

Capítulo 4 Identificación de la fuente de hidrocarburos aromáticos policíclicos persistentes en un núcleo de sedimento del sistema fluvio lagunar Atasta-Pom

Chapter 4 Identification of the source of persistent polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core of the Atasta-Pom lagoon fluvial system

QUEB-SUÁREZ, José Emilio†*, RUIZ-MARÍN, Alejandro, CANEDO-LÓPEZ, Yunuen y FLORES-TRUJILLO, Juan Gabriel

Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Química, Calle 56 Num. 4 esq. Av. Concordia col. Benito Juárez, Ciudad del Carmen, Campeche, 24180.

ID 1^{er} Autor: *José Emilio, Queb-Suárez* / **ORC ID:** 0000-0002-4530-5233, **CVU CONACYT ID:** 1082478

ID 1^{er} Coautor: *Alejandro, Ruiz-Marín* / **ORC ID:** 0000-0001-5075-9611, **CVU CONACYT ID:** 208285

ID 2^{do} Coautor: *Yunen, Canedo-López* / **ORC ID:** 0000-0003-1791-4899, **CVU CONACYT ID:** 91434

ID 3^{er} Coautor: *Juan Gabriel, Flores-Trujillo* / **ORC ID:** 0000-0002-6221-216X, **CVU CONACYT ID:** 36684

DOI: 10.35429/H.2021.12.1.36.48

J. Queb, A. Ruiz, Y. Canedo y J. Flores

*091534@mail.unacar.mx

S. Figueroa, B. Pérez, J. Flores, L. Santis. (AA. VV.) Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-©ECORFAN-México, Campeche, 2021.

Resumen

En el presente trabajo se recogió un núcleo de sedimento para identificar las fuentes de contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos persistentes del sistema fluvial de la laguna de Atasta-Pom. Se determinaron dos grupos de compuestos por métodos cromatográficos, los hidrocarburos alifáticos (HAs) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Los HAs presentaron concentraciones entre 3.9 y 384.6 ng g⁻¹, que se asocian a un tipo de origen biogénico. Las concentraciones de HAPs se situaron entre 75.6 y 527.04 ng g⁻¹. El índice molecular LMW/HMW muestra un claro predominio de HAPs o de origen pirolítico. Los compuestos más frecuentes fueron el benzo (A) pireno con un 15.48%, seguido del fluoranteno con un 13.57%, cada uno de los cuales tiende a ser persistente y a proceder de las emisiones vehiculares, por lo que son tóxicos y mutagénicos. Mediante un análisis granulométrico se determinan los porcentajes de arenas, arcillas y limos, teniendo estos últimos una mayor predominancia en los tramos B y C (0.2-0.6 m y 0.6-1 m de profundidad respectivamente) asociando esto a un mayor contenido de materia orgánica, fuentes alóctonas y condiciones de baja energía. En el caso de las arenas hubo un mayor porcentaje en la sección A (0-0.2 m de profundidad) al que se atribuyen bajos porcentajes de materia orgánica y condiciones de alta energía (mayor dinámica).

HAPs, persistentes, fuentes de contaminación, núcleo de sedimento, índice molecular

Abstract

In the present work, a sediment core was collected to identify the sources of contamination by persistent polycyclic aromatic hydrocarbons of the Atasta-Pom lagoon fluvial-system. Two groups of compounds were determined by chromatographic methods, aliphatic hydrocarbons (HAs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (HAPs). The HAs presented concentrations between 3.9 and 384.6 ng g⁻¹, which are associated with a type of biogenic origin. The concentrations of HAPs were between 75.6 and 527.04 ng g⁻¹. The molecular index LMW/HMW shower a clear dominance of HAPs or pyrolytic origin. The most frequent compounds were benzo (A) pyrene with 15.48%, followed of fluoranthene with 13.57%, each one tends to be persistent and coming from vehicular emissions, therefore, they are toxic and mutagenic. By a granulometric analysis, the percentages of sand, clay and silt are determined, the latter having a greater predominance in sections B and C (0.2-0.6 m y 0.6-1 m depth respectively) associating this with a higher content of organic matter, alloctonic sources and low energy conditions. For sands there was a higher percentage in section A (0-0.2 m deep) to which low percentages of organic matter and high energy conditions (greater dynamics) are attributed.

HAPs, persistent, sources of contamination, sediment core, molecular index

4.1 Introducción

Como consecuencia de actividades antropogénicas, en las cuales se incluye la actividad industrial y la agricultura, así como al proceso acelerado de urbanización (Contreras-Espinosa y Warner, 2004), muchos contaminantes orgánicos tienen como depósito principal y final a los sedimentos, en particular los grupos de contaminantes orgánicos persistentes incluidos los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), que son de especial interés, debido a que son cancerígenos, bioacumulativos, mutagénicos y difíciles de biodegradar (Vagi et al., 2005). Estos HAPs se distribuyen ampliamente en diversos medios ambientales como la atmósfera, el agua, el suelo, los sedimentos y los organismos (García-Martínez et al., 2005). Los HAPs de origen antropogénico pueden ingresar al medio acuático de forma directa e indirecta por escorrentías, transporte atmosférico y deposición, para luego ser adsorbidos por partículas sedimentarias en ecosistemas (Sánchez-Palencia et al., 2015; Yunker et al., 2002).

Debido a su persistencia, los HAPs se han encontrado distribuidos en océanos, zonas costeras y ríos; tanto en agua como en sedimentos (Botello et al., 1995; Loviso et al., 2015). Es evidente que las concentraciones de HAPs son mayores en sedimento que en la fase líquida. Esta dinámica ocurre con la mayoría de HAPs que entran a los cuerpos de agua, por lo que eventualmente se acumulan en los sedimentos superficiales (García-Martínez et al., 2005), constituyendo a un reservorio del contaminante a largo plazo (Jiao, 2009), esto representa una amenaza para los organismos acuáticos debido a una acumulación a niveles que puedan perjudicar las funciones biológicas normales y transferir dichos contaminantes a través de las redes tróficas, provocando impactos en el medio ambiente, en las poblaciones de vida silvestre y riesgos para la salud humana (Calamari, 2002).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) clasifica dieciséis HAPs como contaminantes prioritarios (Qiao et al., 2006). La mayoría se generan por combustión incompleta de material orgánico, principalmente fuentes fósiles (origen pirolítico), descarga de petróleo y sus derivados (origen petrogénico) y transformación biogénica (origen biagénico) (Tolga-Gonul y FilizKucuksezgin 2012).

Los sistemas de manglares son los ecosistemas más desarrollados y ecológicamente diversos en el sureste de México. Situados en zonas costeras y estuarinas, las cuales presentan una inmensa biodiversidad, también son importantes para prevenir la erosión costera, así como ayudar en el control de inundaciones y presentan un entorno primario para la deposición y acumulación de contaminantes (Agrawala et al., 2004). Otra característica del manglar es que tiene un alto contenido de carbono orgánico, lo que crea condiciones anóxicas en sedimentos con alto contenido de detritus (Raza et al., 2013).

La región costera del Golfo de México es particularmente vulnerable a cambios climáticos por su topografía relativamente plana (Fernández et al., 2011), además es un sistema muy dinámico, debido a su relación entre ambientes marinos y terrestres, en el cual se llevan a cabo procesos físicos, químicos y ecológicos (Ridgway y Shimmield, 2002). El Área de Protección de Flora y Fauna de la Laguna de Términos (APFFLT) presenta una biodiversidad de asociaciones vegetales tanto acuáticas como terrestres, hábitats críticos para especies pesqueras de interés comercial, una importante zona de anidación para tortugas marinas y aves migratorias. También tiene una gran importancia por la abundancia de recursos naturales renovables de interés comercial, así como las actividades de exploración y explotación de petróleo (PEMEX), entre otras (Ayala-Pérez et al., 2003). Por este motivo, la amenaza continua al deterioro ambiental por las actividades antropogénicas en esta región ha propiciado al estudio, monitoreo en agua y sedimento de contaminantes, lo cual contribuye a propuestas que minimicen el impacto ambiental y al desarrollo de una gestión ambiental eficiente (Fuentes et al., 2012).

Dentro del APFFLT se ubican las lagunas de Atasta-Pom comunicadas entre sí por un angosto canal, que cubren un área aproximada de 80 km^2 . Este canal es el remanente de la porción central del cuerpo lagunar que por los procesos hidrodinámicos y de sedimentación ha experimentado un profundo angostamiento, con acreción de pantanos de manglar.

Bajo ciertas condiciones los núcleos de sedimento son capaces de conservar las secuencias históricas de contaminación y permiten determinar los niveles en el fondo, así como las variaciones en las entradas por largos periodos de tiempo (Liaghati et al., 2003). También permite estudiar la respuesta de los contaminantes tanto por las distintas poblaciones, como las actividades desarrolladas a lo largo de estas, así como la gestión realizada para la protección ambiental.

Por este motivo el presente estudio tiene como objetivo determinar los niveles de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en núcleos de sedimentos extraídos dentro del sistema fluvio lagunar Atasta-Pom de la Laguna de Términos, con la finalidad de identificar las concentraciones, persistencia o tasa de degradación, relación con las características sedimentarias y posibles fuentes de emisión que se han dado a lo largo del tiempo. Para esto, el estudio se dividió en 7 secciones metodológicas, iniciando con el muestreo para la extracción del núcleo de sedimento, seguido del submuestreo y acondicionamiento de la muestra, para posteriormente realizar el análisis de hidrocarburos para la identificación y cuantificación, así como determinar las posibles fuentes de estos. En las últimas tres etapas se realiza la determinación de la materia orgánica, carbono orgánico e inorgánico y granulometría, todo esto para analizar la relación que existe entre estas características y la concentración de los HAPs.

4.2 Descripción del método

4.2.1 Área de estudio

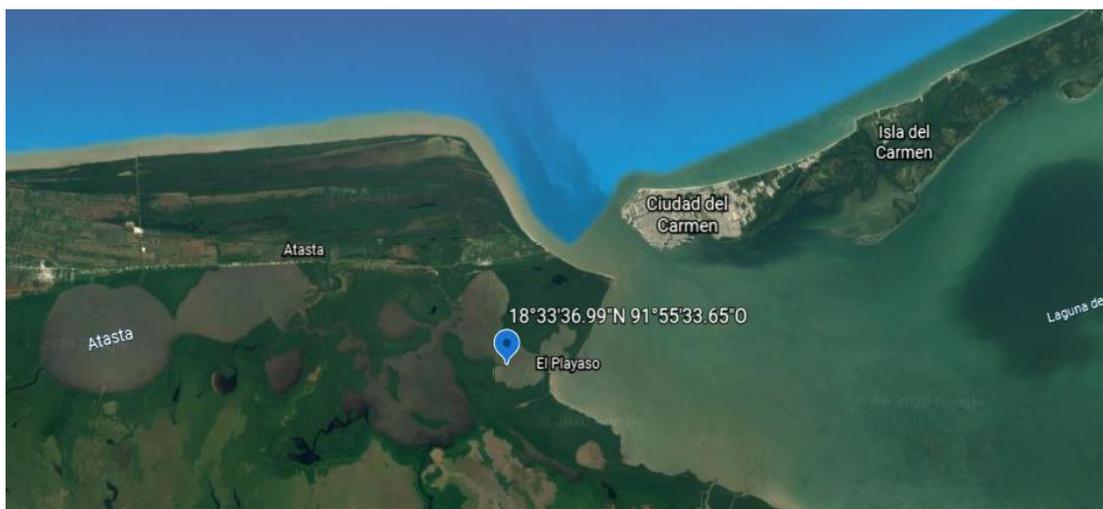
El sistema Atasta-Pom se encuentra en la porción occidental de la Laguna de Términos entre los $18^{\circ}30'$ y $18^{\circ}35'$ N y los $91^{\circ}50'$ y $92^{\circ}20'$ W. Queda comprendido dentro de la llanura costera de Campeche formada por los ríos Grijalva y Usumacinta (Gutierrez-Estrada et al., 1982).

Este sistema alargado y paralelo a la línea de costa, queda limitado por la Boca de Atasta, la cual lo comunica con la Laguna de Términos, y por la Laguna Colorada. Parte del drenaje estacional de agua dulce de los ríos San Pedro y San Pablo, en el límite entre los estados de Tabasco y Campeche, fluye a través del sistema. Ramos-Miranda y colaboradores (2006) mencionan que este sistema está formado por más de 10 lagunas interiores de dimensiones variables, con una superficie total aproximada de 300 km², y una profundidad promedio de 2.7 m. Atasta y Pom son las más grandes lagunas interiores y sostienen bancos de almeja (*Rangia cuneata*) y de ostión (*Crassostrea virginica*). El sistema lagunar está dominado por sedimentos limo arcillosos con gran cantidad de concha entera y bajo contenido de carbonato de calcio (<25%). El manglar circunda al sistema y se encuentra representado en las partes más bajas, por *Rhizophora mangle*, seguido por *Avicenia germinans* y escasos árboles de *Laguncularia racemosa*.

4.2.2 Muestreo

La obtención del núcleo de sedimento se realizó el 29 de septiembre del 2018, en la Laguna de los Negros (Figura 4.1) el cual forma parte del sistema lagunar Atasta-Pom. Para la obtención se preparó un tubo de PVC de aproximadamente 2 metros de largo, sellado en un extremo para evitar pérdida de sedimento.

Figura 4.1 Localización del núcleo de sedimento



Fuente: Google earth

Al llegar a las zonas de extracción se tomaron las coordenadas del lugar con un GPS para el registro, al mismo tiempo se hundió el tubo de PVC en el sedimento de la laguna y se martilló hasta obtener una profundidad que permitiera sellar el tubo de PVC en la parte superior fuera del agua. Una vez sellado el tubo, se extrajo manteniendo la verticalidad para ser sellado en la parte inferior y ser llevado al laboratorio.

4.2.3 Submuestreo

El núcleo se llevó al laboratorio de Centro de Investigación, Servicios Petroleros y Protección Ambiental (CEISPPA), ubicado en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería en Campus III de la Universidad Autónoma del Carmen, donde se realizó el procedimiento de submuestreo. El primer paso fue seccionar el núcleo longitudinalmente, por lo que se obtuvieron dos partes. Posteriormente las dos mitades longitudinales del núcleo, se seccionaron centímetro a centímetro obteniendo 173 muestras individuales del núcleo, las cuales se mantuvieron en congelación.

4.2.4 Acondicionamiento de la muestra

El pretratamiento de muestra consistió en un proceso de secado en frío, en el cual se introdujeron 170 muestras en lotes de 36 en un liofilizador por 6 horas aproximadamente, una vez transcurrido el tiempo, se colocaron las muestras en crisoles de porcelana y se introdujeron al horno de secado a 60°C por 24 horas para eliminar rastros de humedad y así preservar la materia orgánica intacta. Posteriormente, se utilizó un mortero con pistilo para llevar a cabo el proceso de molienda para su posterior tamizado a través de un tamiz de 0.5 µm y luego regresar las muestras tamizadas a sus recipientes iniciales.

4.2.5 Análisis de hidrocarburos

4.2.5.1 Extracción de hidrocarburos

Para realizar el análisis de HAPs, después del secado y la molienda, se pesó aproximadamente 20 g de cada muestra y se colocó en dedales de fibra de vidrio. La extracción de hidrocarburos se realizó con un extractor Soxhlet usando 200 mL de diclorometano en un matraz redondo de fondo plano a reflujo durante ocho horas. Después del tiempo asignado, los extractos se enfriaron y cualquier disolvente restante se evaporó utilizando columnas Snyder hasta alcanzar un volumen de extracto de 5 ml. El extracto se colocó en viales de color ámbar y se concentró adicionalmente hasta un volumen de 1.5 ml usando flujo de nitrógeno. El control de calidad del procedimiento de extracción se logró mediante la inclusión de un estándar de arena pura en cada lote de muestra para evaluar la precisión del trabajo.

4.2.5.2 Purificación y extracción de los hidrocarburos

La purificación y separación de las fracciones alifáticas y aromáticas se realizó utilizando una columna cromatográfica de vidrio con válvula de teflón. Se insertó un tapón de lana de vidrio y la columna se empaquetó en seco en este orden: 1 cm de sulfato de sodio, 10 g de alúmina, 20 g de gel de sílice parcialmente desactivado, 1 cm de sulfato de sodio y finalmente 1 cm de polvo de cobre. Luego se agregaron 30 mL de cloruro de metileno y la válvula se abrió hasta un punto que permitió el flujo, pero asegurando que la columna siempre contenga solvente. Cuando el disolvente alcanzó la superficie del cobre, se añadió inmediatamente un extracto de muestra concentrado. La elución de la primera fracción (hidrocarburos alifáticos) se realizó con 100 ml de hexano. A esto siguió la elución de la segunda fracción (hidrocarburos aromáticos) con 100 ml de hexano y 100 ml de cloruro de metileno. Ambas fracciones se concentraron evaporando el disolvente con un flujo de nitrógeno puro (99,99%) hasta alcanzar un volumen de 1.5 mL. Estas fracciones concentradas se almacenaron para su posterior análisis y cuantificación por cromatografía de gases.

4.2.5.3 Cuantificación de los hidrocarburos

La concentración de hidrocarburos se determinó por extracción de las muestras de sedimento de acuerdo con la metodología descrita en el método estándar NOM-138-SEMARNAT/SS y método 9071-EPA. El análisis de la fracción de hidrocarburos se realizó por cromatografía de gases (CG). Un cromatógrafo Agilent Technology modelo 7890 fue usado, con detector de ionización de flama (FID) y columna capilar de 30 m x 0.32 mm y, 0.25 μm de capa de espesor. Fue utilizado nitrógeno como gas acarreador a un flujo de 1.5 mL min^{-1} . La temperatura del inyector y detector fue de 350°C y 360°C, respectivamente, y un programa de calentamiento del horno de 50°C por 4 min y una tasa de 10° min^{-1} hasta 300°C y mantenido por 15 min. Se realizaron análisis para 16 congéneres de HAP: acenafteno, 2-metilnaftaleno, antraceno, acenaftileno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, criseno, dibenzo [a] antraceno, benzo [a] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, indeno [1,2,3-cd] pireno, benzo [g, h, i] perileno y dibenzo [a, h] antraceno.

4.2.6 Determinación de la materia orgánica (M.O)

La determinación de materia orgánica se realizó en base a la NOM-021-RECONT-200, utilizando el método de Walkley y Black. La determinación de materia orgánica en suelos se evaluó a través del contenido de carbono orgánico. El método de Walkley y Black se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio y el calor de reacción que se genera al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado. Después de un cierto tiempo de espera la mezcla se diluye, se adiciona ácido fosfórico para evitar interferencias de Fe^{3+} y el dicromato de potasio residual se valoró con sulfato ferroso.

Se pesaron 0.5 g de sedimento y se colocó en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, posteriormente se adicionaron 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N y se giró lentamente el matraz para que la muestra entrara en contacto con todo el suelo. Se agregaron 20 mL de H_2SO_4 concentrado a la suspensión utilizando una pipeta volumétrica graduada de 20 mL, se giró nuevamente el matraz durante un minuto y se dejó reposar por 30 min. Después, se adicionaron 200 mL de agua destilada y 5 mL de H_3PO_4 concentrado y además se agregaron 5 gotas de indicador de difenilamina y se tituló con una solución de sulfato ferroso hasta su punto final verde claro.

Desarrollo matemático.

Para los cálculos se utilizó la ecuación (1)

$$\%C_{org} = \frac{BT}{g} (N)(0.39)mcf \quad (1)$$

Donde:

B = Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar el blanco de reactivos (ml)

T = Volumen de sulfato ferroso gastado para valorar la muestra (ml)

N = Normalidad exacta del sulfato ferroso anteriormente valorado

g = Peso de la muestra empleada (g)

mcf = Factor de corrección de humedad

El factor 0.39 resulta de multiplicar el peso miliequivalente del C con un factor de corrección donde se supone que el método sólo oxida el 77% del C y convertirlo a porcentaje.

$$\left(\frac{12}{4000} \times \frac{1}{0.77} \times 100 = 0.39 \right) \quad (2)$$

$$\%M.O = \%C_{org} \times 1.724 \quad (3)$$

Se usa el factor de Van Benmeien de 1.724 para estimar la materia orgánica (M.O), a partir del C_{org} , el cual resulta de la suposición de que la materia orgánica contiene 58% de C.

4.2.7 Determinación del carbono inorgánico

Para el análisis de carbono inorgánico (C_i), se utilizó el método de titulación simple (Loeppert y Suarez, 1996). Para ello se pesó 5 g de muestra y se colocó en un frasco de reacción, distribuyendo la muestra alrededor de las paredes del frasco para aumentar la superficie de contacto, posteriormente se colocó un vaso de precipitado con 5 mL de solución de NaOH 2 M en el centro del frasco. Después se le agregó 20 mL de HCl 2M sobre la muestra de suelo evitando verter ácido en el vaso de precipitado y se cerró el frasco de reacción inmediatamente para evitar pérdidas de dióxido de carbono. Se movió suavemente el frasco para garantizar el contacto total del ácido con el sedimento y se dejó reposar por 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se extrajo el vaso de precipitado con la muestra de NaOH (donde se captura el H_2CO_3 y reacciona produciendo nuevamente la sal), se traspasó a un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se adicionó 5 mL de agua destilada para obtener un volumen final de 10 mL. Posteriormente se le agregó 3 gotas de indicador de fenolftaleína y se tituló con HCl 1 M hasta que la muestra perdiera completamente el color rosado. Seguidamente se le agregó 5 gotas de indicador verde bromocresol y se tituló hasta el punto final (de un color azul claro hasta una coloración amarilla) con HCl 0.1 M. Se registró el volumen de HCl 0.1M para calcular el % de C_i .

4.2.8 Determinación de granulometría

El análisis granulométrico se llevó a cabo en el laboratorio de biogeoquímica y contaminación marina del Instituto de Investigaciones Oceanográficas de la Universidad Autónoma de Baja California utilizando un granulómetro por difracción láser LA-960 Horiba, granulómetro por difracción láser fabricado por la marca Horiba el cual cuenta con 87 detectores de fotodiodos de silicón espaciados logarítmicamente cubriendo un rango de 0.006 – 165.7 grados para medir las distribuciones del tamaño de partículas. Se hacen las mediciones con dos fuentes de luz, un diodo láser rojo y luz led azul, lo cual permite la detección de nanómetros a milímetros con un solo equipamiento óptico. La luz LED (azul) y el diodo láser, ambos de alta durabilidad y estado sólido son enviados a través de lentes de proyección hacia una celda de flujo, la cual, difracta los rayos de luz a sensores de luz de amplio ángulo dispersados al frente y a tras de la celda de flujo. Se analizaron 50 muestras de los 100 centímetros superiores.

4.3 Resultados

4.3.1 Hidrocarburos alifáticos (HAs)

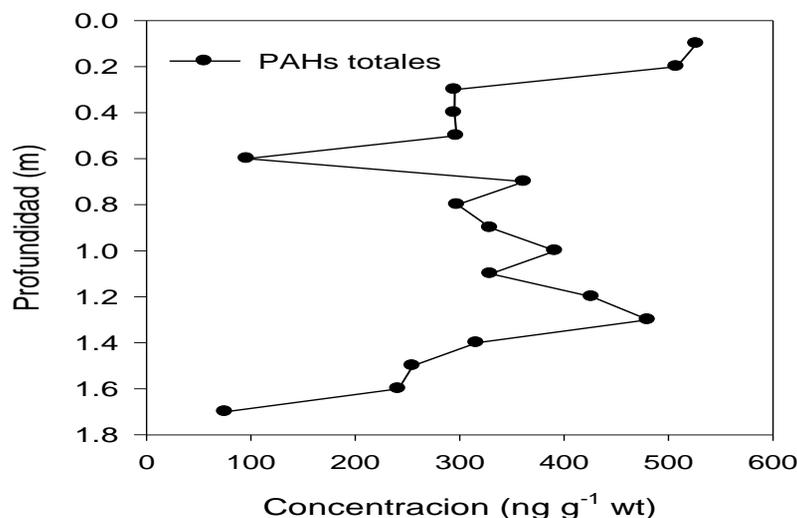
Los HAs se encontraron en concentraciones bajas en un intervalo de 3.99 a 384.61 ng g⁻¹ este último en la parte superficial del núcleo. La baja concentración de estos compuestos se debe a que hay procesos de degradación, siendo estos los primeros en degradarse. La ausencia de HAs como el fitano y el pristano indican que estos no son derivados del petróleo, sino de un proceso de biogénesis.

4.3.2 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)

Los HAPs pueden llegar de diferentes formas a los ambientes marinos entre los cuales están, la deposición atmosférica, descargas de ríos en aguas costeras o descargas directas de actividades antropogénicas (Yunker et al., 2002). Una vez en los ambientes acuáticos, los HAPs se combinan con la fase disuelta (DP), la suspensión de material particulado (SPM) y el sedimento.

La concentración de HAPs totales variaron entre 75.67 y 527.04 ng g⁻¹ peso en seco (Figura 4.2). Si se analiza desde el fondo se observa una menor concentración (75.67 ng g⁻¹) hacia la superficie se observa un aumento en la concentración de los HAPs, la cual se mantiene constante hasta tener un aumento a los 0.2 m y posteriormente a los 0.1 m de profundidad donde se encuentra la mayor concentración (527.04 ng g⁻¹) que es la parte superficial lo que explica la alta concentración de estos.

Figura 4.2 Perfil de concentración de HAPs totales



Según Soclo et al., (2000) para tratar de establecer el origen de estos compuestos en los sedimentos se utiliza un índice de HAPs el cual es LMW/HMW (bajo peso molecular/alto peso molecular) el cual indica que valores <1 tienen un origen de tipo pirolítico y valores >1 tienen un origen de tipo petrogénico.

En el Figura 4.3 en general se observa que, a partir de los índices calculados, indica que los HAPs son originados por fuentes de tipo pirolítica principalmente. Esto coincide con lo reportado por Ponce y Botello (2005) quienes señalan que las fuentes de HAPs presentes en los diversos ambientes marinos y costeros del Golfo de México son los procesos pirolíticos, originados por la combustión de combustibles fósiles a altas temperaturas. También se observa que en la parte superficial (0.4-0.1 m) hay una predominancia de origen petrogénico los cuales pueden ser debido a derrames de pequeñas embarcaciones y aguas residuales.

De acuerdo con Sidiqqi et al., (2009) en general el petróleo y sus productos contienen una alta concentración de HAPs de dos y tres anillos bencénicos, mientras que Sanders et al. (2002) mencionan que los HAPs de 4 a 6 anillos bencénicos provienen principalmente de fuentes pirolíticas como la combustión de madera y de combustibles fósiles, emisiones vehiculares e incendios forestales.

Lo anterior se demuestra con los porcentajes de los HAPs totales que estuvieron presentes en el núcleo (Figura 4.4), en el que se observa que el compuesto con mayor porcentaje es en benzo (A) pireno con un 15.48 %, seguido del fluoranteno con un 13.57%. También se puede observar bajos porcentajes de algunos compuestos como el fenantreno, acenaftileno, indeno (1,2,3-Cd) y Benzo (A) antraceno, así como ausencia del pireno.

El Benzo(A) pireno y el Dibenzo (A,H) antraceno son compuestos que se derivan de la combustión de combustible fósil llegando al ambiente mediante emisiones vehiculares (Xiao et al., 2008; Dickhut et al., 2000).

El Indeno (1,2,3- Cd) pireno también es característico de emisiones vehiculares, así como de la quema de carbón (Dickhut et al., 2000), el Benzo (GHI) perileno es un HAPs típico generado por la combustión de petróleo (Zhang et al., 1993).

El Benzo (a) antraceno y el Criseno se originan por la combustión de carbón (Wang-Li et al. 2010), aunque el último mencionado también se ha encontrado en el petróleo crudo (Cutz y Rendón, 2007).

Figura 4.3 Perfil de fuentes de emisión de los HAPs

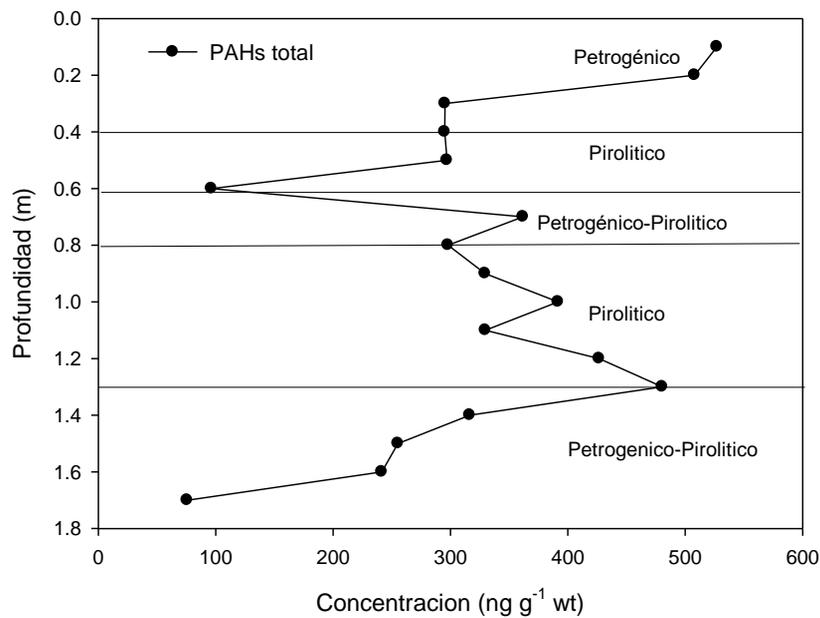
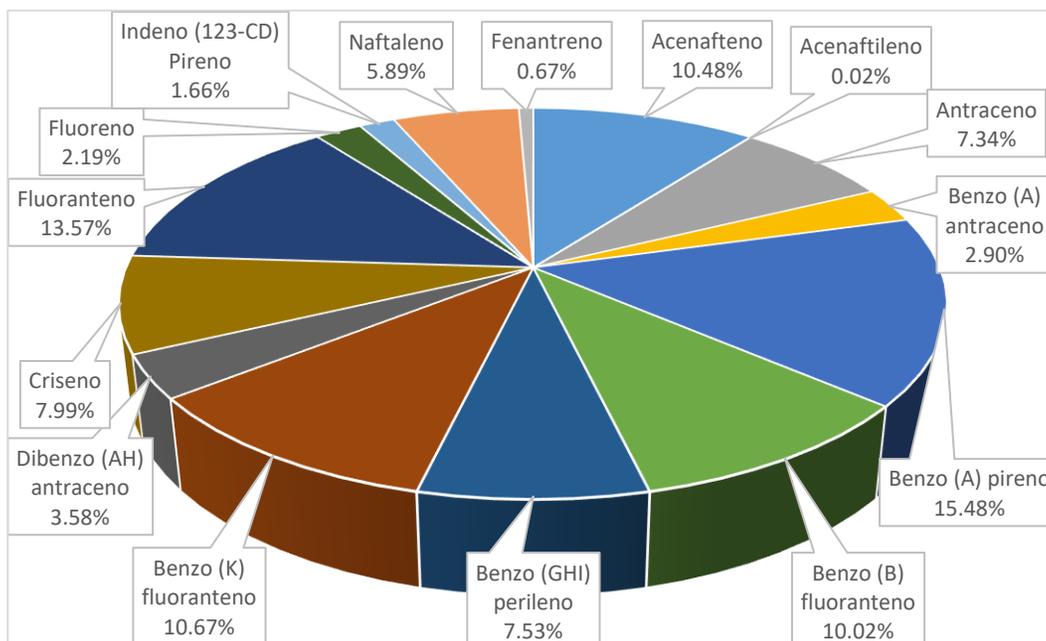


Figura 4.4 Porcentaje de HAPs totales presentes en el núcleo de sedimento



4.3.2 Determinación de la materia orgánica y carbón inorgánico

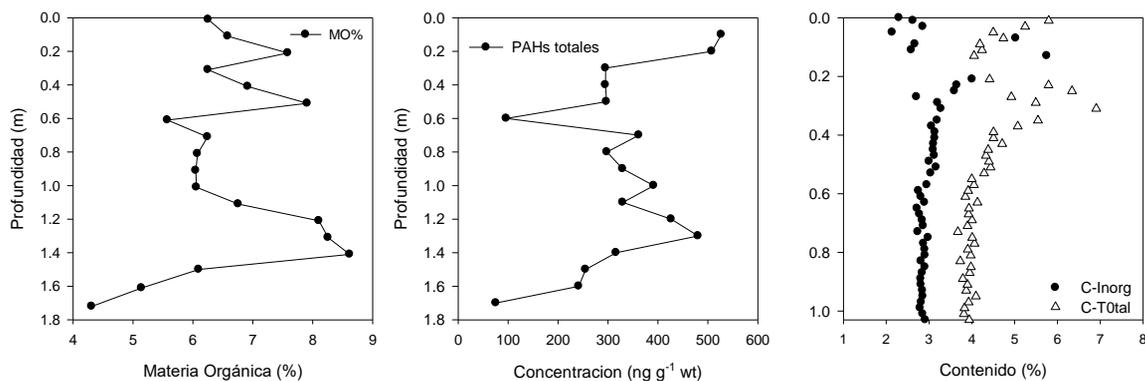
La determinación de CO en sedimentos se utiliza como indicador de contaminación ya que sus niveles son proporcionales a los de la materia orgánica, la cual tiene afinidad por metales traza y compuestos orgánicos (EPA, 2002). Los menores porcentajes de carbono inorgánico con respecto al orgánico, indica procesos de degradación el cual se mantiene constante.

Los sedimentos con alto contenido de CO se caracterizan por aportes alóctonos, mientras que los sedimentos con porcentajes bajos de CO son atribuidos a fuentes autóctonas. (Stephen et al., 2008).

En la Figura 4.5 se muestran las características de los sedimentos que se obtuvieron para el núcleo, las cuales se dividen en 4 secciones (A, B, C, D). La gráfica de materia orgánica (a) muestra que de la sección D a la sección C hay un incremento de materia orgánica y de la sección C a la sección A hay una disminución de este mismo, en el caso de la gráfica de contenido de carbón orgánico e inorgánico se observa que de la sección D a la sección B tiene un comportamiento homogéneo y de la sección B a la sección A presenta una variación.

El gráfico de materia orgánica tiene un patrón similar a las gráficas de concentración de HAPs totales (b) y al contenido de carbón orgánico total (c), lo que demuestra la relación que existe entre estas características. Además de su relación estas gráficas muestran un alto porcentaje tanto de materia orgánica como de contenido de carbón orgánico total el cual es un factor favorable que conduce a la persistencia de hidrocarburos en los sedimentos. Esto se debe principalmente a que se encuentra en una zona de manglar (fuente autóctona) y al material erosionado y lixiviado, así como los aportes antropogénicos como las descargas industriales y municipales que llegan principalmente a través de los ríos como el Grijalva-Usumacinta y drenajes (Flores et al., 1990; Preston y Prodduturu, 1992), lo que coincide con Gutiérrez et al. (2000) el cual menciona que los valores altos de CO en las zonas estuarinas se asocian con el aporte de materia orgánica derivada de la presencia de pastos marinos y manglar.

Figura 4.5 Características sedimentológicas observadas en el núcleo de sedimento: a) materia orgánica; b) concentración de HAPs totales; c) contenido de carbón orgánico total y carbón inorgánico



4.3.3 Determinación de granulometría

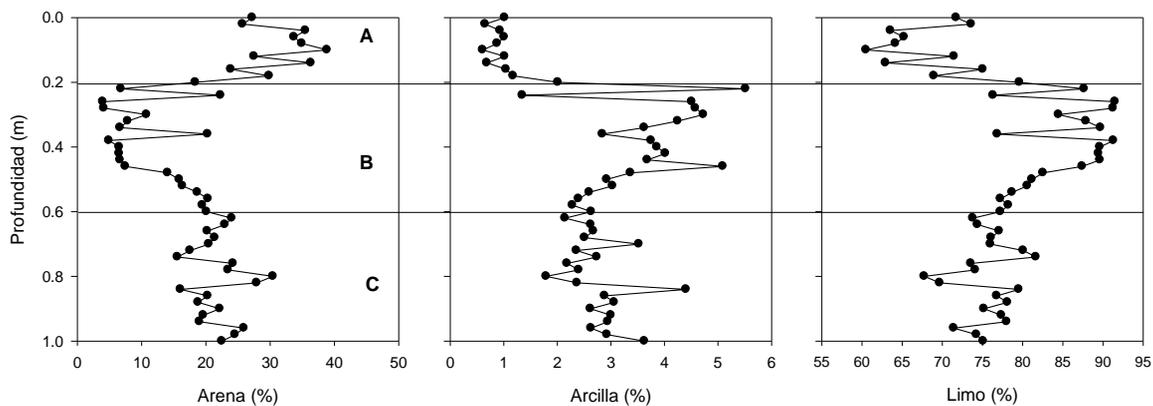
Con este análisis se busca establecer los cambios estratigráficos que están relacionados con los distintos procesos que afectan el nivel de energía en el área de estudio. Debido a la variación temporal de mareas, norte y tormentas tropicales, así como los fenómenos interanuales del niño y la niña con los cuales se depositan partículas con mayor tamaño debido a la alta energía en el sistema y en ausencia de los procesos antes mencionados existe un sistema de baja energía, con el cual se tendrá un menor tamaño de partículas depositadas en el área. También se busca definir la relación que tienen los tamaños de estas partículas con la concentración de los HAPs.

En la Figura 4.6 se muestra un perfil granulométrico de 1 m de profundidad de los porcentajes de arenas, arcillas y limo, la cual se divide en 3 secciones (A, B, C). El análisis se inicia desde el fondo sección C en el que se observa un contenido medio de arenas (aproximadamente 23%), un bajo contenido de arcilla (3%) y un alto contenido de limo (67% a 82%). Stephen et al., (2008) mencionan que alto contenido de sedimento fino está asociado con zonas protegidas, someras y de escasa circulación con presencia de pastos marinos y/o manglar.

En la sección B se observa una disminución en el porcentaje de arenas (de 22 a 8% aproximadamente), mientras que para las arcillas y limos hubo un aumento considerable principalmente en los limos (de 75 a 92% aproximadamente) lo que puede estar relacionado con un sistema de baja energía y con aportes fluviales (Calva y Torres, 2011).

En la sección A se observa una disminución de las arcillas (casi nulo) y limos (60% aproximadamente), para el caso de las arenas hay un incremento (40% aproximadamente) lo que puede estar relacionado con que está cerca de la superficie donde hay un sistema con mayor energía (oleaje). Esto coincide con lo mencionado por Flemming (2000) y Grentz et al., (2010) quienes mencionan que los sedimentos arenosos indican deposición bajo condiciones de alta energía, presentándose mayores porcentajes en las bocas de comunicación con el mar, así como en zonas cercanas a estas o con mayor influencia marina.

Figura 4.6 Perfil granulométrico de arenas, arcillas y limos



4.4 Agradecimiento

Un agradecimiento especial al Programa de Investigación en Cambio Climático (PINCC), de la universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por el apoyo económico al proyecto “Variabilidad climática en el siglo XX en la región hidrológica prioritaria Laguna de términos, Campeche” del cual surgió el presente trabajo. Igualmente, agradecemos a la Dra. Maricarmen Ávila López por su apoyo en el Laboratorio de Ambiente y Desarrollo en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO) de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC); y al M. C. César Antonio Cima Mukul del Depto. de Enlace en la Coordinación General de Vinculación de la Universidad Autónoma del Carmen, por su apoyo en el uso de las instalaciones del Laboratorio Ambiental del CEISPPA. Este estudio fue financiado por becas nacionales (tradicional) 2020-2 del programa nacional de posgrado de calidad (PNPC) del consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) México.

4.5 Conclusiones

En base al índice LMW/HMW obtenido (<1) se determinó que en general los hidrocarburos aromáticos policíclicos son de origen pirolítico.

Los HAPs con mayor porcentaje fueron los de alto peso molecular (4 a 6 anillos) siendo el benzo (A) pireno el de mayor porcentaje 15.48 %, seguido del fluoranteno con 13.57 %, que se consideran compuestos muy persistentes, considerando al primero como tóxico y mutagénico, provenientes de la combustión de combustible fósil llegando al ambiente mediante emisiones vehiculares.

En las secciones B y C (0.2-0.6 m y 0.6-1 m de profundidad respectivamente) se encontró una mayor predominancia en los porcentajes de limos, asociando esto a un mayor contenido de materia orgánica, fuentes alóctonas y condiciones de baja energía.

En la sección A (0-0.2 m de profundidad) hubo un aumento considerado de los porcentajes de arenas, lo cual se les atribuye a bajos porcentajes de materia orgánica y condiciones de alta energía.

En el gráfico de porcentaje de materia y carbono orgánicos se observa una relación directamente proporcional entre ellos, así como un alto porcentaje de estos los cuales tienen una alta afinidad con los HAPs. El gran incremento de carbón orgánico se puede interpretar como aportes orgánicos provenientes de actividades humanas, material continental erosionado y lixiviado. La concentración de HAPs en el núcleo de sedimento está afectada por el contenido de CO y la cantidad de limos y arcillas que se caracterizan por valores elevados de HAPs.

Referencias

- Agrawala S., Ota T., Risbey J., Hagenstand M., Smith J., Aalst M.v., Koshy K., Prasad B. (2004) Development and climate change in Egypt: focus on coastal resources and the Nile. Environment Directorate and Development Cooperation Directorate, Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), Paris.
- Ayala Pérez, L. A., Ramos Miranda, J., & Flores Hernández, D. (2003). La comunidad de peces de la Laguna de Términos: estructura actual comparada. *Revista de Biología Tropical*, 51 No 3-4, 783–793. www.ots.ac.cr.
- Botello, A. v., Villanueva, S., Díaz, G., & Pica, Y. (1995). Contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos y organismos del Puerto de Salina Cruz, Oaxaca, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 11 No 1, 21–30.
- Calamari, D. (2002). Assessment of persistent and bioaccumulating chemicals in the aquatic environment. *Toxicology*, 183–186. www.elsevier.com/locate/toxicol.
- Calva, B. L. y Torres, A. M. 2011. Carbono orgánico y características texturales de sedimentos en áreas del pasto marino *Thalassia testudinum* en ecosistemas costeros del sureste del Golfo de México. *Universidad y Ciencia* 27(2):133-144.
- Contreras-Espinosa, F., & Warner, B. G. (2004). Ecosystem characteristics and management considerations for coastal wetlands in Mexico. *Hydrobiologia*, 511, 233–245.
- Cutz, V.F y Rendón-Von Osten, J. 2007. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's). *JAINA Boletín Informativo* 16(1):1-5.
- Dickhut. R., Canuel. E., Gustafson.K., Liu.K., Arzayus.K., Walker.S., Edgecombe, G., Gaylor, M., Macdonald, E. 2000. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environmental Science & Technology* 34:4635-4640.
- Environmental Protection Agency (EPA). 2002. Mid Atalntic Integrated Assessment (MAIA) Estuaries 19978-1998: Summary Report. EPA/620/r-02/003. 115p.
- Fernández, J. I., Álvarez-Torres, P., Arreguín-Sánchez, F., López-Lemus, L. G., Ponce, G., Díaz-de-León, A., ... & del Monte-Luna, P. (2011). 10. Coastal fisheries of Mexico. *Coastal fisheries of Latin America and the Caribbean*, 231.
- Flemming, B.W. 2000. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. *Continental Shelf Research* 20(10-11): 1125-1137.
- Flores, V.F., González, F.F., Ramírez, F.F., Amezcua, L.A., Yañez, A.M., Álvarez, R.M y Day, J.W. (1990). Mangrove ecology, aquatic primary productivity, and fish community dynamics in the Teacapán-agua Brava Lagoon-Estuarine system (Mexican Pacific). *Estuaries* 13:219-230.
- Fuentes H, M. V., Dakdouk, S., Rojas de Astudillo, L., Escalona, A. A., & Ramírez, A. (2012). presencia y fuentes de hidrocarburos policíclicos aromáticos en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Interciencia*, 37 N° 2, 99–106.

- García Martínez, M. J., Canoira López, L. J., & Llamas Borrajo, J. F. (2005). *los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. caracterización, análisis y remediación.*
- Grenz, C., Álvarez, C.S, Calva, B.L., Chifflet, S., Conan, P., Denis, L., Douillet P, Renaud Fichez, Gutierrez, F., Origel, M., Pinazo, C., Solis, V., Torres, A.R. 2010. JEST. Joint Environmental Study of terminos Lagoon. Informe Final. IRD (Institute de Recherche pour le Développement), Francia-Universidad Autónoma Metropolitana. 68p.
- Gutierrez-Estrada, M., Malpica-Cruz V.M. y Martínez-Reyes, J. (1982). Geomorfología y sedimentos recientes del sistema lagunar Atasta-Pom, Campeche, México. *Anales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Nacional Autónoma de México.* 9 (1).
- Gutiérrez, A. M., Fuente, M. G., Cervantes, A. M. (2000). Biomasa y densidad de dos especies de pastos marinos en el sur de Quinta Roo, México. *Revista Biología Tropical* 48(2-3):313-316.
- Jiao, Y. (2009). Regime shift in marine ecosystems and implications for fisheries management, a review. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 19(2), 177–191. <https://doi.org/10.1007/s11160-008-9096-8>.
- Liaghati T., Preda M., and Cox M. 2003. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environmental International*, 29: 935-948.
- Loeppert, R. H., & Suarez, D. L. (1996). Carbonate and Gypsum. In *Soil Science Society of America and American Society of Agronomy*, (Vol. 5, pp. 437–474). <https://www.researchgate.net/publication/238764741>.
- Loviso, C. L., Hebe, D., & Dionisi, M. (2015). *Análisis metagenómico de la biodegradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos marinos subantárticos.*
- NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, Límites Máximos Permisibles de Hidrocarburos en Suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación, (2012).
- Ponce, V. G. y Botello A.V. 2005. Niveles de hidrocarburos en el Golfo de México, p.269-298. En: A.V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. AgrazHernández (Eds.). *Golfo de México contaminación e impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*, 2da Edición. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología 696 p.
- Preston, M.R. y Prodduturu, P.1992. Tidal variations of particulate carbohydrates in the Mersey Estuary. *Estuarine, Coastal and Marine Science* 34:37-48
- Qiao M., Wang C., Huang S., Wang D., Wang Z. (2006) Composition, source, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environ Int* 32(1):28-33.
- Ramos-Miranda, J., Flores-Hernández, D., Ayala-Perez, L. A., Rendon-Von Osten, J., Villalobos-Zapata, G., y Sosa-López, A. (2006). Atlas hidrológico e ictiológico de la Laguna de Términos. Universidad de Campeche. 173 p.
- Raza M., Zakaria M.P., Hashim N.R., Yim U.H., Kannan N., Ha S.Y. (2013) Composition and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Peninsular Malaysia indication of anthropogenic input. *Environ Earth Sci* 70:2425-2436
- Ridgway, J., & Shimmiel, G. (2002). Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(6), 903–928. <https://doi.org/10.1006/ecss.2002.1035>.
- Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J. E., de Torres, T., & Carro, C. (2015). Origen y distribución de los hidrocarburos policíclicos aromáticos en sedimentos actuales de la Laguna de El Hito (España central). *GEOGACETA*, 57.

- Sanders, M., Sivertsen, S., Scott, G. 2002. Origin and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments from the Savannah River. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43:438-448.
- Siddiqi, H.A., Ansari, F.A., Munshi, A.B. 2009. Assessment of hydrocarbons concentration in marine fauna due to Tasman Spirit oil spill along the Clifton beach at Karachi coast. *Environmental Monitoring and Assessment* 148:139-148.
- Soclo, H.H, Garrigues, P., Ewald, M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France). *Marine Pollution Bulletin* 40:387-396.
- Stephen, V., Smith, V., Silvia, E., Ibarra, O., Díaz, C. 2008. Sediment organic carbon in Todos Santos Bay, Baja California, Mexico. *Estuaries and Coasts* 31:719-727.
- Tolga-Gonul L., Filiz-Kucuksezgin. (2012) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from the Eastern Aegean: assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons. *Environ Sci Pollut Res* 19: 31-41.
- Vagi, M., Kostopoulou, M., Petsas, A., Vagi, M. C., Kostopoulou, M. N., Petsas, A. S., Lalousi, M. E., & Lekkas, T. D. (2005). Toxicity of organophosphorous pesticides to the marine alga *Tetraselmis suecica*. *Global NEST Journal*, 7(2), 222–227. <https://www.researchgate.net/publication/291025132>.
- Wang-Li, M., Yin-Fan, L., Hong, Q., De-Zhi, S., Li-Yan, L., De-Gao, W. 2010. Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) to northeastern urban city, China. *Chemosphere* 79:441-447.
- Xiao, J., She, J., Bi, X., Guo, Y., Jia, M., Eddy, Y. 2008. Distribution, source apportionment, and transport of PAHs in sediments from the Pearl River delta and Northern south China Sea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55:11-20.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., & Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515. www.elsevier.com/locate/orggeochem.
- Zhang, X., Christensen, E., Gin, M. 1993. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dated sediments from green Bay and Lake Michigan. *Estuaries* 16(3B):638-652.