

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANÓLOGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**



**"DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE BUTIL- Y FENIL
ESTAÑADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHÍA
DE TODOS SANTOS, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO"**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN
OCEANOGRAFÍA COSTERA**

Presenta:

JOSÉ LUIS SÁNCHEZ OSORIO

"DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE BUTIL- Y FENIL
ESTAÑADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA BAHÍA DE
TODOS SANTOS, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO"

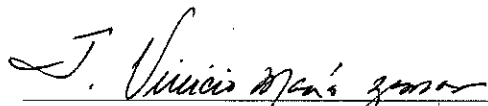
TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN
OCEANOGRAFÍA COSTERA

Presenta:

José Luis Sánchez Osorio

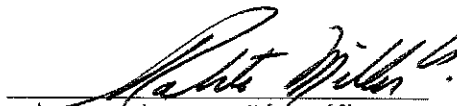
Aprobada por:



Dr. J. Vinicio Macías Zamora
DIRECTOR



Dr. Luis Walter Daesslé Heuser
SINODAL



Dr. Roberto Millán Núñez
SINODAL

DEDICATORIAS

A MIS PADRES

PORQUE SER PARTE MEDULAR DE ESTE LOGRO Y BRINDARME SIEMPRE SU APOYO INCONDICIONAL.

A MIS HERMANOS Y CUÑADOS

POR EL APOYO QUE ME BRINDAN Y EL ALIENTO A SEGUIR SIEMPRE ADELANTE.

A MIS SOBRINOS

POR SUS SONRISAS, CARIÑO Y LA FE QUE DEPOSITAN EN MI.

A MI ABUELITA CHABELITA

POR EL CARIÑO Y APOYO... Y SOBRE TODO, POR TENERME SIEMPRE PRESENTE EN TUS ORACIONES.

A MI TIA ROSA (†)

AUNQUE NO PUDISTE VER LA CONCLUSION DE ESTE PROYECTO, SIEMPRE CRISTE EN MI.

AGRADECIMIENTOS

Al apoyo económico de los proyectos: Internos UABC, clave 0525, Convenio UABC-EPA, clave 8680; Convenio UABC-Biopesca, clave 8672, al proyecto SCCWRP (Cuenca de las Californias BIGHT 2003), clave 8671 y Proyectos de Vinculación, clave 7080.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de esta maestría.

A la Secretaria de Marina, por su apoyo en la realización del crucero oceanográfico para la toma de muestras.

Al generador de los proyectos, al Dr. J. Vinicio Macías Zamora, por haber aceptado ser mi director, por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo en el cual muchas cosas más, y por ser un gran amigo y maestro.

Al Dr. Luis Walter Daesslé Heuser y al Dr. Roberto Millán Núñez, por haber aceptado ser mis sinodales y por los comentarios hechos, para la mejora de este trabajo de tesis.

A mis amigos: Iván Gutiérrez, Gerardo Díaz, Omar Cervantes, Alfredo Montiel, Mónica Montiel, Adriana Da Silva, Indira Arce, Nancy Ramírez, Raquel Muñiz, Aída Cortés y Verónica Rodríguez, por su aliento, por su apoyo y porque sé que siempre cuento con ustedes.

A mis amigas y compañeras de trabajo Alejandra Villalobos y Elizabeth V. Iris, por su apoyo en el trabajo durante esta última etapa de mi trabajo de tesis.

A los amigos que no ya no están en Ensenada pero que me siguen brindando su amistad y apoyo, Fernando Gutiérrez, Joel González, Jessica Montañó, Silvia Montes y Verónica García.

RESUMEN

Se colectaron muestras de sedimento superficiales en la Bahía de Todos Santos, Ensenada, B.C., Méx., con el objetivo de determinar la contaminación por compuestos butil y fenil estañados, mediante la identificación y cuantificación de sus concentraciones, y la determinación de sus distribuciones a fin de poder evaluar las posibles fuentes de contaminación. Los muestreos fueron realizados en diciembre del 2003 y enero del 2004, cubriendo el área interior de la bahía y las áreas interiores de la marina y puertos localizados en el área de estudio. El análisis de los compuestos se realizó mediante su derivatización con tetraetil borato de sodio, y su determinación analítica se realizó por cromatografía de gases con detección por espectroscopia de masas. Los límites de detección para las especies químicas analizadas estuvieron en el intervalo de 0.09 a 0.23 ng-Sn/g de peso seco, en base a una muestra de 30 g, con un porcentaje de recuperación promedio en las muestras de 83 ± 37 %. Las especies fenil estañadas, estuvieron por debajo del límite de detección en toda el área de estudio. Las concentraciones promedio del TBT, DBT y MBT para toda la bahía fueron de 0.67 ± 1.10 , 5.68 ± 5.17 y 4.9 ± 10.07 ng-Sn/g respectivamente. Los niveles de concentraciones de los butil estañados en las muestras del interior de la marina y puertos, fueron mayores en un orden de magnitud a aquellos presentados por las muestras del interior de la bahía. Las máximas concentraciones de TBT (41.99 y 35.02 ng-Sn/g) se presentaron en los puertos de Ensenada y de El Sauzal de Rodríguez, en el área adyacente a los astilleros y muelles respectivamente, lo que sugiere a la pintura de los barcos como la principal fuente de contaminación de estos compuestos a través de la lixiviación en la matriz de pintura. En la bahía, el patrón de distribución del TBT presentó un gradiente de norte a sur, presentando mayores concentraciones en la región norte, zona donde ocurre la mayor parte del tráfico de las embarcaciones. La correlación significativa entre el TBT y los parámetros de tamaño de grano y contenido de carbono orgánico, sugieren que la distribución de ésta especie esta influenciada por el patrón de circulación de corrientes en el área de estudio. La baja correlación del DBT y MBT con la fracción $<63 \mu\text{m}$ y con el contenido de carbono orgánico, en las muestras de la bahía, sugieren un patrón de distribución más complejo. También, las bajas correlaciones entre el TBT y las especies DBT y MBT, sugieren la existencia de otras fuentes de contaminación para éstas últimas, Para el DBT y MBT, las máximas concentraciones se presentaron en la región sur y central de la bahía, principalmente sobre la región aledaña al cañón submarino. Dichas concentraciones fueron atribuidas a las estructuras de PVC utilizadas en los maricultivos de atún y moluscos bivalvos que ahí se desarrollan, y al vertimiento de material de dragado procedente del puerto de Ensenada, sugiriéndose a este último como el principal factor responsable de la distribución de ambas especies, la cuales pueden haberse generado por la degradación del TBT en la columna de agua.

Finalmente, comparando resultados de concentración obtenidos en el área de estudio, con valores de referencia establecidos en guías de calidad ambiental de los sedimentos, establecidas por otros países en donde se encuentra regulado el uso de estos compuestos, se obtiene que la calidad de los sedimentos en los sitios muestreados, se encuentra en una clasificación de regulares, para las muestras del interior de la bahía, y de pobres a malos para las muestras del interior de los puertos. Así también, comparado con el valor objetivo de calidad ambiental (EQT) para el sedimento, se obtiene que los sedimentos en el interior de los puertos, presentan un alto grado de contaminación por TBT, mientras que los sedimentos al interior de la bahía presentan un grado de contaminación moderado.

INDICE

	Página
Introducción	1
Objetivos	10
Descripción del área de estudio	11
Métodos y materiales	14
Resultados	22
Discusiones	38
Conclusiones	48
Bibliografía	51

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estructura química de los compuestos organometálicos.	2
Figura 2. Formulación de pinturas con aditivos antivegetativos (TBT). a) formulación de libre asociación sin enlace entre el copolímero y el agente aditivo, y b) formulación de copolímero de auto pulido presentando enlaces entre el copolímero y agente aditivo.	6
Figura 3. Localización del área de estudio y estaciones de muestreo	13
Figura 4. Fragmentogramas obtenidos del análisis de estándares de butilestañados por GC/MS en modo de barrido SCAN.	21
Figura 5. Cromatogramas obtenidos en el análisis de organoestañados en muestras de sedimento, después de la extracción de los iones de cuantificación para cada especie química. a) cromatograma de la muestra F14 y, b) cromatograma característico de un blanco de procedimiento.	25
Figura 6. Porcentajes de composición de las especies MBT, DBT y TBT en los sedimentos de la Bahía de Todos Santos.	28
Figura 7. Distribución superficial del Monobutil estaño (MBT) en muestras de sedimento de la Bahía De Todos Santos.	30
Figura 8. Distribución de la concentración en sedimentos superficiales del dibutil estaño (DBT) en la Bahía De Todos Santos.	31

	Página
Figura 9. Distribución de la concentración de tributil estaño (TBT) en muestras de sedimento superficial de la Bahía De Todos Santos.	32
Figura 10. Distribución de la concentración de butilestaños totales (OE = TBT + DBT + MBT) en muestras de sedimento superficial de la Bahía De Todos Santos.	33
Figura 11. Gráficos de los análisis de regresión lineal y coeficientes de determinación entre: a) [MBT] vs Fracc <63 μm , b) [DBT] vs Fracc <63 μm , c) [TBT] vs Fracc <63 μm , d) [MBT] vs C.O., e) [DBT] vs C.O. y f) [TBT] vs C.O.	36
Figura 12. Gráficos del análisis de regresión lineal y coeficientes de determinación entre a) ΣOE vs fracc <63 μm y b) ΣOE vs C.O.	37

LISTAS DE TABLAS

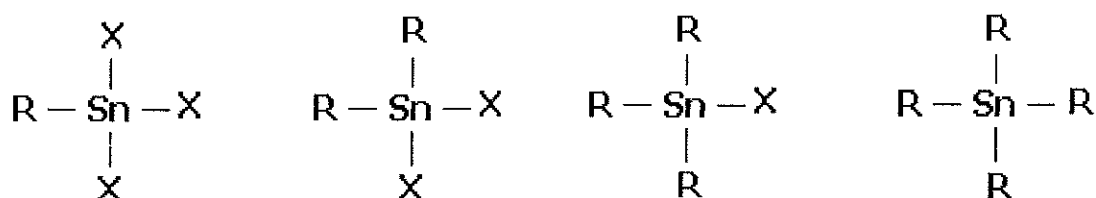
	Página
Tabla I. Tiempos de retención y ventanas de monitoreo para los iones de cuantificación y confirmación, en el análisis de compuestos butil y fenil por GC/MS.	18
Tabla II. Concentración de compuestos butil estañados en el análisis del material de referencia PACS-2.	23
Tabla III. Concentraciones de butil y fenil estañados en muestras de sedimentos superficiales colectados en la Bahía de Todos Santos, Baja California, México.	26
Tabla IV. Valores promedio de las concentraciones de organoestañados encontrados en la Bahía de Todos Santos y porcentajes de composición de cada especie organoestañada en las muestras analizadas.	27

Introducción

Los organoestañados son compuestos cuya estructura química esta conformada por un átomo central de estaño, el cual puede presentar de uno a cuatro grupos orgánicos unidos de manera covalente. Su formula general esta representada por la expresión: R_nSnX_{4-n} (Figura 1), en donde R corresponde a un grupo alquilo o arilo, y X corresponde a grupos inorgánicos como cloruros, fluoruros, carbonatos, óxidos y, en algunos casos grupos carboxílicos (COO^-) (Dahllof, 2001). Como metal elemental, el estaño está considerado como un elemento no tóxico, pero en su forma organometálica la toxicidad presenta un patrón complejo (Hoch, 2001). De manera general, la toxicidad de los organoestañados esta más influenciada por los sustituyentes orgánicos que por los inorgánicos y, aunque las especies con grupos alquilo tienden a ser más tóxicas que las especies con grupos arilos (Dubey, 2003), el máximo de toxicidad se presenta en la formas tri-sustituidas comparado con aquellas especies mono-, di- y tetra- sustituidas (Dubey, 2003; Jonnes-Leep, 2001). También, la toxicidad de éstos compuestos se incrementa conforme disminuye la longitud de la cadena del grupo alquilo, siendo máxima en presencia de grupos etilo (Hoch, 2001).

De todos los compuestos organometálicos, los organoestañados han sido los de mayor uso a nivel mundial, debido principalmente al bajo costo del estaño como metal y al bajo costo que implica su producción comparado con el de aquéllos elaborados con plomo, mercurio, litio y paladio, por citar algunos ejemplos (Minchin, 1995; Evans, 1999). Así también, su uso se debe a diversas propiedades del estaño tales como: su carácter

anfotérico y la baja actividad que presenta ante el oxígeno y el agua a temperaturas ordinarias (Minchin, 1995).



R = grupo orgánico.

X = grupo inorgánico (halógeno, hidróxido, etc) o grupo orgánico polar (acetato).

Figura 1. Estructura química de los compuestos organometálicos.

Entre los principales usos de los organoestañados destaca: El uso del dibutil estaño (DBT) como estabilizador en la producción de plásticos, principalmente en la fabricación del cloruro de polivinilo (PVC por sus siglas en inglés), el uso del trifenil estaño (TPT) como ingrediente activo en la producción de diversos biocidas como acaricidas, raticidas, helminticidas, fungicidas, y bactericidas; y el uso del tributil estaño (TBT) en la producción de fungicidas, acaricidas, preservadores de maderas, desinfectantes, y mulicidas en forma de aditivo antivegetativo en la formulación de pinturas para barcos (Omae, 2003; Minchin, 1995; Evans, 1999; Arnold, 1998; Berg, 2001; Thomas, 2001; Dahllorf, 2001), siendo éste último uso el de mayor trascendencia por la alta toxicidad que presenta a la biota del medio marino.

La producción industrial de éstos compuestos dio inicio en la década de los 50's, registrándose una producción anual de 50 ton, la cual se incrementó a 2000 ton para la década de los 60's y 16000 tons para los 70's. A mitad de la década de los 80's, la

producción mundial de organoestañados alcanzó un volumen de 40 000 tons, de las cuales, el 70 % fue destinado para la producción de plásticos, principalmente PVC y un 20 % para la producción de agentes biocidas, tales como agentes antivegetativas en pinturas para barcos, agroquímicos y agentes preservadores de maderas (Omae, 2003; Blundel, 1985);. De esto último, aproximadamente 3500 tons de organoestañados fueron empleadas como aditivo para la formulación de pinturas para barco cada año.

El uso del tributil estaño en la formulación de pinturas para barcos como agente antivegetativo, se debe principalmente a su efecto inhibitorio en el crecimiento de algas filamentosas y calcáreas, moluscos y otros organismos incrustantes (i.e. balanos y gusanos tubícolas), lo cual disminuye la formación de rugosidades en el casco de los barcos, causantes de una mayor resistencia en el desplazamiento. Así, su uso ha proporcionado diversas ventajas por el ahorro de combustible, el cual ha sido estimado en 7.2 tons por año (Evans, 1999; Birchenough, 2002; Basheer, 2002). En 1992, el Consejo para la Industria Química en Europa estimó un ahorro económico anual de aproximadamente \$500 millones de dólares en combustible, \$800 millones en la reducción de gastos de mantenimiento, y un monto superior a los \$1400 millones en ahorros indirectos (Omae, 2003).

Además de las ventajas económicas presentadas por el uso del TBT como aditivo en la formulación de pinturas para barcos, el TBT presenta la ventaja de ser un compuesto que no produce corrosión en el casco de las embarcaciones, principalmente aquellas fabricadas con materiales de aluminio. También presenta la ventaja de ser un compuesto incoloro, lo que permite la formulación de pinturas con un amplio rango de colores (Omae, 2003).

Su uso como agente antivegetativo dio inicio en la década de los 60's (ORTEPA, Barroso et. al., 2002; Alzieu et.al., 1981), principalmente en aquellos sistemas en los que se requería la protección de estructuras en un periodo de tiempo corto. Lo anterior debido principalmente a la baja vida media que presentaban las pinturas por las altas tasas de liberación del compuesto activo (Evans, 1995). Para la década de los 70's, se produjeron nuevas formulaciones, las cuales presentaban una mayor eficiencia antivegetativa, y una mayor duración de la capa de pintura.

En la actualidad, existen tres formulaciones de pinturas con aditivos antivegetativos a base de TBT conocidas como: de libre asociación, de derrame y copolímero de autopulido (ORTEPA). La primera formulación consiste de una matriz hidrofóbica, la cual no presenta ninguna asociación química (enlace) con el agente aditivo, liberando el biocida mediante la lixiviación del agente a través de la matriz insoluble (Figura 2a). Su eficiencia decae exponencialmente, debido principalmente a la formación de una capa de carbonato de calcio que inhabilita la liberación del biocida al medio (ORTEPA).

Al igual que la anterior, la formulación de derrame presenta una libre asociación entre la matriz de la pintura y el biocida, pero, a diferencia de la primera formulación, la matriz es soluble en el agua. De esta manera, al solubilizarse la capa externa de la matriz deja expuesto el nuevo biocida a la superficie, con lo que se obtiene un incremento en la efectividad media de la pintura comparada con aquella presentada por la de libre asociación.

En la formulación de copolímero de auto pulido, la matriz es hidrofóbica y presenta una asociación química con el agente biocida, mediante un enlace químico el cual reacciona con el agua liberando pequeñas dosis del biocida únicamente en la capa

superficial y autopuliéndose de manera gradual (Figura 2b). Es en esta última formulación donde se obtiene la máxima efectividad media (aproximadamente 5 años)

El amplio uso de los organoestañados en la industria naval, como aditivo antivegetativo en la formulación de pinturas, así como su uso en las industrias de plásticos y agrícola desde la década de los 60's, resultó en la liberación de grandes cantidades de estos compuestos al medio marino y terrestre. Lo anterior, provocó el interés de los científicos quienes, a mitad de la década de los 80s, comenzaron a realizar estudios enfocados a determinar los efectos ecotoxicológicos generados en la biota marina y terrestre (ORTEPA; Omae, 2003; Cassi, 2002; Barakat, 2001; Birchenough, 2002).

Las primeras investigaciones, fueron realizadas en las costas de Francia y del Reino Unido y en ellas se determinó que la presencia de los organoestañados en el medio marino, mostraban efectos adversos a una gran variedad de organismos planctónicos y bentónicos (Dajllouf, 2001). Alzieu et. al. (1980) determinó algunos efectos letales y subletales en ambientes marinos y estuarinos. Determinó que el TBT a concentraciones de 0.5 ng l^{-1} , produce una mutación en gasterópodos denominada Imposex y que, a concentraciones mayores afecta las tasas de reproducción de algunos moluscos de importancia comercial (Evans, 1999; Bryan and Gibbs, 1991), produciendo además, malformaciones en las conchas y efectos adversos en el crecimiento. También, determinó que a concentraciones de entre $1-2 \text{ ng l}^{-1}$ en la columna de agua, se produce un incremento en la mortalidad de larvas de peces y moluscos, afectando además, la calcificación de las conchas en estadios tempranos de diversos moluscos.

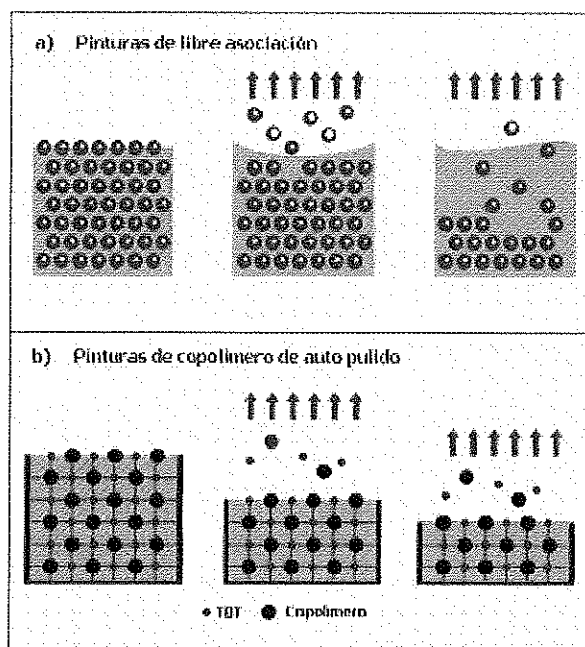


Figura 2. Formulación de pinturas con aditivos antivegetativos (TBT). a) Formulación de libre asociación sin enlace entre el copolímero y el agente aditivo, y b) formulación de copolímero de auto pulido presentando enlaces entre el copolímero y agente aditivo.

Aunque la mayoría de las investigaciones han sido enfocadas a determinar los efectos tóxicos en moluscos y peces, Austen y McEvoy (1997) realizaron estudios sobre los efectos toxicológicos de los organoestañados sobre la meiofauna del sedimento, en comunidades dominadas principalmente por nemátodos. En dichos estudios, determinaron que las especies estudiadas presentaban una alta sensibilidad a concentraciones de entre 0.3 y 0.9 $\mu\text{g-OE g}^{-1}$ de sedimento seco. De igual manera, el mismo intervalo de concentración en sedimento mostró efectos adversos sobre comunidades de la almeja

Scrobicularia plana y LD₅₀ de entre 34 y 89 µg-OE g⁻¹ de sedimento seco, para un poliqueto y dos anfípodos, respectivamente.

Diversos estudios señalan que la distribución y persistencia de los organoestañados en el medio marino es un problema complejo. Lo anterior debido principalmente a que son degradados rápidamente en la columna de agua, presentando tiempos de residencia en el orden de días. (Evans, 1999; Dubey, 2003). Sin embargo, los organoestañados tienden a adsorberse en el material particulado y agregarse en el sedimento, en donde los procesos de degradación se vuelven considerablemente lentos, prolongando sus tiempos de residencia a escalas de tiempo mayores, en el orden de años o décadas (Steward y de Mora, 1992).

Los procesos de degradación involucran la remoción secuencial (dealquilación) de los grupos alquilo del núcleo de estaño, los cuales pueden ser producidos por procesos bióticos y abióticos (Dubey, 2003); lo que resulta en una disminución de la toxicidad. Entre los procesos abióticos de degradación de mayor importancia, se encuentra la fotólisis por acción de los rayos UV y la degradación química de las moléculas de organoestañados. De éstos, la fotólisis cobra su mayor importancia en la columna de agua (Barug, 1981). Diversos estudios han demostrado que los procesos bióticos, son los mecanismos de mayor importancia en la degradación de los organoestañados tanto en agua como en los sedimento del medio marino y terrestre (Barug, 1981; Dubey, 2003).

Los estudio sobre las fuentes al medio ambiente, realizados en diferentes localidades a lo largo del mundo, señalan que el TBT se encuentra presente en tres principales compartimentos del medio acuático: la micro capa superficial, la columna de agua y la capa superficial del sedimento del fondo, siendo éste último el de mayor importancia

debido al papel que desempeña como fuente o sumidero de estos compuestos. Cleary (1991) señala que entre el 10 y el 95 % del TBT introducido a la columna de agua, es removido por el material particulado manteniéndolo adsorbido a la matriz sólida.

Fent (1996) señala que los organoestañados presentes en los sedimentos del fondo pueden resolubilizarse a la columna de agua, a través de diversos procesos como la advección. Así también, diversas características del agua como pH, salinidad, oxígeno disuelto y el contenido de carbono orgánico disuelto y particulado, pueden desempeñar un papel importante en la redisolución del TBT al medio acuático.

Debido a que las mayores concentraciones de organoestañados en el medio se encuentran en los sedimentos del fondo, su estudio en el fondo marino resulta de suma importancia ya que su redisolución los hace biodisponibles a los organismos que habitan él.

Las primeras regulaciones en torno a la producción y uso de los organoestañados se dieron en Francia a principios de los 80's, después de haberse presentado grandes pérdidas económicas en la industria de acuicultura de almejas y ostiones (Omae, 2003; Barroso, 2002). A dichas regulaciones le siguieron otros países industrializados de Europa como Reino Unido, Noruega, Suecia y Dinamarca y algunos de América y Asia como Estados Unidos, Canadá, Japón, Australia y Nueva Zelanda. En 1990, el Comité de Protección al Ambiente Marino de la Organización Marítima Internacional, adoptó una resolución en la que se establecieron las medidas de control en el uso de los organoestañados, a fin de disminuir los efectos producidos sobre el medio marino. En dicha resolución, se establecen recomendaciones como:

1. Eliminar el uso de pinturas con agentes antivegetativos a base de estaño, en embarcaciones fabricadas con materiales diferentes al aluminio y menores a 25 m de longitud.
2. Eliminar el uso de pinturas con tasas de lixiviación superior a los $4 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ día}^{-1}$.
3. Desarrollar nuevas alternativas en agentes antivegetativos diferentes a las del estaño.

En los países en vías de desarrollo, el uso de estos compuestos no se encuentra bajo ningún tipo de regulación y son pocos los trabajos que se han hecho para evaluar sus efectos sobre el ambiente (ORTEPA; Evans, 1999). En México, el uso de estos compuestos no ha sido regulado [comunicación personal con PROFEPA 2003] y no existen trabajos enfocados a determinar su presencia, su concentración, ni el impacto que estos han ocasionado al ambiente.

En la costa del Pacífico de Baja California, solo existe un trabajo relacionado a estos compuestos, llevado a cabo en el interior de la rada del Puerto de Ensenada, en la Bahía Todos Santos, Baja California, y realizado por Macías-Carranza (1996). En este trabajo se determinaron concentraciones de 33 a 1021 ng-Sn/ g para sedimento y de 66 a 469 ng-Sn/L para agua de mar. Sin embargo, no se tienen documentados los niveles de concentración en las áreas externas del puerto, en la Bahía de Todos Santos, por lo que su estudio resulta de gran importancia, toda vez que en la bahía se realizan actividades de pesca y acuicultura y, a que en el interior de la bahía se encuentran dos puertos y una marina de uso comercial y turístico con grandes tráfico de carga comercial y de pasajeros.

Objetivos

General:

Determinar la presencia y distribución superficial de compuestos butil y fenil estañados en muestras de sedimentos superficiales, colectados en la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California. El logro de dicho objetivo permitirá establecer una base de referencia para estudios posteriores.

Particulares:

- Implementar la técnica de análisis descrita por Arnold (1998) mediante la etilación de los compuestos con tetraetil borato de sodio y análisis por CG/MS.
- Determinar la contaminación por compuestos butil y fenil estañados en los sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos mediante la identificación y cuantificación de sus concentraciones.
- Evaluar las posibles fuentes de organoestañados en el interior de la bahía.
- Evaluar el impacto potencial a partir de valores establecidos en guías ambientales de la calidad del sedimento, propuestas por otros estudios.
- Evaluar si la distribución de los organoestañados esta influenciada por las dinámica del área de estudio.

Descripción del área de estudio

La Bahía de Todos Santos (Figura 3) es un cuerpo de agua semi-protegido que se localiza en la costa oeste de la península de Baja California, entre los 31° 43` y los 31° 55` de latitud norte y entre los 116° 36` y los 116° 46` de longitud oeste, cubriendo un área aproximada de 116 km². Cuenta con un litoral de casi 50 km del cual, aproximadamente el 40 % está constituido por playas de arena de pendiente suave (menores al 10 %) (Dirección de Ecología').

La profundidad promedio al interior de la bahía es menor a los 50 m, presentando bajos de 6 m en la región ubicada entre las Islas de Todos Santos y Punta San Miguel al noreste de la Bahía. En la parte sur de la bahía, entre las islas y Punta Banda, se encuentra un cañón submarino con profundidades de hasta 400 m (González-Villagran 1992).

La región norte de la bahía, se encuentra influenciada por las actividades de la ciudad y puerto de Ensenada, así como por el poblado y puerto de El Sauzal de Rodríguez. De igual manera, se encuentra influenciada por una marina, ubicada entre ambos puertos y en donde se mantienen ancladas embarcaciones de usos recreacional y de pesca deportiva. El tráfico de embarcaciones, tanto de contenedores y de pasajeros, se realiza de manera general en la región norte de la bahía.

Al sureste, se encuentra influenciado por el flujo y reflujo del agua que llena el Estero de Punta Banda, la cual, es una laguna costera situada a 12 km al sur de la ciudad de Ensenada. Dicha laguna cuenta con una longitud de 21 km y se encuentra separada de la

♦ <http://www.bajacalifornia.gob.mx/ecologia/nuestrot/hidrologia.htm>

bahía por una barrera arenosa de más de 7 km. de largo, que se extiende desde Punta Banda hacia el noreste. En su extremo continental, la región del estero de Punta Banda se encuentra rodeada por el valle agrícola de Maneadero y una extensa zona de marismas, las cuales, en conjunto con el estero, desempeñan una función ecológica significativa por ser un ambiente rico en materia orgánica y zona de criadero y alimentación de peces y aves residentes y migratorias.

Los aportes fluviales al interior de la bahía, están dados por los arroyos San Miguel en la parte noroeste de la bahía, el arroyo de Ensenada, el cual desemboca en la parte interior del Puerto de Ensenada, y el arroyo del Gallo, que desemboca en la parte exterior sur del puerto de Ensenada y en donde se realiza el vertimiento de las aguas residuales de la ciudad de Ensenada tratadas en la planta de tratamiento de El Gallo y El Naranjo, las cual cuenta con una capacidad de tratamiento de 200 L s^{-1} y 1000 L s^{-1} respectivamente. De igual manera, al sur del puerto de El Sauzal de Rodríguez, se efectúa el vertimiento de las aguas municipales de la planta de El Sauzal la cual cuenta con una capacidad de tratamiento de 60 L s^{-1} .

Entre otras actividades, en el puerto de Ensenada se realizan actividades de pesca tanto comercial como deportiva, así como actividades de maricultivo de moluscos bivalvos (ostión y mejillón) y encierros de engorda para atún, en la región sur de la bahía.

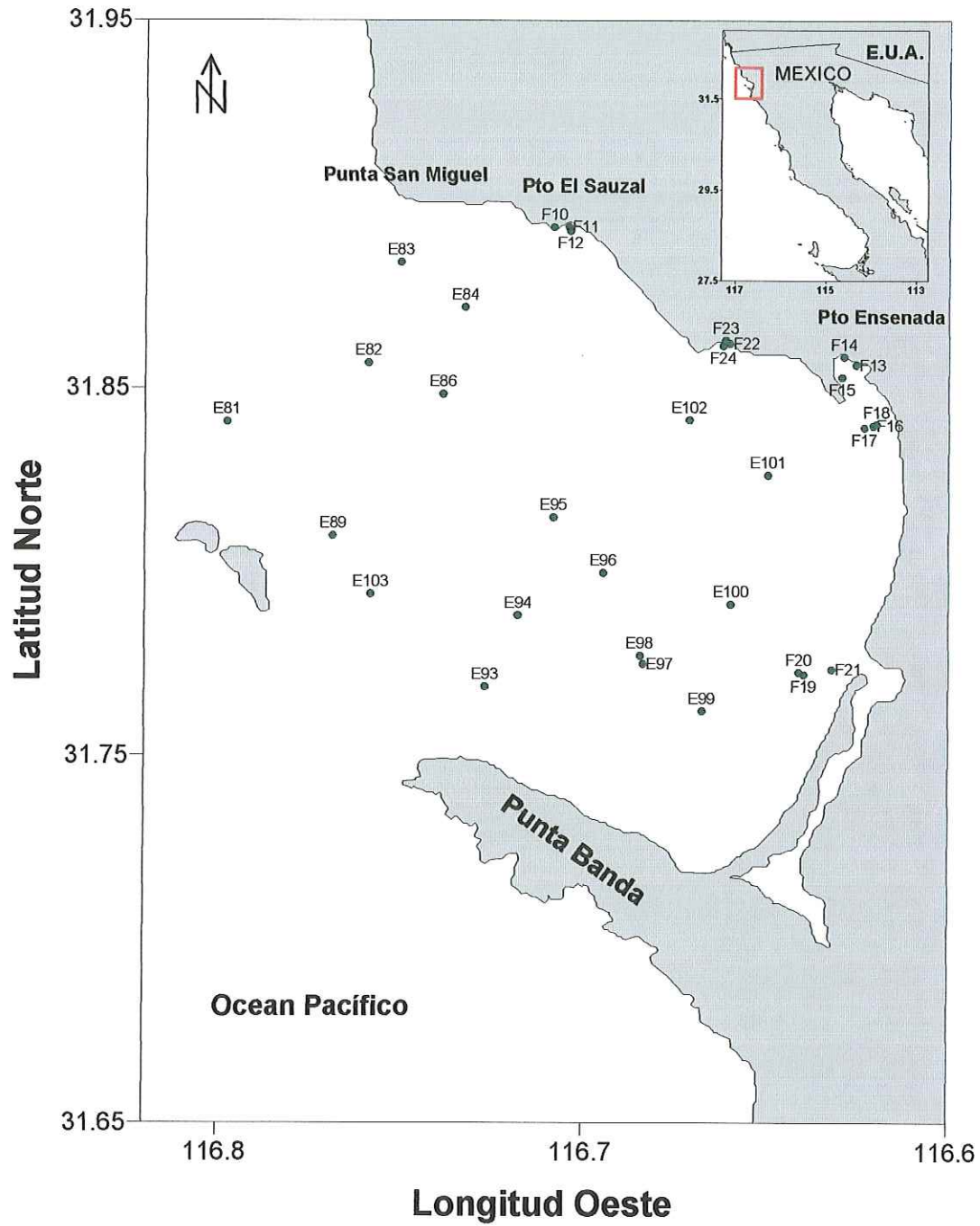


Figura 3. Localización del área de estudio y estaciones de muestreo

Métodos y Materiales

Las muestras analizadas fueron obtenidas durante la campaña oceanográfica denominada "Cuenca de la Californias 2003" (Bight 2003), efectuada en la costa nor-occidental de Baja California, Méx., en diciembre del 2003. La colecta de muestras se realizó en la zona comprendida desde la línea fronteriza entre México y Estados Unidos hasta Punta Banda, en la Bahía de Todos Santos; y la zona comprendida entre las isóbatas de 10 y 500 m. En el presente trabajo, solo se analizaron las muestras ubicadas en la Bahía de Todos Santos (Figura 3), debido a la importancia de la zona por las actividades económicas, pesqueras y portuarias que en ella se desarrollan.

Toma de muestra

Las muestras de sedimento superficial fueron colectadas mediante el uso de una draga Van Veen de 0.5 m³ de capacidad, colectándose las muestras únicamente en aquellos casos en los que la draga emergió cerrada y con una profundidad de penetración mayor a los 5 cm de profundidad. Una vez en superficie, se tomaron los primeros 2 cm de sedimento en la parte central de la draga, colocándose dentro de frascos ámbar de 250 ml previamente descontaminados, manteniéndose almacenadas a -20 °C hasta su uso en el laboratorio.

Análisis de muestras

El material empleado para el análisis de laboratorio fue lavado con una solución de jabón micro al 2%, enjuagado con agua destilada y dejado en un baño de ácido nítrico al

50 % por un periodo de no menor a 24 hrs. Finalmente se enjuagó con agua desionizada, dejándose secar a la intemperie, previo a su uso.

Los solventes utilizados en el análisis fueron metanol y hexano grado pesticida (B&J Baxter), y Agua grado HPLC (B&J Baxter), todos obtenidos de VWR Internacional. Para la solución buffer se utilizó ácido acético glacial grado traza (J. T. Baker) y acetato de sodio anhidro grado reactivo (ACROS) obtenidos de VWR internacional y Sigma-Aldrich, respectivamente. Los estándares de monobutil estaño (MBT 95%), dibutil estaño (DBT 96%), tributil estaño (TBT 96%), monofenil estaño (MPT 98%), difenil estaño (DPT 96%), trifenil estaño (TPT 95%) y tetrabutyl estaño (TeBT 98%) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. El estándar de tripropil estaño (TPrT 99%) y el reactivo derivatizador de tetraetil borato de sodio (NaBEt_4), fueron obtenidos de Alfa Easar. Las soluciones estándar para la calibración del análisis se prepararon en metanol acidificado, para lo cual se utilizó ácido clorhídrico grado traza (HCl), obtenido de VWR internacional. El cloruro de sodio utilizado en la preparación de las muestras fue grado reactivo, sin embargo, a fin de evitar interferencias, se eliminaron impurezas mediante la recristalización del reactivo, para lo cual se preparó una solución saturada de cloruro de sodio en agua hirviendo. Una vez formados los cristales de sal, estos fueron filtrados a través de un filtro GF/F de 0.7 μm de tamaño de poro y lavados con agua destilada. Finalmente, los cristales obtenidos fueron secados en estufa a 110 °C, enfriados y almacenados en un frasco de plástico previamente descontaminado.

La preparación de las muestras se llevó a cabo de acuerdo a la metodología descrita por Arnold (1998), a la cual se realizaron algunas modificaciones. Previamente, las

muestras fueron liofilizadas, homogeneizadas en un mortero de ágata y almacenadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis.

Para el procesado de las muestras, se pesaron aproximadamente 30 g de sedimento seco en tubos de centrifuga de 50 ml, se adicionaron 150 μL de estándar surrogado de TPRT (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$) y se adicionaron 20 ml de solución buffer de acetato de sodio/ácido acético 1 M. Los tubos fueron tapados, colocados en un baño de ultrasonido por un periodo de 20 min a temperatura ambiente, y posteriormente centrifugados a 4000 rpm por un periodo de 15 min. El sobrenadante obtenido fue transferido a matraces volumétricos de 100 mL, a los cuales previamente se les adicionaron 2.92 g de cloruro de sodio disueltos en agua desionizada. Se ajustó el pH a 5 ± 0.01 utilizando una solución de hidróxido de sodio 1M y posteriormente se procedió a la derivatización de los compuestos mediante la adición de 2 mL de hexano y 1 mL de solución de tetraetil borato de sodio al 5%. Finalmente se aforaron los matraces con agua desionizada y se taparon herméticamente, dejando en agitación por 12 hrs en una plancha de agitación a 150 rpm.

Para la determinación analítica de los compuestos etilados, se tomo una alícuota de 500 μL del extracto orgánico (hexano) y se transfirieron a viales ámbar de 2 ml, se adicionaron 10 μL de estándar interno de TeBT (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) y se analizaron por GC/MS.

El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard (HP) modelo 5890 Serie II, equipado con un puerto de inyección split/splitless y acoplado a un detector selectivo de masas marca HP modelo 5972 y a un automuestreador marca HP modelo 7673A. La adquisición de los datos se efectuó a través del software Chemstation. La separación de los compuestos se realizó a través de una columna capilar HP-5, de 30 m de longitud x 0.25 mm i.d. x 0.25 μm de espesor de la

capa, utilizando helio Ultra Alta Pureza (UAP) (99.9999%) como gas acarreador, a un flujo de 1 mL/min. El volumen de inyección fue de 2 μ L en modo splitless, con una temperatura en el puerto de inyección de 200 °C. Las condiciones de temperatura en el horno fueron: 60 °C de manera inicial durante 1 min, después, una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta llegar a 250 °C, manteniendo esta temperatura final por 4 min. El tiempo total de la corrida fue de 24 min. La temperatura de la interfase fue de 300 °C, y el modo de barrido fue el denominado Monitoreo de Ión Único (SIM por sus siglas en inglés), para lo cual se establecieron ventanas de monitoreo para los iones de cuantificación y confirmación de cada compuesto (Tabla I). El dwell time se estableció a 50 ms a fin de obtener un monitoreo de 3.77 ciclos/segundo en cada compuestos, para obtener un mínimo de 7 lecturas (puntos) en la formación de los picos cromatográficos. Finalmente, se programó un retraso de 5 min en el inicio del barrido, con el objeto de permitir la salida del solvente.

Para la determinación de los iones de cuantificación y confirmación, previo al análisis se prepararon estándares individuales, los cuales fueron inyectados en el cromatógrafo bajo las condiciones de análisis antes descritas, utilizando el modo de barrido de Ión Total (modo SCAN) a fin de obtener los tiempos de retención y el fragmentograma de cada compuesto butil- y fenil- estañado. A partir de los fragmentogramas obtenidos (Figura 4), la determinación de los iones de cuantificación y confirmación se estableció con base en las mayores abundancias obtenidas. El tiempo de inicio para cada ventana de barrido se estableció en función del tiempo de retención presentado por cada compuesto (Tabla I).

Tabla I. Tiempos de retención y ventanas de monitoreo para los iones de cuantificación y confirmación, en el análisis de compuestos butil y fenil por GC/MS.

Compuesto	Tiempo inicial de barrido (min)	Ión de Cuantificación	Iones de Confirmación	Tiempo de retención (min)
MBT	5.00	179	149, 121	7.740
TPrT	8.00	193	121, 151	8.633
DBT	9.30	149	121, 179	9.880
MPT	10.40	197	255, 120	11.106
TBT	11.25	207	121, 149	11.739
TeBT	12.50	179	121, 235	13.333
DPT	14.50	197	120, 303	15.899
TPT	18.00	351	120, 197	19.871

Cuantificación de compuestos

La cuantificación de los compuestos se realizó mediante el método de estándar interno, para lo cual se prepararon curvas de calibración para cada compuesto en un rango de concentraciones de 75 – 1500 ng ml⁻¹. A partir de los datos de concentración y abundancia de las curvas de calibración, se construyeron curvas para cada compuesto de la forma:

$$y = Ax^B \quad (1)$$

donde,

y = concentración relativa del analito, respecto a la concentración del estándar interno.

x = abundancia relativa del analito, respecto a la abundancia del estándar interno.

A y B son los coeficientes obtenidos del análisis de regresión.

Controles de calidad

El control de la calidad se efectuó mediante el análisis de blancos de procedimientos y análisis del estándar de referencia PACS-2 (NRC) en cada lote de muestras, a los cuales se les adicionó estándar surrogado de tripropil estaño y estándar interno de tetrabutyl estaño para estimar la eficiencia del análisis mediante el cálculo del porcentaje de recuperación. Para las especies fenil estañadas, se adicionaron 100 µl de cada estándar individual a fin de obtener una concentración de final de 1500 µg/g de cada compuesto en el sedimento. Lo anterior se realizó debido a que el material de referencia utilizado no presenta valores certificados para dichos compuestos.

Los porcentajes de recuperación en las muestras se calcularon mediante la expresión:

$$\% \text{ Rec} = [(A_{\text{surr muestra}} / A_{\text{int muestra}}) / (A_{\text{surr}} / A_{\text{int}})] \times 100 \quad (2)$$

donde ,

% Rec = Porcentaje de recuperación en la muestra

$A_{\text{surr muestra}}$ = área del estándar surrogado adicionado a la muestra

$A_{\text{int muestra}}$ = área del estándar interno adicionado a la muestra

A_{surr} = área del estándar surrogado

A_{int} = área del estándar interno

El límite de detección se definió como tres veces la desviación estándar del ruido de fondo. Para su cálculo, se integró la señal del ruido obtenida en cada ventana de barrido de los blancos de procedimiento.

$$\text{LD} = 3 * \text{SD}_{\text{ruido}} \quad (3)$$

Determinación de la fracción de sedimento con tamaño menor a 63 μm

Para la determinación de la fracción <63 μm se colocaron aproximadamente 1.5 g de muestra en tubos de plástico de 50 ml a los cuales se les adicionaron 25 ml de solución dispersante de metafosfato de sodio. Finalmente, las muestras fueron analizadas en un analizador de partículas marca HORIBA modelo LA-910.

Determinación del carbono orgánico (CO)

Para la determinación del carbono orgánico, se pesaron 0.5 g de muestra en vasos de precipitado de 25 ml, se adicionaron 10 ml de ácido clorhídrico 2 M y se dejaron en digestión a temperatura ambiente para la eliminación de carbonatos. Posteriormente, las digestiones fueron secadas en planchas de calentamiento a 60 °C y re-homogenizadas en mortero de ágata. El análisis de carbono se realizó en un analizador elemental marca LECO modelo CHNS-932.

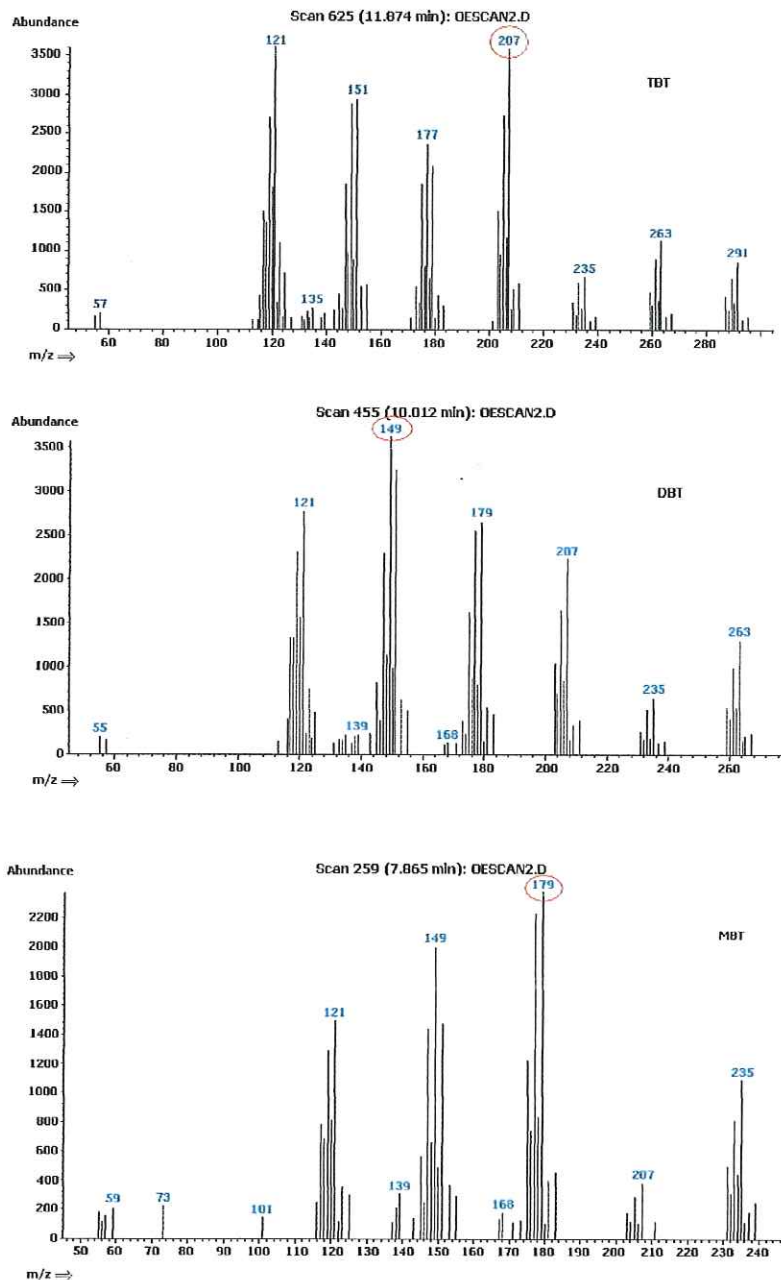


Figura 4. Fragmentogramas obtenidos del análisis de estándares de butil estañados por GC/MS en modo de barrido SCAN.

Resultados

En la Figura 5 se muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos en los análisis de los compuestos butil y fenil estañados en las muestras de sedimento. De manera general, en todas las muestras se observaron varios picos al inicio de la corrida, los cuales no representaron ninguna interferencia en el análisis, ya que dichos picos salieron en tiempos de retención diferentes a los presentados por las especies butil y fenil estañadas, y a que no presentaron el total de los iones característicos de cada especie química analizada en las ventanas de análisis (Tabla I).

La presencia de estos picos se atribuyó a la complejidad de la matriz de sedimento debido a que éstos no fueron observados en los blancos de procedimiento, los cuales, no presentaron ningún pico característico de los butil y fenil estañados por lo que no se presentaron problemas de contaminación por organoestañados en el análisis.

De manera general, los valores de concentración de las especies MPT, DPT y TPT se encontraron por debajo del límite de detección en todas las estaciones del área de estudio (Tabla III); dichos límites fueron de 0.23, 0.21 y 0.21 ng-Sn/g, respectivamente. Para las especies butiladas (MBT, DBT y TBT), los límites de detección fueron de 0.10, 0.09, 0.10 ng-Sn/g de sedimento seco, respectivamente.

El porcentaje de recuperación promedio obtenido en el análisis de las muestras fue del 83 ± 37 %. De las pruebas preliminares realizadas con el material de referencia (PACS-2) y muestras de arena limpia fortificadas con estándares de butil y fenil estañados, se obtuvieron amplias variaciones en los porcentajes de recuperación debidos principalmente a las características de la matriz, tales como el tamaño de grano y contenido de carbono

orgánico, por lo que se estableció como criterio del análisis, un mínimo del 60 % de recuperación en las muestras.

En la tabla II se muestran los valores de concentración obtenidos en el análisis de las especies butil estañadas en el material de referencia PACS-2. Los valores obtenidos para las tres especies químicas fueron menores a los valores certificados, siendo menor el valor de recuperación obtenido para el MBT.

Tabla II. Concentración de compuestos butil estañados en el análisis del material de referencia PACS-2.

Compuesto	Material de ref. PACS-2^a	Este trabajo [ng-Sn/g]
MBT	450	40 ± 47
DBT	1090	260 ± 242
TBT	980	174 ± 62

^a M.R. PACS-2. Valores de concentración certificados [ng-Sn/g]

En la Tabla III se muestran los resultados obtenidos en los análisis de butil y fenil estañados en las muestras de sedimento del área de estudio, los cuales, no fueron corregidos por los porcentajes de recuperación obtenidos en el análisis de las muestras. Las concentraciones están expresadas en ng-Sn/g a fin de poder comparar los valores de concentración obtenidos entre las distintas especies químicas analizadas. También, se muestra la suma total de los organoestañados obtenidos en cada estación, lo cual se realizó a fin de poder establecer el porcentaje de composición de cada compuesto en las muestras.

En la tabla IV se muestran los intervalos y valores promedio de las concentraciones obtenidas en el análisis de las especies butil y fenil estañadas, así como el intervalo y valor promedio de los organoestañados totales en las muestras de sedimento del área de estudio. Los valores de concentración del TBT estuvieron en el intervalo de no detectable hasta 41.99 ng-Sn/g. El valor de concentración promedio (4.90 ± 10.07 ng-Sn/g) para toda el área de estudio, fue relativamente menor al presentado por el DBT (5.68 ± 5.17 ng-Sn/g) y relativamente mayor al presentado por el MBT (0.67 ± 1.10 ng-Sn/g).

Las máximas concentraciones de TBT (41.99 y 35.02 ng-Sn g⁻¹, estaciones F14 y F11 respectivamente), fueron encontradas frente a los astilleros del Puertos de Ensenada y en el interior del Puerto del Sauzal, frente a los muelles de anclaje de las embarcaciones pesqueras. De las estaciones ubicadas en el interior de la bahía, la máxima concentración de TBT fue de 1.92 ng-Sn/g, el cual, es un orden de magnitud menor que los valores encontrados en las estaciones ubicadas en el interior de los puertos y marinas del área de estudio. Dicho valor se encontró en la estación E81, al norte de las islas en la parte más externa de la bahía (Figura 3 y 9).

Los valores de concentración del DBT y del MBT se encontraron en el intervalo de no detectables, hasta valores máximos de 17.79 y 3.80 ng-Sn/g respectivamente. Las máximas concentraciones de DBT (17.79 y 16.89 ng-Sn/g) y las máximas concentraciones de MBT (3.80 y 3.50 ng-Sn/g) fueron encontradas en las estaciones F14 y F15, ambas ubicadas en el interior del Puerto de Ensenada frente a los astilleros y los muelles de atraque de los buques turísticos.

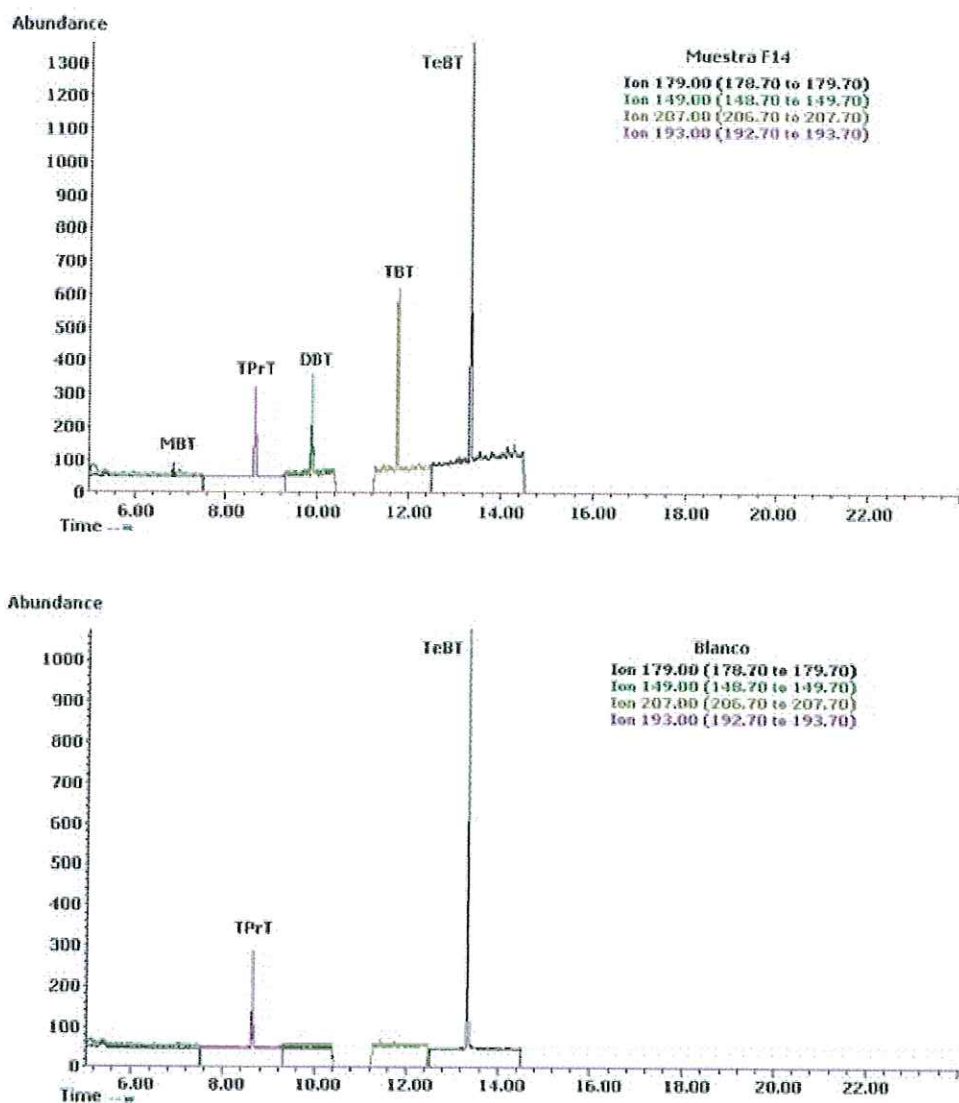


Figura 5. Cromatogramas obtenidos en el análisis de organoestañados en muestras de sedimento, después de la extracción de los iones de cuantificación para cada especie química. a) cromatograma de la muestra F14 y, b) cromatograma característico de un blanco de procedimiento.

Tabla III. Concentraciones de butil y fenil estañados en muestras de sedimentos superficiales colectados en la Bahía de Todos Santos, Baja California, México.

Estacion	% Fracc < 63 μ m	% C.O.	MBT [ng g ⁻¹]	DBT [ng g ⁻¹]	TBT [ng g ⁻¹]	MPT [ng g ⁻¹]	DPT [ng g ⁻¹]	TPT [ng g ⁻¹]	Σ OE [ng g ⁻¹]
F10	78.46	1.749	N.D.	2.85	16.89	N.D.	N.D.	N.D.	19.74
F11	84.14	1.567	1.14	2.42	35.02	N.D.	N.D.	N.D.	38.58
F12	7.33	0.176	N.D.	9.82	1.86	N.D.	N.D.	N.D.	11.68
F13	75.04	--	N.D.	16.89	6.47	N.D.	N.D.	N.D.	23.36
F14	95.77	1.952	3.57	17.79	41.99	N.D.	N.D.	N.D.	63.36
F15	73.28	0.645	3.80	6.50	22.29	N.D.	N.D.	N.D.	32.58
F16	18.86	0.128	0.94	9.03	7.58	N.D.	N.D.	N.D.	17.56
F17	55.42	0.265	N.D.	8.05	0.85	N.D.	N.D.	N.D.	8.90
F18	26.37	0.100	N.D.	6.44	1.03	N.D.	N.D.	N.D.	7.47
F19	3.23	0.109	N.D.	N.D.	1.43	N.D.	N.D.	N.D.	1.43
F20	5.21	0.120	N.D.	0.54	1.48	N.D.	N.D.	N.D.	2.02
F21	4.02	0.262	N.D.	N.D.	2.21	N.D.	N.D.	N.D.	2.21
F22	39.12	--	1.20	10.90	2.17	N.D.	N.D.	N.D.	14.28
F23	35.89	0.410	N.D.	10.82	0.63	N.D.	N.D.	N.D.	11.45
F24	72.27	1.002	0.47	8.41	1.29	N.D.	N.D.	N.D.	10.17
E81	4.54	0.069	N.D.	N.D.	1.92	N.D.	N.D.	N.D.	1.92
E82	29.35	0.038	N.D.	N.D.	1.01	N.D.	N.D.	N.D.	1.01
E83	--	0.045	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00
E84	10.48	0.066	N.D.	N.D.	1.76	N.D.	N.D.	N.D.	1.76
E86	3.06	0.023	N.D.	N.D.	1.04	N.D.	N.D.	N.D.	1.04
E89	75.40	0.217	1.61	10.52	0.75	N.D.	N.D.	N.D.	12.88
E93	65.99	0.137	1.08	2.23	0.67	N.D.	N.D.	N.D.	3.98
E94	79.58	0.115	2.15	6.71	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.86
E95	14.41	0.091	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00
E96	47.95	0.071	1.03	10.52	1.33	N.D.	N.D.	N.D.	12.88
E97	18.10	0.080	3.05	6.61	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.67
E98	26.79	0.100	N.D.	1.34	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.34
E99	12.39	0.050	N.D.	6.98	1.61	N.D.	N.D.	N.D.	8.59
E100	17.27	0.050	N.D.	N.D.	0.94	N.D.	N.D.	N.D.	0.94
E101	52.93	0.096	N.D.	6.35	1.20	N.D.	N.D.	N.D.	7.55
E102	47.11	0.127	N.D.	8.69	1.23	N.D.	N.D.	N.D.	9.93
E103	54.01	--	1.51	11.39	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	12.90

Tabla IV. Valores promedio de las concentraciones de organoestañados encontrados en la Bahía de Todos Santos y porcentajes de composición de cada especie organoestañada en las muestras analizadas.

Concentraciones (ng-Sn/g peso seco)	MBT	DBT	TBT	MPT	DPT	TPT	ΣOE^a
Promedio (media ± desv. est.)	0.67 ± 1.10	5.68 ± 5.17	4.9 ± 10.7	< L.D.	< L.D.	< L.D.	11.25 ± 13.21
Min – max	N.D. - 3.80	N.D. - 17.79	N.D. - 41.99	--	--	--	N.D. - 63.36
Porcentaje de composición ^b (%) (media ± desv. est.)	5 ± 8	48 ± 39	41 ± 41	--	--	--	100

^a ΣOE, TBT + DBT + MBT

^b Porcentaje de composición, [TBT (o DBT, MBT)/ΣOE] x 100

De las estaciones ubicadas en el interior de la bahía, los máximos valores de DBT y MBT fueron de 11.39 y 3.05 ng-Sn/g respectivamente, y se presentaron en las estaciones E103 y E97 ubicadas en la región sur de la zona de estudio, sobre el cañón submarino y en la parte media de la península de Punta Banda. Dichos valores de concentración, se encontraron en el mismo orden de magnitud que los valores obtenidos en las estaciones ubicadas en el interior de los puertos y marinas del área de estudio.

De los organoestañados encontrados en las muestras, el DBT presentó la mayor proporción media de la composición de especies químicas con un 48 %, seguido del TBT con un 41 % y el MBT con un 5 % (Figura 6). Sin embargo, el TBT presentó la mayor cobertura del área, encontrándose en el 81 % de las estaciones, seguido del DBT con 72 % y del MBT con el 31 %.

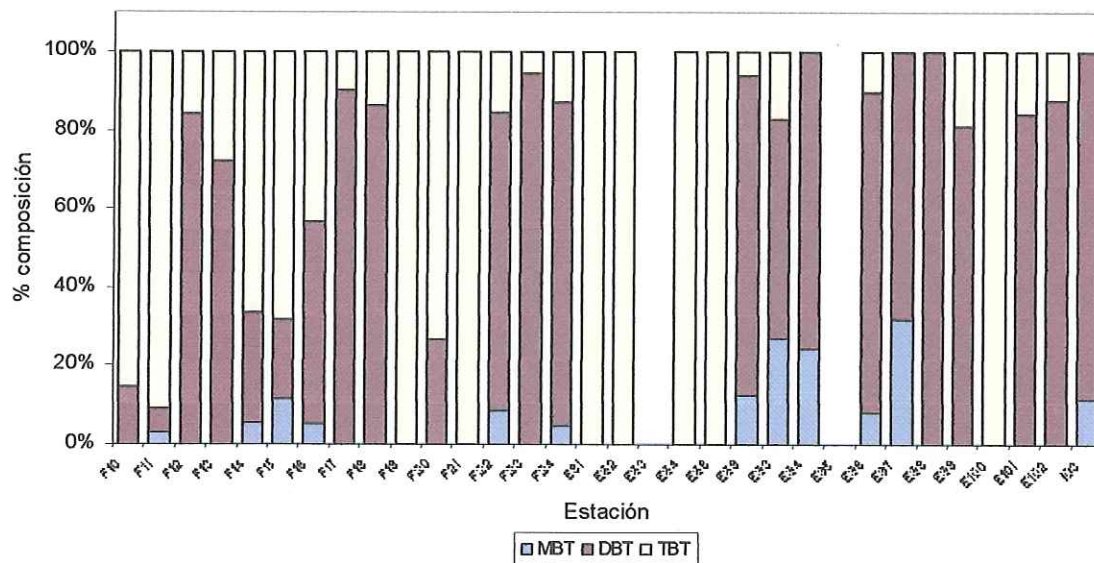


Figura 6. Porcentajes de composición de las especies MBT, DBT y TBT en los sedimentos de la Bahía de Todos Santos.

En las estaciones ubicadas al interior de los puertos de Ensenada y de El Sauzal de Rodríguez, se observó un comportamiento descendente de las concentraciones de las especies butil estañadas, siendo mayores las concentraciones del TBT y menores las del MBT ($[TBT] > [DBT] > [MBT]$). Dicho comportamiento, no fue similar en las estaciones ubicadas en el interior de la bahía, en donde las concentraciones del DBT fueron mayores a las TBT y éstas a su vez, mayores a las del MBT ($[DBT] > [TBT] > [MBT]$).

En las Figuras 7-10, se muestra la distribución de las especies butil estañadas y la distribución de los organoestañados totales encontrados en las muestras. La distribución de la concentración del TBT, DBT y MBT, presentaron un patrón similar en el interior de los puertos y marinas del área de estudio, el cual mostró un gradiente con valores de concentración decreciendo hacia la entrada de los mismos. De igual manera, la distribución de la concentración en la zona aledaña al arroyo El Gallo, mostró un gradiente descendente en dirección a la bahía, el cual solo fue posible observar en las especies DBT y MBT.

En las estaciones ubicadas en el interior de la bahía, las distribuciones del TBT, DBT y MBT no mostraron patrones similares. Para el TBT, la distribución mostró un gradiente descendente en dirección sur, mostrando valores de concentración mínimos en la zona cercana al cañón submarino. La distribución del DBT mostró un gradiente descendente en dirección noroeste, presentando concentraciones relativamente altas en la región sur y parte central-este de la bahía. Por otro lado, la distribución del MBT presentó un patrón opuesto al mostrado por el TBT, con valores de concentración máximos en la región sur de la bahía, en las zonas aledañas al cañón y frente a Punta Banda.

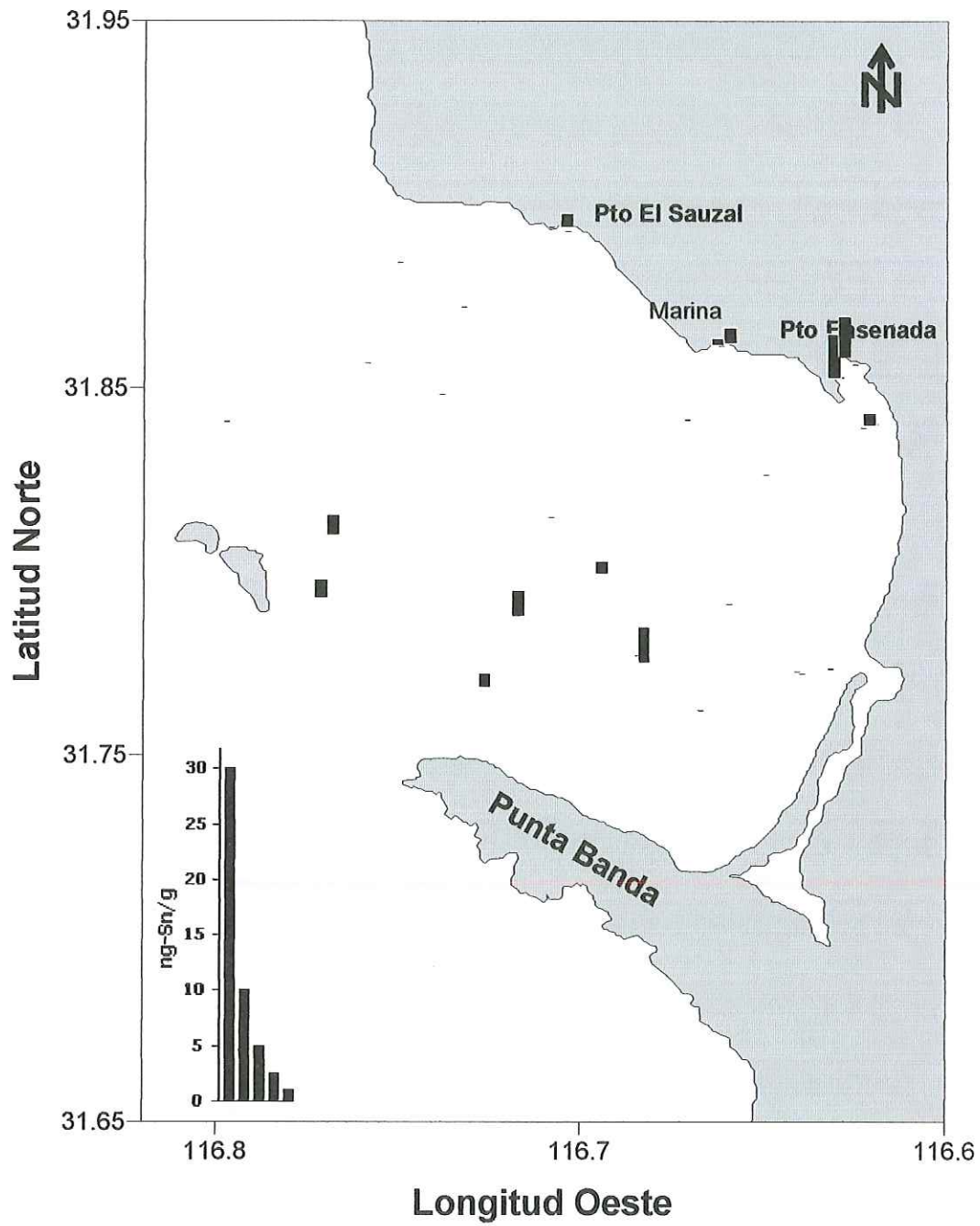


Figura 7. Distribución superficial del Monobutil estaño (MBT) en muestras de sedimento de la Bahía De Todos Santos.

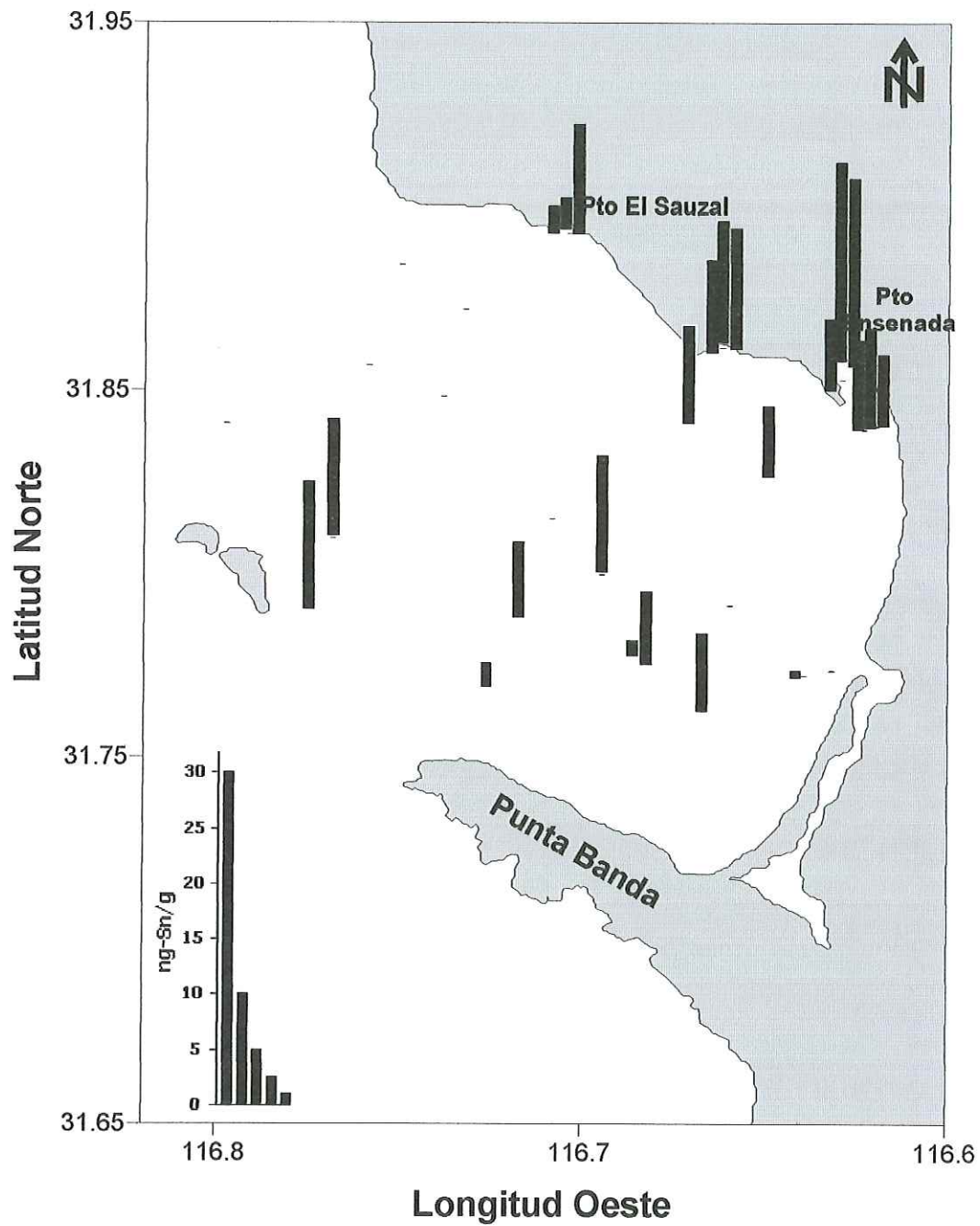


Figura 8. Distribución de la concentración en sedimentos superficiales del dibutil estaño (DBT) en la Bahía De Todos Santos.

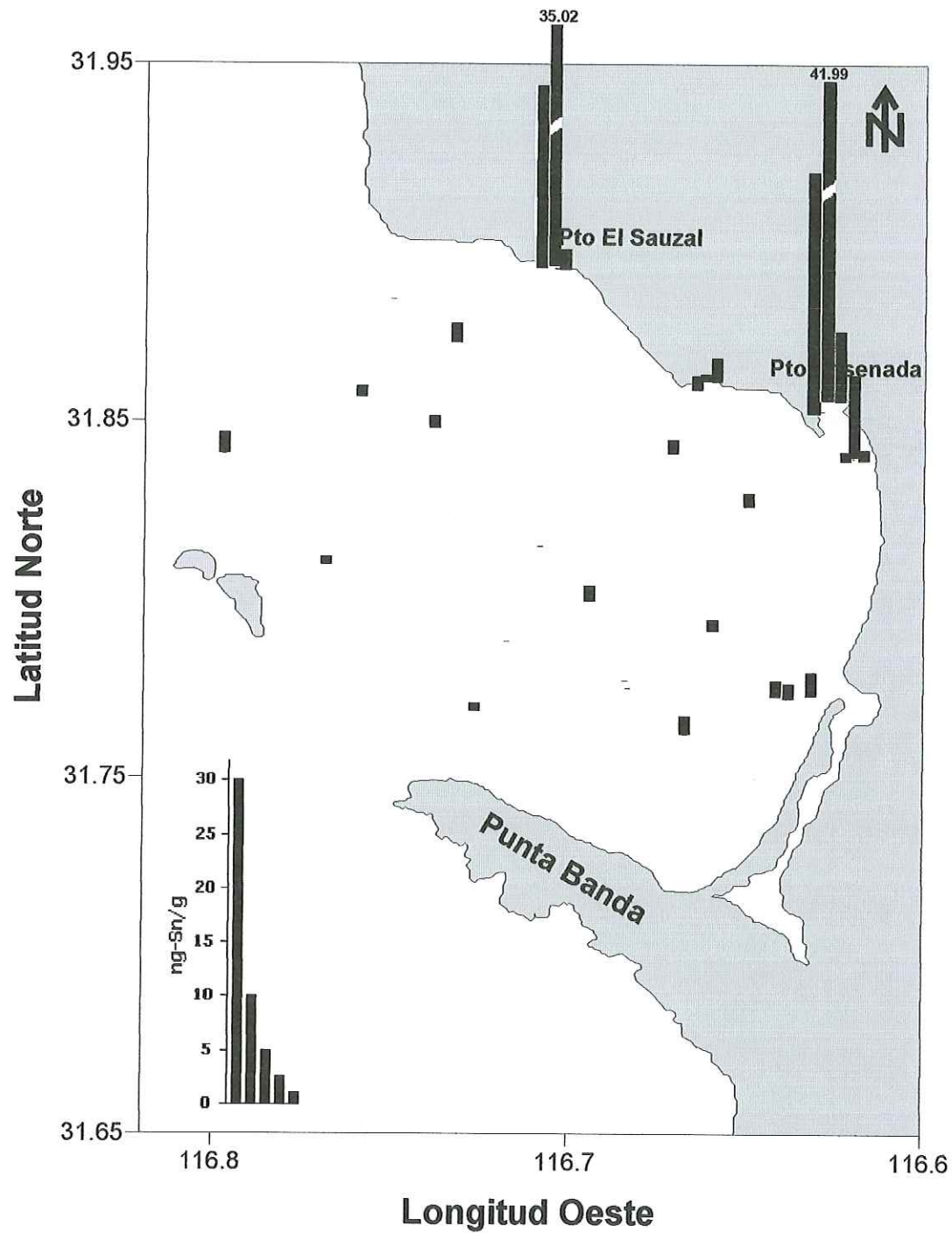


Figura 9. Distribución de la concentración de tributil estaño (TBT) en muestras de sedimento superficial de la Bahía De Todos Santos.

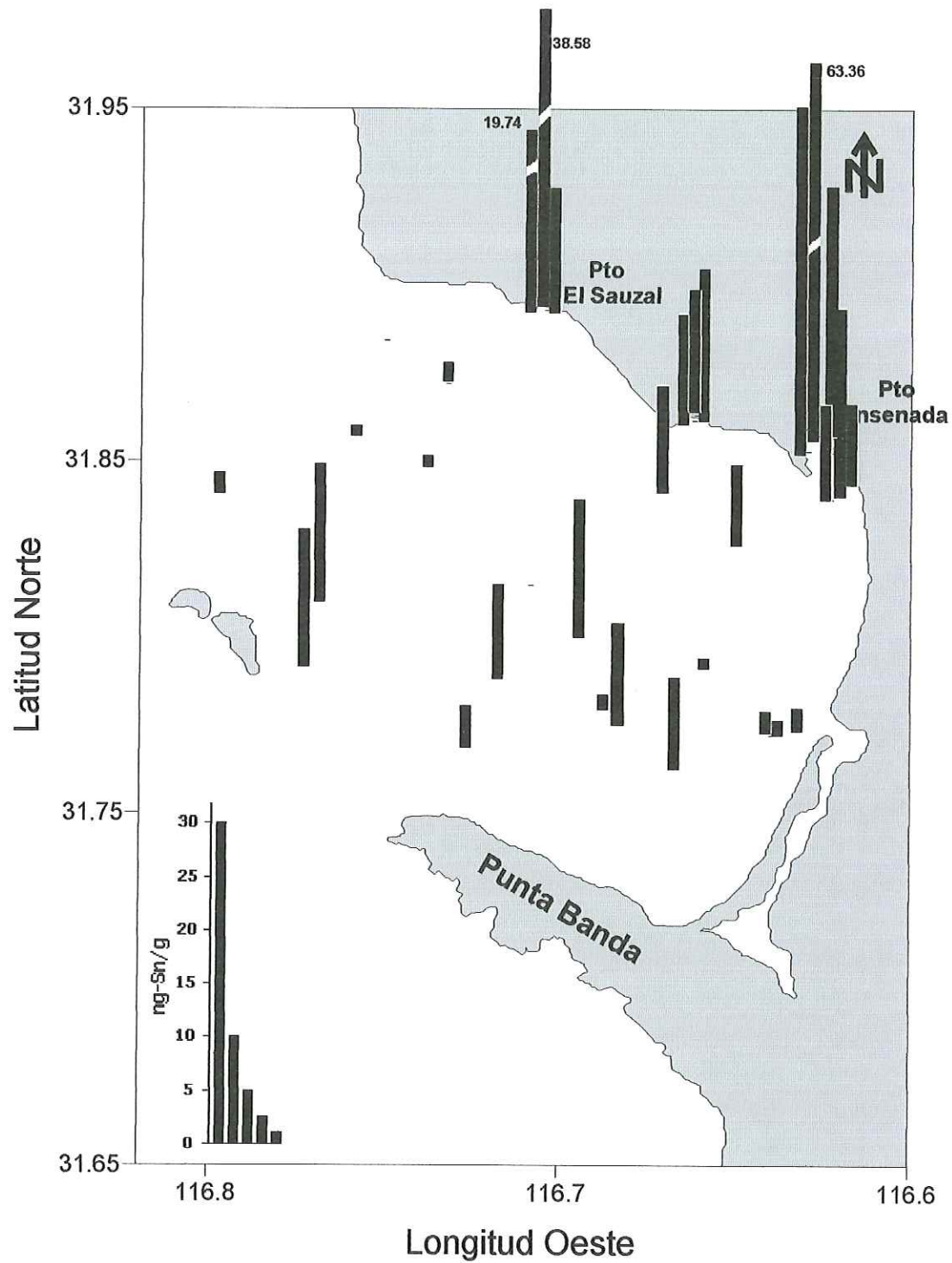


Figura 10. Distribución de la concentración de butil estañados totales (OE = TBT + DBT + MBT) en muestras de sedimento superficial de la Bahía De Todos Santos.

La distribución del tamaño de grano del sedimento, mostró una predominancia de los lodos (limos y arcillas) en la mayor parte de las estaciones ubicadas en la parte central y sureste de la bahía. En las zonas aledañas al cañón submarino se presentaron valores máximos de 75 y 80 % de sedimento con tamaño de partículas $<63 \mu\text{m}$, en las estaciones E89 y E94, ubicadas frente al cañón submarino y frente a Punta Banda respectivamente. Los menores porcentajes de material fino ($<63 \mu\text{m}$) se observaron en la parte noroeste de la bahía, frente a San Miguel; y en la región de playas al este de la bahía, desde el sur del puerto de Ensenada hasta la barra del Estero, en donde predominaron las partículas de sedimento del tamaño de las arenas. Las estaciones ubicadas en el interior de los puertos y de la marina, presentaron los mayores porcentajes de material fino (lodos), con un máximo del 96 % de material limo arcilloso en la estación F14 del Puerto de Ensenada.

Los valores de carbono orgánico, mostraron valores máximos en las estaciones F10, F11, F14 y F24 (1.75, 1.57, 1.95 y 1.00 % respectivamente) ubicadas en el interior de los Puertos y la marina del área de estudio. La distribución del carbono orgánico, presentó un gradiente descendente de norte a sur-suroeste, mostrando los valores más altos en las estaciones ubicadas frente a los puertos y frente a la boca del Estero de Punta Banda.

En las Figuras 11 y 12 se muestran los análisis de regresión lineal entre las especies químicas analizadas (MBT, DBT, TBT y organoestañados totales) y el parámetro textural de tamaño de grano y el contenido de carbono orgánico en las muestras de sedimento. En las figuras 12a, b, d y e se observa que las especies químicas, DBT y MBT, no presentaron relación lineal con la fracción del sedimento menor a $63 \mu\text{m}$, ni con el contenido de

carbono orgánico. Los relativamente bajos valores del coeficiente de correlación, al 95 % de confianza, obtenidos en los análisis con la fracción menor a 63 μm ($r = 0.256$ y 0.209 , $p < 0.05$) y con el contenido de carbono orgánico ($r = 0.212$ y 0.142 , $p > 0.05$) sugieren que estos parámetros no controlan la distribución de las especies químicas estudiadas en el sedimento de esta región. Sin embargo, el TBT presentó una relación lineal con ambos parámetros, presentando coeficientes de correlación de 0.605 y $.0711$ para la fracción del sedimento $< 63 \mu\text{m}$ y el contenido de carbono orgánico respectivamente ($p < 0.05$). Esto último sugiere una posible influencia de estos parámetros con la distribución del TBT en la zona de estudio.

En las figuras 13a y b, se muestran las gráficas del análisis de regresión lineal entre los organoestañados totales y los parámetros de tamaño de grano ($< 63 \mu\text{m}$) y carbono orgánico. En dichos análisis se obtuvieron coeficientes de correlación relativamente altos, con valores de 0.678 y 0.729 , respectivamente ($p < 0.05$). Estos valores sugieren que ambos parámetros están relacionados con la distribución de los organoestañados totales en el área de estudio, siendo el contenido de carbono orgánico el de mayor importancia.

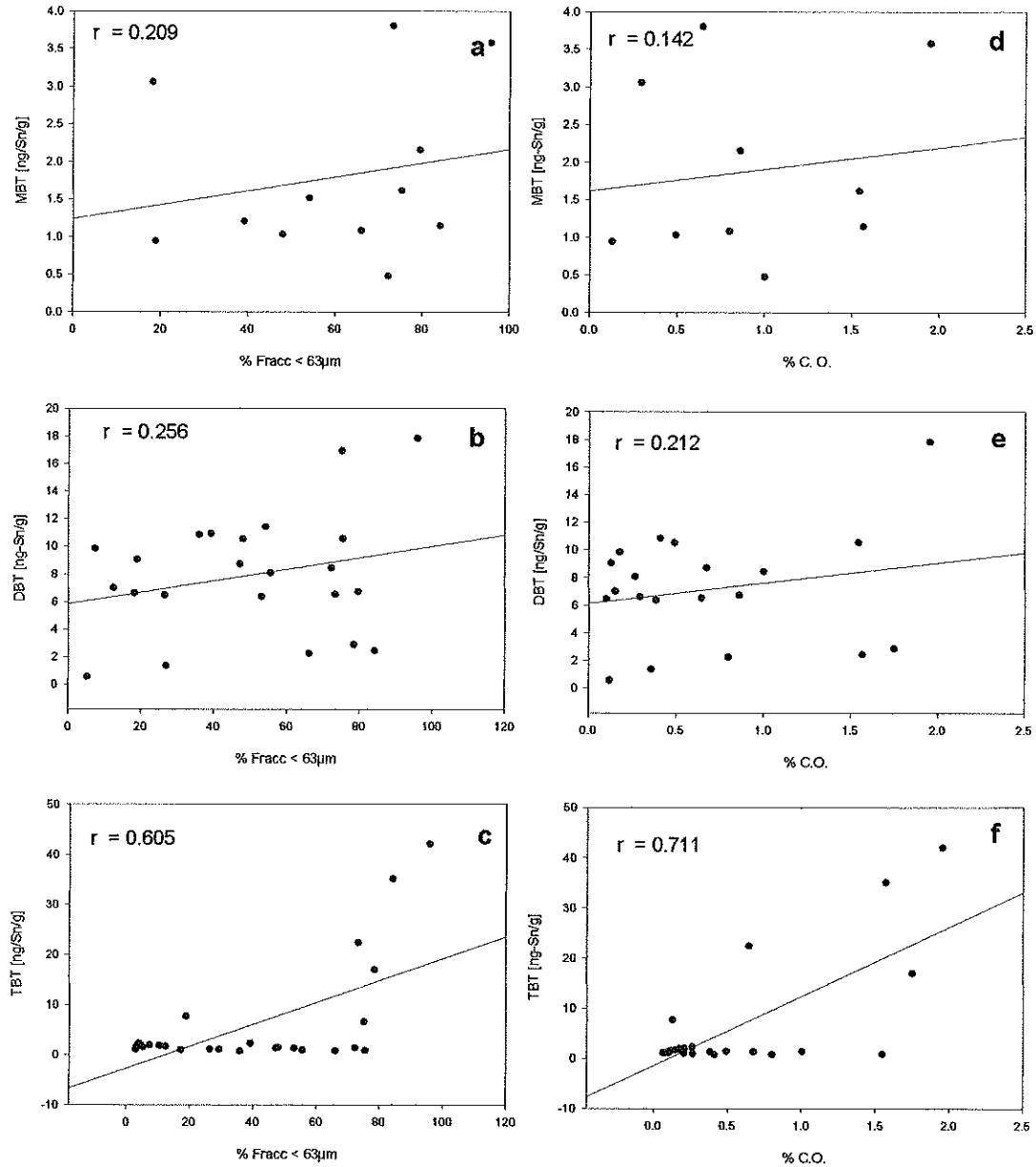


Figura 11. Gráficos de los análisis de regresión lineal y coeficientes de correlación entre:
 a) [MBT] vs Fracc <63 μ m, b) [DBT] vs Fracc <63 μ m, c) [TBT] vs Fracc <63 μ m, d)
 [MBT] vs C.O., e) [DBT] vs C.O. y f) [TBT] vs C.O.

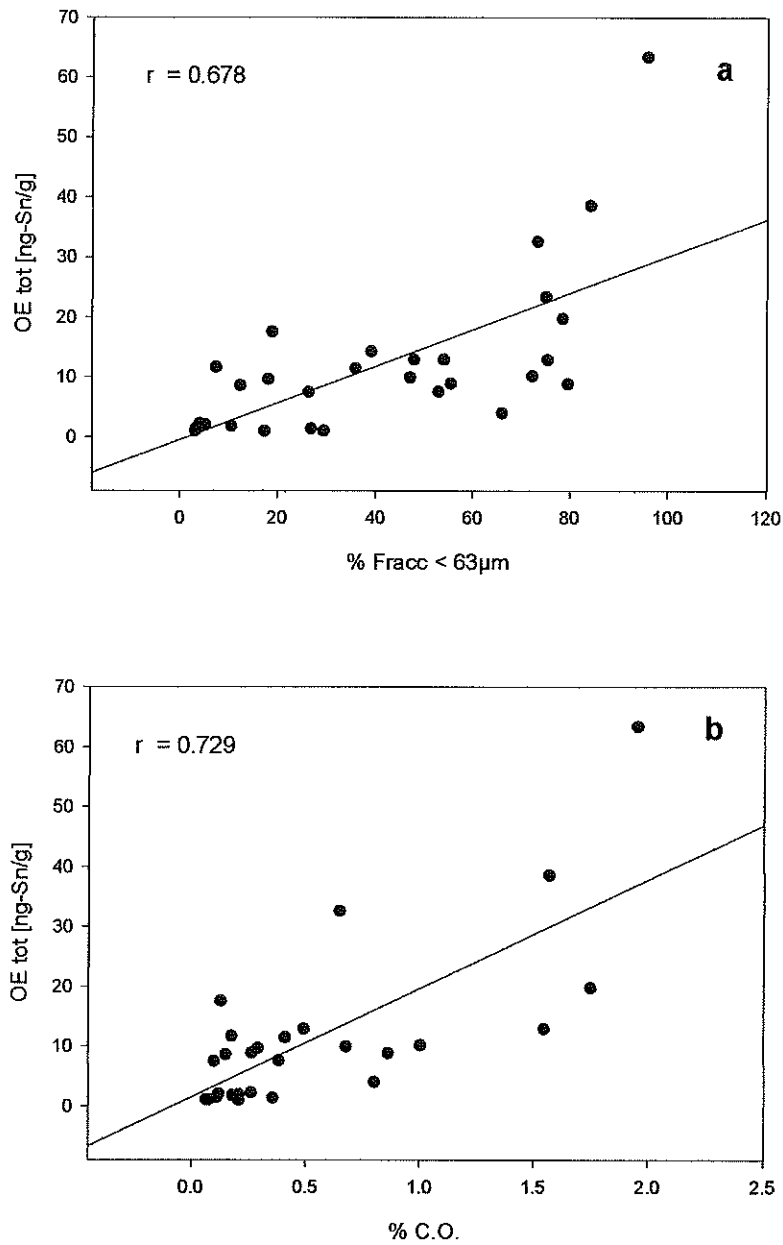


Figura 12. Gráficos del análisis de regresión lineal y coeficientes de correlación entre a) Σ OE vs fracc <63 µm y b) Σ OE vs C.O.

Discusión

El porcentaje de recuperación promedio obtenido en el análisis de las muestras (83 %), se encontró por debajo de los valores publicados por Arnold (1998), Looser (2000) y Diez (2000), quienes reportan porcentajes de recuperación de entre el 90 y el 99 % para todas las especies butil y fenil estañadas. Sin embargo, fueron similares a aquellos reportados por Venkatesan et. al. (1998) y Tolosa (1996), quienes reportan porcentajes de recuperación en el intervalo de 40 a 82 %, y quienes atribuyen dichos valores a la dificultad que representa el extraer los compuestos de la matriz de sedimento.

Los valores de concentración reportados para las especies butil y fenil estañadas, se encontraron subestimadas en aproximadamente un 20 % del valor real, debido principalmente a la presencia de interferencias durante el análisis. Aunque no se realizó la corrección de los valores de concentraciones por el porcentaje de recuperación, los valores obtenidos al realizar la corrección se encuentran en el mismo orden de magnitud por lo que no se consideró que afectaran la interpretación de los mismos. Cabe señalar que únicamente en aquellas estaciones ubicadas en el interior de los puertos, en donde se obtuvieron los mayores porcentajes de la fracción del sedimento $< 63 \mu\text{m}$ y un mayor contenido de carbono orgánico, los valores corregidos fueron aproximadamente 5 veces mayores a los valores reportados, no así en las estaciones ubicadas en la bahía, en donde los valores corregidos fueron aproximadamente iguales a los reportados.

Las posibles interferencias presentadas en el análisis de las muestras, pueden ser atribuidas en las etapas de extracción y derivatización, en donde la complejidad de la matriz juega un papel importante debido a las características propias de cada muestra de

sedimento, las cuales presentaron diferencias en la composición de partículas y en el contenido de carbono orgánico (Tabla III). Carlier-Pinasseau (1996), Looser (2000) y Abalos (1997), señalan que la composición del material orgánico presente en el sedimento, así como otras características del mismo, tales como la composición mineralógica, el contenido de sulfuros y algunos metales, pueden ocasionar interferencia en los análisis, principalmente en las etapas de extracción y derivatización.

Bowles (2004), señala que las interferencias producidas por el contenido de materia orgánica en los sedimentos, son debidas a las interacciones hidrofóbicas entre las formas ionizadas de los compuestos organoestañados, y algunos grupos catiónicos y aniónicos presentes en el material orgánico adsorbido a los sedimentos, tales como grupos carboxilo, fenoles y grupos aminos. También, señala que las interferencias producidas por agentes inorgánicos como sulfuros, fosfatos y algunos metales, son debidas a la competencia con las especies organometálicas, en el consumo del tetraetil borato de sodio durante la reacción de derivatización, para la formación de compuestos etilados.

La presencia de interferencias por el contenido de material orgánico, se vio evidenciada en el análisis del material de referencia PACS-2, en donde se obtuvieron bajas recuperaciones de las especies butil estañadas, en comparación con las recuperaciones obtenidas en el análisis de las muestras. El contenido de carbono orgánico promedio en las muestras (0.34 %), fue aproximadamente 10 veces menor al contenido de carbono orgánico presente en el material de referencia (3.3 %), exceptuando aquellas muestras procedentes de los puertos, las cuales presentaron valores máximos de C.O. mayores al 1 % y que, de igual manera, presentaron menores porcentajes de recuperación comparado con aquellas del interior de la bahía, con menor contenido de carbono orgánico.

Por otro lado, los bajos niveles de concentración obtenidos en las especies fenil estañadas (debajo del límite de detección), pueden deberse a pérdidas por degradación durante el análisis en la etapa de extracción. De acuerdo a lo publicado por Carpinteiro (2001), tiempos prolongados de sonificación en el proceso de extracción de los compuestos de la matriz de sedimento, pueden producir degradación de las especies fenil estañadas debido al incremento de la temperatura en el interior de la muestra, por lo que sugiere emplear tiempos de extracción no mayores a los 5 min. Sin embargo, señala que esta disminución en el tiempo de extracción disminuye la recuperación de las especies butil estañadas, afectando principalmente la recuperación del MBT. En el presente trabajo, se empleó un tiempo de extracción (sonificación) de 20 min a temperatura ambiente y sin control de la temperatura. Sin embargo, dicha degradación no fue observada en las pruebas preliminares realizadas sobre muestras de arena limpia fortificadas con compuestos butil y fenil estañados, lo que sugiere una mayor complejidad en el proceso de extracción de éstas especies químicas. De esta manera, lo anterior también sugiere la necesidad de realizar mayores pruebas en la etapa de extracción, a fin de optimizar la recuperación de todas las especies butil y fenil estañadas.

Los valores de concentración de compuestos butil estañados en las estaciones del área de estudio, fueron semejantes a los valores reportados por Coelho (2002) en sedimentos de la laguna costera Ria Formosa, Portugal; en donde obtuvo valores de TBT y DBT en el intervalo de concentración de 1 – 19 ng Sn/g y de N.D. – 20 ng Sn/g respectivamente. Dicha laguna se caracteriza por una mediana actividad naviera, principalmente de carácter recreativo y de pesca ribereña, así como por actividades de maricultivo de moluscos.

Por otro lado, los valores encontrados en el presente trabajo, fueron menores a los reportados en zonas con una intensa actividad naviera y portuaria. Shim (1999), reporta valores de organoestañados en sedimentos superficiales colectados en la Bahía de Chinhae, Korea; en el rango de concentraciones de 4 - 382 ng Sn/g, 10 – 573 ng Sn/g y 40 – 740 ng Sn/g para las especies TBT, DBT y MBT respectivamente. Reporta valores máximos en estaciones asociadas a una intensa actividad portuaria, determinando al MBT como la especie dominante en toda el área de estudio. Díez (2002), reporta valores máximos de TBT, DBT y MBT de 2135 ng-Sn/g, 540 ng-Sn/g y 785ng-Sn/g respectivamente, para el puerto de Almería en España y valores promedio de aproximadamente 975 ng-Sn/g de TBT, en la mayoría de las marinas del sur de España, exceptuando la marina de Sotogrande, en donde reporta valores máximos de 3868 ng-Sn/g de TBT. Por otro lado, Bisseli (2000), reporta valores de TBT en el rango de concentración de 2000 – 17000 ng/g, para diversas marinas del mar Báltico y del Mar del Norte, en las costas de Alemania. Barakat (2001), reporta valores de TBT en el rango de 1 a 2067 ng-Sn/g, DBT en el rango de 0.1 – 379 ng-Sn/g y MBT en el rango de 0.1 – 186 ng-Sn/g para sedimentos del Puerto de la ciudad de Alexandria, Egipto, señalando que las máximas concentraciones están asociadas a los atracaderos de las embarcaciones y zonas de reparación (astilleros).

La máximas concentraciones encontradas en las estaciones ubicadas en los puertos, así como el gradiente descendente de norte a sur, presentado por el TBT en las estaciones de la bahía, sugieren que la contaminación debida a éste compuesto esta asociada a la actividad portuaria, principalmente por las actividades de reparación realizadas en los astilleros del puerto y a los barcos que se mantienen anclados en los muelles de atraque

de ambos puertos. Como en otros estudios, se sugiere que la principal fuente de organoestañados al medio marino (Shim, 1999; Haynes, 2002a y b, Gui-bin, 2001) son las pinturas de los barcos las cuales liberan éstas sustancias por lixiviación. De igual manera, las relativas altas concentraciones de TBT encontradas en la parte norte de la bahía, pueden ser atribuidas a las mismas embarcaciones, debido a que es en esta zona donde principalmente ocurre el tráfico de todas las embarcaciones que arriban a los puertos y marinas (cruceros, barcos de contenedores, yates y veleros).

Dentro del Puerto de Ensenada, los valores de concentración de TBT encontradas en las estaciones F13, F15 y F14 (6.47, 22.29 y 41.99 ng-Sn/g respectivamente), fueron menores a las reportadas por Macías-Carranza (1997), quien reporta valores de 33 - 469 ng-Sn/g, lo cual puede ser atribuido a la remoción de los compuestos por las actividades de dragado realizadas en el interior del puerto en el año 2002. Por otro lado, el patrón de distribución del TBT en el interior del puerto concuerda con lo descrito por Macías-Carranza (1997), quien además sugiere como principales fuentes a los astilleros y el muelle flotante localizado cerca de la entrada del puerto, aproximadamente en las misma zona donde se localizaron las estaciones F14 y F15 de éste estudio.

La relativamente baja correlación entre los valores de TBT y DBT en las estaciones de la bahía ($r = 0.129$, $p > 0.05$), sugiere que no todo el DBT encontrado en el área de estudio, proviene de la degradación del TBT, sugiriendo además la existencia de otras posibles fuentes de DBT al medio. A partir del gradiente de concentración obtenido para el DBT en el área de estudio, y a los relativos bajos valores de correlación obtenidos entre ésta especie química y los parámetros de tamaño de grano y contenido de carbono

orgánico, se sugiere una mayor complejidad en los patrones de distribución en el área de estudio.

Aunque la presencia del DBT en los sedimentos superficiales puede ser atribuida a la degradación del TBT por la acción de bacterias, microalgas o fotólisis en la columna de agua (de Mora, 1995), la presencia de altas concentraciones de DBT en la región sur de la bahía también puede ser atribuida a las actividades de maricultivo de moluscos bivalvos y de encierros para la engorda de atún que se realizan en la zona. En dichas actividades, se emplean grandes estructuras flotantes y boyas, las cuales en su mayoría, están fabricadas con materiales de PVC, por lo que éstas podrían estar actuando como una fuente adicional de DBT al medio marino. Lo anterior con base en lo reportado por Jones-Leep (2001), quien realizó estudios sobre las tasas de liberación de DBT en productos de PVC, y en donde señala que la liberación del DBT al medio acuoso se puede dar en condiciones ambientales normales, pudiendo alcanzar concentraciones en el agua de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, debido a que dichas actividades se encuentran bien delimitadas en áreas concesionadas con menores extensiones de área, que aquellas impactadas por la presencia del DBT, sugieren la existencia de otra fuente de DBT en la región sur y central de la bahía.

El vertimiento de material de dragado procedente del puerto de Ensenada en la región ubicada sobre el cañón submarino, entre las islas de Todos Santos y Punta Banda, puede ser considerado como una fuente adicional de DBT a los sedimentos superficiales de la bahía, generado a partir de la degradación del TBT presente en el material vertido. Dicho vertimiento de material de dragado, puede sugerirse también como una explicación a los complejos patrones de distribución presentados por el DBT. Lo anterior, debido a que el

vertimiento de material de dragado con características texturales de tamaño de grano propios de ambiente de baja energía (Puerto de Ensenada), en un ambiente de alta energía producido por el intenso oleaje y corrientes superficiales (zona de tiro), ocasionaría una mayor dispersión del material fino con mayor contenido de material orgánico, y al cual se encuentran adsorbidos los compuestos.

Por otro lado, dado que las mayores concentraciones de butil estañados en las estaciones cercanas a la desembocadura del Arroyo El Gallo se encuentran en forma de DBT, en un factor de 10 veces más que las obtenidas para el TBT y el MBT (6.50, 9.03 y 8.05 ng Sn g⁻¹ en las estaciones F19, F20 y F21 respectivamente), se sugieren un aporte adicional de DBT a través de las aguas residuales que se vierten en el Arroyo. Fent (1996) reporta que las aguas residuales son fuente de esta especie química al medio marino, principalmente en las descargas de plantas de tratamiento donde solo se realiza tratamiento primario.

La distribución de concentración del MBT en las estaciones de la bahía, presentó un patrón de opuesto al presentado por el TBT, con una cobertura del área de estudio relativamente similar y menor a la presentada por el DBT. Sin embargo, la relativamente baja correlación presentada entre el MBT y las otras dos especies butil estañadas, al 95 % de confianza ($r = 0.263$ y 0.653 para el DBT y MBT, y TBT y MBT respectivamente), sugieren que no todo el MBT es producto de la degradación de estas especies dibutil y tributil estañadas. Al igual que los patrones de distribución descritos para el DBT, las altas concentraciones de MBT encontradas en las zonas aledañas al cañón submarino, podrían ser atribuidas al vertimiento de material de dragado procedente del Puerto de Ensenada,

generándose a partir de la degradación de las especies di- y tri- butiladas presentes en el sedimento vertido, en la columna de agua.

Los niveles de concentración de las especies butil estañadas en los sedimentos del área de estudio, muestran que la bahía de Todos Santos se encuentra impactada por este tipo de compuestos, los cuales, debido a su origen netamente antropogénico y a la alta toxicidad que presentan ante un gran número de grupos taxonómicos, tales como peces y moluscos, principalmente en los estadios larvarios (Dahllöf, 2001; Rüdell, 2003), hacen que su evaluación revista gran importancia a fin de determinar la salud del ambiente.

Así, comparando los resultados obtenidos con el valor Objetivo de Calidad Ambiental (environmental quality target, EQT por sus siglas en inglés), el cual cuenta con un valor de 1 – 2 ng-Sn/g (Ceulemans et. al., 1998), se obtiene que los sedimentos en el interior de los puertos del área de estudio, presentan un alto grado de contaminación por TBT, mientras que, los sedimentos de la bahía presentan una contaminación moderada, principalmente en la región norte de la misma.

Por otro lado, comparado con valores de referencia establecidos como criterios de la calidad del sedimento, en diversos países de la Comunidad Europea (Marine Habitat Committee 2003), se observa que la calidad de los sedimentos en el interior de la bahía se encuentran en una clasificación de "regulares", mientras que la calidad de los sedimentos en el interior de los puertos va de "pobres" a "malos". Esto último, resulta de gran importancia en la toma de decisiones sobre la disposición final del material sedimentario generado en las actividades de dragado de los puertos. De acuerdo a los criterios en materia de disposición final de los desechos producidos por actividades de dragado, establecidos por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés), los

niveles de concentración de TBT presentan una mayor importancia en la toma de decisiones, comparado con los niveles de concentración presentados por otros contaminantes (TBT > PAH > Cu y Hg), debido al amplio espectro de afectación que producen sobre la biota y la salud del ecosistema en general.

En la actualidad, diversos estudios se han realizado a fin de elaborar guías con valores estándar de calidad que determinen los niveles de concentración de TBT, a los cuales se pueden presentar los diversos grados de toxicidad (i.e. aguda, crónica, etc). Sin embargo, dichos trabajos se han enfocado en determinar estándares de calidad en agua, debido a que es en esta forma como se encuentran más biodisponibles a los organismos. Así, algunos países como Australia, mediante la Autoridad de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés), han adoptado la escala de clasificación establecida por Waite et. al. (1991), la cual esta basada en los rangos de efectos bajo y medio (ERL y ERM), establecidos por Long et. al. (1995). Dicha escala se divide en tres categorías y se basa en la comparación de la media geométrica de la concentración de organoestañados en el área de muestreada con la escala siguiente:

Calidad buena:	media geométrica menor al ERL	< 50 µg/kg
Calidad modera:	media geométrica menor al ERL y mayor al ERM	50 – 300 µg/kg
Calidad pobre:	media geométrica mayor al ERM	> 300 µg/kg

Así, la clasificación de los sedimentos en el área de estudio, con una media geométrica de 6.1, se encuentran en una escala de calidad buena, lo que significa que los niveles de

concentración son menores al ERL, es decir, en el rango de concentración donde se puede esperar que no ocurra algún efecto tóxico, debido a la presencia de TBT.

Conclusiones

Debido a su carácter antropogénico, los valores de concentración obtenidos en el presente trabajo, muestran que la bahía de Todos Santos se encuentra contaminada por compuestos butil estañados, siendo mayor la contaminación en las estaciones ubicadas en el interior de los puertos, en las zonas aledañas a los astilleros y muelles de atraque. Sugiriendo a la las pinturas de los barcos como la principal fuente de contaminación de estos compuestos.

Los valores de concentración obtenidos en el interior de los puertos fueron un orden de magnitud mayor a los valores obtenidos en las estaciones de la bahía de Todos Santos.

Los resultados obtenidos fueron comparables con los obtenidos por otros estudios, en donde se señala a las actividades portuarias como las principales fuentes de butil estañados al medio, mostrando que el problema de contaminación presentado en la bahía es menor al presentado en otras zonas con mayor actividad portuaria y/o naviera.

La subestimación de los resultados en el análisis de las muestras, hace evidente la necesidad de optimizar la metodología en la etapa de extracción, a fin de mejorar la recuperación de los compuestos butil estañados y optimizar la extracción y recuperación de los compuestos fenil estañados.

Los máximos valores de concentración obtenidos para el TBT en el interior de los puertos y zonas aledañas, así como su patrón de distribución en el área de estudio, demuestran que los puertos son la principal fuente de contaminación de esta especie química en el área de estudio.

Las concentraciones de DBT y MBT, no presentaron relación lineal con la fracción del sedimento <63 μm , ni con el contenido de carbono orgánico presente en las muestras de sedimento, lo que sugiere un complejo patrón de distribución para dichas especies químicas, debidas a la presencia de diversas fuentes al área de estudio.

El patrón de circulación y los máximos valores de concentración obtenidos para el DBT en las estaciones aledañas al cañón submarino, muestran que las actividades de maricultura que se realizan en el sur de bahía, y el vertimiento de material de dragado procedente del puerto de Ensenada, son fuentes de contaminación de dicho compuesto al área de estudio.

Los altos valores obtenidos en la concentración de DBT en las zonas aledañas al arroyo El Gallo, muestran un posible aporte de DBT por las aguas residuales municipales que se descargan en el arroyo.

El vertimiento de material de dragado procedente del puerto de Ensenada, actúa como fuente de MBT y DBT en el área de estudio. El cual a su vez, explica el patrón de distribución presentado por dichos compuestos en el área de estudio.

La calidad ambiental del sedimento en las estaciones de la bahía de Todos Santos caen en la clasificación de "regulares" de acuerdo al guía de calidad ambiental establecida por Comunidad Europea, mientras que los sedimentos de las estaciones ubicadas en el interior de los puertos, caen en una clasificación de "pobre" a "malos".

Comparado con el valor objetivo de calidad ambiental, los sedimentos del área de estudio muestran un alto grado de contaminación por TBT, en el interior de los puertos mientras que, los sedimentos de la bahía presentan una nivel de contaminación moderado.

De acuerdo a la escala de concentración de rango de efecto bajo y medio, los sedimentos del área de estudio presentan una calidad buena, siendo menores al ERL de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, nivel en el que pueden ocurrir efectos tóxicos en la biota, debidos a las presencia de TBT.

Bibliografía

- Abalos, M., Bayona, J.M., Campaño, R., Granados, M., Leal, C. and Prat, M.D. 1997. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediments and biota: a critical review. *Journal of Chromatography A*, 788: 1 – 49.
- Alzieu, C., Héral, M., Thibaud, Y. Dardignan, M.J. and Feullet, M. 1981. Influence des peintres antisalissures de l'huitre *Crassostrea gigas*. *Revue des Travaux des Pêches Maritimes*, 45: 101 – 106.
- Arambarri, I., García, R. and Millán, E. 2003. Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain. *Chemosphere*, 51: 643 – 649.
- Arnold, C.G., Berg, M., Müller, S.R., Dommann, U. and Schwarzenbach, R.P. 1998. Determination of organotin compounds in water, sediments, and sewage sludge using perdeuterated internal standards, accelerated solvent extraction, and large-volume-injection GC/MS. *Analytical Chemistry*, 70:3094-3101.
- Barakat, A.O., Kim, M., Qian, Y. and Wade, T.L. 2001. Butyltin compounds in sediments from the commercial harbor of Alexandria City, Egypt. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(12): 2744 – 2748.
- Barroso, C.M. and Moreira, M.H. 2002. Spatial and temporal changes of TB T pollution along the Portuguese coast: inefficacy of the EEC directive 89/677. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 480 – 486.
- Basher, C., Tan, K.S. and Lee H.K. 2002. Organotin and Irgarol-1051 contamination in Singapore coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 697 – 703.

- Birchenought, S.C., Barnes, N., Evans, S.M., Hinz, H., Krönke, I. and Moss, C. 2002. A review and assessment of tributyltin contamination in the North Sea, based on surveys of butyltin tissue burdens and imposex/intersex in four species of neogastropods. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 534 – 543.
- Bisselli, S., Bester, K., Hühnerfussi, H. and Fent, K. 2000. Concentration of the antifouling compound Irgarol-1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea marines. *Marine Pollution Bulletin*, 40(3): 233 – 243.
- Bowles, K.C., Tiltman, M.D., Apte, S.C., Hales, L.T. and Kalman, J. 2004. Determination of butyltins in environmental samples using sodium tetraethylborate derivatisation: characterization and minimisation of interferences. *Analytica Chimica Acta*, 509: 127 – 135.
- Bueno, M., Astruc, A., Lambert, J., Astruc, M. and Behra, P. 2001. Effect of solid surface composition on the migration of tributyltin in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 85: 1411 – 1419.
- Carpinteiro, J., Rodríguez, I. and Cela, R. 2001. Simultaneous determination of butyltin and phenyltin species in sediments using ultrasound-assisted leaching. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370: 872 – 877.
- Ceulemans, M., Slaets, S. and Adams, F. 1998. Speciation of organotin in environmental sediment samples. *Talanta*, 46: 395 – 405.
- Coelho, M.R., Bebianno, M.J. and Langston, W.J. 2002. Organotin levels in the Ria Formosa Lagoon, Portugal. *Applied Organometallic Chemistry*, 16: 384 – 390.

- Connelly, D.P., Readman, J.W., Knap, A.H. and Davies, J. 2001. Contamination of the coastal waters of Bermuda by organotins and the triazine herbicide irgarol 1051. *Marine Pollution Bulletin*, 42(5): 409 – 414.
- Dahllöf, I., Agrenius, S., Blanck, H., Hall, P., Magnusson, K. and Molander, S. 2001. The effect of TBT on the structure of a marine sediment community- a Boxcom study. *Marine Pollution Bulletin*, 42(8): 689 – 695.
- de Mora, S.J., Stewart, C., Phillips, D. 1995. Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zeland. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1): 50 -57.
- Díez, S., Ábalos, M. and Bayona, J.M. 2002. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research*, 36: 905 – 918.
- Dirección de Ecología, Gobierno del Estado de B.C. 2005. Nuestro Territorio: Regiones Hidrológicas. <http://www.bajacalifornia.gob.mx/ecologia/nuestrot/hidrologia.htm>
- Dubey, S.K. and Roy, U. 2003. Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. *Applied Organometallic chemistry*, 17: 3 – 8.
- Evans, S.M. 1999. Tributyltin Pollution: The Catastrophe that never happened. *Marine Pollution Bulletin*, 38 (8): 629 – 636.
- Fent, K. 1996. Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Review in Toxicology*, 26: 1-117.

- Fent, K. 1996. Organotin compounds in municipal wastewaters and sewage sludges: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *The Science of the Total Environment*, 185(1-3): 151 – 159.
- Gui-gin, J.G., Qun-fang, Z., Ji-yan, L. and Di-jing, W. 2001. Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China. *Environmental Pollution*, 115: 81 – 87.
- Haynes, D., Christie, C., Marshall, P. and Dobbs, K. 2002a. Antifoulant concentrations at the site of the Bunga Teratai Satu grounding, Great Barrier Reef, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 956 – 976.
- Haynes, D. and Loong, D. 2002b. Antifoulant (butyltin and copper) concentrations in sediments from the Great Barrier Reef World Heritage Area, Australia. *Environmental Pollution*, 120: 391 – 396.
- Jones-Leep, T.L., Varner, K.E. and Hilton, B.A. 2001. Speciation and detection of organotins from PVC pipe by micro-liquid chromatography-electrospray-ion trap mass spectrometry. *Applied Organometallic Chemistry*, 15: 933 – 938.
- Langstone, W.J. and Pope, N.D. 1995. Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 31(1-3): 32 – 43.
- Macías-Carranza, V. A., Macías-Zamora, J. V. y Villaescusa-Celaya, J. A.. 1997. Compuestos organoestañados en agua y sedimentos marinos del Puerto de Ensenada, Baja California, México. *Ciencias Marinas*. 23(3): 377-394.
- Marine Habitat Committee, Report of the Working Group in Marine Sediments in Relation to Pollution. Tromsø, Norway, 24 – 28 March 2003

- Michel, P. and Averty, B. 1999. Contamination of French coastal waters by organotin compounds: 1997 update. *Marine Pollution Bulletin*, 38(4): 268 – 275.
- Minchin, D., Oehlmann, J., Duggan, C.B., Stroben, E. and Keatinge, M. 1995. Marine TBT antifouling contamination in Ireland, following legislation in 1987. *Marine Pollution Bulletin*, 30(10): 633 – 639.
- Omae, I. 2003. Organotin antifouling paints and their alternatives. *Applied Organometallic Chemistry*, 17: 81 – 105.
- Organotin Environmental Program Association (ORTEPA). Germany. 2005. Sitio web en internet: <http://www.ORTEPA.org/>
- Shim, W.J., Oh, J.R., Kahng, S.H., Shim, J.H. and Lee, S.H. 1999. Horizontal distribution of butyltins in surface sediments from an enclosure bay system, Korea. *Environmental Pollution*, 2002: 351 – 357.
- Rios-Mendoza, L.M. 1994. Hidrocarburos clorados en sedimentos superficiales de la costa noroccidental fronteriza México-EUA y Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Maestría, FCM-IIO, UABC. 84 pp.
- Rüdel, H. 2003. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 180 – 189.
- Thomas, K.V., Fileman, T.W., Readman, J.W. and Waldock, M.J. 2001. Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potencial risks of biological effects. *Marine Pollution Bulletin*, 42(8): 677 – 688.

- Tolosa, I., Readman, J.W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. and Horvat, M. 1996. Contamination of Mediterranean (Cotê d'Azur) coastal waters by organotins and irgarol 1051 in antifouling paints. *Marine Pollution Bulletin*, 32(4): 335 – 341.
- Venkatesan, M. I., Chaux, N., Bayona, J.M. and Zeng, E. 1998. Butyltins in sediments from Santa Monica and San Pedro basins, California. *Environmental Pollution*, 99: 263 – 269.
- Waite, M.E., Waldock, M.J., Thain, J.E., Smith, D.J. and Milton, S. M. 1991. Reduction in TBT concentrations in UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. *Marine Environmental Research*, 32: 89 – 111.