayor impacto posiblemente).

6. El impacto por hidrocarburos del petróleo se encuentra bien localizado a lo largo de la península. No descartándose la influencia de este tipo de hidrocarburos en ciertas regiones transportados desde sitios más al Norte (aun más allá de nuestra frontera), por el efecto de corrientes.

7. La presencia de hidrocarburos de origen humano en sitios bien localizados (frontera con los EUA, la monoboya de PEMEX, la Bahía de San Quintín y Frente a la Isla de Santa Margarita) deben de ser considerados, debido a que las concentraciones en algunos de estos puntos pueden ser comparables a zonas como la Sonda de Campeche -en el Golfo de México- que acusa concentraciones mayores a 500 ppm, y Puerto Angeles con niveles de hasta 1400 ppm debido a que son zonas donde quedan residuos de la extracción petrolera así como al intenso transporte marítimo, respectivamente.

8. En zonas costeras con un aporte terrígeno, la concentración total puede ser alta (superior a los 110 ppm), aspecto que no se descarta en algunas estaciones de la península. Por otra parte, existen zonas pelágicas en las que el aporte de hidrocarburos es por desechos de organismos marinos, aspecto que también puede estar ocurriendo en algunas estaciones de la zona, dada por la gran cantidad de ecosistemas próximos a la línea de costa, que son sitios de alta productividad primaria. Aunado a lo anterior, los evidentes aportes de tipo antrópico pueden explicar las altas concentraciones de hidrocarburos totales detectadas. Es importante destacar que los niveles de estos hidrocarburos generados por el hombre detectados en algunas estaciones, podrían tener efectos deletéreos para las poblaciones acuáticas de los ecosistemas de la zona.

9. Dado al desarrollo de esta región, es posible que a corto plazo se incremente el uso del mar como cuerpo receptor de desechos y, por lo tanto su monitoreo es de suma importancia, debido a que como sabemos la península de Baja California constituye para nuestro país una zona de gran importancia tanto por sus ecosistemas de alta productividad, como comercial. Con base en los resultados obtenidos tanto cuantitativa como cualitativamente el presente trabajo sugiere que la península de Baja California se encuentra impactada por hidrocarburos de tipo antrópico, siendo ésta de forma 'puntual', es decir, en ciertas localidades bien identificadas y que coinciden con sitios de intensa actividad humana como el transporte de petróleo ya sea vía ductos o en tanqueros, transporte comercial, pesca y asentamientos humanos.

10. Es de suma importancia continuar con los estudios de monitoreo tanto en los ecosistemas como en los organismos de la zona, así como alertar a la comunidad de los efectos tóxicos de los hidrocarburos con el fin de regular por medio de normas la introducción de estos y otros tipos de contaminantes, dado que las acciones de legislación para proteger el ambiente marino, son en general limitadas, fundamentalmente por la falta de conocimientos científicos. En la actualidad la legislación se concreta a dictar reglas de 'principios de precaución' que en la ausencia de dichos conocimientos científicos no permite proteger el ambiente y la salud del hombre.

11. Gracias al presente estudio se ha podido avanzar en el conocimiento del 'estado de salud' en el espacio-tiempo de esta importante zona de nuestro país. Pudiéndose concluir que la completa comprensión e interpretación de los resultados aquí expuestos requieren de continuidad en el análisis.

VIII) BIBLIOGRAFIA

Aboul-Kassim, T.A.T y Bernard R.T.S. 1995. Petroleum Hydrocarbon Fingerprinting and Sediment Transport Assessed by Molecular Biomarker and Multivariate Statistical Analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 30, No. 1, 63-73 pp.

Allan, R.J., Campbell, P.G.C., Fostner, U. y Lum, K. (Eds). 1990. Fate and Effects of Toxic Chemicals in Large Rivers and Their Estuaries. *En*: Bouloubassi I.Saliot Alain. 1992; Role des fleuves dans les apports de contaminants organiques aux zones cotières: cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans le delta du Rhone (Méditerranée Nord-Occidentale). *Oceanis*; Vol. 18, No.5, 549-62 págs.

Al-Lihaibi, S. y Al-Omran, L. 1996. Petroleum Hydrocarbons in Offshore Sediments from the Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 32. 1. 65-69 págs.

Al-Handal A.Y. 1988. Plankton diatoms of North-West Arabian Gulf. *Mar. Mesopotamica* 3(1), 43-101 págs..

Al-Saad, H.T. y Al-Timari, A.A. 1989. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in marsh sediments, Iraq. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*; Vol. 43, No. 6, 864-869 págs.

Al-Saad, H.T. y Al-Timari, A.A. 1990. Source of aliphatic hydrocarbons in sediment from North-West Arabian Gulf. *Marine Science Centre Publication*. 9, 35-55 págs

Al-Zubaidi, A.J.M. 1985. Ecological study of the algae (phytoplankton) in some marshes near Qurna Southern Iraq, M.Sc. Thesis, Brashah University. *En* Hamid T. Al-Handal, A.Y. 1988. Plankton diatoms of North-West Arabian Gulf. *Mar. Mesopotamica* 3(1), 43-101 págs.

Alvarez, C. Domínguez, L.C. Floriok, E. y Mejía.A. 1982. *Distribución y concentración de hidrocarburos fósiles en sedimentos y organismos del sistema lagunar Carmen y Machona*. Edo. de Tabasco. México. UAM-I. México, D.F.

Alvarez-Larrauri, R. y M.C. González. 1986. *Niveles actuales de hidrocarburos y metales pesados en aguas costeras del Océano Pacífico Mexicano*. PEMEX.

Alvarez, L.G. Godínez, V.M. y Lavín, M.F. 1990. Nearshore dispersion of Tijuana, Baja California. *Ciencias Marinas*, 16(4), 87-109 págs.

- Alvarez, L.G., M.R. Stevenson y B. Wyatt. 1978. Circulación y masas de agua en la región del Golfo de California en la primavera de 1970. *Ciencias Marinas*. 5(1): 57-69 pp.
- Anderlini, V.C., Al-Harmi, L., DeLappe, B.W., Risebrough, R.W., Walker, W., Simoneit, B.R.T. y Newton, A.S. 1981. Distributions of hydrocarbons in the oyster, *Pinctada margaritifera*, along the coast of Kuwait. *Marine Pollution Bulletin*. 12. 57-62 pp.
- Anderson, J.W. y Gossett, B.W. 1987. Polynuclear aromatic hydrocarbon contamination in sediments from coastal-waters of souther California. Final report to California state water. *Resources control board*.
- Apts, C.W. Kiesser, S.L. Fortman, T.J. Cotter, O.A. y Crecelius, E.A. 1989. Concentrations of Contaminants in Puget Sound mussels compared to other national Mussel Watch sites. OCEANS '89. THE GLOBAL OCEAN. Vol 2: *Ocean Pollution*. 694 pp.
- Atlas, R.M., P.D. Boehm, y J.A. Calder. 1981. Chemical and biological weathering of oil from the Amoco Cadiz oil spillage, within the littoral zone. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 12: 589-608 pp.
- Badawy, I.M. Ibrahim, S. Al-Mujainy y Hernandez D.M. 1993. Petroleum-derived hidrocarbons in Water, sediment and biota from mina al fahal costal waters. *Marine Pollution Bulletin*. Vol 26, 8, 457-460 pp.
- Bakun, A. 1973. Coastal upwelling indices, West coast of North America, 1946-1971. *NOAA Tech. Rep. NMFS*. SSRF- 671. 103 pp.
- Bauer, JE y Capone, DG. 1988. Effects of co-occurring aromatic hydrocarbons on degradation of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment slurries. *Appl. Environ Microbiol.*; Vol. 54. No. 7. 1649-55 pp.
- Bedair, H.M y Al-Saad, H.T. 1992. Dissolved and particulade adsorbed hydrocarbons in water of Shatt Al-Arab River, Iraq. *Water, Air, Soil pollut.* 61, 397-408 pp.
- Bernard, D., Pascal, H. y Jeremie, J.J. 1996. Distribution and Origen of Hydrocarbons in Sediments from Laggons with Fringing Mangrove Communities. *Mar. Pollut. Bull.* Vol. 32. 10. 734-739 pp.
- Bidleman, T.F., Castleberry, A.A., Foreman, W.T., Zaransk, M.T y Wall, D.W. 1990. Petroleum hydrocarbons in the surface water of two estuaries in the southeastern united states. *Est. Coast Shelf Sci.* 30, 91-109 pp.

- Blumer, M. y Thomas, W.D. 1964. Pristane in the marine environment. *Helgolaender Wiss. Meeresun. Tersuch.*, 10: 187-201 pp.
- Boehm, P.D. y Fiest, D.L. 1980. Surface water column transport and weathering of petroleum hydrocarbons during the Ixtoc Y blowout in the Bay of Campeche and their relation to surface oil and microlayer compositions. En Proceedings of the Conference on the Preliminary Scientific Results from the Researcher Pierce Cruise to the Ixtoc blowout. *NOAA Office of Marine Pollution Assessment*, Rockville, Maryland.
- Boehm, P.D., D.L. Fiest, D. Mackay y S. Paterson. 1981. Physical-chemical weathering of petroleum hydrocarbons from the Ixtoc Y blowout-chemical measurements and a weathering model. En Proceedings, 1981 *Oil Spill Conference*. *American Petroleum Institute Publ.* 4334. API, Washington, D.C.
- Botello, AV. 1978. Presencia de hidrocarburos fósiles en ecosistemas estuarinos del Golfo de México. *Rev. Biol. Trop.* 26 (Supl 1): 135-51 pp.
- Bray, E.E. y E.D. Evans. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22: 29-39 pp.
- Burns, A. K. Ehrhart, MG. MacPherson, J. Tierney, JA. Kananen, G. y Connelly, D. 1990. Organic and trace metal contaminants in sediments, seawater and organisms from two Bermudan harbours. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*; vol. 138, no. 1-2, 9-34 pp.
- Burns, A. K. Garrity, D.S. y Levings, C. S. 1993. How Many Years Until Mangrove Ecosystems Recover from Catastrophic Oil Spill?. *Marine Pollution Bulletin*, 26, 5, 239-248 pp.
- Brochu, R. y Pelletier, E.A., 1989. Microcomputer program for the analysis of gas chromatographic data. *Computers Chem.*, 13, 367-83. En: Macías-Zamora J.V. 1996. Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California, *Environmental Pollution*, Vol.92, No. 1, 45-53 pp.
- CalCOFI., 1982. *Atlas No. 30* Vertical and horizontal distributions of seasonal mean temperatures, salinity, sigma-T, stability, dynamic height, oxygen, and oxygen saturation in the California Current, 1950-1978. 513 págs.
- Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Creminini, C., Martini, F. y Morabito, R. 1993. PAHs, PCBs and DDE in the northern Adriatic sea., *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 26 (10) 581-583 pp.
- CARIPOL-Iocaribe. 1986. "Programa para el análisis de hidrocarburos del petróleo en sedimentos y organismos marinos". *Taller de Entrenamiento para el Análisis de Hidrocarburos del Petróleo en Organismos y Sedimentos Marinos*. Puerto Morelos, México. 25 pp.

- Carranza, E.A., M.E. Gutiérrez y R.T. Rodríguez. 1975. Unidades morfo-tectónicas continentales de las costas Mexicanas. *Anales del Centro de Ciencias del Mar Limnología*. Universidad Nacional Autónoma de México. 2(1): 81-88 pp.
- Carranza, E.A. y Aguayo-Camargo, J.E. 1992. Sedimentología Marina. Carta de Geología Marina (esc. 1:12,000,000) del *Atlas Nacional del Instituto de Geografía*, Vol. II, Naturaleza.
- Chavez de Ochoa, MC. 1975. Algunas condiciones de Surgencias durante la primavera de 1974, para el área adyacente a Punta Banda, B.C. *Ciencias Marinas* 2(2): 111-124 pp.
- Clark, R.C., y Brown, D.W. 1977. Petroleum: Properties and analyses in biotic and abiotic systems. En: D.C. Malins (De) Effects of Petroleum on Arctic and Subarctic *Marine Environments and Organisms*. Vol. 1. Nature and fate of petroleum. Academic, N.Y, 89 pp.
- Clark, R.C. y MacLeond, D.W. 1977. Inputs transport mechanisms, and observed concentrations of petroleum in the marine environment. En: D.C. Malins (Ed.) Effects of Petroleum on Arctic and Subarctic Marine Environments and Organisms Vol.1. *Nature and Fate of petroleum*. Academic, N.Y. 91-223 pp.
- Collier, T.K y Varanasi, V. 1989. The effects of environmental contaminants on activities of hepatic xenobiotic metabolizing enzymes in English sole (*Parophrys vetulus*). *Responses of Marine Organisms to Pollutants*.; 145-164 pp.
- Compaan, H., Smith, T., Law, R., Abarnou, A., Evers, E., Hunnerfuss, H., Hoekstra, E., Klungoyr, J., Holsbeek, L. y Joiris, C. 1992. Organic compounds. En: Law, R.J. y Biscaya, J.L. 1994. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) - Problems and Progress in Sampling, Analysis and Interpretation. *Marine Pollution Bulletin* 29,4-5. 235-141 pp.
- Cossio de los Santos, F.A., Bermúdez-Mendizábal, O y López-Lorenzo, R. 1986. Nueva alternativa para el procesamiento de aceites crudos pesados. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. 18(4): 32-39 pp.
- Cranwell, P.A. y Kowl, V.K. 1989. Semimentary record of polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in the Windermere Catchment. *Wat. Res.* 23, 275-283 pp.
- Creclius, E.A., Woodruff, D.L y Myers, M.S. 1989. Survey of sediment quality, contaminants in fish tissue and incidence of fish disease in four non-urban bays of Puget Sound. *Ocean'89: The Global Ocean*. vol. 2: *Ocean Pollution*. 676-679 pp.
- Didyk, B.M., Simmoneit, B.R.T., Brassell, S.C y Eglinton, G. 1978. Organic geochemical indicator of palaeoenvironmental condition of sedimentation. *Nature* 272, 216-222 pp.

- Doerffer, J.W., 1992. Oil spill response in the marine environment. Pergamon Press Ed. 9-82 pp.
- Dou Abul, A. A. Z. y Al-Saad, H.T. 1985. Seasonal variations of oil residues in water of Shatt Al-Arab River, Iraq. *Water, Air Soil Pollut.* 24, 237-246 pp.
- Dorman, C.E. 1982. Winds between San Diego and San Clemente Island. *Journal of Geophysical Research*, 87 (12): 9636-9646 pp.
- Eber, L.E. y N. Wiley. 1976. A retrieval and display system for the CalCOFI oceanographic data file. National Marine Fisheries Service: Southwest Fisheries Center: *Admin Rep.* No. LJ-76-16. 15 págs.
- Eganhouse, R.P. y Kaplan, I.R. 1982. Extractable organic matter in municipal wastewater 2. Hydrocarbons: Molecular characterization. *Environ. Sci. Technol.* 16. 541-51 pp.
- Engineering Science. 1988. *Tijuana Ocean Engineering Study. Executive Summary.* June 1988.
- Ettre, L.S. 1964. The Kováts retention index system. *Anal. Chem.*, 36: 31A-41A.
- Fowler, S.W., Readman, J.W., Oregioni, B., Viñeche J.P., y McKay, K. 1993. Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war. *Mar Pollut. Bull.* 27. 171 -182 pp.
- Gearing, P., Gearing, N.J. Lyte, F.T. y Sever, J. 1976. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40(9): 1005-1017 pp.
- Gómez-Valdés, J. 1983. Estructura hidrográfica promedio frente a Baja California. *Ciencias Marinas.* 9(2): 75-86 pp.
- González, E.C. 1990. *Determinación de los niveles de hidrocarburos alifáticos y aromáticos en sedimentos recientes de la plataforma continental de los estados de Tabasco y Campeche*, México. Tesis de lic. E.N.E.P. Zaragoza., 108 págs.
- Gough, M.A. y Rowland, S.J. 1990. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 344, 648-50 pp.
- Goutx, M. y Saliot, A. 1980. Relationship between dissolved and particulate fatty acids and hydrocarbons, chlorophyll a and zooplankton biomass in Villefranche Bay, Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 8. 299-318 pp.

- Grimalt, J., Albaiges, J., Al-Saad, H.T y DouAbul A.A.Z. 1985. N-alkanes distribution in surface sediment from the Arabian Gulf. *Naturwissenschaften* 72, 35-37 pp.
- Grimmer, J. y Misjeld, J. 1983. Environmental cancerogens. En Shchekaturina et al., 1995. Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mussels from the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 30, No. 1. 38-40 pp.
- Grivel, P.F. 1986-1987. *Calendario Gráfico de Mareas*. Instituto de Geofísica, UNAM. México.
- Guerin, M.R., J.L. Elper, W.H. Gries, B.R. Clark., y T.K. Rao. 1978. Polycyclic aromatic hydrocarbons from fossil fuel conversion processes. Carcinogenesis. A Comprehensive SURVEY, vol, 3, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Second International Symposium on Analysis, Chemistry, and Biology*, edited by P.W. Jones. R.I. Freudenthal. N.Y.: Raven, 21-34 pp.
- Guerin, W.F y Jones, G.E. 1989. Estuarine ecology of phenanthrene - degrading bacteria. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*; Vol. 29, No. 2, 115-30 pp.
- Gutiérrez, G.E., Villaescusa. C.A.J, Flores, M.G y Sericano, L. J. 1996. Organic Contamination in Sediments from San Quintín Bay, Baja California, México. *Marine Pollution Bulletin*. Vol.32. 4. 378-381 pp.
- Guzzela, L. y de Paolis, A., 1994. Poliacrilic Aromatic Hidrocarbons in Sediments of the Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*. Vol 28. 3. 159 -165 pp.
- Hamidt, T., Al-Saad y Amina, AK. AL-Timari. 1993. Saesonal Variations of Dissolvend Normal Alkanes in the Water Marshes of Iraq., *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 26, No. 4, 207-212 pp.
- Hamidt, T., Al-Saad y Amina, AK. AL-Timari. 1993. Souces of Hydrocarbons and Fatty Acids in Sediment from Hor Al-Hammar Marsh, Shatt Al-Arab, and North-west Arabian Gulf., *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 26, No.10, 559-564 pps.
- Heitkamp, M.A. y Cerniglia, C.E. 1987. Effects of chemical structure and exposure on the microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshwater and estuarine ecosystems. *Environ. Toxicol. Chem.*, 6, 535-536 pp. En: Addison, F.R. Willis, E.D. y Zinck, E.M. 1994. Liver Microsomal Mono-Oxygenase Induction in Winter Flounder (*Pseudopleuronectes americanus*) from a Gradient of Sediment PAH Concentrations at Sydney Harbour, Nova Scotia. *Marine Environmental Research*, 37, 283-296 pp.

Hellou, J. y Warren, W.G. 1997. Polycyclic Aromatic Compounds and Saturated Hydrocarbons in Tissues of Flatfish: Insight on Environmental Exposure. *Marine Environmental Research.*, Vol. 43, No. 12, 11-25 pp.

Herbes, S.E. Southworth GR. Shaeffer DL. Griest WH y Maskarinec MP. 1980. Critical pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments. En *The Scientific Basis of Toxicity Assessments* (H. Witschi, ed.) 113-128 págs. Elsevier, North Holland Biomedical Press.

Hickey, B.M.:1979. The California Current System-Hypotheses and facts. *Progress Oceanography.* 8: 191 pp.

Hites, R.A., R.E. Laflamme, y J.G. Windsor jr. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine/aquatic sediments, 289-311 pp. En L. Petrakis y F.T. Wiess, eds. *Petroleum in the Marine Environment. Advances in Chemistry Series No. 185.* American Chemical Society, Washington, D.C.

Hostettler, F.D. Rapp, J.B. Kvenvolden, K.A. y Louma, S.L. 1989. Organic markers as source discriminants and sediment transport indicators in South San Francisco Bay. California. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 1563-1576 pp.

Ikan, R., Baedecker, M.J. y Kaplan, I.R. 1975. Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediments-II. *Isoprenoids. Geochim. Acta* 39, 187-194 pp.

IMP, G-1003. 1984. Evaluación de hidrocarburos y metales pesados en la costa Occidental de la Península de Baja California.

Inman, D.I. y C.E. Nordstrom. 1971. On the Tectonic and Morphologic *Classification of Coast. Journal Geology.* 70(1): 1-21 pp.

Jeng, W.L. 1981. Aliphatic hydrocarbons in river and estuarine sediment of western Taiwan. *Acta oceanographic Taiwanica.* 12, 16-27 pp.

Jones, J. 1971. General Circulation and water characteristics in the southern California Bight. *Southern California Coastal Water Research Project.*

Johnston EP. Baumann PC. Munawar M. (ed.) Dixon G. (ed.) Mayfield CI (ed.) Reynoldson T (ed.) y Sadar MH (ed.). 1989. Analysis of fish bile with HPLC-fluorescence to determine environmental exposure to benzo(a)pyrene. *Environmental Bioassay Techniques and their Application.*; 561-566; *Hydrobiologia.* Vol. 188-189 pp.

Kennicutt, M.C. II., Saricano, J.L., Wade, T.L., Alcazar, F. y Brooks, J.M. 1987. High molecular weight hydrocarbons in Gulf of Mexico continental slope sediments. *Deep Sea Res.* 24(3), 403-424 pp.

Kennicutt, M.C. y Brooks, J.M. 1990. Unusual normal alkane distributions in offshore New Zeland sediments. *Org. Geochem.*, 15, 193-197 pp.

Klekowski, E.S. Jr. Corredor, e. J. Morell, M.J. y Coria, A., 1994. Petrollum Pollution and mutation in mangroves. *Marine Pollution Bulletin*. Vol.28. 3. 166-169 págs.

Krause, D.C. 1965. Tectonic, bathymetry, and geomagnetism of the Southern continental Borderland West of Baja California, Mexico. *Geochemical Society of American Bulletin*. 76(6): 617-650 pp. En: Lanza, E.G. de la. 1991. *Oceanografía de mares mexicanos*. A.G.T. Ed. México. 211-400 pp.

Lamparczyk, H., Ochocka, R.J., Gryzbowski, J., Halkiewicz, J., y Radecki., A. 1988. Parameters Related to Pollution by n- Alkanes and PAH in Baltic Water and Sediments., *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 19, 5: 222-226 pp.

Lanza, E.G. de la. 1991. *Oceanografía de mares mexicanos*. A.G.T. Ed. México. 211-400 pp.

Lee, W.Y. Welch, M.F. Y Nichol, J.A.C. 1977. Survivalof two species of amphipods in aqueous extracts of petroleum oils. *Mar Pollut. Bull.* 8: 92-94 pp.

Lee, R.F. 1980. Processes Affecting the fate of oil in the sea. En: *Marine Environmental Pollution -1- hydrocarbons* (R.A. Geyer, de.), Elsevier, N.Y. 337 pp.

Lee, K. y Levy, E. 1986. Biodegradation of petroleum in the marine environment: limiting factors and methods of enhancement. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.*, 1441, 65 pp. En: Addison, F.R. Willis, E.D. y Zinck, E.M. 1994. Liver Microsomal Mono-Oxygenase Induction in Winter Flounder (*Pseudopleuronectes americanus*) from a Gradient of Sediment PAH Concentrations at Sydney Harbour, Nova Scotia. *Marine Environmental Research*, 37, 283-296 pp.

Lopez, V. D.G. 1989. *Presencia y caracterización de hidrocarburos en sedimentos de la plataforma continental de Michoacán y Guerrero*. Tesis de Maestría. ICMYL (UNAM). 75 pp.

Lugo, J.L.H. 1986 Morfoestructuras del Fondo Oceánico Mexicano. *Boletín del Instituto de Geografía*, Univ. Nal. Aut. Mex., México. 9-39 pp.

- Lynn, R.J., 1967. Seasonal variation of temperature and salinity at 10 meters in the California Currents. CalCOFI Reports Vol. XI, July 1963 to 30 June 1966. 157-186. En: Lanza, E.G. de la., 1991; Oceanografía de mares mexicanos. A.G.T. Ed. México. 211-400 pp.
- Macías-Zamora, J.V., 1996. Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California. *Environmental Pollution*, Vol. 92, No. 1, 45-53 pp.
- Mackie, P.R., Whittle K.J. y Hardy R. 1974. Hydrocarbons in the marine environment V. n-alkanes in the Firth of Clyde. *Est. Coast Mar. Sci.*, 2: 359-374 pp.
- Manahan, S. E. 1991. *Toxicological chemistry*. Lewis Pub. Inc. 317 pp.
- Marshall, K.R. y Coull, B.C. 1996. PAH Effects on Removal of Meiobenthic Copepods by Juvenile Spot (*Leiostomus xanthurus*: Pisces., *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 32, No.1, 22-26 pp.
- May, W.E, Wasik, S:P. y Freeman D.H. 1978. Determination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled columns liquid chromatographic technique. *Anal Chem.* 6: 239-250 pp.
- McElroy, A. E., Farrington, J.W. y Teal, J. 1988. Bioavailability of polyaromatic hydrocarbons in the aquatic environment. En: Polycyclic Aromatic Compounds and Saturated Hydrocarbons in Tissues of Flatfish: Insight on Environmental Exposure.
- Means, J.C., Hassett, J.J., Wood, S.G. y Banwart, W.L. 1989. Sorption properties of energy-related pollutants and sediments. En: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, eds. P. W. Jones y P. Leber. *Ann Arbor Science Publishers*, Ann Arbor, Michigan, pp. 327-40 pp.
- Menzie, C.A., Potocki, B.B. y Santodonato, J. 1992. Exposure to carcinogenic polycyclic hydrocarbons in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1278-1284 pp. En: Marshall, K.R. y Coull, B.C., 1996; PAH Effects on Removal of Meiobenthic Copepods by Juvenile Spot (*Leiostomus xanthurus*: Pisces., *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 32, No.1, 22-26 pp.
- Misitano, A.D., Castillas, E. y Haley, R.C. 1994. Effects of Contaminated Sediments of Viability, Length, DNA y Protein Content of Larval Surf Smelt, *Hypomesus pretiosus*. *Marine Environmental Research*, 37, 1-21 pp.
- Moore, S.F. y R.L. Dwyer. 1974. Effects of Oil on Marine Organisms: A critical assessment of published data. *Water Research*, 8, 819-827 pp.

- Moyano, M. Moresco, H. Blanco, J. Rosadilla M. y Caballero A. 1993. Baseline studies of costal pollution by heavy-metal, oil PAHs in Montevideo. *Marine Pollution Bulletin*. Vol.26. 8. 461-464 pp.
- Murphy P.P. Bates TS. Curl HC Jr. Feely RA y Burger RS. 1988. The transport and fate of particulate hydrocarbons in an urban Fjord-like estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*; vol.27. no.5. 461-82 pp.
- Narbonne J.F. Garrigues P. Mathieu A. Raoux C. Ribera D. Monod J.L. Viarengo A. Salauen J.P. y Lafaurie M. 1989. In situ correlations between PAH and biotransformation activities in mussels and fish. *Responses of Marine Organisms to Pollutants.*; 150-151 pp.
- National Academy of Sciences. 1975. Petroleum in the marine environment. Workshop on inputs, fates, and effects of petroleum in the marine environment. NAS. Washington, D.C. 107 pp.
- National Academy of Sciences. 1985. Oil in the Sea. Inputs, Fates and Effects. *National Academy Press*; Washington, DC. 26-35 pp.
- Neff, J. M. 1990. Composition and fate of petroleum and spill heating agents in the marine environment in the sea mammals and oil: Confronting the risks (F.R. Geraci and D. S. ST-Aubin; Eds.) Academic Press, Inc California. 1-33 pp.
- Nemirovskaya, IA. 1990. Hydrocarbons compounds in water, suspension and sediments of the Bulgarian shelf of the Black Sea. *Geokhimiya.*; 12, 1710-1720 pp.
- Nichols, F.H. Cloern, J.E. Louma, S.N. y Peterson, D.H. 1986. The modification of an estuary. *Science* 231: 525-648 pp.
- Osterroht C. y Petrick G. 1982. Aliphatic Hydrocarbons in particulate matter from the Baltic Sea. *Mar. Chem.* 11: 55-17 pp.
- Pavillon V.F. 1994. Les méthodes d'évaluation de la toxicité des sédiments: problèmes fondamentaux et recherches. *Oceanis*, Vol. 20, Fasc. 3, 55-67 pp.
- Payne JF. Fancey LF. Moore MN (ed.). Stegeman JJ (ed.). 1989. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on immune responses in fish: Change in melanomacrophage centers in flounder (*Pseudopleuronectes americanus*) exposed to hydrocarbon-contaminated sediments. *Mar. Environ. Res.* vol. 28, no. 1-4.
- PEMEX. 1986. Evaluación de hidrocarburos y metales pesados en la costa Occidental de la Península de Baja California, 1983-1984 pp.

- Peraaza C. M. N. M. 1990. Determinación e identificación de la contaminación por hidrocarburos del petróleo en la zona noroccidental de la península de Baja California utilizando el mejillon *Mytilus californianus* como organismos bioindicadores. Tesis de Maestría. CICESE. 205 págs.
- Pereira, W. E, Hostettler, F.D. y Rapp, J.D. 1992. Bioaccumulation of hydrocarbons derived from terrestrial and anthropogenic sources in the Asian Clam, *Potamocorbula amurensis*, in San Francisco Bay estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 24, 103-109 pp.
- Philippi, G.T. 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29: 1021-1049 pp. En: Lopez V.D.G. 1989. *Presencia y caracterización de hidrocarburos en sedimentos recientes de la plataforma continental de Michoacan y Guerrero*. Tesis de maestría. ICMYL. UACPyP del CCH., 75 pp.
- Poulicek, M. 1994. Biodégradation des Molécules Organiques naturelles et artificielles en milieu marin., (Cours D'oceanographie Européens)., *OCEANIS.*, Vol. 20 Fac. 4/5. 105 pp.
- Quintero, S., Díaz, C. 1994. Aliphatic hydrocarbons in fish from the Canary Islands. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 28, No. 1, 44-49 pp.
- Readman, J.W., Fowler, S.W., Villeneuve, J.P., Cattini, C., Origioni, B. y Mee, L.D. 1992. Oil and combustion-product contamination of the Gulf marine environment following the war. *Nature*. 358, 662-664 pp.
- Readman, W.J., Bartocci, J., Tolosa, I., Fowler, W.S., Origioni, B. y Abdulraheem, Y.M., 1996. Recovery of the Coastal Marine Environment in the Gulf Following the 1991 War-Related Oil Spill. *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 32. 6. 493-498 pp.
- Ribera, D. Narbonne, J.F. Suteau, P. Raoux, C. Garrigues, P. y Lafaurie, M. 1989. Activities of the parh metabolizing system in the mussel as a biochemical indicator for pollution: French coasts of the Mediterranean Sea. *Biochemistry of Marine Organisms*; 443-449 págs; *OCEANIS* (DOC. OCEANOGR.); vol. 15, no. 4.
- Roberts MH Jr. Hargis WJ Jr. Strobel CJ y De Lisle PF. 1989. Acute toxicity of PAH contaminated sediments to the estuarine fish, *Leiostomus xanthurus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*; vol.42. no.1. 142-149 pp.
- Robinson, S.M. C. y Ware, D.M. 1988. Ontogenetic development of growth rates in larval Pacific herring, *Clupea harengus pallasii*, measured with RNA-DNA ratios in the Straight of Georgia, British Columbia. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 45, 1422- 1429 pp. En: Misitano, A.D., Castillas, E. y Haley, R.C. 1994. Effects of Contaminated Sediments of Viability, Length, DNA y Protein Content of Larval Surf Smelt, *Hypomesus pretiosus*. *Marine Environmental Research*, 37, 1-21 pp.

Rose, F.L. 1977. Tissue lesions of tiger salamanders (*Ambystoma tigrinum*): Relationship to sewage effluents, Aquatic Pollutants and Biologic Effects with Emphasis on Neoplasia, edited by H.F. Kraybill, C.J. Dawe, J.C. Harshbarger, R.G. Tardiff, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 298: 270-279 pp.

Ryther, J.H. 1986. Photosynthesis and fish production in the sea, p. 97-101. En: Nybakken, J.W. De. Readings in the Marine Ecology. Second edition. Harper y Row Publishers, Inc., New York. 737 págs.

Salas-Flores, O. Nishikawa-Kinomura, A.K. Cabrera-Muro, R.H. y Alvarez-Borrogo, S., 1974. Contenido de Niquel y Vanadio en los aceites pesados que contaminan la costa, desde la frontera de Estados Unidos hasta Ensenada, Baja California. *Ciencias Marinas*. 1(1): 1-15 pp.

Salomons, W., de Rooij, N.M., Kerdijk, H. y Bril, J. 1987. Sediments as a source of contaminants. *Hydrobiologia*, 149, 13-30 pp.

Sañudo-Wilhelmy, S.A y Flegal, A.R. 1992. Anthropogenic silver in the Southern California Bight: a new tracer of sewage in Coastal waters. *Environ Sci. Technol.*, 26, 2147-51 pp.

SCCWRP., 1987. Characteristics of municipal wastewater in 1986 and 1987. Southern California Coastal Water Research Project. Annual Report 1987. Long Beach, California. En: Macías-Zamora J.V., 1996. Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California. *Environmental Pollution*, Vol. 92, No. 1, 45-53 pp.

Schwartzlose, R y J.L. Reid., 1972. Near shore circulation in the California Current. CalCOFI Report. 16: 57-65. En: Lanza, E.G, de la., 1991; Oceanografía de mares mexicanos. A.G.T. Ed. México. 211-400 pp.

Secretaría de Pesca. Instituto Nacional de la Pesca. 1993. Editado en coordinación con la cámara nacional de la industria pesquera delegación Baja California. *Boletín Anual Secretaría de Pesca*, Temporada 1992.

Shaw, D.E., Hogan, T.E. y McIntosh, D.J. 1985. Hydrocarbons in sediment of part Valdez, Alaska; Consequence of five years permitted discharge. *Estuar. Coast. Sci.* 9, 435-449 pp.

Shepard, F.D. 1973. Submarine Geology. Harper E. Row. Pub. New York. 563 pp.

Shchekaterina, T.L., A. L. Khesina., O.G. Mironov y L. G. Krivosheeva. 1995. Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mussels from the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 30. 1, 38-40 pp.

- Simoneit, B.R.T. 1978. The organic chemistry of marine sediments. En: *Chemical Oceanography* (J.P.Riley y R. Chester, eds.), 234-311 p. Academic Press, New York.
- Sittig, M. 1974. *Oil Spill Prevention and Removal Handbook*. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey. 465 pp.
- Snedaker, S.C., Glinn, P.N., Rumbold, D.G. y Corcoran, E.F. 1995. Distribution of n-Alkanes in marine samples from southeast Florida. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 30 (1) 83-89 pp.
- Suess, M.J., 1976. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci. Tox. Environ.* 6: 239-250 pp.
- Sverdrup, H.V. Johnson, W.M. y Fleming, H.R., 1942. *The Oceans, their Physics, Chemistry and General Biology*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1087 pp.
- Tessier, A. y Campbell, P.G.C. 1987. Partitioning of trace metal in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149, 43-52 págs.
- Tissot, B.P y Welte D.H. 1978. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Berlin. 538 pp.
- Varanasi U., & Gmur D.J. 1980. Metabolic activation and covalent binding of benzo(a)pyrene to deoxy ribonucleic acid catalysed by liver enzymes of marine fishes. *J. Biochem. Pharmacol.*, 29, 753-61 pp.
- Venkatesan, M.I. ManKiewicz, P.Sweeney, E.R. y Kaplan, R.I. 1980. Determination of petroleum contamination in marine sediments by organic geochemical and stable sulfur isotope analyses.
- Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., Bavor, H.J. Jr. 1992. Identification of natural, antropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.*, 112, 203-209 pp.
- Wade, T.L. Atlas, E.L. Brooks, J.M. Kennicutt, M.C II, Fox, R.G. Sericano, J. Garcia-Romero, B. y DeFreitas, D., 1988; NOAA Gulf of Mexico Status and Trends Program: Trace organic contaminant distribution in sediments and oysters. *Estuaries.*; Vol. 11, No.3, 171-79 pp.
- Wade TL. Kennicutt MC y Brooks JM. 1989. Gulf of Mexico hydrocarbons seep communities: Part.3. Aromatic hydrocarbon concentration in organisms, sediments and water. *Mar. Environ. Res.* Vol.27. No.1. 19-30 pp.
- Warsh C.E., K.L. Warsh y R.C. Stanley. 1973. Nutrients and water masses at the mouth of the Gulf of California. *Deep sea Research*. 20: 561-570 pp.

Wedemeyer, G.A., McLeay, D.J. y Goodyear, C.P. 1984. Assessing the tolerance of fish and fish populations to environmental stress: The problems and methods of monitoring. En: Misitano, A.D., Castillas, E. y Haley, R.C. 1994. Effects of Contaminated Sediments of Viability, Length, DNA y Protein Content of Larval Surf Smelt, *Hypomesus pretiosus*. *Marine Environmental Research*, 37, 1-21 pp.

Welte, D.H., y D. Waples. 1973. Uber die Bevorzugung geradzahlicher n-Alkane in Sedimentgesteinen. *Naturwissenschaften*, 60: 516-517 pp. En: B.P. Tissot y D.H. Welte. 1978. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Berlín. 538 pp.

Winant C.D. y Bratkovich A.W. 1981. Temperature and currents on the southern California Shelf: a description of the variability. *Journal of Physical Oceanography*, 11 (1): 71-86 pp.

Windsor, J.G. Jr. y Hites, A.R. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Marine sediment and Nava Scotia soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31: 1303 - 1014 pp.

Wise, S.A. Chesler SN. Guenther FR. Hertz HS. Hilpert LR. MAY WE y Parris RM., 1980; Interlaboratory comparison of determinations of trace level hydrocarbons in mussels. *Anal. Chem.* 52. 1829-33 pp.

Yañez-Arancibia, A. 1982 Usos, recursos y ecología de la zona costera. *Ciencia y Desarrollo*. CONACyt. Marzo-Abril, no.43, año VIII, 58-63 pp.

Zieman, J.C. 1975. Tropical seagrass ecosystems and pollution. En: *Tropical marine pollution*. E.H. Ferguson y Johones (eds.) Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.