

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

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



**“PIRETROIDES Y FIPRONIL COMO CONTAMINANTES
EMERGENTES CON CAPACIDAD DISRUPTIVA ENDOCRINA
EN EL SUR DE LA CUENCA DE LAS CALIFORNIAS”**

TESIS

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS
NECESARIOS PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

PRESENTA

FÉLIX AUGUSTO HERNÁNDEZ GUZMÁN

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. AGOSTO DE 2017.

RESUMEN

Los piretroides y el fipronil son compuestos sintéticos utilizados en la agricultura y en hogares para el control de plagas y vectores transmisores de enfermedades como el paludismo y malaria. El uso de estos insecticidas se ha incrementado por su alta efectividad en el control de plagas, rápida degradación en el medio y baja toxicidad en mamíferos y aves. No obstante, se ha observado que en los organismos acuáticos ocasionan diversos trastornos a nivel endocrino que afectan la reproducción, movilidad o mortandad de las poblaciones expuestas. Este trabajo describe el estudio regional realizado en el sur de la Cuenca de las Californias, desde la frontera internacional entre Estados Unidos y México, hasta Bahía Todos Santos, en el municipio de Ensenada. En esta región se determinó la composición de piretroides (bifentrina, fenpropatrina, lambda cihalotrina, permetrina, ciflutrina, esfenvalerato, cipermetrina y deltametrina) y fipronil (y sus metabolitos: sulfuro de fipronil y fipronil sulfona) en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), mejillones (*Mytilus californianus*) y sedimentos superficiales, con el propósito de entender la dinámica, comportamiento, destino y distribución de estos contaminantes. Se plantea que la principal vía de incorporación de estos contaminantes recae en los efluentes de PTAR, ya que los aportes continentales por escurrimientos son escasos. Por lo anterior, se colectaron muestras de los principales PTAR, de sedimentos superficiales, y se elaboraron muestras compuestas de mejillones a lo largo del área de estudio. Las muestras fueron extraídas mediante un sistema Soxhlet; siendo posteriormente realizada la purificación y limpieza del extracto previo a su análisis por cromatografía de gases acoplado a un detector selectivo de masas-masas en modo de Ionización Química Negativa (GC-NCI-MS/MS).

Al realizar una estimación de la masa global de piretroides y fipronil, se encontró que alrededor de 114 gramos de piretroides y 51.8 gramos de fipronil se

incorporan diariamente al medio marino a través de los principales efluentes de PTAR en la región. En mejillones, se observó moderada incidencia de piretroides y fenilpirazoles en las localidades muestreadas, con concentraciones totales en el rango de 0.06 a 4.93 ng/g w.w. Por otra parte, en los sedimentos superficiales se estima que se distribuyen 11.1 kg de piretroides en una extensión de 1685.7 km², lo que equivale a una cuarta parte de la masa total anual descargada por los efluentes de PTAR. La cipermetrina, permetrina y bifentrina fueron los tres compuestos predominantes en los sedimentos, representando alrededor del 80% de la composición total encontrada en cada sitio.

Finalmente, se encontró que alrededor del 10% de las estaciones de sedimentos en la cuenca de las Californias podrían presentar condiciones en las que se presenten efectos tóxicos en las poblaciones de macroinvertebrados expuestos a piretroides como bifentrina, permetrina y cipermetrina. Mientras que en los tres efluentes de PTAR con descarga hacia la Bahía Todos Santos poseen moderado a alto potencial de toxicidad en los organismos susceptibles por fenilpirazoles, observándose concentraciones de 30 a 50 veces superiores a los valores de dosis letal media (LC50) reportados para dos especies de macroinvertebrados acuáticos.

Palabras clave: piretroides, fipronil, *Mytilus californianus*, aguas residuales, sedimento.

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

**“PIRETROIDES Y FIPRONIL COMO CONTAMINANTES
EMERGENTES CON CAPACIDAD DISRUPTIVA ENDOCRINA
EN EL SUR DE LA CUENCA DE LAS CALIFORNIAS”**

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS
PARA OBTENER EL GRADO DE

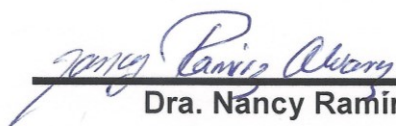
DOCTOR EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

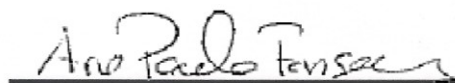
FÉLIX AUGUSTO HERNÁNDEZ GUZMÁN


Aprobada por:


Dr. José Vinicio Macías Zamora
Directór de tesis


Dra. Nancy Ramírez Álvarez
Sinodal


Dra. María Victoria Orozco Borbón
Sinodal


Dra. Ana Paula Gorrés Fonseca
Sinodal


Dr. Luis Walter Daesslé Heuser
Sinodal

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. AGOSTO DE 2017.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo otorgado a través de la beca de manutención asignada durante mi estancia en el programa de Doctorado.

A la Facultad de Ciencias Marinas y al Instituto de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad Autónoma de Baja California, por las facilidades y apoyo otorgados en la realización y difusión de este trabajo.

A la Universidad Autónoma de Baja California por el financiamiento parcial proporcionado al proyecto “Contaminantes emergentes en aguas de desecho y zona costera: ¿Qué importancia representan?” (Clave 403/1/C/144/17), otorgado al Dr. José Vinicio Macías Zamora a través de la 17^a. Convocatoria Interna de Apoyo a Proyectos de Investigación.

Al Dr. José Vinicio Macías Zamora y a la Dra. Nancy Ramírez Álvarez, quienes han permitido incorporarme a su grupo de trabajo y me han brindado su confianza, apoyo, y finalmente han contribuido en gran medida en mi formación académica durante mi estancia en este posgrado.

Al resto de los miembros de mi comité conformado por la Dra. María Victoria Orozco Borbón, Dra. Ana Paula Gomes Fonseca y Dr. Luis Walter Daesslé Heuser, por todos sus aportes y comentarios realizados durante las reuniones semestrales de avances, así como durante la revisión de este escrito.

A Arturo Alvarez Aguilar, por su compañía, apoyo, confianza, consejos y retroalimentación brindada durante la realización de este trabajo, así como por su amistad durante estos años.

A José Luis Sánchez Osorio por su apoyo en la logística y colecta de mejillones, así como por su amistad brindada durante estos años.

A Cristina Quesada, Sara O. Topete, Roxana Ortiz y Doreny Bobadilla quienes me apoyaron en diversas etapas en el análisis de las muestras en el laboratorio.

Al Capitán Charles Moore y a Dale Selvam, quienes apoyaron enormemente durante el muestreo de sedimento superficial del Bight 13, en la embarcación oceanográfica de investigación ORV Alguita.

A mis padres y hermanos quienes incondicionalmente me han apoyado todo este tiempo y han fomentado el deseo de superación personal.

CONTENIDO

1	Introducción.....	1
1.1	Piretroides	3
1.2	Fipronil.....	5
1.3	Justificación	6
2	Área de Estudio.....	9
3	Hipótesis	12
4	Objetivos	14
4.1.	Objetivo General.....	14
4.2.	Objetivos Específicos	14
5	Materiales y Métodos	16
5.1.	Protocolo de muestreo.....	16
5.1.1.	Sedimento.....	16
5.1.2.	Mytilus californianus.....	21
5.1.3.	Aguas residuales tratadas.....	22
5.2.	Método de extracción y limpieza de muestras.....	23
5.3.	Cromatografía de gases – Espectrometría de masas en tándem (GC-MS/MS)	25

5.4. Parámetros granulométricos y contenido de carbono orgánico en sedimento.....	27
6 Resultados y discusiones.....	28
6.1. Efluentes de aguas residuales tratadas.....	28
6.2. <i>Mytilus californianus</i>	39
6.3. Sedimento superficial	44
7 Conclusiones.....	64
8 Referencias.....	68
Anexos	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Límites de detección (LOD) para piretroides y fenilpirazoles para cada una de las matrices ambientales analizadas en este trabajo.	27
Tabla 2. Sumatoria de concentraciones totales de piretroides y fipronil (ng/L) encontrados en los diferentes efluentes de PTAR.	34
Tabla 3. Relación de valores de unidades tóxicas (TU) calculadas para en los efluentes de PTAR. Dicha estimación se realizó a partir de la concentración efectiva media (EC50) para dos especies de macroinvertebrados marinos.	38
Tabla 4. Estimación de unidades tóxicas (TU) de fenilpirazoles en PTAR de Bahía Todos Santos. Los TU reportados en este trabajo fueron calculados a partir de los valores reportados de concentración letal media (LC50) para dos especies de invertebrados marinos.....	39
Tabla 5. Estadística descriptiva de la distribución de tamaño de grano (fracción menor a 63 μm) y del contenido de carbono orgánico (CO) en muestras de sedimentos superficiales obtenidos durante el muestreo Bight 13.	50
Tabla 6. Estadística descriptiva de las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles (ng/g d.w.) encontradas en sedimento superficial para cada estrato (por latitud y por profundidad) en el sur de la Cuenca de las Californias.	53
Tabla 7. Inventario de masas en sedimentos superficiales para cada estrato (por latitud y por profundidad).	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Extensión espacial de la cuenca sur de las Californias.	9
Figura 2. Ubicación de los sitios muestreados durante este estudio. La línea punteada representa la isobata de los 500 m de profundidad.	17
Figura 3. Ubicación de estaciones en el estrato norte en donde se colectaron sedimentos superficiales para el análisis de piretroides y fenilpirazoles.....	19
Figura 4. Ubicación de estaciones en el estrato centro en donde se colectaron sedimentos superficiales para el análisis de piretroides y fenilpirazoles.....	20
Figura 5. Ubicación de estaciones en el estrato sur y en el estuario, en donde se colectaron sedimentos superficiales para el análisis de piretroides y fenilpirazoles.....	21
Figura 6. Composición típica de piretroides y fipronil encontrada en los principales efluentes de PTAR de la zona de estudio. PT01: Point Loma PT02: Binacional PT03t: Punta Bandera – tratada PT03e: Punta Bandera – excedente PT04: El Sauzal PT05: El Gallo PT06: El Naranjo.	29
Figura 7. Concentraciones totales de piretroides y fipronil descargadas en los efluentes de aguas residuales tratadas de las principales PTAR en el área de estudio.	35
Figura 8. Composición de piretroides y fipronil encontrada en las muestras de <i>Mytilus californianus</i>	40

Figura 9. Concentraciones totales de piretroides y fipronil [ng/g w.w.] encontradas en mejillones para las localidades muestreadas en este trabajo.. 42

Figura 10. Análisis de correlación entre el contenido de lípidos (%) y las concentraciones totales de piretroides y fipronil (ng/g w.w.) en muestras de mejillones..... 44

Figura 11. Composición (en porcentaje) de piretroides y fipronil encontrados en sedimentos superficiales y agrupados por estrato latitudinal..... 45

Figura 12. Cajas y bigotes de la distribución de tamaño de grano (fracción menor a 63 µm) en sedimentos superficiales durante el muestreo Bight 13..... 49

Figura 13. Correlación del tamaño de partícula del sedimento y el contenido de carbono orgánico para sedimentos superficiales colectados durante el crucero Bight 13..... 51

Figura 14. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles en sedimentos superficiales de acuerdo a su clasificación por estratos (por latitud y por profundidad). La línea punteada representa el valor de concentración total promedio, mientras que la mediana se representa con una línea continua..... 55

Figura 15. Concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles (ng/g d.w.) en sedimentos superficiales..... 56

Figura 16. Contribución al inventario de masa (%) de los principales piretroides encontrados en sedimentos superficiales..... 59

Figura 17. Cajas y bigotes de los valores totales de TU por estrato latitudinal correspondiente a las estimaciones realizadas para *Hyallela azteca* (a) y *Eohaustorius estuarius* (b). 63

1 INTRODUCCIÓN

Las zonas costeras como tal representan un área geográficamente relevante debido a que en estas áreas habitan una gran proporción de la población mundial. De acuerdo al Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP), la mitad de la población mundial habita en torno a los primeros 60 km de la franja costera y en esa extensión se localizan cerca de tres cuartas partes de los grandes centros urbanos [1]. En este sentido, países como Estados Unidos poseen alrededor del 40% de su población a nivel nacional viviendo en el litoral costero, cifra equivalente a 123 millones de habitantes [2].

Debido al alto índice poblacional en los litorales costeros, las implicaciones de las actividades antropogénicas han favorecido el deterioro de los ecosistemas marinos. Por una parte, las afectaciones ambientales son derivadas principalmente por las actividades cotidianas realizadas por las poblaciones en donde se ven involucrados intereses económicos, culturales o sociales. Resultado de ello, uno de los temas de preocupación global en la actualidad es la contaminación, ya que los asentamientos urbanos afectan directa e indirectamente a los diferentes ecosistemas y particularmente al medio marino, esto debido a la incorporación de sustancias tóxicas tales como fertilizantes, pesticidas, agroquímicos, medicamentos, plásticos, entre otros [3–5].

Se estima que alrededor del 80% de la contaminación presente en los océanos provienen de tierra, mediante descargas provenientes de los

asentamientos urbanos y de las áreas agrícolas, así como de fuentes no puntuales vía escurrimientos superficiales [5]. Adicionalmente, los efluentes de aguas residuales tratadas incorporan una amplia variedad de contaminantes hacia la zona costera con potencial de ocasionar alteraciones en los ecosistemas y a la población, entre las que destacan afectaciones a nivel endocrino en los organismos expuestos [6]. Por lo anterior, se han desarrollado normatividades como la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea que regulan las descargas de contaminantes orgánicos hacia las aguas superficiales y otros cuerpos de agua, con el propósito de reducir los impactos antropogénicos hacia los ecosistemas acuáticos. Entre el grupo de sustancias que han sido recientemente incluidos por estas normativas se incluyen compuestos que poseen capacidad de disrupción endocrina, alta persistencia en el medio ambiente, alta toxicidad y bioacumulación en las cadenas tróficas, como por ejemplo los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés), alquilfenoles, organoestañados, compuestos orgánicos volátiles (COVs), pesticidas, metales pesados, entre otros [6,7].

Un compuesto disruptor endocrino es definido por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (U.S. EPA) como cualquier sustancia xenobiótica con capacidad de interferir con la síntesis, secreción, transporte, unión, acción o eliminación de las hormonas naturales en el cuerpo que son responsables del mantenimiento de la homeostasis, reproducción, desarrollo y comportamiento [7]. Existen una amplia gama de sustancias de origen natural y

sintético que poseen la capacidad de causar afectaciones a nivel endocrino en humanos y en organismos expuestos a ellos. Entre estas sustancias se encuentran los estrógenos y andrógenos naturales; sustancias empleadas para el control natal tales como el etinil estradiol; derivados de procesos industriales como el bisfenol A y el nonilfenol; y agroquímicos como los pesticidas organoclorados, por mencionar algunos ejemplos [6]. En tanto, se considera que la principal fuente de compuestos con capacidad disruptiva endocrina hacia los cuerpos de agua como ríos, arroyos y aguas superficiales provienen de los efluentes de aguas tratadas municipales y escurrimientos superficiales [8,9].

Entre la variedad de productos que contienen compuestos con la capacidad de alterar trastornos a nivel endocrino incluyen algunos fármacos, pesticidas, aditivos para polímeros, recubrimientos de materiales, productos de cuidado personal y subproductos industriales. La exposición prolongada a estos contaminantes ocasiona una amplia gama de alteraciones reproductivas tales como la reducción de la tasa de fertilidad, anormalidades reproductivas masculinas y femeninas, razones sesgadas en el número de machos/hembras, problemas de comportamiento, funciones inmunes deterioradas y desarrollo de diferentes tipos de cáncer [10–14].

1.1 PIRETROIDES

Los piretroides son compuestos sintéticos empleados como insecticidas para el control de plagas en agricultura o para el control de vectores transmisores de

enfermedades como malaria, dengue, tifoidea o leishmaniasis. Estos compuestos son altamente hidrofóbicos, presentando valores de $\log K_{ow}$ en el rango de 5 – 7, por lo que su solubilidad en agua es relativamente baja, y como consecuencia, su afinidad a partículas y material orgánico es elevada. Por lo tanto, la mayor fracción de piretroides liberados al ambiente generalmente se encuentra adsorbido a partículas orgánicas y minerales, tanto en fase acuosa como en los sedimentos [15].

Su incorporación al medio acuático ocurre por diferentes vías tales como la deposición atmosférica, los escurrimientos agrícolas y las descargas de aguas residuales tratadas. Su distribución está altamente mediada por el transporte de sólidos suspendidos, principalmente hacia el sedimento como reservorio final. Cabe señalar que la degradación de los piretroides en fase acuosa es alta, con tiempos de vida media en el orden de horas a días. No obstante, los piretroides como otros contaminantes exhiben persistencia prolongada en sedimentos, extendiendo su tiempo de vida media en el orden de semanas a meses. Una vez asociados al sedimento, la exposición a piretroides en los organismos bentónicos ocurre mediante las partículas sedimentarias o el agua intersticial, mientras que en peces ocurre por la absorción de partículas por las branquias o a través de la cadena alimenticia [16,17].

Aunque se considera que el uso de piretroides es seguro debido al bajo riesgo de intoxicación en mamíferos y peces, resultado de su transformación a metabolitos no tóxicos como el ácido fenoxibenzoico (3-PBA), no obstante, se

sospecha que la exposición a niveles subletales de estos contaminantes favorece el desarrollo de padecimientos de tipo carcinogénico, neurotóxico, inmunosupresivo y reproductivo, particularmente en etapas tempranas del desarrollo [18–21]. En seres humanos, se ha encontrado indicios de exposición recurrente a través de diversas vías tales como uso inhalación de pesticidas en interiores y exteriores, o por ingesta de agua y comida contaminada. Por otra parte, estudios epidemiológicos han sugerido una estrecha relación entre algunos trastornos hormonales y reproductivos asociados a la exposición a piretroides. Por ejemplo, se ha documentado que la exposición a piretroides en etapas tempranas del desarrollo en niños ocasiona un déficit en la memoria y en el aprendizaje en niños [22].

En el medio marino, se ha observado que piretroides como la deltametrina poseen la capacidad de causar efectos cardiotoxicos ocasionado por la alteración de los canales de sodio en truchas arcoíris [23]. Por otra parte, estudios en salmónidos sugieren que la exposición a cipermetrina inhibe el sentido olfativo y repercute en el ciclo reproductivo de estas especies al privar la habilidad de captar las feromonas [24].

1.2 FIPRONIL

El fipronil es un insecticida perteneciente al grupo de los fenilpirazoles utilizado ampliamente en la agricultura en el control de plagas tales como cucarachas, mosquitos, langosta, pulgas y garrapatas, aunado a su efectividad contra

insectos que han desarrollado resistencia a insecticidas como piretroides, organofosforados y carbamatos [25]. Su modo de acción implica la disrupción del sistema nervioso al bloquear los canales de cloro de los receptores activados por GABA (ácido gamma-aminobutírico) de los insectos y en menor medida en los organismos vertebrados, cualidad que le confiere una mayor selectividad con respecto a otros insecticidas como lindano, dieldrin y endosulfan [26]. No obstante, estudios sugieren que existen repercusiones a la exposición a fipronil en organismos no objetivos como los copépodos, ya que se ha observado que sufren diversos trastornos durante su crecimiento, desarrollo y reproducción [27]. A su vez, se ha reportado que el fipronil es altamente tóxico para los peces y en ciertas especies de aves, mientras que se ha observado moderada toxicidad en roedores como las ratas y ratones [28].

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los programas actuales de monitoreo se basan en una lista limitada de contaminantes que fueron considerados prioritarios décadas atrás. Sin embargo, existen cientos de contaminantes que se incorporan diariamente al medio ambiente resultado de las actividades antropogénicas cotidianas y los cuales se encuentran exentos de monitoreos rutinarios. Adicionalmente, en muchos casos se desconoce el alcance de las posibles repercusiones en el medio ambiente y en las diversas poblaciones expuestas a estos compuestos, por lo que el desarrollo de metodologías analíticas y el análisis de los diversos

compartimentos ambientales a nivel regional permite un mayor entendimiento de la dinámica y distribución de los diversos contaminantes.

Los piretroides y los fenilpirazoles, dos grupos de insecticidas de amplio uso en la agricultura, ganadería y en el control de plagas domésticas presentan propiedades fisicoquímicas que hacen que sean menos persistentes en el medio y con un menor grado de toxicidad que otros grupos de pesticidas que los precedieron. Usualmente, estos y otros contaminantes orgánicos son removidos parcialmente en las plantas de tratamiento de aguas residuales que emplean sistemas biológicos convencionales, por lo que estos compuestos suelen ser vertidos y detectados frecuentemente en cuerpos de agua [29]. Como resultado de esto, se han observado trastornos hormonales en una amplia variedad de especies acuáticas expuestas, las cuales incluyen afectaciones en el crecimiento y la supervivencia de larvas, trastornos en la reproducción y en rasgos de feminización de los peces [30].

En México, el control de contaminantes emitidos por descargas de aguas residuales, tratadas y de reuso a los cuerpos de agua están regulados por la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 y la NOM-003-ECOL-1997. Rutinariamente, en los efluentes de aguas tratadas provenientes de plantas de tratamiento municipales o de la industria, se determinan parámetros sanitarios y fisicoquímicos tales como microorganismos y parásitos, metales pesados, cianuro, pH, demanda bioquímica de oxígeno, temperatura, entre otros. No

obstante, estas normas omiten el monitoreo de contaminantes específicos tales como los contaminantes orgánicos persistentes y los contaminantes emergentes.

Por otra parte, el uso de piretroides en la agricultura y en el control de plagas urbanas se ha incrementado notablemente en los últimos años por el desuso de los insecticidas organoclorados. Aunque el uso de los piretroides involucra menor repercusión en la salud humana y en mamíferos, se ha demostrado que estos compuestos resultan altamente tóxicos para los peces e invertebrados acuáticos [31].

Cabe mencionar que en nuestro país actualmente no existen trabajos publicados que evalúen la incidencia e impacto ambiental de contaminantes emergentes como los piretroides en las costas mexicanas, por lo que este trabajo propone establecer el panorama regional de contaminación en la región del sur de la Cuenca de California y particularmente el papel de los efluentes de aguas residuales en la incorporación de estos compuestos al medio.

2 ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio comprende el sur de la Cuenca Sur de las Californias, delimitado al norte por la frontera México-Estados Unidos; al sur por Punta Banda, en Bahía Todos Santos, Baja California, México; y al oeste por la isobata de los 200 m de profundidad. Esta franja costera posee una extensión de 100 km y un área de cobertura total de 1,700 km² (Figura 1). En esta zona, las aguas residuales y escurrimientos agrícolas contribuyen en gran medida en los aportes de contaminantes en las costas estadounidenses y mexicanas.



Figura 1. Extensión espacial de la cuenca sur de las Californias.

En torno al área de estudio se ubican tres ciudades costeras: Tijuana, Rosarito y Ensenada, las cuales poseen características demográficas particulares con

gran auge en actividades económicas de tipo comercial, agrícola, industrial y turístico. Según datos publicados en el Segundo Censo de Población y Vivienda en 2010, la población que habita entorno del área de estudio es superior a dos millones de habitantes, de los cuales se distribuyen de la siguiente manera: 467,000 habitantes en Ensenada, 1,560,000 habitantes en Tijuana y 91,000 habitantes en Playas de Rosarito, que en conjunto representan cerca del 70% de la población total del Estado de Baja California [32].

De acuerdo a información publicada por la Comisión Estatal del Agua de Baja California, el volumen de aguas residuales generadas y tratadas en el año 2011 fue de 160,750,179 m³, cifra que representó el 97% del total generado en el Estado [33]. En ese año, en Ensenada se generaron 17,637,407 m³, en Tijuana 78,659,982 m³ y en Playas de Rosarito 3,546,702 m³, cifras que en conjunto representaron el 62% del total de las aguas residuales tratadas a nivel estatal. No obstante, casi la totalidad del agua residual tratada en estas ciudades fue vertida a la zona costera, ya que una mínima proporción fue reutilizada. Se estima que anualmente la ciudad de Ensenada reutiliza alrededor del 0.9% de su producción total de aguas tratadas mientras que las ciudades de Rosarito y Tijuana en conjunto reutilizan el 4.7%, por lo que esto representa el 4% del volumen generado por las tres ciudades y el 2.5% de la producción total en el Estado de Baja California, de acuerdo a los datos publicados por la Comisión Estatal del Agua de Baja California.

Este proyecto pretende caracterizar dos clases de contaminantes emergentes que presentan actividad disruptiva endocrina en organismos marinos: piretroides y fipronil en el sur de la Cuenca de las Californias, región que comprende desde la frontera San Diego-Tijuana hasta Bahía de Todos Santos. Se analizaron muestras de sedimento superficial y de aguas provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales, así como de mejillones endémicos (*Mytilus californianus*) a lo largo de la zona costera del área de estudio.

3 HIPÓTESIS

Desde la prohibición de los pesticidas organoclorados y organofosforados por su alta persistencia en el medio y al elevado grado de toxicidad en mamíferos y en los seres humanos, se ha optado por la transición a nuevas familias de pesticidas como los piretroides y fenilpirazoles. Por su alto uso en la actualidad en el control de plagas en la agricultura y en los hogares, los piretroides y fenilpirazoles han sido ampliamente incorporados en el medio ambiente. Por ende, por las propiedades físicas y químicas de estos compuestos frecuentemente tienden a asociarse a material particulado de los centros urbanos y rurales, por lo que su incorporación hacia el medio marino proviene mayoritariamente de escurrimientos superficiales y por efluentes de aguas tratadas.

Debido a la sequía predominante en la región y a los escasos aportes de aguas continentales superficiales en la región, se asume que la incorporación de piretroides y fipronil hacia la zona costera estará asociado principalmente a las descargas de las plantas de tratamiento de aguas residuales. A su vez, la incidencia y la distribución de estos contaminantes en el sur de la Cuenca de las Californias estará asociada a la proximidad con el efluente de la descarga de aguas residuales tratadas y, por ende, a los centros urbanos ubicados a lo largo de la costa, observándose las mayores concentraciones en la zona norte del área de estudio en donde se ubica una mayor densidad de población. Finalmente, se

espera que el mejillón (*Mytilus californianus*) pueda emplearse como un bioindicador ambiental que permita evaluar el grado de contaminación por piretroides y fenilpirazoles en columna de agua.

4 OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar las concentraciones ambientales de un grupo de insecticidas piretroides y el fipronil en sedimentos superficiales y en mejillones en el sur de la Cuenca de las Californias para establecer un precedente de las condiciones actuales de contaminación en el medio marino, y el cual que permita entender el comportamiento, destino y distribución de estos contaminantes en la región. Así mismo, se evaluará la extensión del impacto de las descargas de estos compuestos a través de los efluentes de las principales plantas de tratamiento, el cual se asume es la principal vía de incorporación de estos contaminantes hacia el medio marino.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la composición de piretroides y fipronil en los sedimentos superficiales y en los efluentes de aguas tratadas de las principales plantas de tratamiento de aguas residuales en el sur de la Cuenca de las Californias.
- Utilizar al mejillón *Mytilus californianus* como bioindicador de contaminación por piretroides y fipronil en la zona costera debido su alta capacidad de bioacumular contaminantes orgánicos.

- Evaluar la distribución espacial de los piretroides y fipronil, e identificar posibles fuentes y áreas con altos niveles de contaminación por estos compuestos.
- Evaluar el riesgo toxicológico en sedimentos superficiales y en las descargas de aguas residuales tratadas en el área de estudio mediante la estimación de los valores de unidades toxicas. Esto se realizará mediante valores reportados en la literatura para organismos susceptibles empleados ampliamente en pruebas de toxicidad tales como *Hyalella azteca* y *Eohaustorius estuarius*.

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. PROTOCOLO DE MUESTREO

A continuación, se detallan los protocolos utilizados para la colecta de las muestras de sedimento, mejillones y aguas residuales en los diferentes muestreos realizados en este trabajo. Las ubicaciones de los sitios muestreados en este trabajo para las diferentes matrices ambientales se presentan tanto en la Figura 2 y en la sección de Anexos (Tabla S1).

5.1.1. SEDIMENTO

Como parte del proyecto regional denominado “Bight 13” se colectaron muestras de sedimento superficial para análisis de piretroides y fipronil, así como para la determinación del contenido de carbono orgánico (CO) y la caracterización del tamaño de grano.

La selección de los sitios en el área de estudio se realizó mediante un diseño de muestreo aleatorio estratificado, en el cual se consideraron tres estratos definidos por la profundidad: plataforma interna (6 – 30 m), plataforma intermedia (30 – 120 m) y plataforma externa (120 – 200 m) [34,35]. Este tipo de diseño de muestreo ha sido utilizado anteriormente en diversos estudios de contaminación realizados en la Cuenca Sur de las Californias y en el área de estudio [36–38]. Cabe destacar que Estero Punta Banda es el único estuario ubicado en el área

de estudio, por lo que en este trabajo fue considerado como un estrato adicional a evaluar a los tres anteriormente mencionados.

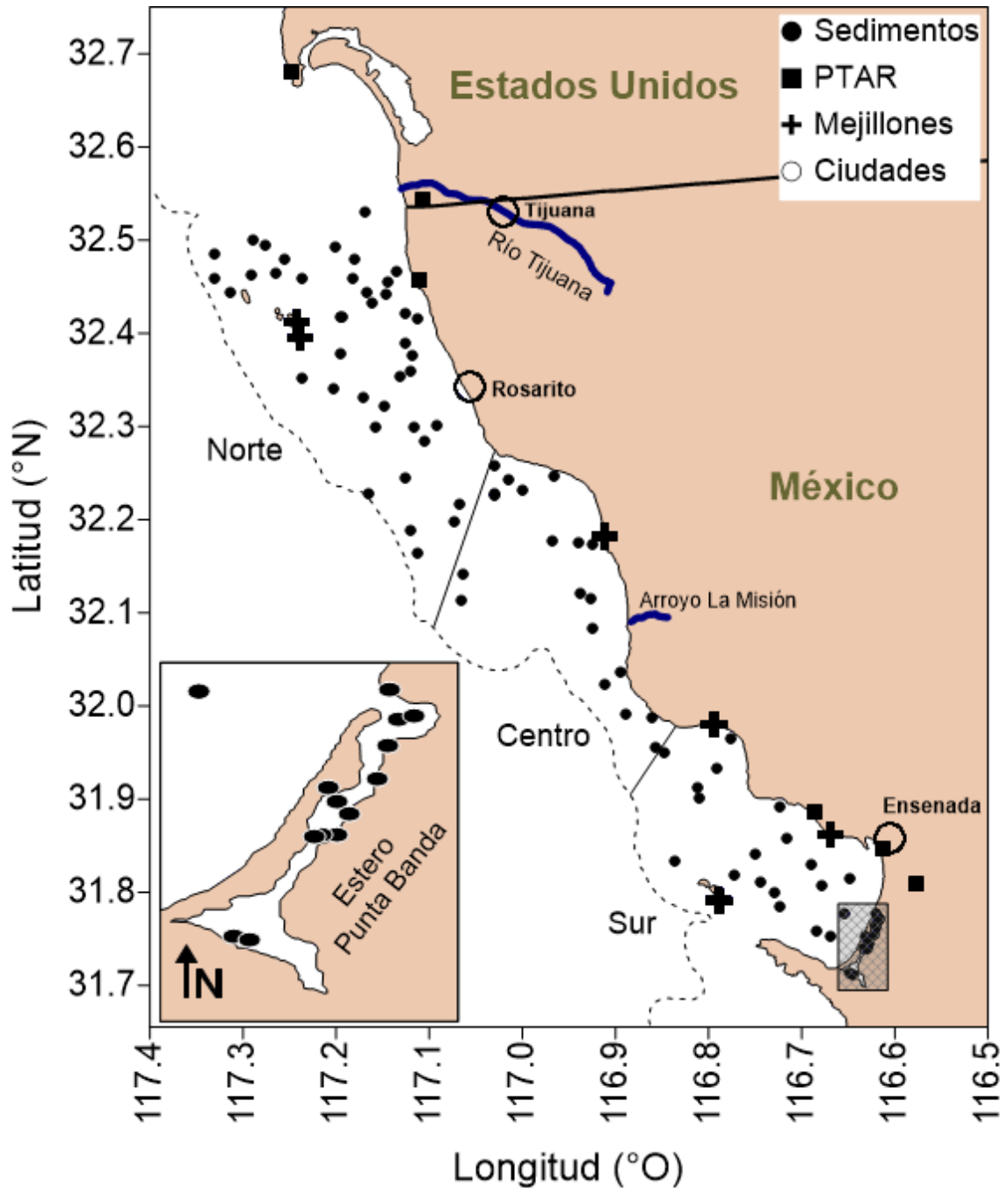


Figura 2. Ubicación de los sitios muestreados durante este estudio. La línea punteada representa la isobata de los 500 m de profundidad.

En el área de estudio se colectaron un total de 92 muestras de sedimento superficiales en dos distintas campañas de muestreo realizadas durante el mes de octubre y noviembre de 2013 (Anexos, Tabla S1). El muestreo en el sur de la Cuenca de las Californias fue realizado a bordo de la embarcación de investigación oceanográfica *ORV Alguita*, en la cual se colectaron 79 muestras de sedimento marino utilizando una draga Van Veen (0.1 m²). En tanto, el muestreo en Estero Punta Banda fue realizado a bordo de una lancha Zodiac Mark II, con la cual se colectaron 13 muestras de sedimento superficial utilizando una draga Petite Ponar (0.023 m²).

En todos los casos, se colectaron los dos centímetros de la capa superficial de sedimento marino de cada draga en frascos de vidrio ámbar. Adicionalmente, de cada draga se colectaron submuestras del sedimento superficial para la determinación de CO y la caracterización del tamaño de grano, los cuales fueron guardados en tubos Falcon[®] de polipropileno de 50 mL. Cabe mencionar que todas las muestras fueron almacenadas en congelación y posteriormente liofilizadas previo a su análisis en las instalaciones del Laboratorio de Contaminantes Orgánicos del IIO.

En las Figuras 3 a la 5 se presentan la ubicación de las estaciones distribuidas por estrato latitudinal, en las cuales se colectaron las muestras de sedimento superficial durante el muestreo Bight 13.

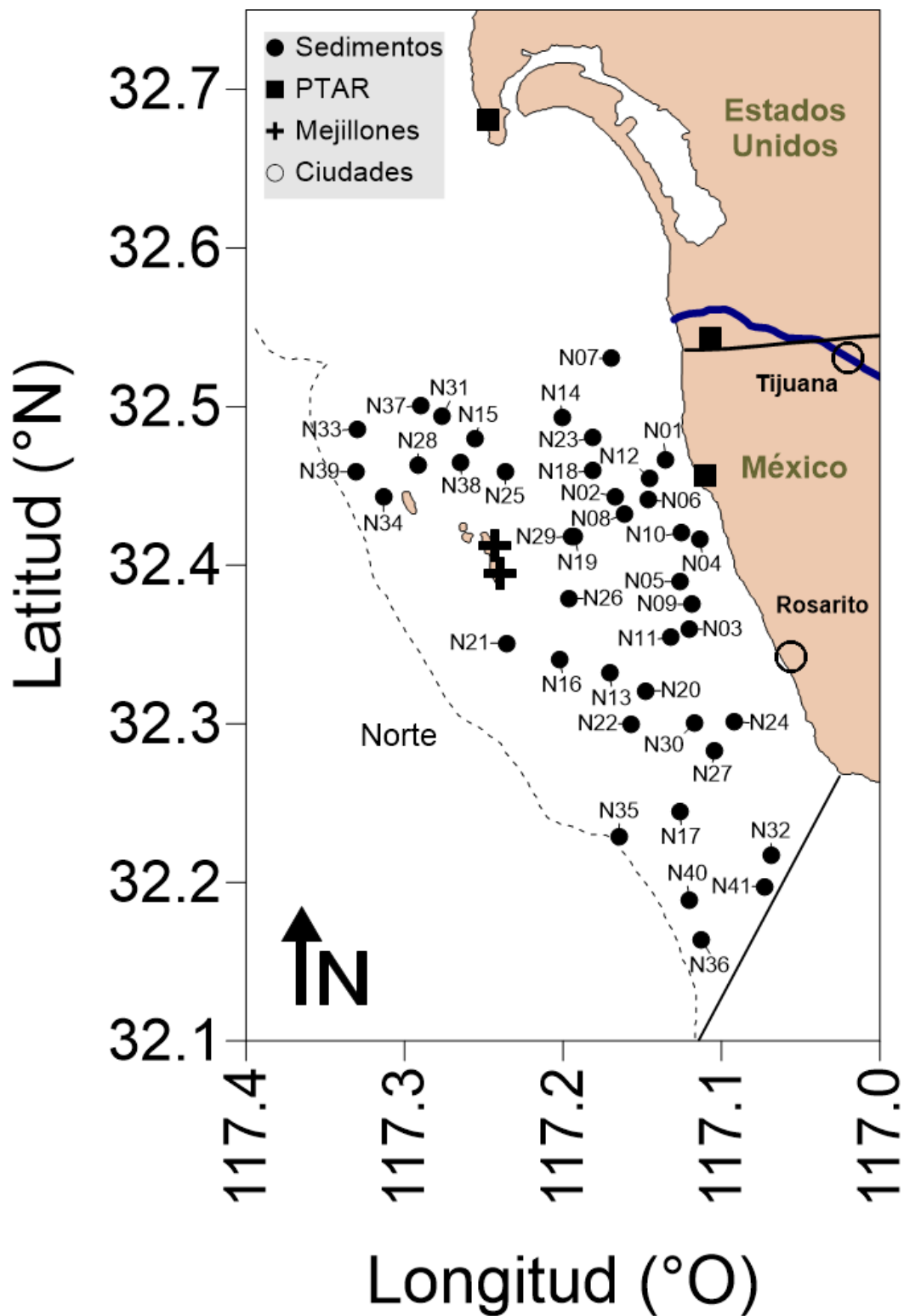


Figura 3. Ubicación de estaciones en el estrato norte en donde se colectaron sedimentos superficiales para el análisis de piretroides y fenilpirazoles.

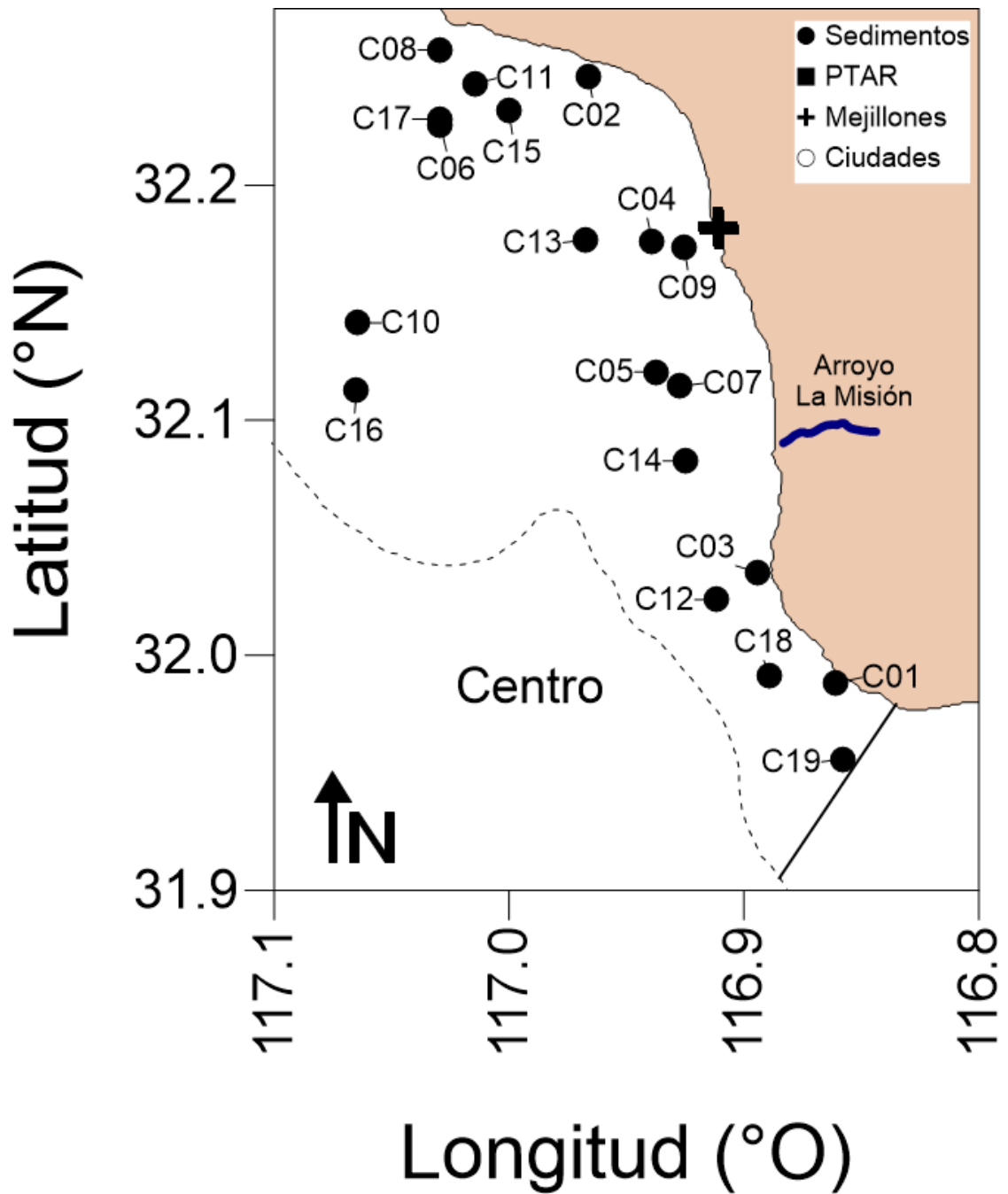


Figura 4. Ubicación de estaciones en el estrato centro en donde se colectaron sedimentos superficiales para el análisis de piretroides y fenilpirazoles.

laboratorio para su posterior limpieza, homogenización y preservación en congelación.

En el laboratorio, se registraron los parámetros biométricos (alto, largo y ancho) del conjunto de mejillones recolectados en cada sitio (Anexo, Tabla S2). Sucesivamente, se conformó una muestra compuesta a partir de los tejidos homogenizados del conjunto de mejillones colectados para cada sitio ($n = 60$), resultando en un total de tres muestras compuestas para cada localidad (con excepción de Isla Coronados, localidad en la cual únicamente se obtuvieron dos muestras). Todas las muestras compuestas se almacenaron en congelación hasta su posterior análisis.

5.1.3. AGUAS RESIDUALES TRATADAS

Se colectaron muestras compuestas de 24 horas de los siete efluentes de las seis principales plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) en la región (Figura 2 y Anexos Tabla S3). La selección de los sitios se realizó basada en el caudal del efluente en el área de estudio. Para ello, se colectaron cuatro muestras simples en cada efluente de aguas tratadas de acuerdo a los criterios establecidos para muestreo de aguas residuales descritos en la normatividad nacional, esto para conformar una muestra compuesta de 18 L [40]. En tanto, las muestras obtenidas de cada planta de tratamiento fueron almacenadas en recipientes de vidrio de 19 L y preservadas con una solución saturada de cloruro de mercurio con el propósito de inhibir el crecimiento bacteriano.

Con el objetivo de recuperar el material particulado, las muestras compuestas fueron filtradas a través de filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/D de 47mm (GE Healthcare Life Sciences) y sucesivamente a través de un filtro Whatman® GF/F de 47mm (GE Healthcare Life Sciences), por medio de un sistema de filtración al vacío. La limpieza de la cristalería no volumétrica y los filtros de fibra de vidrio utilizados en este trabajo se realizó a altas temperaturas mediante el uso de una mufla (400 °C por 4 horas), mientras que el material volumétrico fue lavado con solventes (MeOH, acetona, DCM). Finalmente, los sólidos colectados de cada muestra fueron secados a 40 °C durante 48 horas previo a ser analizados.

5.2. MÉTODO DE EXTRACCIÓN Y LIMPIEZA DE MUESTRAS

Las muestras de sedimento superficial, de sólidos suspendidos de las PTAR y los de tejidos homogenizados de mejillón colectados para este trabajo fueron analizadas mediante una metodología modificada para piretroides y fipronil descrita por Lao et al. [41].

Para el proceso de extracción se utilizaron aproximadamente 10 g de sedimento (previamente liofilizado), 3 g de tejido de mejillón (en peso húmedo), o la totalidad de los sólidos suspendidos ($> 0.7 \mu\text{m}$) obtenidos durante el proceso de filtración de cada muestra de las PTAR. Cabe mencionar que previo a realizar el proceso de extracción se removió la humedad presente en las muestras de mejillones utilizando sulfato de sodio anhidro. Sucesivamente, se adicionaron a las muestras una mezcla de los compuestos BDE-33 y PCB-209 (UltraScientific, Inc.)

como estándares surrogados. Las muestras a analizar fueron extraídas durante 16 horas utilizando un sistema de extracción Soxhlet y 200 mL de diclorometano grado HPLC (BHD. VWR, Inc.). Adicionalmente, se colocó cobre (activado previamente con ácido clorhídrico concentrado) en cada uno de los matraces colectores utilizados durante la extracción en el sistema Soxhlet para remover posibles interferencias de azufre elemental durante el análisis de los compuestos de interés.

Cada set de doce extracciones en el sistema Soxhlet consistía en 10 muestras, un blanco de procedimiento y un blanco fortificado con una mezcla de piretroides y fipronil a una concentración conocida. En este trabajo no se utilizó ningún material de referencia debido a que no existen materiales certificados (SRM) para la gama de compuestos ni para las matrices ambientales analizadas.

La limpieza de los extractos obtenidos se realizó mediante cromatografía líquida en columna de 11 x 300 mm, y utilizando 10 g de florisil desactivado al 6% (w/w, usando H₂O grado HPLC) como fase estacionaria. El empaque de la columna se realizó en húmedo utilizando hexano tanto en el proceso de empaque como en su acondicionamiento. En tanto, la elución de los extractos se realizó sucesivamente mediante 15 mL de hexano y 80 mL de una mezcla de hexano/éter etílico (7:3, v/v). Finalmente, la segunda fracción (hexano/éter etílico) fue rota-evaporada y concentrada bajo flujo suave de N_{2(g)} hasta un volumen final de 0.1 mL. La determinación de piretroides y fipronil se realizó mediante

cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas en tándem y en modo de ionización química negativa (GC-NCI-MS/MS).

Finalmente, la determinación del contenido de lípidos en los mejillones fue realizado gravimétricamente. Para ello se utilizó un sistema de extracción Soxhlet durante 4 horas, y empleando hexano como solvente, esto de acuerdo al protocolo descrito por la AOAC [42].

5.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES – ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM (GC-MS/MS)

Las muestras extraídas fueron analizadas utilizando un cromatógrafo de gases Agilent GC System Modelo 7890A acoplado a un espectrómetro de masas Agilent GC/MS Triple Quad 7000 (Agilent Technologies, Inc.) en el modo de ionización química negativa (NCI) y utilizando metano como gas reactivo. Para la separación cromatográfica en el análisis de piretroides y fipronil se utilizó una columna DB-XLB de 30 mm × 0.25mm × 0.1µm (Agilent J&W. Agilent Technologies, Inc.).

El programa de la rampa de temperatura utilizado en el horno del cromatógrafo consistió en una temperatura inicial de 150 °C por 0 min, e inmediatamente la temperatura se incrementó a razón de 30 °C/min hasta alcanzar los 220 °C por 1 min, y finalmente incrementar la temperatura a razón de 5 °C/min hasta los 290 °C. La duración total del análisis en el método antes descrito fue de 17.33 min. Cabe mencionar que se estableció un programa de inversión de flujo (backflush) en el

método cromatográfico (300° C por 5 min) con el propósito de evitar una mayor contaminación de la fuente de ionización durante el análisis entre muestra y muestra. Como gas acarreador se utilizó He a un flujo constante de 1.2 mL/min. Finalmente, se programó el flujo de He y N₂ en la celda de colisión a 2.25 y 1.5 mL/min.

Para la introducción de la muestra, se utilizó un modo de inyección splitless pulsado (pulsed splitless), donde se inyectó un volumen de muestra de 2 µL. El puerto de inyección multimodo trabajó a temperatura constante de 240 °C. La fuente de ionización y los cuadrupolos se mantuvieron a una temperatura de 150 °C.

Finalmente, los piretroides en las muestras fueron identificados y cuantificados en modo de monitoreo de reacciones múltiples (MRM, multiple reaction monitoring) y a partir del método del estándar interno (Anexos, Tabla S2). Los compuestos de interés en este trabajo incluyeron ocho piretroides (bifentrina, fenpropatrina, lambda-cihalotrina, permetrina, cipermetrina, ciflutrina, esfenvalerato y deltametrina), así como el fipronil y dos de sus metabolitos más comunes (sulfuro de fipronil y fipronil sulfona), compuestos que pertenecen al grupo de fenilpirazoles. Cabe resaltar que se utilizaron como estándares internos los compuestos 2,2',5,5'-BDE y PCB-205.

En la Tabla 1 se presentan los valores de los límites de detección (LOD) determinado para cada compuesto individual (piretroides y fenilpirazoles) y para cada una de las matrices ambientales (mejillones, efluentes de PTAR y

sedimentos superficiales) analizadas en este trabajo. Cabe mencionar que las concentraciones encontradas en este trabajo se reportaran en peso seco (abreviado como d.w., por sus siglas en inglés) o en peso húmedo (abreviado como d.w., por sus siglas en inglés).

Tabla 1. Límites de detección (LOD) para piretroides y fenilpirazoles para cada una de las matrices ambientales analizadas en este trabajo.

MATRIZ	Límite de detección en GC-QQQ											
	SFI	FIP	FIS	BIF	FEN	CIH	CPE	TPE	CIF	CIP	ESF	DEL
Sedimento (ng/g d.w.)	0.003	0.004	0.013	0.010	0.012	0.002	0.010	0.014	0.007	0.010	0.002	0.033
Mejillones (ng/g w.w.)	0.011	0.013	0.044	0.035	0.041	0.007	0.032	0.046	0.022	0.023	0.008	0.110
Efluentes de PTAR (ng/L)	0.002	0.002	0.007	0.006	0.007	0.001	0.005	0.008	0.004	0.004	0.001	0.018

SFI = sulfuro de fipronil | FIP = fipronil | FIS = fipronil sulfona | BIF = bifentrina | FEN = fenpropatrina | CIH = cihalotrina | CPE = cis-permetrina | TPE = trans-permetrina | CIF = ciflutrina | CIP = cipermetrina | ESF = esfenvalerato | DEL = deltametrina.

5.4. PARÁMETROS GRANULOMÉTRICOS Y CONTENIDO DE CARBONO ORGÁNICO EN SEDIMENTO

Para la determinación de los parámetros granulométricos en las muestras de sedimento se utilizó un analizador de distribución del tamaño de partícula por difracción laser HORIBA modelo LA-910. En tanto, el contenido de carbono orgánico en los sedimentos fue determinado utilizando un analizador elemental LECO Modelo CHNS-932, para lo cual las muestras fueron previamente sometidas a un pretratamiento con ácido clorhídrico 0.1M con el propósito de remover el carbono inorgánico presente [43].

6 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los principales resultados encontrados para las tres matrices ambientales analizadas en este trabajo. En este sentido, se presenta primeramente la contribución de piretroides y del fipronil por los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales en la región, que como se ha mencionado anteriormente se presume que representa la principal fuente de estos contaminantes hacia la zona costera. Posteriormente, se aborda la caracterización de estos compuestos en mejillones y en los sedimentos superficiales obtenidos a lo largo del sur de la Cuenca de las Californias, con el objetivo de esclarecer el panorama regional y sus posibles implicaciones ambientales.

6.1. EFLUENTES DE AGUAS RESIDUALES TRATADAS

Con respecto a los efluentes de aguas residuales tratadas analizadas en este trabajo se encontró que existe una composición diferente entre la zona norte y sur del área de estudio, lo cual se presume estaría asociado a los diferentes patrones de uso de estos compuestos en los centros poblacionales localizados a lo largo de la costa. En general, la composición de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) en la zona norte muestra una mayor predominancia del uso de piretroides, mientras que en el sur existe un mayor uso

de fipronil dado que sus metabolitos están presentes en los tres efluentes de las PTAR que descargan en Bahía Todos Santos.

En el norte del área de estudio, las PTAR de Point Loma (PT01) y de Punta Bandera (San Antonio de los Buenos; PT03t y PT03e) se caracterizan por la predominancia de dos piretroides: permetrina (en su composición cis- y trans-) y cipermetrina (Figura 6). Estos compuestos representan alrededor del 95% de la composición total de piretroides y fipronil encontrados en los efluentes antes mencionados. Cabe resaltar que en el caso de la PTAR Binacional (South Bay International; PT02), el único compuesto identificado a concentraciones detectables fue cis-permetrina. Es importante señalar que la PTAR Binacional incorporó a partir del año 2011 el tratamiento secundario en sus procesos de tratamiento de aguas residuales, lo que la sitúa como la única PTAR en el área de estudio con estas características.

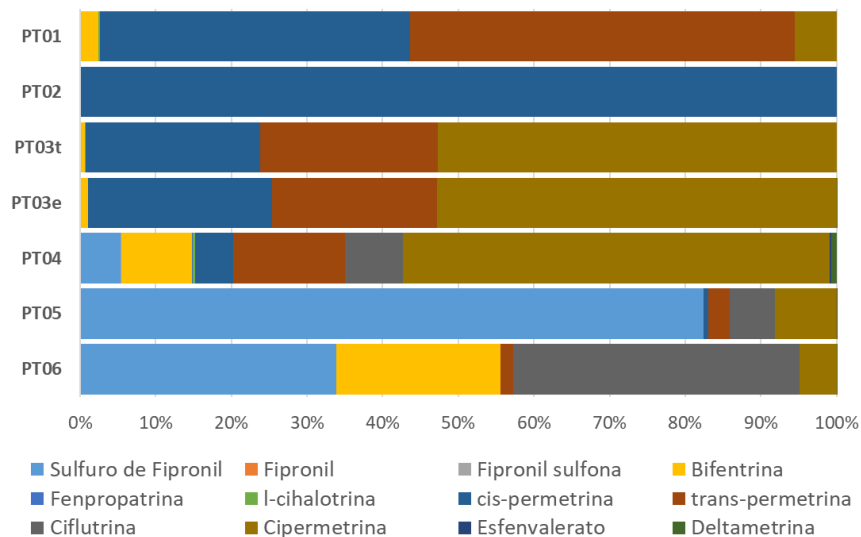


Figura 6. Composición típica de piretroides y fipronil encontrada en los principales efluentes de PTAR de la zona de estudio. PT01: Point Loma | PT02: Binacional | PT03t: Punta Bandera – tratada | PT03e: Punta Bandera – excedente | PT04: El Sauzal | PT05: El Gallo | PT06: El Naranja.

Mientras que las PTAR localizadas al sur del área de estudio cuyas descargas ocurren dentro de la Bahía Todos Santos, se caracterizaron por presentar mayores concentraciones (de uno a seis ordenes de magnitud) de fipronil en su forma de sulfuro de fipronil, lo cual difiere a lo encontrado en las PTAR ubicadas en la zona norte. La mayor proporción del sulfuro de fipronil se presentó en el efluente de El Gallo (PT05) con 82.4%, seguido del efluente de la PTAR El Naranja (PT06) con un 33.9 y en mucha menor proporción en el efluente de El Saulzal (PT04) con un 5.4%. Cabe recordar que fipronil pertenece al grupo de los fenilpirazoles, los cuales son utilizados en la protección ante plagas en la agricultura y comercializados para su uso en los hogares en infestaciones de pulgas y garrapatas, especialmente en el tratamiento de mascotas. No obstante, piretroides como la cipermetrina (56.4%) y la ciflutrina (35%) fueron los compuestos más predominantes en los efluentes de PTAR El Saulzal y de la PTAR El Naranja, respectivamente. Estos piretroides son ampliamente utilizados en los hogares y como medida fitosanitaria para el control de plagas como mosquitos, cucarachas, pulgas y garrapatas, entre otros.

En general, compuestos como el sulfuro de fipronil, bifentrina, permetrina, ciflutrina y cipermetrina presentaron una moderada a alta incidencia en las muestras de los efluentes de PTAR de la región como se observa en la Figura 6. Por otra parte, se observó una baja incidencia de compuestos como el fipronil, fipronil sulfona, fenpropatrina, lambda-cihalotrina, esfenvalerato y deltametrina en la región, particularmente en las PTAR localizadas al norte del área de estudio

lo cual podría estar asociado a su bajo uso en la región o posiblemente a procesos de degradación asociados a su corto tiempo de vida en el medio.

Debido a que fipronil no es estable en el ambiente, su degradación es altamente dependiente de las condiciones ambientales en el área de aplicación [26]. En este sentido, entre los principales metabolitos de degradación de fipronil se encuentran el sulfuro de fipronil y la fipronil sulfona, compuestos que se generan a partir de procesos reductivos u oxidativos, respectivamente [44]. En nuestro trabajo, el sulfuro de fipronil fue el metabolito de degradación del fipronil comúnmente encontrado en los efluentes de PTAR, con excepción del efluente de la PTAR Binacional. Supowit et al. sugieren que los tratamientos convencionales realizados en las PTAR son poco efectivos en la remoción de fipronil aunado al hecho de que usualmente favorecen la formación de sus metabolitos de degradación que resultan más persistentes en el medio [45]. En su trabajo estos autores estiman que únicamente el 1% del fipronil es removido en los lodos activados, por lo que el decremento de la masa de este compuesto se atribuye principalmente a procesos de degradación en la fase acuosa, particularmente en la formación de la fipronil sulfona por transformación aeróbica. Supowit et al. reportan que en la composición de los biosólidos tiende a predominar el sulfuro de fipronil, esto debido a que en esta matriz existen las condiciones anaeróbicas propicias para promover la formación de ese compuesto.

Lin et al. mencionan que, bajo condiciones facultativas en los sedimentos, fipronil presenta una mayor persistencia en el medio alcanzando tiempos de vida

media de 25 a 91 días, con su subsecuente transformación a fipronil sulfona y sulfuro de fipronil. Estos autores reportan que la actividad microbiana contribuye al rápido proceso de degradación del fipronil en los sedimentos. Sin embargo, estos autores encontraron que el fipronil en condiciones altamente anaeróbicas es convertido en su totalidad a sulfuro de fipronil, aunque dicho proceso ocurre a una menor velocidad de transformación que en lo observado en condiciones aeróbicas [44].

De acuerdo a datos publicados por el Departamento de Regulación de Pesticidas de California (CDPR, por sus siglas en inglés), en el Estado de California se aplicaron cerca de 432,000 kg de piretroides y 32,000 kg de fipronil en actividades agrícolas, así como para uso veterinario y en el control de plagas durante el año 2013. Esta cifra equivale al 0.49 y 0.04% del total de los ingredientes químicos activos utilizados para ese periodo [46]. En este sentido, los piretroides de común uso y aplicación en California son la permetrina (132,481 kg), bifentrina (131,554 kg), ciflutrina (40,774 kg), lambda-cihalotrina (37,373 kg), cipermetrina (28,872 kg), fenpropatrina (21,745 kg), deltametrina (20,660 kg) y esfenvalerato (19,210 kg). Cabe destacar que dichas cifras no incluyen los productos comercializados para su uso en hogares y jardines, así como las aplicaciones realizadas por las industrias e instituciones. Como se mencionó previamente, la composición predominante en las PTAR en el norte del área de estudio (PTAR Point Loma, PTAR Binacional y PTAR Punta Bandera) está caracterizada por permetrina, cipermetrina y bifentrina, lo cual es consistente con

al patrón de uso de estos compuestos en la región. La ausencia o baja incidencia de piretroides tales como la ciflutrina, lambda-cihalotrina, fenpropatrina y esfenvalerato en los efluentes analizados en este trabajo se debe probablemente a sus cortos tiempos de vida media. Por ejemplo, la ciflutrina exhibe un rápido decremento en sus concentraciones en el medio marino por procesos como la hidrólisis o la fotólisis, por lo que se ha determinado que sus tiempos de vida media oscilan entre los 12.2 a 193 días dependiendo de las condiciones del medio en que se encuentre [47].

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones totales de piretroides y fipronil encontradas en cada uno de los efluentes de las PTAR caracterizados en este trabajo. Con respecto a las concentraciones de piretroides y fipronil en los efluentes de las PTAR del área de estudio, la PTAR El Naranjo perteneciente a la ciudad de Ensenada presentó las mayores concentraciones de piretroides y fipronil en sus descargas (Figura 7; Anexos, Tabla S5).

Es importante señalar que al momento del muestreo la ciudad de Ensenada presentaba una severa deficiencia en el suministro de agua potable debido a la extensa sequía predominante en la región. Por este motivo, las instalaciones de la PTAR El Naranjo presentaron afectaciones en la captación y subsecuente descarga de aguas tratadas, ya que en condiciones normales de operación sus efluentes de aguas residuales tratadas oscilan en el rango de los 260 a 650 litros por segundo (lps). Bajo esta suposición, el flujo del efluente de la PTAR El Naranjo es aproximadamente 50 a 150 veces mayor que el efluente reportado en

este trabajo, por lo que posiblemente el aporte de piretroides y fipronil hacia Bahía Todos Santos será mayor cuando se restablezcan los suministros de agua en la ciudad.

Tabla 2. Sumatoria de concentraciones totales de piretroides y fipronil (ng/L) encontrados en los diferentes efluentes de PTAR.

Código	PTAR	Efluente [m ³ /d]	Concentración [ng/L]		Masa [g/d]	
			ΣFip	ΣPir	ΣFip	ΣPir
PT01	Point Loma	564291.3	0.16	115.7	0.09	65.3
PT02	Binacional	84149.7	n.d.	0.78	n.d.	0.07
PT03t	Punta Bandera - Efluente tratado	94635.3	0.22	364.0	0.02	34.5
PT03e	Punta Bandera - Efluente excedente	NA	0.13	144.0	NA	NA
PT04	El Sauzal	4121.3	7.6	132.8	0.03	0.55
PT05	El Gallo	18334.1	2736.9	584.6	50.2	10.7
PT06	El Naranja	380.2	3895.0	7605.0	1.48	2.89

NA: Información no disponible | n.d.: no detectado.

Weston y Lydy reportan concentraciones en el rango de 30 a 60 ng/L de fipronil en un estudio en efluentes de aguas tratadas en California, lo cual a esos niveles podría afectar especies marinas sensibles tal como en el caso de *Chironomus dilutus* [48]. Bajo este mismo contexto, estos autores encontraron que en PTAR con tratamiento secundario existe poca a nula remoción de fipronil, mientras que en el caso de PTAR con tratamiento cuaternario existía una disminución de aproximadamente el 50% de la concentración con respecto a la observada en el influente. En nuestro trabajo, aunque la frecuencia de incidencia de fipronil fue baja en los efluentes, la presencia del sulfuro de fipronil es hasta tres órdenes de magnitud mayores a los valores reportados en efluentes de California, lo que conlleva implicaciones toxicológicas en organismos susceptibles.

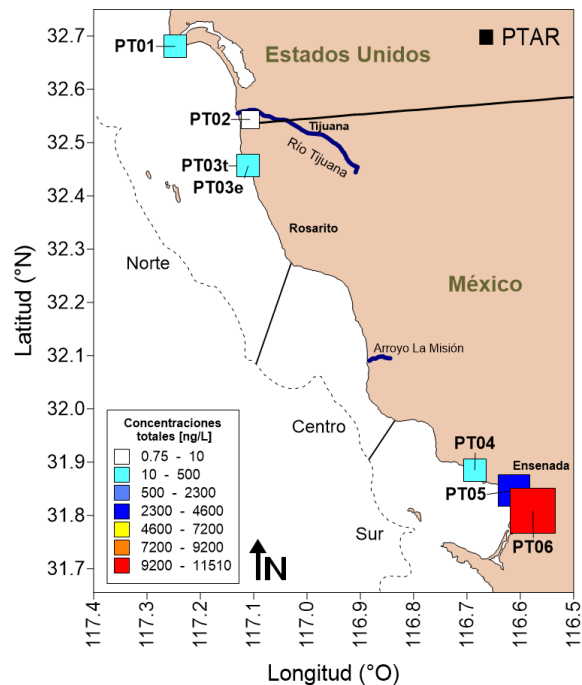


Figura 7. Concentraciones totales de piretroides y fipronil descargadas en los efluentes de aguas residuales tratadas de las principales PTAR en el área de estudio.

Al realizar una estimación de la masa global de piretroides y fipronil, se encontró que alrededor de 114 gramos de piretroides y 51.8 gramos de fipronil se incorporan diariamente al medio marino a través de los principales efluentes de PTAR en la región. Es importante mencionar que la mayor contribución de fenilpirazoles (fipronil y sus metabolitos) reportado en este trabajo proviene de la descarga de la PTAR El Gallo (96.9%), la cual presenta concentraciones de hasta tres órdenes de magnitud mayores que lo encontrado en el resto de los efluentes muestreados, esto de acuerdo a los aportes diarios estimados en este trabajo.

En tanto, en el caso de piretroides, aunque las mayores concentraciones se ubican hacia el sur, la mayor contribución en masa en el área de estudio corresponde a los efluentes de PTAR de Point Loma, PTAR Punta Bandera

(Efluente tratado) ubicados en el norte, y en los efluentes de PTAR El Gallo localizado en el sur, quienes en conjunto contribuyen con el 96.9% de la masa diaria descargada por efluentes de aguas tratadas hacia el área de estudio.

En este trabajo, el rango de concentraciones totales de fipronil y sus metabolitos en los efluentes de aguas residuales en la región comprendió desde no detectado en la PTAR Binacional, hasta una concentración máxima de 3896 ng/L en PTAR El Gallo. Sin embargo, al norte del área de estudio que tanto en la PTAR Point Loma como en la PTAR Punta Bandera (en sus dos efluentes) presentaron concentraciones en el rango de 0.13 y 0.22 ng/L, siendo el sulfuro de fipronil el compuesto predominante en los efluentes. Estas PTAR se caracterizaron por poseer concentraciones hasta 30,000 veces menores a las reportadas para los efluentes localizados en el sur del área de estudio.

Para evaluar el riesgo toxicológico potencial en organismos marinos, particularmente a especies de macroinvertebrados bentónicos se estimaron las unidades toxicas (TU) a partir del valor de concentración efectiva media (EC50) para fipronil y sus metabolitos [49]. Dado el modo de acción de estos compuestos sobre los organismos, se asume que la toxicidad es aditiva. Para el cálculo de TU se utilizó la siguiente ecuación:

$$TU = \frac{\text{Concentración observada}}{\text{Concentración específica de la especie EC50}}$$

La aproximación de TU indica la concentración mínima efectiva en la cual el contaminante es capaz de producir efectos toxicológicos sobre el 50% de la

población expuesta de organismos cuando $TU = 1$. El riesgo de observarse trastornos por toxicidad en las poblaciones expuestas tiende a disminuir cuando los valores de $TU < 0.5$.

En la Tabla 3 se presentan los valores de TU calculados para los diferentes efluentes de PTAR en la región. En esta tabla podemos observar que los tres efluentes de aguas tratadas de las PTAR localizadas en el sur del área de estudio presentan valores moderados a elevados de TU, por lo que representan una amenaza a organismos bentónicos de baja y alta susceptibilidad tales como son *Chironomus dilutus* y *Hyallela azteca*, esto de acuerdo con los valores reportados de concentración efectiva media a 96 horas (96h-EC50). En el caso de la PTAR El Sauzal (PT04) se observa moderada toxicidad ($TU = 0.73$) en organismos susceptibles como *Chironomus dilutus*, por lo que es posible que a esas concentraciones se observen afectaciones tales como trastornos en la movilidad de dichos organismos [49]. Sin embargo, las concentraciones observadas en este efluente no representan amenaza toxicológica a organismos más tolerantes como *Hyallela azteca* ($TU = 0.02$).

Por otra parte, los efluentes de PTAR El Gallo (PT05) y PTAR El Naranja (PT06) presentaron valores muy elevados de TU en las estimaciones para ambos organismos, por lo que es indudable que dichos efluentes representarían una amenaza grave a una amplia variedad de organismos macroinvertebrados bentónicos. Por esto motivo, con la finalidad de evaluar si es viable que las concentraciones encontradas en los efluentes de PTAR posean la capacidad de

ocasionar alta letalidad en las poblaciones macro bentónicas, se determinaron las estimaciones de TU utilizando como criterio la concentración letal media (LC50) [49].

Tabla 3. Relación de valores de unidades tóxicas (TU) calculadas para en los efluentes de PTAR. Dicha estimación se realizó a partir de la concentración efectiva media (EC50) para dos especies de macroinvertebrados marinos.

Compuesto	EC50 [ng/L] ^a	Unidades tóxicas (TU)						
		PT01	PT02	PT03t	PT03e	PT04	PT05	PT06
<i>Chironomus dilutus</i>								
SFI	10.5	0.015	n.d.	0.021	0.013	0.720	260.63	371.04
FIP	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 0.001	0.001	< 0.001
FIS	7.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.008	0.025	0.005
	ΣTU	0.015	n.d.	0.021	0.013	0.728	260.7	371.05
<i>Hyallela azteca</i>								
SFI	375	< 0.001	n.d.	< 0.001	< 0.001	0.020	7.30	10.38
FIP	727	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 0.001	< 0.001	< 0.001
FIS	155	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 0.001	0.001	< 0.001
	ΣTU	< 0.001	n.d.	< 0.001	< 0.001	0.020	7.301	10.380

SFI = Sulfuro de fipronil | FIP = Fipronil | FIS =Fipronil sulfona | n.d. = no detectado

^a Valores de 96h-EC50 reportados por Weston y Lydy [49].

En este sentido, la PTAR El Gallo (PT05) y la PTAR El Naranja (PT06) presentaron valores de TU de 36.1 a 51.4 para organismos susceptibles como *C. dilutus*. En tanto, este trabajo se estimaron valores de TU de 1.96 para PT05 y de 2.79 en PT06 para organismos más tolerantes como *H. azteca*, y con lo cual que sugiere que existen las condiciones para presumir una elevada mortalidad en comunidades de macroinvertebrados marinos debido a la exposición a estos efluentes (Tabla 4).

Tabla 4. Estimación de unidades tóxicas (TU) de fenilpirazoles en PTAR de Bahía Todos Santos. Los TU reportados en este trabajo fueron calculados a partir de los valores reportados de concentración letal media (LC50) para dos especies de invertebrados marinos.

Compuesto	LC50 [ng/L] ^a	Unidades tóxicas (TU)	
		PT05	PT06
<i>Chironomus dilutus</i>			
SFI	75.8	36.10	51.40
FIP	81.5	< 0.01	< 0.01
FIS	106	< 0.01	< 0.01
	ΣTU	36.10	51.40
<i>Hyallela azteca</i>			
SFI	1398	1.96	2.79
FIP	1725	< 0.01	< 0.01
FIS	426	< 0.01	< 0.01
	ΣTU	1.96	2.79

SFI = Sulfuro de fipronil | FIP = Fipronil | FIS = Fipronil sulfona

^a Valores de 96h-LC50 reportados por Weston y Lydy [49]

6.2. MEJILLONES (*MYTILUS CALIFORNIANUS*)

En este trabajo se observó una incidencia de piretroides y fenilpirazoles (fipronil o alguno de sus metabolitos) en la totalidad de las muestras compuestas de mejillones analizadas (n = 15). El porcentaje promedio de humedad y de lípidos determinado gravimétricamente en los organismos colectados en los sitios fue de 87.0 (n = 15; min-max: 83.4 – 90.7%) y 4.57% (n = 15; min-max: 2.63 – 8.64%, peso húmedo), respectivamente. Estos valores son similares a los reportados previamente en organismos colectados (*Mytilus spp.*) a lo largo de la costa de California durante los meses de noviembre de 2009 a abril del 2010, donde se estimaron porcentajes de humedad en el rango de 78 – 91% (promedio de 85%), y de lípidos de 0.5 – 2.2% (promedio de 1.3%, en base a peso húmedo) [50].

En el caso de los fenilpirazoles analizados, el fipronil y sulfuro de fipronil estuvieron presentes entre el 40 y 53.3% de los sitios monitoreados en este trabajo, mientras que la fipronil sulfona no fue detectada en ninguna de las muestras analizadas. Cabe resaltar que la incidencia de fipronil y sulfuro de fipronil en las muestras de mejillones fue observada únicamente en los sitios localizados en Bahía Todos Santos, lo cual concuerda a los patrones de descarga de las PTAR observados en este trabajo (Figura 8). Como se abordó anteriormente, las mayores concentraciones de fenilpirazoles se identificaron en los efluentes de las PTAR El Gallo y PTAR El Naranjo, quienes mostraron predominancia del sulfuro de fipronil, subproducto de degradación del fipronil bajo condiciones anaeróbicas.

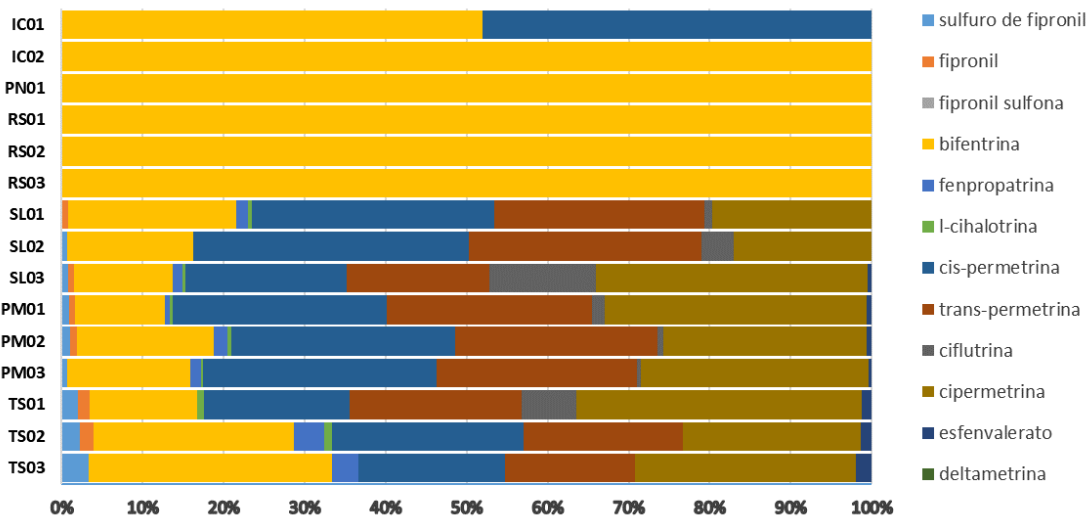


Figura 8. Composición de piretroides y fipronil encontrada en las muestras de *Mytilus californianus*.

Con respecto a la composición de piretroides, se observa una predominancia de bifentrina en las muestras de mejillones obtenidas en el norte del área de estudio, salvo en el caso particular de la estación IC02 en donde la cis-permetrina contribuye en igual proporción que la bifentrina (~50%). Cabe mencionar que la deltametrina fue el único piretroide que estuvo ausente en la totalidad de las muestras analizadas en este trabajo.

En la sección de Anexos (Tabla S6) se presenta el desglose de las concentraciones individuales de los piretroides y fipronil encontrados en cada localidad. En tanto, en la Figura 9 se presenta los valores promedio de las concentraciones totales de piretroides y fipronil para cada una de las localidades analizadas en este trabajo. De las localidades muestreadas en este trabajo, las mayores concentraciones promedio de ambos compuestos se localizaron en el sur del área de estudio, particularmente en las localidades de Salsipuedes (4.93 ng/g w.w.), Punta Morro (4.74 ng/g w.w.) e Isla Todos Santos (1.67 ng/g w.w.). Por otra parte, en el norte del área de estudio las concentraciones promedio encontradas en las localidades de Isla Coronado (0.13 ng/g w.w.), Rosarito (0.06 ng/g w.w.) y Puerto Nuevo (0.06 ng/g w.w.) fueron hasta 90 veces menores que lo observado en las localidades del sur.

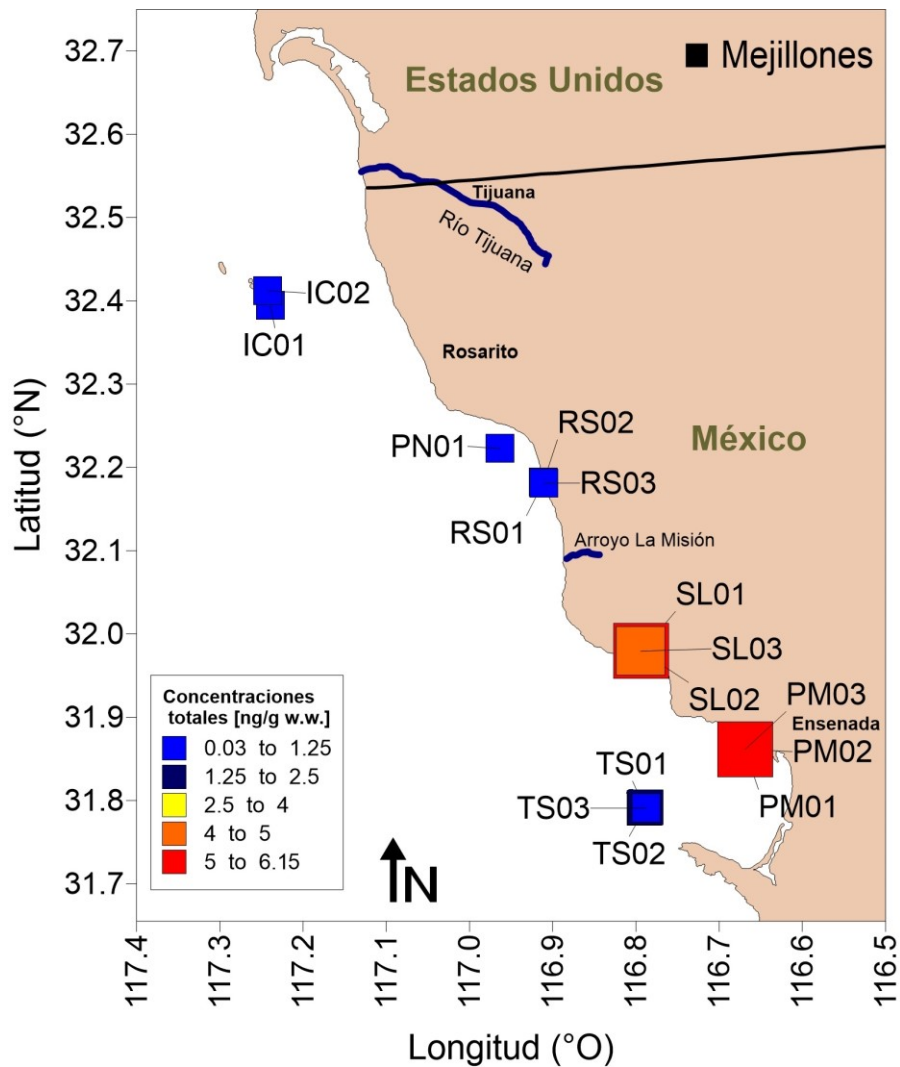


Figura 9. Concentraciones totales de piretroides y fipronil [ng/g w.w.] encontradas en mejillones para las localidades muestreadas en este trabajo.

Debido a las características fisicoquímicas de los piretroides y fenilpirazoles, los cuales tienden a ser de moderada a altamente hidrofóbicos, estas sustancias tienden a acumularse en los lípidos de los mejillones. Tal como ocurre con otros contaminantes orgánicos con características lipofílicas, las concentraciones encontradas son frecuentemente normalizadas por el contenido de lípidos dado que se asume que estos compuestos se acumulan en proporción al contenido

lipídico de los tejidos y por otra parte este ajuste permite disminuir la variabilidad entre organismos de una misma especie [51]. Para las localidades analizadas en este trabajo, las concentraciones totales promedio de piretroides y fipronil normalizadas por el contenido de lípidos (l.w.) muestran la siguiente tendencia (promedio \pm SD): Punta Morro (n = 3; 1.59 ± 0.18 ng/g l.w.) > Salsipuedes (n = 3; 1.31 ± 0.43 ng/g l.w.) > Isla Todos Santos (n = 3; 0.48 ± 0.09 ng/g l.w.) > Isla Coronado (n = 2; 0.04 ± 0.05 ng/g l.w.) > Puerto Nuevo (n = 1; 0.009 ng/g l.w.) \approx Rosarito (n = 3; 0.008 ± 0.003 ng/g l.w.). Considerando lo anterior, se observa un gradiente latitudinal, siendo en los organismos extraídos de las localidades del sur del área de estudio las que presentan la acumulación de las mayores concentraciones de totales de ambos contaminantes. Adicionalmente, se observa que independientemente del método seleccionado (concentraciones totales en base al peso húmedo o normalizadas por el contenido de lípidos), las localidades a lo largo de la costa presentan concentraciones mayores que las encontradas en las islas. En la zona sur del área de estudio, la Isla Todos Santos presenta concentraciones totales promedio de piretroides y fipronil entre 2.7 a 3.3 veces menores que las observadas en Punta Morro y Salsipuedes, respectivamente.

No obstante, se observa una baja correlación entre las concentraciones totales de ambos compuestos con el porcentaje de lípidos para las muestras de mejillones colectadas en este trabajo (Figura 10). Hebert y Keenleyside mencionan que la falta de correlación entre estas variables usualmente implica

la influencia de otros procesos que pueden regular las diferencias en la biodisponibilidad de los contaminantes [51].

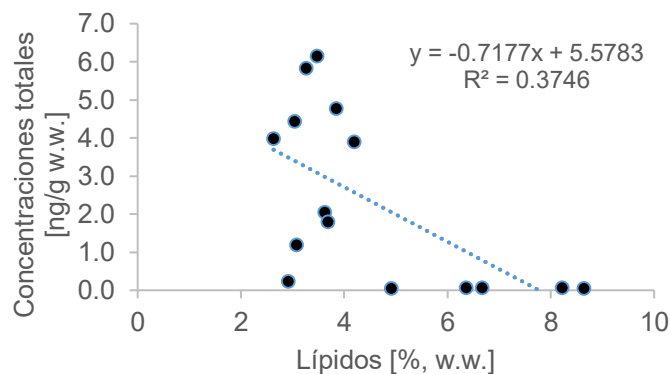


Figura 10. Análisis de correlación entre el contenido de lípidos (%) y las concentraciones totales de piretroides y fipronil (ng/g w.w.) en muestras de mejillones.

6.3. SEDIMENTOS SUPERFICIALES

En este trabajo, se observó una alta incidencia de piretroides y fenilpirazoles en concentraciones detectables en las muestras de sedimento superficial colectadas en el área de estudio (95.7 y 81.5%, respectivamente). La cipermetrina, permetrina (en su composición cis- y trans-) y bifentrina fueron los tres compuestos predominantes en los sedimentos, por lo que representan alrededor del 80% de la concentración total encontrada en cada sitio (Figura 11).

De acuerdo a su frecuencia de detección en las muestras de sedimentos superficiales caracterizados en este trabajo, los piretroides y fenilpirazoles comúnmente identificados en las muestras fueron: bifentrina (94.6%), cipermetrina (66.3%), cis-permetrina (57.6%), sulfuro de fipronil (46.7%), trans-permetrina (41.3%), lambda-cihalotrina (39.1%), ciflutrina (15.2%), esfenvalerato

(7.6%) y deltametrina (1.1%). En este trabajo, dos compuestos pertenecientes al grupo de fenilpirazoles (fipronil y fipronil sulfona) y un piretroide (fenpropatrina) estuvieron ausentes en la totalidad de las muestras de sedimentos superficiales analizados en el área de estudio.

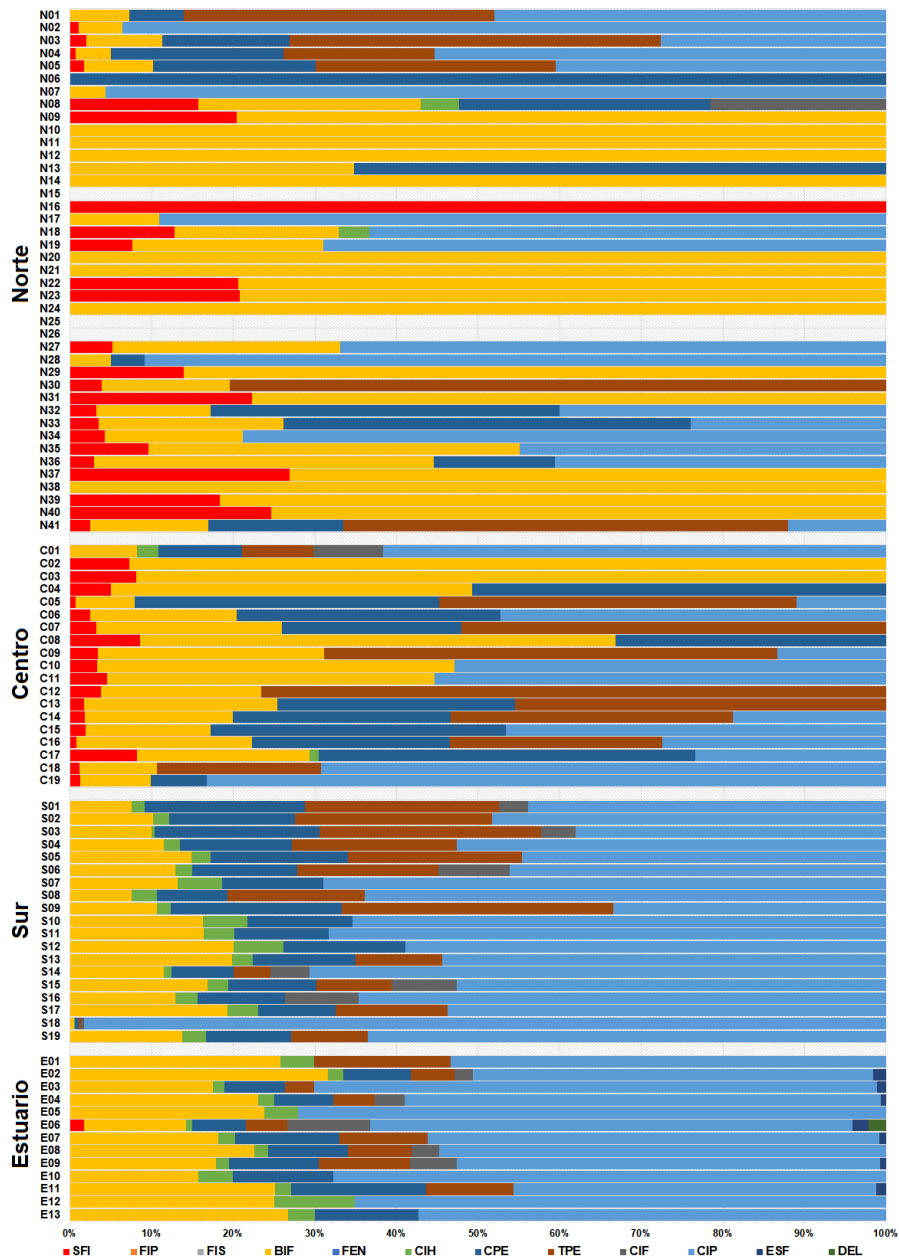


Figura 11. Composición (en porcentaje) de piretroides y fipronil encontrados en sedimentos superficiales y agrupados por estrato latitudinal.

En el estrato Norte, los sedimentos estuvieron caracterizados en su composición por la bifentrina y la cipermetrina, siendo este último compuesto el que predominó mayoritariamente en 11 de las 41 estaciones catalogadas en este estrato (N01, N02, N03, N04, N05, N07, N17, N18, N19, N27, N28). Por otra parte, mientras en el estrato Sur no se encontraron evidencias de la presencia de fenilpirazoles en concentraciones detectables en los sedimentos, en los estratos Norte y Centro se observaron bajas concentraciones de sulfuro de fipronil en las muestras de sedimento en el estrato, las cuales son apenas superiores al límite de detección analítico establecido en este trabajo (Tabla 1). Cabe resaltar que los sitios antes mencionados se localizan en las cercanías a las descargas de los efluentes de la PTAR Punta Bandera, así como en las inmediaciones de la desembocadura del Río Tijuana y de la ciudad de Rosarito.

Para el estrato Centro se observa una transición en la composición encontrada en los sedimentos superficiales, predominando la cipermetrina sobre la bifentrina. En el estrato Sur y en el Estuario, se observa una marcada predominancia de cipermetrina sobre otros piretroides y fenilpirazoles, salvo en los sitios C2 y C3 en donde la bifentrina contribuye con más del 90% de la concentración total encontrada. Cabe mencionar que esfenvalerato y fenpropatrina estuvieron ausentes o en concentraciones por debajo del límite de detección en la mayoría de las estaciones analizadas. Finalmente, la deltametrina solo se encontró en concentraciones por arriba del límite de detección en un sitio en el Estuario (E06),

mientras que en el resto de los sitios de los diferentes estratos estuvo ausente (no detectado) o por debajo del límite de detección.

La composición encontrada en el estrato Norte y Centro en nuestro trabajo coincide con lo reportado en diversos trabajos realizados en la Cuenca Sur de las Californias, donde los compuestos bifentrina, cipermetrina y permetrina son los piretroides que presentan mayor incidencia entre las muestras de sedimento, efluentes de aguas residuales municipales, así como en los escurrimientos agrícolas y residenciales [41,48,52,53]. Kuivila et al. observaron una incidencia cercana al 50% en muestras de sedimento colectadas en canalizaciones urbanas de siete áreas metropolitanas en Estados Unidos, particularmente de piretroides como la bifentrina, cihalotrina, cipermetrina y permetrina [54]. En un estudio nacional realizado en Estados Unidos, Hladik y Kuivila reportaron que alrededor del 80% de las muestras de sedimento analizadas entorno a áreas urbanas y agrícolas poseían concentraciones detectables de piretroides, siendo la bifentrina (58%), permetrina (31%), resmetrina (17%) y la ciflutrina (14%) los compuestos frecuentemente encontrados en las muestras analizadas [55]. En California, se ha reportado la presencia de piretroides en alrededor un tercio de muestras de sedimentos superficiales analizados en estuarios, marinas, bahías y puertos costeros a lo largo de la cuenca sur de California, siendo la bifentrina y la ciflutrina los compuestos con mayor presencia en las muestras [36].

En California, la deltametrina, el esfenvalerato y la fenpropatrina han sido previamente reportados como poco frecuentes en muestras de sedimentos

superficiales obtenidos arroyos urbanos localizados en la región de Los Ángeles, Central Valley y San Diego, así como también en sedimentos de la cuenca del arroyo de Ballona, en el Condado de Los Ángeles [41,56]. Holmes et al. sugieren que la ausencia de fenpropatrina en los sedimentos superficiales en los diferentes cuerpos de agua monitoreados en su estudio realizado en el estado de California podría atribuirse al bajo uso y aplicación de este insecticida piretroide [56]. Datos reportados sobre la tendencia de uso de piretroides para el Condado de Los Ángeles durante el periodo de 1999 al 2006 indican que únicamente el 1% del total de piretroides utilizados a nivel local corresponden a la aplicación y uso de esfenvalerato, la deltametrina y la fenpropatrina [41].

Usualmente, el contenido de carbono orgánico se encuentra asociado con la distribución del tamaño de grano en los sedimentos e influye en la biodisponibilidad de los piretroides [56]. En este trabajo, la distribución del tamaño de grano del sedimento superficial nos indica una mayor predominancia de la fracción arenosa (mayor a 63 μm) a lo largo del área de estudio (Figura 12), con una media geométrica de la fracción fina (menor a 63 μm) de 12.0% (n = 92, rango: 0.05 – 82.0%, SD: 24.3). Al realizar un análisis de la distribución latitudinal de los sitios muestreados se observa un gradiente decreciente en la composición de la distribución de tamaño de grano hacia el estrato Centro y una mayor acumulación de la fracción fina (limo-arcillosa, arenas finas) en el estrato Norte, Sur y en el Estuario. De igual manera, se observa que la acumulación de la

fracción fina (menor a $63 \mu\text{m}$) se incrementa hacia la zona profunda, particularmente hacia las inmediaciones de los cañones submarinos.

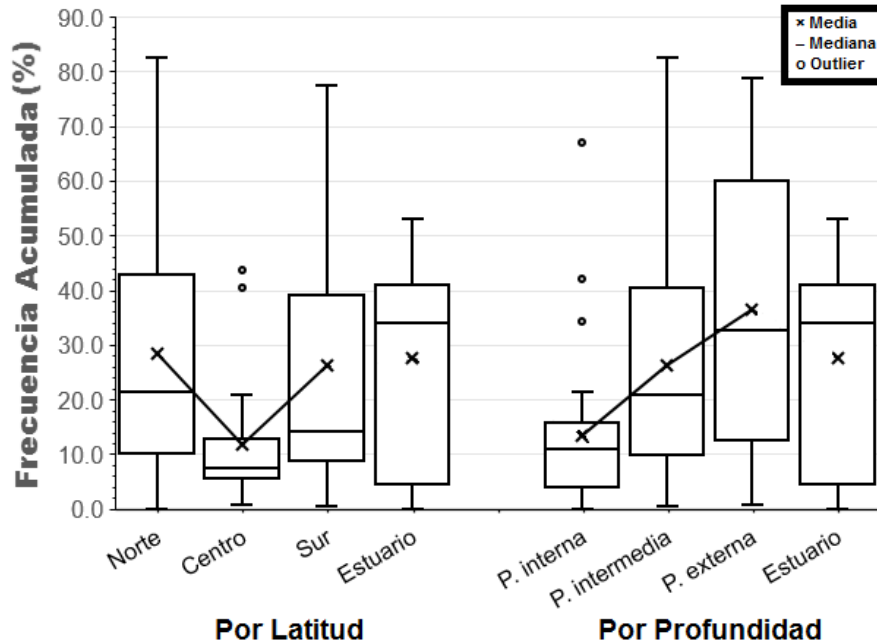


Figura 12. Cajas y bigotes de la distribución de tamaño de grano (fracción menor a $63 \mu\text{m}$) en sedimentos superficiales durante el muestreo Bight 13.

Al comparar la distribución de tamaño de grano (fracción menor a $63 \mu\text{m}$) mediante un análisis de varianza (ANOVA) no paramétrico de Kruskal-Wallis se encontraron diferencias significativas en los valores de las medianas de los diferentes estratos clasificados por latitud ($H = 8.05$, $gl = 3$, $P = 0.045$) y en el análisis realizado por el gradiente de profundidad ($H = 9.575$, $gl = 3$, $P = 0.023$). Un análisis a posteriori mediante el método de comparación múltiple de Dunn nos indica que entre los estratos clasificados por latitud solo existen diferencias significativas para los estratos Norte y Centro ($P < 0.05$). Al realizar el análisis de los estratos clasificados de acuerdo a su gradiente de profundidad y aplicando el método de comparación múltiple de Dunn, solamente se observaron diferencias

significativas entre la plataforma interna y la externa ($P < 0.05$). Para las pruebas estadísticas realizadas en este trabajo se estableció como nivel de significancia un valor de $P = 0.05$.

En la Tabla 5 se presenta la estadística descriptiva de la distribución del tamaño de grano y el contenido de carbono orgánico para las muestras de sedimentos superficiales colectados en el presente trabajo. En general, se observa que el comportamiento global de la distribución del contenido de carbono orgánico a lo largo del área de estudio presenta pobre asociación con la distribución de la fracción fina (menor a $63 \mu\text{m}$) en el sedimento (Figura 13). Esta falta de correlación se observa en todos los diferentes componentes de la fracción fina (4, 16, 40 y $63 \mu\text{m}$).

Tabla 5. Estadística descriptiva de la distribución de tamaño de grano (fracción menor a $63 \mu\text{m}$) y del contenido de carbono orgánico (CO) en muestras de sedimentos superficiales obtenidos durante el muestreo Bight 13.

Estrato	n	Tamaño de grano en % (Fracción menor a $63 \mu\text{m}$)					Contenido de Carbono Orgánico				
		Media	Mediana	Min	Max	SD	Media	Mediana	Min	Max	SD
<i>por latitud</i>											
Norte	41	28.20	21.5	0.10	82.4	22.6	0.51	0.26	0.02	2.00	0.60
Centro	19	11.71	7.48	0.76	43.57	11.9	0.86	0.59	0.01	3.89	1.00
Sur	19	26.23	14.10	0.46	77.36	23.9	0.71	0.52	0.16	1.93	0.58
Estuario	13	27.67	34.08	0.05	53.05	19.4	0.62	0.67	0.04	1.31	0.44
<i>por profundidad</i>											
P. interna	27	13.50	10.90	0.10	67.0	14.6	0.18	0.17	0.01	0.83	0.16
P. intermedia	37	26.20	20.81	0.46	82.37	20.9	0.78	0.59	0.02	3.89	0.79
P. externa	15	36.36	32.77	0.76	78.87	27.2	1.15	1.07	0.10	2.41	0.69
Estuario	13	27.67	34.08	0.05	53.05	19.4	0.62	0.67	0.04	1.31	0.44

Sin embargo, al realizar un análisis detallado en los diferentes estratos clasificados latitudinalmente, se observa que en el estrato Sur y en el Estuario existe alta correlación entre las diferentes clases texturales del sedimento menores de 40 y de 63 μm y con respecto al contenido de carbono orgánico.

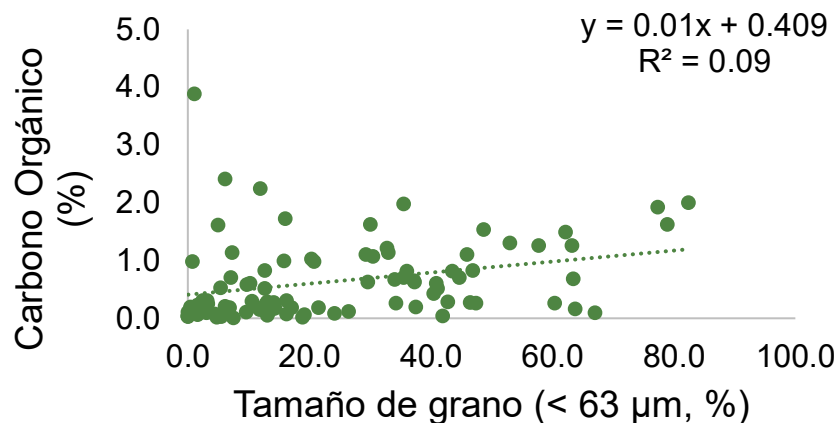


Figura 13. Correlación del tamaño de partícula del sedimento y el contenido de carbono orgánico para sedimentos superficiales colectados durante el crucero Bight 13.

De igual manera, existe una baja correlación entre las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles encontradas en el sedimento con respecto a la distribución del contenido de carbono orgánico o al contenido de la fracción fina (menor a 63 μm). Esta tendencia se observa tanto en el análisis global de las muestras analizadas o al evaluar los sitios de acuerdo a su clasificación por estratos (por latitud y por profundidad), por lo que indicaría que la acumulación de estos contaminantes no estaría asociado al contenido de carbono orgánico ni a la distribución del tamaño de grano en las muestras. En la Tabla 6 se presenta la estadística descriptiva de las concentraciones totales de piretroides y

fenilpirazoles en muestras de sedimentos superficiales, de acuerdo a su clasificación en los diferentes estratos (por latitud y por profundidad).

En este trabajo, el rango de concentraciones totales de piretroides en sedimentos superficiales fue desde no detectado hasta 6.68 ng/g d.w. (n = 92; promedio 0.25 ng/g d.w.). En el caso de los fenilpirazoles, el rango de las concentraciones totales encontrado en este trabajo fue desde no detectado hasta 0.03 ng/g d.w. (n = 92; promedio 0.002 ng/g d.w.), con una alta proporción de estaciones donde no se encontraron concentraciones a niveles detectables de fipronil o de alguno de sus metabolitos (56.5%). En contraste, sólo se observó la ausencia de piretroides y fenilpirazoles en tres estaciones localizadas en el estrato Norte (N15, N25, N26), y las cuales se encontraban ubicadas en la plataforma media.

Por otra parte, en la Figura 14 se muestra el diagrama de cajas y bigotes de concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles encontradas en los diferentes estratos, de acuerdo a su clasificación por latitud y profundidad. Al realizar el análisis de las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles para el área de estudio de acuerdo a su clasificación por latitud, se observa un gradiente creciente en dirección norte a sur, con concentraciones totales promedio de 0.10, 0.18 y 0.62 ng/g d.w. para el estrato Norte, Centro y Sur, respectivamente.

Tabla 6. Estadística descriptiva de las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles (ng/g d.w.) encontradas en sedimento superficial para cada estrato (por latitud y por profundidad) en el sur de la Cuenca de las Californias.

PIRETROIDES										
Estrato	Número de sitios	Número de detectados	media		mediana	min	max	percentil		SD
			aritmética	geométrica				10	90	
<i>por latitud</i>										
Norte	41	37	0.09	0.04	0.03	0.01	0.54	0.01	0.28	0.13
Centro	19	19	0.17	0.13	0.13	0.04	0.51	0.04	0.46	0.14
Sur	19	19	0.61	0.26	0.21	0.09	6.65	0.10	1.28	1.50
Estuario	13	13	0.45	0.32	0.30	0.07	1.93	0.15	0.74	0.48
<i>por profundidad</i>										
P. interna	27	27	0.19	0.10	0.10	0.01	1.28	0.014	0.474	0.26
P. intermedia	37	37	0.17	0.06	0.08	0.01	0.51	0.009	0.282	0.12
P. externa	15	15	0.63	0.20	0.18	0.02	6.65	0.096	0.477	1.67
Estuario	13	13	0.45	0.32	0.30	0.07	1.93	0.147	0.736	0.48
FENILPIRAZOLES										
<i>por latitud</i>										
Norte	41	24	0.003	0.004 ^a	0.003	n.d.	0.017	n.d.	0.004	0.004
Centro	19	19	0.004	0.004	0.003	0.002	0.024	0.003	0.004	0.005
Sur	19	19	0.009	0.007	0.009	0.002	0.014	0.002	0.014	0.005
Estuario	13	13	0.008	0.005	0.005	0.002	0.044	0.002	0.014	0.012
<i>por profundidad</i>										
P. interna	27	21	0.005	0.005 ^a	0.003	n.d.	0.017	n.d.	0.014	0.005
P. intermedia	37	26	0.004	0.004 ^a	0.003	n.d.	0.015	n.d.	0.009	0.004
P. externa	15	15	0.006	0.004	0.003	0.002	0.024	0.002	0.011	0.006
Estuario	13	13	0.008	0.005	0.005	0.002	0.044	0.002	0.014	0.012

n.d. no detectado | (a) Se excluyen sitios no detectados en análisis estadístico.

De acuerdo a la clasificación por profundidad, se observa que la acumulación de piretroides y fenilpirazoles se localiza en el estrato más próximo a la zona costera (Plataforma interna) y hacia la zona profunda (Plataforma externa), con valores de concentraciones totales promedio de 0.20, 0.11 y 0.63 ng/g d.w., esto en la plataforma interna, intermedia y externa, respectivamente. Finalmente, en el caso del estrato compuesto por el Estuario, las concentraciones totales promedio de piretroides y fenilpirazoles fueron de 0.454 ng/g d.w., siendo el estrato en el que se observan mayor acumulación de estos compuestos.

Lao et al. reportan concentraciones totales de piretroides en sedimentos marinos en el rango de no detectados hasta 230 ng/g d.w. para puertos costeros ubicados en la cuenca sur de California, entre Punta Concepción y la frontera internacional entre México y Estados Unidos [36]. En tanto, en un estudio nacional realizado por Hladik y Kuivila en sedimentos de arroyos con influencia agrícola y de centros urbanos, determinó concentraciones totales de piretroides en el rango de 0.3 a 180 ng/g d.w., siendo la bifentrina (58%), permetrina (31%) y ciflutrina (14%) los compuestos más frecuentemente detectados en su estudio [55]. Lo anterior sugiere que las concentraciones máximas encontradas en este trabajo son entre 25 a 35 veces menores a lo reportado por otros autores.

Para establecer diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles en los estratos clasificados de acuerdo a su distribución por latitud y por profundidad, se realizó una prueba de análisis de varianza (ANOVA) por rangos de Kruskal-Wallis y una prueba a

posteriori de comparaciones múltiples de Dunn. Dichos análisis estadísticos fueron seleccionados dado que el conjunto de datos no presentaba distribución normal (Shapiro-Wilk, $P < 0.05$). En este sentido, la prueba de Kruskal-Wallis encontró diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes estratos por latitud ($H = 35.566$, $gl = 3$; $P < 0.001$) y entre los estratos por profundidad ($H = 22.157$, $gl = 3$, $P < 0.001$).

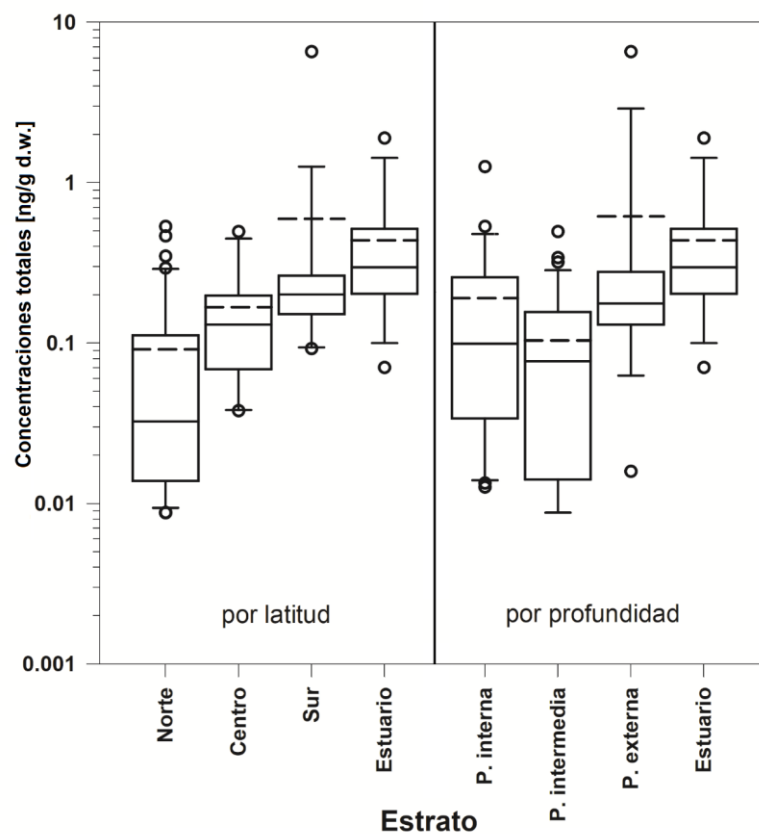


Figura 14. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles en sedimentos superficiales de acuerdo a su clasificación por estratos (por latitud y por profundidad). La línea punteada representa el valor de concentración total promedio, mientras que la mediana se representa con una línea continua.

Al realizar la comparación múltiple por el método de Dunn para los diferentes grupos por latitud, se encontraron diferencias significativas ($P < 0.05$) entre las

concentraciones promedio totales de piretroides y fenilpirazoles en los estratos Norte vs Estuario y Norte vs Sur. Por otra parte, al realizar el mismo procedimiento para los diferentes grupos asociados por la profundidad, se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$) entre las concentraciones promedio totales de: Plataforma intermedia vs Estuario, Plataforma externa vs Estuario, Plataforma intermedia vs Plataforma externa. En la Figura 15 se presenta el mapa de distribución de las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles encontradas en los sedimentos superficiales en el área de estudio.

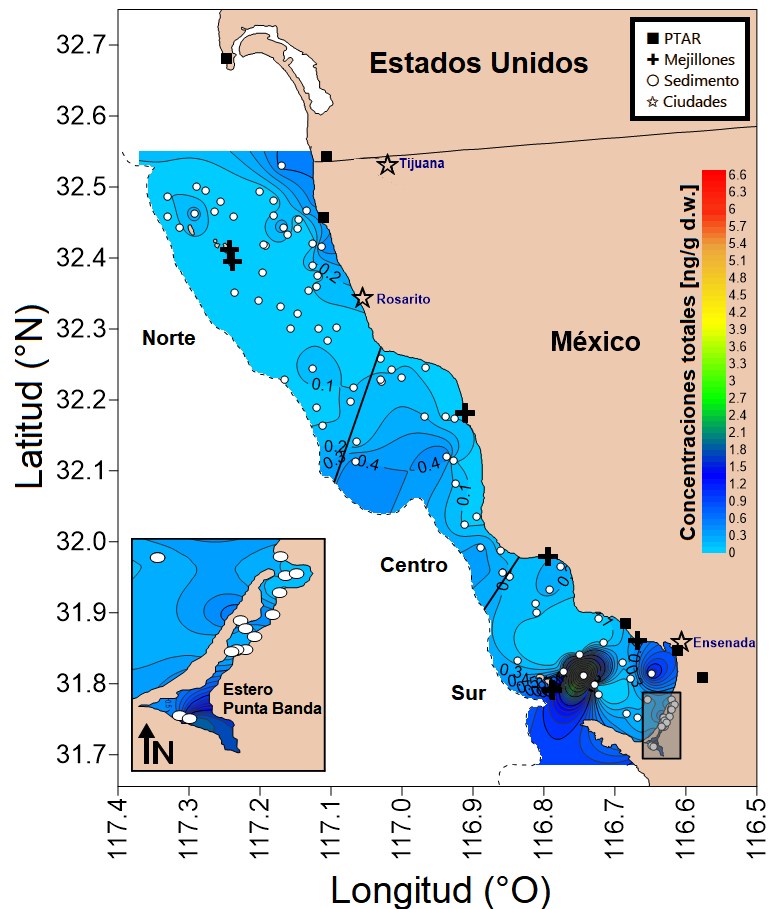


Figura 15. Concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles (ng/g d.w.) en sedimentos superficiales.

Para la determinación del inventario de masa total distribuida en los sedimentos superficiales a lo largo del área de estudio fue necesario realizar la estimación de las concentraciones promedio ponderadas por área (AWM) mediante la ecuación descrita por Lao et al [36]:

$$AWM = \frac{\sum_{i=1}^n (p_i \times AW_i)}{\sum_{i=1}^n AW_i}$$

AW_i representa el área ponderada (km^2) para la estación i , mientras que n indica el número total de estaciones analizadas y p_i representa la concentración de piretroides en la estación i . Cabe mencionar que la estimación de las concentraciones promedio ponderadas por área fueron realizadas por estrato.

Las estimaciones del inventario de masa total de piretroides en los sedimentos superficiales para cada estrato fueron calculadas de acuerdo a la ecuación:

$$\text{Masa} = AWM \times \delta \times A \times T$$

Para dicha estimación, se utilizó el área total por estrato (A) en km^2 y el espesor de la capa de sedimento muestreada equivalente a 2 cm, de acuerdo a lo establecido en la metodología de colecta de las muestras de sedimentos superficiales. Finalmente, la densidad del sedimento (δ) utilizada en este trabajo fue la reportada por Lao et al., el cual fue estimado que equivale a 1.5 g/mL [36].

En el área de estudio, se estima que en los sedimentos superficiales se encuentran distribuidos 11.1 kg de piretroides y fenilpirazoles en una extensión de 1685.73 km^2 y que incluye los cuatro estratos analizados en este trabajo. La

distribución espacial de piretroides y fenilpirazoles en el área de estudio sugieren una mayor acumulación de estos compuestos en el estrato Sur y en la plataforma Externa, con valores estimados de AWM de 484.6 y 438.9 ng/kg, respectivamente (Tabla 7). En general, Lao et al reportaron valores de AWM para piretroides de 5.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en cuerpos costeros de la cuenca sur de las Californias (SCB) y en los cuales incluían estratos como bahías abiertas, marinas, puertos y estuarios [36]. Las concentraciones encontradas en este trabajo son uno a dos órdenes de magnitud menores a las reportadas por estos autores.

Las contribuciones al inventario de masa de los tres principales piretroides presentes en los sedimentos superficiales en este trabajo se presentan en la Figura 16. En conjunto, el 98% del inventario de masas en el sur de la Cuenca de las Californias está conformado por los siguientes piretroides: cipermetrina (6.49 kg), permetrina (3.08 kg) y bifentrina (1.34 kg).

Tabla 7. Inventario de masas en sedimentos superficiales para cada estrato (por latitud y por profundidad).

Estrato	n	Área [km ²]	AWM [ng/kg]	Masa [kg]
Norte	41	752.71	74.73	1.69
Centro	19	488.19	209.23	3.06
Sur	19	423.47	484.55	6.16
Estuario	13	21.36	365.72	0.23
P. interna	27	399.39	243.60	2.92
P. intermedia	37	868.28	103.60	2.70
P. externa	15	396.70	438.86	5.22
Estuario	13	21.36	365.72	0.23

En California, se estima que 36 kg de piretroides se encuentran distribuidos en sedimentos superficiales de SCB y en un área de 94.1 km² (0.38 kg/km²), el cual comprende diferentes estratos tales como bahías, puertos, marinas y estuarios [36]. En este trabajo, se estima que la masa de piretroides distribuida en el área es de 0.007 kg/km², el cual resulta aproximadamente 55 veces menor a las reportados en SCB.

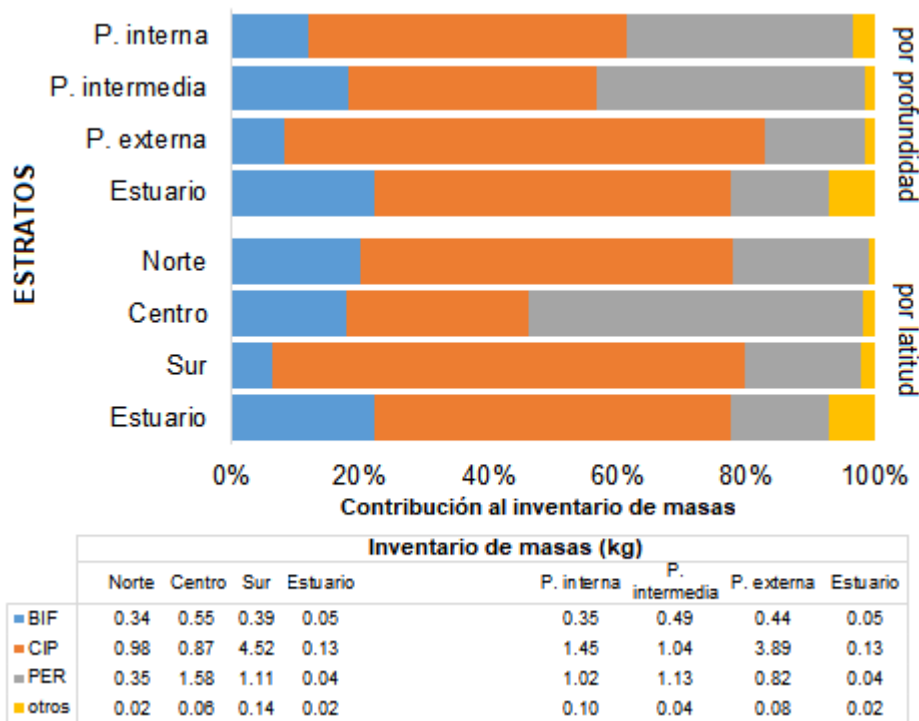


Figura 16. Contribución al inventario de masa (%) de los principales piretroides encontrados en sedimentos superficiales.

Una medida de evaluar el potencial de toxicidad en las muestras de sedimento es mediante la estimación de unidades toxicas (TU) empleando los valores de concentración de cada piretroide normalizado por el contenido de carbono orgánico y utilizando valores de dosis letal media (LC50) reportados en otros

trabajos para organismos utilizados en protocolos de pruebas de toxicidad tales como *Hyallolella azteca* y *Eohaustorius estuarius* [36,49,55]. Lo anterior se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$TU = \frac{\text{Concentración de piretroide } (\mu\text{g/g OC})}{10\text{-d LC50 } (\mu\text{g/g OC})}$$

Cabe señalar que un valor de TU = 1 posee una concentración ambiental igual a la concentración letal media para el organismo evaluado, por lo esta aproximación indica que el contaminante posee la capacidad de matar a la mitad de la población expuesta [53,55]. Por otra parte, valores de TU < 0.5 generalmente son indicadores de efectos tóxicos subletales de las poblaciones expuestas. Usualmente, los valores de TU de cada compuesto individual son considerados para la evaluación del potencial de toxicidad de cada sitio ya que se asume que la toxicidad tanto de los piretroides como de otros pesticidas es aditiva, particularmente debido a que en organismos expuestos a estos compuestos se han observado afectaciones de tipo neurotóxico [57–59].

En este trabajo se estimaron los valores de TU para dos organismos (*Hyallolella azteca* y *Eohaustorius estuarius*), de acuerdo a las concentraciones individuales de piretroides mayormente encontrados en cada sitio y considerándose únicamente los siguientes compuestos: bifentrina, permetrina, ciflutrina y cipermetrina (Anexos, Tabla S8). Los valores de 10-d LC50 normalizados por contenido de carbono orgánico para el copépodo *Hyallolella azteca* y *Eohaustorius estuarius* se describen en la Tabla 8, mientras que los valores de TU calculados

en cada estación se encuentran representados gráficamente en la sección de Anexos (Figura S1).

Para el anfípodo *Eohaustorius estuarius*, el rango de TU estimados a partir de la sumatoria de los valores individuales de los cuatro piretroides más abundantes se encontraron en el rango de 0 a 1.2, con un valor promedio de 0.06 (n = 92). Por otra parte, en las estimaciones realizadas mediante los valores de 10-d LC50 para el copépodo *Hyallega azteca* se encontraron valores de TU en el rango de 0 hasta 4.5, presentando un promedio de TU de 0.2 (n = 92). Del conjunto de muestras analizadas en este trabajo (n = 92), seis sitios (6.5 %) presentaron valores de TU mayores a 1 en las estimaciones realizadas para el copépodo *H. azteca* (N01, N02, C01, C03, S18, E01) y solamente un sitio ubicado en el estrato Norte (N02) se observó un valor de TU de 1.2 en las estimaciones de toxicidad realizadas con el anfípodo *E. estuarius*.

Tabla 8. Valores de concentraciones letales media a 10 días (10d-LC50) y normalizados por el contenido de carbono orgánico en los sedimentos.

10-d LC50 ($\mu\text{g/g OC}$) ^a	BIFENTRINA	PERMETRINA	CIPERMETRINA	CIFLUTRINA
<i>Hyallega azteca</i>	0.25	9.8	0.38	1.1
<i>Eohaustorius estuarius</i>	1.03	17.9	1.41	0.33

^a Valores de 10-d LC50 publicados por Lao et al. [41]

La cipermetrina es el compuesto que contribuye mayormente en la toxicidad observada en los sedimentos superficiales analizados en este trabajo, representando entre el 60 y el 80% del valor estimado en cada sitio donde se observaron TU mayores a 0.4. No obstante, en el caso particular de la estación

C03 se observa que la bifentrina es el mayor contribuidor en las estimaciones de TU, lo que sugeriría que existe una fuente diferente a las caracterizadas en la zona.

Amweg et al. reportan que organismos expuestos a concentraciones ambientales cuyas estimaciones de TU son menores a 0.4 presentan una baja tasa de mortalidad en los sedimentos. Estos mismos autores sugieren que cuando las concentraciones ambientales son tres veces superiores al 10-d LC50 ($TU > 3$), las poblaciones expuestas de macroinvertebrados como los anfípodos presentan una mortalidad cercana al 100% [57]. Bajo esta aseveración, cinco sitios (5.4% de las muestras analizadas) presentaron valores de TU para *H. azteca* en el rango de 0.43 a 0.66 (N07, N29, S03, E05, E10). Finalmente, en el caso de las estimaciones de TU para *E. estuarius*, solamente un sitio ubicado en el estrato Centro (C03) presenta un valor de TU de 0.52, en el cual pudiera observarse cierto grado de mortalidad a las poblaciones de macroinvertebrados susceptibles. En la Figura 16 se presentan un gráfico de caja y bigotes de los valores totales de TU en los sedimentos superficiales para el conjunto de sitios monitoreados en este trabajo, de acuerdo a su distribución latitudinal.

Por otra parte, se estima que el equivalente de una cuarta parte de la masa anual de piretroides que ha sido descargada por los efluentes de PTAR se acumula y distribuye en los sedimentos superficiales a lo largo del área de estudio, mientras que en el caso de los fenilpirazoles su persistencia en los sedimentos es prácticamente nula (menor a 0.1%). En agua, se ha reportado que el fipronil

se degrada rápidamente a fipronil desulfínil por la exposición a la luz ultravioleta, observándose tiempos de vida media de 4 a 12 horas [60].

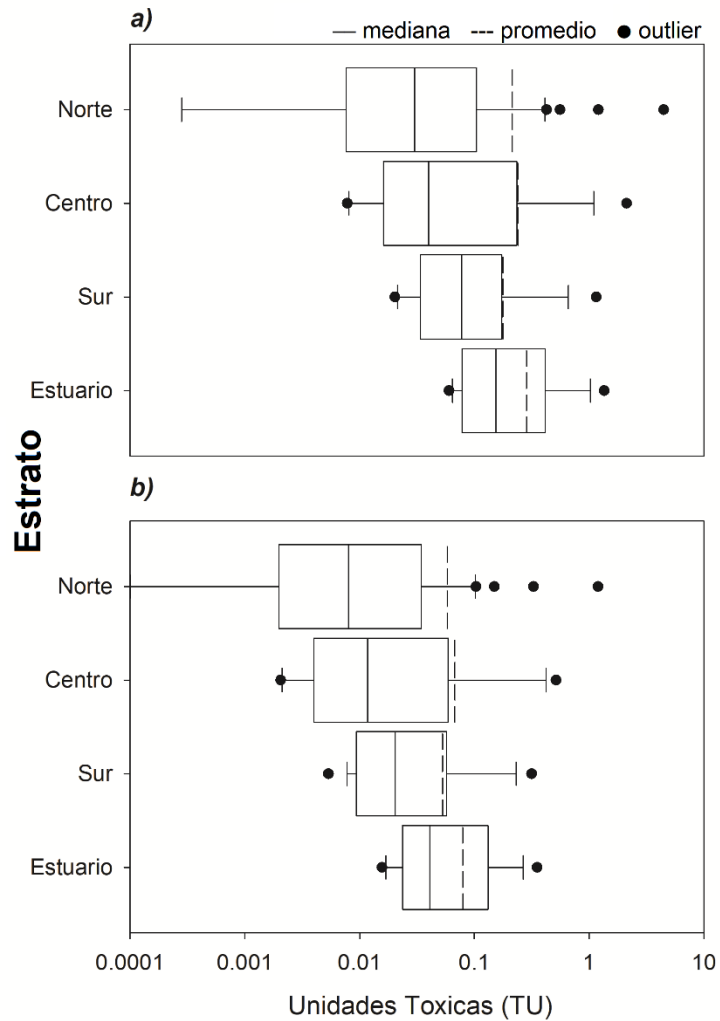


Figura 17. Cajas y bigotes de los valores totales de TU por estrato latitudinal correspondiente a las estimaciones realizadas para *Hyallela azteca* (a) y *Eohaustorius estuarius* (b).

7 CONCLUSIONES

En este trabajo se identificaron piretroides y fenilpirazoles en las tres matrices ambientales analizadas, observándose una alta incidencia en los sitios muestreados en concentraciones detectables. Los efluentes de PTAR en el norte del área de estudio se caracterizaron por la predominancia de piretroides tales como la permetrina y cipermetrina, quien en conjunto representaron el 95% de la concentración total de piretroides y fenilpirazoles encontradas en cada descarga.

Por otra parte, se observó que la composición de piretroides y fenilpirazoles en los efluentes de PTAR en el sur del área de estudio presentan una alta incidencia de fenilpirazoles, particularmente el sulfuro de fipronil y en menor medida, de piretroides tales como la cipermetrina y permetrina. El sulfuro de fipronil, principal metabolito de degradación del fipronil bajo condiciones anóxicas fue encontrado en los efluentes de PTAR a concentraciones hasta tres órdenes de magnitud mayores a los reportados en otros trabajos realizados en California. Contrario a lo planteado en la hipótesis, las mayores concentraciones de piretroides y fenilpirazoles se localizaron en el estrato sur del área de estudio en donde existe un menor tamaño poblacional con respecto al norte, por lo que se presume que el uso de fipronil para el control de plagas como pulgas y garrapatas, así como un mayor desarrollo agrícola contribuyen a la incorporación de estos compuestos en el medio marino.

Al evaluar el potencial de toxicidad por fenilpirazoles en los efluentes de PTAR mediante valores reportados de 96-h EC50 para dos tipos de invertebrados bentónicos (*Chironomus dilutus* y *Hyallela azteca*), se encontró que tres efluentes de PTAR con descarga hacia la Bahía Todos Santos poseen moderado a alto potencial de toxicidad en los organismos susceptibles. En esta misma área, las descargas de PTAR El Gallo (PT05) y PTAR El Naranja (PT06) poseen la capacidad de afectar gravemente ambos grupos de organismos, ya que las concentraciones de fenilpirazoles encontradas son 30 a 50 veces superiores a los valores de dosis letal media (LC50) reportadas para *C. dilutus* y de dos a tres veces superiores a los reportados para *H. azteca*.

En este trabajo también se encontraron evidencias de la exposición e incorporación de estos contaminantes en organismos bioindicadores como los mejillones (*Mytilus californianus*). Del conjunto de localidades e islas monitoreadas en este trabajo, la presencia de fenilpirazoles fue observada en mayor medida en las localidades ubicadas en el sur del área de estudio y aparentemente se asocia a la composición encontrada en los efluentes de PTAR. Cabe mencionar que en este trabajo no se observó correlación entre las concentraciones totales de piretroides y fenilpirazoles encontradas en los organismos con su contenido de lípidos, lo que pudiera sugerir que existen otros factores asociados que propicien su acumulación como la proximidad a los centros urbanos.

En los sedimentos superficiales del área de estudio, se observó una alta incidencia de piretroides como cipermetrina, permetrina y bifentrina, mientras que en el caso de los fenilpirazoles estuvo asociada al sulfuro de fipronil, metabolito de degradación del fipronil asociado a condiciones anóxicas y que estuvo predominantemente presente en los efluentes de PTAR con descarga en la Bahía Todos Santos. Cabe mencionar que las concentraciones totales encontradas de piretroides y fenilpirazoles en este trabajo no mostraron asociación con la distribución del tamaño de partícula de los sedimentos (fracción fina o menor a 63 μm) ni tampoco con el contenido de carbono orgánico presente en las muestras, lo cual sugiere que existirían otros mecanismos que son encargados de la distribución de estos contaminantes.

Por otra parte, se estima que el equivalente a una cuarta parte de la masa total de piretroides encontrados en los sedimentos superficiales de la región estaría asociado a los efluentes de PTAR, cuyo aporte de masa anual se estima representa alrededor de 41.6 kg. Finalmente, este trabajo sugiere que en alrededor del 10% de las estaciones de sedimentos superficiales muestreadas en la cuenca de las Californias podrían presentar condiciones en las que se observen efectos tóxicos en las poblaciones de macroinvertebrados expuestos a piretroides como bifentrina, permetrina y cipermetrina. Lo anterior se determinó a partir de las estimaciones totales de unidades tóxicas (TU) realizadas a partir de los valores de 10-d LC50 para macroinvertebrados acuáticos como *Hyalalea azteca* y *Eohaustorius estuarius*.

Debido a las características fisicoquímicas y al posible impacto de la continua incorporación de estos compuestos al medio marino se recomienda un monitoreo continuo de los efluentes de aguas residuales y de ser posible, caracterizar la incorporación de estos compuestos por escurrimientos superficiales (arroyos) posterior a eventos de lluvia, lo que permitirá conocer mejor la dinámica y estacionalidad de estos compuestos en la región. Es importante resaltar que hasta el momento no existe un tratamiento eficaz para la completa remoción de estos compuestos por las plantas de tratamiento de aguas residuales, por lo que es necesario la implementación de estrategias que permitan minimizar la incorporación de estos compuestos al medio marino, estableciendo un mayor control en las aguas captadas de zonas agrícolas y del drenaje pluvial.

8 REFERENCIAS

1. UNEP. 2016. United Nations Environment Programme. [cited 23 September 2016]. Available from http://www.unep.org/urban_environment/issues/coastal_zones.asp.
2. NOAA. 2013. *National Coastal Population Report. Population trends from 1970 to 2020*. Available from stateofthecoast.noaa.gov.
3. Islam MS, Tanaka M. 2004. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: A review and synthesis. *Mar. Pollut. Bull.* 48:624–649.
4. Derraik JG. 2002. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 44:842–852.
5. Vikas M, Dwarkish GS. 2015. Coastal Pollution: A Review. *Aquat. Procedia.* 4:381–388.
6. Liu Z hua, Kanjo Y, Mizutani S. 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Sci. Total Environ.* 407:731–748.
7. Belgiorno V, Rizzo L, Fatta D, Della Rocca C, Lofrano G, Nikolaou A, Naddeo V, Meric S. 2007. Review on endocrine disrupting-emerging

- compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*. 215:166–176.
8. Clara M, Strenn B, Gans O, Martinez E, Kreuzinger N, Kroiss H. 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.* 39:4797–4807.
 9. Fent K, Weston AA, Caminada D. 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76:122–159.
 10. Saillenfait A-M, Ndiaye D, Sabaté J-P. 2015. Pyrethroids: Exposure and health effects – An update. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 218:281–292.
 11. Tingle CCD, Rother JA, Dewhurst CF, Lauer S, King WJ. 2003. Fipronil: Environmental Fate, Ecotoxicology, and Human Health Concerns. *Rev Env. Contam Toxicol.* 176:1–66.
 12. Rubin BS. 2011. Bisphenol A: an endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 127:27–34.
 13. Li WC. 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environ. Pollut.* 187:193–201.
 14. Fortes C, Mastroeni S, Pilla MA, Antonelli G, Lunghini L, Aprea C. 2013. The relation between dietary habits and urinary levels of 3-phenoxybenzoic acid, a pyrethroid metabolite. *Food Chem. Toxicol.* 52:91–96.

15. Rasmussen JJ, Wiberg-Larsen P, Kristensen EA, Cedergreen N, Friberg N. 2013. Pyrethroid effects on freshwater invertebrates: A meta-analysis of pulse exposures. *Environ. Pollut.* 182:479–485.
16. Maund SJ, Campbell PJ, Giddings JM, Hamer MJ, Henry K, Pilling ED, Warinton JS, Wheeler JR. 2012. Ecotoxicology of synthetic pyrethroids. *Top. Curr. Chem.* 314:137–166.
17. Feo ML, Eljarrat E, Barceló D, Barceló D. 2010. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 29:692–705.
18. Leng G, Gries W. 2005. Simultaneous determination of pyrethroid and pyrethrin metabolites in human urine by gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 814:285–94.
19. Morgan MK. 2012. Children's exposures to pyrethroid insecticides at home: a review of data collected in published exposure measurement studies conducted in the United States. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 9:2964–85.
20. Leng G, Gries W, Selim S. 2006. Biomarker of pyrethrum exposure. *Toxicol. Lett.* 162:195–201.
21. Qi X, Zheng M, Wu C, Wang G, Feng C, Zhou Z. 2012. Urinary pyrethroid metabolites among pregnant women in an agricultural area of the Province

- of Jiangsu, China. *Int. J. Hyg. Environ. Health*. 215:487–95.
22. Wu C, Feng C, Qi X, Wang G, Zheng M, Chang X, Zhou Z. 2013. Urinary metabolite levels of pyrethroid insecticides in infants living in an agricultural area of the Province of Jiangsu in China. *Chemosphere*. 90:2705–13.
 23. Haverinen J, Vornanen M. 2013. Effects of deltamethrin on excitability and contractility of the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) heart. *Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol.* doi:10.1016/j.cbpc.2013.09.004.
 24. Jaensson A, Scott AP, Moore A, Kylin H, Olsén KH. 2007. Effects of a pyrethroid pesticide on endocrine responses to female odours and reproductive behaviour in male parr of brown trout (*Salmo trutta* L.). *Aquat. Toxicol.* 81:1–9.
 25. Gunasekara AS, Truong T, Goh KS, Spurlock F, Tjeerdema RS. 2007. Environmental fate and toxicology of fipronil. *J. Pestic. Sci.* 32:189–199.
 26. Michel N, Freese M, Brinkmann M, Pohlmann JD, Hollert H, Kammann U, Haarich M, Theobald N, Gerwinski W, Rotard W, Hanel R. 2016. Fipronil and two of its transformation products in water and European eel from the river Elbe. *Sci. Total Environ.* 568:171–179.
 27. Cary TL, Chandler GT, Volz DC, Walse SS, Ferry JL. 2004. Phenylpyrazole Insecticide Fipronil Induces Male Infertility in the Estuarine Meiobenthic Crustacean *Amphiascus tenuiremis*. *Environ. Sci. Technol.* 38:522–528.
 28. Gibbons D, Morrissey C, Mineau P. 2015. A review of the direct and indirect

- effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22:103–118.
29. Zheng W, Yates SR, Bradford S a. 2008. Analysis of steroid hormones in a typical dairy waste disposal system. *Environ. Sci. Technol.* 42:530–5.
 30. Gabet V, Miège C, Bados P, Coquery M. 2007. Analysis of estrogens in environmental matrices. *Trends Anal. Chem.* 26:1113–1131.
 31. Floyd EY, Geist JP, Werner I. 2008. Acute, sublethal exposure to a pyrethroid insecticide alters behavior, growth, and predation risk in larvae of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.* 27:1780–87.
 32. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. 2014. *Anuario estadístico y geográfico de Baja California 2014*. INEGI. Available from http://www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/integracion/pais/anuario_multi/2013/ags/AEyGAGS13.pdf.
 33. Comisión Estatal del Agua de Baja California. 2012. Indicadores. Informe Mensual de la CEA. Precierre Diciembre 2011. Available from <http://www.ceabc.gob.mx/Indicadores.html>.
 34. Stevens DL, Olsen AR. 2004. Spatially Balanced Sampling of Natural Resources. *J. Am. Stat. Assoc.* 99:262–278.
 35. Stevens DL. 1997. Variable density grid-based sampling designs for continuous spatial populations. *Environmetrics.* 8:167–195.

36. Lao W, Tiefenthaler L, Greenstein DJ, Maruya KA, Bay SM, Ritter K, Schiff K. 2012. Pyrethroids in Southern California coastal sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 31:1649–1656.
37. Orozco-Borbon M, De la Rosa-Velez J, Ramirez-Alvarez N, Macias-Zamora V, Gutierrez-Galindo EA, Muñoz-Barbosa A. 2008. DDT in sediments from the northwest coast of Baja California (Mexico) and its biotransformation by *Vibrio* sp. *Ciencias Mar.* 34:419–432.
38. Macías-Zamora JV, Ramírez-Álvarez N, Sánchez-Osorio JL. 2014. A decadal trend study (1998–2008) of POPs in marine sediments at the south of the Southern California Bight. *Sci. Total Environ.* 491–492:205–211.
39. Lauenstein GG, Cantillo AYY. 1998. *Sampling and analytical methods of the national status and trends program mussel watch project: 1993-1996 update. Quality.* [cited 23 October 2014]. Available from http://aquaticcommons.org/2201/1/NOS_ORCA_130.pdf.
40. Secretaría de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca. 1998. NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.:20.
41. Lao W, Tsukada D, Greenstein DJ, Bay SM, Maruya KA. 2010. Analysis, occurrence, and toxic potential of pyrethroids, and fipronil in sediments from an urban estuary. *Environ. Toxicol. Chem.* 29:843–51.

42. AOAC. 1995. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemistry 16th Edn.:1141.
43. Ramírez-Álvarez N, Macías-Zamora JV, Burke RA, Rodríguez-Villanueva LV. 2007. Use of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and carbon to nitrogen ratios to evaluate the impact of sewage-derived particulate organic matter on the benthic communities of the Southern California Bight. *Environ. Toxicol. Chem.* 26:2332.
44. Lin K, Haver D, Oki L, Gan J. 2009. PERSISTENCE AND SORPTION OF FIPRONIL DEGRADATES IN URBAN STREAM SEDIMENTS. *Environ. Toxicol. Chem.* 28:1462.
45. Supowit SD, Sadaria AM, Reyes EJ, Halden RU. 2016. Mass Balance of Fipronil and Total Toxicity of Fipronil-Related Compounds in Process Streams during Conventional Wastewater and Wetland Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 50:1519–1526.
46. California Department of Pesticide Regulation. 2013. Pesticide Use Annual Summary Reports. [cited 6 February 2017]. Available from <http://www.cdpr.ca.gov/docs/pur/purmain.htm>.
47. Casjens H. 2002. Environmental Fate of Cyfluthrin.:10. [cited 3 June 2017]. Available from <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/cyflthrn.pdf>.
48. Weston DP, Lydy MJ. 2010. Urban and Agricultural Sources of Pyrethroid

- Insecticides to the Sacramento-San Joaquin Delta of California. *Environ. Sci. Technol.* 44:1833–1840.
49. Weston DP, Lydy MJ. 2014. Toxicity of the Insecticide Fipronil and Its Degradates to Benthic Macroinvertebrates of Urban Streams. *Environ. Sci. Technol.* doi:10.1021/es4045874.
 50. Dodder NG, Maruya KA, Ferguson PL, Grace R, Klosterhaus S, La MJ, Lee Ferguson P, La Guardia MJ, Lauenstein GG, Ramirez J. 2014. Occurrence of contaminants of emerging concern in mussels (*Mytilus* spp.) along the California coast and the influence of land use, storm water discharge, and treated wastewater effluent. *Mar. Pollut. Bull.* 81:340–6.
 51. Hebert C, Keenleyside K. 1995. To normalize or not to normalize? Fat is the question. *Environ. Toxicol.* 14:801–807.
 52. Weston DP, Holmes RW, Lydy MJ. 2009. Residential runoff as a source of pyrethroid pesticides to urban creeks. *Environ. Pollut.* 157:287–94.
 53. Weston DP, Holmes RW, You J, Lydy MJ. 2005. Aquatic toxicity due to residential use of pyrethroid insecticides. *Environ. Sci. Technol.* 39:9778–9784.
 54. Kuivila KM, Hladik ML, Ingersoll CG, Kemble NE, Moran PW, Calhoun DL, Nowell LH, Gilliom RJ. 2012. Occurrence and potential sources of pyrethroid insecticides in stream sediments from Seven U.S. Metropolitan Areas. *Environ. Sci. Technol.* 46:4297–4303.

55. Hladik ML, Kuivila KM. 2012. Pyrethroid insecticides in bed sediments from urban and agricultural streams across the United States. *J. Environ. Monit.* 14:1838–1845.
56. Holmes RW, Anderson BS, Phillips BM, Hunt JW, Crane DB, Mekebri A, Connor V. 2008. Statewide Investigation of the Role of Pyrethroid Pesticides in Sediment Toxicity in California's Urban Waterways. *Environ. Sci. Technol.* 42:7003–7009.
57. Amweg EL, Weston DP, Ureda NM. 2005. Use and toxicity of pyrethroid pesticides in the Central Valley, California, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 24:966–72.
58. Amweg EL, Weston DP, You J, Lydy MJ. 2006. Pyrethroid insecticides and sediment toxicity in urban creeks from California and Tennessee. *Environ. Sci. Technol.* 40:1700–6.
59. Anderson B, Phillips B, Hunt J, Siegler K, Voorhees J, Smalling K, Kuivila K, Hamilton M, Ranasinghe JA, Tjeerdema R. 2013. Impacts of pesticides in a Central California estuary. *Environ. Monit. Assess.* doi:10.1007/s10661-013-3494-7.
60. Jackson D, Cornell CB, Luukinen B, Buhl K, Stone D. 2009. Fipronil Technical Fact Sheet. *Natl. Pestic. Inf. Center, Oregon State Univ. Ext. Serv.* Available from <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/fiptech.html>.



ANEXOS



Tabla S1. Ubicación de las estaciones de sedimento muestreadas en el área de estudio.

Estación	Código Bight 13	Estrato por		Coordenadas	
		latitud	profundidad	Latitud (°N)	Longitud (°O)
N01	M0532	Norte	Plataforma interna	31.9883	-116.8608
N02	M0535	Norte	Plataforma interna	32.2460	-116.9661
N03	M0536	Norte	Plataforma interna	32.0353	-116.8943
N04	M0539	Norte	Plataforma interna	32.1761	-116.9391
N05	M0540	Norte	Plataforma interna	32.1206	-116.9373
N06	M0543	Norte	Plataforma interna	32.2255	-117.0293
N07	M0549	Norte	Plataforma interna	32.1145	-116.9273
N08	M0551	Norte	Plataforma interna	32.2576	-117.0295
N09	M0552	Norte	Plataforma interna	32.1738	-116.9255
N10	M0555	Norte	Plataforma interna	32.1414	-117.0643
N11	M0556	Norte	Plataforma interna	32.2432	-117.0142
N12	M0559	Norte	Plataforma interna	32.0237	-116.9117
N13	M1063	Norte	Plataforma intermedia	32.1768	-116.9678
N14	M1065	Norte	Plataforma intermedia	32.0827	-116.9252
N15	M1067	Norte	Plataforma intermedia	32.2316	-117.0001
N16	M1069	Norte	Plataforma intermedia	32.1130	-117.0649
N17	M1070	Norte	Plataforma intermedia	32.2282	-117.0295
N18	M1071	Norte	Plataforma intermedia	31.9915	-116.8895
N19	M1073	Norte	Plataforma interna	31.9559	-116.8577
N20	M1074	Norte	Plataforma intermedia	32.4667	-117.1350
N21	M1075	Norte	Plataforma intermedia	32.4435	-117.1673
N22	M1079	Norte	Plataforma intermedia	32.3595	-117.1205
N23	M1081	Norte	Plataforma interna	32.4165	-117.1135
N24	M1082	Norte	Plataforma intermedia	32.3896	-117.1263
N25	M1083	Norte	Plataforma intermedia	32.4412	-117.1465
N26	M1085	Norte	Plataforma intermedia	32.5305	-117.1695
N27	M1086	Norte	Plataforma intermedia	32.4322	-117.1609
N28	M1087	Norte	Plataforma intermedia	32.3753	-117.1191
N29	M1089	Norte	Plataforma interna	32.4205	-117.1254
N30	M1090	Norte	Plataforma intermedia	32.3543	-117.1321
N31	M1592	Norte	Plataforma intermedia	32.4547	-117.1452
N32	M1593	Norte	Plataforma externa	32.3319	-117.1705
N33	M1596	Norte	Plataforma intermedia	32.4928	-117.2003
N34	M1600	Norte	Plataforma intermedia	32.4801	-117.2555
N35	M1601	Norte	Plataforma intermedia	32.3404	-117.2021
N36	M1604	Norte	Plataforma intermedia	32.2447	-117.1258

[Continua...]

Estación	Código Bight 13	Estrato por		Coordenadas	
		latitud	profundidad	Latitud (°N)	Longitud (°O)
N37	M1608	Norte	Plataforma externa	32.4596	-117.1815
N38	M1612	Norte	Plataforma intermedia	32.4178	-117.1925
N39	M1616	Norte	Plataforma intermedia	32.3209	-117.1475
N40	M1617	Norte	Plataforma intermedia	32.3510	-117.2359
N41	M1620	Norte	Plataforma externa	32.3000	-117.1572
C01	M0541	Centro	Plataforma interna	31.7776	-116.6204
C02	M0544	Centro	Plataforma interna	31.7130	-116.6479
C03	M0557	Centro	Plataforma interna	31.7517	-116.6313
C04	M0560	Centro	Plataforma interna	31.7541	-116.6227
C05	M1061	Centro	Plataforma intermedia	31.7698	-116.6190
C06	M1062	Centro	Plataforma externa	31.7119	-116.6451
C07	M1064	Centro	Plataforma intermedia	31.7482	-116.6298
C08	M1066	Centro	Plataforma intermedia	31.7397	-116.6298
C09	M1077	Centro	Plataforma intermedia	31.7397	-116.6325
C10	M1594	Centro	Plataforma externa	31.7706	-116.6161
C11	M1597	Centro	Plataforma intermedia	31.7452	-116.6275
C12	M1602	Centro	Plataforma intermedia	31.7628	-116.6207
C13	M1605	Centro	Plataforma externa	31.7391	-116.6337
C14	M1606	Centro	Plataforma intermedia	31.7585	-116.6834
C15	M1609	Centro	Plataforma intermedia	31.9643	-116.7771
C16	M1610	Centro	Plataforma externa	31.8146	-116.6488
C17	M1613	Centro	Plataforma externa	31.7520	-116.6687
C18	M1614	Centro	Plataforma intermedia	31.8302	-116.6893
C19	M1618	Centro	Plataforma externa	31.7773	-116.6539
S01	M0534	Sur	Plataforma intermedia	32.4804	-117.1812
S02	M0537	Sur	Plataforma interna	32.3014	-117.0917
S03	M0538	Sur	Plataforma interna	32.4586	-117.2367
S04	M0545	Sur	Plataforma interna	32.3790	-117.1961
S05	M0546	Sur	Plataforma interna	32.2833	-117.1043
S06	M0550	Sur	Plataforma interna	32.4628	-117.2917
S07	M0553	Sur	Plataforma interna	32.4183	-117.1949
S08	M0554	Sur	Plataforma interna	32.3001	-117.1171
S09	M1068	Sur	Plataforma intermedia	32.4944	-117.2761
S10	M1076	Sur	Plataforma intermedia	32.2171	-117.0682
S11	M1080	Sur	Plataforma intermedia	32.4860	-117.3300
S12	M1084	Sur	Plataforma intermedia	32.4432	-117.3131
S13	M1591	Sur	Plataforma externa	32.2287	-117.1648

[Continua...]

Estación	Código Bight 13	Estrato por		Coordenadas	
		latitud	profundidad	Latitud (°N)	Longitud (°O)
S14	M1595	Sur	Plataforma externa	32.1634	-117.1125
S15	M1599	Sur	Plataforma intermedia	32.5007	-117.2894
S16	M1603	Sur	Plataforma externa	32.4650	-117.2643
S17	M1607	Sur	Plataforma externa	32.4589	-117.3305
S18	M1611	Sur	Plataforma externa	32.1885	-117.1201
S19	M1619	Sur	Plataforma externa	32.1974	-117.0728
E01	M0001	Estuario	Estuario	31.8913	-116.7237
E02	M0002	Estuario	Estuario	31.8079	-116.6781
E03	M0003	Estuario	Estuario	31.9327	-116.7916
E04	M0004	Estuario	Estuario	31.8577	-116.7160
E05	M0005	Estuario	Estuario	31.9508	-116.8482
E06	M0006	Estuario	Estuario	31.8416	-116.7502
E07	M0007	Estuario	Estuario	31.7989	-116.7285
E08	M0007R	Estuario	Estuario	31.8175	-116.7729
E09	M0008	Estuario	Estuario	31.8326	-116.8370
E10	M0009	Estuario	Estuario	31.9126	-116.8118
E11	M0010	Estuario	Estuario	31.7852	-116.7229
E12	M0011	Estuario	Estuario	31.8109	-116.7441
E13	M0012	Estuario	Estuario	31.9006	-116.8100

Plataforma interna (6 - 30 m) | Plataforma intermedia (30 - 120 m) | Plataforma externa (120 - 200 m)

Tabla S2. Ubicación de los sitios en donde se realizó la colecta de mejillones.

Estación	Ubicación	Coordenadas		Composición proximal		Talla promedio, cm (\pm SD)		
		Latitud ($^{\circ}$ N)	Longitud ($^{\circ}$ O)	Humedad (%)	Lípidos (% w.w.)	Ancho	Largo	Alto
IC01	Isla Coronado	32.3944	-117.2393	86.0	2.91	3.6 (0.32)	8.5 (0.73)	3.4 (0.30)
IC02	Isla Coronado	32.4121	-117.2426	87.4	4.91	3.8 (0.33)	10.1 (0.93)	3.6 (0.36)
PN01	Puerto Nuevo	32.2226	-116.9633	87.0	6.66	---	---	---
RS01	Rosarito	32.1822	-116.9111	84.0	8.64	3.7 (0.37)	9.0 (1.10)	3.6 (0.39)
RS02	Rosarito	32.1825	-116.9110	83.4	8.22	3.7 (0.25)	8.7 (0.40)	3.6 (0.28)
RS03	Rosarito	32.1811	-116.9106	84.8	6.35	3.7 (0.29)	9.1 (0.69)	3.5 (0.32)
SL01	Salsipuedes	31.9790	-116.7933	87.2	4.19	3.6 (0.28)	9.1 (0.68)	3.6 (0.27)
SL02	Salsipuedes	31.9793	-116.7939	85.8	3.47	3.0 (0.34)	7.7 (0.52)	2.9 (0.31)
SL03	Salsipuedes	31.9794	-116.7942	88.2	3.84	3.5 (0.27)	9.0 (0.67)	3.5 (0.34)
PM01	Punta Morro	31.8614	-116.6687	90.0	3.04	3.4 (0.27)	8.3 (0.54)	3.4 (0.26)
PM02	Punta Morro	31.8614	-116.6687	86.4	2.63	3.3 (0.26)	7.8 (0.43)	3.1 (0.24)
PM03	Punta Morro	31.8614	-116.6687	85.5	3.26	3.1 (0.23)	6.9 (0.43)	2.8 (0.20)
TS01	Isla Todos Santos	31.7911	-116.7897	90.4	3.62	4.0 (0.51)	10.8 (1.48)	3.8 (0.64)
TS02	Isla Todos Santos	31.7917	-116.7885	87.8	3.68	3.8 (0.52)	10.1 (1.89)	3.5 (0.45)
TS03	Isla Todos Santos	31.7908	-116.7878	90.7	3.07	3.8 (0.38)	9.3 (0.76)	3.2 (0.41)

\pm SD. Desviación estándar.

Tabla S3. Localización de las plantas de tratamiento de aguas residuales muestreadas en este trabajo.

Código	PTAR	Coordenadas	
		Latitud (°N)	Longitud (°O)
PT01	Point Loma	32.6807	-117.2474
PT02	South Bay International (SBI)	32.5433	-117.1069
PT03t	San Antonio de los Buenos (Punta Bandera) - Efluente tratado	32.4565	-117.1103
PT03e	San Antonio de los Buenos (Punta Bandera) - Efluente excedente	32.4565	-117.1103
PT04	El Sauzal	31.8854	-116.6854
PT05	El Gallo	31.8468	-116.6120
PT06	El Naranjo	31.8092	-116.5764

Tabla S4. Transiciones MRM utilizadas para la cuantificación de piretroides y fipronil mediante cromatografía de gases – espectrometría de masas en tándem y en modo de ionización química negativa (NCI) usando metano como gas reactivo.

Compuesto	Tipo	Ion	Ion Precursor		Ion Producto	Energía de colisión	Ganancia
sulfuro de fipronil	Objetivo	Q ₀	384	→	314.9	5	5
sulfuro de fipronil	Objetivo	Q ₁	386	→	316.9	5	5
fipronil	Objetivo	Q ₀	366	→	317.9	5	5
fipronil	Objetivo	Q ₁	368	→	320	5	5
fipronil sulfona	Objetivo	Q ₀	416	→	283.1	4	10
fipronil sulfona	Objetivo	Q ₁	418	→	284.9	4	10
2,2,5,5-BDE	ISTD	Q ₀	81	→	81	4	1
2,2,5,5-BDE	ISTD	Q ₁	79	→	79	4	1
BDE-33	Surrogado	Q ₀	81	→	81	4	1
BDE-33	Surrogado	Q ₁	79	→	79	4	1
bifentrina	Objetivo	Q ₀	386	→	205	2	25
bifentrina	Objetivo	Q ₁	387	→	205	2	25
bifentrina	Objetivo	Q ₂	241	→	35	2	25
fenpropatrina	Objetivo	Q ₀	141	→	141	2	5
fenpropatrina	Objetivo	Q ₁	142	→	142	2	5
l-cihalotrina	Objetivo	Q ₀	241	→	205	3	25
l-cihalotrina	Objetivo	Q ₁	205	→	141	3	25
permetrina	Objetivo	Q ₀	209	→	37	3	75
permetrina	Objetivo	Q ₁	207	→	35	3	75
PCB-205	ISTD	Q ₀	430	→	35	4	5
PCB-205	ISTD	Q ₁	428	→	35	4	5
PCB-209	Surrogado	Q ₀	428	→	35	4	25
PCB-209	Surrogado	Q ₁	430	→	35	4	25
PCB-209	Surrogado	Q ₂	464	→	35	4	25
ciflutrina	Objetivo	Q ₀	207	→	35	2	25
ciflutrina	Objetivo	Q ₁	171	→	127	2	25
ciflutrina	Objetivo	Q ₂	209	→	35	2	25
cipermetrina	Objetivo	Q ₀	207	→	35	2	25
cipermetrina	Objetivo	Q ₁	209	→	37	2	25
cipermetrina	Objetivo	Q ₂	171	→	127	2	25
esfenvalerato	Objetivo	Q ₀	211	→	167	3	5
esfenvalerato	Objetivo	Q ₁	213	→	169	3	5
deltametrina	Objetivo	Q ₀	295	→	79	3	25
deltametrina	Objetivo	Q ₁	297	→	81	3	25

Tabla S5. Concentraciones de piretroides y fipronil encontradas en los efluentes de las PTAR en el área de estudio.

Código	PTAR	Concentraciones en efluentes de aguas tratadas [ng/L]												ΣFip	ΣPir
		SFI	FIP	FIS	BIF	FEN	CIH	CPE	TPE	CIF	CIP	ESF	DEL		
PT01	Point Loma	0.16	n.d.	n.d.	2.62	n.d.	0.22	47.54	58.91	n.d.	6.45	n.d.	0.00	0.16	115.7
PT02	Binacional	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8
PT03t	Punta Bandera - Efluente tratado	0.22	n.d.	n.d.	2.16	n.d.	0.19	84.20	85.64	n.d.	191.83	n.d.	n.d.	0.22	364.0
PT03e	Punta Bandera - Efluente excedente	0.13	n.d.	n.d.	1.39	n.d.	0.05	35.02	31.38	n.d.	76.16	n.d.	0.03	0.13	144.0
PT04	El Sauzal	7.56	0.01	0.07	13.20	0.13	0.33	7.10	20.79	10.79	79.16	0.23	1.04	7.64	132.8
PT05	El Gallo	2736.6	0.03	0.20	n.d.	0.34	0.39	20.53	93.68	200.20	269.08	0.38	n.d.	2736.9	584.6
PT06	El Naranjo	3895.9	0.01	0.04	2498.9	0.10	0.04	n.d.	187.00	4349.6	568.73	0.03	0.39	3896.0	7605.0

n.d. = no detectado

Tabla S6. Concentraciones de piretroides y fipronil encontradas en muestras de mejillones (*Mytilus californianus*).

Código	Localidad	Humedad (%)	Lípidos (%)	Concentraciones en mejillones (ng/g w.w.)													
				SFI	FIP	FIS	BIF	FEN	CIH	CPE	TPE	CIF	CIP	ESF	DEL	ΣFip	ΣPir
IC01	Isla Coronado	86.0	2.9	n.d.	n.d.	n.d.	0.119	n.d.	n.d.	0.110	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.23
IC02	Isla Coronado	87.4	4.9	LOD	n.d.	n.d.	0.037	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	LOD
PN01	Puerto Nuevo	87.0	6.7	LOD	n.d.	n.d.	0.058	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	LOD
RS01	Rosarito	84.0	8.6	LOD	n.d.	n.d.	0.046	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	LOD
RS02	Rosarito	83.4	8.2	LOD	n.d.	n.d.	0.057	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	LOD
RS03	Rosarito	84.8	6.4	LOD	n.d.	n.d.	0.069	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	LOD
SL01	Salsipuedes	87.2	4.2	n.d.	0.032	n.d.	0.804	0.059	0.019	1.161	1.007	0.037	0.765	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
SL02	Salsipuedes	85.8	3.5	0.040	n.d.	n.d.	0.958	n.d.	n.d.	2.087	1.767	0.248	1.044	n.d.	n.d.	n.d.	0.04
SL03	Salsipuedes	88.2	3.8	0.040	0.032	n.d.	0.577	0.058	0.018	0.951	0.834	0.627	1.597	0.025	n.d.	n.d.	0.07
PM01	Punta Morro	89.9	3.0	0.043	0.032	n.d.	0.490	0.025	0.019	1.172	1.123	0.069	1.437	0.026	n.d.	n.d.	0.07
PM02	Punta Morro	86.4	2.6	0.042	0.032	n.d.	0.673	0.068	0.019	1.094	0.992	0.030	0.997	0.025	n.d.	n.d.	0.07
PM03	Punta Morro	85.5	3.3	0.042	n.d.	n.d.	0.881	0.075	0.019	1.679	1.436	0.034	1.631	0.025	n.d.	n.d.	0.04
TS01	Isla Todos Santos	90.4	3.6	0.040	0.031	n.d.	0.270	n.d.	0.018	0.367	0.431	0.138	0.719	0.024	n.d.	n.d.	0.07
TS02	Isla Todos Santos	87.8	3.7	0.039	0.031	n.d.	0.443	0.065	0.018	0.422	0.352	n.d.	0.393	0.024	n.d.	n.d.	0.07
TS03	Isla Todos Santos	90.7	3.1	0.039	n.d.	n.d.	0.356	0.039	n.d.	0.214	0.191	n.d.	0.323	0.024	n.d.	n.d.	0.04

LOD = Límite de detección | n.d. = no detectado.

SFI = sulfuro de fipronil | FIP = fipronil | FIS = fipronil sulfona | BIF = bifentrina | FEN = fenpropatrina | CIH = Cihalotrina | CPE = cis-permetrina | TPE = trans-permetrina | CIF = ciflutrina | ESF = esfenvalerato | DEL = deltametrina | ΣFip = sumatoria de concentraciones totales de fipronil | ΣPir = sumatoria de concentraciones totales de piretroides.

Tabla S7. Concentraciones de piretroides y fipronil encontrados en sedimentos superficiales.

Sitio	Código Bight 13	Estrato		%CO	TG <63µm	Concentraciones en sedimento [ng/g d.w.]													
		Lat ^a	Prof ^b			SFI	FIP	FIS	BIF	FEN	CIH	CPE	TPE	CIF	CIP	ESF	DEL	ΣFip	ΣPir
N01	M0532	N	1	0.05	41.89	n.d.	n.d.	n.d.	0.026	n.d.	n.d.	0.024	0.134	n.d.	0.170	0.002	n.d.	n.d.	0.36
N02	M0535	N	1	0.02	4.80	0.003	n.d.	n.d.	0.016	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.282	0.002	n.d.	0.003	0.30
N03	M0536	N	1	0.11	9.55	0.003	n.d.	n.d.	0.015	n.d.	n.d.	0.026	0.076	n.d.	0.046	0.002	n.d.	0.003	0.16
N04	M0539	N	1	0.26	3.31	0.003	n.d.	n.d.	0.020	n.d.	n.d.	0.101	0.088	n.d.	0.263	0.002	n.d.	0.003	0.47
N05	M0540	N	1	0.19	21.48	0.003	n.d.	n.d.	0.016	n.d.	n.d.	0.037	0.055	n.d.	0.075	0.002	n.d.	0.003	0.18
N06	M0543	N	1	0.14	13.51	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	0.019	n.d.	n.d.	0.007	0.002	n.d.	n.d.	0.03
N07	M0549	N	1	0.26	34.27	n.d.	n.d.	n.d.	0.023	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.518	0.002	n.d.	n.d.	0.54
N08	M0551	N	1	0.17	2.32	0.017	n.d.	n.d.	0.029	0.009	0.005	0.033	n.d.	0.023	n.d.	0.002	n.d.	0.017	0.10
N09	M0552	N	1	0.07	19.17	0.003	n.d.	n.d.	0.012	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.01
N10	M0555	N	1	0.05	13.10	n.d.	n.d.	n.d.	0.016	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.02
N11	M0556	N	1	0.19	17.12	n.d.	n.d.	n.d.	0.013	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	0.002	n.d.	n.d.	0.02
N12	M0559	N	1	0.09	1.21	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.01
N13	M1063	N	2	0.31	2.45	n.d.	n.d.	n.d.	0.014	n.d.	n.d.	0.026	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.04
N14	M1065	N	2	0.09	24.13	n.d.	n.d.	n.d.	0.011	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.01
N15	M1067	N	2	0.1	3.09	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.01
N16	M1069	N	2	0.31	3.15	0.003	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.01
N17	M1070	N	2	1.72	16.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.166	0.002	n.d.	n.d.	0.19
N18	M1071	N	2	0.61	10.26	0.015	n.d.	n.d.	0.024	0.009	0.005	n.d.	n.d.	n.d.	0.076	0.002	n.d.	0.015	0.12
N19	M1073	N	1	0.04	0.05	0.004	n.d.	n.d.	0.011	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.032	0.002	n.d.	0.004	0.04
N20	M1074	N	2	0.31	16.22	n.d.	n.d.	n.d.	0.010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.01
N21	M1075	N	2	1.00	15.80	n.d.	n.d.	n.d.	0.012	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	0.002	n.d.	n.d.	0.02
N22	M1079	N	2	0.68	63.41	0.003	n.d.	n.d.	0.012	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.01
N23	M1081	N	1	0.1	67.01	0.003	n.d.	n.d.	0.012	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.01

[Continua...]

Sitio	Código Bight 13	Estrato		%CO	TG <63µm	Concentraciones en sedimento [ng/g d.w.]													
		Lat ^a	Prof ^b			SFI	FIP	FIS	BIF	FEN	CIH	CPE	TPE	CIF	CIP	ESF	DEL	ΣFip	ΣPir
N24	M1082	N	2	0.29	42.75	n.d.	n.d.	n.d.	0.013	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.01
N25	M1083	N	2	0.07	16.19	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.01
N26	M1085	N	2	0.27	60.34	n.d.	n.d.	n.d.	0.007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.01
N27	M1086	N	2	0.27	47.44	0.004	n.d.	n.d.	0.019	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.045	0.002	n.d.	0.004	0.07
N28	M1087	N	2	0.20	37.47	n.d.	n.d.	n.d.	0.014	n.d.	n.d.	0.012	n.d.	n.d.	0.254	0.002	n.d.	n.d.	0.28
N29	M1089	N	1	0.02	18.82	0.003	n.d.	n.d.	0.020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.02
N30	M1090	N	2	0.17	63.78	0.003	n.d.	n.d.	0.013	n.d.	n.d.	n.d.	0.068	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.08
N31	M1592	N	2	0.27	46.43	0.005	n.d.	n.d.	0.017	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.005	0.02
N32	M1593	N	3	1.11	45.98	0.003	n.d.	n.d.	0.014	n.d.	n.d.	0.042	n.d.	n.d.	0.039	0.002	n.d.	0.003	0.10
N33	M1596	N	2	1.54	48.70	0.003	n.d.	n.d.	0.022	n.d.	n.d.	0.049	n.d.	n.d.	0.024	0.002	n.d.	0.003	0.10
N34	M1600	N	2	0.71	35.48	0.003	n.d.	n.d.	0.014	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.063	0.002	n.d.	0.003	0.08
N35	M1601	N	2	1.61	4.98	0.003	n.d.	n.d.	0.016	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.016	0.002	n.d.	0.003	0.03
N36	M1604	N	2	1.98	35.51	0.003	n.d.	n.d.	0.047	n.d.	n.d.	0.017	n.d.	n.d.	0.046	0.002	n.d.	0.003	0.11
N37	M1608	N	3	1.22	32.77	0.005	n.d.	n.d.	0.014	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.005	0.02
N38	M1612	N	2	0.12	26.48	n.d.	n.d.	n.d.	0.012	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	n.d.	0.01
N39	M1616	N	2	0.63	29.61	0.003	n.d.	n.d.	0.015	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.02
N40	M1617	N	2	2.00	82.37	0.003	n.d.	n.d.	0.010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.01
N41	M1620	N	3	1.63	78.87	0.003	n.d.	n.d.	0.020	n.d.	n.d.	0.023	0.075	n.d.	0.016	0.002	n.d.	0.003	0.14
C01	M0541	C	1	0.03	5.51	0.002	n.d.	n.d.	0.013	0.009	0.004	0.016	0.014	0.013	0.096	0.002	n.d.	0.002	0.17
C02	M0544	C	1	0.07	1.62	0.003	n.d.	n.d.	0.041	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.04
C03	M0557	C	1	0.01	7.48	0.003	n.d.	n.d.	0.037	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.04
C04	M0560	C	1	0.18	14.34	0.003	n.d.	n.d.	0.027	n.d.	n.d.	0.031	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.06
C05	M1061	C	2	0.83	12.67	0.003	n.d.	n.d.	0.037	n.d.	n.d.	0.189	0.222	n.d.	0.055	0.002	n.d.	0.003	0.51
C06	M1062	C	3	0.99	0.76	0.003	n.d.	n.d.	0.024	n.d.	n.d.	0.044	n.d.	n.d.	0.064	0.002	n.d.	0.003	0.13

[Continua...]

Sitio	Código Bight 13	Estrato		%CO	TG <63µm	Concentraciones en sedimento [ng/g d.w.]													
		Lat ^a	Prof ^b			SFI	FIP	FIS	BIF	FEN	CIH	CPE	TPE	CIF	CIP	ESF	DEL	ΣFip	ΣPir
C07	M1064	C	2	1.14	7.29	0.003	n.d.	n.d.	0.024	n.d.	n.d.	0.024	0.056	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.11
C08	M1066	C	2	0.59	9.74	0.003	n.d.	n.d.	0.023	n.d.	n.d.	0.013	n.d.	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.04
C09	M1077	C	1	0.16	11.80	0.003	n.d.	n.d.	0.028	n.d.	n.d.	n.d.	0.055	n.d.	0.013	0.002	n.d.	0.003	0.10
C10	M1594	C	3	3.89	1.04	0.003	n.d.	n.d.	0.044	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.053	0.002	n.d.	0.003	0.10
C11	M1597	C	2	0.71	7.08	0.003	n.d.	n.d.	0.029	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.040	0.002	n.d.	0.003	0.07
C12	M1602	C	2	0.98	20.81	0.003	n.d.	n.d.	0.017	n.d.	n.d.	n.d.	0.068	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.09
C13	M1605	C	3	2.25	11.90	0.003	n.d.	n.d.	0.048	n.d.	n.d.	0.059	0.092	n.d.	n.d.	0.002	n.d.	0.003	0.20
C14	M1606	C	2	0.10	1.91	0.003	n.d.	n.d.	0.034	n.d.	n.d.	0.050	0.065	0.005	0.035	0.002	n.d.	0.003	0.19
C15	M1609	C	2	0.54	5.41	0.003	n.d.	n.d.	0.029	n.d.	n.d.	0.067	n.d.	n.d.	0.087	0.002	n.d.	0.003	0.18
C16	M1610	C	3	2.41	6.12	0.003	n.d.	n.d.	0.099	n.d.	n.d.	0.111	0.119	n.d.	0.126	0.002	n.d.	0.003	0.46
C17	M1613	C	3	0.82	43.57	0.012	0.003	0.009	0.030	n.d.	0.002	0.066	n.d.	n.d.	0.033	0.002	n.d.	0.024	0.13
C18	M1614	C	2	0.43	40.43	0.004	n.d.	n.d.	0.033	n.d.	n.d.	n.d.	0.070	n.d.	0.242	0.002	n.d.	0.004	0.35
C19	M1618	C	3	0.29	13.07	0.004	n.d.	n.d.	0.025	n.d.	n.d.	0.020	n.d.	n.d.	0.237	0.002	n.d.	0.004	0.28
S01	M0534	S	2	0.30	10.53	0.002	0.003	n.d.	0.022	0.009	0.004	0.057	0.069	0.010	0.128	0.002	0.023	0.005	0.33
S02	M0537	S	1	0.19	6.90	0.002	0.003	n.d.	0.023	0.009	0.004	0.035	0.055	n.d.	0.110	0.002	0.023	0.005	0.26
S03	M0538	S	1	0.28	14.10	0.002	0.003	0.009	0.125	0.009	0.004	0.251	0.340	0.052	0.475	0.002	0.023	0.014	1.28
S04	M0545	S	1	0.16	2.43	0.002	0.003	0.009	0.026	0.009	0.004	0.031	0.045	0.005	0.118	0.002	0.023	0.014	0.26
S05	M0546	S	1	0.26	12.90	0.002	0.003	n.d.	0.027	0.009	0.004	0.030	0.039	n.d.	0.081	0.002	0.023	0.005	0.22
S06	M0550	S	1	0.22	10.89	0.002	0.003	0.009	0.027	0.009	0.004	0.027	0.036	0.018	0.097	0.002	0.023	0.014	0.24
S07	M0553	S	1	0.23	1.58	0.002	0.003	0.009	0.010	0.009	0.004	0.010	0.010	n.d.	0.053	n.d.	n.d.	0.014	0.10
S08	M0554	S	1	0.21	6.16	0.002	0.003	0.009	0.010	0.009	0.004	0.012	0.023	0.005	0.087	n.d.	0.023	0.014	0.17
S09	M1068	S	2	0.66	37.23	0.002	0.003	0.009	0.027	0.009	0.004	0.053	0.084	0.005	0.085	0.002	n.d.	0.014	0.27
S10	M1076	S	2	0.52	12.68	0.002	0.003	0.009	0.013	0.009	0.004	0.010	0.010	n.d.	0.050	0.002	n.d.	0.014	0.10
S11	M1080	S	2	0.53	41.12	n.d.	n.d.	0.009	0.019	0.009	0.004	0.014	n.d.	0.005	0.081	0.002	n.d.	0.009	0.13

[Continua...]

Sitio	Código Bight 13	Estrato		%CO	TG <63µm	Concentraciones en sedimento [ng/g d.w.]													
		Lat ^a	Prof ^b			SFI	FIP	FIS	BIF	FEN	CIH	CPE	TPE	CIF	CIP	ESF	DEL	ΣFip	ΣPir
S12	M1084	S	2	0.20	0.46	0.002	0.003	n.d.	0.014	0.009	0.004	0.010	0.010	0.005	0.040	0.002	n.d.	0.005	0.09
S13	M1591	S	3	1.27	63.27	0.002	0.003	n.d.	0.033	0.009	0.004	0.021	0.018	0.005	0.090	0.002	0.023	0.005	0.20
S14	M1595	S	3	1.93	77.36	0.002	n.d.	n.d.	0.052	n.d.	0.004	0.034	0.021	0.022	0.320	0.002	0.023	0.002	0.48
S15	M1599	S	2	1.63	30.09	0.002	0.003	n.d.	0.027	0.009	0.004	0.018	0.015	0.013	0.086	0.002	0.023	0.005	0.20
S16	M1603	S	3	1.07	30.46	0.002	n.d.	n.d.	0.020	0.009	0.004	0.017	0.010	0.014	0.102	0.002	0.023	0.002	0.20
S17	M1607	S	3	1.26	57.76	0.002	n.d.	n.d.	0.022	0.009	0.004	0.011	0.016	0.005	0.062	0.002	0.023	0.002	0.15
S18	M1611	S	3	1.50	62.16	0.002	n.d.	0.009	0.034	0.009	0.004	0.028	0.021	0.026	6.505	0.002	0.023	0.011	6.65
S19	M1619	S	3	1.03	20.29	0.002	n.d.	0.009	0.021	n.d.	0.004	0.016	0.014	0.005	0.095	0.002	0.023	0.011	0.18
E01	M0001	E	4	0.04	0.05	0.002	0.003	0.009	0.054	0.009	0.009	0.007	0.035	n.d.	0.112	0.002	n.d.	0.014	0.23
E02	M0002	E	4	1.11	29.33	0.002	n.d.	n.d.	0.165	0.009	0.010	0.043	0.028	0.012	0.257	0.008	n.d.	0.002	0.53
E03	M0003	E	4	1.14	32.99	0.002	n.d.	n.d.	0.122	0.009	0.010	0.052	0.025	0.005	0.482	0.008	0.023	0.002	0.74
E04	M0004	E	4	0.71	44.68	0.002	n.d.	n.d.	0.112	0.009	0.010	0.035	0.025	0.018	0.283	0.003	0.023	0.002	0.52
E05	M0005	E	4	0.11	0.06	0.002	n.d.	n.d.	0.051	0.009	0.009	0.007	n.d.	n.d.	0.154	0.002	0.023	0.002	0.25
E06	M0006	E	4	1.31	53.05	0.032	0.003	0.009	0.244	0.009	0.015	0.129	0.100	0.198	1.154	0.038	0.042	0.044	1.93
E07	M0007	E	4	0.67	34.08	0.002	0.003	n.d.	0.039	0.009	0.005	0.028	0.023	0.005	0.120	0.002	0.023	0.005	0.25
E08	M007R	E	4	0.83	46.88	0.002	n.d.	n.d.	0.061	0.009	0.005	0.026	0.021	0.009	0.148	0.002	0.023	0.002	0.30
E09	M0008	E	4	0.82	35.99	0.002	n.d.	0.009	0.053	0.009	0.005	0.033	0.033	0.017	0.155	0.002	0.023	0.011	0.33
E10	M0009	E	4	0.05	0.06	0.002	0.003	0.009	0.016	0.009	0.004	0.013	0.010	n.d.	0.070	0.002	0.023	0.014	0.15
E11	M0010	E	4	0.64	37.30	0.002	n.d.	n.d.	0.067	0.009	0.005	0.044	0.029	0.005	0.118	0.003	0.023	0.002	0.30
E12	M0011	E	4	0.07	4.39	0.002	0.003	n.d.	0.011	0.009	0.004	0.007	0.010	n.d.	0.029	0.002	n.d.	0.005	0.07
E13	M0012	E	4	0.61	40.84	0.002	0.003	n.d.	0.038	0.009	0.005	0.018	0.010	n.d.	0.081	0.002	0.023	0.005	0.19

Lat = latitud | Prof = profundidad | CO = carbono orgánico | TG = tamaño de grano

(a) N = norte | C = centro | S = sur | E = estuario

(b) 1 = plataforma interna | 2 = plataforma intermedia | 3 = plataforma externa | 4 = estuario.

SFI = sulfuro de fipronil | FIP = fipronil | FIS = fipronil sulfona | BIF = bifentrina | FEN = fenpropatrina | CIH = l-cihalotrina | CPE = cis-permetrina | TPE = trans-permetrina | CIF = ciflutrina | ESF = esfvalerato | DEL = deltametrina | ΣFip = sumatoria de concentraciones totales de fipronil | ΣPir = Sumatoria de concentraciones totales de piretroides | n.d. = no detectado | En *itálicas y negritas* se reportan los valores bajo el límite de detección (LOD/2).

Tabla S8. Valores de unidades toxicas (TUs) calculadas para los sedimentos superficiales monitoreados en este trabajo.

Sitio	Estrato		%OC	Bifentrina		Permetrina		Ciflutrina		Cipermetrina		Suma TUs	
	Lat	Prof		H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius
N01	N	1	0.05	0.22	0.05	0.03	0.02	NA	NA	0.95	0.26	1.204	0.328
N02	N	1	0.02	0.35	0.09	0.00	0.00	NA	NA	4.12	1.11	4.471	1.195
N03	N	1	0.11	0.06	0.01	0.01	0.01	NA	NA	0.11	0.03	0.172	0.047
N04	N	1	0.26	0.03	0.01	0.01	0.00	NA	NA	0.27	0.07	0.308	0.084
N05	N	1	0.19	0.03	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.10	0.03	0.142	0.039
N06	N	1	0.14	NA	NA	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.001	0.001
N07	N	1	0.26	0.04	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.52	0.14	0.558	0.149
N08	N	1	0.17	0.07	0.02	0.00	0.00	0.01	0.04	NA	NA	0.084	0.060
N09	N	1	0.07	0.07	0.02	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.073	0.018
N10	N	1	0.05	0.12	0.03	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.124	0.030
N11	N	1	0.19	0.03	0.01	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.027	0.007
N12	N	1	0.09	0.05	0.01	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.050	0.012
N13	N	2	0.31	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.019	0.005
N14	N	2	0.09	0.05	0.01	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.049	0.012
N15	N	2	0.10	NA	NA	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.000	0.000
N16	N	2	0.31	NA	NA	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.000	0.000
N17	N	2	1.72	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.03	0.01	0.030	0.008
N18	N	2	0.61	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.03	0.01	0.049	0.013
N19	N	1	0.04	0.10	0.02	0.00	0.00	NA	NA	0.20	0.05	0.301	0.078
N20	N	2	0.31	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.013	0.003
N21	N	2	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.005	0.001
N22	N	2	0.68	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.007	0.002

[Continua...]

Sitio	Estrato		%OC	Bifentrina		Permetrina		Ciflutrina		Cipermetrina		Suma TUs	
	Lat	Prof		H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius
N23	N	1	0.10	0.05	0.01	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.046	0.011
N24	N	2	0.29	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.018	0.004
N25	N	2	0.07	NA	NA	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.000	0.000
N26	N	2	0.27	NA	NA	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.000	0.000
N27	N	2	0.27	0.03	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.05	0.01	0.074	0.019
N28	N	2	0.20	0.03	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.33	0.09	0.357	0.096
N29	N	1	0.02	0.43	0.10	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.426	0.103
N30	N	2	0.17	0.03	0.01	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.036	0.010
N31	N	2	0.27	0.02	0.01	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.024	0.006
N32	N	3	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.01	0.00	0.014	0.004
N33	N	2	1.54	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.00	0.00	0.010	0.003
N34	N	2	0.71	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.02	0.01	0.031	0.008
N35	N	2	1.61	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.00	0.00	0.006	0.002
N36	N	2	1.98	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.01	0.00	0.016	0.004
N37	N	3	1.22	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.005	0.001
N38	N	2	0.12	0.04	0.01	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.041	0.010
N39	N	2	0.63	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.010	0.002
N40	N	2	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.002	0.001
N41	N	3	1.63	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.00	0.00	0.008	0.002
C01	C	1	0.03	0.17	0.04	0.01	0.01	0.04	0.14	0.87	0.23	1.097	0.421
C02	C	1	0.07	0.24	0.06	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.243	0.059
C03	C	1	0.01	2.12	0.51	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	2.121	0.515
C04	C	1	0.18	0.06	0.01	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.061	0.015
C05	C	2	0.83	0.02	0.00	0.01	0.00	NA	NA	0.02	0.00	0.040	0.012

[Continua...]

Sitio	Estrato		%OC	Bifentrina		Permetrina		Ciflutrina		Cipermetrina		Suma TUs	
	Lat	Prof		H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius
C06	C	3	0.99	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.02	0.00	0.027	0.007
C07	C	2	1.14	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.009	0.002
C08	C	2	0.59	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.016	0.004
C09	C	1	0.16	0.07	0.02	0.00	0.00	NA	NA	0.02	0.01	0.095	0.025
C10	C	3	3.89	0.00	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.00	0.00	0.008	0.002
C11	C	2	0.71	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.01	0.00	0.031	0.008
C12	C	2	0.98	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.008	0.002
C13	C	3	2.25	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	NA	NA	0.009	0.002
C14	C	2	0.10	0.13	0.03	0.01	0.01	NA	NA	0.09	0.02	0.235	0.063
C15	C	2	0.54	0.02	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.04	0.01	0.065	0.017
C16	C	3	2.41	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.01	0.00	0.031	0.008
C17	C	3	0.82	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.01	0.00	0.026	0.007
C18	C	2	0.43	0.03	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.15	0.04	0.180	0.048
C19	C	3	0.29	0.03	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.22	0.06	0.251	0.067
S01	S	2	0.30	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.11	0.03	0.150	0.051
S02	S	1	0.19	0.05	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.16	0.04	0.212	0.057
S03	S	1	0.28	0.18	0.04	0.02	0.01	0.02	0.06	0.44	0.12	0.661	0.231
S04	S	1	0.16	0.07	0.02	0.00	0.00	NA	NA	0.20	0.05	0.266	0.071
S05	S	1	0.26	0.04	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.08	0.02	0.127	0.034
S06	S	1	0.22	0.05	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.11	0.03	0.174	0.069
S07	S	1	0.23	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.06	0.02	0.077	0.021
S08	S	1	0.21	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.11	0.03	0.133	0.036
S09	S	2	0.66	0.02	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.03	0.01	0.052	0.014
S10	S	2	0.52	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.03	0.01	0.035	0.009

[Continua...]

Sitio	Estrato		%OC	Bifentrina		Permetrina		Ciflutrina		Cipermetrina		Suma TUs	
	Lat	Prof		H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius	H. azteca	E. estuarius
S11	S	2	0.53	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.04	0.01	0.055	0.015
S12	S	2	0.20	0.03	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.05	0.01	0.080	0.021
S13	S	3	1.27	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.02	0.01	0.029	0.008
S14	S	3	1.93	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.056	0.018
S15	S	2	1.63	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.021	0.008
S16	S	3	1.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.034	0.013
S17	S	3	1.26	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.01	0.00	0.020	0.005
S18	S	3	1.50	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	1.14	0.31	1.155	0.316
S19	S	3	1.03	0.01	0.00	0.00	0.00	NA	NA	0.02	0.01	0.033	0.009
E01	E	4	0.04	0.57	0.14	0.01	0.01	NA	NA	0.78	0.21	1.355	0.353
E02	E	4	1.11	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.122	0.034
E03	E	4	1.14	0.04	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.11	0.03	0.155	0.041
E04	E	4	0.71	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.10	0.03	0.171	0.051
E05	E	4	0.11	0.18	0.04	0.00	0.00	NA	NA	0.35	0.10	0.533	0.139
E06	E	4	1.31	0.07	0.02	0.00	0.00	0.01	0.05	0.23	0.06	0.323	0.128
E07	E	4	0.67	0.02	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.05	0.01	0.071	0.019
E08	E	4	0.83	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.078	0.023
E09	E	4	0.82	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.01	0.078	0.026
E10	E	4	0.05	0.13	0.03	0.00	0.00	NA	NA	0.38	0.10	0.511	0.135
E11	E	4	0.64	0.04	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.05	0.01	0.092	0.024
E12	E	4	0.07	0.06	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.10	0.03	0.161	0.042
E13	E	4	0.61	0.02	0.01	0.00	0.00	NA	NA	0.04	0.01	0.060	0.016

N = norte | C = centro | S = sur | E = estuario.

1 = plataforma interna | 2 = plataforma intermedia | 3 = plataforma externa | 4 = estuario.

% OC = porcentaje de carbono orgánico.

H. azteca = Hyalella azteca | E. estuarius = Eohaustorius estuarius.

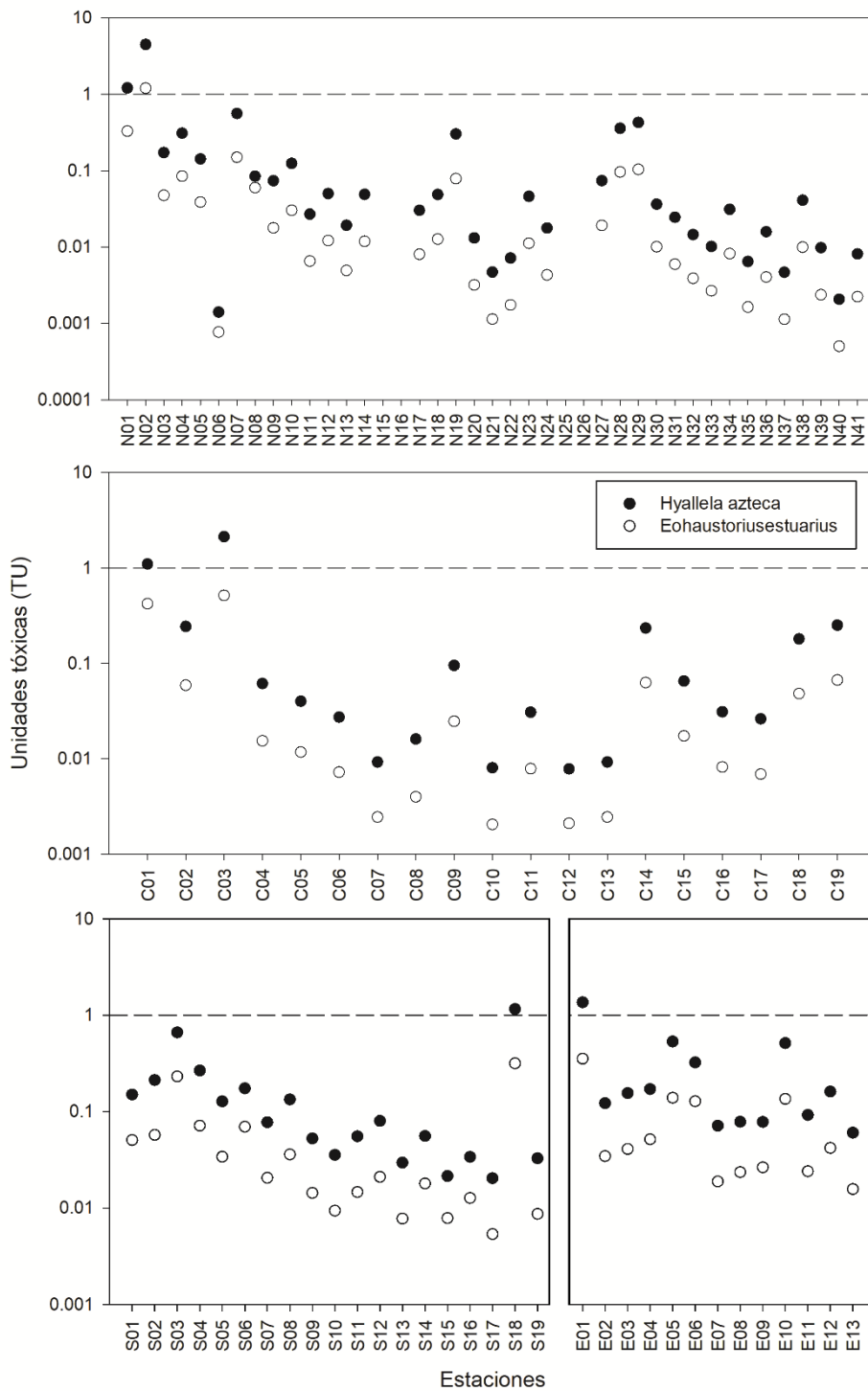


Figura S1. Valores de unidades tóxicas (TU) en muestras de sedimentos superficiales analizados durante el muestreo Bight 13 y agrupados por estrato latitudinal.