

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLOGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFIA COSTERA**

**HIDROCARBUROS CLORADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE
LA COSTA NOROCCIDENTAL FRONTERIZA MEXICO-EUA Y BAHIA DE
TODOS SANTOS, BAJA CALIFORNIA, MEXICO.**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
PRESENTA:**

LORENA MARGARITA RIOS MENDOZA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA

NOVIEMBRE DE 1994.

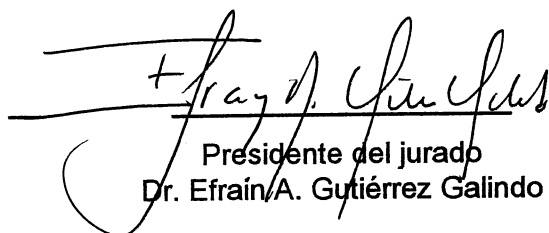
RESUMEN.

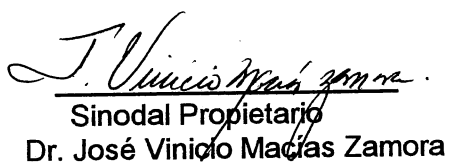
En la costa noroccidental de Baja California los estudios sobre residuos sintéticos de hidrocarburos clorados como bifenilos policlorados (BPC) y pesticidas han mostrado su presencia en el ecosistema marino. En este estudio se investigó la contaminación y distribución geográfica de BPC y pesticidas en sedimentos superficiales en la zona costera fronteriza México-EUA y Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California. Para la zona costera fronteriza se realizó la colecta de sedimentos durante el mes de abril (20-22) de 1992 a bordo del buque oceanográfico Alejandro Humbolt y en la Bahía de Todos Santos el 23 de ese mes a bordo del mismo buque oceanográfico. La colecta de las estaciones aledañas a la línea de costa se realizó en el mes de febrero (25-27) de 1992 en una embarcación mediana. La extracción, identificación y cuantificación se hizo de acuerdo al método descrito por Wade et al, (1992) con algunas modificaciones. Los resultados obtenidos para la suma de los BPC individuales identificados (Σ BPC) en la zona costera fronteriza se encontraron en el intervalo de concentración (ng g^{-1} peso seco) de 0.61-36.33 con una mediana de 6.08 y para la suma de los pesticidas detectados en la zona (Σ PEST) el intervalo fué de 0.70-4.65 con una mediana de 1.21. Los intervalos de concentración para la Bahía de Todos Santos fueron de 0.90-64.9 para Σ BPC y una mediana de 3.46 y para Σ PEST 0.16-4.44, y mediana de 1.45. Las concentraciones registradas en ambas zonas muestran una gran variabilidad; para la frontera 102% en Σ BPC y 70.7% en Σ PEST, para la Bahía de Todos Santos, 116% en Σ BPC y 87% en Σ PEST. En general, la distribución geográfica de éstos contaminantes para las dos áreas examinadas en el presente estudio fué de menor a mayor concentración en la estaciones ubicadas a la costa que en las estaciones ubicadas lejos de la costa. Las diferencias de concentración dentro y entre ambas zonas mediante la prueba estadística de Mann-Whitney al 95% de confianza, mostraron que no existen diferencias estadísticamente significativas tanto para BPC ($p=0.302$) como para pesticidas ($p=0.721$). No se observó un gradiente de concentración de éstos tóxicos en la red de muestreo de la zona costera fronteriza. Se concluyó que ambas zonas de estudio se encuentran similarmente contaminadas por BPC y pesticidas y que los bajos niveles de éstos indican que no existe una fuente puntual particularmente importante de ellos.

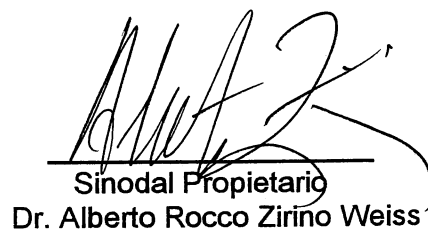
**HIDROCARBUROS CLORADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE LA
COSTA NOROCCIDENTAL FRONTERIZA MEXICO-EUA Y BAHIA DE TODOS
SANTOS, BAJA CALIFORNIA, MEXICO.**

TESIS
QUE PRESENTA
LORENA MARGARITA RIOS MENDOZA

Aprobada por:


Presidente del jurado
Dr. Efraín A. Gutiérrez Galindo


Sinodal Propietario
Dr. José Vinicio Macías Zamora


Sinodal Propietario
Dr. Alberto Rocco Zirino Weiss

*A MI PRECIOSA
JANIS ANAYANSI
POR SUPUESTO.*

DEDICATORIAS.

**PARA MAGUE Y BALTAZAR POR SU AMOR, APOYO, BUENOS
CONSEJOS Y EN FIN GRACIAS POR TODO.**

**MUY EN ESPECIAL A COLONCHO POR TODOS ESOS
MOMENTOS ROBADOS.**

Y... A TODOS LOS INTEGRANTES DE ESA GRAN FAMILIA... MI FAMILIA.

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Autónoma de Baja California que a través del Instituto de Investigaciones Oceanológicas se recibió el apoyo financiero para la realización de éste estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico durante la duración de mis estudios de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por su oportuno apoyo económico en la duración de mis estudios de maestría.

De manera particular, deseamos agradecer al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada (CICESE) por su apoyo de embarcación para la colecta de muestras en la zona costera de la Bahía de Todos Santos.

Al Dr. Efraín A. Gutiérrez Galindo y su fabuloso equipo de colaboradores. El profesor Gilberto Flores, e indiscutiblemente al buen Oc. Julio Villaescusa, por toda la ayuda recibida en la elaboración de ésta tesis.

A los sinodales Dr. Alberto Zirino, por sus oportunos consejos e incondicional amistad. Al Dr. Vinicio Macías por sus comentarios positivos. Mil gracias.

A mis compañeros con quienes conviví muchos de los momentos de mi etapa de tesista, Víctor Hugo, e Ignacio Romero a quien especialmente le agradezco la toma de muestras y la proporción de sus datos granulométricos de la Bahía de Todos Santos, para el mejor aprovechamiento del estudio.

A todos los cuates Amílcar, Alma, Bernardo, Francisco, Griselda, Martín, Pedro, Roman, Salvador, Tex, Victoria,.. por sus buenas vibras y hacer de ésta tarea una diversión.

Y ... a toda la gente bonita que integra el personal del IIO de quienes recibí un trato excelente.

CONTENIDO.

	Página
1. INTRODUCCION	1
1.1 ANTECEDENTES	4
1.2 CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS	6
1.3 CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS PESTICIDAS ORGANOCLORADOS	10
1.4 OBJETIVOS	13
2. AREA DE ESTUDIO	15
2.1 ZONA COSTERA FRONTERIZA MEXICO-EUA	17
2.2 BAHIA DE TODOS SANTOS, ENSENADA, BAJA CALIFORNIA	17
3. MATERIALES Y METODOS	22
3.1. HIPOTESIS	22
3.2 COLECTA DE MUESTRAS	23
3.3. METODO ANALITICO	24
3.3.1. Preparación, Extracción y Purificación de la Muestra	29
3.3.2. Análisis Cromatográfico (CG/DCE)	31
3.3.3. Control de Calidad	31
3.3.4. Cálculos de la Concentración de BPC y Pesticidas	43
4. RESULTADOS	44
5. DISCUSION	72
6. CONCLUSIONES	78
7. LITERATURA CITADA	79

LISTA DE FIGURAS.

FIGURA		Página
1	Síntesis de bifenilos policlorados	7
2	Area de estudio y estaciones de muestreo de sedimentos en la zona costera fronteriza México-EUA	18
3	Area de estudio y estaciones de muestreo de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California	19
4	Diagrama de flujo de la metodología analítica empleada para el análisis de hidrocarburos clorados en sedimentos (Wade et al, 1992)	25
5	Cromatograma de la mezcla I de estándares de bifenilos policlorados	33
6	Cromatograma de la mezcla II de estándares de bifenilos policlorados	35
7	Cromatograma de la mezcla A de estándares de pesticidas	36
8	Cromatograma de la mezcla B de estándares de pesticidas	37
9	Cromatograma del estándar fortificado de pesticidas	38
10	Cromatograma de un blanco adicionado con estándar interno y estándar externo	40
11	Cromatograma de un blanco fortificado	41
12	Cromatograma de la muestra de la estación 1, ubicada en la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California	42
13	Cromatograma de la estación C, ubicada en la zona costera fronteriza México-EUA	50
14	Cromatograma de la estación 1, ubicada en la zona costera fronteriza México-EUA	51
15	Cromatograma de la estación 8, ubicada en la zona costera fronteriza México-EUA	53
16	Cromatograma de la estación G, de la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California	59
17	Cromatograma de la estación D5, ubicada en la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California	60
18	Distribución geográfica de Σ bifenilos policlorados en sedimentos en la zona costera fronteriza México-EUA	62
19	Distribución geográfica de Σ pesticidas en sedimentos en la zona costera fronteriza México-EUA	63
20	Distribución geográfica de los Σ bifenilos policlorados en la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California	65
21	Distribución geográfica de Σ pesticidas en los sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California	66

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Intervalo de propiedades físico-químicas de los bifenilos policlorados	9
II	Congéneres de Bifenilos Policlorados	9
III	Estandares de bifenilos policlorados individuales utilizados para su identificación en el estudio	27
IV	Estandares de pesticidas y sus límites de detección. Utilizados para su identificación en el estudio.	28
V	Estándar fortificado (matriz de pesticidas). Utilizado como control de calidad en el análisis de muestras	28
VI	Bifenilos policlorados en sedimentos superficiales (ng/g). Zona costera fronteriza Méx.-EUA	45
VII	Pesticidas en sedimentos superficiales (ng/g). Región costera fronteriza México-EUA	47
VIII	Bifenilos policlorados en los sedimentos sup. (ng/g). Bahía de Todos Santos, Ensenada, B. C.	54
IX	Pesticidas en sedimentos superficiales (ng/g). Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California.	57
X	Análisis estadístico (Prueba de Mann-Whitney)	68
XI	Características granulométricas y materia orgánica en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos	70
XII	Resultados estadísticos de la asociación de los BPC y pesticidas con la fracción menor a 63µm	71
XIII	Resultados estadísticos de la asociación de los BPC con la materia orgánica	71

1. INTRODUCCION.

El incremento de la contaminación en las zonas costeras a nivel mundial por químicos xenobióticos (compuestos orgánicos sintéticos, petróleo, metales pesados, entre otros), a llevado a países desarrollados a investigar éstos contaminantes determinando el comportamiento temporal y espacial de su concentración en el medio ambiente (Trip y Farrington.1985). La distribución de éstas sustancias en los diferentes ambientes: Atmósfera, hidrósfera, biosfera y sedimentos en una región y finalmente a nivel global, conlleva a varias transformaciones bióticas y abióticas. Estos complejos procesos de distribución, acumulación, dispersión y transformación son resumidos como conducta ambiental, gobernada por las propiedades físicas y químicas de cada sustancia individual y la fisicoquímica del medio, (Wittlinger y Ballschmiter, 1987, Reuber et al, 1987). La mayoría de los contaminantes organoclorados en el medio ambiente acuático, como los bifenilos policlorados (BPC) y pesticidas son persistentes y bioacumulables (Wesén et al,1990). Su uso esta muy extendido por todo el mundo, y su presencia ha sido demostrada en todos los ambientes y biota incluyendo las regiones polares (Eisenreich,1987; Spencer et al, 1982; Fowler, 1990; Iwata et al, 1994).

Las propiedades fisicoquímicas de los BPC y pesticidas, como, su remarcada estabilidad térmica, baja inflamabilidad, baja conductividad

eléctrica, favorable constante dieléctrica, fuerte tendencia a absorberse a la materia orgánica suspendida y resistencia a la degradación biológica, han estimulado el uso industrial extensivo de éstos BPC como aislantes eléctricos, lubricantes, fluidos hidráulicos, preventivos y protectores de plásticos, entre otros. Asimismo, los pesticidas se usan para el control de plagas y en ocasiones, como en la agricultura, de manera extensiva y sin control, obteniendo con ello mayores beneficios económicos. Su gran persistencia ambiental es provocada por sus mismas propiedades físico-químicas, por lo que su producción y uso ha sido restringido por regulaciones nacionales e internacionales en la mayoría de los países industrializados (Van and Govers, 1991).

Estos BPC y pesticidas se asocian con el material particulado o disuelto presente en el mar lo que conduce a que sean incorporados por organismos filtroalimentadores que a su vez llegan a organismos superiores. Sin embargo, se ha observado que aunque se haya restringido su uso en la mayoría de los países productores, se siguen encontrando altas concentraciones en organismos y sedimentos en diferentes partes del mundo debido a su gran estabilidad (CSWR, 1983; Waldron y Ricklefs, 1973; Turekian, 1977; Addison 1976; Zitko, 1980; Larsson, 1984; Caron y Belton, 1985; Boon et al, 1989; Boyle 1989; Wesén et al, 1990; Luotamo, 1991; Engler et al, 1991; Fernandes et al, 1992; Sugiura, 1992; Quiping Ye et al, 1992; Harrad et al, 1994).

El Programa Mussel Watch y otros programas similares en Norte América y Europa muestran disminuciones recientes de hidrocarburos clorados en organismos en áreas que fueron altamente contaminadas y donde hoy la entrada de los contaminantes se ha disminuido (ejemplo; la bahía de los Angeles (EUA) y el mar Báltico, GESAMP, reporte No 39, 1990). En las costas del sur de California (EUA), se ha identificado su presencia en sedimentos, columna de agua, organismos y partículas atmosféricas (MacGregor, 1974; Anderson, 1982; Brown, 1986; Phillips, 1988). En la costa Noroccidental de Baja California los estudios sobre la contaminación en el medio ambiente marino mostraron la presencia de hidrocarburos clorados, en el mejillón *Mytilus californianus* y en el ostión *C. gigas* y *O. edulis* (Gutiérrez-Galindo et al, 1981, 1983a, 1983b). Sin embargo, a la fecha se carece de antecedentes que señalen la existencia y los niveles de referencia de éstos contaminantes en sedimentos costeros. Este trabajo señala la concentración y distribución de los BPC y pesticidas organoclorados en sedimentos superficiales de la región fronteriza California (EUA)-Baja California(México) y la Bahía de Todos Santos, ubicada en Ensenada, Baja California, México.

1.1 ANTECEDENTES.

La costa noroccidental fronteriza México-EUA y la Bahía de Todos Santos, Baja California, forman parte de la llamada Cuenca del Sur de California, la cual se ve influenciada por diferentes fuentes de contaminación entre las que destacan, en el lado mexicano, las descargas de aguas municipales e industriales de las ciudades de Tijuana y Ensenada y, del lado norteamericano, la descarga de aguas residuales fuera de la Bahía de San Diego.

Se reconoce que el 90% de las descargas residuales a la cuenca oceanográfica del sur de California-EUA provienen de siete emisores submarinos situados en la isobata de los 60m y por debajo de la termoclina. Estos emisores pertenecen a las plantas de tratamiento de Hyperion de la ciudad de los Angeles; Joint Water Pollution Control Plant (JWPCP); County Sanitation Districts of Orange County (CSDOC); Plantas de Tratamiento 1, 2 y Point Loma en la ciudad de San Diego. De 1971 a 1991 los emisores más importantes del sur de California, EUA (entre ellos Point Loma, ubicada cerca de la zona fronteriza), descargaron al mar $30,919 \times 10^9$ l de aguas residuales, 4,458,000 toneladas de sólidos suspendidos, 852,812 toneladas de aceites y grasas. 41,255 Kg de DDT y 44,909 Kg de BPC. La calidad de las descargas de aguas residuales a la bahía del Sur de California ha mejorado

significativamente con relación a las de 1971, (SCCWRP, 1990-91). Aunado a esto, están las descargas de aguas residuales industriales y domésticas de las ciudades de Tijuana y Ensenada cuyas emisiones se realizan sobre la línea de costa.

La Bahía de Todos Santos en Ensenada, Baja California Méx., presenta problemas de contaminación fecal y orgánica (Orozco et al, 1983; Sañudo et al, 1984; Segovia et al, 1984).. Sañudo y Russell (1991) muestran que esta zona se encuentra influenciada por corrientes del sistema de California, mismas que transportan aguas ricas en nutrientes del norte hacia las costas de Baja California. Asimismo, este transporte advectivo introduce cantidades significativas de contaminantes de diversa naturaleza, química y biológica.

Estudios en esta zona sobre metales pesados en agua y sedimentos en sus formas estables e isotópicas (Haury y Shulenberger, 1982; Sañudo y Russell, 1991; Huh et al, 1992; Gutiérrez-Galindo et al, 1994) mostraron la existencia de gradientes de concentración de norte a sur y de la costa hacia mar afuera. Los hidrocarburos organoclorados pueden ser utilizados como trazadores de su ruta de transporte en el medio ambiente marino y a su vez observar hasta donde llega la influencia de la fuente su origen, con la factibilidad de afirmar de manera unívoca su naturaleza antropogénica.

1.2 CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS.

Los bifenilos policlorados (BPC) son una mezcla compleja de 209 posibles congéneres químicamente estables, nombrados sistemáticamente como 1,1'-bifenil,cloroderivado en un intervalo de monoclororado a decaclororado. La solubilidad de los BPC en agua es una importante propiedad física desde el punto de vista ambiental, la cual es extremadamente baja, especialmente para los congéneres de alto peso molecular. Su intervalo se encuentra de 7×10^3 a $0.02 \mu\text{g/l}$. Sin embargo, todos los BPC son solubles en disolventes orgánicos, aceites y grasas. Poseen baja presión de vapor, poseen alto punto de ebullición, gran estabilidad térmica, poca inflamabilidad y baja conductividad eléctrica. En la Tabla I (tomada de Ballschmiter et al, 1989) se resumen sus propiedades físico-químicas agrupadas por el número de átomos de cloro en su molécula. los compuestos orgánicos no-polares se caracterizan por sus bajas solubilidades en agua y baja presión de vapor, la razón entre la presión de vapor y solubilidad es equivalente a la constante de la Ley de Henry (K_H). Este término describe el equilibrio de partición del gas entre la atmósfera (vapor) y la fase acuosa (disuelta o disociada) y es independiente del peso molecular y se incrementa diez veces con un aumento de 25°C de temperatura. los valores de presión de vapor y solubilidad de los congéneres de BPC disminuyen en aproximadamente la misma razón del aumento en el número de

átomos de cloros. El coeficiente de partición octanol-agua (Kow) se usa comúnmente para medir la capacidad de partición de un compuesto orgánico entre partículas acuáticas que contienen carbón orgánico mayor o igual a 0.1% en peso. Los valores de Kow son altos para compuestos orgánicos que tienen baja solubilidad acuosa (Einsereich et al, 1987). Todos éstos factores y la recalcitrante naturaleza de los BPC a la degradación biológica y química da como resultado que sus tiempos de residencia ambiental sean del orden de meses a años.

Se sintetizan a partir de la reacción del bifenilo con cloro anhidro gaseoso en presencia de limaduras de fierro o cloruro férrico como catalizador (figura.1).

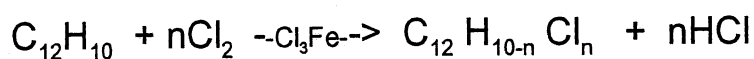


Figura. 1 Síntesis de los Bifenilos Policlorados.

Donde n toma el valor de uno a diez, de tal manera que los 209 congéneres son geométricamente posibles. El grado de cloración es medido mediante la densidad de la mezcla o por el tiempo de reacción, el cual varía típicamente de 12 a 36 horas (tablall). Algunos de estos compuestos tienen

libre rotación entre sus anillos llegando a existir dos formas ópticamente activas.

Originalmente el término "bifenilo policlorado" fue aplicado a las mezclas comerciales obtenidas por este procedimiento, posteriormente este término fue aplicado a toda mezcla o congener individual de estos compuestos.

Su producción comercial se inició en 1930 en los EU, bajo el nombre de Aroclor, siendo su principal uso en la industria eléctrica, como fluidos dieléctricos en transformadores y capacitores, intercambiadores de calor y fluidos hidráulicos, lubricantes, plasticidas, fluido para bombas de vacío, en electromagnetos, en resinas, y en papel carbón, entre otros.

Los BPC se reconocen como un peligro para la salud humana y el medio ambiente por su toxicidad, habilidad mutagénica y teratogénica, capacidad de bioacumulación y bioconcentración (Hooper et al, 1990; Brown et al, 1991). A partir de 1975, en la mayoría de los países productores se restringió su uso, producción y distribución excepto en sistemas totalmente cerrados. En el reporte de Environmental Protection Agency (EPA) 1976, se resumen los detalles de los manejos de estos compuestos.

TABLA I. Intervalo de propiedades físico-químicas de los bifenilos policlorados

Cl/molécula	peso molecular	solubilidad en agua ($\mu\text{g/l}$)	presión de vapor (Pa) 20°C	log Kow
C12H9Cl	188.7	$1.3 \times 10^3 - 7 \times 10^3$	$2.2 \times 10^3 - 9.2 \times 10^2$	4.6 - 4
C12H8Cl2	223.1	$0.6 \times 10^2 - 7.9 \times 10^2$	$3.7 \times 10^2 - 75$	5.2 - 5
C12H7Cl3	257.6	$0.1 \times 10^2 - 6.4 \times 10^2$	$1.1 \times 10^2 - 13$	5.7 - 6
C12H6Cl4	292	$0.2 \times 10^2 - 1.7 \times 10^2$	1.8 - 4	5.9 - 6
C12H5Cl5	326.4	4.5 - 12	5.3 - 0.8-8	6.4 - 7
C12H4Cl6	360.9	0.4 - 0.9	1.9 - 0.2	6.4 - 7
C12H3Cl7	395.3	0.5	$0.53 - 4.8 \times 10^{-2}$	7.0 - 7
C12H2Cl8	429.8	0.2 - 0.3	$7.8 \times 10^{-2} - 9 \times 10^{-3}$	7.0 - 7
C12HCl9	464.2	0.1	$3.2 \times 10^{-2} - 1.1 \times 10^{-2}$	7.7 - 7
C12Cl10	498.7	0.02	5.6×10^{-3}	8.4

TABLA II. Congéneres de bifenilos policlorados.

BPCs	No de isómeros	peso molecular	% cloro
monocloro-	3	188.7	18.8
dicloro-	12	223.1	31.8
tricloro-	24	257.5	41.3
tetracloro-	42	292	48.6
pentacloro-	46	326.4	54.3
hexacloro-	42	360.9	58.9
heptacloro-	24	395.3	62.8
octacloro-	12	429.8	66
nonacloro-	3	464.2	68.7
decacloro-	1	498.7	71.2

total 209

La producción total desde 1929 se calcula en 2×10^9 Kg (Ballschmiter and Zell, 1980), aunque dicha producción ha ido disminuyendo a escala global. Los BPC resultan ser virtualmente indestructibles por procesos naturales, lo que hace que su razón persistencia/estabilidad sea grande (Alghn Y Chau, 1989; Voogt and Brinkman, 1989; TSCA, 1983). Eisenreich et al, (1987) calcularon los tiempos de residencia de los BPC en atmósfera, agua y sedimentos en el Lago Superior (EUA), encontrando: En la atmósfera una concentración de 0.3 - 1.5 ng m⁻³ con un tiempo de residencia de 1 a 5 días; en agua, la concentración fué de 0.6 - 3.8 ng/l, con una residencia de 2 a 6 años y para los sedimentos una concentración de 0.7 a 220 ng/g con un tiempo de residencia de 10 a 100 años.

1.3 CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS PESTICIDAS.

Los pesticidas son compuestos orgánicos sintéticos sistemáticamente usados en la agricultura para controlar plagas, con la finalidad de obtener mayores beneficios económicos. Los pesticidas se clasifican según el tipo de organismo que atacan, entre ellos están: insecticidas, herbicidas, etc. Los insecticidas a su vez se subclasifican de acuerdo a su composición química en pesticidas organofosforados, carbamatos y organoclorados. Entre los

pesticidas organoclorados están el DDT, BHC y los ciclodienos. En muchos países se ha cuantificado el daño ecológico de los pesticidas en ecosistemas naturales y ello ha conducido a tomar medidas preventivas para proteger estos recursos, en México en general, ha disminuido el uso y producción de éstos productos (Kunn and Suflita, 1989).

Las propiedades químicas y físicas tanto de los pesticidas como de los sedimentos influyen en su transporte en el medio ambiente acuático, los pesticidas son adsorbidos por sitios con cargas negativas en las partículas, materia orgánica, atracción dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno o enlaces iónicos. Los procesos químicos y biológicos en el ambiente marino pueden actuar sobre los pesticidas transformándolos (degradándolos) y modificando de esta manera su conducta en el transporte. Usualmente los procesos no llevan a una total destrucción del pesticida o a una degradación en un producto final inocuo. El DDT ha sido usado en grandes cantidades por todo el mundo y principalmente en el cultivo del algodón. Se ha demostrado que es persistente y muy resistente por lo cual puede ser redistribuido por muchos años después de su uso (vida media de 20 años), su introducción comercial fue a mediados de 1940, posee dos isómeros difíciles de separar, el o,p-DDT y p,p-DDT. La degradación del p,p-DDT se lleva a cabo en la parte alifática de la molécula resultando dos metabolitos importantes: p,p-DDD y p,p-DDE, siendo este último el más predominante (Kunn and Suflita, 1989.).

Hexaclorociclohexano, (BHC). Al igual que el DDT su comercialización se inicia en 1940, este compuesto se sintetiza clorando el benceno, obteniéndose cinco isómeros nombrados como alfa, beta, gamma, delta y epsilon BHC. De éstos isómeros solo el gamma BHC tiene propiedades insecticidas, los otros isómeros son inactivos. El lindano es el nombre comercial que recibe el gamma BHC purificado al 99%.

Los Ciclodienos son un grupo de insecticidas que fueron usados extensamente a principios de los 1950, dentro de este grupo se encuentran; los clordanos, alfa y gamma, sintetizados en 1945; aldrin y dieldrin, 1948; heptacloro, 1949; endrin, 1951; endosulfan, 1956. Su éxito comercial lo deben a su relativa estabilidad ante la luz solar, por lo que son usados en contra de las termitas e insectos que se reproducen en los campos de cultivo (especialmente el clordano, heptacloro, aldrin y dieldrin) (Ware, 1978).

Estos tres grupos, tienen propiedades fisicoquímicas comunes, dentro de las influencias más importantes en su distribución ambientales están: Su gran estabilidad química: Su apreciable volatilidad a temperatura ambiente: Y su baja solubilidad en agua, alta solubilidad en los lípidos y alto coeficiente de partición lípido-agua. De lo anterior resulta su gran persistencia en el medio ambiente. Dada su volatilidad son transportados en fase vapor por todo el mundo, y por su solubilidad en lípidos se les puede encontrar en los depósitos grasos de los organismos marinos (Addison, 1976).

1.4 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL.

El objetivo general de esta investigación es caracterizar la contaminación por hidrocarburos clorados mediante la identificación, cuantificación y distribución geográfica de los hidrocarburos clorados (bifenilos policlorados y pesticidas en especial insecticidas organoclorados), en sedimentos superficiales de la costa noroccidental fronteriza México-EUA y Bahía de Todos Santos, en Ensenada, Baja California, México. Asimismo, identificar la existencia de zonas impactadas en las áreas examinadas.

OBJETIVOS PARTICULARES:

Determinar la contaminación por Bifenilos policlorados y pesticidas orgánoclorados en sedimentos superficiales marinos, mediante la identificación y cuantificación de sus concentraciones.

Identificar la existencia de gradientes de concentración de norte a sur en la distribución geográfica de la zona examinada y diferenciar las áreas más impactadas por estos contaminantes.

Estimar las diferencias de concentración de estos contaminantes dentro y entre ambas zonas de estudio en la costa noroccidental de Baja California.

Se indagará la posible relación entre las características granulométricas y materia orgánica de los sedimentos superficiales y su afinidad a los contaminantes, para la Bahía de Todos Santos (datos de Romero Vargas Ignacio Pablo Tesis de Maestría en Oceanografía Costera en proceso).

2. AREA DE ESTUDIO.

Las áreas de estudio se ubican sobre la costa noroccidental de Baja California dentro de la zona conocida como cuenca oceanográfica del Sur de California. Las características generales de la circulación oceánica son complejas y variables, influenciadas por corrientes estacionales (Nishikawa et al, 1988).

La circulación que se presenta frente a las costas de Baja California está representada por el flujo geostrófico de la corriente de California, que ha sido determinada en una franja de 300 millas de amplitud y 200 m de profundidad, con movimiento general al sureste, paralelo a las costas de EUA y Baja California, México (Secretaría de Marina, 1974).

La corriente de California de baja salinidad y baja temperatura, en relación a las aguas oceánicas del Pacífico Norte, predomina en toda la zona, sin embargo, cerca de la costa puede alterarse debido a surgencias y contraflujos. En invierno los vientos provenientes del norte se debilitan e invierten de sur a norte y como consecuencia la corriente de California se debilita; la contracorriente de Davidson tiene su máximo desarrollo y la contracorriente del sur lleva agua muy salina al norte a lo largo de la costa, las temperaturas costeras son menores que las de fuera de la costa. En primavera hay fuertes vientos del norte (desde primavera hasta el otoño), que fortifican la corriente de California que tiene su máxima extensión hacia el sur. La

contracorriente desaparece por el cambio en la dirección de los vientos y se desarrollan intensamente surgencias, que en primavera manifiestan las temperaturas más bajas del año tanto en Baja California Norte como en el sur de Punta Eugenia y en Cabo San Lázaro. La advección en Baja California comienza y se desarrolla a principios de verano. Durante verano, en julio hay fuertes vientos del noroeste y por tanto, la corriente de California es más fuerte que en otras épocas. La contracorriente de Davidson no está presente. Desde agosto a diciembre hay agua de baja salinidad aislada en la región de surgencias a lo largo de la costa norte de Baja California. Esta agua reemplaza el agua aislada de alta salinidad presente en mayo y junio y tiene su origen en la capa de salinidad media de la termoclina. En otoño se generan vientos del norte, la velocidad y magnitud de la corriente de California disminuye, la contracorriente del sur adquiere máxima velocidad y la de Davidson su máximo desarrollo. Hay surgencias continuas en Baja California Norte en septiembre (Lanza de la, 1991).

Los estudios sedimentológicos en el área son limitados. En general se tienen arcillas, limos, y arenas costeras de origen terrígeno en menor proporción y de erosión de costas por el oleaje en mayor proporción. (Lanza de la, 1991).

2.1 Zona Costera Fronteriza México-EUA.

La región fronteriza marina California, EUA- Baja California, México (figura 2), localizada entre los meridianos $116^{\circ} 54'$ y $117^{\circ} 24'$ oeste y entre los paralelos $32^{\circ} 06'$ y $32^{\circ} 42'$ norte, limita al norte con San Diego, California y al sur con Punta Salsipuedes, Baja California. Es una zona templada que se encuentra influenciada por fenómenos de surgencias y por la corriente fría de California.

2.2 Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California.

La Bahía de Todos Santos se encuentra aproximadamente a 100 Km al Sur de la frontera México-EU (figura 3) entre los paralelos $31^{\circ} 43'$ y $31^{\circ} 54'$ Norte y entre los meridianos $116^{\circ} 36'$ y $116^{\circ} 49'$ Oeste, es una bahía amplia y abierta al océano con una área aprox. de 330 Km^2 y una profundidad promedio de 50 m, entre las islas del mismo nombre y Punta Banda se encuentra un cañon submarino con una profundidad de 400m, ampliamente descrita en, Secretaría de Marina (1974).

La temperatura disminuye de la costa hacia las islas, en general se registran temperaturas mínimas en abril y mayo tanto en la superficie como a 5 m (13.3 a 14.8°C) en septiembre se alcanzan temperaturas máximas de 24 a 23.2 y 21.4°C a profundidades de 0.5 y 5 m. respectivamente. (Lanza de la,

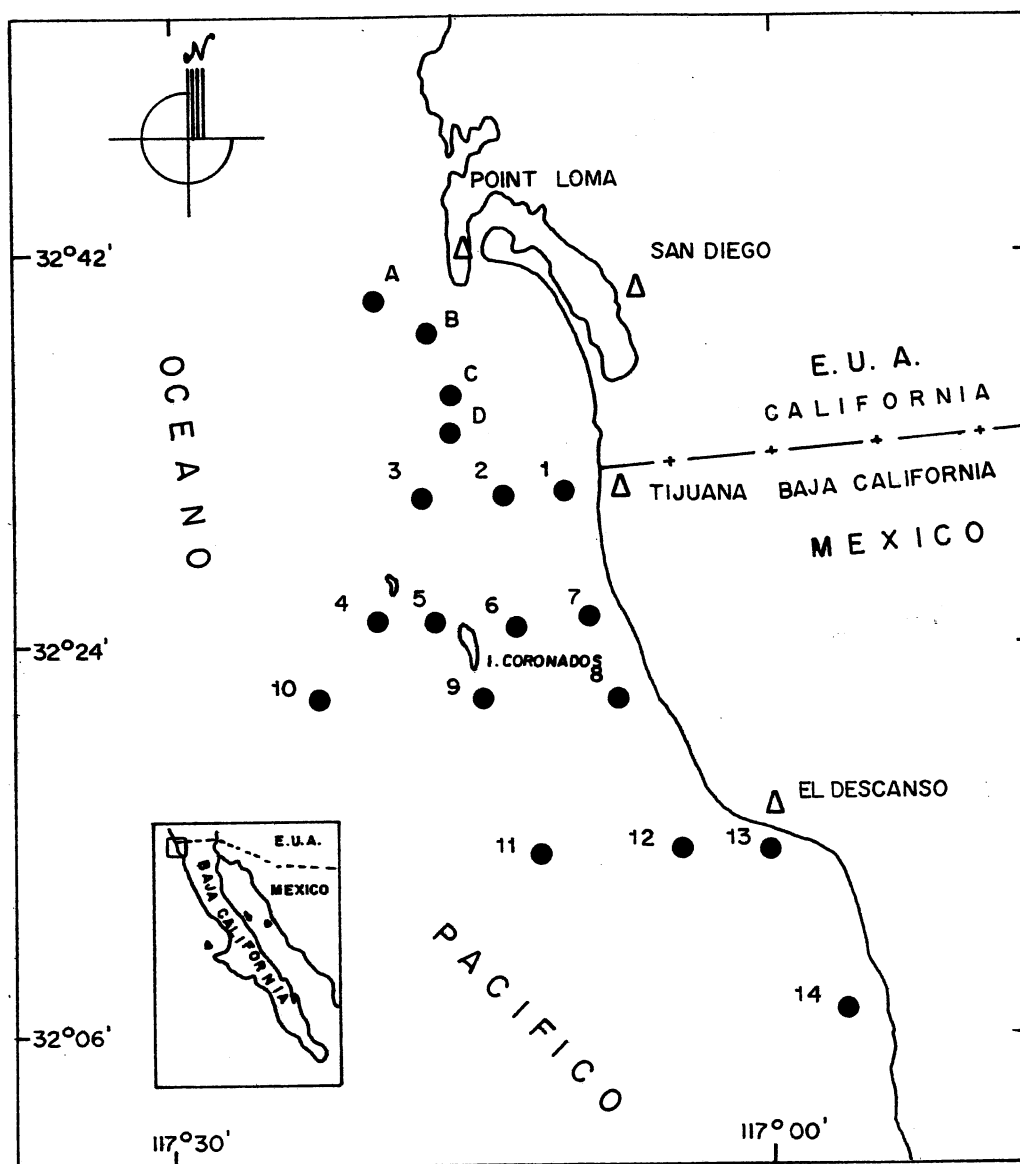


Figura 2. Area de estudio y estaciones de muestreo de sedimento en la zona costera fronteriza México-E.U.A.

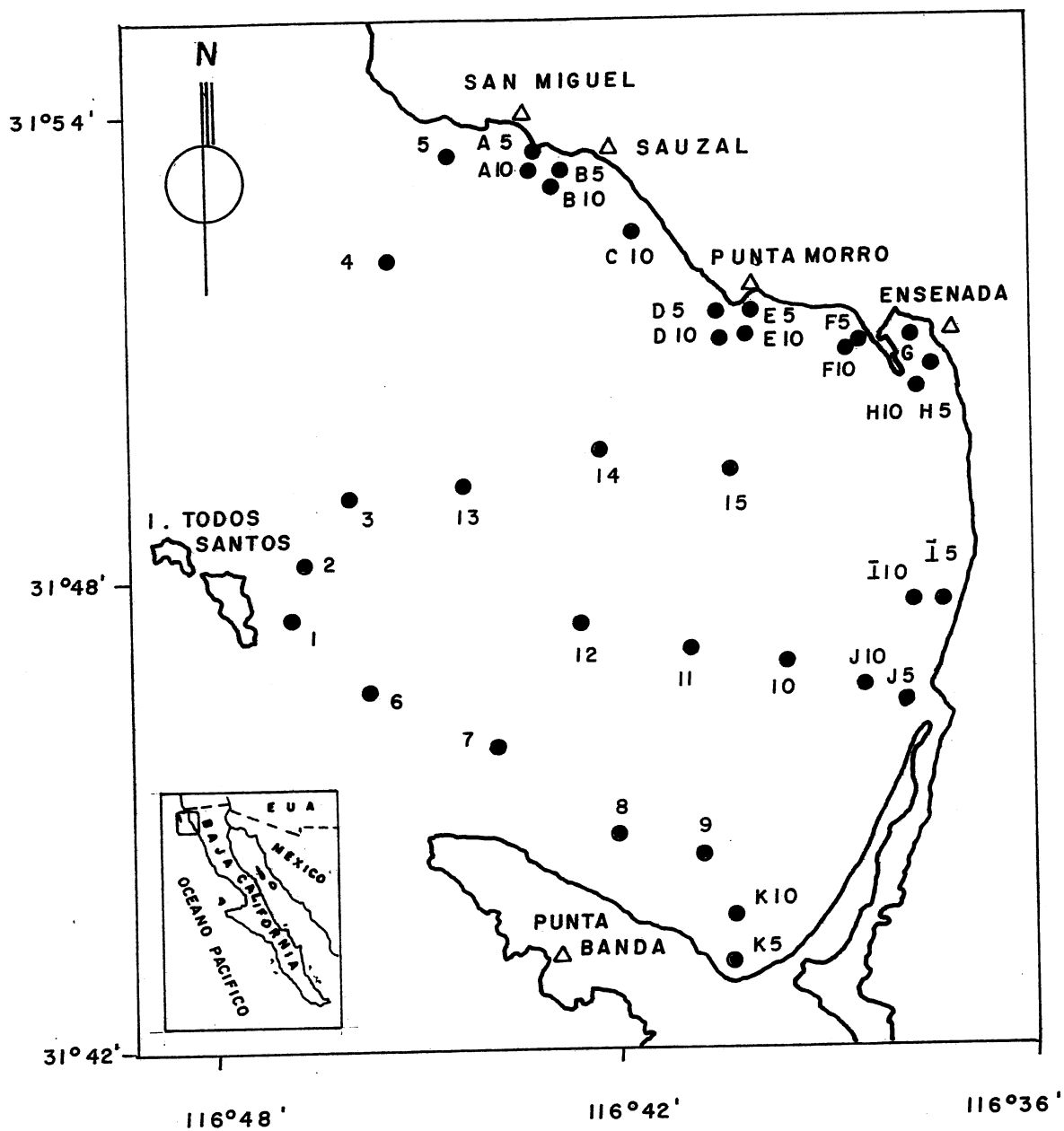


FIGURA 3. Area de estudio y estaciones de muestreo de sedimentos en la Bahía de Todos Santos, Ensenada Baja California.

1991). En esta zona predomina el régimen de brisas con viento noroeste con intensidad promedio de 4m/s. La salinidad es de 33.4 a 33.7 ‰. La batimetría de la bahía presenta dos entradas cuya única división está constituida por dos pequeñas islas al oeste. La entrada al noroeste, de 12Km de ancho tiene profundidades menores a 50m y algunos bajos de hasta 6m, a la mitad de la sección. El fondo de la entrada suroeste de 6Km de ancho tienen pendientes pronunciadas sobre todo en las proximidades de las islas. A 1Km de la isla sur en dirección a Punta Banda, la profundidad alcanza 150m y 2Km son de casi 400m en el fondo del cañon submarino. Punta Banda tiene una prolongación de 3Km hasta la isobata de 50m, a partir de la cual la pendiente cambia bruscamente al borde del cañon, haciéndose muy pronunciada. (Secretaría de Marina, 1974).

Estudios sedimentológicos muestran que la parte norte registra arenas de 0.500 a 0.250mm y hacia Punta Banda decrece de 0.125 a 0.062mm. Entre las islas Todos Santos y Punta Banda disminuye aún más a 0.030mm. La acción de las olas y corrientes parece ser el control de la naturaleza y distribución de los sedimentos en la bahía. En cuanto a la materia orgánica se registra en menor cantidad hacia la línea de costa con un 0.85% y aumenta hasta un 7.5% hacia mayores profundidades. (Emery et al, 1957)

En cuanto al patrón de circulación superficial responde a las características de la dirección de vientos. Cuando las corrientes tienen

componente del norte, las aguas fluyen hacia el interior de la bahía, en la parte norte siguiendo el perfil de la costa y giran hacia el exterior por la zona de las islas. En la parte sur las aguas penetran a la bahía por la zona adyacente a Punta Banda y fluyen hacia el exterior a la altura de las islas. (Sañudo et al, 1985). Ante vientos del sur y suroeste las aguas tienden a fluir de las zonas de las islas hacia el interior formando un giro el cual fluye hacia el exterior por la zona adyacente a Punta Banda y fluye hacia el exterior por la parte norte. Cuando los vientos locales son de poca intensidad y dirección variable es difícil establecer un patrón definido. (Oscar Delgado, com. pers., I.I.O., UABC, Ensenada, B.C.).

Pérez-Higuera y Cheé-Barragán (1984) presentaron un trabajo de direcciones del transporte litoral a lo largo de la costa mediante el estudio de textura de sedimentos. Concluyeron que en la parte norte de la bahía el transporte dominante en la zona de la playa es hacia el sur y en la parte sur la circulación inferida es hacia el norte. Fuera de la zona rompiente no se determinó un esquema confiable.

3. MATERIALES Y METODOS.

3.1 HIPOTESIS

1) La región costera fronteriza México-EUA es una zona significativamente contaminada por hidrocarburos clorados derivados de la industria local, actividades agrícolas y descargas de aguas residuales. La Bahía de Todos Santos es una zona ligeramente contaminada por hidrocarburos clorados derivados de las actividades agrícolas, descargas de aguas residuales y por la influencia de la cercanía a la zona industrial fronteriza.

2) Sí la fuente principal de los hidrocarburos clorados hacia los sedimentos son las descargas de aguas residuales ubicadas en el sur de California se observará un gradiente de norte a sur de la red de muestreo en la región fronteriza EUA-México.

3) Los sedimentos cercanos a las descargas tendrán un mayor número de congéneres de bifenilos policlorados y pesticidas organoclorados que los sedimentos más alejados a dichas descargas en las zonas examinadas.

3.2 Colecta de muestras.

En la región costera fronteriza México-EUA, las estaciones de colecta se distribuyeron sobre la plataforma y la isobata de los 60m, sumando un total de 18 muestras, 16 de éstas localizadas en la plataforma costera de México y las otras 4 estaciones situadas sobre una línea imaginaria de la zona fronteriza hacia el emisor de aguas residuales de Point Loma, EUA (figura 2). Este muestreo se llevó a cabo del 20 al 22 de abril de 1992, abordo del buque oceanográfico Alejandro Humbolt.

El criterio empleado en la distribución de las estaciones fué el de observar la posible influencia de las descargas de aguas residuales del área y su zona de influencia.

En la Bahía de Todos Santos las estaciones de colecta se distribuyeron de forma radial a partir de las islas, el primer transecto se trazó hacia San Miguel, el segundo transecto hacia la rada portuaria, el tercer transecto señalando la boca del Estero de Punta Banda y por último un transecto paralelo al brazo del Estero de Punta Banda. Las estaciones de muestreo sobre la línea de costa se distribuyeron en función a posibles fuentes de contaminación a 5 y 10 m. Iniciando con las estaciones A5 y A10 frente al carcamo y Parque Industrial del Sauzal; B5 y B10 frente al puerto del Sauzal; C10, la planta de tratamiento del Sauzal; D5 y D10, unidad UABC; E5 y E10, playitas; F5y F10, descarga de la empresa empacadora Galicia; G, puerto de

Ensenada; H5 y H10, planta de tratamiento el Gallo; I5 y I10, el Cipres; J5 y J10, boca del Estero de Punta Banda; K5 y K10, la Joya. Sumando un total de 35 muestras, que fueron colectadas de enero 25 al 27, en la bahía abierta, a bordo del buque oceanográfico Alejandro Humbolt y del 19 al 24 de abril de 1992, en una embarcación mediana en las estaciones aledañas a la línea de costa.

Los sedimentos colectados en los citados cruceros para los análisis de hidrocarburos organoclorados se tomaron de la parte central de la draga (tipo Van Veen, recubierta con pintura époxica), aproximadamente 5 cm, guardándose en frascos de vidrio y tapa de aluminio. La preservación de las muestras se realizó mediante el almacenamiento a -20°C en un cuarto oscuro, con la finalidad de evitar posibles cambios en la concentración de BPC y pesticidas.

3.3 METODO ANALITICO.

La extracción, identificación y cuantificación de hidrocarburos clorados se hizo de acuerdo al método descrito por Wade et al, (1992) con algunas modificaciones. A continuación se resume la técnica empleada (figura 4).

El material de vidrio se prelimpia con una solución de detergente Micro, y agua destilada, Se coloca el material en una mufla a 400°C durante cuatro

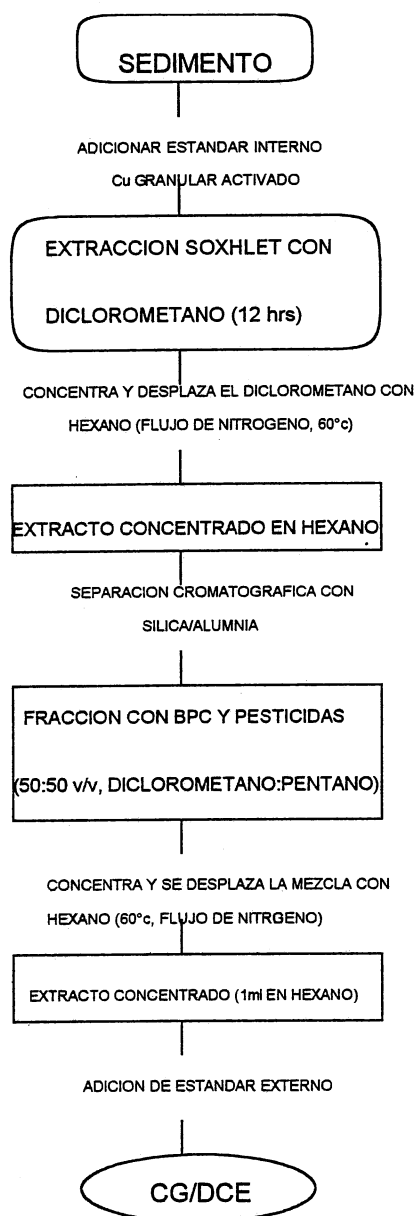


Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología analítica empleada para el análisis de hidrocarburos clorados en sedimentos (Wade et al, 1992)

horas. Al material que no entre a la mufla se limpia con metanol y diclorometano. Una vez limpio el material se mantiene tapado con papel aluminio quemado en un lugar limpio para prevenir la acumulación de polvo u otros contaminantes.

Los disolventes usados fueron: Diclorometano, hexano, pentano y metanol alta pureza grado pesticida, B&J Baxter. Agua grado HPLC, B&J Baxter. Como reactivos analíticos se usaron: Alumina neutra de 80-325 mallas, grado cromatográfico, J.T. Baker. Activada a 400° durante 4 horas. Antes de usarse se mantuvo en un desecador. Silica Gel 30, 100-200 mallas, grado cromatográfico, J.T. Baker. Se activó a 400° durante 4 horas, y se mantuvo en un desecador antes de su uso. Cobre granular activado, 20-30 mallas, J.T.Baker.

Estándares de Calibración. Los hidrocarburos clorados usados en la preparación de las soluciones de calibración se muestran en las tablas III para BPC y IV, para pesticidas, respectivamente. Se usaron BPC individuales (28, 70, 74, 82, 95, 97, 110, 136, 169), Ultra Scientific y las mezclas de congéneres CLB-1, N.R.C., Canada. Se prepararon dos mezclas de congéneres de BPC dentro de un intervalo de 4 a 4000 ng/ml a 5 niveles de concentración. Los estándares de calibración para los pesticidas (tabla IV), Protocol Analytical Supplies, su preparación, al igual que los BPC, consistió en dos mezclas dentro del intervalo de 5 a 200 ng/ml, a 5 niveles de concentración.

TABLA III. Estándares de bifenilos policlorados individuales utilizados para su identificación en el estudio.

No.IUPAC	NOMBRE
15	4,4'-DICLOBIFENIL
18	2,2',4-TRICLOROBIFENIL
28	2,4,4'-TRICLOROBIFENIL
31	2,4',5-TRICLOROBIFENIL
40	2,2',3,3'-TETRACLOROBIFENIL
44	2,2',3,5'-TETRACLOROBIFENIL
49	2,2',4,5'-TETRACLOROBIFENIL
52	2,2',5,5'-TETRACLOROBIFENIL
54	2,2',6,6'-TETRACLOROBIFENIL
60	2,3,4,4'-TETRACLOROBIFENIL
70	2,3',4',5-TETRACLOROBIFENIL
74	2,4,4',5-TETRACLOROBIFENIL
77	3,3',4,4'-TETRACLOBIFENIL
82	2,2',3,3',4-PENTACLOROBIFENIL
86	2,2',3,4,5-PENTACLOROBIFENIL
87	2,2',3,4,5'-PENTACLOROBIFENIL
95	2,2',3,5',6-PENTACLOROBIFENIL
97	2,2',3',4,5-PENTACLOROBIFENIL
101	2,2',4,5,5'-PENTACLOBIFENIL
102	2,2',4,5,6'-PENTACLOBIFENIL
103	2,2',4,5',6-PENTACLOBIFENIL
105	2,3,3',4,4'-PENTACLOBIFENIL
110	2,3,3',4',6-PENTACLOBIFENIL
114	2,3,4,4',5-PENTACLOBIFENIL
118	2,3',4,4',5-PENTACLOBIFENIL
121	2,3',4,5',6-PENTACLOBIFENIL
128	2,2',3,3',4,4'-HEXACLOBIFENIL
129	2,2',3,3',4,5-HEXACLOBIFENIL
136	2,2',3,3',6,6'-HEXACLOBIFENIL
137	2,2',3,4,4',5-HEXACLOBIFENIL
138	2,2',3,4,4',5'-HEXACLOBIFENIL
141	2,2',3,4,5,5'-HEXACLOBIFENIL
143	2,2',3,4,5,6'-HEXACLOBIFENIL
151	2,2',3,5,5',6-HEXACLOBIFENIL
153	2,2',4,4',5,5'-HEXACLOBIFENIL
154	2,2',4,4',5,6'-HEXACLOBIFENIL
156	2,3,3',4,4',5-HEXACLOBIFENIL
159	2,3,3',4,5,5'-HEXACLOBIFENIL
169	3,3',4,4',5,5'-HEXACLOBIFENIL
170	2,2',3,3',4,4',5-HEPTACLOBIFENIL
171	2,2',3,3',4,4',6-HEPTACLOBIFENIL
173	2,2',3,3',4,5,6-HEPTACLOBIFENIL
180	2,2',3,4,4',5,5'-HEPTACLOBIFENIL
182	2,2',3,4,4',5,6'-HEPTACLOBIFENIL
183	2,2',3,4,4',5',6-HEPTACLOBIFENIL
185	2,2',3,4,5,5',6-HEPTACLOBIFENIL
187	2,2',3,4',5,5',6-HEPTACLOBIFENIL
189	2,3,3',4,4',5,5'-HEPTACLOBIFENIL
191	2,3,3',4,4',5',6-HEPTACLOBIFENIL
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-OCTACLOBIFENIL
195	2,2',3,3',4,4',5,6-OCTACLOBIFENIL
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-OCTACLOBIFENIL
199	2,2',3,3',4,5,5',6'-OCTACLOBIFENIL
201	2,2',3,3',4,5',6,6'-OCTACLOBIFENIL
202	2,2',3,3',5,5',6,6'-OCTACLOBIFENIL
203	2,2',3,4,4',5,5',6-OCTACLOBIFENIL
205	2,3,3',4,4',5,5',6-OCTACLOBIFENIL
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NONACLOBIFENIL
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NONACLOBIFENIL
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NONACLOBIFENIL
209	DECACLOBIFENIL

Los límites de detección encontrados fueron de 0.002 - 0.28 y 0.50 - 0.78 ng/g

TABLA IV. Estándares de pesticidas y sus límites de detección, utilizados para su identificación en el estudio.

PESTICIDA	LIMITE DE DETECCION (ng/g)
BETA-BHC	0.27
DELTA-BHC	0.22
ALDRIN	0.08
HEPTACLORO EPOXIDO	0.98
GAMMA-CLORDANO	0.09
ALFA-CLORDANO	0.08
p,p-DDE	0.15
ENDOSULFAN II	*
ENDRIN ALDEHIDO	0.13
ENDOSULFAN SULFATO	0.15
ENDRIN CETONA	*
ALFA-BHC	0.22
GAMMA-BHC	0.19
HEPTACLORO	0.11
ENDOSULFAN I	0.07
DIELDRIN	0.62
ENDRIN	0.32
p,p-DDD	0.21
p,p-DDT	0.26
METOXICLORO	*
o,p-DDD	0.22
o,p-DDE	0.12
o,p-DDT	0.04

*No se cuantificaron.

TABLA V. Estándar fortificado (matriz de pesticidas), utilizado como control de calidad en el análisis de muestras.

ALDRIN
GAMMA-BHC (LINDANO)
p,p-DDT
HEPTACLORO
DIELDRIN
ENDRIN

La calibración de los BPC y pesticidas se hizo como parte de las corridas analíticas. La curva de calibración se basó en los cinco niveles de concentración, esta curva se aceptó si presentó una r^2 de 0.995 o mayor para todos los analitos presentes en las mezclas. Como estándar interno usado en todas las muestras y blancos fue el 2,4,5,6-tetracloro-m-xileno (TCMX) y decaclorobifenil (PCB-209), Ultra Scientific, a una concentración de 400 ng/ml. Como estándar externo, dibromo-octafluorobifenil (DBOFB) a una concentración de 400 ng/ml.

Como estándar fortificado, una solución que consta de una matriz de pesticidas organoclorados (tabla V), este estándar se adicionó a unas muestras problema y blancos usados como controles fortificados de calidad.

3.3.1 Preparación, extracción y purificación de la muestra

La preparación de la muestra consistió en secarla a 50°C, homogenizarla y pesar aproximadamente 30 g del sedimento. Se tomó, además una submuestra para determinar el porcentaje de humedad. La extracción de los bifenilos policlorados y pesticidas se llevó a cabo en un Soxhlet con diclorometano durante 12 horas. Se adicionó cobre activado

durante la extracción para eliminar el azufre elemental, el extracto se concentró hasta 1 ml en hexano.

La primer separación de los BPC y pesticidas se hizo por cromatografía de columna empacada alumina/silica-gel. La preparación de las columnas empacadas fué de la siguiente manera; a 10g de alumina activada a 400°C por 4 horas y parcialmente desactivada al 1% con agua destilada, se escurren 20g de silica-gel, activada a 400°C por 4 horas, y parcialmente desactivada al 5% con agua destilada, con diclorometano, se finaliza con 1cm de cobre activado. El diclorometano se desplaza con 50 ml de pentano. Se coloca el extracto concentrado en 1ml de hexano y se eluye con 200ml de una mezcla de 50:50 v/v diclorometano, pentano. Posteriormente se concentró a un ml en hexano y se analizaron los BPC y pesticidas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP-5890 equipado con un detector de captura de electrones (^{63}Ni), con un automuestreador HP-7673A y un integrador PE Nelson. Se uso una columna capilar J&W, DB-5 de 30m de longitud, 0.25mm d.i., película de 0.25 μm . El gas transportador fué nitrógeno UAP(ultra alta pureza).

3.3.2. Analisis cromatográfico (CG/DCE)

Las condiciones de operación del cromatografo de gases fueron las siguientes ;

Características: Sistema de inyección split/splitless, automuestreador e integrador

Inyección: Splitless

Volumen de inyección: 1 μ l

Temperaturas: temperatura del inyector 275°C

temperatura del detector 325°C

Programa del Horno:

temperatura inicial 50°C por 3 min

primer rampa 4°C/min hasta 170°C

pausa isotérmica 0 min

segunda rampa 1°C/min hasta 210°C

pausa isotérmica 0 min

tercer rampa 4°C/min hasta 300°C

pausa isotérmica 10 min a 300°C

tiempo de equilibrio entre cada corrida: 3 min .

3.3.3. CONTROL DE CALIDAD.

El Control de Calidad se constituyó mediante un grupo de 15 muestras que conforman una corrida, la cual va acompañada por un blanco adicionado

con estándar interno, una muestra duplicada al azar de las 15 muestras problema de la corrida a analizar adicionada con estándar fortificado y por último un blanco fortificado adicionado con estándar interno y estándar fortificado.

BLANCOS. El análisis de blancos adicionados con estándar interno no deben contener ningún compuesto de interés a concentraciones mayores de 3 veces el límite de detección. Los controles con estándar fortificado deben estar de 3 a 10 veces el límite de detección de los niveles de analitos agregados. El promedio de recuperación para todos los analitos, excepto para el gamma-BHC varía entre el 40 y 120%. La recuperación del Gamma-BHC es aceptable si es mayor del 10%.

La identificación de los BPC y pesticidas se realizó con base a los tiempos de retención obtenidos a partir de los estándares individuales, y sus señales en los cromatogramas se registraron en el integrador PE-NELSON, el cual de manera automática calculó el área de cada señal. Sin embargo, debido a que la mayoría de los integradores automáticos tienen fallas al limitar las áreas de las señales, se procedió a corregir las áreas manualmente en el mismo integrados PE-NELSON. En la figura 5, se muestra el cromatograma de la mezcla I de estándares individuales de BPC el cual consta de; TCMX, 18, 15, 34, 54, 31, 49, 44, 40, 70, 95, 121, 101, 86, 87, 77, 82, 151, 118, 153, 141, 138, 159, 187, 156, 180, 170, 199, 196, 195, 194, y 209. Se puede observar

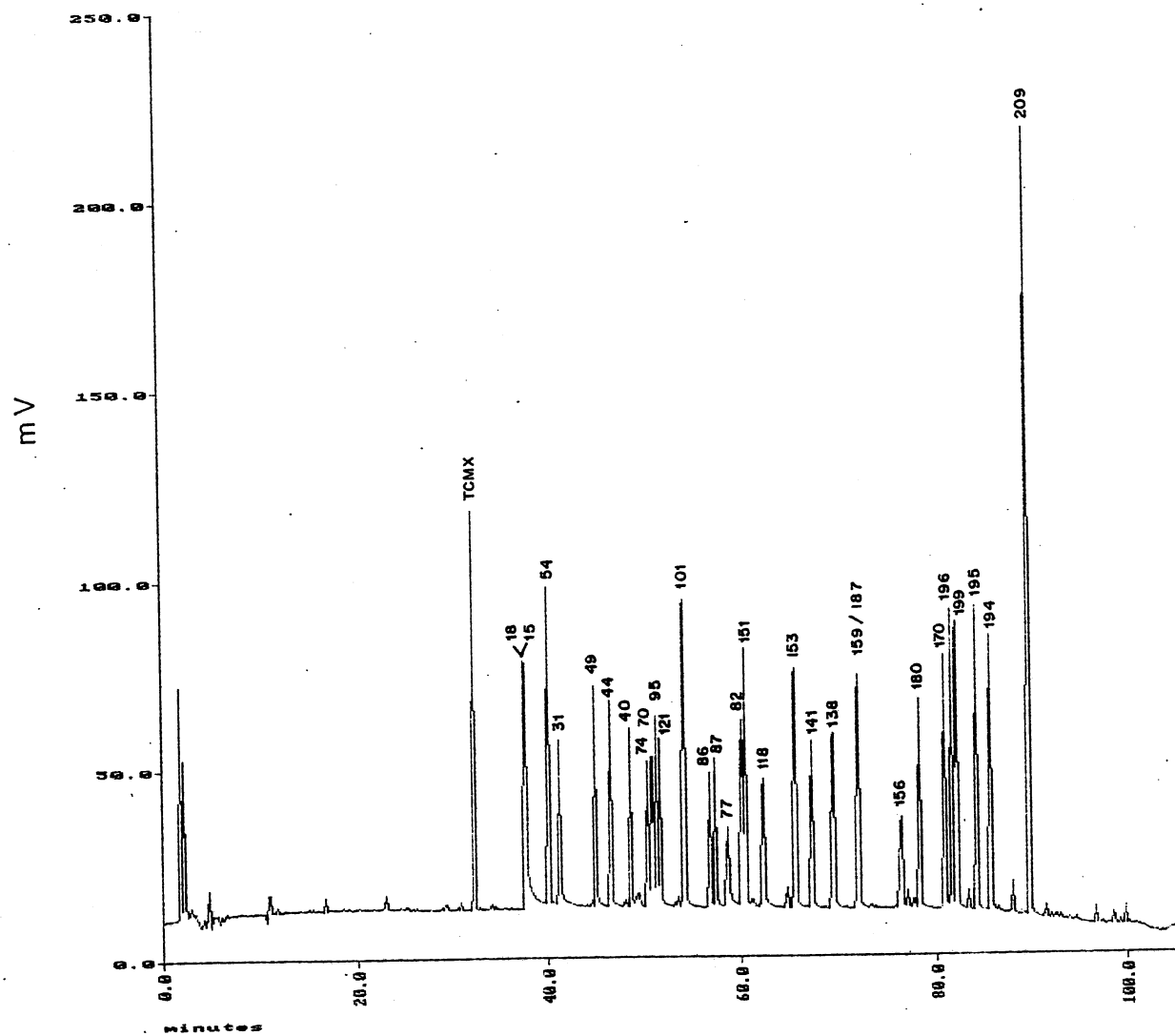


Figura 5. Cromatograma de la mezcla I de estándares de Bifenilos Policlorados.

que la primer señal, después del disolvente, corresponde al TCMX y la última señal al BPC 209, éstos compuestos conforman los estándares internos que abarcan todo el intervalo de posible detección de algún compuesto de interés. Los BPC 159/187 coeluyen.

En la figura 6 se presenta el cromatograma obtenido para la mezcla II de BPC, constituido por los siguientes congéneres individuales: TCMX, 15, 28, 52, 103, 60, 97, 136, 110, 154, 143, 114, 105, 153, 137, 129, 182, 183, 128, 185, 202, 171, 173, 201, 191, 169, 199, 203, 189, 208, 207, 205, 206, y 209. Los BPC 171/202 coeluyen.

En la figura 7 se presenta el cromatograma obtenido para la mezcla A de pesticidas que se constituye por: TCMX, beta-BHC, delta-BHC, aldrin, heptacloro epoxido, gamma-clordano, alfa-clordano, p,p-DDE, endosulfan II, aldehido endrin, endosulfan sulfato, endrin cetona y BPC 209.

En la figura 8 se muestra el cromatograma que representa a la mezcla B de pesticidas formada por: TCMX, alfa-BHC, gamma-BHC, heptacloro, o,p-DDE, endosulfan I, o,p-DDD, dieldrin, endrin, o,p-DDT, p,p-DDD, p,p-DDT, metoxicloro y BPC 209.

La figura 9 muestra el cromatograma del estándar fortificado y en la tabla 5 se presenta la matriz de pesticidas del estándar. En el cromatograma se pueden observar dos señales que no se presentan cuantificadas. El aseguramiento de la calidad de la técnica analítica desarrollada se cuidó

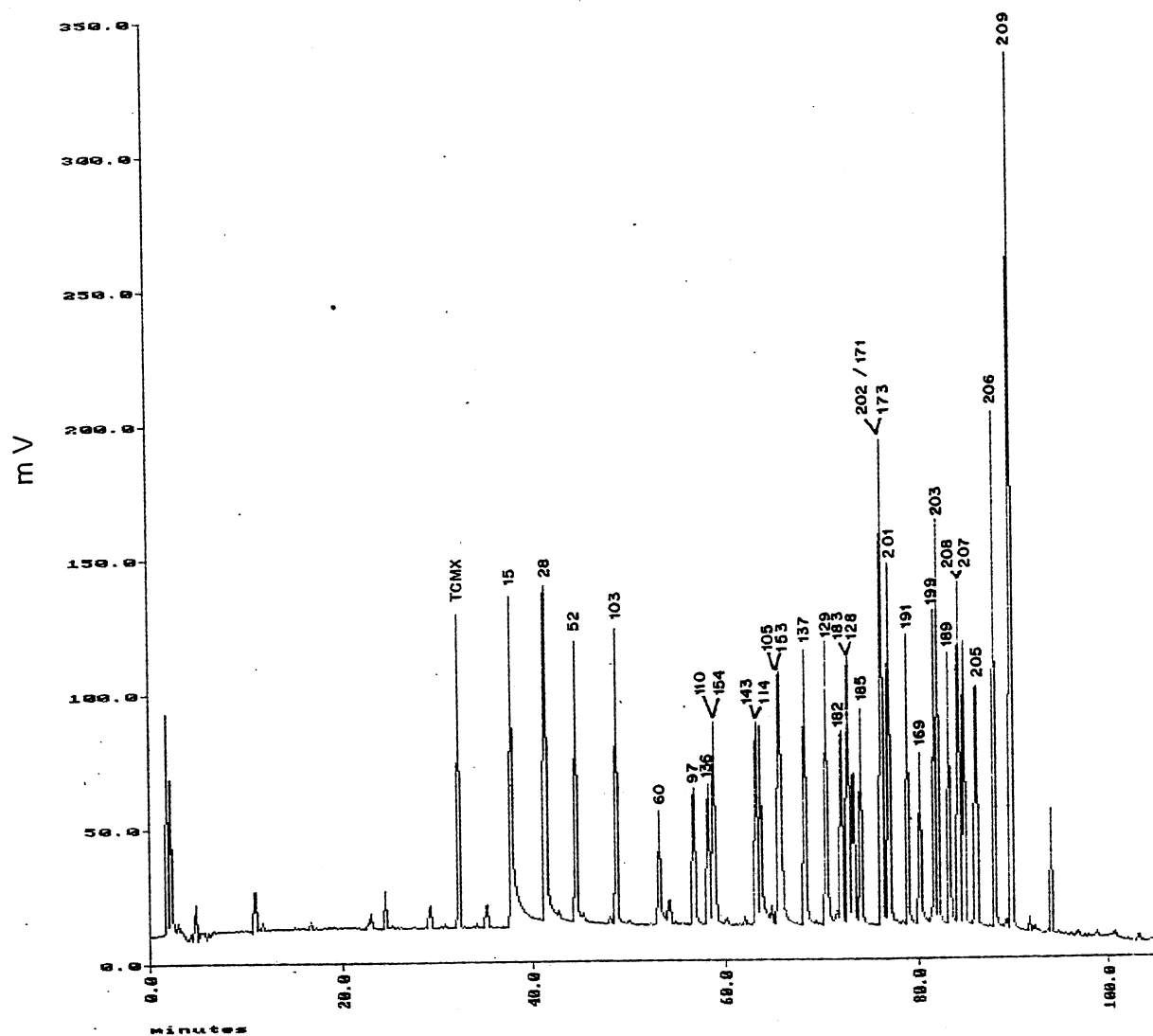


Figura 6. Cromatograma de la mezcla II de estándares de Bifenilos Policlorados.

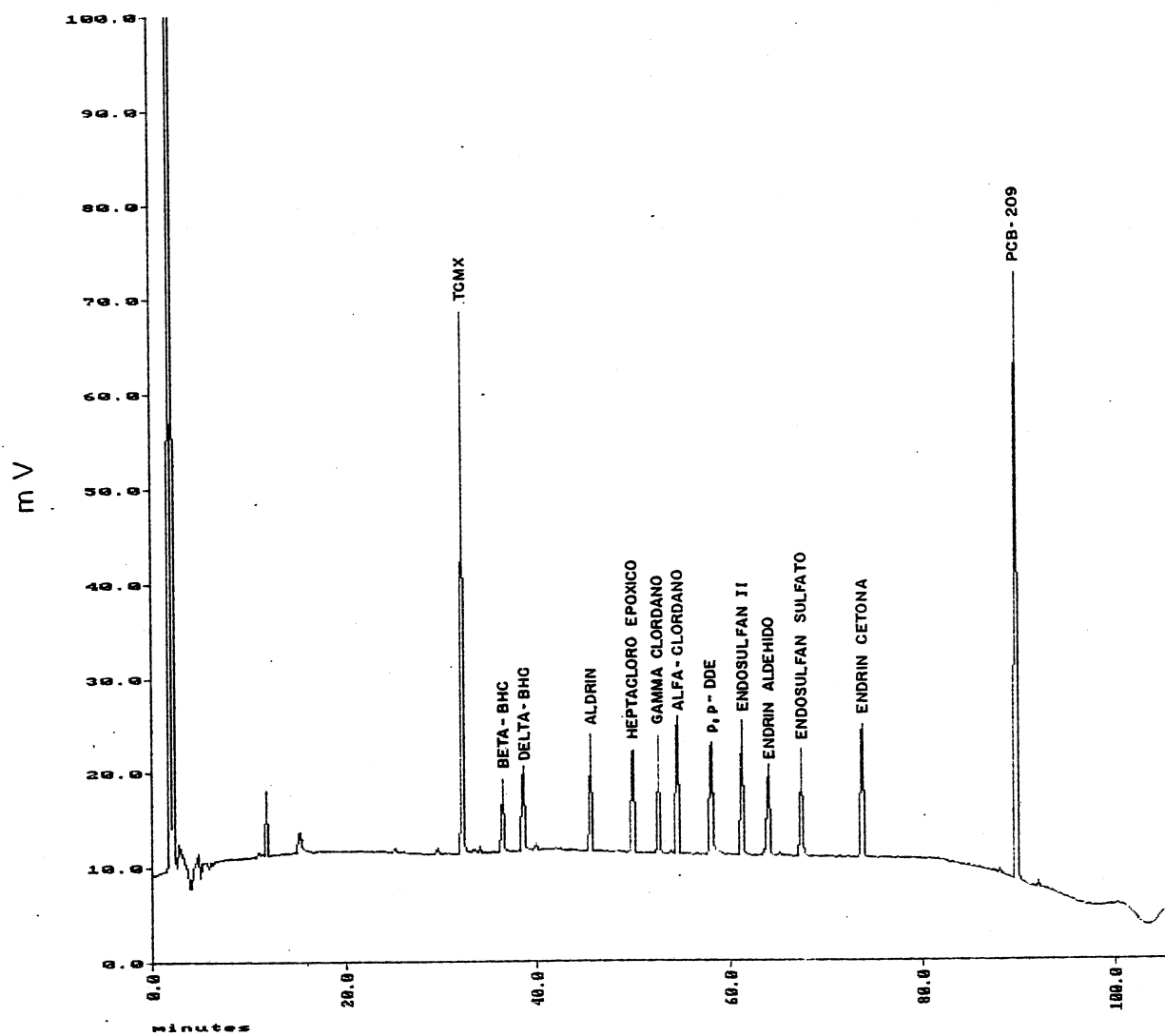


Figura 7. Cromatograma de la mezcla A de estándares de pesticidas.

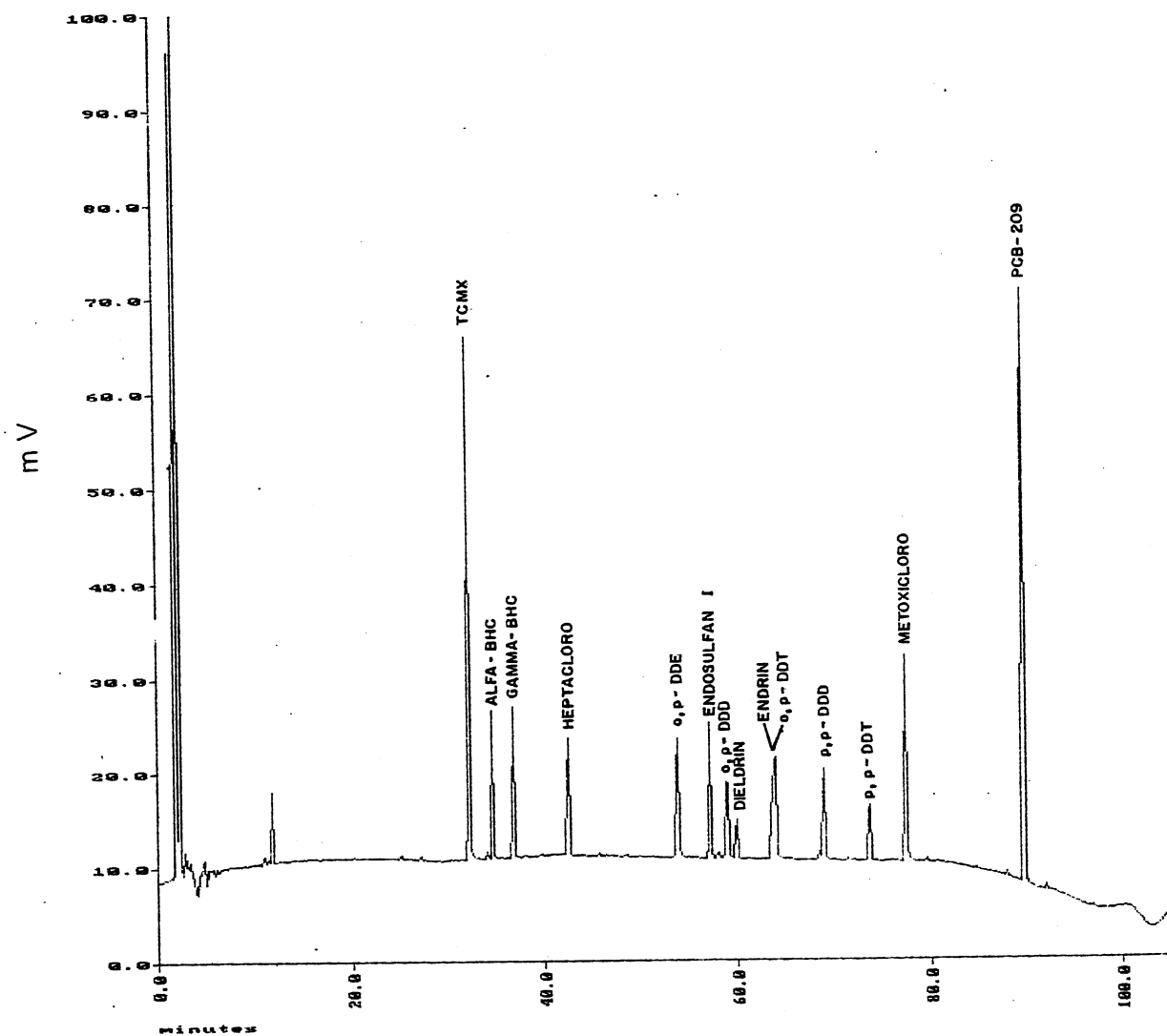


Figura 8. Cromatograma de la mezcla B de estándares de pesticidas.

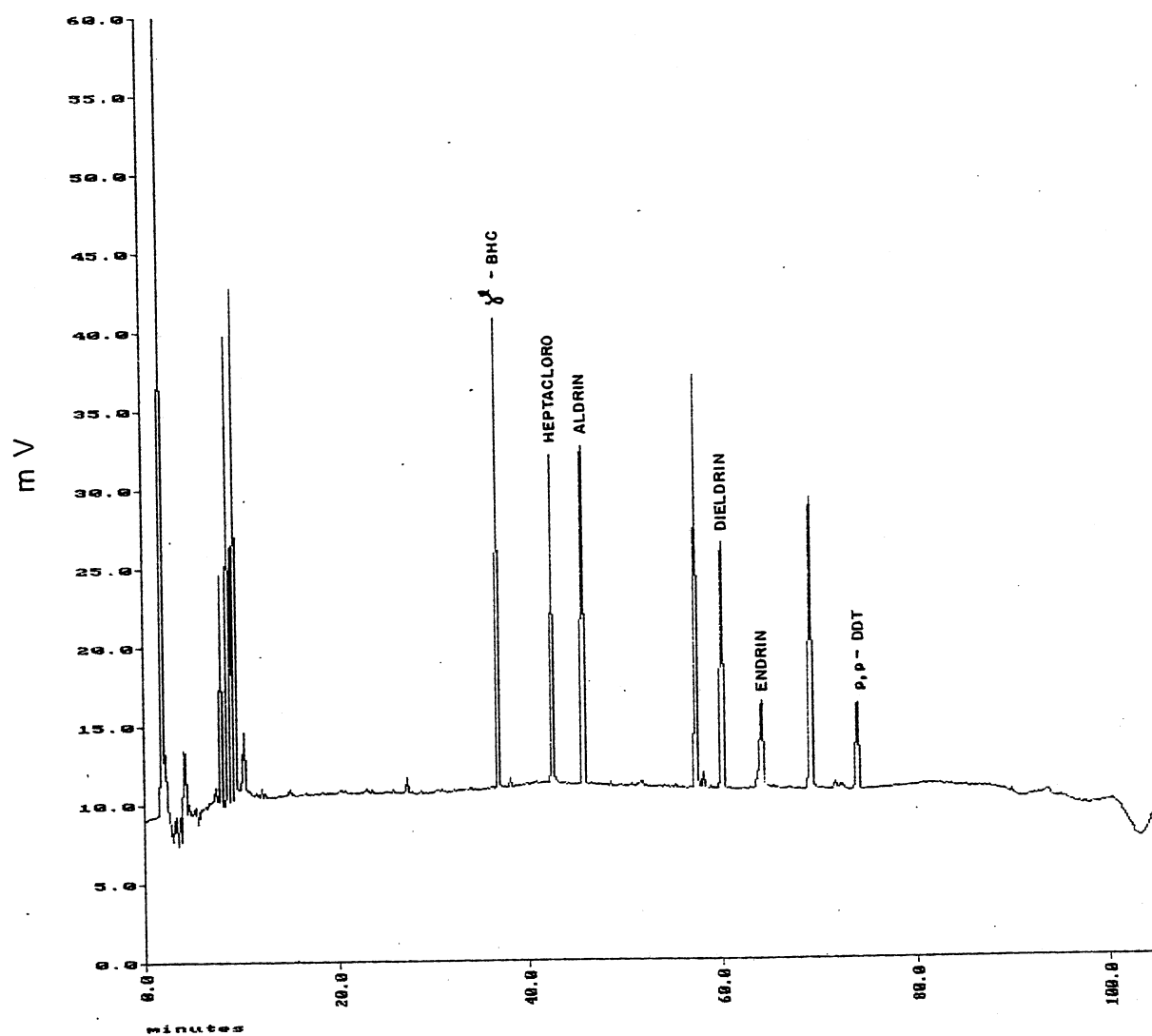


Figura 9. Cromatograma del estándar fortificado de pesticidas.

detalladamente con el objetivo de que los resultados obtenidos representen una alta calidad de datos base de concentración de contaminantes encontrados en las zonas de estudio. Para ello se siguió un control de recuperación de los estándares internos tanto en blancos como en cada una de las muestras problema. El promedio de recuperación para las muestras analizadas de la zona fronteriza fué de 85.60 % para TCMX y 87.22% para el BPC 209. Para las muestras analizadas en la Bahía de Todos Santos fué de 84.72% para el TCMX y 86.71% para el BPC 209.

En la figura 10 se muestra el cromatograma para un blanco adicionado con estándar interno, la recuperación fué de 99.14 y 104.6 % para el TCMX y BPC 209, respectivamente. Las señales a tiempos de retención de 44.5 y 45.46 min son debidas a la adición de solución estándar de 9,10-dihidroantraceno.

En la figura 11, muestra el cromatograma para un blanco fortificado cuya recuperación de estándares fué; TCMX-9.81%, BPC 209-81.35%, gamma-BHC-64%, heptacloro-68.86%, aldrin-104%, dieldrin-51.66%, endrin-39.28%, p,p-DDT-100%.

En la figura 12, se muestra el cromatograma para una muestra fortificada (Bahía de Todos Santos-estación 1), los porcentajes de recuperación fueron: TCMX - 79.38% , BPC 209- 82.77%, gamma-BHC - 70.43%, heptacloro-77.5%, aldrin-86.42%, dieldrin-42%, endrin-41%, p,p-DDT-102%.

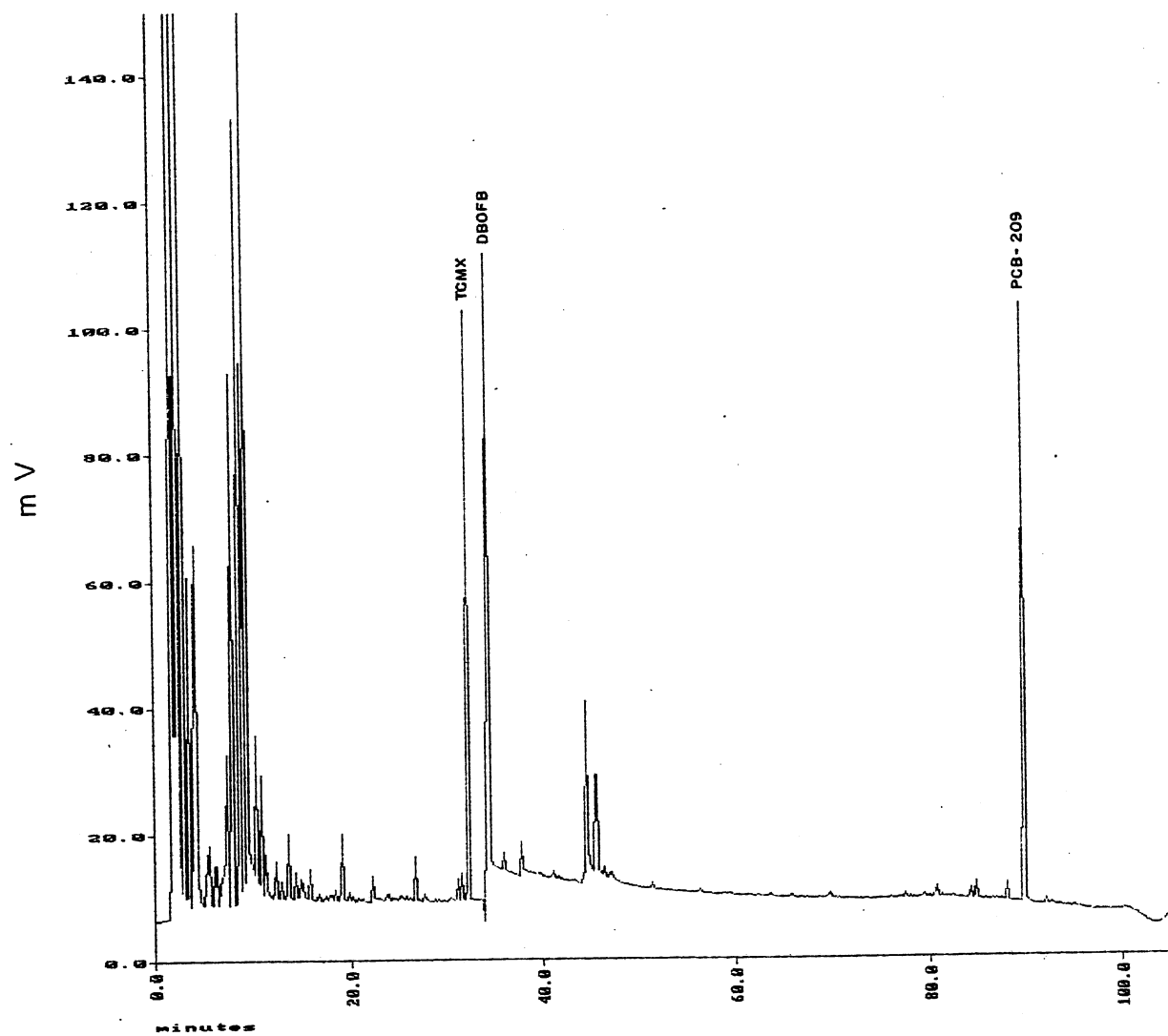


Figura 10. Cromatograma de un blanco adicionado con estándar interno y estándar externo.

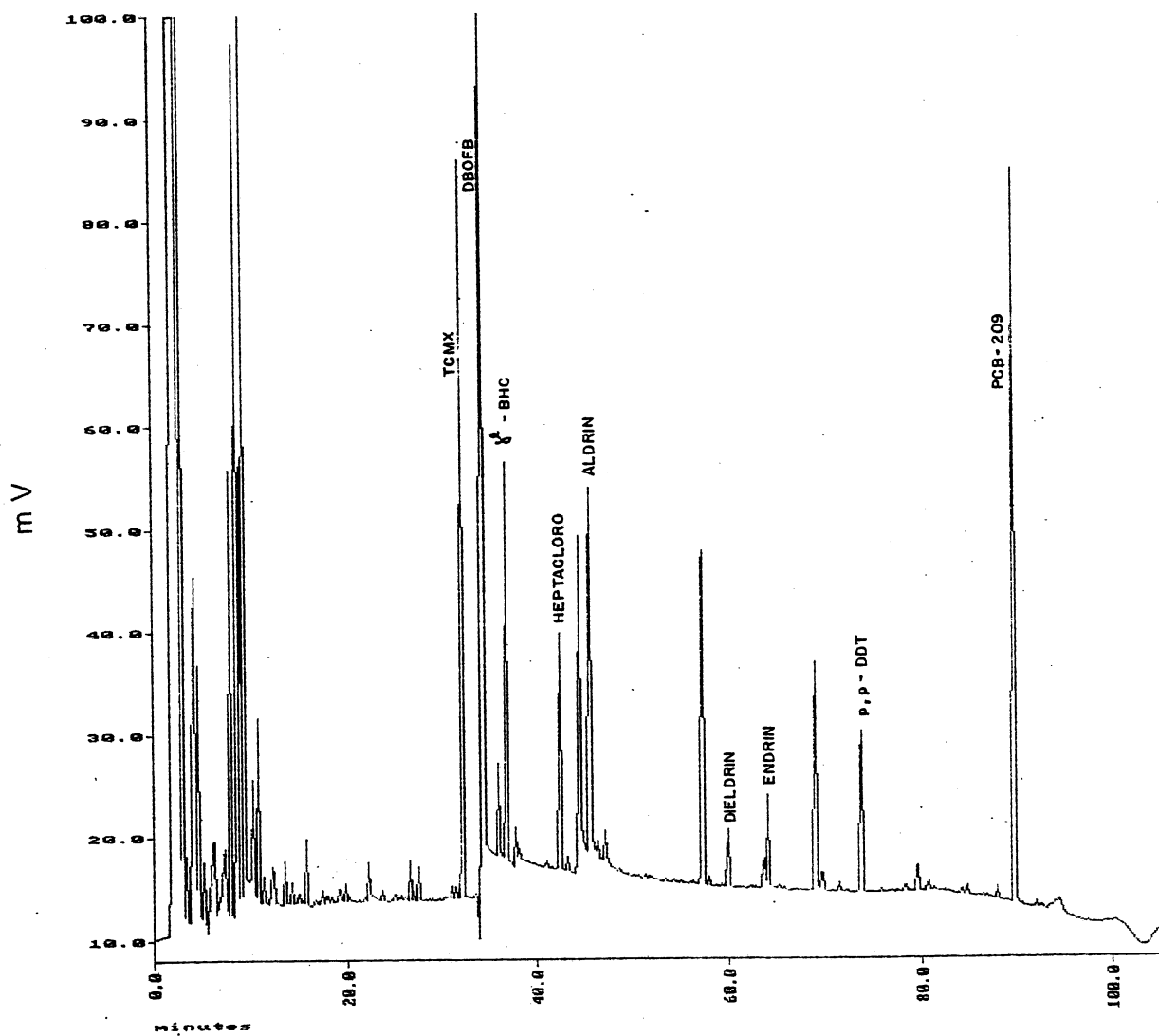


Figura 11. Cromatograma de un blanco fortificado.

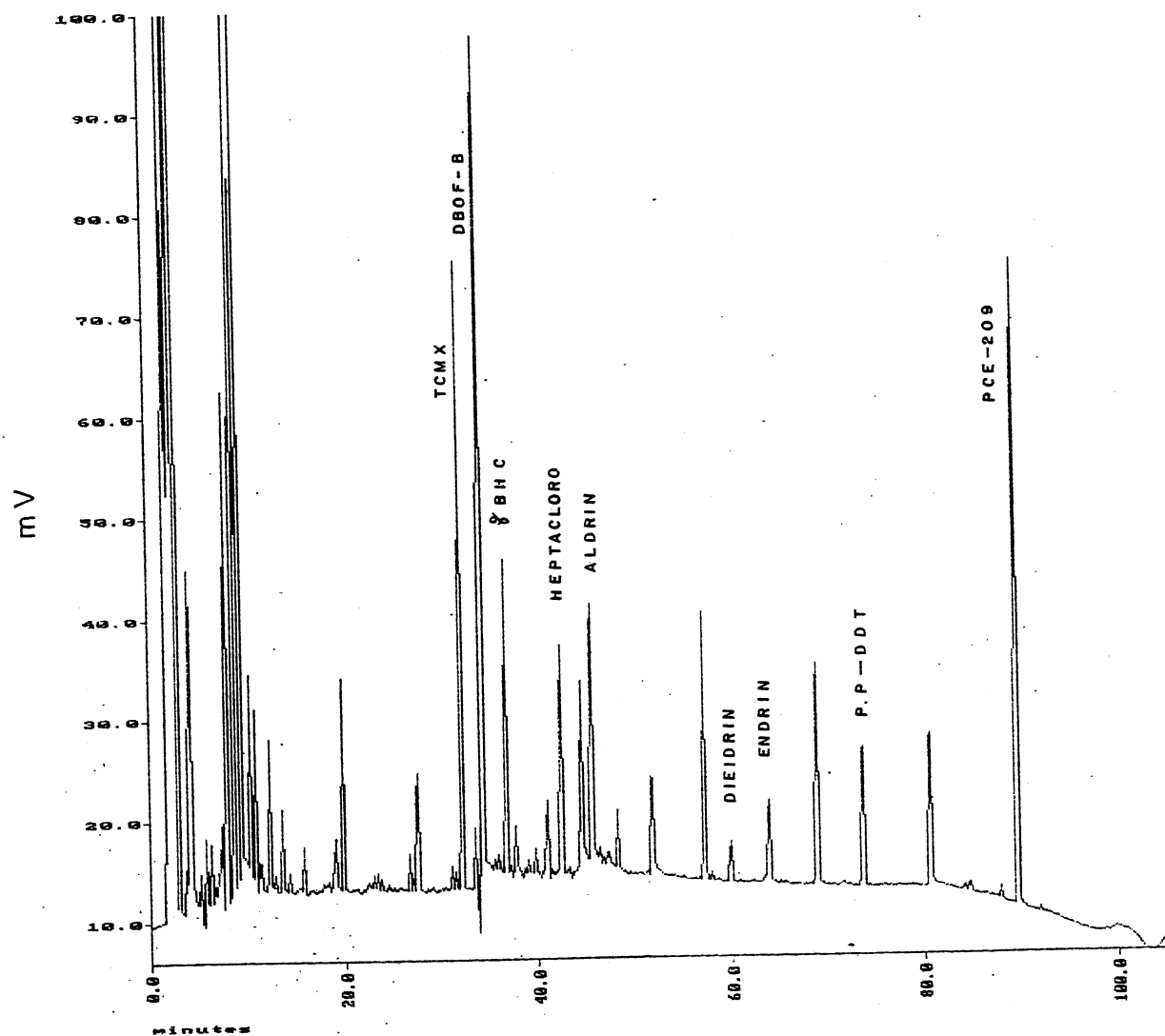


Figura 12. Cromatograma de la muestra de la estación 1, ubicada en la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California.

3.3.4. CALCULOS DE LA CONCENTRACION DE BPC Y PESTICIDAS.

Todos los cálculos se basan en el estándar interno agregado antes de la extracción y purificación. Dicha concentración para cada analito en la muestra fué de la siguientes forma;

$$C = A \cdot (Aa/Asi)^B \cdot (Isi/Sw)$$

donde:

A = constante

B = constante

Aa = área del analito de interés

Asi = área del estándar interno (TCMX)

Isi = cantidad de estándar interno agregado a la muestra

Sw = peso seca de la muestra.

Para cada muestra se agrega una cantidad específica de estándar interno. La recuperación de este compuesto se determina usando la respuesta del estándar externo (DBOFB) adicionado al extracto final, justo antes de su análisis en el CG/DCE.

$$\% \text{ Recuperación} = \text{AREA TCMX} / \text{AREA DBOFB} \cdot 100 .$$

4. RESULTADOS

Zona Costera Fronteriza México-EUA.

Los bifenilos policlorados detectados a concentraciones mayores al límite de detección, se resumen en la tabla VI. Las concentraciones se reportan en ng g^{-1} de peso seco, la nomenclatura usada para la identificación de los isómeros y congéneres de BPC en este trabajo es la propuesta por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). De los diversos BPC analizados los que se detectaron en la zona costera fronteriza fueron: 28, 70, 74, 82, 87, 95, 97, 101, 105, 110, 118, 121, 128, 129, 138, 141, 143, 151, 159/187, 180, 183, 191, 194, 195, 199, 203, y 206. Cabe señalar que los BPC marcados como 158/187 significa que ambos congéneres coeluyen. El intervalo de concentración de éstos compuestos fué de 0.01 a 29.9 ng g^{-1} . Las estaciones que mostraron el mayor número de congéneres fueron: C, D, y B con 20, 13 y 11 BPC individuales, ubicadas en el sur de California (EUA) cercanas a a descarga de Point Loma, y las estaciones 9, y 13 en el lado mexicano, con 13 y 10 BPC. Las estaciones con menor número de BPC detectados fueron: la estación A, con 4 BPC, ubicada en la parte americana y las estaciones 3, 10, 11, y 12 con 3 BPC cada una, ubicadas en la parte

TABLA VI. Bifenilos Policlorados en sedimentos sup(ng/g). Zona Costera Fronteriza Méx-EU

[illegible]

nd. no detectado a concentraciones iguales o menores al límite de detección

mexicana. Las estaciones 2, 6, 7, 8, no se muestran en la tabla VI por que en ellas no se detectaron BPC a concentraciones mayores al límite de detección.

Los BPC con mayor frecuencia detectados en la mayoría de las muestras analizadas de ésta zona fueron, en orden de mayor frecuencia: 95, 28, 105, 101, 118, 110 y 138. Excepcionalmente se detectaron los BPC 70, 183, 195, y 203 en la muestra de la estación C y los BPC 129, y 141 en la estación 13.

Los resultados presentados en la tabla VI muestran las concentraciones de los BPC individuales. En este estudio se sumaron las concentraciones de los BPC individuales de cada estación y se representaron como Σ BPC, de esta manera, se analizan y comparan estadísticamente los residuos de BPC en las muestras. El intervalo de concentración de Σ BPC fué de 0.61 a 36.33 ng g⁻¹. Las estaciones que muestran las más altas concentraciones como Σ BPC fueron: 3, 11 y C con 36.33, 22.98 y 19.78 respectivamente. La estación que presentó menor concentración fué la 12 con 0.61 ng g⁻¹. Las diez estaciones restantes presentaron un intervalo de concentración de 2.34 a 8.40 ng g⁻¹. La mediana calculada para los datos presentados en la tabla VI fué de 6.08, y la media de 9.72 ng g⁻¹.

Los pesticidas detectados en la zona costera fronteriza se resumen en la tabla VII. Las concentraciones se reportan en ng g⁻¹ de peso seco. Los compuestos identificados y cuantificados a concentraciones mayores a sus

TABLA VII. Pesticidas en sedimentos superficiales (ng/g). Región Costera Fronteriza México-EUA.

[illegible]

nd. no detectado a concentraciones menores o iguales al límite de detección

límites de detección fueron: beta-BHC, gamma-clordano, p,p-DDE, endosulfan sulfato, gamma-BHC, endrin, p,p-DDD, y o,p-DDE. El intervalo de concentración fué de 0.10 a 3.36 ng g⁻¹. En la estación C se detectó el mayor número de pesticidas, en las demás estaciones presentadas en la tabla VII se identificaron solamente 1 ó 2 pesticidas. Debido a que en los sedimentos de las estaciones 2, 6, 7, y 8, no se detectaron pesticidas en concentraciones mayores a sus límite de detección, no se muestran en la tabla VII. El metabolito p,p-DDE fué el pesticida que se identificó con mayor frecuencia en las estaciones presentadas en la tabla VII.

Debido a que las frecuencias de los diferentes pesticidas varía de uno a cuatro a excepción del p,p-DDE, los pesticidas de cada estación se sumaron para obtener un total de pesticidas (Σ PEST), de la misma manera que con los BPC y así compararlos estadísticamente. El intervalo de concentración de Σ PEST fué de 0.70 a 4.65 ng g⁻¹. De ésta manera las estaciones con mayor concentración fueron: C y D, con 4.65 y 2.39, ambas aledañas a la descarga de aguas residuales de Point Loma. Las menores concentraciones se presentaron en las estaciones A con 0.86 ubicada en la parte norteamericana, y las estaciones 1, 14, y 13 con 0.70, 0.77, y 0.82, respectivamente. De las diez estaciones restantes se presentaron en un promedio de 1.23 ng g⁻¹. La mediana calculada para los resultados mostrados en la tabla VII, fué de 1.21 y la media de 1.43 ng g⁻¹.

En las figuras 13 a 15 se muestran los cromatogramas de las estaciones C, 1 y 8 de la zona costera fronteriza México-EUA. La selección de los cromatogramas, C y 3, se hizo con base a las concentraciones encontradas en las muestras en de las estaciones, en el caso de la estación C, ubicada cerca de la descarga de las aguas residuales de Point Loma y la estación 1 cercana al estuario de Tijuana. El cromatograma de la estación 8 se seleccionó por ser una de las estaciones en la que no se detectaron BPC ni pesticidas.

En la figura 13 se puede observar el cromatograma obtenido para la estación C, ésta estación es la que presentó el mayor número de BPC individuales y la mayor concentración como Σ BPC, asimismo, el mayor número de pesticidas detectados y la mayor concentración como Σ PEST. Los estándares internos presentaron una recuperación del 90.1 % para el TCMX y 88.16% para el BPC 209. Estos estándares se observan en las señales de mayor área en el cromatograma.

En la figura 14, se presenta el cromatograma de la estación 1. Los porcentajes de recuperación de los estándares internos fueron; 91.69% para el TCMX y 97.91% para el BPC 209. La diferencia observada entre este cromatograma y el anterior es notable, este cromatograma no presenta tantas señales de compuestos identificables.

Figura 13. Cromatograma de la estación C, de la zona fronteriza México - E. U. A.

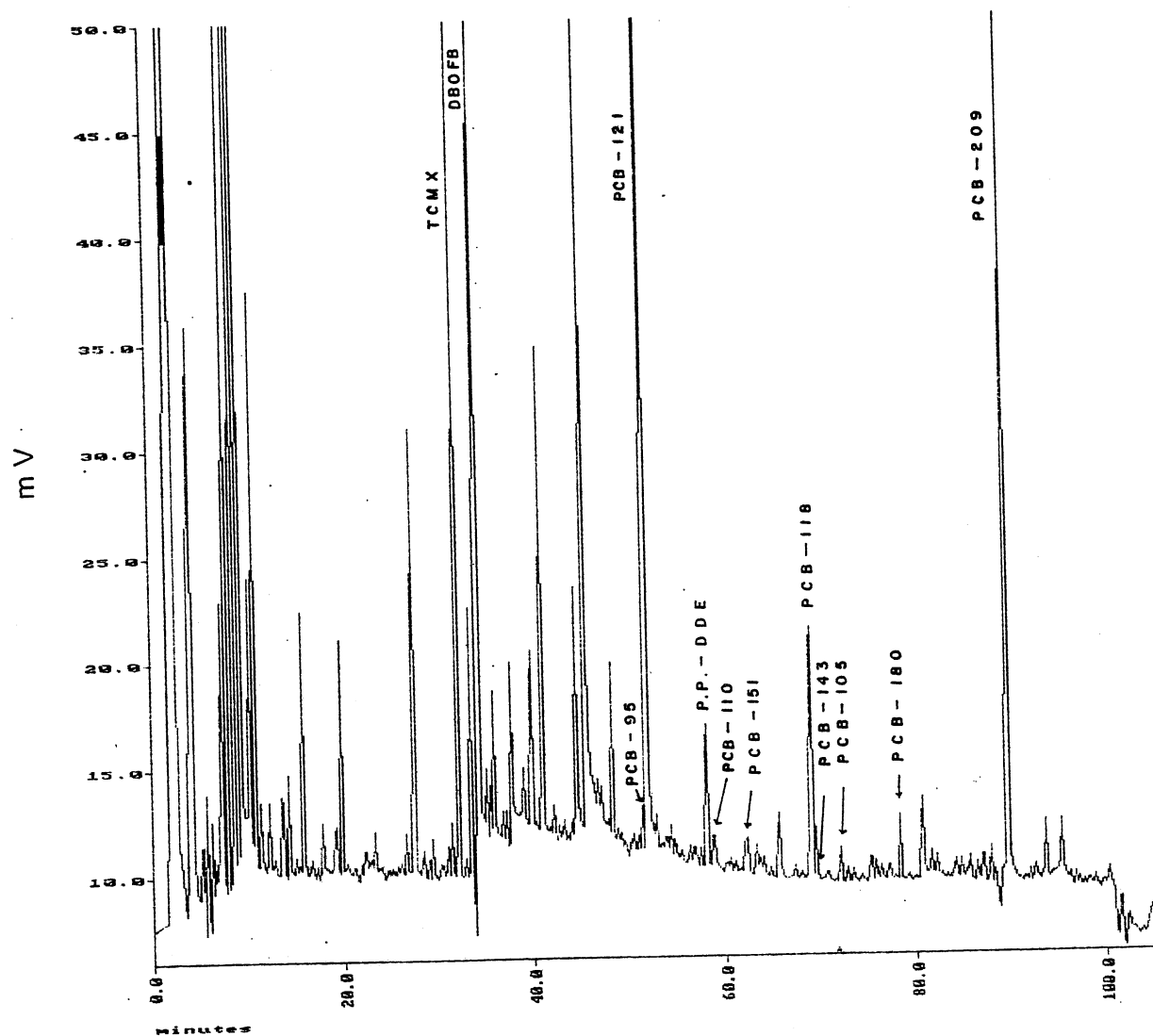


Figura 14. Cromatograma de la estación 1, de la zona costera fronteriza México - E.U. A.

La figura 15, representa el cromatograma de la estación 8, en la cual no se detectaron BPC ni pesticidas. El porcentaje de recuperación de los estándares internos fué de 78.02 % para el TCMX y del 78.95% para el BPC 209. Cabe señalar que las señales a tiempos de retención de 44.5, 45.46 y 80.74 min, corresponden a las señales de los estándares de 9,10-dihidroantraceno, los dos primeros, y a la pregnenolona, la señal final.

Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California.

En la tabla VIII se resumen los niveles de los BPC identificados y detectados a concentraciones mayores a sus límites de detección. La concentración se reporta en ng g^{-1} de peso seco. De los BPC analizados los detectados en la bahía fueron: 28, 74, 87, 95, 101, 103, 110, 114, 118, 121, 138, 141, 143, 151, 153, 154, 156, 173, 180, 182, 185, 189, 194, 196, 205, y 206. El intervalo de concentración de BPC individuales va de 0.03 a 64.3 ng g^{-1} . Las estaciones con mayor número de BPC detectados fueron: G, y 3, con 16 y 7 BPC, respectivamente, ubicadas una en el puerto y la otra cercana a las islas de Todos Santos, respectivamente y las estaciones 4, 5 y A5 con 6 BPC cada una, ubicadas en el transecto trazado de las islas hacia San Miguel y la muestra de la estación A5, en la isobata de los 5m en San Miguel.

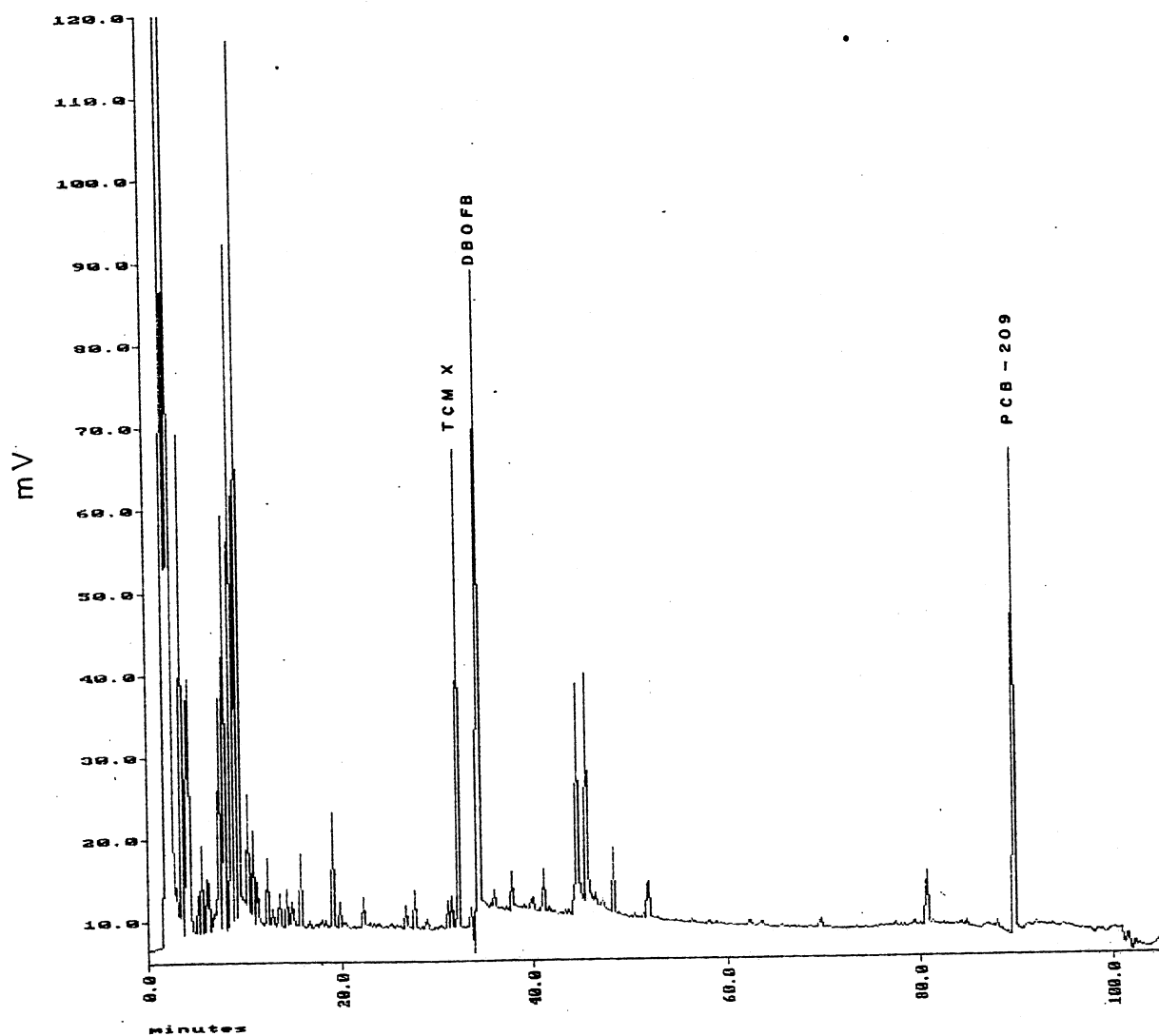


Figura 15. Cromatograma de la estación 8, de la zona costera
fronteriza México - E.U.A.

TABLA VIII. BIFENILOS POLICLORADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES. (ng/g). BAHIA DE TODOS SANTOS, ENSENADA, B.C.

	A5	A10	C10	F5	G	I10	K5	3	4	5	6	7	9	11	12	13	15
28	nd	nd	nd	nd	1.8	nd	nd	1.09	0.36	0.37	nd	nd	0.38	0.25	0.15	nd	nd
74	0.62	nd	0.54	1.25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.37	1.81	nd	nd	nd	nd
87	0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.89	nd	nd	nd	nd
95	1.31	0.85	0.74	0.71	18.8	0.93	1.52	nd	7.92	13.2	10.5	1.53	nd	nd	0.79	1.69	5.33
101	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.07	nd	nd	0.09	nd	nd	nd	nd	nd	nd
103	nd	nd	nd	nd	0.62	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
110	0.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.1	nd	nd
114	nd	nd	nd	nd	11.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
118	0.13	0.05	0.06	nd	nd	0.05	nd	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
121	nd	nd	nd	nd	nd	2.48	1.56	nd	nd	nd	nd	0.06	nd	64.3	nd	1.99	nd
138	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.18	0.07	nd	0.23	nd	nd	nd	nd	nd	nd
141	nd	nd	nd	nd	0.87	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
143	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.23	nd	nd	nd	0.39	nd	nd	nd
151	nd	nd	nd	nd	0.41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
153	nd	nd	nd	nd	1.79	nd	0.05	nd	0.2	1.96	nd	0.07	nd	nd	nd	nd	nd
154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.8
156	nd	nd	nd	nd	0.29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
173	nd	nd	nd	nd	0.14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
180	nd	nd	nd	nd	0.7	nd	nd	0.06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
182	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.21	0.15	0.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
185	nd	nd	nd	nd	0.36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
189	nd	nd	nd	nd	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
194	nd	nd	nd	nd	2.86	nd	nd	nd	nd	nd	1.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd
196	nd	nd	nd	nd	3.27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
205	nd	nd	nd	nd	0.44	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
206	nd	nd	nd	nd	0.09	nd	nd	nd	0.07	0.07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd. no detectado a concentraciones menores o iguales al límite de detección

La tabla VIII muestra que el BPC 95 se detectó con mayor frecuencia mostrando un intervalo de concentración de 0.71 a 18.8, le siguieron los BPC 28 con concentraciones que fueron de 0.15 a 1.8, el BPC 153 a concentraciones de 0.05 a 1.79 y por último el BPC 121 que mostró mayor variabilidad con concentraciones de 0.06 a 64.3 ng g⁻¹. La estación 11, excepcionalmente presentó la concentración de 64.3 ng g⁻¹. Los BPC 103, 114, 141, 151, 156, 173, 185, 189, 196, y 205 sólo se detectaron en la estación G, ubicada en la rada portuaria. Y el BPC 154 únicamente se detectó en la estación 15. Las estaciones B5, B10, D5, D10, E5, E10, F10, H5, H10, I5, J5, J10, Y K10 ubicadas a lo largo de la línea de costa a las isobatas de 5 y 10m, y las estaciones 1, 2, 10, y 14 ubicadas en la bahía abierta no se presentan en la tabla VIII por no haberse detectado BPC a concentraciones mayores al límite de detección.

El intervalo de concentración de Σ BPC para las estaciones mostradas en la tabla VIII fué de 0.90 a 64.9 ng g⁻¹, las estaciones con mayor concentración fueron: 11, G, 5 y 6 con 64.97, 43.97, 16, y 12.37, respectivamente. Las estaciones 4, 15 y 9 presentaron concentraciones de 8.77, 6.13 y 6.08, respectivamente. El resto de las estaciones mostradas en la tabla VIII presentaron concentraciones que fueron de 1.33 a 3.46 ng g⁻¹. La mediana calculada para las concentraciones presentadas en la tabla VIII fué de 3.46 y el promedio de 10.65 ng g⁻¹.

Los pesticidas detectados en ésta zona se presentan en la tabla IX, reportándose las concentraciones en ng g^{-1} de peso seco. Los compuestos identificados fueron: alfa-BHC, beta-BHC, delta-BHC, gamma-BHC, gamma-clordano, heptacloro epóxido, endrin, aldehído endrin, y el metabolito p,p-DDE. El intervalo de concentración fué de 0.10 a 2.76 ng g^{-1} . El pesticida detectado en un 88% de las muestras analizadas, fué el p,p-DDE, seguido por el gamma-BHC en un 29% de frecuencia. Las estaciones que presentaron un mayor número de pesticidas fueron: 3, y 6. En las estaciones H10, I10, 7 y 15, el único pesticida detectado fué el p,p-DDE en un intervalo de concentración de 0.16 a 0.30 ng g^{-1} . La estación 8 presentó únicamente el pesticida endrin (0.43 ng g^{-1}). El resto de las estaciones presenta por lo menos dos pesticidas. Las estaciones A10, B5, B10, C10, D5, D10, E5, E10, F5, F10, H5, I5, J5, J10, K5, K10, 1, y 2, no son mostradas en la tabla IX por no haberse detectado pesticidas en concentraciones mayores a sus límites de detección.

Como ΣPEST el intervalo de concentración obtenido fué de 0.16 a 4.44 ng g^{-1} . Las mayores concentraciones se observaron en las estaciones 6, 11 y 5 con valores de 4.44, 3.81 y 3.58 ng g^{-1} , respectivamente. Por otra parte, las estaciones 7, 8 y 15, ubicadas en la bahía abierta mostraron un intervalo de 0.16 a 0.47 ng g^{-1} . El resto de las estaciones de la tabla IX se encontraron en un intervalo de concentración de 1.39 a 2.81 ng g^{-1} . La mediana calculada para

TABLA IX. Pesticidas en sedimentos superficiales (ng/g). Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California.

Pesticidas/estación	A5	G	H10	I10	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ALFA-BHC	nd	nd	nd	nd	0.3	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BETA-BHC	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.76	0.96	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DELTA-BHC	nd	nd	nd	nd	0.59	nd	nd	0.44	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
GAMMA-BHC	nd	0.34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.61	2.16	nd	0.54	0.72	nd
GAMMA-CLORDANO	0.1	nd	nd	nd	0.16	0.16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.1	nd	nd	nd
HEPTACLORO EPOXI	nd	0.13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ENDRIN	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.38	nd	0.43	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ALDEHIDO ENDRIN	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.83	nd	nd	0.95	nd	nd	nd
p,p-DDE	0.22	nd	0.3	0.16	1.77	1.21	0.82	1.97	0.25	nd	1.28	0.96	1.66	0.76	0.85	0.73	0.28

nd. no detectado a concentraciones menores o iguales al límite de detección

concentraciones mostradas en la tabla IX fué de 1.45 y el promedio de 1.58 ngg^{-1} .

En las figuras 16 y 17 se muestran los cromatogramas de las estaciones G, y D5 de la Bahía de Todos Santos. La estación G, ubicada en el puerto de Ensenada, representa la estación con más BPC detectados, la estación D5, en cambio, representa una de las estaciones sin BPC ni pesticidas detectados a concentraciones mayores a sus límites de detección.

En la figura 16, el cromatograma de la estación G, cuyos porcentajes de recuperación de las estándares internos fueron 72.32 y 61.91 % para el TCMX y BPC-209, respectivamente, presentó mucha variabilidad en su línea base, debido a interferencias por sustancias diferentes a las analizadas en este trabajo.

La figura 17, corresponde al cromatograma de la estación D5, los porcentajes de recuperación de los estándares internos en este caso, fueron del 93.43 % para el TCMX y del 97.37 % para el BPC 209. Este cromatograma es representativo de los que no presentaron señales para BPC ni pesticidas en la bahía. Es importante señalar que la presencia de las señales a los tiempos de retención de 44.5, 45.46 y 80.74 min son debidos a las soluciones de los estándares de 9,10-dihidroantraceno y pregnenolona.

Los congéneres individuales frecuentemente detectados en ambas zonas fueron el 28 y 95, el BPC 121 marcó el límite superior en los intervalos

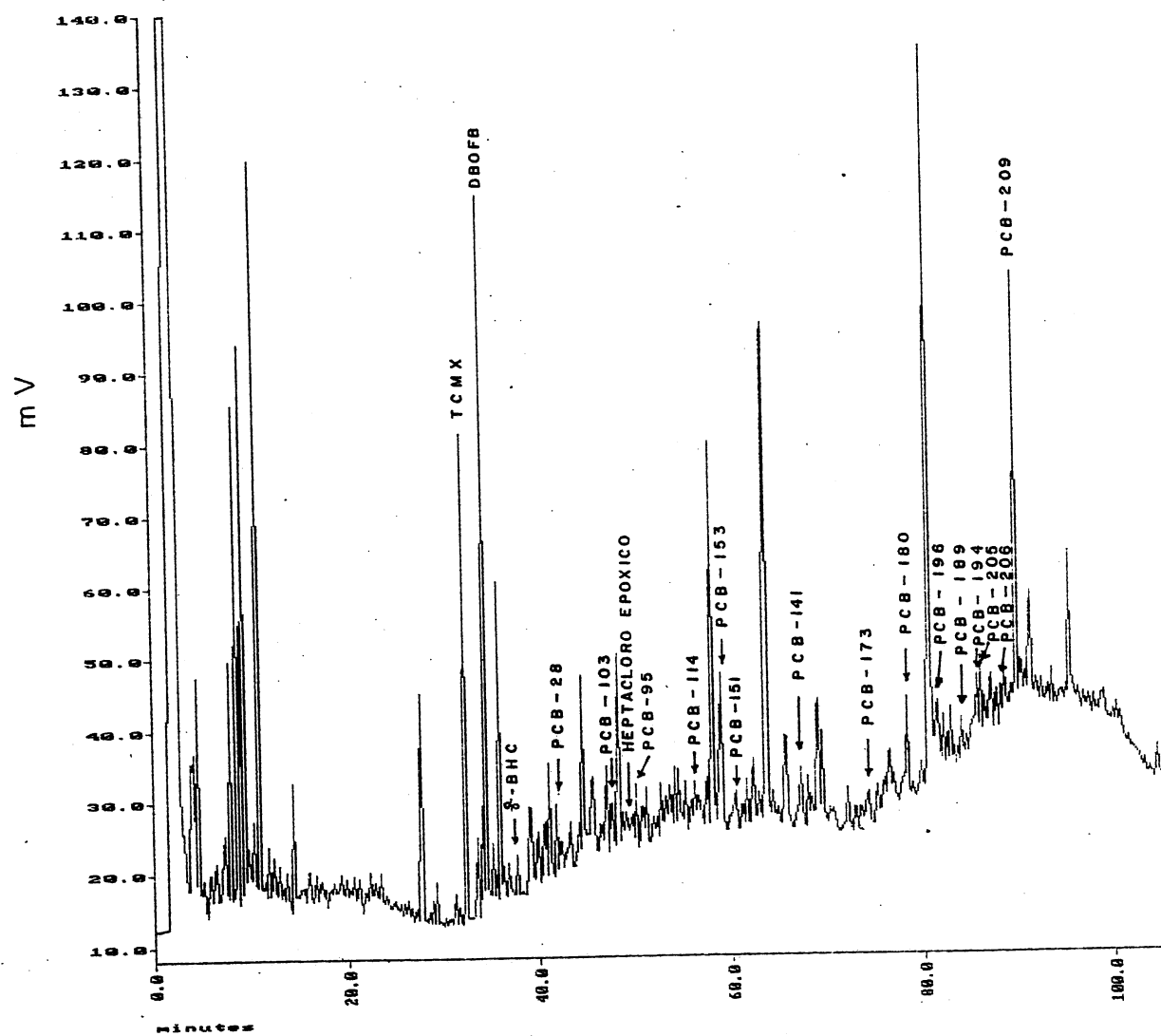


Figura 16. Cromatograma de la estación G, de la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California.

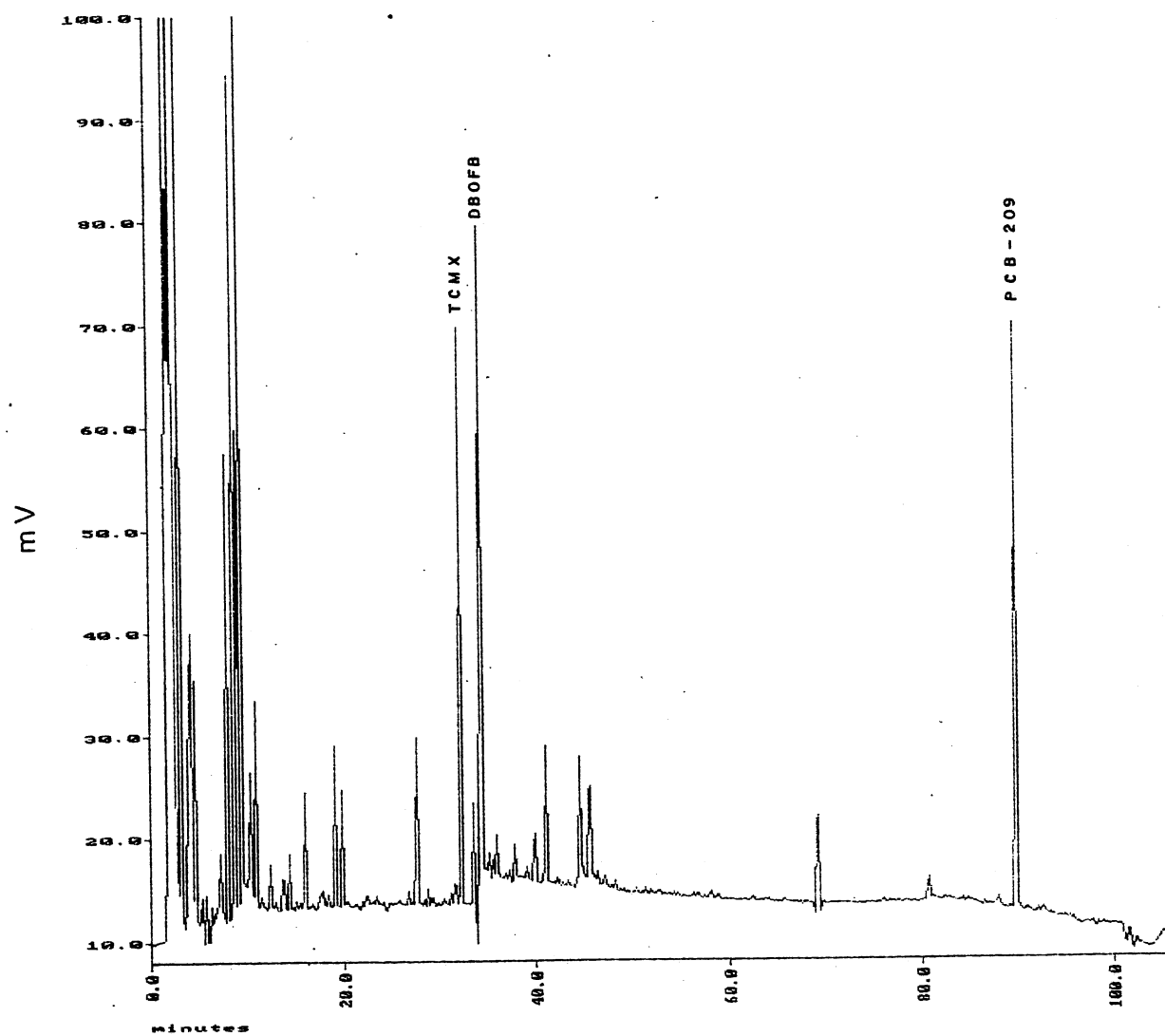


Figura 17. Cromatograma de la estación D5, de la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California

de concentración para las dos zonas, siendo de 29.9 para la zona costera fronteriza (estación 3) y 64.3 para la Bahía de Todos Santos (estación 11). Las estaciones que presentaron un mayor número de BPC fueron la C y G para la zona costera fronteriza y Bahía de Todos Santos, respectivamente. Asimismo, para los pesticidas se tienen las estaciones C y 6, coincidiendo además con la mayor concentración de éstos compuestos. Es importante resaltar la variabilidad mostrada en las concentraciones registradas en las dos zonas de estudio. La frontera presenta un coeficiente de variación para Σ BPC de 102% y de 70.7% para Σ PEST. En la Bahía de Todos Santos el coeficiente de variación fué de 116.4 para Σ BPC y de 87% para Σ PEST.

La distribución geográfica de Σ BPC en la zona costera fronteriza se muestra en la figura 18. Las estaciones 1, 7, 8, 13 y 14 se ubican sobre la línea de costa. El resto de las estaciones incluyendo las muestreadas en la parte norteamericana se ubican en la isobata de los 60m hacia mar adentro. Se observa que las estaciones C, 11 y 13 marcan los máximos en concentración de Σ BPC y que la distribución geográfica de menor a mayor concentración fué de la línea de costa a mar adentro.

En la figura 19 se presenta la distribución geográfica de Σ PEST detectados en la zona costera fronteriza México-EUA. Las estaciones que

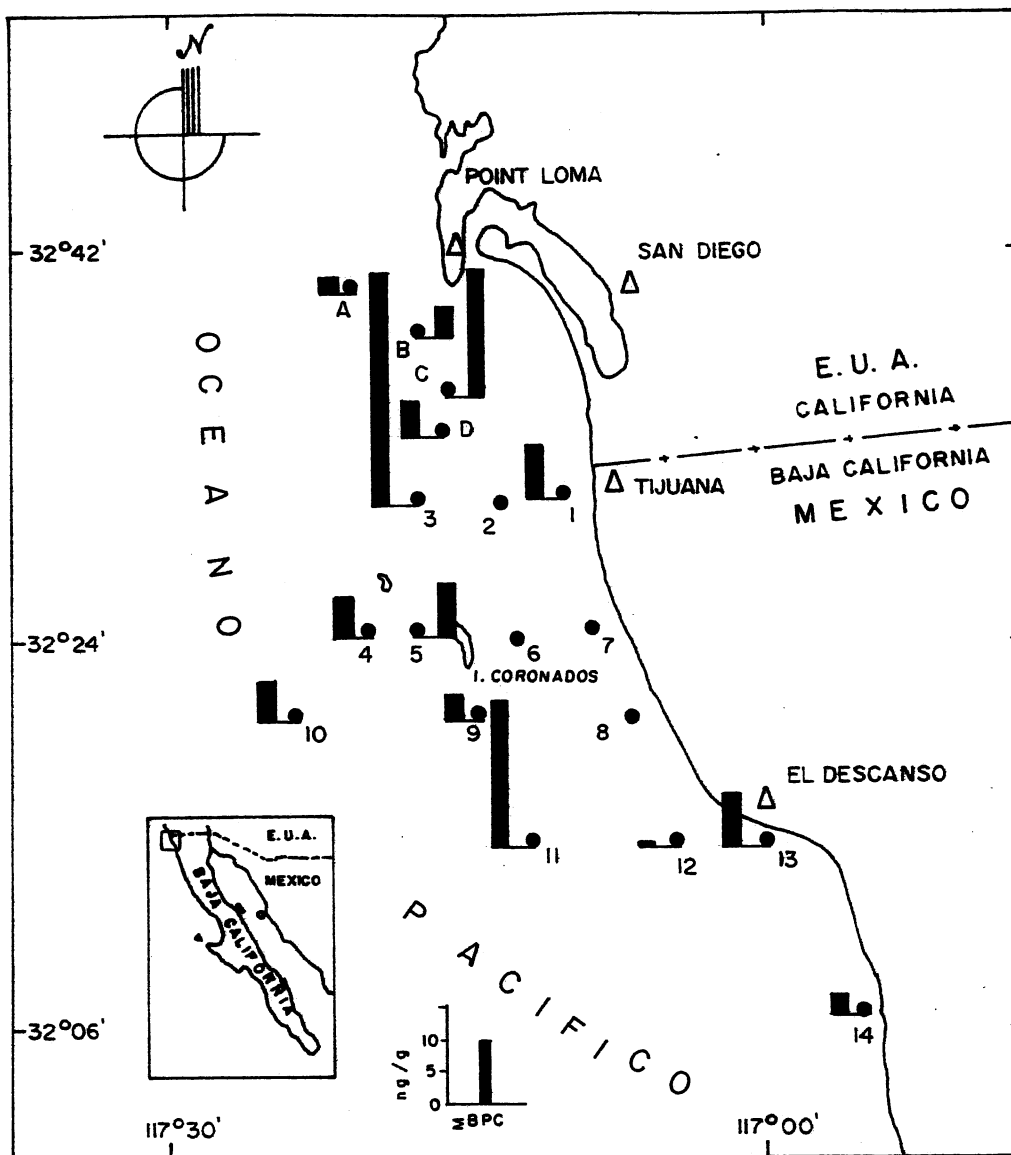


Figura 18. Distribución geográfica de Σ bifenilos policlorados en sedimentos en la zona costera fronteriza México-E.U.A.

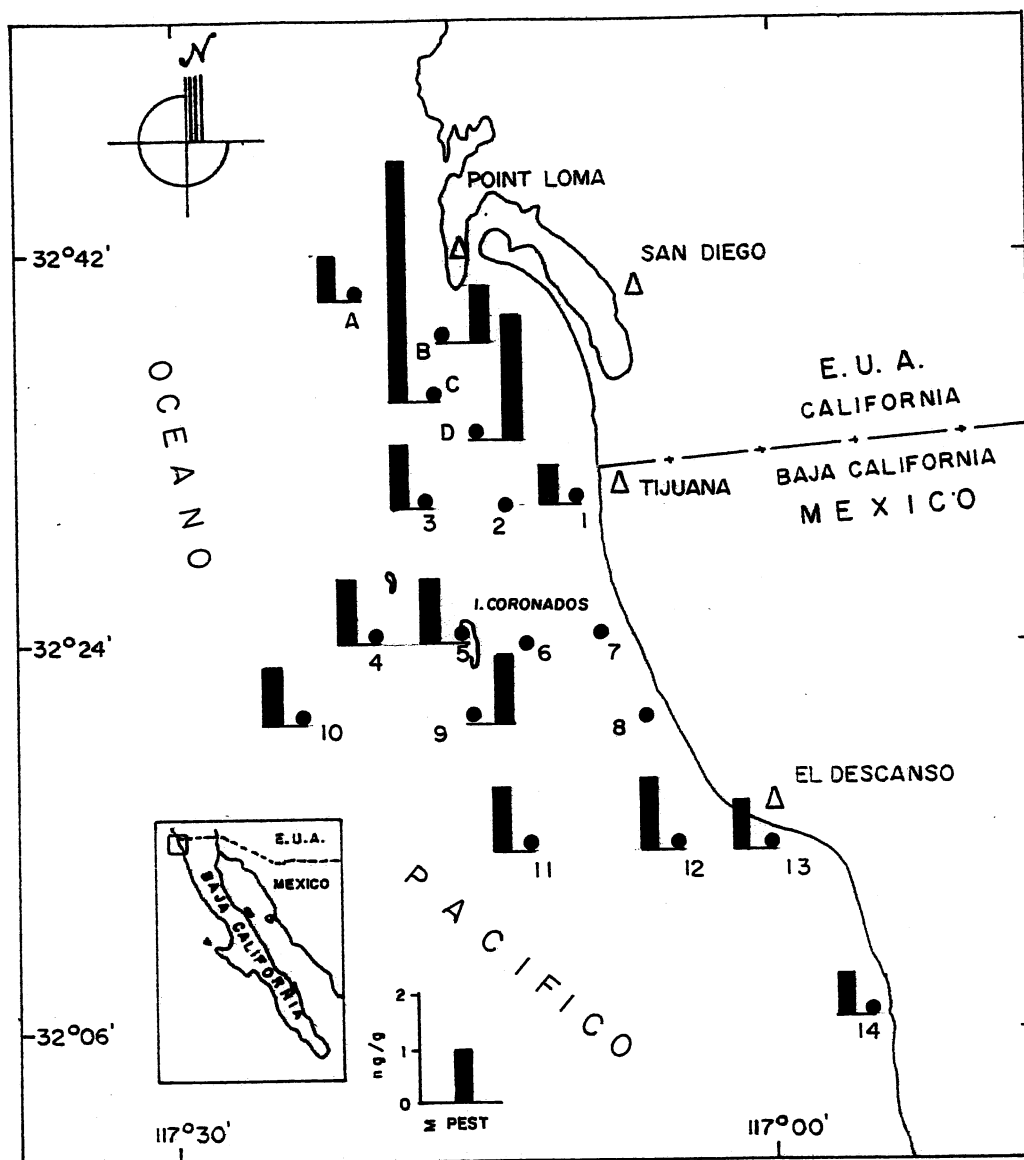


Figura 19. Distribución geográfica de Σ pesticidas en sedimentos en la zona costera fronteriza México - E.U.A.

presentan los máximos de concentración son la B, C y D y dentro de ellas, la C es la de máxima concentración. El gradiente de menor a mayor concentración se puede observar de las estaciones costera hacia las de la isobata de los 60m. A excepción de las estaciones C y D se observa una distribución geográfica uniforme en las estaciones ubicadas de la isobata de los 60m hacia mar adentro. Al igual que la distribución geográfica de los ΣBPC la de ΣPEST muestra el gradiente de menor a mayor concentración de la costa hacia la isobata de los 60m.

Para la Bahía de Todos Santos la distribución geográfica de los ΣBPC se presenta en la figura 20. El estudio de esta zona se dividió por las estaciones muestreadas en las isobatas de los 5 y 10m, llamadas para simplificar, costeras y como el resto de las estaciones las ubicadas de manera sistemática en la bahía abierta. De las estaciones costeras, la G es la que presenta el máximo en concentración (43.97 ng g^{-1}), las demás muestran un intervalo de 0.90 a 3.46 ng g^{-1} . El resto de las estaciones no muestra un patrón de distribución espacial definido, y la estación 11 excepcionalmente presenta una concentración de 64.97 ng g^{-1} .

La figura 21 muestra la distribución geográfica de los ΣPEST , el intervalo de concentración las estaciones costeras es de 0.16 a 0.46 ng g^{-1} . Se observa un gradiente de menor a mayor concentración de las estaciones costeras al resto de las estaciones en la bahía de Todos Santos.

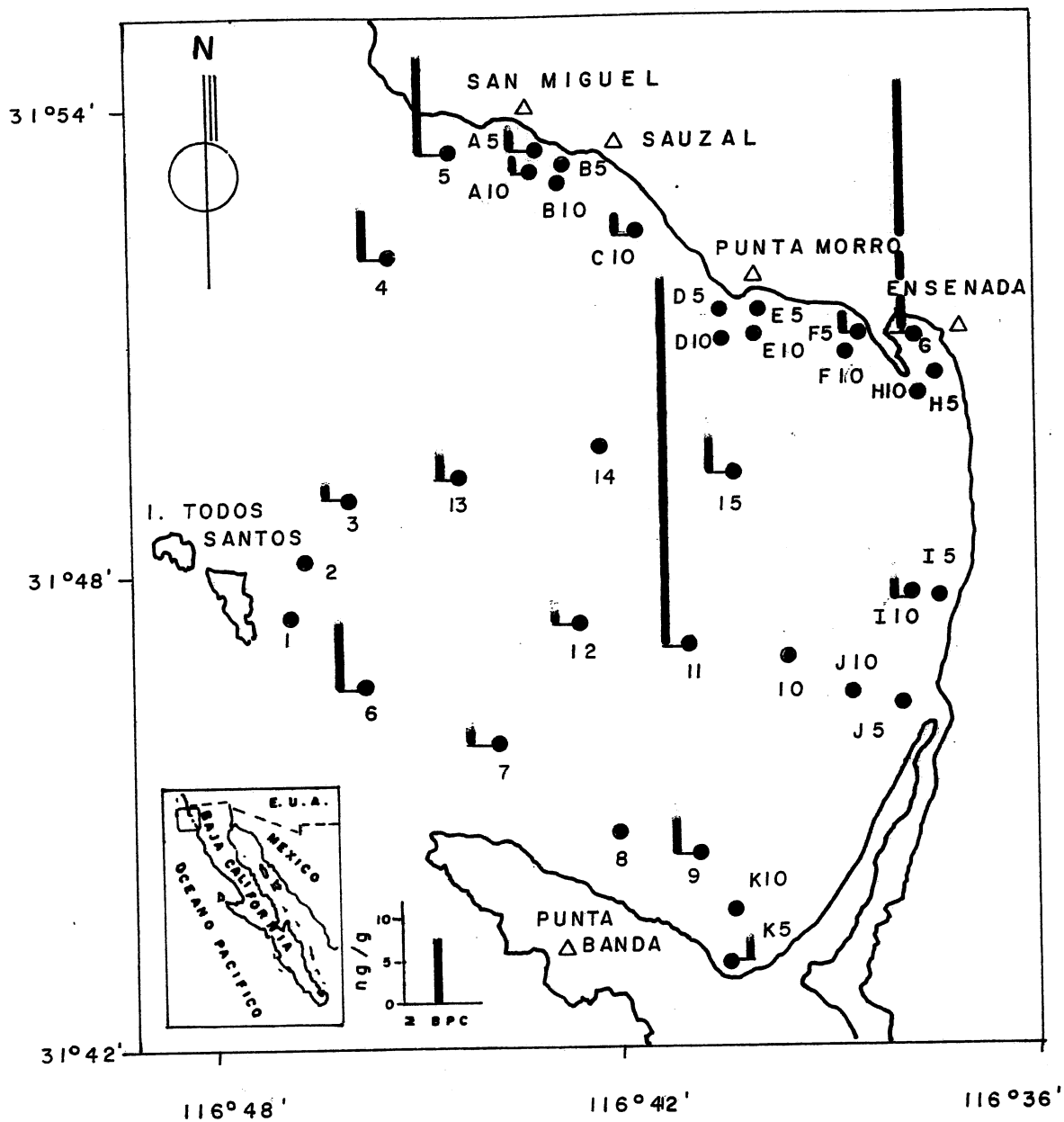


FIGURA 20. Distribución geográfica de Σ bifenilos policlorados en sedimentos en la Bahía de Todos Santos, Ensenada Baja California.

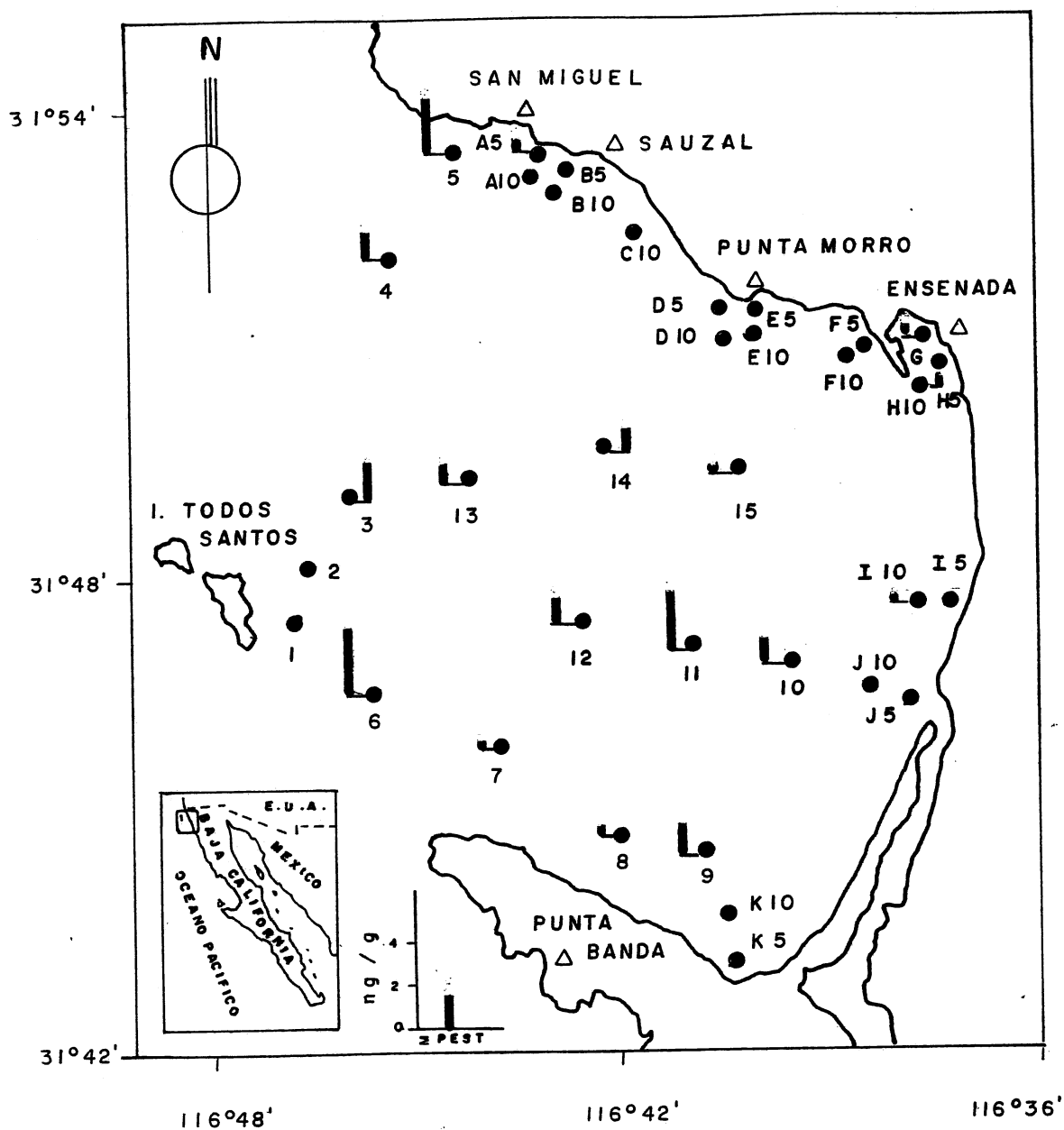


FIGURA 21. Distribución geográfica de los Σ pesticidas en sedimentos en la Bahía Todos Santos, Ensenada, Baja California.

Las diferencias de concentración por BPC y PEST dentro y entre ambas zonas se estimaron mediante un tratamiento estadístico no paramétrico. Los resultados de la prueba de Mann-Whitney al 95% de confianza se muestra en la tabla X.

En la zona costera fronteriza México-EUA, las muestras de las estaciones aledañas a la descarga de aguas residuales de Point Loma, y las ubicadas en el lado mexicano, no mostraron diferencias estadísticamente significativas para BPC ($p=0.480$) y PEST ($p=0.322$). Por el contrario, las estaciones aledañas a la costa mostraron diferencias estadísticamente significativas, para BPC ($p=0.010$) y PEST ($p=0.038$) con respecto a las estaciones ubicadas por la isobata de los 60m.

Para la Bahía de Todos Santos, las concentraciones de BPC no muestran diferencias estadísticamente significativas ($p=0.118$) entre las estaciones ubicadas en las isobatas de los 5 y 10m y las ubicadas en el resto de la bahía. A diferencia, de los pesticidas que si mostraron diferencias estadísticamente significativas ($p=0.031$) entre éstas estaciones.

Este análisis estadístico en ambas zonas mostró que no hay diferencias estadísticamente significativas entre ellas, tanto para los BPC ($p=0.302$) como para los pesticidas ($p=0.721$).

Los resultados del análisis sedimentológico (granulometría y materia orgánica) a los sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos

TABLA X. Análisis estadístico (prueba de Mann-Whitney)

ZONA	COMPUESTO	ESTADISTICO U	PROBABILIDAD	CHI-CUADRADA
FRONTERA ¹	BPC	16	0.038	0.006
	PESTICIDAS	0.000	0.010	6.600
BTS ¹	BPC	19	0.118	2.438
	PESTICIDAS	7	0.031	4.628
FRONTERA Y BTS ²	BPC	145	0.302	1.065
	PESTICIDAS	110	0.721	0.128

-
1. COMPARACION ENTRE ESTACIONES CERCANAS A LA COSTA Y ALEJADAS DE LA COSTA
 2. COMPARACION ENTRA AMBAS ZONAS DE ESTUDIO CON TODAS LAS ESTACIONES
-

(proporcionados por RomeroVargas Ignacio Pablo. 1994. Tesis de Maestría en Oceanografía Costera en proceso), se presentan en la tabla XI. La granulometría se determinó mediante la técnica descrita por Ingram (1971) y Galehouse (1971), la materia orgánica se analizó por el método de Walker-Black modificado por Jackson (1958) citado en Loring y Rantala (1992). La granulometría y la materia orgánica se reporta en porcentaje.

El intervalo de la fracción fina, $< 63 \mu\text{m}$, se observa de 0.07 a 95.6 %, correspondiendo a la muestra de la estación D5 el mínimo valor y el máximo valor a la muestra de la estación 3. Para la media de Folk el intervalo va de 0.71 a 6.36 ϕ , aunque la mayoría de las muestras colectadas presentan un intervalo de 3.09 a 6.36 ϕ que comprende de arena muy fina a limos medianos.

En relación al contenido de materia orgánica, el intervalo va de 0.045 a 3.43%, la muestra de la estación G es la que presenta al valor máximo del contenido de materia orgánica, se puede observar que la mayoría de las muestras presentan valores menores a la unidad. Dentro de las muestras que presentan valores mayores a la unidad se encuentran; de las estaciones adyacentes a la línea de consta la, G en el resto de la bahía, las estaciones 7,8,9, y 15.

Para conocer la asociación entre los BPC y pesticidas con las variables; tamaño de grano y contenido de materia orgánica y la contribución de éstas dos variables a la variación en la concentración de los hidrocarburos clorados

TABLA XI. Características granulométricas y materia orgánica en sedimentos superficiales de la Bahía de Todos Santos.

ESTACION	MATERIA ORGANICA (%)	FRACCION <63 μ m (%)	MEDIA FOLK
A5	0.11	0.26	0.16
A10	0.27	3.33	2.48
B5	0.06	0.48	1.97
B10	0.1	0.4	1.95
C10	0.16	0.83	2.39
D5	0.11	0.07	1.5
D10	0.14	2.17	2.38
E5	0.2	0.47	2.32
E10	0.16		
F5	0.21	3.36	2.83
F10	0.22	4.86	2.6
G	3.43	94	9.8
H5	0.15	0.53	2.94
H10	0.22	10	3.62
I5	0.12	0.64	2.76
I10	0.18	5.29	3.32
J5	0.1	0.61	2.61
J10	0.14	3.06	3.09
K5	0.23	10.06	3.09
K10	0.23	4.51	2.76
1	0.86	73.16	4.65
2	1.98	72.35	6.23
3	2.83	95.65	6.36
4	0.05	0.14	0.71
5	0.16	4.58	2.48
6	1.12	78.3	4.74
7	0.72	23.53	3.71
8	0.68	23.08	3.71
9	0.16	2.22	2.4
10	0.59	27.16	3.61
11	0.62	32.51	4
12	1.22	94.41	6.17
13	0.55	47.28	4.11
14	0.96	69.61	4.63
15	0.3	14.29	3.44

en los sedimentos analizados mediante un análisis estadístico de correlación de Spearman, y regresión lineal simple. Los resultados obtenidos para BPC y pesticidas asociados a la fracción menor a $63\ \mu\text{m}$ se presenta en la tabla XII y los resultados obtenidos para la asociación de éstos con la materia orgánica se muestra en la tabla XIII.

En la tabla XII, se puede observar que tanto los BPC como los pesticidas no presentan correlación con la fracción $<63\ \mu\text{m}$, asimismo, los datos obtenidos muestran una gran dispersión.

En la tabla XIII, los resultados muestran que a mayor concentración de materia orgánica menor concentración de BPC y pesticidas (r^2), lo cual lleva a obtener una aparente no asociación del contaminante con la materia orgánica.

TABLA XII. Resultados estadísticos de la asociación de los BPC y pesticidas con la fracción menor a $63\ \mu\text{m}$.

HIDROCARBUROS CLORADOS	CORRELACION DE SPEARMAN	REGRESION LINEAL (r^2)
BPC	-0.87	0.07
PESTICIDA	-0.75	0.1

TABLA XIII. Resultados estadísticos de la asociación de los BPC y pesticidas con la materia orgánica.

HIDROCARBUROS CLORADOS	CORRELACION DE SPEARMAN	REGRESION LINEAL (r^2)
BPC	-0.08	0.08
PESTICIDAS	-0.62	0.13

5. DISCUSION.

Los resultados de ésta investigación revelan la presencia de bifenilos policlorados y pesticidas en sedimentos superficiales colectados en la región noroccidental fronteriza California (EUA) - Baja California (Méx) y Bahía de Todos Santos, ubicada en Ensenada, Baja California.

La zona costera fronteriza México-EUA mostró mayor diversidad de congéneres de BPC en las estaciones cercanas a la descarga de aguas residuales de Point Loma (EUA), que las estaciones ubicadas en la parte mexicana (tablas VI y VIII). En la figura 18 se puede observar que la muestra de la estación C posiblemente se encuentra influenciada por la cercanía a la descarga de aguas residuales de Point Loma. En las primeras estaciones que se ubican en la parte mexicana la estación 3 es la que presenta la máxima concentración de Σ BPC en la zona, y exceptuando la estación 11 que presenta otro máximo en concentración, la mayoría de las estaciones parecen comportarse dentro de un gradiente de disminución cualitativa de concentración de norte a sur. Sin embargo, estadísticamente no se observa diferencias entre las concentraciones de las estaciones situadas en EUA y las ubicadas en la costa mexicana. Por otra parte, se observa un gradiente de menor a mayor concentración de la línea de costa hacia mar abierto de éstos compuestos.

La variabilidad en las concentraciones de los tóxicos analizados, como se muestran en los resultados obtenidos en este estudio, impide observar un patrón en la distribución geográfica de éstos compuestos en la zona de estudio. Sin embargo, se puede observar que las concentraciones más altas se registraron en los sedimentos superficiales de las estaciones ubicadas a la isobata de los 60m en la zona fronteriza y por ende las concentraciones más bajas en las estaciones aledañas a la línea de costa, tanto para BPC como para PEST siendo las estaciones C, 3 y 11 las de mayor concentración para los BPC, este resultado pone de manifiesto un comportamiento local de contaminación por BPC. Las estaciones C y D son las mayor concentración para pesticidas, la razón $\Sigma\text{PEST}/\Sigma\text{BPC}$ igual a 0.15 indica que la contaminación industrial prevalece sobre la agrícola.

La presencia de BPC y pesticidas en la zona fronteriza tiene como posibles fuentes de origen a las descargas emitidas por la planta de tratamiento de aguas residuales de Point Loma de la ciudad de San Diego, (EUA) y el estuarioTijuana, y como se puede observar en la figura 18 las estaciones C y 1 son las más influenciadas.

En la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California, de la misma manera que en la zona costera fronteriza, la variación en la identificación de los pesticidas se hizo presente en ésta zona, asimismo, es notable para los BPC la variación de concentración siendo las estaciones G, 5,6 y 11 las de

mayor concentración. Los pesticidas para las estaciones costeras muestran poca tendencia a concentrarse en sus sedimentos, sin embargo, en las estaciones localizadas más adentro de la bahía la concentración de pesticidas es mayor en las estaciones 5 y 11. La razón $\Sigma\text{PEST}/\Sigma\text{PBC}$ igual a 0.15 muestra que la contaminación industrial predomina ante la agrícola en la bahía.

En la Bahía de Todos Santos las posibles fuentes principales son el arroyo el Gallo, que capta las aguas residuales de la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Ensenada (CESPE) y desembocan finalmente en el mar. Por otro lado, los bajos niveles de concentración en BPC indican que no existe una fuente puntual particularmente importante de éstos compuestos en la zona. El puerto (estación G), es el que presentó mayor número de congéneres de BPC lo que indica que sigue siendo un sitio que se debe prestar mayor atención por su contaminación. Gámez-Morin y Lizárraga (1982) consideran a la dársena como una trampa de sedimentos debido a las condiciones de corrientes, aportes de arroyos y obras de protección existentes, por lo que se supone que también es una trampa de las descargas de material orgánico de origen doméstico e industrial vertidas a través del arroyo el Gallo y de los residuos de los barcos anchoveteros que descargan en las instalaciones portuarias.

Investigaciones precedentes señalan que las partículas menores a 63 μm presentan mayor afinidad por éstos contaminantes y una asociación con la

materia orgánica (Boon et al, 1985; Caron et al, 1985; Krumgalz, 1989; Grathwohl, 1990; Lara and Ernest, 1990), en este estudio no se encontró correlación con la partícula fina del sedimento, fracción $<63 \mu\text{m}$, ni con el contenido de material orgánico como se muestra en las tablas XII y XIII. La aparente no asociación del contaminante con la materia orgánica pudiera explicarse como el reflejo de una dilución. En cuanto al tamaño de grano, este no muestra una gran influencia en la concentración del contaminante, más bien confirma la gran dinámica de la bahía de Todos Santos.

Para las dos áreas de estudio en esta investigación los intervalos de concentración presentan valores extremadamente altos que desvían la media presentando un coeficiente de variación de 102% para los BPC y 70.7% para los PEST en la zona fronteriza y para la Bahía de Todos Santos el coeficiente de variación fué de 116 y 87% para BPC y PEST, respectivamente. Este tipo de situaciones no son raras para éstos estudios, por lo que el uso de medianas como tendencia central de los datos es la mejor aproximación de comparación, desafortunadamente, éste parámetro no es usualmente reportado en otros estudios. Comercialmente los BPC se presentan en mezclas con diferentes nombres (ejemplo; Aroclor, Phenoclor, Clophen, Delor, Kanechlor, etc), las cuales difieren en cantidad y concentración de congéneres de BPC, por lo que una acertada cuantificación es difícil, máximo que en este estudio los BPC, representan a los 209 posibles congéneres.

De manera general se puede observar que la concentración de los tóxicos en los sedimentos adyacente a la costa para ambas zonas de estudio, fué menor debido a los procesos dinámicos como son oleaje, marea y corrientes que ejercen una alta energía y ocasionan una inestabilidad ambiental, por lo que no permiten la concentración de residuos orgánicos.

Estadísticamente no existe diferencia significativa en las concentraciones de BPC y pesticidas en ambas zonas de estudio.

Estudios de BPC realizados por SCCWRP (1989-90) en sedimentos superficiales costeros de la Bahía de Los Angeles mostraron un intervalo de concentración de 50-11400 ng g⁻¹, donde las concentraciones más altas se registraron cerca de la fuente y las menores alejadas de la fuente, por lo que el efecto de éstos contaminantes decrece rápidamente con la distancia. La composición de BPC en ésta bahía es variable, mostrando mayor frecuencia de BPC de bajo peso molecular (tri y tetraclorobifenilos). El intervalo de concentración para Σ DDT fué de 230 a 1130, y de igual manera que los BPC las concentraciones mayores se registraron cercanas a la fuente y las menores en las estaciones más alejadas de la misma. Fowler en 1990 compiló datos para Σ BPC y Σ DDT, encontrando para el Golfo de México, EUA intervalos de concentración de 0.2-35 de Σ BPC y <0.03 para Σ DDT, en el mar Adriático, en el mediterraneo, de 1-17 para Σ BPC y de 1.3 <1.8 para Σ DDT. En la Bahía de

San Pedro, California (EUA) 1-13 para BPC y 5-30 para Σ DDT, en Santa Monica, California 0-9 para BPC y 30-160 para Σ DDT, en la Bahía de San Francisco de 30-50 para Σ BPC y ya en el suroeste del Atlántico en Brazil de nd-84 para Σ BPC y nd-25 para Σ DDT. Kannan et al, (1989) reportan para la bahía de Junk una concentración para Σ BPC de 31-2200 y para el área de Tolo 6.6-45 en Hong Kong. A Sarkar et al, (1988) encuentran en la bahía de Bengala en la India, un país agrícola una concentración de Σ PEST de 100-2030 ng g⁻¹.

Comparando los valores de BPC y PEST medidos en esta investigación en los sedimentos superficiales con los valores para éstos mismos químicos reportados para diferentes costas, se observa que los niveles de los compuestos se encuentran en el nivel inferior de los intervalos reportados en otros lugares.

Es difícil establecer las causas exactas de las variaciones observadas en esta investigación, dentro de los factores que juegan un papel importante en su comportamiento están: Primeramente la toma de muestras, cambios de nivel del contaminante al medio ambiente, la naturaleza de la fuente y la dinámica oceánica.

6. CONCLUSIONES

Se detectó la presencia de bifenilos policlorados y pesticidas en sedimentos superficiales en concentraciones (ng g^{-1} , peso seco) de 0.61 a 36.33 y 0.70 a 4.65, respectivamente, para la zona costera fronteriza y de 0.90 a 64.9 y de 0.16 a 4.44, respectivamente, para la Bahía de Todos Santos.

No se encontró un gradiente de concentración de norte a sur de bifenilos policlorados y pesticidas en toda la red de muestreo de la zona costera fronteriza México-EUA. Existen diferencias significativas de concentración de pesticidas para cada una de las zonas estudiadas, no así con los BPC para las áreas investigadas.

La fuente de origen de los BPC y pesticidas en la zona fronteriza puede deberse a las descargas de aguas residuales del sur de California (EUA) y Tijuana (Méx). En la Bahía de Todos Santos, los niveles bajos de BPC indican que no existe una fuente particularmente importante de éstos compuestos, para los pesticidas la principal influencia puede deberse al Valle agrícola de Maneadero.

7. LITERATURA CITADA.

- Addison, R.F. 1976. Organochlorine compounds in aquatic organisms: their distribution, transport and physiological significance. In: Lockwood, A.P.M. (ed). Effects of Pollutons on Aquatic Organisms Societ for experiment Biolgy seminar series 2. Cambridge University Press. pp 127-143
- Alghn, B.K. and Chau, A.S.Y. 1989. Analysis of Trace Organics in the Aquatic Environment. CRC Press Inc.
- Anderson, D.W., Castle, W.T., Woods, L.A. Jr. and Ayres, L.A. 1982. Residues of o,p-DDT in southern California coastal sediments in 1971. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 29:429-433
- Ballschmiter, K., Rappe, C. y Buser H.R. 1989. Chemical properties, analytical methods and environmental leves of PCBs, PCTs, PCNs and PBBs. In: Kimbrough y Jensen (eds). Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related products. Elsevier Science Publishers B.V. (Biomedical Division). pp 47-69
- Ballschmiter, K. and Zell, M. 1990. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Fresenius Z. Anal. Chem. 302,20-31
- Boon, J.P., Evaraarts, J.M., Kastoro, W.W., Razak, H., Sumanta, I., Sumarno, Nelissen, P.H., Stefels, J. & Hillebrand M.TH.J. 1989. Cyclic organochlorines in epibenthic organisms from coastal waters around east Java. Netherlands Journal of Sea Research. 23 (4): 427-439.
- Boon, J.P., Van Zantvoort M.B., Govaert M.J.M.A and Duinker J.C. 1985. Organochlorines in benthic polychaetes (Nephtys spp) and sediments from the southern North Sea. Identification of individual PCB components. Neatherlands Journal of Sea Research., 19(2):93-109
- Boyle, M. 1989. The Environmental microbiology of chlorinated aromatic decomposition. Journal of Environmental Quality. 18 (4): 395-402.
- Brown, D.A., Gossett, R.W., Hershelman, G.P., Ward, Ch.F., Westcott, A.M. & Cross J.N. 1986. Municipal wastewater contamination in the soutrhern California Bight: Part I- metal and organic contaminants in sediments and organisms. Marine Environmental Research 18: 291-310.
- Brown J.F., Lawton R.W., Ross M.R. and Feingold, J. 1991. Assesing the human health effects of PCBs. Chemosphere, 23 (11-12) 1811-1815.

- California State Water Resources Control Board Toxic Substances Control Program. 1983. Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Special Projects Report No. 83-1sp.
- Caron G. Suffet I.H. and Belton T. 1985. Effect of dissolved organic carbon on the environmental distribution of nonpolar organic compounds. *Chemosphere* 14(8) 993-1000.
- Eisenreich., S.J. 1987. The Chemical limnology of nonpolar organic contaminants: polychlorinated biphenyls in Lake Superior. In: *Surces and Fates of Aquatic Pollutants*. American Chemical Society. pp. 393-469.
- Emery, K.Q., Gorsline, D.S., Uchupi, E. and Terry, R.D. 1957. Sediments of three bays of Baja California: Sebastian, Viscaino, San Cristobal, and Todos Santos. *Journal of Sedimentary Petrology* 27(2): 95-115
- Engler R., Saunders L., and Wright T. 1991. The nature of dredged material. *The Environmental Professional* . vol 13, 313-316.
- Fernandes, A.R., Bushby, B.R., Faulkner, J.E., Wallace, D.S., Clayton, P. and Davis B.J. 1992. The Analysis of toxic organic micropollutants (PCDDs, PCDFs, PCBs, and PAHs) in ambient air and atmospheric deposition. *Chemosphere*, vol 25 (7-10): 1311-1316.
- Fowler, S.W. 1990. Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment. *Marine Environmental Research* 29: 1-64.
- Galehouse, J.S. 1971. Sedimentation analysis. In: Carver, R.E. (ed). *Procedures in sedimentary petrology*. Wiley-Interscience. New York. pp. 69-94.
- GESAMP (IMCO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution): The state of the marine environment .1990. Reports and studies (39): 111p.
- Gómez-Morín, F.L. y Lizárraga , A.R. 1982. Análisis hipsométrico del puerto de Ensenada, B.C. *Ciencias Marinas* 8(2):7-24
- Grathwohl, P. 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on Koc correlations. *Environ. Sci. Technol.* 24(11):1687-1693.
- Gutiérrez-Galindo, E.A. y Cajal, M. R. 1981. PCB in mussels *Mytilus Californianus* from the Northern Baja California coast. *Ciencias Marinas* 7(1):77-84.

- Gutiérrez-Galindo, E.A., Sañudo, W.S.A. y Flores B.B.P. 1983. Variación espacial y temporal de pesticidas organoclorados en el mejillón *Mytilus Californianus* (conrad) de Baja California. Parte I. Ciencias Marinas 9(1):7-18.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores, B. B.P. y Sañudo, W. S.A. 1983. Variación espacial y temporal de bifenilos policlorados (Aroclor 1254) en el mejillón *Mytilus Californianus* (conrad) de Baja California. Parte II. Ciencias Marinas 9(1):19-25.
- Gutiérrez-Galindo E.A., Flores-Muñoz G., Ortega-Lara V., y Villaescusa-Celaya J.A. 1994. Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza Baja California (México)-California (EUA). Ciencias Marinas, 20(1): 105-124.
- Harrad, S.J., Sewart, A.P., Alcock, R., Boumphrey, R., Burnett, V., Duarte-Davidson, R., Halsall, C., Sanders, G., Waterhouse, K., Wild S.R. and Jones K.C. 1994. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: sinks, sources and temporal trends. Environmental Pollution 85, 131-146.
- Haury, L., Shulenberger, E. 1982. Horizontal transport of phosphorus in the California current. CalCOFI rep. vol XXIII.
- Hooper, S.W., Pettigrew, Ch.A. and Gary, S.S. 1990. Ecological fate, effects and prospects for the elimination of environmental polychlorinated biphenyls (PCBs). Environmental Toxicology and Chemistry, vol.9, 665-667.
- Huh, Ch., Finney B.P. and Stull J.K. 1992. Anthropogenic inputs of several heavy metals to nearshore basins off Los Angeles. Prog. Oceanog. vol 30, 335-351.
- Ingram J.S. 1971. Sieve Analysis. In: Carver, R.E. (Ed). Procedures in Sedimentary Petrology. Wiley-Interscience. New York. pp. 49-68.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A. and Tatsukawa, R. 1994. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. Environmental pollution 85: 15-33.
- Kannan. N., Tanabe, S., Okamoto, T., Tatsukawa, R. and Phillips, D.J.H. 1989. polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments in Hong Kong: A congener-specific approach to the study of coplanar PCBs in aquatic ecosystems. Environmental Pollution 62: 223-235
- Krumgalz B.S. 1989. Unusual grain size effect on trace metals and organic matter in contaminated sediments. Marine Pollution Bulletin, vol 20 (12): 608-611.
- Kunn, E.P., and Suffita, J.M. 1989. Dehalogenation of pesticides by anaerobic microorganisms in soils and groundwater a review. SSSA Special publication No. 22. Reaction and movement of organic chemicals in soils. pp.111-180

- Lanza de la Espino Guadalupe (compiladora). 1991. Oceanografía de Mares Mexicanos. AGT Editor, S.A., Méx.
- Lara R. and Ernest W. 1990. Sorption of polychlorinated biphenyls on marine sediments. I. The role of the organic carbon content. *Environmental Technology*, vol 11, 83-92.
- Larsson, P. 1984. Transport of PCBs from aquatic to terrestrial environments by emerging chironomids. *Environmental Pollution (Series A)*, 34: 283-289.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate water. *Earth-Science Reviews*. 32:235-283
- Luotamo, M. 1991. Congener specific assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, vol 23(11-12): 1685-1698.
- MacGregor, J.S. 1974. Changes in the amount and proportions of DDT and its metabolites, DDE and DDD, in the marine environment off southern California, 1949-72. *Fishery Bulletin*. 72(2): 275-293
- Nishikawa-Kinomura, K.A., Gutiérrez-Galindo, E.A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flores-Muñoz, G., Martín, M. and Stephenson, M.D. 1988. *Revue Internationale D'oceanographie Medicale*. Tomes LXXXI-XII.
- Oliver B.G., Baxter, R.M. and Lee, H-B. 1989. In: Alghn, B.K. and Chau, A.S.Y. (ed). *Analysis of Trace Organics in the Aquatic Environment*. CRC Press Inc. pp 31-67
- Orozco-Borbón, V. y Gutiérrez-Galindo, E.A. 1983. Contaminación fecal costera en la zona del puerto de Ensenada, Baja California. *Ciencias Marinas*, 9(1): 27-34
- Pérez-Higuera, R. y Chee-Barragán, A. 1984. Transporte de sedimentos en la Bahía Todos Santos, Baja California. *Ciencias Marinas* 10(3):31-52
- Phillips, D.J.H. and Spies, P.B. 1988. Chlorinated hydrocarbons in the San Francisco estuarine ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*. 19(9): 445-453
- Quiping Ye, R.K., Capila, P.S. and Yanders, A.F. 1992. Studies on the transport and transformation of PCBs in plant. *Chemosphere*, 25(7-10): 1475-1479
- Reuber, B., Mackay, D., Peterson, S. & Stokes, P. 1987. A discussion of chemical equilibria and transport at the sediment-water interface. *Environmental Toxicology and Chemistry* vol6: 731-739.
- Sañudo, W.S.A., Yáñez, M.A. y Vargas, F.J.A. 1984. Contaminación fecal en la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. *Ciencias marinas*, 10(1): 7-12

- Sañudo, W.S.A., Rivera-Duarte, I., Segovia, Z.J.A., Orozco, B.M.V., Delgadillo, H.F. y Valle Del, V. J. 1985. Estado actual de la contaminación marina en la Bahía de Todos Santos, B.C. diagnóstico y alternativas para su reducción y control. Reporte Técnico 85-01
- Sañudo Wilhelmy, S.A. and Russell Flegal A. 1991. Trace element distributions in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contribution of natural processes vs. anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*, 33, 371-192.
- Sarkar, A. and Sen-Gupta, R. 1988. Chlorinated pesticide residues in marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 19(1):35-37
- Schwartz, T.R., Stalling, D.L. and Rice, C.L. 1987. Are polychlorinated biphenyl residues adequately described by aroclor mixture equivalents? Isomer-specific principal components analysis of such residues in fish and turtles. *Environ. Sci. Technol.* 21:72-76
- Secretaría de Marina, 1974. Estudio geográfico de la región de Ensenada, Baja California, México. Ed. Dirección General de Señalamiento Marítimo. México, D.F., pp. 462.
- Segovia, Z.J.A. y Galindo, B.M.S. 1984. Fuentes de contaminación por materia orgánica en la Bahía de Todos Santos, Baja California. *Ciencias Marinas*, 10(1): 19-34
- Southern California Coastal Water Research Project, SCCWRP. 1989-90. Annual Report. J.N. Croos, ed.
- Southern California Coastal Water Research Project, SCCWRP. 1992. Annual Report 1990-91 AND 1991-92. J.N. Croos, ed.
- Southern California Coastal Water Research Project, SCCWRP. 1992-93. Annual Report. J.N. Croos, ed.
- Spencer, W.F., Farmer, W.J. and Jury, W.A. 1982. Review: behavior of organic chemicals at soil, air, water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol 1: 17-36.
- Sugiura, K. 1992. Congener-specific PCB analyses of a sediment core of lake Shinji, Japan. *Chemosphere*, vol 24 (4): 427-432.
- Tripp B.W. and Farrington J.W. 1985. Using sentinel organisms to monitor chemical changes in the coastal zone: progress or paralysis. Ninth Annual Conference of The Coastal Society. October 14-17, 1984.

- TSCA. Assistance Office and Exposure Evaluation Division Office of Toxic Substances
U.S. Environmental Protection Agency. 1983. The PCB Regulation Agency. The
PCB regulations under TSCA.
- Turekian, K.C. 1977. The Fate of metals in the oceans. *Geochim, Cosmochim. Acta*
41: 1139-1144.
- Van, H.A. and Govers, H. 1991. Prediction of contradictions between technologically
and environmentally relevant properties of PCBs. *The Science of Total*
Environment 109/110:237-241
- Voogt De, P. and Brinkman, U.A.Th. 1989. Production, properties and usage of
polychlorinated biphenyls. Kimbrough and Jensen (eds). *Halogenated Biphenyls,*
Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products. Vol IV.
Elsevier
- Wade, T.L. Brooks, J.M. Kennicut II, M.C., McDonald, T.J., Sericano, J.L, and
Jackson, T.J. 1992. G ERG SOP, Geochemical and Environmental Research
Group. Standard Operating Procedures.
- Waldron, I. and Ricklefs, R. E. 1973. *Environment and population: problems and*
solutions. Holt, Rinehart and Winston, INC. pp. 65-76
- Ware, G.W. 1978. *The Pesticide Book.* W.H. Freeman and Company. San Francisco.
pp.27-52.
- Wesén, C., Carberg, G.E. and Martinsen, K. 1992. Chlorinated organic substances in
aquatic organisms and sediments. *Ambio* 19 (1) 36-38.
- Wittlinger, R. and Ballschmiter, K. 1987. Global baseline pollution studies XI:
Congener specific determination of polychlorinated biphenyls (PCB) and
occurrence of alpha- and gamma-hexachlorocyclohexane (HCH), 4,4'-DDE and
4,4'-DDT in continental air. *Chemosphere* 16(10-12):2497-2513.
- Zitko, V., 1980. The Analysis of aquatic sediments for organic compounds. En:
Contaminants and sediments vol 2; Analysis chemistry, biology; Ann ASrbor
Science Publishers INC.