

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS**



**Dioxinas y furanos en tres regiones costeras y un lago mexicano: fuentes potenciales, comportamiento histórico e ingesta potencial por consumo de peces**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

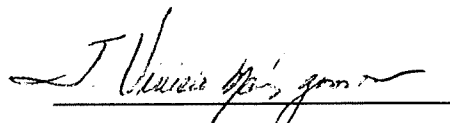
**PRESENTA**

**YUNUÉN CANEDO LÓPEZ**

## RESUMEN

Dioxinas y furanos en tres regiones costeras y un lago mexicano: fuentes potenciales, comportamiento histórico e ingesta potencial por consumo de peces.

Resumen aprobado por:



Dr. J. Vinicio Macías Zamora

Director de Tesis

Las dibenzo-*p*-dioxinas policloradas y los dibenzofuranos policlorados (PCDDs/Fs), conocidos comúnmente como dioxinas, han sido reconocidas como contaminantes ambientales ubicuos y de alta persistencia y toxicidad. De entre todos los congéneres, los 2,3,7,8- sustituidos, son los compuestos más tóxicos que fueron medidos en núcleos de sedimento y tejido de peces de cuatro regiones de México: el Océano Pacífico, Golfo de California, Golfo de México y una laguna dulceacuícola del centro del país. Los núcleos sedimentarios fueron recolectados en la Bahía de Ensenada, la Cuenca de Guaymas, la costa de Tabasco y el Lago de Pátzcuaro. Las muestras de peces de las especies *Caranx caninus*, *Caranx hippos* y *Chirostoma estor estor*, estuvieron disponibles a nivel comercial y se adquirieron durante septiembre-diciembre de 2005 en Ensenada, El Barril, Ciudad del Carmen y el Lago de Pátzcuaro. Las muestras fueron analizadas usando cromatografía de gases/espectrometría de masas de alta resolución por el Método 1613 de la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense. Adicionalmente el sedimento fue fechado por el método de  $^{210}\text{Pb}$ . Los perfiles de los núcleos de la Bahía de Ensenada, Cuenca de Guaymas y el Lago de Pátzcuaro de la  $\Sigma\text{PCDDs/Fs}$  muestran una tendencia a aumentar sus concentraciones con respecto al tiempo, lo cual también ocurre con los flujos de depositación. Las concentraciones en sedimento presentaron el siguiente orden: Costa de Tabasco > Cuenca de Guaymas > Bahía de Todos los Santos > Lago de Pátzcuaro, pero con base en sus equivalentes tóxicos (TEQs por sus siglas en inglés) son similares y están por debajo de los niveles de riesgo para la vida acuática según estándares internacionales. El perfil de congéneres

de los cuatro sitios estuvo dominado por la octa-*p*-dibenzo dioxina y bajas concentraciones de furanos; no fue posible establecer relaciones entre este perfil con ninguna fuente antropogénica de dioxinas conocida. Las concentraciones de los peces presentaron el siguiente orden: Pátzcuaro > Cd. Del Carmen > El Barril > Ensenada. Con base en el peso húmedo, las concentraciones totales de PCCDs/Fs y sus equivalentes tóxicos fueron más bajas o en el mismo rango que otros sitios alrededor del mundo, pero con base en el contenido de lípidos, los TEQs de los peces de Pátzcuaro fueron mayores que algunos otros sitios. La ingesta potencial de dioxinas fue calculada considerando porciones de filete de 200 g usando nuestros resultados. De acuerdo con esta medición, ninguno de los peces muestreados en este estudio alcanzó la Ingesta Diaria Tolerable (IDT) estimada para un mexicano adulto con peso promedio. Hasta donde tenemos conocimiento, este es el primer reporte en documentar niveles de PCDDs/Fs en sedimento y peces de México.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS

Dioxinas y furanos en tres regiones costeras y un lago mexicano: Fuentes  
potenciales, comportamiento histórico e ingesta potencial por consumo  
de peces

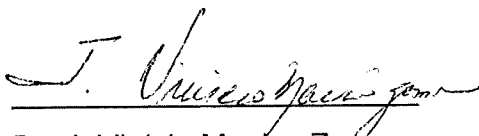
TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

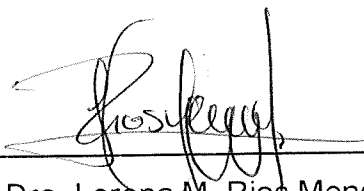
YUNUÉN CANEDO LÓPEZ

APROBADA POR:



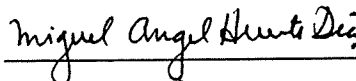
Dr. J. Vinicio Macías Zamora

Director de Tesis



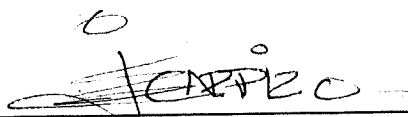
Dra. Lorena M. Rios Mendoza

Sinodal



Dr. Miguel Ángel Huerta Díaz

Sinodal



Dr. Eugenio Carpizo Ituarte

Sinodal



Dr. Patrick Ray Jones

Sinodal

*A Margarita,  
en vida.*

*A Carmen,  
en la muerte.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Dr. J. Vinicio Macías Zamora la oportunidad de trabajar a su lado; gracias por compartir su experiencia y conocimientos, por su empeño, tenacidad y paciencia en la dirección de esta tesis.

A la Dra. Lorena M. Rios Mendoza y a los Drs. Miguel Ángel Huerta Díaz, Eugenio Carpizo Ituarte y Patrick Ray Jones, por sus valiosas aportaciones para el desarrollo de este trabajo y escritura del mismo. Nuevamente, al Dr. Patrick Jones y Dra. Lorena Rios por permitir el uso de equipo analítico en las instalaciones de la UOP durante las primeras etapas de este proyecto.

Agradezco enormemente al Sr. William J. Luksemburg del Laboratorio Vista Analytical en Sacramento, CA. y su equipo de colaboradores, por la capacitación otorgada para el análisis de dioxinas y furanos.

Al Centro Nacional de Metrología (CENAM) por permitirnos el uso del equipo de medición, en particular al Dr. Yoshito Mitani, Dra. Melina Pérez Urquiza, Ing. Carlos Carbajal Alarcón e Ing. Mauricio Maldonado Torres, por su hospitalidad y colaboración durante nuestras visitas a sus instalaciones.

Así mismo, deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Ecólogo Marino Juan Arturo Ramírez Valdéz, por su valiosa ayuda en la identificación taxonómica de los peces empleados en este estudio.

A mis compañeros Nancy Ramírez, José Luis Sánchez y Verónica Rodríguez así como al M.C. Arturo Siqueiros Valencia por su apoyo en laboratorio y campo.

Agradezco también a mis queridos amigos del posgrado, quienes son parte de esta etapa de formación: Norma, Nancy, Nidia, Lupita, Karel, Anita, Arturo y Alejandrina (q.e.p.d).

A mi familia: Víctor, Iván, Alejandro, Edmundo grande y chico, Margarita... porque le dan sentido.

Finalmente, agradezco al apoyo del PROMEP y a la Universidad Autónoma del Carmen por su apoyo brindado a través del programa de becas y al financiamiento otorgado por el CONACYT (43097) y la Universidad Autónoma de Baja California a través de la 8va. Convocatoria Interna de Proyectos de Investigación.

## TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN .....	ii
DEDICATORIA .....	v
AGRADECIMIENTOS .....	vi
TABLA DE CONTENIDO .....	vii
LISTA DE TABLAS .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	xi
ABREVIACIONES Y DEFINICIONES .....	xiii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades .....	1
1.2. Antecedentes.....	7
1.3. Hipótesis.....	14
1.4. Objetivos.....	16
1.4.1. Objetivo general.....	16
1.4.2. Objetivos particulares .....	16
2. MÉTODOS .....	17
2.1. Descripción de los sitios de muestreo .....	17
2.2. Recolecta de las muestras .....	20
2.2.1. Núcleos de sedimento .....	20
2.2.2. Peces.....	21
2.3. Análisis de laboratorio .....	23
2.3.1. Dioxinas y furanos .....	23
2.3.1.1. Extracción y purificación.....	24
2.3.1.2. Análisis instrumental.....	30
2.3.2. Tamaño de grano.....	35
2.3.3. Materia Orgánica .....	36
2.3.4. Fechado del sedimento.....	37

2.4. Análisis Estadístico.....	39
3. RESULTADOS .....	41
3.1. Control de calidad.....	41
3.2. Núcleos de sedimento .....	41
3.2.1. Características del sedimento.....	41
3.2.2. Perfiles y tendencias de dioxinas y furanos .....	43
3.2.3. Tasas de sedimentación y flujos de deposición de $\Sigma$ PCDDs/Fs.....	51
3.2.4. Perfil de congéneres .....	54
3.3. Peces.....	60
3.3.1. Características físicas y biológicas .....	60
3.3.2. Niveles de dioxinas y furanos .....	61
3.3.3. Perfil de congéneres .....	64
3.3.4. Ingesta potencial de PCDDs/Fs a través del consumo de peces.....	67
4. DISCUSIÓN .....	69
4.1. Dioxinas y furanos en núcleos de sedimento .....	69
4.2. Dioxinas y furanos en peces.....	81
5. CONCLUSIONES.....	87
6. LITERATURA CITADA .....	89
7. ANEXOS .....	107

## LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla I.	Clasificación de las fuentes de producción de dioxinas.....	2
Tabla II.	Fecha de recolecta, ubicación y profundidad de los núcleos empleados para este estudio.....	21
Tabla III.	Tasas de sedimentación y flujos de depositación de $\Sigma$ PCDDs/Fs en la Bahía de Todos los Santos.....	51
Tabla IV.	Tasas de sedimentación y flujos de depositación de $\Sigma$ PCDDs/Fs en la Cuenca de Guaymas.....	52
Tabla V.	Tasas de sedimentación y flujos de depositación de $\Sigma$ PCDDs/Fs en el Lago de Pátzcuaro.....	53
Tabla VI.	Especie, longitud, peso, sexo y porcentaje de lípidos de las muestras de peces. Valores promedio ( $\pm$ desviación estándar).....	60
Tabla VII.	Valores promedio $\pm$ desviación estándar ( $\bar{x} \pm$ D.E.) de la concentración de PCDDs y PCDFs con base en el peso húmedo (ph) y peso de lípidos (pl) en muestras de músculo de peces de cuatro regiones mexicanas.....	63
Tabla VIII.	Concentración de 2,3,7,8-TCDD en peces y sedimento asociada con riesgos para la vida acuática y salud humana. Datos de la US EPA (1993).....	75
Tabla IX.	Liberación de PCDDs/Fs en México en el año 2000. Estimaciones basadas en los factores de la US EPA y la herramienta de PNUMA (Tomado de Alvarado y Gutiérrez, 2003).....	78
Tabla X.	Rango de concentraciones de $\Sigma$ PCDDs/Fs ( $\text{pg g}^{-1}$ ) y TEQs ( $\text{pg TEQ g}^{-1}$ ) con base en el peso húmedo en músculo de peces de varios sitios del mundo.....	83
Tabla XI.	Composición de los estándares usados durante el procesamiento de las muestras.....	107
Tabla XII.	iones monitoreados en el análisis de PCDDs/Fs por GC-HRMS y su razón isotópica teórica.....	108
Tabla XIII.	Curva de calibración.....	109

Tabla XIV. Porcentaje de recuperación de los compuestos marcados en muestras las muestras de sedimento (n=43) y criterio de aceptación de acuerdo con el método 1613 de EPA. ....	110
Tabla XV. Porcentaje de recuperación de los compuestos marcados en muestras las muestras de tejido de peces (n=40) y criterio de aceptación de acuerdo con el método 1613 de EPA. ....	111
Tabla XVI. Valores certificados del sedimento de referencia DX-2 (Wellington Labs) y las concentraciones obtenidas en este estudio. ....	112
Tabla XVII. Valores certificados de tejido de pescado de referencia WMF-01 (Wellington Labs) y las concentraciones obtenidas en este estudio. ....	113
Tabla XVIII. Porcentaje de arcillas (partículas < 3.9 $\mu\text{m}$ ), limos (de 3.9 a < 62.5 $\mu\text{m}$ ), arenas (de 62.5 $\mu\text{m}$ a 2000 $\mu\text{m}$ ) y materia orgánica (MO) en los núcleos de la Bahía de Todos los Santos y la Cuenca de Guaymas. ....	114
Tabla XIX. Porcentaje de arcillas (partículas < 3.9 $\mu\text{m}$ ), limos (de 3.9 a < 62.5 $\mu\text{m}$ ), arenas (de 62.5 $\mu\text{m}$ a 2000 $\mu\text{m}$ ) y materia orgánica (MO) en los núcleos de la costa de Tabasco y el Lago de Pátzcuaro. ....	115
Tabla XX. Concentración de PCDDs y $\Sigma$ PCDDs/PCDFs en el núcleo de la Bahía de Todos los Santos ( $\text{pg g}^{-1}$ peso seco). ....	116
Tabla XXI. Concentración de PCDFs en el núcleo de la Bahía de Todos los Santos ( $\text{pg g}^{-1}$ peso seco). ....	117
Tabla XXII. Concentración de PCDDs y $\Sigma$ PCDDs/Fs en el núcleo de la Cuenca de Guaymas ( $\text{pg g}^{-1}$ peso seco). ....	118
Tabla XXIII. Concentración de PCDFs en el núcleo de la Cuenca de Guaymas ( $\text{pg g}^{-1}$ de peso seco). ....	119
Tabla XXIV. Concentración de PCDDs y $\Sigma$ PCDDs/Fs en el núcleo de la costa de Tabasco ( $\text{pg g}^{-1}$ peso seco). ....	120
Tabla XXV. Concentración de PCDDs, PCDFs y $\Sigma$ PCDDs/Fs en el núcleo del Lago de Pátzcuaro ( $\text{pg g}^{-1}$ peso seco). ....	121

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estructura química de las dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs). ....	3
Figura 2. Localización de los sitios de muestreo de núcleos de sedimento y peces .....	18
Figura 3. Sitios de adquisición de las muestras de peces, especies muestreadas y su respectiva distribución. ....	22
Figura 4. Diagrama de flujo del procesamiento de las muestras y adición de estándares .....	25
Figura 5. Características de los sedimentos de los núcleos de (a) Bahía de Todos Santos, (b) Cuenca de Guaymas, (c) Costa de Tabasco y (d) Lago de Pátzcuaro .....	42
Figura 6. Perfiles de $\Sigma$ PCDD/Fs y la fecha estimada de depositación en los núcleos recolectados en (a) la Bahía de Todos los Santos y (b) la Cuenca de Guaymas.....	45
Figura 7. Perfiles de $\Sigma$ PCDD/Fs en los núcleos recolectados en (a) la costa de Tabasco y (b) el Lago de Pátzcuaro y la fecha estimada de depositación.....	47
Figura 8. Medianas de las concentraciones de $\Sigma$ PCDD/Fs en núcleos de sedimento de cuatro localidades mexicanas.....	49
Figura 9. Equivalentes tóxicos en los núcleos de sedimentos de cuatro localidades mexicanas .....	50
Figura 10. Flujos de depositación de $\Sigma$ PCDDs/Fs en la Bahía de Todos los Santos, la Cuenca de Guaymas y el Lago de Pátzcuaro .....	53
Figura 11. Composición de congéneres de PCDDs y PCDFs en los núcleos de sedimento de a) la Bahía de Todos los Santos, b) la Cuenca de Guaymas, c) la Costa de Tabasco y d) el Lago de Pátzcuaro .....	55

Figura 12. Espacio de ordenación generado por un análisis de componentes principales (ACP) a partir de los datos de las concentraciones de PCDDs/Fs transformados (Log (x+1) y estandarizados, de los segmentos de cuatro núcleos de sedimentos recolectados en sitios mexicanos.....	57
Figura 13. Espacio de ordenación generado por un ACP a partir del perfil de congéneres de PCDDs/Fs de los segmentos de cuatro núcleos de sedimentos recolectados en sitios mexicanos y de fuentes conocidas reportadas por otros autores (Buekens <i>et al.</i> , 2000; Lohman y Seigneur, 2001).....	59
Figura 14. Medianas de las concentraciones de $\Sigma$ PCDD/s en músculo de peces de cuatro localidades mexicanas .....	64
Figura 15. Perfil de congéneres de PCDD/Fs 2,3,7,8- sustituidos en músculo de peces.....	65
Figura 16. Porcentaje de contribución al WHO-TEQ de los congéneres de PCDDs/Fs en músculo de peces de cuatro localidades.....	66
Figura 17. Estimación de los equivalentes tóxicos contenidos en porciones de pescado de 200 g .....	68

## ABREVIACIONES Y DEFINICIONES

PCDDs	Policloro dibenzo- <i>p</i> -dioxinas.
PCDFs	Policloro dibenzofuranos.
PCDDs/Fs	Policloro dibenzo- <i>p</i> -dioxinas y dibenzofuranos.
TCDD	Tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina.
PeCDD	Pentaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina.
HxCDD	Hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina.
HpCDD	Heptaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina.
OCDD	Octaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina.
TCDF	Tetraclorodibenzofurano.
PeCDF	Pentaclorodibenzofurano.
HxCDF	Hexaclorodibenzofurano.
HpCDF	Heptaclorodibenzofurano.
OCDF	Octaclorodibenzofurano.
TEFs	Factores de equivalencia tóxica (por sus siglas en inglés).
TEQs	Equivalente tóxico total (por sus siglas en inglés).
Congénere	Compuesto miembro de la misma familia química; e.g. hay 75 congéneres de PCDDs.
Homólogo	Grupo de compuestos químicos estructuralmente relacionados que tienen el mismo grado de cloración; e.g. hay 8 homólogos de PCDDs.
Isómero	Compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferente fórmula estructural (y por lo tanto diferentes propiedades).

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Generalidades

Las policloro dibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) y policloro dibenzofuranos (PCDFs), conocidos comúnmente como dioxinas, son dos grupos de contaminantes orgánicos que han generado gran preocupación debido a su alta persistencia en el ambiente, su capacidad para bioacumularse y biomagnificarse, y sus efectos adversos sobre los organismos expuestos, incluso a niveles traza (Eisenberg *et al.*, 1998; Burkhard *et al.*, 2004; Geyer *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2004).

Estos compuestos no son producidos intencionalmente, es decir, no tienen una aplicación conocida. Se forman como subproductos de múltiples procesos industriales y de combustión e incineración (Bumb *et al.*, 1980; Abad *et al.*, 2004, Caserini *et al.*, 2004, Park *et al.*, 2004) e incluso, por procesos naturales (Gribble, 1994; Silk *et al.*, 1997; Hoekstra *et al.*, 1999 y Ferrario *et al.*, 2000). La tabla I resume las principales fuentes de dioxinas según su origen.

Las dioxinas, como muchos otros contaminantes persistentes, son transportadas por el agua, el aire y las especies migratorias a través de fronteras internacionales y depositadas lejos de su lugar de liberación, en donde posteriormente se acumulan en ecosistemas acuáticos y terrestres. Estos compuestos se han logrado medir en prácticamente todos los medios, incluidos el aire, suelo, sedimento, carne, leche, pescado, vegetación, frutas y muestras biológicas humanas (Choi *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2002; Vikesøe y Andersen, 2004).

Tabla I. Clasificación de las fuentes de producción de dioxinas (US EPA, 2003).

ORIGEN NATURAL	ORIGEN ANTROPOGÉNICO
Incendios. Erupciones volcánicas. Reacciones enzimáticas. Reacciones fotolíticas.	<b>A) Procesos de combustión</b>
	<b>Combustiones a gran escala:</b>
	Incineradoras de residuos sólidos urbanos. Incineradoras de residuos industriales. Incineradoras de residuos hospitalarios. Centrales térmicas que usan combustibles fósiles.
	<b>Combustiones a pequeña escala:</b>
	Motores de automóviles. Calefacción doméstica. Tabaco, barbacoas.
	<b>B) Procesos químicos e industriales varios</b>
	Fabricación de compuestos organoclorados. Producción y reciclaje de metales. Blanqueo de pasta de papel con cloro. Producción electroquímica de cloro con electrodos de grafito. Fabricación de retardantes de llama. Industria textil, tintas.
	<b>C) Accidentes</b>
	Incendios de plásticos u organoclorados. Incendios de explosión de transformadores con PCBs.
	<b>D) Productos de deshecho</b>
Lodos de depuradoras y potabilizadoras. Lixiviados de vertederos, aguas residuales domésticas.	

Por su alta liposolubilidad y su escasa solubilidad en agua, las PCDDs y PCDFs están asociados principalmente con materia orgánica en los diferentes reservorios. Una medida de lo anterior es el coeficiente de reparto octanol-agua ( $K_{ow}$ ) que es la razón de la concentración de una sustancia química en octanol (solvente relativamente no polar, que representa a los lípidos) y en agua (solvente polar) en equilibrio y a determinada temperatura. Los diferentes congéneres de

dioxinas y furanos presentan valores del log Kow que van de 6.64 para la 2,3,7,8-TCDD a 8.2 para la OCDD, lo que representa una afinidad muy alta de estos compuestos por las grasas animales (Mackay *et al.*, 1992; Jackson *et al.*, 1993; Huang *et al.*, 2003). Así pues, una vez incorporados a la materia orgánica, las dioxinas y furanos exhiben bajo potencial para lixiviarse o volatilizarse, por lo que se considera que el último sumidero ambiental de estos compuestos son los sedimentos acuáticos. El único proceso de transformación ambientalmente importante que sufren estos compuestos es la fotodegradación. Se ha estimado que la vida media de algunos de estos compuestos en suelo va desde aproximadamente 10 años a más de 100 (Eisenberg *et al.*, 1998).

Desde el punto de vista químico, las dioxinas y furanos están clasificados como hidrocarburos aromáticos halogenados, con dos átomos de oxígeno en el caso de las dioxinas y uno en el caso de los furanos. Ambas familias pueden contener desde uno, hasta ocho átomos de cloro en su estructura. Existen 75 congéneres de dioxinas y 135 de furanos. En la figura 1 se muestra la estructura de estos compuestos.

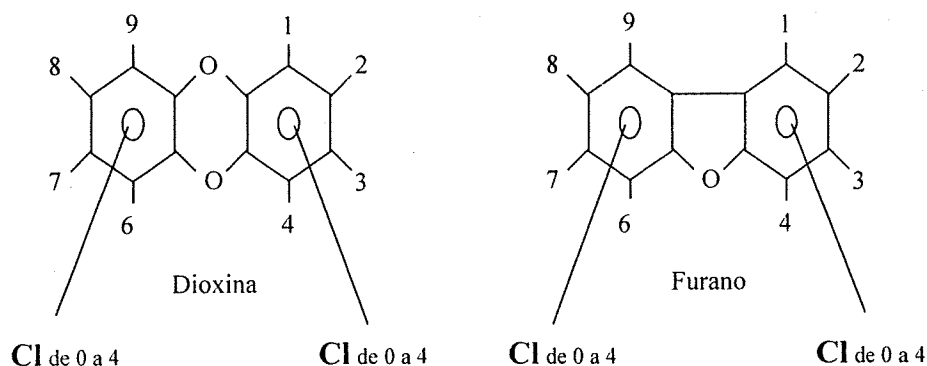


Figura 1. Estructura química de las dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs).

La toxicidad de las dioxinas y furanos difiere considerablemente de unos a otros congéneres. Los compuestos más tóxicos son aquellos que contienen átomos de cloro en las posiciones 2,3,7,8-, de tal forma que de todas las "dioxinas" posibles, sólo 17 tienen importancia toxicológica. Debido a que las dioxinas forman mezclas complejas en el ambiente, la toxicidad total de una muestra se expresa mediante el parámetro conocido como Equivalente Tóxico Total (TEQ, por sus siglas en inglés), el cual es la suma de la toxicidad de todos los congéneres presentes en la muestra con relación al congénere más tóxico, la 2,3,7,8-tetracloro dibenzo-*p*-dioxina, también conocida como TCDD cuya toxicidad relativa ha sido asignada con un valor igual a 1.

Las dioxinas y furanos causan una gran variedad de efectos tóxicos en animales y humanos. Existen marcadas diferencias en la sensibilidad a estos compuestos entre los diferentes grupos taxonómicos. En animales, el TCDD induce una gran variedad de efectos biológicos, incluyendo alteraciones en las rutas metabólicas, cambios inmunológicos, anomalías en la reproducción y el desarrollo y neoplasia (Poland y Knutson, 1982; Safe, 1986; Birnbaum, 1994). En humanos causa defectos de nacimiento, anomalías en el desarrollo (Wang *et al.*, 2004; Ten Tusscher y Kappe, 2004) y puede producir cierta condición en la piel conocida como cloracné (Caramaschi *et al.*, 1981; Assennato *et al.*, 1989). En 1997, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC por sus siglas en inglés) clasificó a la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) dentro del grupo 1: *carcinogénico para humanos* (IARC, 1997).

Estudios realizados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, 1999) han estimado que entre el 95 y el 97% de la exposición del ser humano a las dioxinas y furanos ocurre a través de los alimentos, vía ingesta, y sólo un 3 ó 4 % entran al organismo por

inhalación o por contacto directo con la piel. Los sistemas de detoxificación, tales como las enzimas del citocromo P-450 que oxigenan otros compuestos lipofílicos para inactivar sus derivados durante su proceso metabólico, tienen poco efecto sobre el TCDD. Por su resistencia relativa al metabolismo, el TCDD, permanece en el cuerpo de los humanos con una vida media del orden de 7 a 10 años (Pirkle *et al.*, 1989; Michalek y Tripathi, 1999).

Hasta ahora, una gran parte de la información que se conoce acerca de estos compuestos se ha generado en países como Estados Unidos, Canadá, Japón y algunos países Europeos. Lo anterior probablemente debido a los altos costos de los análisis de los compuestos y al sofisticado equipo analítico que se requiere. La forma tradicional de analizar dioxinas en concentraciones traza involucra la extracción Soxhlet, seguida de un proceso de purificación de varios pasos para eliminar interferencias potenciales antes de su análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (GC-HRMS, por sus siglas en inglés). Este método es muy costoso debido a varias razones, entre ellas, la cantidad de solvente requerido, las muchas operaciones manuales requeridas en el proceso de purificación y al alto costo de los equipos de alta resolución; sin embargo, el método de GC-HRMS es el método mundialmente aceptado ya que hasta ahora es el único que permite la separación de las diferentes dioxinas y furanos por familias de congéneres, así como la separación entre isómeros dentro de cada grupo de congéneres (con propiedades físicas y químicas casi idénticas) a niveles de detección de partes por trillón (ppt:  $10^{-12}$  g de compuesto por gramo de muestra) o partes por cuatrillón (ppq:  $10^{-15}$  g de compuesto por gramo de muestra) (Reiner *et al.*, 2006; Spinnel *et al.*, 2008).

En México se han identificado innumerables fuentes potenciales de PCDDs/Fs que van desde quemados de basureros que contienen plásticos, fabricación de ladrillos, industrias químicas

asociadas con el cloro, la industria del cemento, plantas termoeléctricas y muchas más; sin embargo, no se han realizado estudios para evaluar los niveles de contaminación por este tipo de compuestos. Del mismo modo, se carece de información acerca de los niveles de dioxinas y furanos que pudieran estar siendo incorporados a tejidos de peces de consumo humano a través del proceso de biomagnificación en ecosistemas acuáticos, y por lo tanto, de la cantidad que de estos tóxicos ingiere el hombre a través del consumo de peces y otros productos del mar. Por otro lado, esta falta de información, hace imposible que se regulen adecuadamente las emisiones de estos compuestos y por lo tanto sus niveles en el ambiente y los alimentos.

En este trabajo se realiza una primera evaluación de los niveles de PCCD/Fs en México, su historia y tendencias temporales, a través del estudio de núcleos de sedimento de tres regiones marinas y un lago de nuestro país. Se estudia el perfil de los congéneres en las diferentes muestras y con ayuda de análisis de estadística multivariada se infieren los posibles orígenes de estos compuestos en cada región. Se establecen comparaciones espaciales entre las regiones. Así mismo, se miden los niveles de estos compuestos en peces de consumo humano directo de las diferentes regiones estudiadas y se estima la ingesta de PCDDs/Fs por consumo de estos productos.

## 1.2. Antecedentes

Cada fuente de emisión de dioxinas y furanos genera un perfil de congéneres específicos en particular, *i.e.* una distribución fraccional de congéneres de PCDDs/Fs, el cual recibe el nombre de "firma" o "huella digital". Las huellas digitales generadas por las distintas fuentes están en función de la temperatura a la cual se realizan los procesos de combustión, los tipos de precursores y catalizadores, entre otros factores (Baker y Hites, 2000a; Buekens *et al.*, 2000; Hatanaka *et al.*, 2005). Lo anterior resulta de gran interés, ya que bajo ciertas circunstancias estos patrones pueden ayudar a identificar las posibles fuentes u orígenes de estos compuestos en las muestras ambientales. Brzuzy y Hites (1996) encontraron que las fuentes de incineración de residuos sólidos generan primariamente PeCDF, HxCDF, HpCDF, así como HpCDD y OCDD. En general, la quema de combustibles produce un gran porcentaje de OCDD (Bonn, 1998a), ya que las partículas de humo de la quema de madera contienen principalmente OCDF, HpCDD y OCDD, mientras que en el hollín de las chimeneas de quema de madera se encuentran DCDF, TriCDF, TCDF, DCDD, TriCDD y TCDD (Rappe, 1994). Dentro de las fuentes de manufactura, tenemos que la oxiclación, en la producción de dicloro etileno (EDC) (parte de la manufactura del plástico polivinilo, mejor conocido como PVC) genera principalmente OCDF (Fattore *et al.*, 1997), la manufactura de cloruro de vinilo genera primordialmente HpCDF (Hansson *et al.*, 1997), y el dióxido de cloro (usado en el blanqueamiento del papel) produce TCDF (MacDonald, 1998). Dentro de la metalurgia, la industria del níquel y magnesio se relacionan con el HpCDF y el OCDF (Rappe, 1994). La elaboración y uso del herbicida conocido como agente naranja genera principalmente el congéner más tóxico, la 2,3,7,8-TCDD, mientras que los principales subproductos del pentaclorofenol (PCF) son OCDF y OCDD (Safe *et al.*, 1992). En los depósitos naturales preindustriales de arcillas, se identifica al OCDD como el congéner más abundante,

seguido ya sea por 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD o 1,2,3,7,8,9-HxCDD, además presentan concentraciones importantes de los congéneres más tóxicos, la 2,3,7,8-TCDD y 1,2,3,7,8-PeCDD (Ferrario *et al.*, 2000).

Para la identificación apropiada de fuentes de dioxinas y furanos en muestras ambientales, es importante considerar los diferentes mecanismos que pueden alterar el patrón de congéneres de emisión, tales como el transporte, mecanismos de deposición seca y húmeda, degradación, entre otros (CCA, 1997; Beyer *et al.*, 2003; Wania, 2003). Aunque se considera que las PCDDs/Fs son resistentes a la degradación ambiental, la lluvia, nieve, suelo y sedimento muestran una tendencia a acumular altas concentraciones de OCDD en comparación con otros congéneres (Tysklind *et al.*, 1993). Una explicación sugerida es una combinación de volatilización con fotodegradación. Los compuestos con menor grado de cloración son más rápidamente fotodegradados además de que predominan en la fase de vapor, mientras que los compuestos con mayor grado de cloración están asociados con la fracción particulada donde las reacciones fotoquímicas son más lentas. Por otro lado, Koester y Hites (1992), reportaron que tanto la deposición seca como la húmeda, favorecen la remoción de la atmósfera de los compuestos más clorados. Diversos autores han realizado análisis espaciales de PCDDs/Fs en sedimento y, en general, han encontrado concentraciones que disminuyen con respecto a la distancia de una fuente conocida, y un patrón de congéneres muy diverso (Oehme *et al.*, 1989; Gotz y Schumacher, 1990; McKee *et al.*, 1990; Reed *et al.*, 1990; Isosaari *et al.*, 2000a). Por otro lado, en sitios alejados de fuentes de emisión conocidas de dioxinas y furanos, se han encontrado concentraciones no siempre bajas, pero por lo general con patrones dominados por los compuestos más clorados, en particular la OCDD (e.g. Isosaari *et al.*, 2000c; Green *et al.*, 2004).

Los núcleos de sedimentos, bajo ciertas condiciones, son capaces de preservar las secuencias históricas de contaminación y permiten estimar tanto los niveles de fondo como las variaciones en las entradas sobre periodos largos de tiempo (Liaghati *et al.*, 2003). Así mismo, hacen posible estudiar la repuesta de los contaminantes a los cambios de las poblaciones y los usos de la tierra, incluidos aquellos que se relacionan con acciones diseñadas para la protección ambiental, tal como cambios en la legislación. Por estas razones muchos investigadores los han usado para establecer las tendencias temporales de depositación de PCDDs/Fs. Algunos ejemplos de este tipo de estudios se mencionan a continuación.

Czuczwa y Hites (1984) determinaron las tasas de depositación de dioxinas y furanos en núcleos del lago Hurón. No encontraron señales de degradación apreciable en los CDDs/Fs a lo largo del tiempo y los congéneres más abundantes fueron OCDDs y HpCDDs/CDFs. Los análisis mostraron un incremento en las concentraciones a partir de 1940 y se mantuvieron hasta 1960, además, se observaron correlaciones entre los niveles de CDDs y CDFs con el volumen total de cloro-aromáticos producidos por la industria petroquímica de Estados Unidos, pero no con el consumo de carbón. Los autores concluyeron que las tasas de sedimentación reflejaba la depositación atmosférica de la combustión de cloro-aromáticos sintéticos.

Czuczwa *et al.* (1985a) realizaron un estudio en un lago ubicado en un área no habitada, dentro de una isla poco desarrollada; la suposición en la que se basó este trabajo es que la única entrada de contaminantes ocurría por transporte y depositación atmosférica. La tendencia histórica señaló que las CDDs/Fs estuvieron ausentes hasta 1940; sin embargo, todos los grupos de homólogos estuvieron presentes cerca de la superficie de los núcleos, con los HpCDDs y OCDDs como los más abundantes. Los autores encontraron una alta correlación ( $r = 0.997$ ) entre

los perfiles de sedimento y los de partículas de aire urbanas, lo que los llevó a la conclusión de que las CDDs/Fs entran al sistema por transporte y deposición aérea.

Smith *et al.* (1992, 1993) analizaron núcleos de sedimento del Lago Green, cerca de Nueva York, para determinar tendencias temporales a partir de la era industrial (cerca de 1860). Los autores encontraron muy bajas concentraciones de dioxinas y furanos entre 1860 y 1930; sin embargo, las concentraciones se incrementaron rápidamente a partir de entonces y alcanzaron máximos a mediados de los 1960s. Los sedimentos recientes estuvieron dominados por los HpCDDs y OCDDs. Los autores propusieron que la disminución de las PCDDs/Fs se debió al cambio por el combustible sin plomo en los vehículos. Smith *et al.* (1995) realizaron un trabajo similar en el Río Hudson, Pearson *et al.* (1995) en Los Grandes Lagos y MacDonald *et al.* (1992) en Canadá. El patrón temporal encontrado en estos estudios es semejante al encontrado en los trabajos mencionados anteriormente.

Cleverly *et al.* (1996) estudiaron núcleos de 11 lagos/reservorios de los Estados Unidos, 10 de ellos en el continente y uno en el Ártico (Alaska). Los sedimentos fueron fechados con  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{210}\text{Pb}$ . En varias de las localidades el sedimento databa de 1700 hasta el presente. El estudio mostró incrementos significativos en las concentraciones de PCDDs/Fs después de 1930 en los diferentes lagos. En general, la concentración se incrementó por lo menos en un orden de magnitud a partir de esta fecha. En varios lagos se observó un punto de inflexión (disminución de la concentración) entre la década de los 50s y los 70s. Cleverly *et al.* (1996), encontraron algunas relaciones entre las tendencias de las PCDDs/Fs e indicadores de actividades antropogénicas (*i.e.*, producción de PCF, ventas de gasolina con plomo, emisiones de monóxido de carbono y liberación de bifenilos policlorados) que pudieron estar asociados con su producción, sin que estas correlaciones reflejen necesariamente relaciones causales.

Varios estudios de este tipo se han realizado también en lagos europeos, cabe mencionar el de Czuczwa (1985b) en tres lagos suizos; Beurskens *et al.* (1993, 1994) en el lago Ketelmeer, cerca del río Rhine en Holanda; Schramm *et al.* (1994) en dos lagos de Alemania; Hagenmaier y Walczok (1996) en el lago Constance, Alemania; Alcock *et al.* (1997) en un lago de Escocia; Brzuz y Hites (1995) en el lago Windermere del Reino Unido; Kjeller y Rappe (1994) en el mar Báltico y DeWit *et al.* (1990) en Suecia. En todos ellos se reportó un incremento abrupto en las concentraciones de CDDs/Fs entre 1930 y 1950, con máximos entre 1960 y 1980. Entre los congéneres más abundantes en los sedimentos recientes se encontraron las OCDDs, HpCDDs y OCDFs.

En Japón, Sakai *et al.* (1998) reportaron tendencias temporales similares a las encontradas en otros sitios de Estados Unidos y Europa en núcleos de tres localidades cerca de la Bahía de Osaka. En núcleos de la Bahía de Tokio, Yao *et al.* (2002) encontraron un incremento abrupto de dioxinas y furanos a partir de finales de la década de los 50's, alcanzando el máximo entre 1967 y 1972. De 1972 a 1981 las entradas decrecieron continuamente y posteriormente se han mantenido. Mediante análisis de componentes principales (ACP), se identificaron como las mayores fuentes dos herbicidas ampliamente usados en el pasado, el pentaclorofenol (o PCF) y el cloronitrofenol (CNP), así como procesos de combustión. Por otro lado, en la región de Kanto, Japón, Sakurai *et al.* (2002) mostraron mediante PCA que probablemente la mayoría de los bifenilos policlorados coplanares (CoPCBs, por sus siglas en inglés) provienen de formulaciones de bifenilos policlorados (PCBs) usadas en el pasado. También sugieren que la mayoría de las dioxinas y furanos 2,3,7,8 sustituidos son diferentes de los CoPCBs en sus fuentes de emisión y movimientos en el ambiente.

A pesar de que en nuestro país no se han realizado mediciones reales de los niveles de PCDDs/Fs en el ambiente, la información generada hasta el momento sugiere que México tiene fuentes potenciales para generar cantidades importantes de estos contaminantes. Con la finalidad de evaluar la importancia relativa de las fuentes de emisión de México, Estados Unidos y Canadá en la depositación en 8 regiones del territorio polar de Nunavut, mediante la aplicación de un modelo de transporte atmosférico, la Comisión Norteamericana para la Cooperación Ambiental (Commoner *et al.*, 2000) elaboró un inventario provisional con las posibles fuentes de emisiones en nuestro país con la ayuda del Instituto Nacional de Ecología (INE). Este fue el primer ejercicio preliminar para la elaboración de un inventario mexicano. Posteriormente, el INE (Gutiérrez *et al.*, 2002) elaboró un primer inventario aplicando factores de emisión propuestos por la USEPA. Alvarado y Gutiérrez (2003), realizaron un ejercicio de comparación entre las emisiones consideradas en el inventario del 2002 y nuevas emisiones calculadas a partir de una Herramienta Estandarizada para la Identificación y Cuantificación de dioxinas generada por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Como resultado de esta comparación, se observó que las emisiones calculadas con factores de la USEPA y el PNUMA difieren en varios ordenes de magnitud para algunas de las fuentes, por lo que es necesario respaldar estos cálculos con mediciones reales en las diversas matrices ambientales, así como directamente en nuestras fuentes y, si es posible, generar factores de emisión acordes con las condiciones reales de nuestras fuentes.

Por otra parte, debido a la alta toxicidad de las dioxinas y furanos, se han realizado diversos trabajos para evaluar la contribución de diversos grupos de alimentos a la ingesta diaria de estos compuestos. Diversos autores han concluido que el grupo de los pescados y mariscos aporta un porcentaje importante al total de la ingesta. Llobet *et al.* (2003) estimaron la ingesta

diaria de varios grupos de alimentos tales como vegetales y tubérculos, cereales, frutas, pescados y mariscos, carne roja, leche y productos lácteos provenientes de Cataluña, España. El mayor porcentaje de contribución a la ingesta diaria de dioxinas y furanos lo aportó el grupo de los pescados y mariscos con el 31% de la ingesta diaria, seguido de los productos lácteos con 25%, cereales con 14% y carne roja con 13%. El grupo de los pescados y mariscos aportó en promedio 5.57 pg-TEQ/g grasa. En particular, el pescado blanco presentó una concentración de 6.06 pg-TEQ/g grasa, las sardinas estaño 2.01 y las anchovetas 6.98. En Finlandia, el pescado y sus derivados aportaron el mayor porcentaje de equivalentes tóxicos (82.3%) con respecto a otros grupos de alimentos (Kiviranta *et al.*, 2001). De igual forma en Japón, Tsutsumi *et al.* (2001) reportaron al grupo de pescados y mariscos como el más importante, aportando 37%, seguido de las carnes rojas y huevo con 11.6% y los vegetales con 9.1%. En Corea, los peces fueron el segundo grupo de alimentos más importante, aportando 39.4%, sólo después del grupo de vegetales y granos que aportó el 42% (Kim *et al.*, 2000). En Alemania se reportó (Vieth *et al.*, 2000) a los peces como el tercer grupo más importante con el 11.4%. Es probable que los peces sean un alimento importante en cuanto a la cantidad de dioxinas y furanos que aportan a la dieta debido a que éstos tienden a bioacumular los congéneres más tóxicos, es decir, los sustituidos en las posiciones 2,3,7,8-, mientras que los moluscos y crustáceos tienden a acumular todo tipo de congéneres (Rappe *et al.*, 1991; Oehme *et al.*, 1989; Loonen, *et al.*, 1994).

En México no se han realizado estudios de dioxinas y furanos en organismos acuáticos. El único trabajo reportado en nuestro país con organismos es el que realizaron Jiménez *et al.* (2005), en el cual evaluaron PCDDs, PCDFs, PCBs, DDTs, metales y metaloides en dos especies de aves de Baja California Sur. Los autores concluyeron que de acuerdo con las bajas concentraciones de PCDDs y PCDFs encontrados en las aves, las entradas industriales de estos

compuestos al área de estudio no parecen ser altas. Sin embargo, la Red Internacional para la Eliminación de Contaminantes Orgánicos Persistentes (IPEN, por sus siglas en inglés) (RAPAM *et al.*, 2005), reportó altas concentraciones de dioxinas y furanos en huevos de gallina recolectados muy cerca del complejo petroquímico Pajaritos de PEMEX, ubicado en Coatzacoalcos, Veracruz. Los niveles encontrados superaron 6 veces el límite establecido por USEPA para dioxinas.

De lo anterior se desprende que los depósitos sedimentarios han resultado útiles para "almacenar" la historia de la depositación de los contaminantes orgánicos persistentes, entre ellos las dioxinas y los furanos, y para relacionar las variaciones de éstos con la actividad antropogénica, los niveles de población, la legislación, e incluso eventos naturales. Por otro lado, el patrón de congéneres encontrado en las muestras de sedimento, ha ayudado a elucidar las posibles fuentes de donde provienen las dioxinas y furanos. En este trabajo se hace uso de núcleos de sedimento para dar un primer paso en el conocimiento de estos compuestos en nuestro país. Así mismo, considerando que los peces son uno de los principales grupos de alimentos que aportan dioxinas y furanos a la ingesta diaria en otros países, aquí se evalúa el consumo potencial de estos compuestos a la dieta de los mexicanos por la ingesta de este tipo de productos.

### **1.3. Hipótesis**

Se espera que las diferencias en actividades económicas (y por lo tanto en fuentes de dioxinas), así como en el régimen climático de las diferentes regiones de nuestro país, resulten en diferencias cualitativas y cuantitativas de dioxinas y furanos en los reservorios sedimentarios de dichas regiones. Adicionalmente se hipotetiza que si las fuentes de emisión son lejanas a las

zonas de muestreo, se esperaría observar la dominancia de los congéneres pesados (de 7 y 8 cloros); si por el contrario, existen fuentes cercanas de estos compuestos, se esperaría un perfil de congéneres más ligeros y que se pueda relacionar con el origen de los PCDDs/Fs presentes.

El crecimiento de la población y el aumento de las actividades industriales se reflejarán en un incremento en la concentración de dioxinas y furanos en los depósitos sedimentarios con respecto al tiempo a partir de 1940.

En relación a los peces, y debido a que estos bioacumulan preferentemente los congéneres más tóxicos (2,3,7,8- sustituidos), se espera que representen una ruta importante de incorporación de estos compuestos al hombre.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo General

Evaluar las tendencias temporales y diferencias espaciales en el flujo de dioxinas y furanos en núcleos de sedimento marino y lacustre de diferentes regiones de nuestro país, su relación con fuentes de emisión reportadas en la literatura y la ingesta potencial de estos contaminantes a través del consumo de peces de las regiones de estudio.

### 1.4.2. Objetivos Particulares

- 1.- Identificar y cuantificar la concentración de dibenzo-*p*-dioxinas y dibenzo furanos 2,3,7,8-sustituidos y sus equivalentes tóxicos en núcleos de sedimento y peces recolectados en el Pacífico mexicano, Golfo de California, Golfo de México y Lago de Pátzcuaro.
- 2.- Determinar las razones de acumulación de CDDs y CDFs en cada uno de los ambientes, su comportamiento histórico y su tendencia a partir del fechado del sedimento.
- 3.- Establecer las diferencias espaciales de CDDs y CDFs entre las diferentes regiones estudiadas, así como sus posibles orígenes a través de técnicas de estadística multivariada.
- 4.- Estimar la ingesta potencial de PCDDs y PCDFs por el consumo de peces (jurel y pescado blanco) de las regiones de estudio y proponer, con base en recomendaciones internacionales, los niveles de consumo adecuados de estos productos.

## 2. MÉTODOS

### 2.1. Descripción de los sitios de muestreo

Se recolectaron cuatro núcleos de sedimento, tres en localidades marinas y uno en un lago de agua dulce. Estas localidades fueron: sitio 1, la Bahía de Todos los Santos (Océano Pacífico); sitio 2, la Cuenca de Guaymas (Golfo de California); sitio 3, la costa de Tabasco (Golfo de México) y sitio 4, el Lago de Pátzcuaro (región centro-occidente del país). En las mismas localidades, o cerca de ellas, se obtuvieron muestras de peces capturados para fines comerciales. Los peces se compraron en los mercados de Ensenada y El Barril en el estado de Baja California (cercanos a los sitios 1 y 2 respectivamente), Cd. del Carmen en Campeche (cercano al sitio 3) y Pátzcuaro, en el estado de Michoacán (sitio 4). Los sitios de muestreo, tanto para los núcleos, como para los peces, se muestran en la figura 2.

El sitio 1, la Bahía de Todos los Santos (BTS), es un cuerpo de agua semiprotectido de aproximadamente 240 km<sup>2</sup> de área (Smith *et al.*, 2008). Se localiza en la costa noroccidental de la Península de Baja California, aproximadamente a 100 km de la frontera con Estados Unidos. Está comunicada con el Océano Pacífico por medio de dos entradas: una al noreste limitada por Punta San Miguel y la parte norte de la Isla de Todos Santos, y otra al sureste limitada por Punta Banda y el extremo sur de la isla. En particular, el núcleo de la BTS fue recolectado en el cañón submarino que se ubica entre la parte sur de la isla y Punta Banda, el cual tiene profundidades de hasta 400 m. En general, en la bahía las profundidades varían de 50 m hasta 10 m conforme nos acercamos a la costa. Las principales corrientes superficiales en la BTS están inducidas por el viento. Durante primavera y verano los vientos dominantes del noroeste conducen el agua a la Bahía desde el NO. Durante las tormentas de invierno y las condiciones de viento "Santa Ana", el

agua entra a través de la entrada SO (Argote-Espinoza *et al.*, 1991). Existe una aparente región de convergencia cerca de la boca del Estero de Punta Banda, en la costa este; sin embargo, esta zona de convergencia puede desplazarse hacia el norte o incluso desaparecer cuando cambian las condiciones del viento (Álvarez-Sánchez *et al.*, 1988; Pérez-Morga, 2004). La ciudad de Ensenada, con 61.07 km<sup>2</sup> aproximadamente y 260,075 habitantes (INEGI, 2005), se localiza al noreste de la bahía. Tiene un clima seco templado con lluvias en invierno y presenta una temperatura promedio anual de 18.1°C. La cuenca hidrológica de la BTS se denomina Río Tijuana-Arroyo de Maneadero y tiene una superficie de 7,905.73 km<sup>2</sup> (INEGI, 2008). La precipitación media anual para la región es de 250 mm (CNA, 2008).

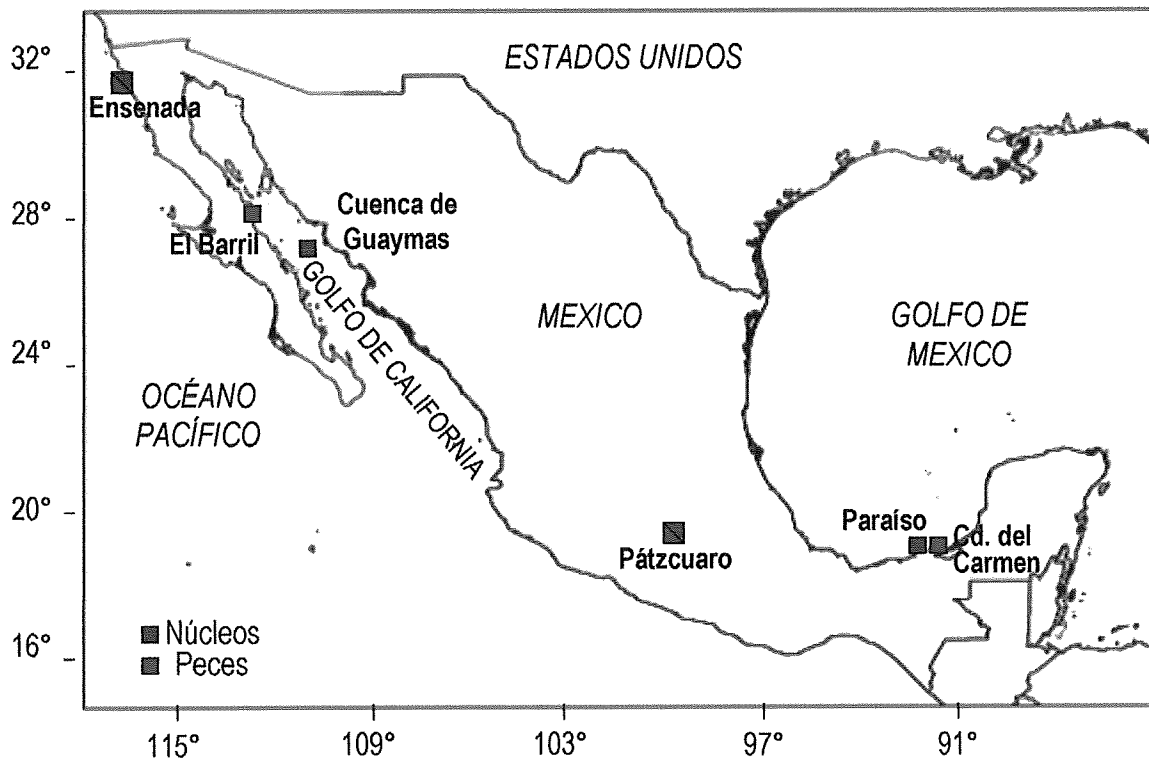


Figura 2. Localización de los sitios de muestreo de núcleos de sedimento y peces.

El sitio 2, la Cuenca de Guaymas, se localiza en la parte central del Golfo de California. Es una cuenca tectónicamente activa que se extiende desde la dorsal del Pacífico Oriental hasta la falla de San Andrés y es inusual entre los sitios hidrotermales ya que el piso oceánico consiste en una capa profunda (aprox. 400 m) de sedimento no consolidado a través de la cual el agua de mar circula (Guezennec *et al.*, 1998). Los sedimentos anaerobios presentan una alta tasa de depositación por la alta productividad biológica en la columna de agua y la gran cantidad de material terrígeno proveniente de la Península de Baja California y del continente (Calvert, 1966). El patrón climático en la región es típico de las regiones semiáridas. La circulación superficial en el Golfo de California es predominantemente estacional: en verano los vientos vienen del sureste, lo que favorece una circulación ciclónica, mientras que en invierno el viento proviene del noroeste y favorece la circulación anticiclónica (Carrillo *et al.*, 2002; Marinone, 2006). La región reporta una precipitación media anual de 320 mm (CNA, 2008).

El sitio 3, correspondiente a la costa del estado de Tabasco, se localiza en la zona sur del Golfo de México. La región presenta un clima cálido húmedo con abundantes lluvias en verano, su temperatura máxima promedio es de 33.6° C en el mes de Mayo y la mínima promedio mensual de 21.7°C en los meses de Diciembre y Enero (CNA, 2008). Los vientos dominantes son en dirección del noroeste, generalmente van acompañados de lluvias continuas a las que se les da el nombre de Nortes, los cuales se producen en los meses de Octubre a Marzo. En Tabasco se registra la mayor precipitación pluvial del país (precipitación media anual de 2406 mm) (CNA, 2008) y en este estado desemboca el río Grijalva-Usumacinta, cuya cuenca hidrológica comprende los estados de Tabasco, Chiapas y porciones del estado de Campeche.

Finalmente, el lago de Pátzcuaro (sitio 4) se localiza en el estado de Michoacán; tiene un área aproximada de 90 km<sup>2</sup>, incluyendo sus cinco islas y su cuenca hidrológica mide 1525 km<sup>2</sup> y

se ubica a una altura de 2140 m snmm. Presenta profundidades medias de entre 5 y 8 m y máximas de entre 12 y 15 m. La región del Lago de Pátzcuaro es una cuenca cerrada, es decir sin ríos que la alimenten; las entradas de agua al vaso lacustre se derivan exclusivamente de la lluvia estacional y de la infiltración, por lo que las variaciones de su nivel son continuas (Chacón, 1990). El clima es templado subhúmedo, con una temperatura media anual de 14-20°C y una precipitación anual que va de 700 a 1400 mm (Conabio, 2008). Dentro de los problemas ambientales que enfrenta el lago se puede destacar el asolvamiento continuo del vaso lacustre y reducción de la cuenca lacustre por aportes de sedimentos, producto de la deforestación y erosión severa de los suelos; desecación del cuerpo de agua y salinización del suelo; presencia de malezas acuáticas, descargas de aguas residuales y residuos sólidos; contaminación por agroquímicos y sobreexplotación de los recursos hidrológicos y pesqueros.

## **2.2. Recolecta de muestras**

### **2.2.1. Núcleos de Sedimentos**

El núcleo de sedimento de la Bahía de Todos Santos fue recolectado en diciembre de 1996 a bordo del barco oceanográfico *Francisco de Ulloa*, como parte de la campaña oceanográfica METOX II. Se empleó un nucleador de caja de 40 cm por lado y posteriormente de la caja se obtuvo un subnúcleo individual de policarbonato de 7.2 cm de diámetro y 25 cm de longitud. El núcleo de la Cuenca de Guaymas fue recolectado en marzo de 1997 a bordo del barco oceanográfico *Francisco de Ulloa*, en la campaña oceanográfica MEGAMARCO II. Para su recolección se usó un nucleador de pistón de 1 m de largo y 15 cm de diámetro interno. El núcleo de la costa de Tabasco, donado por la Industria Paraestatal Petróleos Mexicanos (PEMEX), fue recolectado mediante un nucleador de pistón en agosto de 2004. El núcleo tenía una longitud de 1 m y diámetro interno de 7.2 cm. El núcleo de lago de Pátzcuaro fue tomado directamente del

sustrato lacustre por un buzo, empleando un núcleo de policarbonato de 7.2 cm de diámetro interno y 60 cm de longitud en febrero de 2005. Datos adicionales sobre la recolecta de los núcleos se muestran en la tabla II.

Tabla II. Fecha de recolección, ubicación y profundidad de los núcleos empleados para este estudio.

Núcleo	Fecha de recolección	Ubicación	Latitud (N)	Longitud (O)	Profundidad de agua
Ens_1	Diciembre, 1996	Bahía Todos Santos, B.C.	31° 47' 54"	116° 45' 12"	225 m
Guay_1	Marzo, 1997	Cuenca de Guaymas, Son.	27° 47' 24"	111° 45' 26"	247 m
Bolol_11	Agosto, 2004	Costa de Tabasco	18° 48' 30"	93° 17' 44"	180 m
Patz_1	Febrero, 2005	Lago de Pátzcuaro, Mich.	19° 37' 06"	101° 37' 31"	11 m

Los núcleos del lago de Pátzcuaro y la costa de Tabasco fueron congelados hasta su análisis en el laboratorio en marzo y mayo del 2005 respectivamente, mientras que los de la Cuenca de Guaymas y la Bahía de Todos los Santos, fueron cortados centímetro a centímetro a bordo de la embarcación y cada sección congelada hasta su posterior análisis en agosto de 2005 y enero de 2006 respectivamente.

### 2.2.2. Peces

Se adquirieron 10 peces de cada una de las regiones de estudio durante el periodo de septiembre a diciembre del 2005. En la zona de captura del litoral del Pacífico (Ensenada y El Barril) se recolectó jurel toro (*Caranx caninus* Günther, 1867), en el Golfo de México se capturó

jurel vaca (*Caranx hippos* Linneo, 1766) y en el lago de Pátzcuaro, pescado blanco (*Chirostoma estor estor* Jordan, 1879) (figura 3). La elección de los peces marinos se basó en el hecho de que los jureles son organismos comunes en los sitios de muestreo y además son de importancia comercial. El pescado blanco se eligió por ser una especie endémica del lago de Pátzcuaro y por su alto valor comercial.

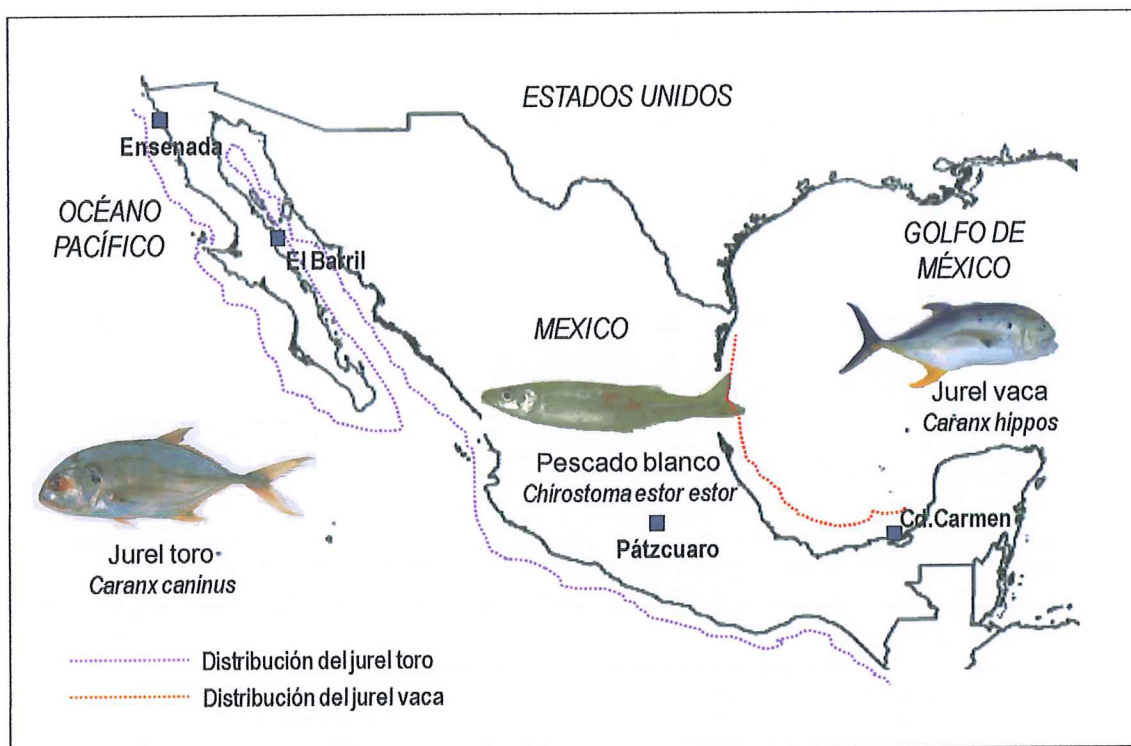


Figura 3. Sitios de adquisición de las muestras de peces, especies muestreadas y su respectiva distribución.

Todos los peces recolectados fueron empacados en hielo y trasladados al laboratorio. Una vez en el laboratorio, los peces fueron identificados hasta el nivel de especie por el Lic. en Ecología Marina J. Arturo Ramírez Valdéz. Se registró el peso, longitud, sexo y grado de madurez sexual de cada individuo. Posteriormente se tomaron muestras de filete de cada organismo, las

cuales se envolvieron en papel aluminio y se almacenaron en congelación (-20°C) hasta su análisis.

### **2.3. Análisis de Laboratorio**

En el laboratorio, los núcleos de la costa de Tabasco y del Lago de Pátzcuaro fueron seccionados a intervalos de 2 cm, a diferencia de los núcleos de la BTS y la Cuenca de Guaymas, que fueron seccionados cada centímetro. Lo anterior se debió a que los primeros dos núcleos presentaban menor grado de compactación y, por lo tanto, menor cantidad de masa por unidad de volumen.

El sedimento fue secado mediante una liofilizadora y cada sección se colocó en frascos de vidrio de boca ancha y tapa de Teflón. De cada segmento se tomó la cantidad de muestra necesaria para realizar análisis de contenido de PCDD/Fs, tamaño de grano, carbón orgánico y fechado de sedimento por el método de decaimiento radioactivo de  $^{210}\text{Pb}$ . Adicionalmente al análisis de PCDD/Fs, en las muestras de tejido se determinó el contenido de grasa de las muestras.

#### **2.3.1 Dioxinas y furanos**

Las concentraciones de 17 PCDD/Fs 2,3,7,8-sustituidos fueron determinadas siguiendo el método de dilución isotópica 1613 de la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (US EPA, 1994), el cual se describe brevemente a continuación. Todos los reactivos utilizados fueron grado reactivo o superior.

### 2.3.1.1 Extracción y purificación

#### Sedimento

Las muestras fueron procesadas por lotes, en los que cada uno incluyó un blanco de procedimiento (MB, por sus siglas en inglés), un blanco de recuperación y precisión (OPR, por sus siglas en inglés), *i.e.* un blanco fortificado, una muestra de material certificado de referencia DX-2 (Wellington Labs) y hasta nueve muestras desconocidas. En la figura 4 se muestra un diagrama de flujo con los pasos seguidos para el procesamiento de las muestras y la adición de estándares.

Porciones de 10 g de sedimento (peso seco) fueron extraídas por el método Soxhlet con 200 mL de tolueno por 16 h, ajustando el flujo de manera que fluyera una gota de tolueno por segundo de la punta del condensador al receptor. Para el MB y OPR se utilizó arena blanca de cuarzo (60/70 mesh) previamente horneada a 450°C por 4 h.

Antes de la extracción, todas las muestras, así como el material de referencia, el MB y OPR fueron adicionadas con una mezcla de dioxinas y furanos marcados isotópicamente ( $^{13}\text{C}$ ) a la que se denomina estándar de compuestos marcados (EPA-1613 LCS, Wellington Labs). Únicamente el OPR fue adicionado con una cantidad conocida de estándar nativo (EPA-1613 PAR, Wellington Labs). La composición del estándar de compuestos marcados y estándar nativo se muestran en la tabla XI en el capítulo de Anexos. Una vez concluida la extracción, se adicionaron 20  $\mu\text{l}$  de estándar de purificación (EPA-1613CSS, Wellington Labs) al extracto, el cual se concentró por medio de un rotoevaporador y el solvente fue intercambiado por hexano. El extracto se llevó a un volumen aproximado de 2 mL y se procedió a la purificación del extracto. La composición del estándar de purificación se muestra en la tabla XI en el capítulo de Anexos.

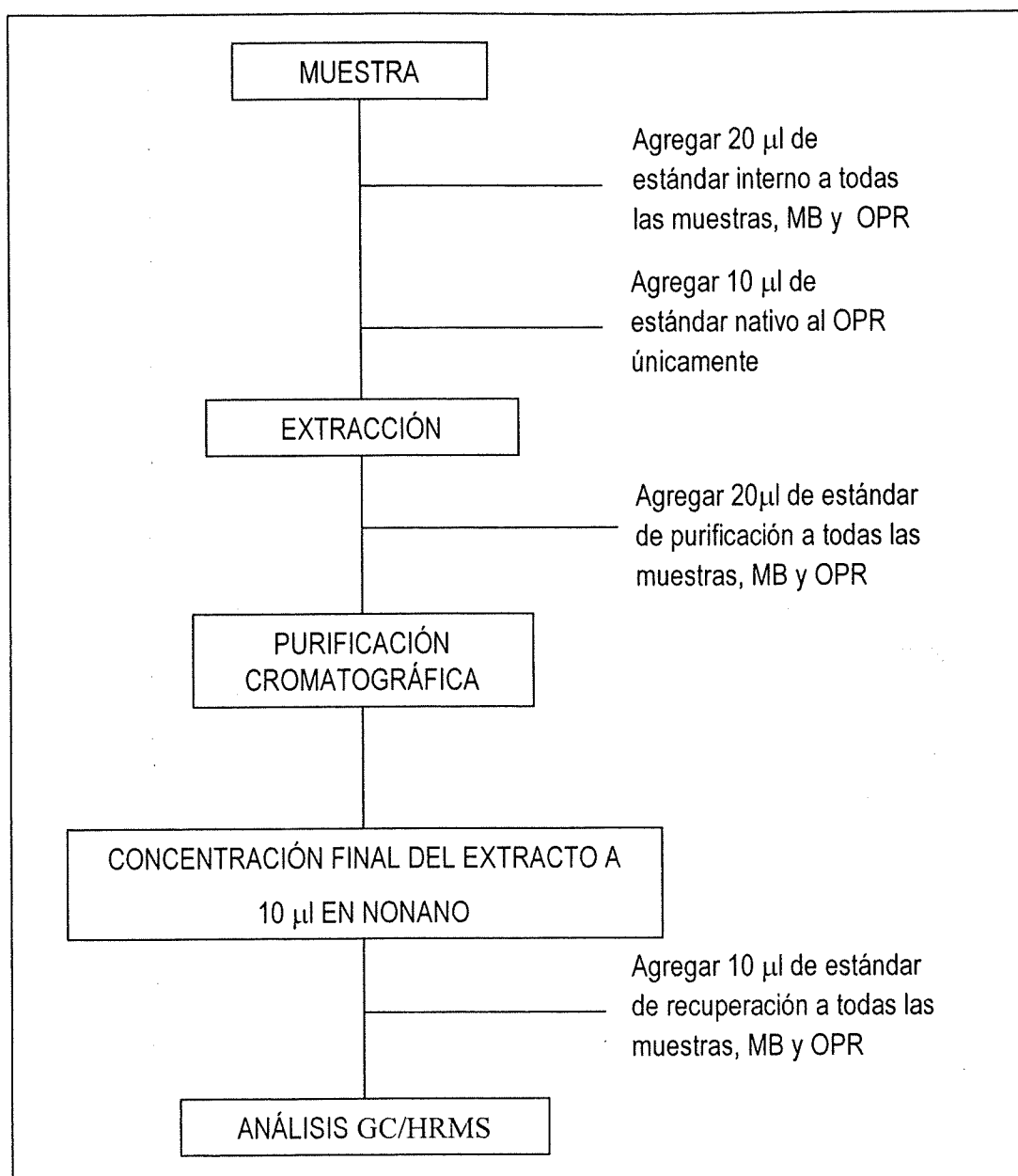


Figura 4. Diagrama de flujo del procesamiento de las muestras de sedimentos y peces y adición de estándares para el análisis de dioxinas y furanos.

Para el proceso de purificación, los extractos fueron pasados a través de tres columnas cromatográficas de vidrio empacadas con gel de sílice ácido y básico (GSAB), alúmina ácida (AA) y florisil (F), respectivamente. Para la purificación con GSAB se emplearon columnas de 200 mm de largo y 15 mm de diámetro interno (DI), mientras que para la purificación con AA y F se emplearon columnas de 160 mm de largo y 11 mm de DI. Ambos tipos de columnas contaban con reservorio y punta capilar.

#### *Purificación con SGAB/AA.*

Las columnas de SGAB y AA fueron empacadas simultáneamente. Las columnas de GSAB fueron empacadas en seco siguiendo el siguiente orden: 2 g de gel de sílice, 3.2 g de gel de sílice básico (30% p/p, NaOH 1N/gel de sílice), 1 g de gel de sílice, 9.2 g de gel de sílice ácido (30% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado/gel de sílice), 4 g de gel de sílice y 2.2 g de sulfato de sodio anhidro. Se empleó gel de sílice 60 (70-230 mesh) extra puro. El gel de sílice previamente se lavó con diclorometano por 24 h, se secó a 130°C y se mantuvo almacenado a 130°C hasta el momento de su uso.

Las columnas de AA se empacaron en seco con 6 g de alúmina ácida y 2.2 g de sulfato de sodio anhidro. Se empleó alúmina ácida con grado de actividad 1, 60-325 mesh, almacenada previamente a 130°C. Ambas columnas se preeluyeron con 20 mL de hexano. Posteriormente, ambas columnas se conectaban, de manera que la punta de la columna de SGAB fue introducida en el reservorio de la columna de AA. El extracto fue entonces transferido cuantitativamente a la columna de SGAB y a continuación se agregaban 100 mL de hexano, los cuales fueron desechados después de pasar por ambas columnas. Finalmente, se removió la columna de SGAB y se agregaron 20 mL de diclorometano:hexano (20:80 v/v) a la columna de AA. El

eluyente se recolectó y se concentró nuevamente a un volumen aproximando de 2 mL. Como siguiente paso se procedió a la purificación con florisil.

#### *Purificación con Florisil*

Las columnas de florisil fueron empacadas con 1.5-1.6 g de florisil (previamente activado a 130°C por 24 h) y 1 g de sulfato de sodio anhidro. Posteriormente 20 mL de hexano fueron agregados para lavar la columna y el extracto fue transferido cuantitativamente a la columna, la cual fue lavada nuevamente con 20 mL de hexano y en seguida fue eluida con 45 mL de diclorometano.

El extracto fue concentrado por medio de un rotoevaporador hasta un volumen aproximando de 1 mL; seguidamente se transfirió cuantitativamente a un vial cónico y fue llevado a un volumen ~100 µl con un flujo suave de nitrógeno. En este momento se adicionó el estándar de recuperación (EPA-1613ISS, Wellington Labs) (tabla XI) y 10 µl de nonano. La concentración se continuó hasta el nivel del nonano. Los extractos fueron conservados en refrigeración a  $\leq 10^{\circ}\text{C}$  hasta el momento de su análisis.

#### **Peces**

Los lotes de muestras para el procesamiento de tejido de peces estuvieron conformados de igual manera que los de sedimento, excepto que para el MB y OPR se empleó sulfato de sodio anhidro y el material certificado de referencia fue WMF-01 de la compañía Wellington Labs. La adición de estándares se realizó de acuerdo con el diagrama de flujo mostrado en la figura 4.

Se pesaron ~25 g de tejido de peces (músculo) previamente homogeneizado y se mezclaron con sulfato de sodio anhidro. Se dejó reposar la mezcla por 15 minutos y se procedió a la extracción Soxhlet con 200 mL de diclorometano:hexano (1:1 v/v) por 16 h. Se ajustó el flujo de manera tal que cada segundo fluyera 1 gota de solvente de la punta del condensador al tubo de extracción.

Una vez concluida la extracción se tomó una alícuota del 10% del volumen del extracto y se secó en un horno a >40°C. El peso del residuo fue registrado con una precisión de cuatro cifras decimales. Se calculó el porcentaje de lípidos aplicando la ecuación 1.

$$\text{Porcentaje de lípidos} = \frac{\text{Peso del residuo (g)}}{10\% \text{ del peso de la muestra (g)}} \times 100 \quad (1)$$

El resto del extracto fue adicionado con el estándar de purificación (tabla XI, anexos), concentrado mediante rotoevaporador e intercambiado por hexano. El extracto se llevó a un volumen aproximado de 2 mL antes de proceder a su purificación.

El proceso de purificación se realizó pasando los extractos a través tres de columnas cromatográficas de vidrio empacadas con GSAB, alúmina ácida y una mezcla al 18% de carbopack B/celite, respectivamente.

#### *Columna GSAB*

Las columnas de GSAB para tejido fueron empacadas de forma similar a lo descrito anteriormente para los sedimentos. Las columnas se enjuagaron con 20 mL de hexano y se descartó el eluyente. Posteriormente, la muestra fue transferida cuantitativamente y eluída con 100 mL de hexano. El eluyente fue entonces concentrado hasta un volumen aproximando de 2 mL.

### *Columna AA para tejido*

Las columnas de AA para tejido fueron empacadas en seco agregando 6 g de alúmina ácida, 2 g de gel de sílica ácida (30% p/p, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado/gel de sílice) y 1 g de sulfato de sodio anhidro. Posteriormente cada columna era lavada con 20 mL de hexano, se le transfería el extracto cuantitativamente y se lavaba nuevamente con 40 mL de hexano. Finalmente se agregaba una mezcla de diclorometano:hexano (20:80 v/v) como eluyente, el cual se recolectaba después de su paso por la columna, se intercambiada por hexano y se llevaba a un volumen aproximando de 2 mL para proceder al siguiente paso de purificación.

### *Columna de 18% Carbopack B/Celite*

Se emplearon columnas de 100 mm largo por 6 mm de DI. Las columnas fueron preparadas empacando 0.55 g de una mezcla al 18% de Carbopack B (60/80 mesh) /Celite 545 AW (ambos reactivos de la compañía Supelco) en el centro de la columna empleando tapones de lana de vidrio en ambos extremos de la columna como soporte. Las columnas fueron preeluidas con 5 mL de tolueno seguido de 2 mL de diclorometano:metanol:tolueno (15:4:1 v/v), 1 mL de diclorometano:ciclohexano (1:1 v/v) y 5 mL de hexano. Posteriormente el extracto fue transferido cuantitativamente a la columna. Los compuestos interferentes, tales como otros compuestos aromáticos planares, fueron entonces eluidos con dos porciones de 3 mL de hexano, 2 mL de diclorometano:ciclohexano (1:1 v/v) y 2 mL de diclorometano:metanol:tolueno (15:4:1 v/v). Finalmente la columna fue invertida (se giraba 180°) y las PCDDs/Fs fueron eluidas con 20 mL de tolueno.

Los extractos fueron concentrados por medio de un rotoevaporador hasta un volumen aproximando de 1 mL; posteriormente el extracto fue transferido cuantitativamente a un vial cónico usando hexano para enjuagar el matraz. El extracto fue concentrado nuevamente con un flujo suave de nitrógeno hasta un volumen de  $\sim 100 \mu\text{l}$ . Se adicionó entonces el estándar de recuperación (EPA-1613ISS, Wellinton Labs) y  $10 \mu\text{l}$  de nonano. La concentración se continuó hasta el nivel del nonano. Los extractos fueron conservados en refrigeración a  $\leq 10^\circ\text{C}$  hasta el momento de su análisis.

### 2.3.1.2 Análisis Instrumental

Los extractos fueron analizados en el Centro Nacional de Metrología (CENAM), en la ciudad de Querétaro. Se empleó un cromatógrafo de gases (CG) Agilent 5890 Series acoplado a un espectrómetro de masas marca JEOL modelo JMS-700D. El CG fue equipado con una columna capilar DB-5ms (60 m x 0.32 mm DI x  $0.25 \mu\text{m}$ ) (Agilent Technologies). Se empleó el siguiente programa: temperatura inicial de  $190^\circ\text{C}$  por 1 min,  $190\text{-}220^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  por 15 min,  $220\text{-}290^\circ\text{C}$  a  $7^\circ\text{C min}^{-1}$  por 7 min y  $290\text{-}300$  a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  por 8.3 min. El inyector, la línea de transferencia y la fuente de iones se mantuvieron a  $290^\circ\text{C}$ . El espectrómetro de masas fue operado en el modo de ionización electrónica (IE) a 38 eV y la corriente de iones a  $600 \mu\text{A}$ . Los 17 congéneres 2,3,7,8-sustituidos de PCDDs y PCDFs fueron identificados usando el modo del ión selecto de monitoreo (SIM) en los dos iones más intensos de cada compuesto a un poder de resolución  $R > 10,000$  (10% valle). Las concentraciones calculadas fueron reportadas como menores al límite de detección si la razón isotópica entre los dos iones monitoreados para cada compuesto no estaba dentro de  $\pm 20\%$  de la razón teórica, o el pico no fue mayor al umbral

especificado (3 veces el ruido). Las masas exactas de los iones monitoreados para cada compuesto y la razón isotópica teórica entre ambos iones se muestran en la tabla XII de la sección de Anexos.

### Calibración

Se realizó una calibración por el método de dilución isotópica para los 15 2,3,7,8-isómeros sustituidos de PCDD/Fs para los cuales se agregaron compuestos marcados a las muestras antes de la extracción (EPA-1613LCS). Se preparó una curva de calibración de cinco puntos para cada analito a ser determinado en el rango de concentración esperada. Las concentraciones de cada uno de los analitos para la curva de calibración se presentan en la XIII en el capítulo de anexos. La respuesta relativa (RR) (compuestos marcados vs. nativos) vs. la concentración en las soluciones estándar fue graficada usando análisis de regresión lineal. La calibración era aceptada si la respuesta relativa de cualquier compuesto era constante (menos del 20% del coeficiente de variación) sobre el rango de los cinco puntos y un promedio de la respuesta relativa era usada para ese compuesto.

La RR fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$RR = \frac{(A1_n + A2_n) C_l}{(A1_l + A2_l) C_n} \quad (2)$$

en donde,

$A1_n$  y  $A2_n$  = Las áreas de los picos del primer y segundo ión de los compuestos nativos;

$A1_l$  y  $A2_l$  = Las áreas de los picos del primer y segundo ión de los compuestos marcados isotópicamente;

$C_l$  = La concentración de los compuestos marcados isotópicamente en el estándar de calibración (tabla XIII);

$C_n$  = La concentración del estándar nativo en el estándar de calibración (tabla XIII).

Debido a una interferencia potencial para la cuantificación por GC-HRMS, el análogo marcado de OCDF no se adicionó a las muestras; por lo tanto, el OCDF fue cuantificado usando el OCDD marcado isotópicamente. Por otro lado, debido a que el  $^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8,9}\text{-HxCDD}$  es usado como estándar interno (*i.e.*, no adicionado antes de la extracción de la muestra) no puede ser usado para la determinación del 1,2,3,7,8,9-HxCDD estrictamente por el método de dilución isotópica. De tal manera que para la 1,2,3,7,8,9-HxCDD, OCDF, los análogos  $^{13}\text{C}$ -marcados y el estándar de purificación  $^{37}\text{Cl}$ -marcado se realizó una calibración por el método de estándar interno. En este caso el factor de respuesta (FR), fue calculado aplicando la ec. 3.

$$FR = \frac{(A1_s + A2_s) C_{is}}{(A1_{is} + A2_{is}) C_s} \quad (3)$$

en donde,

$A1_s$  y  $A2_s$  = Las áreas de los picos del primer y segundo ión de los PCDD/Fs ( $^{13}\text{C}$ -marcados, estándar de purificación, OCDF y 1,2,3,7,8,9-HxCDD);

$A1_{is}$  y  $A2_{is}$  = Las áreas de los picos del primer y segundo ión de los compuestos del estándar interno;

$C_{is}$  = La concentración del estándar interno (tabla XIII);

$C_s$  = La concentración del compuesto en el estándar de calibración (tabla XIII).

Si el FR para cualquiera de los compuestos es constante (menos del 35% coeficiente de variación) sobre el rango de los cinco puntos de la curva de calibración, es posible usar un promedio del FR para ese compuesto.

Para los 15 2,3,7,8-isómeros sustituidos de PCDD/Fs para los cuales se agregaron compuestos marcados a las muestras antes de la extracción, la cuantificación se realizó por el método de dilución isotópica. Debido a que se adicionan cantidades conocidas de PCDD/Fs marcados isotópicamente a cada muestra antes de la extracción, es posible hacer una corrección para la recuperación de los PCDD/Fs nativos, debido a que las dioxinas y furanos y sus análogos marcados exhiben efectos similares sobre la extracción, concentración y cromatografía de gases. La concentración del extracto se calculó mediante la ecuación 4:

$$C_{ex} (ng / mL) = \frac{(A1_n + A2_n) C_1}{(A1_1 + A2_1) RR} \quad (4)$$

donde,

$C_{ex}$  = La concentración del PCDD/PCDF en el extracto, y los otros términos son definidos en la ecuación 2.

Las concentraciones del 1,2,3,7,8,9-HxCDD, OCDF, los análogos  $^{13}\text{C}$ -marcados y el estándar de purificación  $^{37}\text{Cl}$ -marcado se determinaron aplicando la ec. 5 (método de estándar interno).

$$C_{ex} (ng / mL) = \frac{(A1_s + A2_s) C_{is}}{(A1_{is} + A2_{is}) FR} \quad (5)$$

donde,

$C_{ex}$  = La concentración del PCDD/PCDF en el extracto, y los otros términos son definidos en la ecuación 3.

Usando la concentración en los extractos, se calcula el porcentaje de recuperación de los compuestos marcados con  $^{13}\text{C}$  y el estándar de purificación (marcado con  $^{37}\text{Cl}$ ) aplicando la ec.

6:

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{\text{Concentración encontrada } (\mu\text{g / mL})}{\text{Concentración adicionada } (\mu\text{g / mL})} \times 100 \quad (6)$$

La concentración de PCDD/PCDF en la fase sólida se determinó usando la ecuación 7:

$$\text{Concentración en sedimento (ng / kg)} = \frac{(C_{ex} \times V_{ex})}{W_s} \quad (7)$$

donde,

$C_{ex}$  = La concentración del compuesto en el extracto en ng/mL.

$V_{ex}$  = El volumen del extracto en mL.

$W_s$  = El peso de la muestra (peso seco) en kg.

Para tejidos los resultados se calcularon usando la ecuación 7, pero considerando el peso húmedo de la muestra; lo anterior, con fines comparativos, ya que generalmente en la literatura la concentración de contaminantes en tejido de organismos se expresa con base en el peso húmedo o el contenido de grasa.

El límite de detección del método (LDM) para el análisis de PCDDs/Fs se definió como la concentración mínima de analito en la muestra que producirá picos claramente definidos con una razón isotópica de cloro aceptable, y con una razón señal-a-ruido igual a tres para el ión de cuantificación que exhiba la razón señal-a-ruido más pobre. El ruido fue medido automáticamente mediante el programa JEOL DioK-EPA, versión 3.01, en el cromatograma de cada muestra y

para cada grupo de homólogos, y se basa en la altura promedio entre la línea base y el ruido. El límite de detección del método (LDM) se calculó a partir de la ecuación 8:

$$LDM = \frac{3 \cdot N \cdot \frac{A}{H} \cdot Q_i}{A_i \cdot RR \cdot V} \quad (8)$$

en donde,

$N$  = Es la suma estimada del ruido electrónico y químico (matriz) expresada como altura de pico (de uno o de ambos iones);

$A/H$  = Razón área/altura del pico de los compuestos marcados isotópicamente;

$Q_i$  = Cantidad del estándar marcado isotópicamente adicionado (pg);

$A_i$  = Área del pico del estándar surrogado (de uno o de ambos iones);

$RR$  = Respuesta relativa como se definió anteriormente;

$V$  = Tamaño de la muestra (volumen);

Para sedimento el LDM para los compuestos individuales varió de 0.01 a 1.04 pg g<sup>-1</sup> ps con promedio de 0.16 pg g<sup>-1</sup>, mientras que las muestras de peces mostró un rango de 0.02 a 0.05 pg g<sup>-1</sup> y promedio de 0.09 pg g<sup>-1</sup> de peso húmedo.

### 2.3.2 Tamaño de grano

Este análisis requirió aproximadamente 1 g de sedimento seco. Para determinar la distribución del tamaño de grano, una pequeña fracción de este sedimento fue introducido a un analizador láser de distribución de tamaño de partículas marca Horiba modelo LA-910 con intervalo de 0.02-1000 micras. El análisis se basa en el promedio del cruce del área seccional de las partículas, utilizando el índice de refracción del cuarzo en el agua. El equipo cuenta con un

baño ultrasónico el cual se utilizó en cada muestra por espacio de 30 s para asegurar la disgregación de las partículas. Los resultados se reportan en porcentaje de arcillas (partículas < 3.9  $\mu\text{m}$ ), limos (de 3.9 a <62.5  $\mu\text{m}$ ) y arenas (de 62.5  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ ).

### 2.3.3 Materia Orgánica

El contenido de materia orgánica (MO) fue estimado por el método de pérdida de peso por ignición (LOI por sus siglas en inglés). Este método ha sido aceptado ampliamente como una aproximación al contenido de materia orgánica debido a su sencillez, bajo costo, rapidez y por las fuertes relaciones estadísticas que comúnmente se presentan entre los resultados encontrados por este método y la MO y carbón orgánico (CO) estimados por otros procedimientos estándares (Buchanan, 1984; Sutherland, 1998; Heiri *et al.*, 2001). El método de LOI consiste en secar las muestras hasta alcanzar peso constante y dejar que se enfrien en un desecador; posteriormente la materia orgánica se combustiona a cenizas y dióxido de carbono, generalmente a temperaturas de 500 a 550°C. La cantidad de materia orgánica es la diferencia de peso entre el sedimento antes y después de la combustión, asumiendo que se deriva del material orgánico con la fórmula  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  (Veres, 2002). En este trabajo se emplearon muestras de aproximadamente 1 g de sedimento y previamente a la aplicación de la metodología de LOI, las muestras fueron tratadas con HCl 0.1 M en exceso por 12 h para remover los carbonatos. El proceso de ignición se realizó a una temperatura de 550°C por 4 h (Dean, 1974; Heiri *et al.*, 2001), y la pérdida de peso, usada como aproximación del contenido de materia orgánica, se calculó mediante la fórmula:

$$LOI_{550} = \frac{PS_{60} - PS_{550}}{PS_{550}} \times 100 \quad (9)$$

donde,

LOI<sub>550</sub> = la pérdida de peso a 550°C (como porcentaje);

PS<sub>60</sub> = el peso seco de la muestra antes de la combustión (g);

PS<sub>550</sub> = el peso seco de la muestra después de la combustión (g).

#### 2.3.4. Fechado del sedimento

La edad del sedimento se determinó a través de la medición  $^{210}\text{Pb}$ , un radioisótopo relativamente común en los sedimentos, el cual ha sido usado ampliamente para fechar sedimentos marinos y lacustres (Baker y Hites, 2000b; Brenner *et al.*, 2004; Yan *et al.*, 2005). Este procedimiento es útil para fechar sedimentos con una antigüedad de 100-150 años. El  $^{210}\text{Pb}$  es un radionucleido que está presente de forma natural en los sedimentos y tiene una vida media de 22.3 años. El método requiere la estimación del  $^{210}\text{Pb}$  no soportado (o exceso de  $^{210}\text{Pb}$ ) a lo largo de los núcleos de sedimento.

La fuente última de  $^{210}\text{Pb}$  no soportado en los sedimentos es el decaimiento radioactivo del  $^{226}\text{Ra}$  en rocas y suelos locales. El  $^{226}\text{Ra}$  decae a radón ( $^{222}\text{Rn}$ ), el cual es un gas emitido a la atmósfera. El gas Rn decae rápidamente (vida media de 3.8 días) a través de varios radionucleidos hijos de vida corta ( $^{218}\text{Po} - ^{214}\text{Pb} - ^{214}\text{Bi} - ^{214}\text{Po}$ ) a  $^{210}\text{Pb}$  que finalmente es depositado en la superficie terrestre e incorporado a los sedimentos. El  $^{210}\text{Pb}$  también se acumula vía el decaimiento *in situ* del  $^{226}\text{Ra}$ , que es parte de la matriz sedimentaria. El  $^{210}\text{Pb}$  derivado de esta fuente es llamado  $^{210}\text{Pb}$  soportado (Brenner *et al.*, 1994).

Los núcleos recolectados en la Cuenca de Guaymas, la costa de Tabasco y en el lago de Pátzcuaro fueron analizados en la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) en Mónaco. El núcleo recolectado en la Bahía de Todos Santos se analizó en la Estación de Investigación de la Cuenca de San Croix (SCWRS) ubicado en Minnesota, Estados Unidos.

La determinación de la actividad total del  $^{210}\text{Pb}$  se realizó a través del nucleido hijo  $^{210}\text{Po}$ , asumiendo equilibrio de  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ . Una pequeña muestra de sedimento seco y homogenizado (0.5-1 g) fue sujeta a una digestión ácida después de la adición de  $^{209}\text{Po}$  como trazador interno. Los isótopos de polonio fueron contados usando espectrometría alfa usando detectores de barreras de superficie de silicón (SSB por sus siglas en inglés) (EG&G Ortec). Una descripción más detallada del método puede encontrarse en Sánchez-Cabeza *et al.* (1998). La actividad del  $^{210}\text{Pb}$  no soportada (alóctona) fue calculada por la sustracción de la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  soportada (autigénica). El  $^{210}\text{Pb}$  soportado fue determinado a través de la medición de  $^{226}\text{Ra}$  por espectrometría gama.

La edad de los sedimentos se calculó aplicando el modelo de Tasa Constante de Suministro (CRS por sus siglas en inglés) (Appleby y Oldfield, 1978). Este modelo supone que hay una entrada constante de  $^{210}\text{Pb}$  de la atmósfera que da como resultado una tasa constante de suministro que es independiente de cualquier cambio en la tasa de sedimentación y que podría conducir a una dilución (tasa de sedimentación más rápida) o concentración (con una tasa de sedimentación más lenta) del  $^{210}\text{Pb}$ .

La tasa de sedimentación se calculó simplemente dividiendo el espesor de cada segmento del núcleo entre el tiempo de depositación (calculada a partir de la edad del sedimento) y suponiendo una tasa de sedimentación constante entre cada segmento fechado (Gąsiorowski y Hercman, 2005).

El flujo de depositación anual de dioxinas al sedimento ( $\text{pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ) se calculó usando la fórmula descrita por Mai *et al.* (2005):

$$\text{Flujo} = C_i \cdot r_i \cdot \rho_i \quad (10)$$

donde,

$C_i$  = Concentración de  $\Sigma$ PCDDs/Fs ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en el segmento  $i$ .

$r_i$  = Tasa de sedimentación ( $\text{cm a\~{n}o}^{-1}$ ) en el segmento  $i$

$\rho_i$  = densidad seca ( $\text{g cm}^{-3}$ ) en el segmento  $i$ .

La densidad seca del segmento  $i$  ( $\rho_i$ ) se calculó a partir de la densidad húmeda (masa húmeda/volumen) ( $\text{g cm}^{-3}$ ) y la humedad del sedimento expresada como porcentaje con la fórmula:

$$\text{Densidad seca} = (\text{densidad húmeda} / (1 + \text{humedad}) * 100) \quad (11)$$

## 2.4 Análisis estadístico

Se llevó a cabo un análisis exploratorio de los datos mediante el cual se determinó que éstos no tenían una distribución normal, por lo que las pruebas univariadas realizadas en este trabajo, tanto para sedimento como para peces, fueron no paramétricas.

Se aplicó la prueba de Kruskal-Wallis para ver si existían diferencias significativas entre la concentración total de PCDDs/Fs de las cuatro regiones de estudio (para sedimento y tejido de peces), y la prueba de correlación no paramétrica (Spearman R) para investigar posibles relaciones entre la concentración de PCDDs/Fs con otras variables del sedimento (porcentaje de arcillas y materia orgánica) y de los peces (peso, longitud, sexo, índice gonadal y contenido de lípidos).

Adicionalmente, se aplicaron métodos de estadística multivariada, incluyendo análisis de componentes principales (ACP). Estas técnicas se han empleado con éxito por varios autores para resumir y caracterizar datos de dioxinas y relacionarlos con sus orígenes (Koester y Hites, 1992; Sakurai *et al.*, 1998, 2002; Hilscherova *et al.*, 2003; Götz y Lauer, 2003). Para esto análisis

los datos (concentraciones) fueron transformados aplicando el log (x+1) y estandarizados antes de realizar el análisis.

Los análisis estadísticos, tanto univariados como multivariados, se realizaron con el programa STATISTICSICA versión 7.0 (StatSoft, Inc., 2004).

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1. Control de Calidad**

Los porcentajes de recuperación promedio de los estándares marcados, para los diferentes compuestos en las muestras de sedimento, variaron del 68 para la  $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD al 113% para la  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF con desviaciones estándar entre 11 y 39%. Para las muestras de peces, éstos variaron del 63 para la  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF al 121% para la  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF con desviaciones estándar entre 9 y 37%. En ambos casos –sedimento y peces- los porcentajes de recuperación caen dentro del criterio de aceptación propuesto por el método (EPA 1613). En las tablas XIV y XV se muestran estos resultados.

En lo que se refiere al análisis del material certificado de referencia, tanto para sedimento como para tejido de peces, al menos el 80% de las muestras cayeron dentro del rango de valores de referencia, para los 17 compuestos analizados (tablas XVI y XVII).

#### **3.2. Núcleos de sedimento**

##### **3.2.1. Características del sedimento**

Fue posible determinar las características del tamaño de grano para los cuatro núcleos de sedimento; sin embargo, debido a la escasa cantidad de muestra disponible, el contenido de materia orgánica sólo se determinó para los núcleos de la BTS y el lago de Pátzcuaro. Los datos texturales y de contenido de materia orgánica de las muestras de sedimento se muestran en las tablas XVIII (BTS y Cuenca de Guaymas) y XIX (costa de Tabasco y Lago de Pátzcuaro), mientras que los correspondientes perfiles para los cuatro núcleos se presentan en la figura 5.

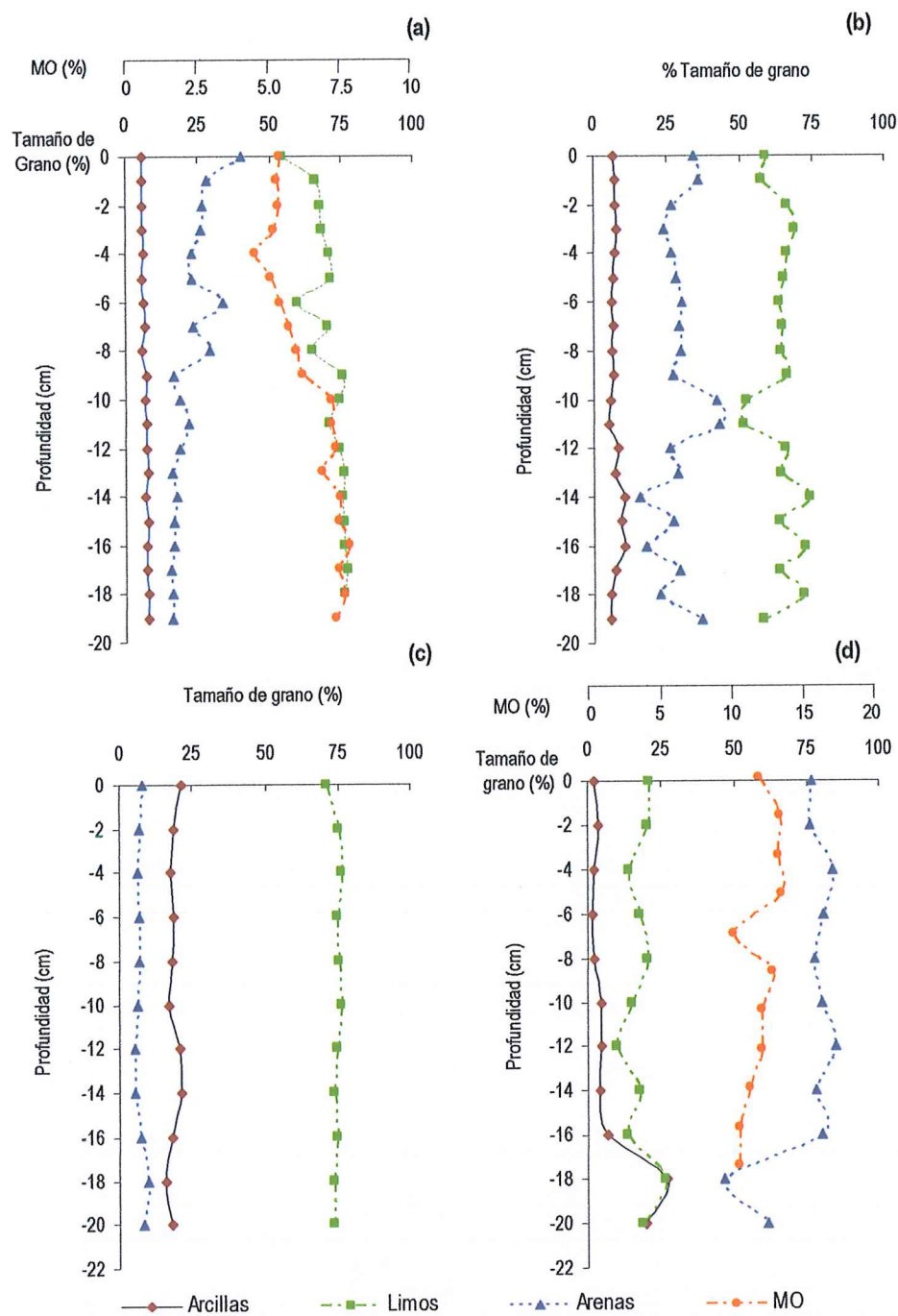


Figura 5. Porcentaje de arcillas, limos, arenas y materia orgánica en los sedimentos de los núcleos de (a) Bahía de Todos Santos, (b) Cuenca de Guaymas, (c) Costa de Tabasco y (d) Lago de Pátzcuaro.

Se realizaron análisis de correlación de Spearman entre la fracción fina de los sedimentos (arcillas) y el contenido de materia orgánica con respecto a la concentración de dioxinas y furanos. No se encontraron correlaciones positivas significativas entre estas variables en Ensenada, Guaymas y Pátzcuaro. En el núcleo de la costa de Tabasco, la  $\Sigma$ PCDDs/Fs correlacionó positivamente con el porcentaje de arcillas (coeficiente de correlación de Spearman,  $r_s=0.71$ ,  $p<0.05$ ).

### 3.2.2. Perfiles y tendencias de dioxinas y furanos

El fechado apropiado de los sedimentos por el método de  $^{210}\text{Pb}$ , así como otros radionucleidos, requiere que el material del núcleo colectado no se encuentre perturbado (mezclado con respecto a su deposición original) (Valette-Silver, 1993; Yale, 2001). Si esto es así, se espera un decremento de tipo exponencial en la concentración del radionucleido medido con respecto a la profundidad de los sedimentos. En este estudio se supuso que los sedimentos no se encontraban disturbados en aquellos núcleos (o segmentos de los núcleos) donde se encontró el patrón descrito anteriormente.

En el núcleo de la BTS, los sedimentos no se mostraron perturbados y se detectaron los 17 compuestos analizados, de los cuales el congénere más abundante fue la OCDD con un rango de concentración de 6.2 a 43.6 pg/g peso seco (ps) y, en menor proporción el OCDF y el 1,2,3,4,6,7,8- HpCDD, con rangos de concentración de 0.57 a 4.46 y de 0.56 a 4.97 pg/g ps respectivamente. Las concentraciones de PCDDs y PCDFs en cada uno de los segmentos del núcleo aparecen en las tablas XX y XXI de la sección de anexos.

Las fechas de deposición estimadas para los sedimentos comprenden un periodo de 1907 (estrato más profundo) a 1995 (estrato superior del sedimento). Las concentraciones de

$\Sigma$ PCDDs/Fs, así como de la mayoría de los compuestos individuales, permanecen constantes entre 1907 y 1951, y a partir de entonces, comienzan a aumentar gradualmente hasta alcanzar valores máximos en el periodo de 1991 a 1995 (figura 6a).

El núcleo de la Cuenca de Guaymas no presentó mezcla de los de sedimentos; sin embargo, debido a la antigüedad de los sedimentos, sólo fue posible establecer las fechas de depositación en los primeros doce centímetros, ya que el método del radionucleido  $^{210}\text{Pb}$  sólo es útil para fechar sedimentos con una antigüedad de 100-150 años. La cronología indicó que los primeros doce centímetros comprenden un periodo de 1890 a 1997. Al igual que en el núcleo de la BTS, en el de la Cuenca de Guaymas, fue posible cuantificar a los 17 compuestos medidos, en por lo menos dos estratos. Los compuestos más abundantes fueron la OCDD, con concentraciones de 19.63 a 43.69  $\text{pg g}^{-1}$  ps, y el 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y HpPCDF con concentraciones de no detectado (nd) a 2.94 y de nd a 12.82  $\text{pg g}^{-1}$  ps respectivamente. La  $\Sigma$ PCDDs/Fs presentó un rango de 24.80 a 120.71  $\text{pg g}^{-1}$  ps. Las concentraciones de todos los compuestos se muestran en las tablas XXII y XXIII (anexos). El perfil de la  $\Sigma$ PCDDs/Fs (figura 6b) muestra concentraciones constantes hasta 1918, y a partir de entonces las concentraciones se incrementan hasta alcanzar valores máximos en los sedimentos más recientes (alrededor de 1997).

Desafortunadamente, en el núcleo recolectado en la costa de Tabasco, el sedimento se presentó perturbado a todo lo largo, por lo que no fue posible determinar la fecha del sedimento. En este núcleo se detectaron únicamente tres de los 17 congéneres analizados, ninguno de ellos del grupo de los furanos. Los congéneres detectados fueron la OCDD, 1,2,3,4,6,7,8,9-HpCDD y 1,2,3,4,7,8-HxCDD y su concentración decreció con el nivel de cloración

(OCDD>HpCDD>HxCDD) (tabla XXIV, anexos). La concentración total de PCDDs/Fs ( $\Sigma$ PCDDs/Fs) varió de 337.6 a 392.2 pg/g peso seco y el perfil resultante no muestra ninguna tendencia, probablemente debido a la perturbación del sedimento (figura 7a).

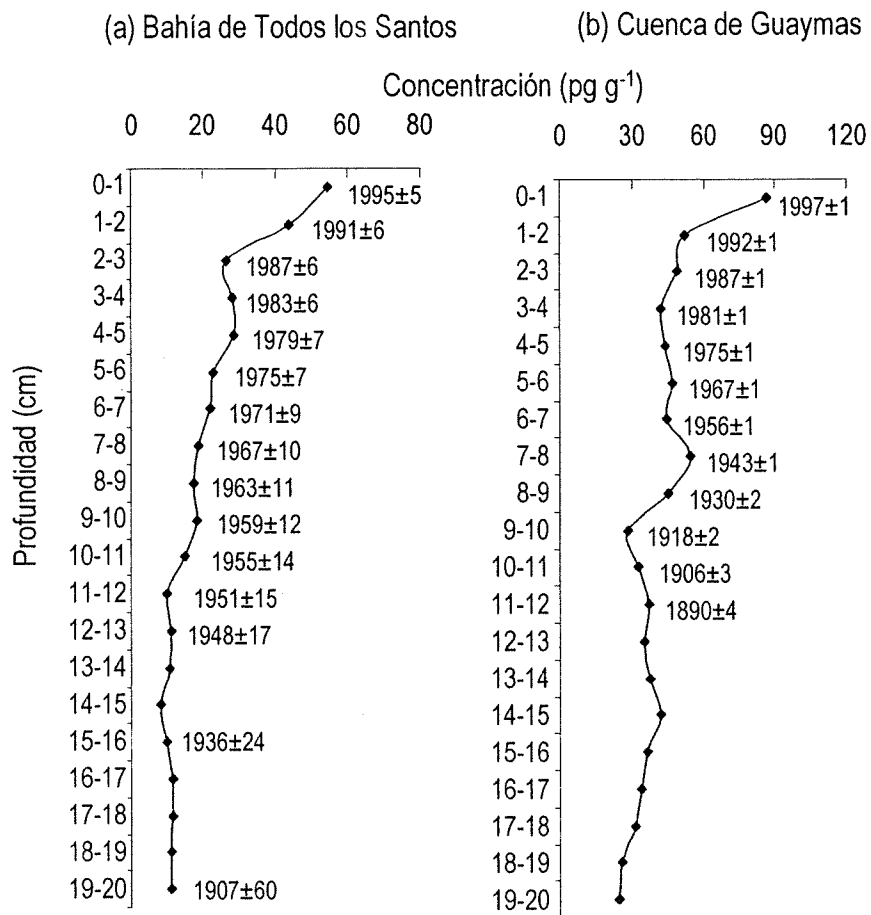


Figura 6. Perfiles de  $\Sigma$ PCDD/Fs y la fecha estimada de depositación en los núcleos recolectados en (a) la Bahía de Todos los Santos y (b) la Cuenca de Guaymas.

El núcleo del Lago de Pátzcuaro presentó una capa superficial perturbada de 10 cm. A partir de los 10 y hasta el estrato más profundo (22 cm), los sedimentos no presentaron perturbación y las capas de sedimento mostraron incrementos en la edad promedio con respecto a la profundidad. Las fechas estimadas de depositación abarcaron un periodo que va de 1926 (20-22 cm) a 1960 (10-12 cm) (figura 7b). En este núcleo, se detectaron 6 congéneres, 2 de dioxinas (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OCDD) y 4 de furanos, de los cuales estos últimos se detectaron solamente en unos cuantos segmentos del núcleo (tabla XXV, anexos). La concentración de  $\Sigma$ PCDDs/Fs varió de no detectado a 54.9 pg g<sup>-1</sup> ps. Las mayores concentraciones (50.4 a 54.9 pg/g ps) se presentaron en los primeros cuatro centímetros del núcleo. A pesar de que no fue posible determinar la edad del sedimento en los primeros 10 cm puesto que la concentración de <sup>210</sup>Pb no disminuía gradualmente en cada segmento analizado, se puede deducir que los primeros cuatro centímetros corresponden a sedimento depositado más recientemente en relación al sedimento de 6-10 cm, ya que el promedio las concentraciones de <sup>210</sup>Pb fueron más altas en el primer bloque de segmentos (0-4 cm) que en el segundo (6-10 cm). En el resto del núcleo, se presentaron concentraciones menores a 3 pg g<sup>-1</sup> ps, a excepción del segmento más profundo (20-22 cm) correspondiente a 1926, en el cual la concentración fue de 20.8 pg g<sup>-1</sup> ps (figura 7b).

En resumen, considerando las medidas de tendencia central (promedio y mediana) de las concentraciones de  $\Sigma$ PCDDs/Fs de cada núcleo, se establece el siguiente orden: Costa de Tabasco > Cuenca de Guaymas > Bahía de Todos los Santos > Lago de Pátzcuaro. Para evaluar si existen diferencias significativas entre las medianas de cada núcleo, se realizó una prueba de Kruskal-Wallis ( $p < 0.05$ ) y se encontró que la costa de Tabasco es diferente de los otros tres

sitios, pero Ensenada y Pátzcuaro son similares entre ellos y diferentes de la Cuenca de Guaymas (figura 8).

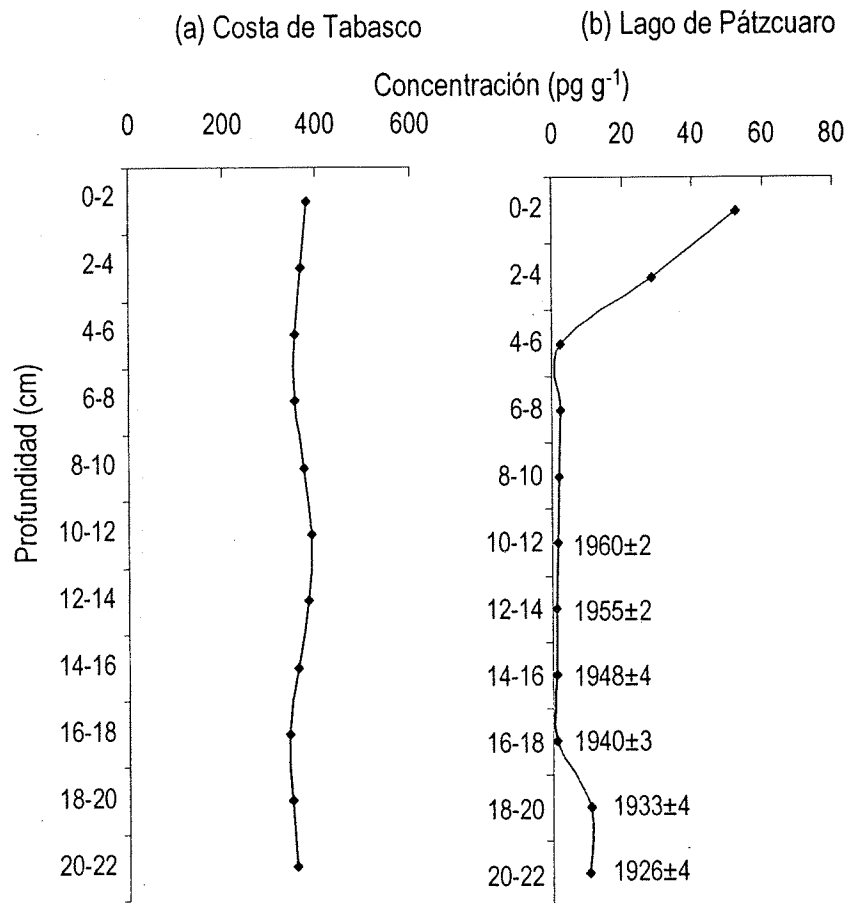


Figura 7. Perfiles de  $\Sigma\text{PCDD/Fs}$  en los núcleos recolectados en (a) la costa de Tabasco y (b) el Lago de Pátzcuaro y la fecha estimada de deposición.

Por otro lado, a pesar de que las concentraciones totales de PCDDs/Fs en la costa de Tabasco son muy elevadas con respecto a los otros núcleos, los equivalentes tóxicos de los cuatro núcleos son muy similares y homogéneos con respecto a la profundidad. Los equivalentes tóxicos de los núcleos BTS, de la costa de Tabasco, y del lago de Pátzcuaro fueron menores a 1 pg WHO-TEQ g<sup>-1</sup> ps a lo largo de todo el perfil. En el núcleo de la Cuenca de Guaymas los valores que prevalecieron también fueron menores a 1 pg WHO-TEQ g<sup>-1</sup> ps, pero se presentaron mayores fluctuaciones y en algunos puntos las concentraciones fueron mayores a 1 pg WHO-TEQ g<sup>-1</sup> ps, como en la parte superficial del núcleo donde se observaron 8.2 pg WHO-TEQ g<sup>-1</sup> ps (figura 9).

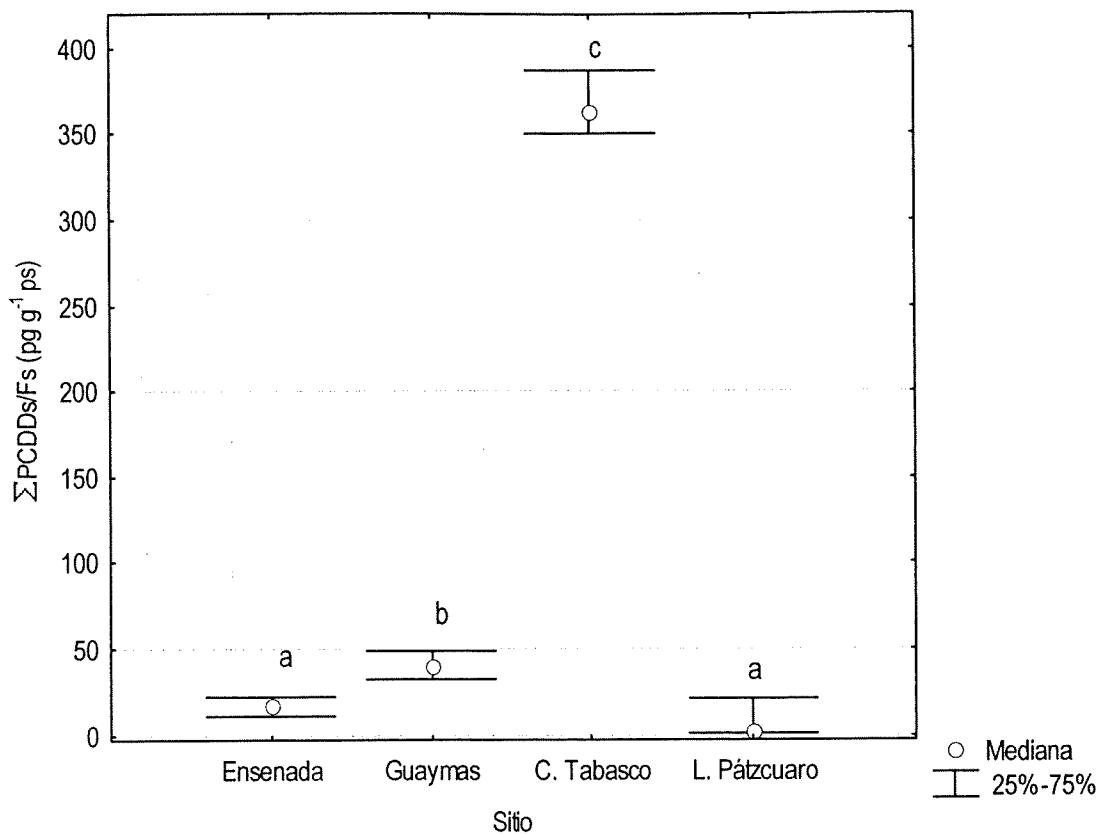


Figura 8. Medianas de las concentraciones de  $\Sigma$ PCDD/Fs en núcleos de sedimento de cuatro localidades mexicanas. Los sitios que no comparten la misma letra, son significativamente diferentes (Prueba Kruskal-Wallis,  $p < 0.05$ ).

En lo que se refiere a los perfiles, con excepción del núcleo de la costa de Tabasco, las concentraciones totales se mostraron constantes en los estratos de mayor profundidad y posteriormente se presentó un ligero aumento. Las mayores concentraciones se encontraron en los estratos más recientes y se observó una tendencia al incremento de estos compuestos.

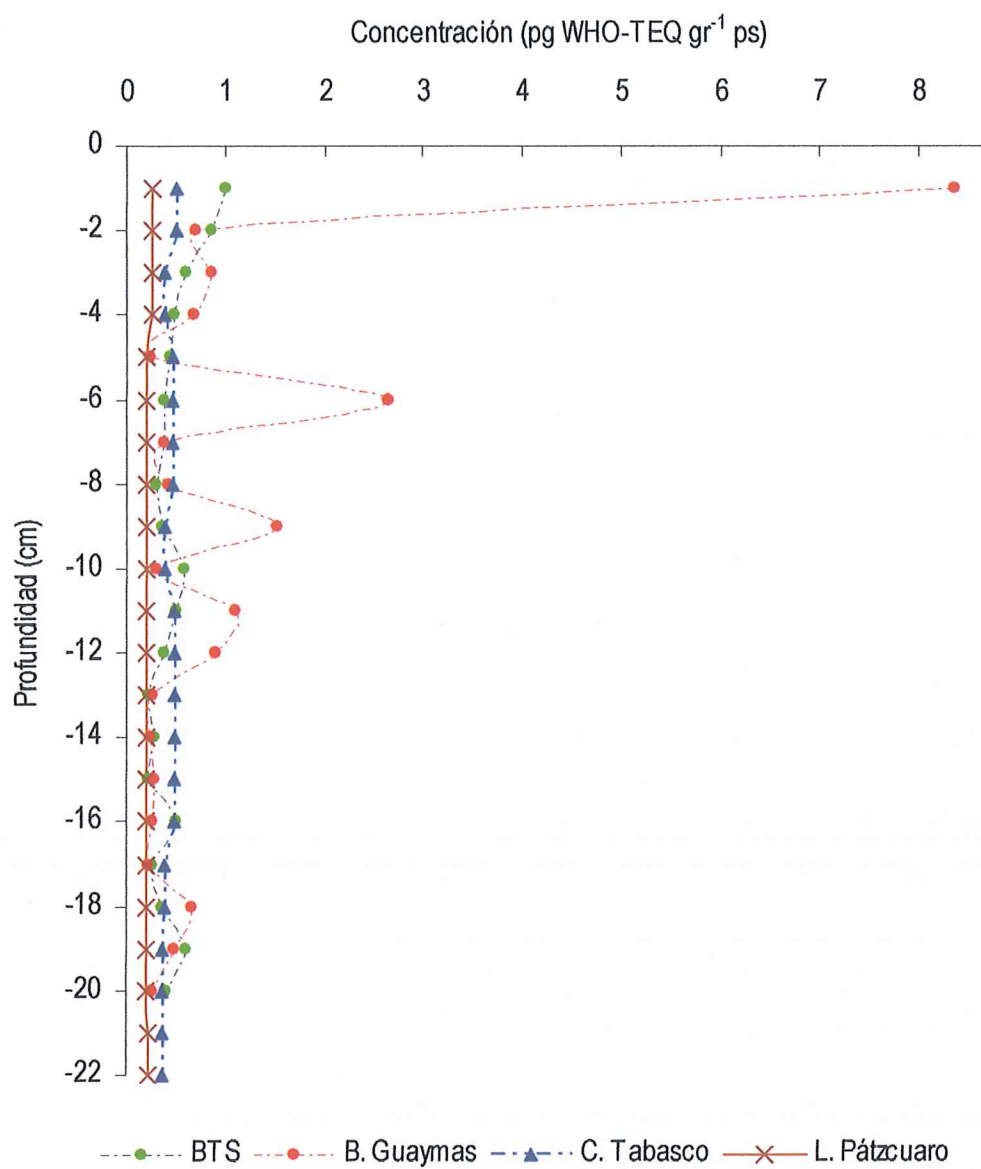


Figura 9. Equivalentes tóxicos en los núcleos de sedimentos de cuatro localidades mexicanas.

### 3.2.3. Tasas de sedimentación y flujos de depositación

Las tasas de sedimentación y flujos de depositación de  $\Sigma$ PCDDs/Fs para la BTS, la Cuenca de Guaymas y el Lago de Pátzcuaro se presentan en las tablas III, IV y V, respectivamente. En la BTS y la Cuenca de Guaymas la tendencia fue el aumento de la tasa de depositación con respecto al tiempo. En el primer sitio, la BTS, la tasa de sedimentación fue de 0.03 cm año<sup>-1</sup> en el periodo de 1907 a 1936, hasta 0.30 cm año<sup>-1</sup> entre 1991 y 1995. En la Cuenca de Guaymas las tasas de sedimentación variaron de 0.06 cm año<sup>-1</sup> entre 1890 y 1906 a 0.20 cm año<sup>-1</sup> entre 1987 y 1997. En el lago de Pátzcuaro, la tasa de sedimentación presentó menor variación, con valores de 0.22 a 0.40 cm año<sup>-1</sup>.

Tabla III. Tasas de sedimentación y flujos de depositación de  $\Sigma$ PCDDs/Fs en la Bahía de Todos los Santos.

Periodo	Tasa de sedimentación (cm año <sup>-1</sup> )	Flujo de depositación de $\Sigma$ PCDDFs (pg cm <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )
1991-1995	0.30	14.83
1987-1991	0.25	12.27
1983-1987	0.24	5.94
1979-1983	0.25	4.02
1975-1979	0.26	7.35
1971-1975	0.24	4.83
1967-1975	0.22	4.20
1963-1967	0.24	3.51
1959-1963	0.26	3.07
1955-1959	0.26	3.60
1951-1955	0.26	3.59
1948-1951	0.31	2.31
1936-1948	0.09	1.90
1907-1936	0.03	1.55

Los flujos de depositación de  $\Sigma$ PCDDs/Fs fueron mayores en la BTS y menores en la Cuenca de Guaymas y el Lago de Pátzcuaro. En los tres sitios se observa una tendencia a su incremento con respecto al tiempo, aunque esta tendencia es más marcada para la Bahía de Todos los Santos y la Cuenca de Guaymas (figura 10). En la BTS el flujo de depositación se incrementó de  $1.55 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  en el periodo estimado de 1907 a 1936 hasta  $14.83 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  en el periodo más reciente estimado para estos sedimentos (1991-1995); en la Cuenca de Guaymas el flujo varió de  $0.48 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  entre 1890 y 1906 a  $4.19 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  entre 1992 y 1997; y en el Lago de Pátzcuaro la variación de los flujos fue únicamente de  $0.07$  a  $0.90 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ .

Tabla IV. Tasas de sedimentación y flujos de depositación de  $\Sigma$ PCDDs/Fs en la Cuenca de Guaymas.

Periodo	Tasa de sedimentación ( $\text{cm año}^{-1}$ )	Flujo de depositación de $\Sigma$ PCDDFs ( $\text{pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ )
1992-1997	0.20	4.19
1987-1992	0.20	2.15
1981-1987	0.17	2.52
1975-1981	0.17	1.97
1967-1975	0.13	1.26
1956-1967	0.09	1.17
1943-1956	0.08	0.94
1930-1943	0.08	0.93
1918-1930	0.08	1.46
1906-1918	0.08	0.50
1890-1906	0.06	0.48

Tabla V. Tasas de sedimentación y flujos de deposición de  $\Sigma$ PCDDs/Fs en el Lago de Pátzcuaro.

Periodo	Tasa de sedimentación (cm año <sup>-1</sup> )	Flujo de deposición de $\Sigma$ PCDDs/Fs (pg cm <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )
1960-2005	0.22	0.90
1955-1960	0.40	0.18
1948-1955	0.29	0.08
1940-1948	0.25	0.07
1933-1940	0.29	0.10
1926-1933	0.29	0.10

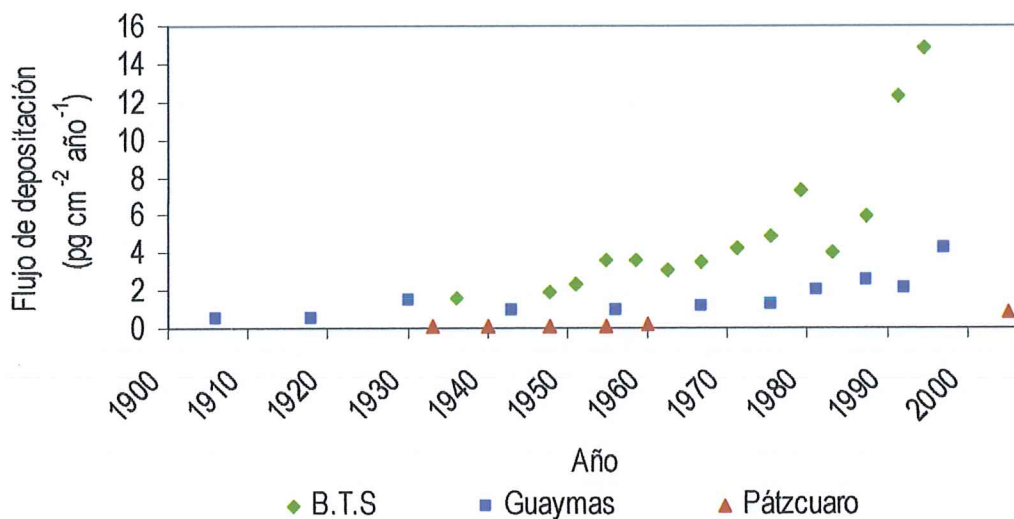


Figura 10. Flujos de deposición de  $\Sigma$ PCDDs/Fs en la Bahía de Todos los Santos, la Cuenca de Guaymas y el Lago de Pátzcuaro.

En el núcleo de la costa de Tabasco no fue posible determinar ni la edad del sedimento, ni la tasa de deposición. Por lo anterior, para realizar una estimación del flujo de dioxinas y furanos en esta región, se empleó el promedio de la concentración de  $\Sigma$ PCDDs/Fs y los valores

máximo y mínimo de las tasas de sedimentación reportadas por Wartel y Salinas (1996) para la región de la Sonda de Campeche. De acuerdo con estos autores la tasa de depositación va de 0.08 a 0.14 cm año<sup>-1</sup> y tiene un promedio de 0.11 cm año<sup>-1</sup>. Producto de este cálculo, se estima un flujo de depositación de 22.2 a 38.9 pg cm<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> para la región de la costa de Tabasco.

#### **3.2.4. Perfil de Congéneres**

Los perfiles de congéneres de los cuatro núcleos de sedimento se muestran en la figura 11. A pesar de que cada perfil muestra características particulares, hay algunos rasgos en común para todos ellos. Estos rasgos son la presencia de la OCDD como el congénere dominante, la ausencia o en general las bajas concentraciones de los furanos con respecto a las dioxinas y, dentro del grupo de las HxCDDs, la dominancia de 1,2,3,7,8,9-HxCDD con respecto a las HxCDDs 1,2,3,4,7,8- y 1,2,3,6,7,8-sustituidas. En la BTS, la OCDD representa entre el 70 al 80% del total de los compuestos. También son importantes la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (7-10%) y el OCDF (5-10%). Esta composición se mantuvo a lo largo de todo el núcleo (figura 11a). El perfil de congéneres de las muestras que forman el núcleo de la Cuenca de Guaymas, está formado por aproximadamente 80% de OCDD, seguido en importancia por el 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (4-6%). En este núcleo destaca la muestra superficial, correspondiente a una profundidad de 0-1 cm, ya que en ella se detectaron mayor número compuestos y, a diferencia del resto de las muestras, el perfil estuvo dominado por los furanos, especialmente el 1,2,3,7,8-PeCDF (figura 11b).

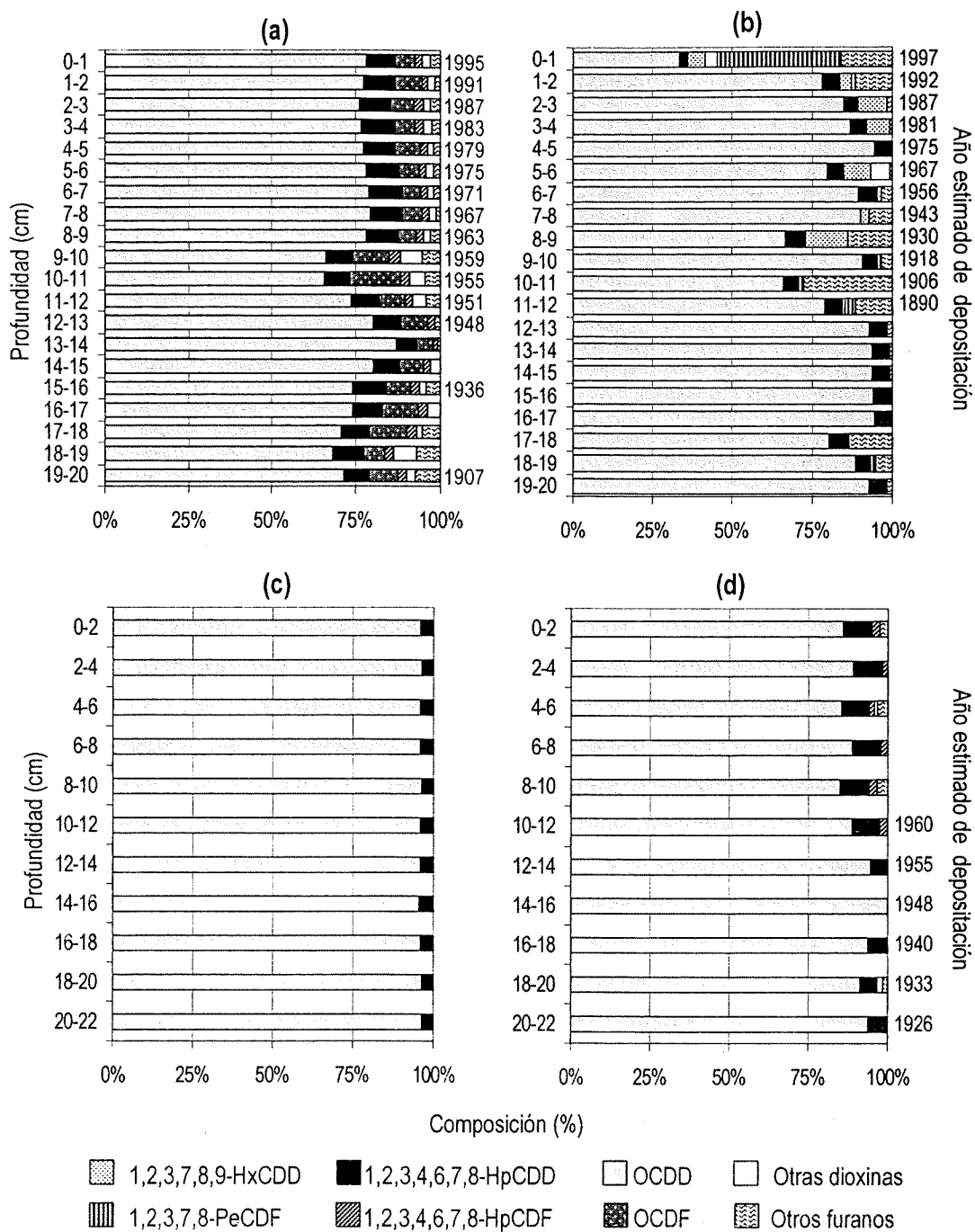


Figura 11. Contribución de los congéneres de PCDDs y PCDFs en los núcleos de sedimento de a) la Bahía de Todos los Santos, b) la Cuenca de Guaymas, c) la Costa de Tabasco y d) el Lago de Pátzcuaro.

En el Golfo de México, la OCDD representa ~95% del total de las dioxinas a lo largo de todo el núcleo. El otro 5% está representado principalmente por 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, aunque también hay presencia de HxCDDs. No se detectó la presencia de ningún congénere de los furanos (figura 11c).

El perfil de congéneres del Lago de Pátzcuaro, al igual que el resto de los núcleos estuvo dominado por la OCDD con más del 85%. El segundo congénere más importante fue la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD con porcentajes de hasta 9%. Los furanos no se presentaron en algunas muestras, y en las que sí se presentaron, principalmente en los centímetros superiores, fue en porcentajes muy bajos, menores al 6% (figura 11d).

Considerando los 17 compuestos analizados como variables y a los segmentos de los cuatro núcleos como casos, se realizó un análisis de componentes principales (ACP). El espacio de ordenación generado por este análisis se muestra en la figura 12.

El componente principal (CP)-1 explicó el 68.6% de la varianza y se relacionó principalmente con la OCDD y en segundo lugar con la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; el CP-2 explicó el 21.0% de la varianza y se relacionó con la 2,3,7,8-TCDF y la 1,2,3,7,8,9-HxCDF. Los segmentos de los núcleos formaron cuatro grupos, cada grupo formado por las muestras de cada núcleo. La excepción fue el grupo donde se agruparon las muestras del lago de Pátzcuaro y en el cual también se agrupó la muestra correspondiente al centímetro superficial de la Cuenca de Guaymas. Lo anterior significa que, de acuerdo con las concentraciones y las proporciones entre los diferentes congéneres, las muestras de cada sitio son diferentes de los otros, a excepción de la muestra de 0-1 cm de la Cuenca de Guaymas que fue similar a las de Pátzcuaro.

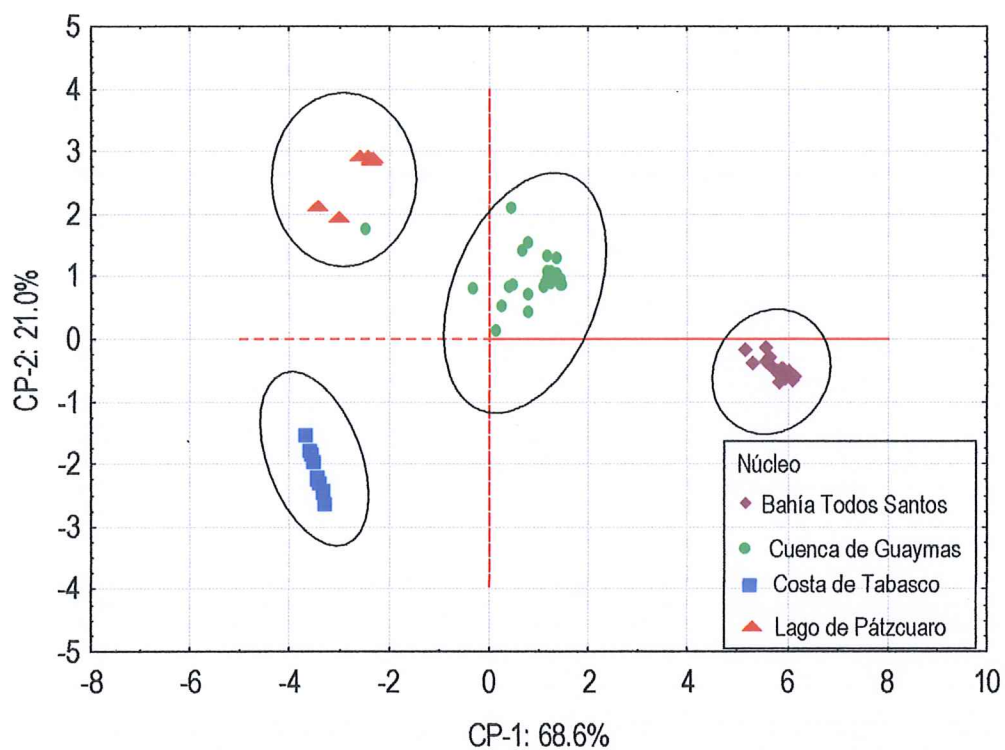
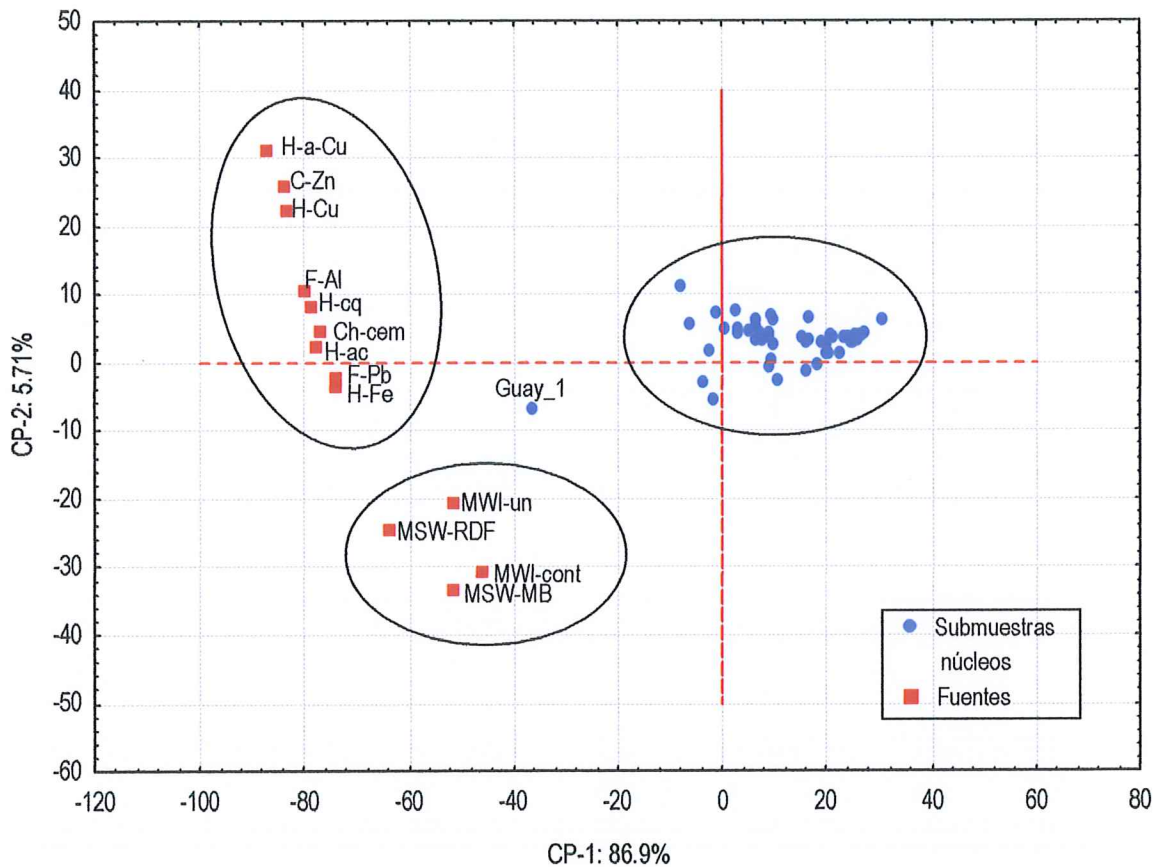


Figura 12. Espacio de ordenación generado por un análisis de componentes principales (ACP) a partir de los datos de las concentraciones de PCDDs/Fs transformados ( $\text{Log}(x+1)$ ) y estandarizados, de los segmentos de cuatro núcleos de sedimentos recolectados en diversos sitios de México. Los círculos señalan la agrupación de las muestras.

Se realizó un segundo ACP para comparar el perfil de congéneres (porcentaje de cada congénere) de las muestras sedimentarias de este estudio con el de algunas fuentes conocidas de PCDDs/Fs reportadas por otros autores. El CP-1 explicó el 86.9% de la varianza y se relacionó principalmente con la OCDD; el CP-2 explicó el 5.71% de la varianza y se relacionó con la 1,2,3,6,7,8-HxCDD y la OCDF. En el espacio de ordenación generado por el ACP se formaron tres grupos, el primero corresponde a las submuestras de los cuatro núcleos; en el segundo grupo se concentran las fuentes relacionadas con hornos y fundidoras de metales, mientras que el tercer grupo está formado por diferentes tipos de incineradoras para residuos médicos y sólidos municipales. Solamente una de las muestras, la correspondiente al primer centímetro del núcleo de la Cuenca de Guaymas (Guay\_1), no se agrupa con el resto, pero tampoco se presenta cerca de los grupos formados por las fuentes (figura 13).



**H-a-Cu**, horno de ánodo de cobre; **C-Zn**, calcinadora de zinc; **H-Cu**, horno de cobre; **F-Al**, fundidora de aluminio; **H-cq**, horno de coque; **Ch-cem**, chimeneas de plantas cementeras; **H-ac**, horno de acero; **F-Pb**, fundidora de plomo; **H-Fe**, horno de hierro; **MWI-un**, **MWI-cont** incineración de residuos médicos en proceso no controlado y controlado por un precipitador electrostático para el control de emisión de partículas respectivamente; **MSW-RDF** y **MSW-MS**, dos tipos de combustores de residuos sólidos municipales.

Figura 13. Espacio de ordenación generado por un ACP a partir del perfil de congéneres de PCDDs/Fs de los segmentos de cuatro núcleos de sedimentos recolectados en sitios mexicanos y de fuentes conocidas reportadas por otros autores (Buekens *et al.*, 2000; Lohman y Seigneur, 2001). Los círculos señalan la agrupación de las muestras.

### 3.3. Peces

#### 3.3.1. Características físicas y biológicas

La longitud, peso, sexo y contenido de grasa en las muestras se muestra en la tabla VI. Los peces marinos presentaron mayor contenido de lípidos que la especie dulceacuícola. El grado de madurez sexual y el índice gonadal fue altamente variable entre los individuos, incluso entre individuos del mismo sitio (datos no mostrados).

Tabla VI. Especie, longitud, peso, sexo y porcentaje de lípidos de las muestras de peces. Valores promedio ( $\pm$  desviación estándar).

	Ensenada n=10	El Barril n=10	Cd. del Carmen n=10	Lago de Pátzcuaro n=10
Especie	<i>Caranx caninus</i>	<i>Caranx caninus</i>	<i>Caranx hippos</i>	<i>Chirostoma estor</i>
Longitud total (cm)	68.8 $\pm$ 3.0	100.8 $\pm$ 3.0	59.8 $\pm$ 2.0	19.3 $\pm$ 1.0
Peso total (g)	2960 $\pm$ 293	4042 $\pm$ 568	24267 $\pm$ 234	53 $\pm$ 11
Sexo (Hembras: Machos)	H(7):M(3)	H(8):M(2)	H(6):M(4)	H(4):M(6)
Porcentaje de lípidos (%)	1.49 $\pm$ 1.04	5.7 $\pm$ 2.7	1.02 $\pm$ 1.50	0.42 $\pm$ 0.30

Los análisis de correlación no paramétrica (Spearman R) entre la concentración de PCDDs/Fs y algunas características físicas y biológicas de los peces tales como el peso, la longitud, el sexo y el índice gonadal, no mostraron correlaciones significativas ( $p > 0.05$ ).

### 3.3.2. Niveles de dioxinas y furanos

Algunos autores (e.g. Gómara *et al.*, 2005) recomiendan expresar la concentración de PCDD/Fs con base en el peso húmedo para evitar variaciones estacionales del contenido de lípidos en los peces, el cual puede variar considerablemente de un año a otro debido a los diferentes estados de maduración gonadal. Por otro lado, Wu *et al.* (2001) argumentan que comparaciones válidas entre diferentes especies sólo son posibles si las concentraciones son normalizadas con respecto al contenido de lípidos; sin embargo, no siempre la concentración de los contaminantes está correlacionada con el contenido de lípidos (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1988; Amado *et al.*, 2006). En este estudio se realizaron pruebas de correlación de Spearman entre la concentración de PCDDs/Fs y el contenido de lípidos; los peces de Ensenada, Cd. del Carmen y el Lago de Pátzcuaro se correlacionaron significativamente con el contenido de lípidos ( $r_s=0.72$ ,  $0.64$  y  $0.66$  respectivamente,  $n=10$ ,  $p<0.05$ ), mientras que los peces de El Barril presentaron una correlación no significativa entre las variables antes mencionadas ( $r_s=0.32$ ,  $n=10$ ,  $p>0.05$ ). Por lo anterior, y para poder establecer comparaciones con un mayor número de estudios, las concentraciones de PCDDs/Fs en tejido de peces de las cuatro regiones estudiadas las concentraciones se muestran tanto con base en el peso húmedo (ph), así como estandarizados con respecto al contenido de lípidos (pl) (tabla VII). Las concentraciones promedio fueron calculadas considerando a las concentraciones no detectadas iguales a cero. Los equivalentes tóxicos (TEQs) están basados en los factores de equivalencia tóxica reportados por la Organización Mundial de la Salud (WHO-TEFs) (van der Berg *et al.*, 1998).

La concentración total de PCDDs/Fs en el músculo (*i.e.* la sumatoria de todos los congéneres medidos) de los jureles de Ensenada varió de nd a  $0.6 \text{ pg g}^{-1} \text{ ph}$ , la de El Barril fue de

0.2 a 1.5 pg g<sup>-1</sup> ph, y la de Cd. del Carmen de 0.4 a 5.2 pg g<sup>-1</sup> ph. Las concentraciones de los peces del Lago de Pátzcuaro variaron de 0.3 a 3.3 pg g<sup>-1</sup> ph.

La prueba de Kruskal-Wallis ( $\alpha=0.05$ ), aplicada para ver si existen diferencias significativas entre la concentración total de PCDD/Fs en el músculo de los peces de las cuatro regiones, mostró que las concentraciones de los peces de Ensenada fueron significativamente diferentes de las concentraciones de los peces de Cd. del Carmen y el Lago de Pátzcuaro; sin embargo, las concentraciones de los peces de El Barril, Cd. del Carmen y el Lago de Pátzcuaro no mostraron diferencias significativas (figura 14). Se obtuvieron resultados similares usando los TEQs con base en el peso húmedo (datos no mostrados).

Tabla VII. Valores promedio  $\pm$  desviación estándar ( $\bar{x} \pm$  D.E.) de la concentración de PCDDs y PCDFs con base en el peso húmedo (ph) y peso de lípidos (pl) en muestras de músculo de peces de cuatro regiones mexicanas.

Compuestos	Ensenada		El Barril		Ciudad del Carmen		Lago de Pátzcuaro	
	pg g <sup>-1</sup> ph	pg g <sup>-1</sup> pl	pg g <sup>-1</sup> ph	pg g <sup>-1</sup> pl	pg g <sup>-1</sup> ph	pg g <sup>-1</sup> pl	pg g <sup>-1</sup> ph	pg g <sup>-1</sup> pl
2,3,7,8-TeCDD	0.02±0.01	3±4	0.03±0.02	0.6±0.5	0.05±0.04	2±1	0.07±0.03	22±15
1,2,3,7,8-PeCDD	0.01±0.01	0.3±0.6	0.07±0.05	1.0±0.8	0.3±0.2	18±15	0.05±0.03	14±7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.003±0.010	0.09±0.20	0.01±0.03	0.2±0.4	0.02±0.06	0.6±1.0	0.01±0.02	3±5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.01±0.01	0.4±0.7	0.01±0.03	0.2±0.5	0.06±0.08	2±2	0.02±0.02	6±6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02±0.03	2±6	0.04±0.04	0.6±0.6	0.06±0.08	2±2	0.04±0.05	9±9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.04±0.04	3±2	0.05±0.04	0.7±0.7	0.1±0.1	3±3	0.06±0.06	19±25
OCDD	0.06 ±0.06	4±4	0.2±0.2	3±3	0.2±0.3	16±25	0.4±0.4	109±161
<b>Σ PCDDs</b>	<b>0.20±0.09</b>	<b>12±11</b>	<b>0.4±0.3</b>	<b>7±5</b>	<b>0.8±0.8</b>	<b>42±39</b>	<b>0.6±0.5</b>	<b>214±118</b>
2,3,7,8-TeCDF	0.002± 0.010	0.3±0.5	0.03±0.02	0.6±0.3	0.05±0.05	1±1	0.6±0.7	125±95
1,2,3,7,8-PeCDF	0.002±0.010	0.2±0.3	0.04±0.03	0.6±0.5	0.05±0.08	2±2	0.03±0.02	7±4
2,3,4,7,8-PeCDF	0.01±0.02	0.8±1.0	0.04±0.03	0.7±0.5	0.09±0.09	5±4	0.1±0.1	28±13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.01±0.02	0.9±1.0	0.01±0.02	0.2±0.3	0.04±0.05	1±2	0.01±0.01	4±5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.01±0.01	0.7±1.0	0.01±0.01	0.2±0.2	0.03±0.05	1±1	0.02±0.01	5±5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.01±0.01	0.5±0.7	0.02±0.02	0.3±0.3	0.03±0.06	1±2	0.02±0.01	6±5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.003±0.010	0.2±0.5	0.01±0.01	0.2±0.2	0.04±0.07	1±2	0.01±0.02	3±5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.03±0.04	2±3	0.03±0.02	0.5±0.3	0.05±0.06	3±4	0.03±0.01	8±4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.003±0.004	0.2±0.3	0.003±0.010	0.06±0.10	0.02±0.05	2±2	0.01±0.01	2±3
OCDF	0.05±0.04	4±5	0.10±0.02	2±2	0.2±0.3	11±18	0.10±0.05	27±18
<b>ΣPCDFs</b>	<b>0.1±0.1</b>	<b>10±9</b>	<b>0.3±0.2</b>	<b>5±3</b>	<b>0.6±0.8</b>	<b>27±30</b>	<b>1.0±0.8</b>	<b>180±203</b>
<b>ΣPCDDs/Fs</b>	<b>0.3±0.2</b>	<b>22±14</b>	<b>0.7±0.5</b>	<b>12±8</b>	<b>1±2</b>	<b>70±68</b>	<b>2±1</b>	<b>394±242</b>
<b>ΣTEQ</b>	<b>0.04±0.02</b>	<b>5.00±0.02</b>	<b>0.10±0.07</b>	<b>2.00±0.07</b>	<b>0.3±0.2</b>	<b>15±9</b>	<b>0.3±0.2</b>	<b>59±22</b>

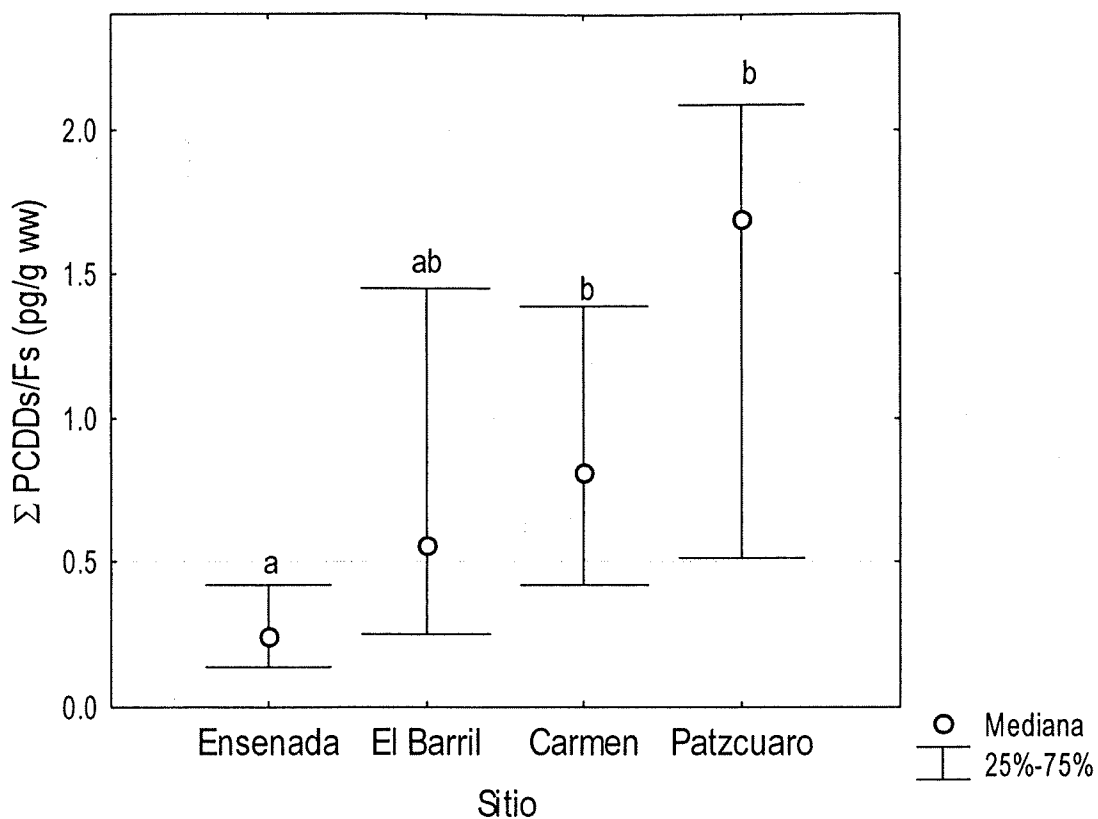


Figura 14. Medianas de las concentraciones de  $\Sigma$ PCDD/s en músculo de peces de cuatro localidades mexicanas. Los sitios que no comparten la misma letra, fueron significativamente diferentes (Prueba Kruskal-Wallis,  $p < 0.05$ ).

### 3.3.3. Perfil de congéneres

El perfil de congéneres de PCDDs/Fs en músculo de peces de las regiones estudiadas se muestra en la figura 15. Cada región mostró un perfil de congéneres particular. En los peces de Cd. del Carmen, la 1,2,3,7,8-PeCDD fue el congener más importante, mientras que en Pátzcuaro el 2,3,7,8-TCDF fue el congener más abundante. La OCDD y el OCDF fueron congéneres importantes en todas las regiones estudiadas. La razón PCDDs/PCDFs mostró que

las PCDDs son predominantes con respecto a los PCDFs para la mayoría de las muestras marinas y, por otro lado, los PCDFs son más abundantes en la especie dulceacuícola.

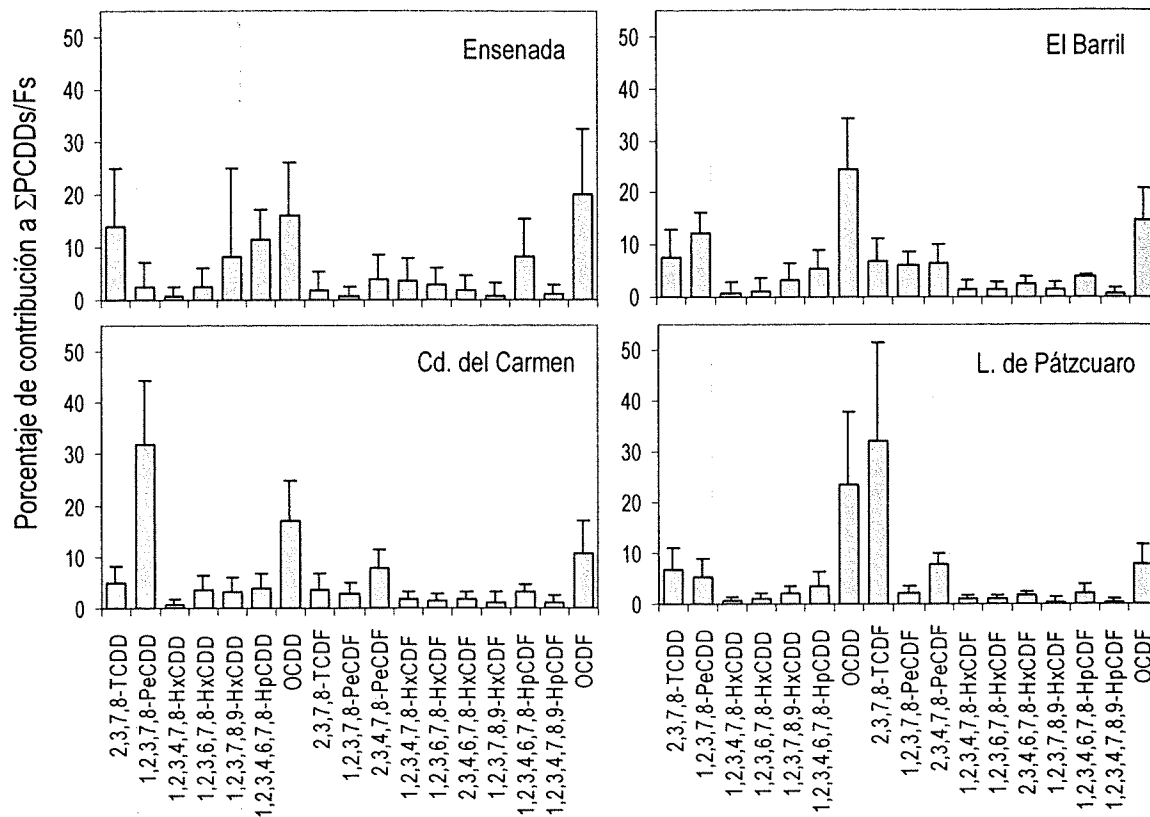


Figura 15. Perfil de congéneres de PCDD/Fs 2,3,7,8- sustituidos en músculo de peces. Las barras de error representan la desviación estándar.

La contribución de los diferentes congéneres a los equivalentes tóxicos (TEQs) fue diferente en cada uno de los sitios. En los peces de Ensenada, el principal contribuyente al equivalente tóxico fue el congénere más tóxico, la 2,3,7,8-TCDD, que aportó el 62% de la toxicidad. En El Barril, los dos congéneres más importantes para el TEQs fueron la 1,2,3,7,8-

PeCDD (36%) y la 2,3,7,8-TCDD (30%), mientras que en los peces de Cd. del Carmen la 1,2,3,7,8-PeCDD fue el congénere con la mayor contribución (54%). Para el pescado blanco, además de la 2,3,7,8-TCDD (30%), algunos furanos (2,3,7,8-TCDF, 26% y 2,3,4,7,8-PeCDF, 26%) hicieron una contribución importante al equivalente tóxico (figura 16).

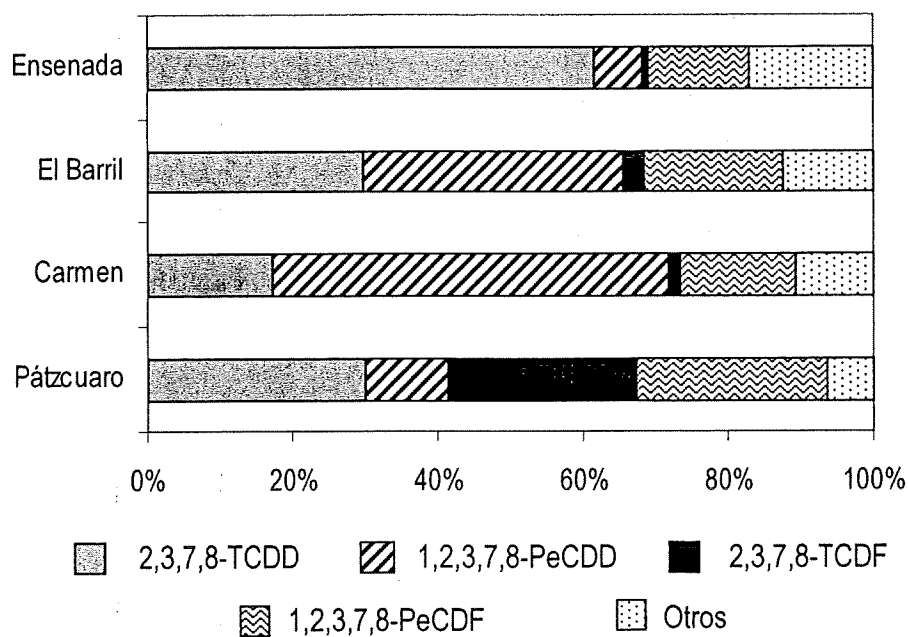


Figura 16. Porcentaje de contribución al WHO-TEQ de los congéneres de PCDDs/Fs en músculo de peces de cuatro localidades en México.

### 3.3.4. Ingesta potencial de PCDDs/Fs a través del consumo de peces

Con la intención de determinar si el consumo de peces (jureles y pescado blanco) de las regiones estudiadas pudiera ocasionar daños a la salud humana, se calculó la cantidad de dioxinas y furanos (expresada como equivalentes tóxicos) contenidos en una porción de pescado y se comparó con la ingesta diaria tolerable de PCDDs/Fs. La ingesta diaria tolerable (IDT) es una estimación de la cantidad de un contaminante presente en los alimentos o en el agua para beber, que puede ser ingerida todos los días durante toda la vida sin que los riesgos para la salud sean apreciables. Las IDT se calculan a partir de datos de toxicidad en laboratorio, a los que se les aplica una serie de factores de incertidumbre. La IDT de PCDDs/Fs es de 1-4 pg TEQ kg<sup>-1</sup> de peso corporal y fue establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1998 (van der Berg *et al.*, 1998). En la figura 17 se muestran los equivalentes tóxicos presentes en porciones de pescado de 200 g calculados empleando las concentraciones presentes en las muestras de tejido de peces para cada una de las regiones de estudio.

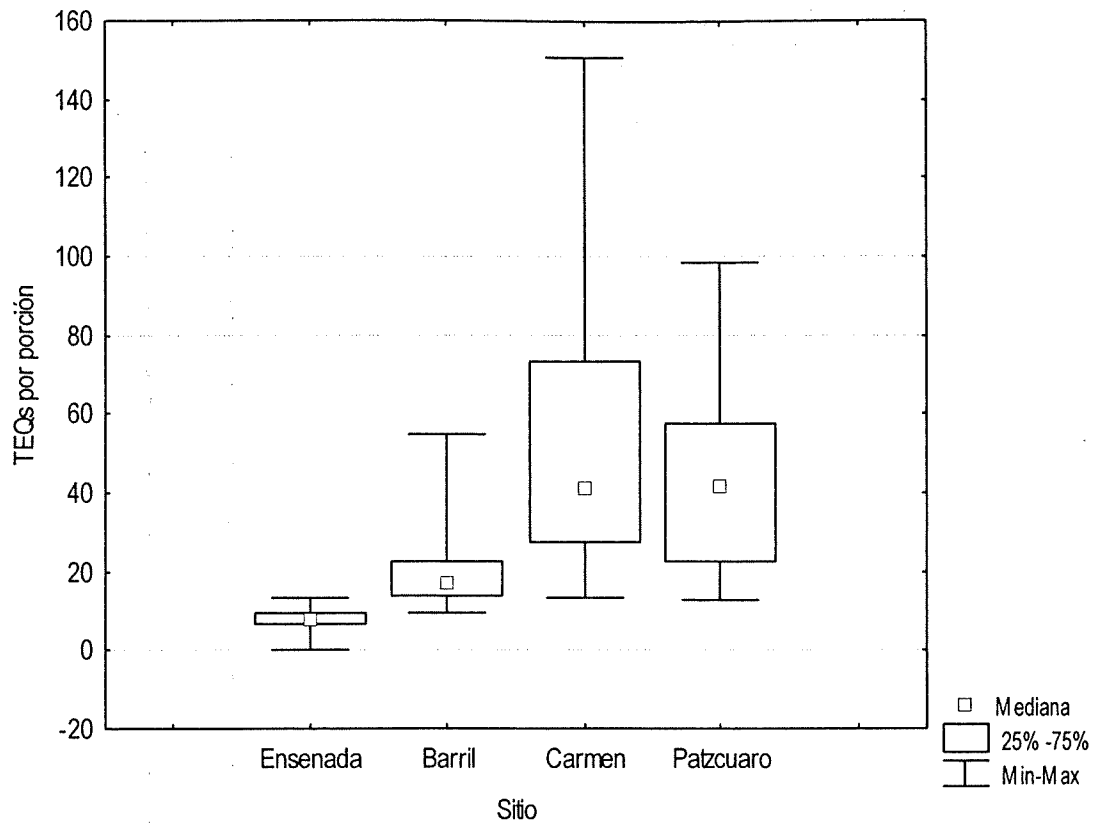


Figura 17. Estimación de los equivalentes tóxicos contenidos en porciones de pescado de 200 g.

Los equivalentes tóxicos por porción variaron desde 0 hasta 151 pg y en general, los peces de Cd. del Carmen y el Lago de Pátzcuaro presentaron los valores más elevados. Puesto que la ingesta diaria tolerable se calcula con base en el peso corporal, a un individuo de 70 kg de peso (peso promedio de los mexicanos) le corresponde una IDT de 70 a 280 pg de equivalentes tóxicos, de tal forma que el consumo de una porción de pescado de 200 g al día no le aportaría una cantidad de dioxinas y furanos que pudiera poner en riesgo su salud.

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. Dioxinas y furanos en sedimento

En este estudio fue posible determinar la concentración de PCDDs/Fs en núcleos de sedimento y tejido de peces por primera vez en México. Hasta el momento, el único trabajo reportado sobre PCDDs/Fs en muestras ambientales u organismos en México, fue el que realizaron Jiménez *et al.* (2005), en el cual reportaron mediciones de PCDDs, PCDFs, bifenilos policlorados (PCBs), DDTs, metales y metaloides en dos especies de aves recolectadas en el estado de Baja California Sur; sin embargo, debido a que únicamente trabajaron con una muestra compuesta para cada especie, las conclusiones aunque valiosas, son limitadas.

Por otro lado, en tres de los cuatro núcleos colectados (BTS, Cuenca de Guaymas y Lago de Pátzcuaro) fue posible establecer las fechas de depositación de los sedimentos y observar el perfil y la tendencia de las dioxinas y furanos en los depósitos sedimentarios; sin embargo, en el caso del Lago de Pátzcuaro las tasas de sedimentación y los flujos de depositación de PCDDs/Fs deben ser tomados con cautela, ya que la capa de mezcla superficial que se presentó en este núcleo, pudo haber ocasionado imprecisiones en el establecimiento de las fechas.

La concentración total de PCDDs/Fs no se correlacionó con el contenido de materia orgánica o el porcentaje de arcillas en los núcleos de la BTS, la Cuenca de Guaymas y el lago de Pátzcuaro, lo que indica que la concentración de las PCDDs/Fs puede estar determinada primariamente por factores como la cercanía e intensidad de las fuentes (intensidad de la fuente definida como la emisión de dioxinas por año) y no por las características del sedimento (Bonn, 1998b).

Mientras que en la mayoría de los estudios realizados con núcleos de sedimento se ha observado un incremento abrupto en las concentraciones de PCDDs/Fs entre 1930 y 1950, y máximos entre 1960 y 1980 (Smith *et al.* 1992, 1993; Kjeller y Rappe, 1994; Czuczwa *et al.*, 1985b; Brzuzy y Hites, 1995; Sakai *et al.* 1998, Isosaari *et al.*, 2002b) en este trabajo se observó un patrón diferente. Los núcleos de la BTS, Cuenca de Guaymas y el Lago de Pátzcuaro muestran la tendencia de incrementar las concentraciones en los sedimentos más recientes.

Los perfiles típicos descritos anteriormente, han sido explicados de la siguiente manera: el aumento en las concentraciones a partir de 1930 ha sido atribuido al desarrollo industrial, en particular al rápido incremento en la manufactura e incineración de compuestos orgánicos clorados que tomó lugar en este tiempo (Czuczwa y Hites, 1986) y a la generación fotoquímica de OCDD y HpCDD a partir de pentaclorofenol. Este plaguicida comenzó su producción masiva a finales de los años 30s y disminuyó su producción a finales de los años 70s y principios de los 80s, debido a una reducción en la demanda (Baker y Hites, 2000b). El posterior decaimiento en las concentraciones después del máximo, que se da entre 1960-1980, ha sido explicado por la aplicación de normas para el control de la emisión de estos contaminantes a nivel industrial, mejoras en los procesos industriales en algunos países, así como a la implementación de nuevas tecnologías para la reducción en la emisión de PCDDs/Fs (Alcock y Jones, 1996; MacDonald *et al.*, 1998; Richter y Johnke, 2004).

En el caso de los perfiles encontrados en este estudio, es posible que en la parte inferior de ellos estemos observando las concentraciones basales de estos compuestos y que en los últimos segmentos se observe el incremento que se dio en otros países en los años 1960-1980. Debido al alto costo, y a la necesidad de equipo especializado (CG-HRMS,  $R \geq 10,000$ ) para el análisis de PCDDs/Fs, la mayoría de las investigaciones sobre estos contaminantes se han

realizado en países industrializados, notablemente Estados Unidos, Japón, Alemania, Inglaterra, Suecia y Holanda. De tal manera que perfiles de PCDDs/Fs no han sido documentados para países en vías de desarrollo, como es el caso de nuestro país, por lo que no existe un punto de comparación con países en condiciones similares al nuestro; sin embargo, es probable que los perfiles reflejen un desfase tanto en el tiempo en que estos contaminantes comenzaron a elevar sus concentraciones, como el tiempo en que llegan a un máximo, debido a un retraso en el desarrollo industrial de México con respecto a esos países desarrollados.

No existen reportes de tasas de sedimentación en la BTS (Smith *et al.*, 2008); sin embargo, las tasas de sedimentación encontradas en este estudio (0.03 a 0.3 cm año<sup>-1</sup>) son similares a las que reportaron Partida-Gutiérrez *et al.* (2003) para la región sur de la Cuenca de las Californias (0.17 a 0.55 cm año<sup>-1</sup>) calculadas usando PCBs como marcadores moleculares. En Guaymas, Teske *et al.* (2002) reportaron tasas de sedimentación reciente entre 0.1 y 0.2 cm año<sup>-1</sup> y en este estudio se encontraron tasas que van desde 0.06 en el periodo estimado más antiguo (1890-1906) hasta 0.20 cm año<sup>-1</sup> en el periodo más reciente (1992 a 1997). En el lago de Pátzcuaro las tasas de sedimentación calculadas en este trabajo son altas (0.22 a 0.40 cm año<sup>-1</sup>) en comparación con lo que reportan Metacalfe *et al.* (1989) y Bradbury (2000) (0.03 y 0.06 respectivamente); sin embargo, los núcleos de sedimento con los que trabajaron estos autores no fueron recolectados recientemente.

Los flujos de depositación de  $\Sigma$ PCDDs/Fs de los núcleos analizados en este trabajo, al igual que las concentraciones, tienden a aumentar con respecto al tiempo, lo cual se hace más evidente en los núcleos de la BTS y la Cuenca de Guaymas (figura 10). Dichos flujos de depositación son similares a los que se reportan para otros sitios considerados como no contaminados. En Isle Royal, Michigan, EU, Baker y Hites (2000b) encontraron el siguiente patrón

en los flujos: antes de 1935 el flujo fue menor a  $1 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , entre 1975 y 1980 el flujo aumentó hasta llegar a un máximo de  $9.5 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , posteriormente los flujos disminuyeron hasta  $4.5 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ . Patrones similares en la variación de los flujos con respecto al tiempo, pero con diferentes valores fueron descritos por Czuczwa y Hites (1886) (flujos de 5 a  $30 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ) en el Lago Siskiwit y por Czuczwa *et al.* (1985a) en tres lagos suizos con flujos máximos de hasta  $300 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ . Por otro lado, Duarte-Davison *et al.* (1997) reportaron un flujo de depositación promedio de  $103 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  en cuatro sitios urbanos del Reino Unido y un flujo promedio de  $42.3 \text{ pg cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$  para áreas rurales.

Los rangos de concentración total de dioxinas y furanos ( $\Sigma\text{PCDDs/Fs}$ ) encontrados en los núcleos de la BTS ( $8.0\text{-}56.2 \text{ pg g}^{-1}$  peso seco), Cuenca de Guaymas ( $24.80\text{-}120.71 \text{ pg g}^{-1}$  peso seco) y el Lago de Pátzcuaro (nd-  $54.9 \text{ pg g}^{-1}$  peso seco) son relativamente típicos de sitios no impactados o bien que no tienen la influencia de una fuente cercana. Concentraciones similares a las encontradas en este trabajo se han reportado en sedimentos del Lago Ahmasjärvi, Finlandia (Isosaari *et al.*, 2002c), Willamette Basin, Oregon (Bonn *et al.*, 1998a) y Cataluña, España (Schuhmacher *et al.*, 2004) para sitios alejados de asentamientos humanos e industria. Por otro lado, las concentraciones de  $\Sigma\text{PCDDs/Fs}$  para sitios que han sido considerados como impactados tales como Hong Kong (Müller *et al.*, 2002), la laguna de Venecia (Guerzoni *et al.*, 2004), los Grandes Lagos (Pearson *et al.*, 1997) y el Río Tittabawasse, Michigan (Hilscherova *et al.*, 2003) están en el orden de 1,000 a más de 70,000  $\text{pg g}^{-1}$  peso seco.

El núcleo de la costa de Tabasco, cuyas concentraciones de  $\Sigma\text{PCDDs/Fs}$  fueron más elevadas que en el resto de los núcleos, parece reflejar una mayor influencia antropogénica; sin embargo, la clara dominancia de OCDD en su perfil de congéneres (~ 95% de OCDD) –que es el

perfil típico de deposición-, podría indicar que éstas son las concentraciones base para esta región. Los factores meteorológicos, en particular la lluvia, podrían explicar las mayores concentraciones en la  $\Sigma$ PCDDs/Fs en el núcleo de la costa de Tabasco con respecto a los otros sitios. Tabasco es el estado con mayor precipitación pluvial de la República Mexicana, con un promedio anual de 2,419 mm, mientras que los estados de Michoacán, Sonora y Baja California presentan precipitaciones anuales promedio de 807, 421 y 202 mm respectivamente (valores promedio de 1941 a 2004, datos del Sistema Meteorológico Nacional). Dado que los contaminantes orgánicos persistentes (COPs), entre ellos las PCDDs y PCDFs, son compuestos semivolátiles, están presentes en la atmósfera tanto en la fase gaseosa como en aerosol; de tal manera que la precipitación pluvial puede "secuestrar" y depositar COPs en formas disueltas y particuladas. Además de la deposición húmeda, los COPs se pueden depositar como gas seco, en intercambio aire-agua, y en partículas secas. La deposición húmeda es más eficiente en la remoción atmosférica de PCDD/Fs ligados a partículas y con mayor grado de cloración (Eitzer y Hites, 1989; Koester y Hites, 1992; Jurado *et al.*, 2005) y contribuye con 40-75% de la deposición total de las PCDD/Fs (Jurado *et al.*, 2005). De tal manera que la deposición húmeda, en especial el secuestro de partículas se ve favorecida en la región del estado de Tabasco, y con ella, la deposición de PCDD/Fs con alto grado de cloración, especialmente la OCDD.

Otro factor que puede contribuir a que las concentraciones de PCDD/Fs en la costa de Tabasco sean mayores, es el hecho de que cerca de donde se tomó el núcleo desemboca el río Grijalva-Usumacinta. Este río, es un de los más importantes de nuestro país, con un volumen acumulado medio anual de 125 mil millones de m<sup>3</sup> que representa el 35% de los escurrimientos del país (SEMARNAP, 2001) y una cuenca hidrográfica muy grande, que abarca los estados de

Tabasco y Chiapas y porciones del estado de Campeche, con una extensión territorial de 91,345 km<sup>2</sup>. Las cuencas hidrográficas de las otras regiones son más pequeñas, con áreas de 7, 906 km<sup>2</sup> en el área de Ensenada, 9,095 km<sup>2</sup> para Guaymas y 1,525 km<sup>2</sup> para el lago de Pátzcuaro. Así pues, en los sedimentos tendremos la carga de contaminantes que proviene de la escorrentía (la cual estará en función del tamaño de la cuenca, de la precipitación pluvial y de la descarga fluvial), y además, la que proviene directamente de la depositación atmosférica sobre el cuerpo de agua.

Por otro lado, las concentraciones de la mayoría de las muestras de sedimento expresadas con base en su toxicidad, es decir, como equivalentes tóxicos (WHO-TEQs), están por debajo de las concentraciones que la agencia ambiental estadounidense ha propuesto como el umbral de bajo riesgo para peces, mamíferos acuáticos y aves asociadas con la vida acuática. La excepción es el núcleo de la Cuenca de Guaymas que en dos puntos (1 y 6 centímetros de profundidad, figura 9) está por arriba de la concentración sugerida de bajo riesgo para mamíferos de vida marina de 2.5 pg TEQs g<sup>-1</sup> peso seco, pero por debajo de la concentración considerada de alto riesgo para este mismo grupo de animales (tabla VIII).

Tabla VIII. Concentración de 2,3,7,8-TCDD en peces y sedimento asociada con riesgos para la vida acuática y salud humana. Datos de la US EPA (1993).

Organismo	Concentración en peces (pg g <sup>-1</sup> peso húmedo)	Concentración en sedimento (pg g <sup>-1</sup> peso seco)
<u>Bajo riesgo para organismos sensibles<sup>a</sup></u>		
Peces	50	60
Mamíferos acuáticos	0.7	2.5
Aves	6	21
<u>Alto riesgo para organismos sensibles<sup>b</sup></u>		
Peces	80	100
Mamíferos acuáticos	7	25
Aves	60	210
<u>Criterio de salud humana</u>		
Sin riesgo serio relacionado al consumo de peces	< 25	
Consumo restringido a dos veces por mes	25-50	
Consumo no recomendado	> 50	

<sup>a</sup> "Bajo riesgo para organismos sensibles" es definido por la US EPA como "la mayor concentración a la cual es poco probable que se presenten efectos significativos".

<sup>b</sup> "Alto riesgo para organismos sensibles" es definido por la US EPA como "la menor concentración de exposición a la cual es muy probable que se presenten efectos severos".

Con el fin de establecer las posibles fuentes de las dioxinas y furanos presentes en los núcleos sedimentarios de las cuatro regiones, se investigaron las principales fuentes reportadas a nivel global, nacional y regional. Resulta importante identificar no sólo las fuentes locales, sino también las fuentes a nivel global y nacional, puesto que las PCDDs/Fs están sujetas al transporte en diversas escalas, dependiendo las características físicas y químicas de cada compuesto, de las condiciones meteorológicas prevalecientes e, incluso, de características de la fuente como la altura efectiva de las emisiones (*i.e.*, la suma de la altura física de la chimenea y la elevación de la pluma). Bennett *et al.* (1998) calcularon que la distancia característica de transporte de la 2,3,7,8-TCDD está en el rango de 100 a 1,000 km; van Pul *et al.* (1998)

calcularon tiempos de residencia para TCDD y OCDF que corresponden a distancias de viaje de 1900 y 370 km, respectivamente (suponiendo una velocidad del viento promedio de 4 m/s), y Beyer *et al.* (2000) calcularon distancias de viaje de 810 y 460 km para el TCDD y OCDD, respectivamente. Además, por tratarse de compuestos semivolátiles, las dioxinas y furanos pueden ser revolatilizados en la atmósfera luego de depositarse en la tierra o en el agua y realizar transporte atmosférico de largo rango (TALR), también conocido como efecto saltamontes. Así pues, de acuerdo con los inventarios de Estados Unidos y Europa, las principales fuentes de dioxinas y furanos son: incineración de residuos sólidos municipales (MSW), incineración de residuos médicos, fundidoras de cobre secundarias, cementeras y plantas siderúrgicas (US EPA, 1998; UNEP, 1999). En México, la información acerca PCDDs/Fs es aún muy limitada; hasta el momento se han elaborado dos inventarios de generación de PCDDs/Fs, ambos realizados a partir de estadísticas de las actividades que generan dioxinas, y factores de emisión propuestos por la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (US EPA) para cada actividad, más no con mediciones directas de las fuentes. El primero de ellos, elaborado por la Comisión Norteamericana para la Cooperación Ambiental (Commoner *et al.*, 2000), se consideró valioso e indicativo, pero poco cuantitativo y confiable (Alvarado *et al.*, 2005), por lo que no será considerado para su discusión en este trabajo. El segundo inventario fue elaborado por el Instituto Nacional de Ecología (INE) (Gutiérrez *et al.*, 2002) utilizando como referencia los datos de fuentes y emisiones de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. Posteriormente, se realizó una comparación entre las liberaciones de dioxinas calculadas a partir de factores de emisión de la US EPA y la Herramienta Estandarizada para la Identificación y Cuantificación de PCDDs/Fs generado el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) (Alvarado y Gutiérrez, 2003). Estas fuentes bibliográficas, con las

limitaciones que pudieran tener por no provenir de mediciones directas, manejan la siguiente información sobre la liberación de dioxinas en México: los incendios agrícolas (31.8%), incendios en depósitos a cielo abierto (22.6%), incineración de residuos industriales (19.5), quema doméstica de basura (18.3) y la industria metalúrgica (4.95%) son las fuentes generadoras de dioxinas más importantes, ya que juntas suman aproximadamente 97% de la emisión total anual (tabla IX). En lo que se refiere al nivel regional, la quema de residuos a nivel doméstico es una de las fuentes más importantes en el entorno de los sitios donde fueron recolectados los cuatro núcleos. La incineración de residuos sólidos municipales es una fuente importante en las regiones que rodean a Guaymas, la costa de Tabasco y Pátzcuaro. Además, en Tabasco y Michoacán, la quema de residuos agrícolas también es considerada una fuente importante de generación de dioxinas (Gutiérrez *et al.*, 2002). Por otro lado, existe la presencia de otras fuentes que no son consideradas importantes a nivel nacional (tabla IX), pero que a nivel local pueden ser importantes; tal es el caso de las plantas productoras de cemento, presentes en la ciudad de Ensenada, B.C. y en los estados de Sonora (2 plantas), Tabasco y Veracruz (1 planta). En Michoacán, la industria metalúrgica, manufactura de celulosa, papel y sus productos, así como la elaboración de productos plásticos también están presentes principalmente en la zona del centro y la costa, aunque no constituyen la principal actividad económica del estado (Gutiérrez *et al.*, 2002; Gobierno del Estado de Michoacán, 2005).

Tabla IX. Liberación de PCDDs/Fs en México en el año 2000. Estimaciones basadas en los factores de la US EPA y la herramienta de PNUMA (Tomado de Alvarado y Gutiérrez, 2003).

Actividad	Emisión (g TEQ)		Porcentajes	
	Método EPA	Método PNUMA	EPA	PNUMA
Incendios Forestales	1.85	49.23	0.4	1.35
Incendios agrícolas	221.5	1162.77	48.05	31.83
Incineración de residuos peligrosos	5.27	33.6	1.14	0.92
Incineración de residuos industriales	0.84	724.98	0.18	19.85
Quema doméstica de basura	103.74	666.9	22.5	18.26
Incendios en depósitos a cielo abierto	115.47	824.8	25.05	22.58
Quema de biogás	0.154	0.005	0.03	0.0
Quema incontrolada de llantas	0.06	0.256	0.01	0.01
Producción de ladrillo	0.46	0.88	0.1	0.02
Industria del cemento	7.71	4.18	1.67	0.11
Industria metalúrgica	0.81	180.97	0.17	4.95
Industria de pulpa y papel	0.74	1.34	0.16	0.04
Producción de VCM/PVC	2.4	2.66	0.52	0.07
<b>TOTAL</b>	<b>461</b>	<b>3,653</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Lohman y Seigneur (2001), a través de la aplicación del "Modelo de dispersión a largo plazo de fuentes industriales complejas" recomendado por la US EPA, establecieron la fracción relativa de las PCDDs/Fs emitidos que es depositada localmente (dentro de un radio de 100 km de la fuente) y la que es transportada a escalas locales o globales. Estos autores mencionan que la distancia de transporte atmosférico y depositación de PCDDs/Fs, dependerá de la distribución de tamaño de las dioxinas y furanos, las características de depositación de los congéneres en fase gaseosa y particulada, factores atmosféricos como la precipitación y turbulencia atmosférica, altura efectiva de la emisión (suma de la altura de la chimenea y elevación de la pluma), tipo de superficie, entre otros factores. De acuerdo con este estudio, más del 70% de todas las dioxinas y furanos emitidos en todas las categorías estudiadas (tipos de fuentes), con excepción de la incineración de residuos sólidos municipales (por sus relativamente bajas chimeneas), son

transportados más allá de 100 km de la fuente. De lo anterior se desprende que, para cualquier punto de muestreo, la mayor carga de PCDDs/Fs presente en el registro sedimentario provendrá de fuentes distantes, a no ser que exista una fuente cercana importante (menor a 100 km).

Un segundo paso en el intento de establecer las fuentes de donde provienen las dioxinas y furanos presentes en los núcleos sedimentarios, es el uso de los patrones de distribución de congéneres y homólogos. Ya que cada fuente difiere en la cantidad relativa de cada conéner que emite, diversos autores han logrado establecer una la correlación entre las huellas digitales de homólogos y congéneres encontradas en matrices ambientales con las producidas por fuentes específicas (Eitzer, 1993; Fattore *et al.*, 1997; Ogura *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2004).

El perfil de congéneres encontrado en los núcleos de las cuatro zonas se caracteriza por una alta dominancia de OCDD y bajas concentraciones de furanos. Perfiles similares se han reportado en diversos lugares alrededor del mundo, tanto en sedimento marino y de humedales, como en arcilla de bola o caolín (Müller *et al.*, 1992; Ferrario *et al.*, 2000; Gaus *et al.*, 2001; Gaus *et al.*, 2002; Gadomski *et al.*, 2004; Green *et al.* 2004). Todos estos estudios han concluido –tal y como ocurrió en este estudio con el análisis de componentes principales- que (i) las características y perfiles poco usuales de PCDDs/Fs no pueden ser atribuidas a fuentes antropogénicas conocidas y/o (ii) las PCDDs estaban presentes en los sedimentos depositados antes de la producción de organoclorados, indicando procesos de formación específicos que pueden ser de naturaleza no antropogénica. Otra característica que se ha observado en varios de estos perfiles, incluyendo este trabajo, es la dominancia de 1,2,3,7,8,9-HxCDD en mayores concentraciones que las otras HxCDD 2,3,7,8-sustituidas, lo cual no se ha encontrado en fuentes conocidas de dioxinas. Diversos autores han tratado de dar explicación a este tipo de perfil, en especial a la alta dominancia de OCDD. Isossari *et al.* (2002c), mencionan que el perfil de

congéneres de formación de PCDDs/Fs puede transformarse en su camino hacia el sumidero o en el sumidero, lo que resulta en una discrepancia entre el perfil de congéneres de la fuente y del sumidero. Los mecanismos de depositación seca y húmeda de PCDDs/Fs y la descomposición de congéneres menos clorados en la atmósfera contribuyen a un enriquecimiento selectivo de OCDD en suelos y sedimento. Green *et al.* (2004) sugieren que puede haber una subestimación de contribuciones todavía no identificadas de fuentes naturales o antropogénicas, mientras que Gaus *et al.* (2002) postularon dos escenarios. El primero propone la existencia de una fuente continental (land base) históricamente antigua (por lo menos 3 siglos) o continua de PCDDs altamente cloradas (predominantemente OCDD). La decloración subsecuente de OCDD, que ocurre predominantemente en el ambiente sedimentario resulta en la formación de PCDDs con menor grado de cloración, por lo tanto los perfiles de PCDDs/Fs en las capas superiores de los núcleos son más similares a la fuente original. El segundo escenario propone la entrada de una fuente precursora de dioxinas, los clorofenoles (CF) comerciales (*e.g.* pentaclorofenol y sus derivados) a mediados del siglo XX y la subsiguiente condensación de OCDD predominantemente de los clorofenoles en el ambiente. Varios compuestos antropogénicos, en particular los CF o fenoles clorados, no sólo contienen grandes cantidades de OCDD, sino que también producen OCDD a través procesos tanto bióticos como abióticos (Lamparski *et al.*, 1980; Svenson *et al.*, 1989; Hoekstra, *et al.*, 1999). Estos compuestos son relativamente solubles en agua, dependiendo de los estados de oxidación en el ambiente, lo que impacta de manera significativa su solubilidad en agua, adsorción y transporte (*e.g.* la solubilidad del PCF en agua varía de 0.2 g l<sup>-1</sup> a pH 5, a 200 g l<sup>-1</sup> a pH 10) (Crosby *et al.*, 1981). A pH > 7, por ejemplo, el PCF es 99% disociado, moviéndose fácilmente a través del suelo. El pentaclorofenol se ha usado extensamente durante los años 1940s a 1990s como fungicida y/o herbicida, por lo que es

posible que los clorofenoles presentes en los sedimentos depositados en esta época hayan migrado por difusión. Una condensación de OCDD de los CFs en estas capas más profundas de los sedimentos, podría resultar nuevamente en perfiles dominados por la OCDD y de esta manera haber contaminado capas de sedimento depositadas antes de la producción de compuestos organoclorados. En México no se produce PCF, pero sí se formula el producto concentrado procedente de Estados Unidos en maquiladoras ubicadas en ciudades fronterizas en las que han ocurrido derrames e intoxicaciones personales en varias ocasiones. El PCF formulado en estas plantas regresa a Estados Unidos de donde se distribuye a México, diversos países de Asia y de América Central y del Sur. Aunque el PCF se ha utilizado en México desde 1960, no hay disponible para la población en general ningún registro, actual o pasado, oficial o de las empresas que lo importan, acerca de la cantidad que ha ingresado al país, el uso que se le ha dado o la forma en que se ha distribuido en el país (Castillo-Morales y Bárcenas-Pazos, 1998).

#### **4.2. Dioxinas y furanos en peces**

En este estudio no se encontraron correlaciones entre las características biométricas, el sexo y la madurez sexual de los peces recolectados con las concentraciones de PCDDs/Fs. Estudios previos realizados con otros compuestos organoclorados en peces han mostrado que las concentraciones residuales varían marcadamente con la edad (y, por consiguiente, con la talla y el peso), generalmente acumulándose en el tiempo de vida del organismo (Antunes *et al.*, 2001; Jacobs *et al.*, 2002; Vives *et al.*, 2005). Por otro lado, Gutierrez-Galindo *et al.* (1988) no encontraron esta correlación. Es posible que la correlación entre las concentraciones de PCDDs/Fs con la talla y el peso no se haya establecido en este estudio debido a que los peces empleados eran de origen comercial, y por lo tanto su talla y peso fueron bastante homogéneos

(probablemente edades similares) (tabla VI). A pesar de que se han encontrado variaciones en el contenido de plaguicidas organoclorados y bifenilos policlorados (PCBs) en relación con el ciclo reproductivo en varias especies de peces (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1984; Hummel *et al.*, 1989; Femeira y Vale, 2001), esta relación no se ha establecido para PCDDs/Fs.

Existen pocas referencias en la literatura que reporten concentraciones de PCDDs/Fs en peces individuales, ya que la mayoría de las publicaciones se refieren a mezclas de varios individuos o incluso de varias especies (Kumar *et al.*, 2001; Llobet *et al.*, 2003). Las concentraciones de  $\Sigma$ PCDDs/Fs y TEQs expresadas con base en el peso húmedo encontradas en este estudio fueron más bajas o en el mismo rango en comparación con peces de varios sitios del mundo tales como Escocia, España, Finlandia, China y el Mar Báltico, uno de los mares más contaminados del mundo (HELCOM, 1996)(tabla X). No obstante, los equivalentes tóxicos de los peces del Lago de Pátzcuaro, con base en el contenido de lípidos (rango de 30 a 93 pg TEQ g<sup>-1</sup> de grasa), son altos en comparación con el salmón del Atlántico (4.53-18.13 pg TEQ g<sup>-1</sup> de grasa) (Jacobs *et al.*, 2002) y lisa godeya, alosa manchada y lenguado de Corea del Sur (12, 22, 18 pg TEQ g<sup>-1</sup> de grasa, respectivamente) (Im *et al.*, 2004), pero más bajos o en el mismo rango que la carpa común (40-395 pg TEQ g<sup>-1</sup> de grasa) y carpa cabezona (56-165 pg TEQ g<sup>-1</sup> de grasa) de un lago de China altamente contaminado (Wu *et al.*, 2001); sin embargo, aunque los peces del lago de Pátzcuaro exhiben concentraciones tan altas como los peces de sitios considerados contaminados, debido al bajo contenido de grasa del pescado blanco, estas concentraciones expresadas en peso húmedo son consideradas de bajo riesgo en lo que se refiere a posibles efectos ocasionados en los propios peces o bien, a humanos debido al consumo de éstos. Mientras que los peces del Lago de Pátzcuaro mostraron concentraciones en un rango de 0.06 a 0.5 pg TEQ g<sup>-1</sup> peso húmedo, la Agencia Ambiental de Estadounidense (US EPA, 1993)

estableció 50 pg TEQ g<sup>-1</sup> peso húmedo como el nivel sin efecto adverso observable (NOAEL por sus siglas en inglés) para peces; así mismo la US EPA sugiere que el consumo de peces con concentraciones menores a 25 pg TEQ g<sup>-1</sup> peso húmedo no representa riesgos serios para la salud (tabla VIII).

Tabla X. Rango de concentraciones de  $\Sigma$ PCDDs/Fs (pg g<sup>-1</sup>) y TEQs (pg TEQ g<sup>-1</sup>) con base en el peso húmedo en músculo de peces de varios sitios del mundo.

Procedencia y especie	$\Sigma$ PCDDs/Fs	TEQ	Referencia
Escocia. Salmón del Atlántico (n=10)		0.22-1.57	Jacobs <i>et al.</i> , 2002
Río Turia, España. Trucha común (n=5) Anguila europea (n=11)	0.82-1.40 1.19-3.15		Bordajandi <i>et al.</i> , 2003
Lago Valkjärvi, Finlandia. Varias especies (n=16)	0.11-10.95		Vartiainen <i>et al.</i> , 1995
Lago Taihu, China. Varias especies (n=ne)	5.49-35.84	0.52-3.83	Zhang y Jiang, 2005
Mar Báltico, costa polaca. Varias especies (n=40)		0.82-4.82	Piskorska-Pliszczynska <i>et al.</i> , 2004
Mar Báltico, Estonia. Varias especies (n=31)		0.08-0.67	Roots <i>et al.</i> , 2004
Mar Báltico, costa rusa. Varias especies (n=ne)		0.16-11.78	Shelepchikov <i>et al.</i> , 2003
Este Estudio			
Ensenada (n=10)	nd-0.58	nd-0.07	
El Barril (n=10)	0.23-1.49	0.05-0.27	
Cd. del Carmen (n=10)	0.35-5.23	0.07-0.75	
L. de Pátzcuaro (n=10)	0.29-3.26	0.06-0.49	

n = número de muestras; ne = no especificado.

Si bien hasta ahora no se habían realizado determinaciones analíticas de PCDD/Fs en México, el inventario realizado por el INE en 2002 (Gutiérrez *et al.*, 2002) menciona que Michoacán, el estado donde se localiza el Lago de Pátzcuaro, contribuyó con el 6.6% a la

liberación total de estos compuestos. Campeche y Tabasco, los estados que rodean a Cd. del Carmen, alcanzaron 1.8 y 1.4 % respectivamente, mientras que Sonora, Baja California y Baja California Sur, los estados de la región noroeste donde se ubican las zonas de pesca de El Barril y Ensenada contribuyeron con 1.8, 0.9 y 0.4% respectivamente a la liberación total de dioxinas y furanos en ese año. Las diferencias en el contenido de dioxinas y furanos en las muestras de tejido de los peces de las cuatro regiones estudiadas pueden ser explicadas en parte por este patrón de liberación (prueba Kruskal-Wallis,  $p < 0.05$ , figura 14), pero también es importante reconocer que el transporte atmosférico puede introducir estos compuestos en áreas que no tienen fuentes locales evidentes (Czuczwa y Hites, 1984). Lo anterior se hace evidente si consideramos que el orden de las concentraciones en peces y sedimento en las muestras de las cuatro regiones de estudio no es homogéneo. Para las muestras del Pacífico (Ensenada), Golfo de California (Cuenca de Guaymas y El Barril) y Golfo de México (costa de Tabasco y Cd. del Carmen), el orden de las medianas es similar: Golfo de México > Golfo de California > Oc. Pacífico (figuras 8 y 14); sin embargo, lo anterior no ocurre con las muestras del Lago de Pátzcuaro, por el contrario, en este sitio se presentaron las menores concentraciones en sedimento en comparación con los sitios marinos, pero los peces este sitio fueron los que presentaron las mayores concentraciones. Ahora bien, es importante mencionar que no es posible intentar establecer una relación directa entre las concentraciones encontradas en la capa reciente de núcleos de sedimento y el tejido de peces, puesto de cada uno los sitios tenemos un sólo punto en comparación con un área mucho mayor en donde los peces se desplazan y alimentan, además de que ninguna de las especies estudiadas se alimenta directamente del sustrato.

La distribución de las concentraciones relativas de PCDD/Fs y los perfiles de isómeros pueden ser explicados por el nivel trófico (mayores concentraciones en niveles tróficos superiores), así como por la duración, extensión de la exposición y potencial metabólico. En este estudio se encontró un perfil de congéneres diferente para cada región, pero los congéneres OCDD y OCDF fueron relativamente importantes en todas las regiones estudiadas (figura 15).

La contribución potencial de PCDDs y PCDFs a la dieta humana puede variar de acuerdo con factores como la frecuencia de consumo, la edad del consumidor y las prácticas de preparación de los alimentos. En lo que se refiere a la frecuencia de consumo cabe mencionar que especialmente en lo concerniente al pescado, el alimento que ha demostrado ser el mayor contribuyente de dioxinas y furanos a la dieta en otros países, algunos autores han mostrado preocupación debido a la importancia de este alimento en su dieta (Domingo *et al.*, 2007; Bocio *et al.*, 2007); sin embargo, este no es el caso de México. Mientras que México ha tenido un consumo per cápita promedio de 14.6 kg de productos marinos en los últimos años, países como España, Corea del Norte, Japón o Islandia tienen consumos per cápita de 35.5, 45.8, 69 y 90 kg por año, respectivamente (SEMARNAP, 1998). Por otro lado, el peso del consumidor es importante dado que la Ingesta Diaria Tolerable (IDT) se calcula con base en el peso del individuo. De acuerdo con la estimación del contenido de equivalentes tóxicos contenidos en porciones de pescado de 200 g realizada en este estudio, se encontró que éste varía de 0 a 151 TEQs por porción (figura 17). Si bien esta cantidad de dioxinas y furanos no sobrepasa la IDT de un adulto con el peso promedio de los mexicanos o mayor, para un niño el panorama podría ser diferente. Pongamos el ejemplo de un niño de 25 kg de peso corporal, que de acuerdo con las curvas de crecimiento podría corresponder a una edad de entre 6 y 8 años. Para este niño su IDT de PCDDs y PCDFs va de 25 a 100 TEQs por día, de tal manera que al menos el consumo de

uno de los 40 peces analizados en este estudio, recolectado en Cd. del Carmen, le hubiera hecho rebasar su IDT, esto sin considerar el resto de los alimentos que se consumen durante un día. Desafortunadamente en México no se han realizado estudios sobre los niveles de PCDDs/Fs en los diversos grupos de alimentos, ni existe regulación alguna sobre la cantidad de estos contaminantes en los alimentos que se comercializan, contrario a lo que ocurre en Europa. De acuerdo con estudios realizados en otros países, los alimentos que más contribuyen a la ingesta de dioxinas y furanos, además del grupo de los pescados y mariscos, son los productos lácteos, la carne roja, el huevo y los cereales (Llobet *et al.*, 2003; Tsutsumi *et al.*, 2001; Focant *et al.*, 2002; Taioli *et al.*, 2005). Adicionalmente, para calcular la ingesta de dioxinas apropiadamente es necesario considerar la forma en que los alimentos son cocinados, ya que esto puede alterar la concentración de estos contaminantes. Hori *et al.* (2005) estudiaron los cambios en la concentración de PCDDs, PCDFs y PCBs en pescado (macarela) y carne de res por tres diferentes formas de cocción para cada alimento y observaron reducciones en los equivalentes tóxicos totales que fueron de 14 a 31% en pescado y de 42 a 44% en carne de res; sin embargo, la reducción en el contenido de estos contaminantes está ligada principalmente a la pérdida de grasa y/o humedad durante la cocción, de tal manera que si estos elementos son reincorporados posteriormente a los alimentos, la reducción en los equivalentes tóxicos antes mencionada podría no ser válida.

## 5. CONCLUSIONES

- Los perfiles del total de dioxinas y furanos en la Bahía de Todos los Santos, la Cuenca de Guaymas y el Lago de Pátzcuaro muestran una tendencia a incrementar sus concentraciones en los primeros centímetros de depositación (aproximadamente de 1987 a 1997).
- Los rangos de concentración del total de dioxinas y furanos ( $\Sigma$ PCDDs/Fs) encontrados en el núcleo de la Bahía de Todos los Santos (8.0-56.2 pg g<sup>-1</sup> peso seco), Cuenca de Guaymas (24.80-120.71 pg g<sup>-1</sup> peso seco), el Lago de Pátzcuaro (nd- 54.9 pg g<sup>-1</sup> ps) e incluso el de la costa de Tabasco (337.6-392.2 pg g<sup>-1</sup> peso seco), son relativamente típicos de sitios no impactados o bien que no tienen la influencia de una fuente cercana.
- Las medianas de las concentraciones expresadas con base en el peso seco en sedimento presentaron el siguiente orden: Costa de Tabasco > Cuenca de Guaymas > Bahía de Todos los Santos > Lago de Pátzcuaro, pero expresadas con base en su toxicidad, las concentraciones fueron similares en los cuatro sitios (en general < 1pg WHO-TEQ g<sup>-1</sup>) y están por debajo del umbral que la Agencia Ambiental de los Estados Unidos propone como de bajo riesgo para diversos grupos de organismos.
- Los flujos de depositación de  $\Sigma$ PCDDs/Fs, cuyos valores van desde casi cero en el Lago de Pátzcuaro hasta 14.83 pg cm<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup> en la Bahía de Todos los Santos, tienden a aumentar con respecto al tiempo al igual que ocurre con las concentraciones.
- El perfil de congéneres encontrado en las cuatro regiones de estudio es similar y está caracterizado por una alta dominancia de OCDD y bajas concentraciones de furanos. No fue posible relacionar este tipo de perfil con ninguna fuente antropogénica de dioxinas conocida.
- Las concentraciones promedio de  $\Sigma$ PCDDs/Fs en los peces de las cuatro regiones variaron de 0.3 a 2 pg g<sup>-1</sup> de peso húmedo y de 12 a 394 pg g<sup>-1</sup> expresadas con base en el contenido de lípidos. Dichas concentraciones siguieron el siguiente orden: Pátzcuaro>Cd. del Carmen>El Barril>Ensenada.

- Las concentraciones expresadas con base en la toxicidad de los peces de las cuatro regiones de estudio (rango de nd a 0.75 pg WHO-TEQs g<sup>-1</sup> peso húmedo) son consideradas de bajo riesgo en lo que se refiere a posibles efectos ocasionados a los propios peces o a la salud humana por consumo de éstos, según estándares propuestos por la agencia ambiental estadounidense.
- Con base en las concentraciones de dioxinas y furanos encontradas en los peces, se estimó una ingesta potencial en el rango de 0 a 151 WHO-TEQs por porción de filete de pescado. Este consumo está por debajo de la Ingesta Diaria Tolerable para un mexicano con peso promedio, la cual es 70 a 240 pg equivalentes tóxicos.

## 6. LITERATURA CITADA

- Abad E, Martínez K, Caixach J and Rivera J. 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin/ polychlorinated dibenzofuran releases into the atmosphere from the use of secondary fuels in cement kilns during clinker formation. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4734-4738.
- Alcock RE and Jones KC. 1996. Dioxins in the Environment: A Review of Trend Data. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 3133-3143.
- Alvarado V y Gutiérrez V. 2003. Análisis comparativo de la aplicación de dos métodos de cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos en México: Metodología EPA- Metodología PNUMA. Instituto Nacional de Ecología, México.
- Alvarado V, Fiedler H and Gutiérrez V. 2005. The Mexican experience in the elaboration of release inventories of PCDD/PCDF. *Organohalogen Compounds*, 67: 1119-1122.
- Álvarez-Sánchez LG, Hernández-Walls R y Durazo-Arvizu R. 1988. Patrones de deriva de trazadores lagrangeanos en la Bahía de Todos Santos. *Ciencias Marinas*, 14: 135-162.
- Amado J, Antunes P, Gil O and Vale C. 2006. Mobility of organochlorines in muscle of sardine (*Sardina pilchardus*) during spawning in the Portuguese coast. *Ciencias Marinas*, 32(2B): 1-9.
- Antunes P, Gil O and Costa O. 2001. Accumulation pathways of PCBs in sea bass from Ria de Aveiro, Portugal. *Ecotoxicol. Environ. Restor.*, 4: 39-44.
- Appleby PG and Oldfield F. 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *Catena*, 5:1-8.
- Argote-Espinoza ML, Gavidia-Medina FJ and Amador-Buenrostro A. 1991. Wind induced circulation in Todos Santos Bay, B.C. México. *Atmósfera*, 4: 101-115.
- Assennato G, Cervino D, Emmett E, Longo G and Merlo F. 1989. Follow-up of subjects who developed chloracne following TCDD exposure at Seveso. *American Journal of Industrial Medicine*, 16:119-125.
- Baker J and Hites R. 2000a. Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2879-2886.

- Baker J and Hites R. 2000b. Siskiwit lake revisited: time trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran deposition at Isle Royale, Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2887-2891.
- Bennett HD, McKone TE, Matthies M and Kastenbergh WE. 1998. General formulation of characteristic travel distance for semivolatile organic chemicals in a multimedia environment. *Environ. Sci. Technol.*, 32:4023-4030.
- Beurskens JEM, Mol GAJ, Barreveld HL, van Munste B and Winkels HL. 1993. Geochronology of priority pollutants in a sedimentation area of the Rhine River. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12: 1549-1566.
- Beurskens JEM, Winkels HJ, de Wolf J and Dekker CGC. 1994. Trends of priority pollutants in the Rhine during the last fifty years. *Water Science Technology*, 29:77- 85.
- Beyer A, Mackay D, Matthies M, Wania F and Webster E. 2000. Assessing long range transport potential of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 699-703.
- Beyer A, Wania F, Gouin T, Mackay D and Matthies M. 2003. Temperature dependence of the characteristic travel distance. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 766-771.
- Birnbaum LS. 1994. The mechanism of dioxin toxicity: relationship to risk assessment. *Environ. Health Prospect.*, 102 (Suppl. 9): 157-167.
- Bocio A, Domingo JL, Falcó G and Llobet JM. 2007. Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in fish and sea food from the Catalan (Spain) market. *Environ Int.*, 33:170-175.
- Bonn, BA. 1998a. Dioxins and furans in bed sediment and fish tissue of the Willamette Basin, Oregon, 1992-95. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 97-4082-D, 12 p.
- Bonn BA. 1998b. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentration profiles in sediment and fish tissue of the Willamette Basin, Oregon. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 729 -735.
- Bordajandi LR, Gómez G, Fernández MA, Abad E, Rivera J and González MJ. 2003. Study on PCBs, PCDDs/Fs, organochlorine pesticides, heavy metals and arsenic content in freshwater fish species from the River Turia (Spain). *Chemosphere*, 53: 163-171.

- Bradbury JP. 2000. Limnologic history of Lago de Patzcuaro, Michoacán, México for the past 48,000 years: impacts of climate and man. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 163: 69-95.
- Brenner M, Peplow AJ and Schelske CL. 1994.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *Limnol. Oceanogr.*, 227: 19-22.
- Brenner RC, Magar VS, Ickes JA, Foote EA, Abbott JE, Bingler LS and Crecelius EA. 2004. Long-term recovery of PCB-contaminated surface sediments at the Sangamo-Weston/Twelvemile Creek/Lake Hartwell superfund site. *Environ. Sci. Technol.*, 38:2328-2337.
- Brzuzny LP and Hites RA. 1995. Estimating the atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2090-2098.
- Brzuzny LP and Hites RA. 1996. Global mass balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1797-1804.
- Buchanan JB. 1984. Sediment analysis. In: Home NA and McIntyre AD (Eds). *Study of marine benthos*. Second edition. Blackwell Scientific Publications, p.p. 41-65.
- Buekens A, Cornelis E, Huang H and Dewettinck. 2000. Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes. *Chemosphere*, 40: 1021-1024.
- Bumb RR, Crummett WB, Cutie SS, Gledhill RJ, Hummel RH, Kagel RO, Lamparski LL, Luoma EV, Miller DL, Nestrick TJ, Shadoff LA, Stehl RH and Woods JS. 1980. Trace chemistries of fire: A source of chlorinated dioxins. *Science*, 210: 385-390.
- Burkhard LP, Cook PM and Lukasewycz MT. 2004. Biota-sediment accumulation factors for polychlorinated biphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in Southern Lake Michigan lake trout (*Salvelinus namaycush*). *Environ. Sci. Technol.*, 38: 5297-5305.
- Calvert, SE. 1966. Origin of diatom-rich, varved sediments from the Gulf of California. *J. Geol.*, 76, 546-565.
- Caramaschi F, Del Corno G, Favaretti C, Giambelluca SE, Montesarchio E and Fara GM. 1981. Chloracne following environmental contamination by TCDD in Seveso, Italy. *International Journal of Epidemiology*, 10:135-143.
- Carrillo L, Lavin MF and Palacios-Hernández E. 2002. Seasonal evolution of the geostrophic circulation in the northern Gulf of California. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 54: 157-173.

- Caserini S, Cernuschi S, Giugliano M, Grosso M, Lonati G and Mattaini P. 2004. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. *Chemosphere*, 54: 1279-1287.
- Castillo-Morales I y Bárcenas-Pazos C. 1998. Pentaclorofenol: toxicología y riesgos para el ambiente. *Madera y Bosques*, 4:21-37.
- CCA (Comisión para la Cooperación Ambiental). 1997. Rutas de los contaminantes. Comisión para la cooperación ambiental. Montreal. 46 p.
- Chacón TA. 1990. Una visión limnológica del lago de Pátzcuaro, Michoacán. *Boletín de la Coordinación de la Investigación Científica, UMSNH*, 15: 5-8.
- Choi JW, Miyabara Y, Hashimoto S and Morita M. 2002. Comparison of PCDD/F and coplanar PCB concentrations in Japanese human adipose tissue collected in 1970–1971, 1994–1996 and 2000. *Chemosphere*, 47: 591–597.
- Cleverly D, Monetti M, Phillips L, Cramer P, Heit M, McCarthy S, O'Rourke K, Stanley J and Winters D. 1996. A time-trends study of the occurrences and levels of CDDs, CDFs and dioxin-like PCBs in sediment cores from 11 geographically distributed lakes in the United States. *Organohalogen Compounds*, 28: 77-82.
- CNA (Comisión Nacional del Agua). 2008. Precipitación media anual de 1941-2005. México. [Web en línea]. Disponible en Internet en: <<http://smn.cna.gob.mx/>> [con acceso el 9 de enero de 2008].
- Commoner B, Bartlett PW, Eisl H and Couchot K. 2000. Long-range air transport of dioxin from North American sources to ecologically vulnerable receptors in Nunavut, Arctic Canada. Final Report to the North American Commission for Environmental Cooperation. 85 p.
- Conabio (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad). 2008. Pátzcuaro y cuencas endorréicas cercanas. Comisión nacional para el conocimiento y uso de la biodiversidad México. [Web en línea]. Disponible en Internet en:< [http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/regionalizacion/doctos/rhp\\_062.html](http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/regionalizacion/doctos/rhp_062.html)>. [con acceso el 9 de enero de 2008].
- Crosby DG, Beynon KI, Greve PA, Korte F, Still GG and Vonk JW. 1981. Environmental chemistry of pentachlorophenol. *Pure Appl. Chem.*, 53: 1051-1080.

- Czuczwa J and Hites RA. 1986. Airbone dioxins and dibenzofurans: sources and fate. *Environ. Sci. Technol.* 20: 195-200.
- Czuczwa JM and Hites RA. 1984. Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 444-450.
- Czuczwa JM, McVeety BD and Hites RA. 1985a. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments from Siskiwit Lake, Isle Royale. *Chemosphere*, 14: 623-626.
- Czuczwa JM, Niessen F and Hites RA. 1985b. Historical record of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in Swiss lake sediments. *Chemosphere*, 14:1175-1179.
- Dean WE Jr. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. *J. Sed. Petrol.*, 44: 242-248.
- DeWit CA, Jansson B, Strandell M, Jonsson P, Bergqvist PA, Bergek S, Kjeller LO, Rappe C, Olsson M and Slorach S. 1990. Results of the first year of the Swedish dioxin survey. *Chemosphere*, 20: 1473-1480.
- Domingo JL, Bocio A, Falcó G and Llobet JM. 2007. Benefits and risks of fish consumption. Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants. *Toxicology*, 230: 219-226.
- Duarte-Davison R, Sewart A, Alcock RE, Cousins ET and Jones KC. 1997. Exploring the balance between sources, deposition, and the environmental burden of PCDD/Fs in the U.K. terrestrial environment: an aid to identifying uncertainties and research needs. *Environ. Sci. Technol*, 31: 1-11.
- Eisenberg JNS, Bennett DH and McKone TE. 1998. Chemical dynamics of persistent organic pollutants: A sensitivity analysis relating soil concentration levels to atmospheric emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 115-123.
- Eitzer BD and Hites RA. 1989. Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo furans. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1396-1401.
- Eitzer BD. 1993. Comparison of point and nonpoint sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans to sediments of the Housatonic River. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1632- 1637.

- Fattore, E Benfenati E, Mariani E and Fanelli R. 1997. Patterns and sources of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments from the Venice Lagoon, Italy. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1777 –1784.
- Femeira AM and Vale C. 2001. Seasonal and inter-annual variations of PCB and ddt contents in the oyster *Crassostrea angulata* from the Sado Estuary (Portugal). *Ciencias Marinas*, 27: 255-268.
- Ferrario J, Byrne C and Cleverly D. 2000. 2,3,7,8-Dibenzo-p-dioxins in mined clay products from the United States: evidence for possible natural origin. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 4524-4532.
- Focant JF, Eppe G, Pirard C, Massart AC, André JE, De Paw E. Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and non-*ortho* PCBs in Belgian food stuffs. Assessment of dietary intake. *Chemosphere*, 48: 167-179.
- Gadomski D, Tysklind M, Irvine RL, Burns PC and Andersson R. 2004. Investigations into the vertical distribution of PCDDs and mineralogy in three ball clay cores from the United States exhibiting the natural formation pattern. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4956-4963.
- Gasiorowski M and Hercman H. 2005. Recent changes of sedimentation rates in three Vistula Oxbow Lakes determined by  $^{210}\text{Pb}$  dating. *Geochronometria*, 24: 33-39.
- Gaus C, Brunskill GJ, Connell DW, Prange J, Müller JF, Pöpke O and Weber R. 2002. Transformation processes, pathways, and possible sources of distinctive polychlorinated dibenzo-p-dioxin signatures in sink environments. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3542-3549.
- Gaus C, Brunskill GJ, Weber R, Pöpke O and Müller JF. 2001. Historical PCDD inputs and their source implications from dated sediment cores in Queensland (Australia). *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4597-4603.
- Geyer HJ, Schramm KW, Feicht EA, Behechti A, Steinberg C, Brüggemann R, Poiger H, Henkelmann B and Kettrup A. 2002. Half-lives of tetra-, penta-, hexa-, hepta-, and octachlorodibenzo-p-dioxin in rats, monkeys, and humans—a critical review. *Chemosphere*, 48: 631–644.

- Gobierno del Estado de Michoacán. 2005. Michoacán. Enciclopedia de los municipios de México. Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal, Gobierno del Estado de Michoacán. [Web en línea]. Disponible en Internet en: <<http://www.e-local.gob.mx/work/templates/enciclo/michoacan/econ.htm>>. [con acceso el 19 de diciembre de 2007].
- Gómara B, Bordajandi LR, Fernández MA, Herrero L, Abad E, Abalos M, Rivera J and González MJ. 2005. Levels and trends of polychlorinated dibenzo- *p*-dioxins/furans (PCDDs/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) in spanish commercial fish and shellfish products, 1995-2003. *J. Agric. Food Chem.*, 53: 8406-8413.
- Gotz R and Schumacher E. 1990. Polychlorierte dibenzo-*p*-dioxine (PCDDs) und Polychlorierte dibenzofurane (PCDFs) in sedimenten und fischen Aus Dem Hamburger Hafen. *Chemosphere*, 20: 51-73.
- Gotz, R and Lauer R. 2003. Analysis of sources of dioxin contamination in sediments and soils using multivariate statistical methods and neural networks. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 5559–5565.
- Green NJL, Hassanin A, Johnston AE and Jones KC. 2004. Observations on historical, contemporary, and natural PCDD/FS. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 715-723.
- Gribble GW. 1994. The Natural production of chlorinated compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 310A-319A.
- Guerzoni S, Rossini P, Molinaroli E, Rampazzo G and Raccanelli S. 2004. Is the lagoon of Venice healthy? A look at budgets and pathways of POP's in Venice. *Organohalogen Compounds*, 66: 1448-1454.
- Guezennec J, Rocchiccioli F, Maccaron-Gomez B, Khelifa N, Dussauze J and Rimbault A. 1998. Occurrence of 3-hydroxyalkanoic acids in sediments from the Guaymas basin (Gulf of California). *FEMS Microbiology Ecology*, 26: 335-344.
- Gutiérrez V, García A, Rosas A, Velasco H, Gómez J and Ramos G. 2002. Informe de la situación y los conocimientos actuales sobre las principales fuentes y emisiones de dioxinas en México. Instituto Nacional de Ecología. México 2002.

- Gutiérrez-Galindo EA, Flores-Muñoz G, Villa-Andrade M and Villaescusa-Celaya JA. 1988. Organochlorine insecticides in fishes from the Mexicali Valley, Baja California, Mexico. *Ciencias Marinas*, 14: 1-22.
- Gutiérrez-Galindo EA., Flores-Muñoz G and López-Mendoza JA. 1984. DDT in the cultured oyster *Crassostrea gigas* (Thunberg) in San Quintín Bay, Baja California. *Ciencias Marinas*, 10: 17-30.
- Hagenmaier H and Walczok M. 1996. Time trends in levels, patterns, and profiles for PCDD/PCDFs in sediment cores of Lake Constance. *Organohalogen Compounds*, 28: 101-104.
- Hansson M, Barregard L, Sallsten G, Svensson BG and Rappe C. 1997. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran levels and patterns in polyvinylchloride and chloralkali industry workers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 70: 51-56.
- Hatanaka T, Kitajima A and Takeuchi. 2005. Role of chlorine in combustion field in formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during waste incineration. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 9452-9456.
- Heiri O, Lotter AF and Lemcke G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolim.*, 25: 101-110.
- HELCOM. 1996. Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989-1993. Background document. *Balt. Sea Environ.*, 64, 1-252
- Hilscherova K, Kankan KC, Nakata H, Hanari N, Yamashita N, Bradley PW, McCabe JM, Taylor AB and Gipsy JP. 2003. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans concentration profiles in sediments and flood-plain soils of the Tittabaeassee River, Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 468-474.
- Hoekstra EJ, De Leer WB and Brinkman UT. 1999. Natural formation of chlorinated phenols, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans in soil of a Douglas Fir forest. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2543-2549.
- Hori T, Nakagawa R, Tobiishi K, Iida T, Tsutsumi T, Sasaki K and Toyoda M. 2005. Effects of cooking on concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and related compounds in fish and meat. *J. Agric. Food Chem.*, 53: 8820-8828.

- Huang WH, Zheng G and Lu XH. 2003. Prediction of n -octanol/water partition coefficients for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins using a general regression neural network. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 376: 680-685.
- Hummel H, UitOudeGroeneveld JP, Nieuwenhuize J, Van Liere JM, Bogaards RH and De Wolf L. 1989. Relationship between PCB concentrations and reproduction in mussels *Mytilus edulis*. *Mar. Environ. Res.*, 28: 489–493.
- IARC, 1997. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 69. Polychlorinated Dibenzo-*para*-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.
- Im SH, Strause KD, Giesy JP, ChangYS, Matsuda M and Wakimoto T. 2004. Concentrations and accumulation profiles of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in aquatic tissues, and ambient air from South Korea. *Chemosphere*, 55: 1293-1302.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). 2005. Censo de población y vivienda 2005. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México. [Base de datos en línea]. Disponible en Internet en: <http://www.inegi.gob.mx/est/contenidos/espanol/sistemas/censo2005/localidad/iter/default.asp?s=est&c=10395> [con acceso el 25 de agosto de 2008].
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). 2008. Regiones y cuencas hidrológicas. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México. [Web en línea]. Disponible desde internet en: <http://mapserver.inegi.gob.mx/geografia/espanol/estados/bc/rh.cfm> [con acceso el 27 de febrero de 2008].
- Isosaari P, Kohonen T, Kiviranta H, Tuomisto J and Vartiainen T. 2000a. Assessment of levels, distribution, and risks of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the vicinity of a vinyl chloride monomer production plant. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2684-2689.
- Isosaari P, Kankaanpää H, Mattila J, Kiviranta H, Verta M, Salo S and Vartiainen T. 2002b. Spatial distribution and temporal accumulation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in the Gulf of Finland. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2560-2565.

- Isosaari P, Pajunen H and Vartiainen T. 2002c. PCDD/F and PCB history in dated sediments of a rural lake. *Chemosphere*, 47: 575–583.
- Jackson JA, Diliberto JJ and Birnbaum LS. 1993. Estimation of octanol-water partition coefficients and correlation with dermal absorption for several polyhalogenated aromatic hydrocarbons. *Toxicol. Sci.*, 21: 334-344.
- Jacobs M, Ferrario J and Byrne C. 2002. Investigation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzo-p-furans and selected coplanar biphenyls in Scottish farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Chemosphere*. 47:183-191.
- Jiménez B, Merino R, Rodríguez-Estrella R, Gómez G, Rivera L, González MJ, Abad E and Rivera J. 2005. Results and evaluation of the first study of organochlorine contaminants (PCDDs, PCDFs, PCBs and DDTs), heavy metals and metalloids in birds from Baja California, Mexico. *Environmental Pollution*, 133: 139-146.
- Jurado E, Jaward F, Lohmann R, Jones KC, Simoä R and Dachs J. 2005. Wet deposition of persistent organic pollutants to the global oceans. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 2426-2435.
- Kim JG, Kim KS, Joo CH and You JC. 2000. Exposure of PCDD/Fs via air and food in Koreans. *Organohalogen Compounds*, 47: 314–317.
- Kiviranta H, Hallikainen A, Ovaskainen ML, Kumpulainen J and Vartiainen T. 2001. Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in Finland. *Food Add. Contam.*, 18: 945–953.
- Kjeller LO and Rappe C. 1994. PCDD and PCDF in a sediment core from the Baltic Proper. *Organohalogen Compounds*, 20: 115-120.
- Koester CJ and Hites RA. 1992. Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1375-1382.
- Kumar KS, Kannan K, Paramasivan ON, Shanmuga-Sundaram VP, Nakanishi J and Masunaga S. 2001. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in human tissues, meat, fish, and wildlife samples from India. *Chemosphere*, 35: 3448-3455.
- Lamparski LL, Stehl RH and Johnson RL. 1980. Photolysis of pentachlorophenol-treated wood. Chlorinated dibenzo-p-dioxin formation. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 196-200.

- Lee WS, Chang-Chien GP, Wang LC, Lee WJ, Tsai PJ, Wu KY and Lin C. 2004. Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4937-4944.
- Liaghati T, Preda M and Cox M. 2003. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environmental International*, 29: 935-948.
- Llobet JM, Domingo JL, Bocio A, Casas C, Teixidó A and Müller L. 2003. Human exposure to dioxins through the diet in Catalonia, Spain: carcinogenic and non-carcinogenic risk. *Chemosphere*, 50: 1193-1200.
- Lohman K and Seigneur C. 2001. Atmospheric fate and transport of dioxins: local impacts. *Chemosphere*, 45: 161-171.
- Loonen H, Tonkes M, Parsons JR and Govers HA. 1994. Bioconcentration of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in guppies after aqueous exposure to a complex PCDD/PCDF mixture: Relationship with molecular structure. *Aquatic Toxicology*, 30: 153-169.
- MacDonald RW, Cretney WJ, Crewe N and Paton DW. 1992. A history of octachlorodibenzo-*p*-dioxin, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran, and 3,3',3'- tetrachlorobiphenyl contamination in Howe Sound, British Columbia. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1544-1550.
- MacDonald RW, Ikonomou MG and Paton DW. 1998. Historical inputs of PCDDs, PCDFs, and PCBs to a British Columbia Interior Lake: The effect of environmental controls on pulp mill emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 331-337.
- Mackay D, Shiu WY and Ma KC. 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume 11. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans. Lewis Publishing Company, Chelsea, MI.
- Mai B, Zeng EY, Luo X, Yang Q, Zhang G, Li X, Sheng G, and Fu J. 2005. Abundances, depositional fluxes, and homologue patterns of polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from the Pearl River Delta, China. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 49-56.
- Marinone SG. 2006. A numerical simulation of the two- and three-dimensional Lagrangian circulation in the northern Gulf of California. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 68: 93-100.

- McKee P, Burt A, McCurvin D, Hollinger D, Clement R, Sutherland D and Neaves W. 1990. Levels of dioxins, furans and other organic contaminants in harbour sediments near a wood preserving plant using pentachlorophenol and creosote. *Chemosphere*, 20: 1679-1685.
- Méndez L, Salas-Flores LM, Arreola-Lizarraga A, Álvarez-Castañeda ST and Acosta B. 2002. Heavy Metals in Clams from Guaymas Bay, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68:217-223.
- Metcalf SE, Street-Perrott FA, Brown RB, Hales PE, Perrott RA and Steininger FM. 1989. Late holocene human impact on lake basins in Central Mexico. *Geoarchaeology*, 4: 119-141.
- Michalek JE and Tripathi RC. 1999. Pharmacokinetics of TCDD in veterans of Operation Ranch Hand: 15 year follow-up. *J. Toxicol. Environ. Health*, 57: 369-378.
- Müller JF, Gaus C, Prange JA, Pöpke O, Poon KF, Lam MHW and Lam PKS. 2002. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in sediments from Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 45: 372-378.
- Oehme M, Mane S, Brevik EM, and Knutzen J. 1989. Determination of polychlorinated dibenzofuran (PCDF) and dibenzo-p-dioxin (PCDD) levels and isomer patterns in fish, crustacea, mussel and sediment samples from a fjord region polluted by Mg-production. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 335: 987-997.
- Ogura I, Masunaga S and Nakanishi J. 2001. Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink. *Chemosphere*, 45:173-183.
- Park S, Kim SJ, Kim K, Lee D and Kim J. 2004. Influence of an industrial waste incinerator as assessed by the levels and congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3820-3826.
- Partida-Guérrez, Villaescusa JA, Macías-Zamora JV y Castellón FF. 2003. Contaminantes orgánicos persistentes en núcleos de sedimento de la región sur de la Cuenca de las Californias. *Ciencias Marinas*, 29: 521-534.
- Pearson R, Swackhamer DL, Eisenreich SJ and Long DT. 1997. Concentrations, accumulations, and inventories of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2903-2909.

- Pearson RF, Swackhamer DL and Eisenreich SJ. 1995. Concentrations, inventories, and accumulations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the sediments of the Great Lakes. *Organohalogen Compounds*, 24: 267-271.
- Pérez-Morga N. 2004. Características de la circulación y dispersión de contaminantes frente al arroyo El Gallo, en la Bahía de Todos Santos, B.C., México. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California. 128 p.
- Pirkle JL, Wolfe WM, Patterson DG, Needham LL, Michalek JE, Miner JC, Peterson MR and Phillips DL. 1989. Estimates of the half-life of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in Vietnam veterans of Operation Ranch Hand. *J. Toxicol. Environ. Health*, 27: 165-171.
- Piskorska-Pliszczynska J, Adam Grochowalski A, Wijaszka T and Kowalski B. 2004. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in muscle of South Baltic Sea fish – preliminary study. *Bull. Vet. Inst. Pulawy*, 48: 283-288
- Poland A and Knutson JC. 1982. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin and related halogenated aromatic hydrocarbons: Examination of the mechanism of toxicity. *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 22: 517-554.
- RAPAM, Arnika, IPEN. 2005. Dioxin, PCBs and Waste WG 2005: Contamination of chicken eggs near the Pajaritos Petrochemical Complex in Coatzacoalcos, Veracruz, Mexico by dioxins, PCBs and hexachlorobenzene. Available at [www.ipen.org](http://www.ipen.org). 6 April 2005.
- Rappe C, Bergquist PA, Kjeller LO, Swason S, Belton T, Ruppel B, Lockwood K and Kahn PC. 1991. Levels and patterns of PCDD and PCDF contamination in fish, crabs and lobsters from Newark Bay and the New York Bight. *Chemosphere*, 22: 239-266.
- Rappe C. 1994. Dioxin, patterns and source identification. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 348: 63 - 75.
- Reed LW, Hunt GT, Maisel BE, Hoyt M, Keefe D, Hackney P. 1990. Baseline assessment of PCDDs/PCDFs in the vicinity of the Elk River, Minnesota, generating station. *Chemosphere*, 21:159-171.
- Reiner EJ, Clement RE, Okey AB and Marvin CH. 2006. Advances in analytical techniques for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like PCBs. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386: 791-806.

- Richter S and Johnke B. 2004. Status of PCDD/F-emission control in Germany on the basis of the current legislation and strategies for further action. *Chemosphere*, 54: 1299–1302.
- Roots O, Simm M, Järv L, Henkelmann B and Schramm KW. 2004. Levels of PCDD/Fs and "dioxin like" PCBs in the perch from the North-eastern part of the Baltic Sea. *Organohalogen Compounds*, 66: 1691-1694.
- Safe S H, Brown KW, Donnelly KC, Anderson CS, Markiewicz KV, MacLachlan MS, Reischl A and Hutzinger O. 1992. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans associated with wood-preserving chemical sites. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 394-396.
- Safe SH. 1986. Comparative toxicology and mechanism of action of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 26: 371-398.
- Sakai S, Deguchi S, Urano S, Takatsuki H, Megumi K, Sato T and Weber R. 1998. Time trends of PCDDs/DFs in sediments from Osaka Bay and Lake Biwa. *Organohalogen Compounds*, 39: 359-362.
- Sakurai T, Suzuki N and Morita M. 2002. Examination of dioxin fluxes recorded in dated aquatic-sediment cores in the Kanto region of Japan using multivariate data analysis. *Chemosphere*, 46: 1359-1365.
- Sakurai T, Suzuki N, Masunaga S and Nakanishi J. 1998. Origin attribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sediment and soil from a Japanese freshwater lake area through congener-specific data analysis. *Chemosphere*, 40: 627-640.
- Sanchez-Cabeza JA, Masqué P and Ani-Ragolta I. 1998. <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 227: 19-22.
- Schramm KW, Juttner I, Winkler R, Steinberg C and Kettrup A. 1994. PCDD/CDF in recent and historical sediment layers of two German lakes. *Organohalogen Compounds*, 20: 179-182.
- Schuhmacher M, Nadal M and Domingo JL. 2004. Levels of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in soils and vegetation in an area with chemical and petrochemical industries. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1960-1969.

- SEMARNAP (Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca). 1996. Programa de áreas naturales protegidas de México 1995-2000. Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Instituto Nacional de Ecología. México D.F. 158 p.
- SEMARNAP. 1998. Anuario estadístico de pesca 1997. Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca. México.
- Shelepchikov A, Kluyev N, Shenderyuk VV, Baholdina LP and Brodsky ES. 2003. Contamination of russian baltic fish by PCDD/F. *Organohalogen Compounds*, 62: 152-156.
- Silk PJ, Lonergan GC, Arsenault TL and Boyle CD. 1997. Evidence of natural organochlorine formation in peat bogs. *Chemosphere*, 35: 2865-2880.
- Smith RM, O'Keefe PW, Aldous K, Briggs R, Hilker D and Connor S. 1992. Measurement of PCDFs and PCDDs in air samples and lake sediments at several locations in upstate New York. *Chemosphere*, 25:95-98.
- Smith RM, O'Keefe PW, Hilker D, Connor S and Posner E. 1995. Direct and indirect contributions of atmospheric PCDDs and PCDFs to Hudson River national estuarine research reserve sediment cores. *Organohalogen Compounds*, 24: 141-145.
- Smith RM, O'Keefe PW, Hilker DR, Bush B, Connor S, Donnelly R, Storm R and Liddle M. 1993. The historical record of PCDDs, PCDFs, PAHs, PCBs, and lead in Green Lake, New York - 1860 to 1990. *Organohalogen Compounds*, 20: 215-218.
- Smith SV, Ibarra-Obando SE, Díaz-Castañeda V, Aranda-Manteca FJ, Carriquiry JD, Popp BN and Gonzalez-Yajimovich O. 2008. Sediment Organic Carbon in Todos Santos Bay, Baja California, Mexico. *Estuaries and Coasts*, 31:719-727.
- Spinnel E, Danielsson C and Haglund P. 2008. Rapid and cost-effective analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in soil, fly ash and sediment certified reference materials using pressurized liquid extraction with an integrated carbon trap. *Anal. Bioanal. Chem.*, 390: 411-417.
- Sutherland RA. 1998. Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. *Hidrobiologia*, 389: 153-167.
- Svenson A, Kjeller LO and Rappe C. 1989. Enzyme-Mediated formation of 2,3,7,8-tetra substituted chlorinated dibenzo-p-dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 900-902.

- Taioli E, Marabelli R, Scortichini G, Migliorati G, Pedotti P, Cigliano A, Caporale V and on behalf of GLEV. 2005. Human exposure to dioxins through diet in Italy. *Chemosphere*, 61: 1672–1676.
- Ten Tusscher GW and Kappe JG. 2004. Perinatal dioxin exposure and later effects – A review. *Chemosphere*, 54: 1329-1336.
- Teske A, Hinrichs KU, Edgcomb V, de Vera-Gómez A, Kysela D, Sylva SP, Sogin ML and Jannasch HW. 2002. Microbial diversity of hydrothermal sediments in the Guaymas Basin: Evidence of anaerobic methanotrophic communities. *Applied and Environmental Microbiology*, 68: 1994-2007.
- Tsutsumi T, Yanagi T, Nakamura M, Kono Y, Uchibe H, Iida T, Hori T, Nakagawa R, Tobiishi K, Matsuda R, Sasaki K and Toyoda M. 2001. Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs from food in Japan. *Chemosphere*, 45: 1129–1137.
- Tysklind M, Fängmark I, Marklund S, Lindskog A, Thaning L and Rappe C. 1993. Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2190-2197.
- UNEP. 1999. Dioxin and furan inventories: National and regional emissions of PCDD/PCDF, United Nations Environment Programm.
- US EPA (Environmental Protection Agency). 1993. Interim report on data and methods for assessment of 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxin risks to aquatic wildlife, EPA/600/R-93/055, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- US EPA (Environmental Protection Agency). 1994. Method 1613. Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. Office of Water Engineering and Analysis Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 89 p.
- US EPA (Environmental Protection Agency). 1998. The Inventory of sources of dioxin in the United States, EPA/600/P-98/002Aa, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- US EPA (Environmental Protection Agency). 1999. Fact Sheet: Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Related Compounds Update: Impact on Fish Advisories, EPA-823-F-99-015, Office of Water, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

- US EPA (Environmental Protection Agency). 2003. Exposure and human health reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) and related compounds National Academy Sciences (NAS) Review Draft, Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds, Volume 1: Sources of Dioxin-Like Compounds in the United States, EPA/600/P-00/001Cb, Exposure Assessment and Risk Characterization Group National Center for Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Valette-Silver. 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*, 19: 577-588.
- van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC, Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy GP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen R, Liem D, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Wærn F and Zacharewski T. 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106: 775-792.
- van Pul WAJ, de Leeuw FAAM, van Jaarsveld JA and van Der Gaag MA. 1998. The potential for long-range transboundary atmospheric transport. *Chemosphere*, 37: 113-141.
- Vartiainen T, Lampi P, Tolonen K and Tuomisto J. 1995. Polychlorodibenzo-*p*-dioxin and polychlorodibenzofuran concentrations in lake sediments and fish after a ground water pollution with chlorophenols. *Chemosphere*, 30: 1439-1451.
- Veres DS. 2002. A comparative study between loss on ignition and total carbon analysis on minerogenic sediments. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*, XLVII: 171-182.
- Vieth B, Heinrich-Hirsch B and Mathar W. 2000. Trends in dioxin intake and human milk levels in Germany. *Organohalogen Compounds*, 47: 300-303.
- Vikelsee J and Andersen HV. 2004. Dioxin in Danish Air. *Organohalogen Compounds*, 66: 2203-2208.
- Vives I, Grimalt JO, Ventura M, Catalan J and Rosseland BO. 2005. Age dependence of the accumulation of organochlorine pollutants in brown trout (*Salmo trutta*) from a remote high mountain lake (Redó, Pyrenees). *Environ. Pollut.*, 2: 343-350.
- Wang S, Lin C, Guo YL, Ling L, Chou W and Chang LW. 2004. Infant Exposure to polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls (PCDD/Fs, PCBs) – correlation between prenatal and postnatal exposure. *Chemosphere*, 54: 1459-1473.

- Wania F. 2003. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1344-1351.
- Wu WZ, Schramm KW, Xu Y and Kettrup A. 2001. Accumulation and partition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in the muscle and liver of fish. *Chemosphere*, 43: 633- 641.
- Yale, 2001. The use of sediment cores to track persistent pollutants in Washington State, a review. Washington State Department of Ecology, publication No. 01-03-001. 44 p.
- Yan B, Abrajano TA, Bopp FR, Chaky DA, Benedict LA and Chillrud SN. 2005. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 7012-7019.
- Yang YH, Chang YS, Kim BH, Shin DC and Ikonomou MG. 2002. Congener-distribution patterns and risk assessment of polychlorinated biphenyls, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Korean human milk. *Chemosphere*, 47: 1087-1095.
- Yao Y, Masunaga S, Takada H and Nakanishi J. 2002. Identification of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran and coplanar polychlorinated biphenyls sources in Tokyo Bay, Japan. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21: 991- 998.
- Zhang Q and Jiang G. 2005. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 61: 314-322.

## 7. ANEXOS

Tabla XI. Composición de los estándares usados durante el procesamiento de las muestras.

Compuesto	Estándar de compuestos marcados (ng mL <sup>-1</sup> )	Estándar de compuestos Nativos (ng mL <sup>-1</sup> )	Estándar de purificación (ng mL <sup>-1</sup> )	Estándar Interno (ng mL <sup>-1</sup> )
2,3,7,8-TCDD	—	40	—	—
1,2,3,7,8-PeCDD	—	200	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDD	—	200	—	—
1,2,3,6,7,8-HxCDD	—	200	—	—
1,2,3,7,8,9-HxCDD	—	200	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	—	200	—	—
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	—	400	—	—
2,3,7,8-TCDF	—	40	—	—
1,2,3,7,8-PeCDF	—	200	—	—
2,3,4,7,8-PeCDF	—	200	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDF	—	200	—	—
1,2,3,6,7,8-HxCDF	—	200	—	—
1,2,3,7,8,9-HxCDF	—	200	—	—
2,3,4,6,7,8-HxCDF	—	200	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	—	200	—	—
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	—	200	—	—
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	—	400	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	200	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	—	—	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	—	—	—
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	—	—	40	—
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	—	—	—	200
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	—	—	—	200

Tabla XII. Iones monitoreados en el análisis de PCDDs/Fs por GC-HRMS y su razón isotópica teórica.

Analito	Masa exacta de los iones monitoreados (tipo)		Razón teórica de la abundancia de iones
	Primer ión	Segundo ión	
TCDF	303.9016 (M)	305.8987 (M+2)	0.77
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TCDF	315.9419 (M)	317.9389 (M+2)	0.77
TCDD	319.8965 (M)	321.8936 (M+2)	0.77
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TCDD	331.9368 (M)	333.9339 (M+2)	0.77
PeCDF	339.8597 (M+2)	341.8567 (M+4)	1.55
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDF	351.9000 (M+2)	353.8970 (M+4)	1.55
PeCDD	355.8546 (M+2)	357.8516 (M+4)	1.55
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDD	367.8949 (M+2)	369.8919 (M+4)	1.55
HxCDF	373.8208 (M+2)	375.8187 (M+4)	1.24
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDF	383.8639 (M)	385.8610 (M+2)	0.51
HxCDD	389.8157 (M+2)	391.8127 (M+4)	1.24
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDD	401.8559 (M+2)	403.8529 (M+4)	1.24
HpCDF	407.7818 (M+2)	409.7789 (M+4)	1.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDF	417.8253 (M)	419.8220 (M+2)	0.44
HpCDD	423.7766 (M+2)	425.7737 (M+4)	1.05
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDD	435.8169 (M+2)	437.8140 (M+4)	1.05
OCDF	441.7828 (M+2)	443.7399 (M+4)	0.89
OCDD	457.7377 (M+2)	459.7348 (M+4)	0.89
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	469.7779 (M+2)	471.7750 (M+4)	0.89

Tabla XIII. Curva de calibración.

Compuesto	Concentración (ng mL <sup>-1</sup> )				
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
<b>PCDDs y PCDFs nativos</b>					
2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
2,3,7,8-TCDF	0.5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.5	10	50	200	1000
OCDD	5.0	20	100	400	2000
OCDF	5.0	20	100	400	2000
<b>PCDDs y PCDFs marcados</b>					
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	200	200	200	200
<b>Estándar de purificación</b>					
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
<b>Estándares internos</b>					
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100

Tabla XIV. Porcentaje de recuperación de los compuestos marcados en muestras las muestras de sedimento (n=43) y criterio de aceptación de acuerdo con el método 1613 de EPA.

Compuesto	Porcentaje de recuperación (promedio±desviación estándar)	Criterio de aceptación
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	85±11	25-164
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	81±16	24-169
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	81±12	25-181
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	86±12	24-185
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	86±13	21-178
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	103±13	32-141
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100±18	28-130
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	102±24	26-152
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	113±39	26-123
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	103±17	29-147
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	113±27	28-136
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	96±12	23-140
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	99±24	28-143
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	104±25	26-138
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	68±14	17-157
$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	96±16	35-197

Tabla XV. Porcentaje de recuperación de los compuestos marcados en muestras las muestras de tejido de peces (n=40) y criterio de aceptación de acuerdo con el método 1613 de EPA.

Compuesto	Porcentaje de recuperación (promedio±desviación estándar)	Criterio de aceptación
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	70±9	25-164
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	63±11	24-169
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	68±15	25-181
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	78±17	24-185
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	71±23	21-178
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	96±24	32-141
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	109±13	28-130
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	115±30	26-152
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	110±12	26-123
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	112±22	29-147
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	121±14	28-136
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	96±37	23-140
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	119±21	28-143
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	119±17	26-138
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	90±15	17-157
$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD	106±26	35-197

Tabla XVI. Valores certificados del sedimento de referencia DX-2 (Wellington Labs) y las concentraciones obtenidas en este estudio.

Compuesto	Valor certificado (pg g <sup>-1</sup> )	Concentración promedio ±DE (pg g <sup>-1</sup> )
2,3,7,8-TCDD	262 ± 51	213±38
1,2,3,7,8-PeCDD	28 ± 14	23±4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	25 ± 8	27±11
1,2,3,6,7,8-HxCDD	85 ± 33	58±9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	58 ± 19	44±6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	757 ± 320	723±221
OCDD	4402 ± 1257	4325±1071
2,3,7,8-TCDF	134 ± 61	79±7
1,2,3,7,8-PeCDF	46 ± 10	53±14
2,3,4,7,8,-PeCDF	88 ± 28	91±24
1,2,3,4,7,8-HxCDF	825 ± 348	676±202
1,2,3,6,7,8-HxCDF	153 ± 61	113±15
2,3,4,6,7,8-HxCDF	70 ± 47	41±21
1,2,3,7,8,9-HxCDF	36 ± 45	32±21
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3064 ± 745	2763±426
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	152 ± 84	123±42
OCDF	7830 ± 3087	7529±1763

Tabla XVII. Valores certificados de tejido de pescado de referencia WMF-01 (Wellington Labs) y las concentraciones obtenidas en este estudio.

Compuesto	Valor certificado (pg g <sup>-1</sup> )	Concentración promedio ±DE (pg g <sup>-1</sup> )
2,3,7,8-TCDD	13.10±4.40	8.70±3.40
1,2,3,7,8-PeCDD	2.72±1.30	3.86±1.30
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.22*±0.30	0.49±0.30
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.88±0.40	0.85±0.48
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.27*±0.40	0.04±0.09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.59*±0.70	0.54±0.84
OCDD	3.91*±6.20	2.53±2.79
2,3,7,8-TCDF	13.10±4.90	8.70±3.40
1,2,3,7,8-PeCDF	1.53*±1.40	2.45±1.05
2,3,4,7,8,-PeCDF	7.15±2.20	5.02±1.76
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.86*±1.00	0.25±0.55
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.51*±0.70	1.17±0.60
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.68*±1.20	1.79±1.67
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.25*±0.40	0.01±0.02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.01*±1.90	0.89±0.58
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.30*±0.50	0.01±0.02
OCDF	1.38*±2.10	1.00±1.20

\* Valores provisionales según el certificado de referencia.

Tabla XVIII. Porcentaje de arcillas (partículas < 3.9  $\mu\text{m}$ ), limos (de 3.9 a < 62.5  $\mu\text{m}$ ), arenas (de 62.5  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ ) y materia orgánica (MO) en los núcleos de la Bahía de Todos los Santos y la Cuenca de Guaymas.

Segmento (cm)	Bahía de Todos los Santos				Cuenca de Guaymas		
	Arcillas	Limos	Arenas	MO	Arcillas	Limos	Arenas
0-1	5.5	54.2	40.3	5.3	6.9	59.0	34.1
1-2	5.6	66.0	28.4	5.2	7.0	57.4	35.6
2-3	5.7	67.4	26.9	5.2	7.5	66.1	26.4
3-4	5.7	68.0	26.3	5.1	7.6	68.8	23.6
4-5	6.2	70.8	23.0	4.5	7.0	66.5	26.5
5-6	5.8	71.3	22.9	5.0	6.9	65.3	27.8
6-7	6.3	59.6	34.1	5.0	6.4	63.5	30.1
7-8	6.6	70.0	23.4	5.6	6.6	64.6	28.8
8-9	5.6	65.0	29.4	5.9	6.4	64.0	29.6
9-10	7.5	75.6	16.9	6.1	6.9	66.4	26.7
10-11	6.9	74.3	18.8	7.1	5.7	52.5	41.8
11-12	7.3	70.5	22.2	---*	5.4	51.5	43.1
12-13	7.1	74.2	18.7	7.3	8.1	65.8	26.1
13-14	7.8	75.9	16.3	6.8	7.5	64.0	28.5
14-15	7.0	75.3	17.7	7.4	10.3	74.2	15.5
15-16	7.6	75.9	16.5	7.4	9.1	63.9	27.0
16-17	7.4	75.8	16.8	7.7	10.2	72.4	17.4
17-18	7.3	76.9	15.8	7.4	7.2	63.7	29.1
18-19	7.6	76.1	16.3	7.6	5.5	72.1	22.4
19-20	7.7	75.9	16.4	7.2	5.6	57.8	36.6

\*---. Sin muestra suficiente para realizar el análisis.

Tabla XIX. Porcentaje de arcillas (partículas < 3.9  $\mu\text{m}$ ), limos (de 3.9 a < 62.5  $\mu\text{m}$ ), arenas (de 62.5  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ ) y materia orgánica (MO) en los núcleos de la costa de Tabasco y el Lago de Pátzcuaro.

Segmento (cm)	Costa de Tabasco			Lago de Pátzcuaro			
	Arcillas	Limos	Arenas	Arcillas	Limos	Arenas	MO
0-2	21.2	71.0	7.8	2.3	20.8	76.9	11.6
2-4	18.4	74.9	6.7	3.8	20.2	76.0	13.1
4-6	17.6	76.0	6.4	1.9	14.2	83.9	13.0
6-8	18.9	74.5	6.6	1.5	17.7	80.8	13.2
8-10	18.1	75.2	6.7	2.3	20.2	77.5	9.9
10-12	17.3	76.3	6.4	4.6	14.9	80.5	12.5
12-14	20.6	74.4	5.0	4.9	10.0	85.1	11.8
14-16	21.2	73.7	5.1	4.2	17.4	78.4	11.9
16-18	18.1	74.4	7.5	6.5	13.3	80.2	11.0
18-20	16.2	73.7	10.1	27.0	26.2	46.8	10.2
20-22	18.1	73.4	8.5	19.8	18.6	61.6	10.3

Tabla XX. Concentración de PCDDs y  $\Sigma$ PCDDs/PCDFs en el núcleo de la Bahía de Todos los Santos (pg g<sup>-1</sup> peso seco).

Segmento (cm)	2,3,7,8- TCDD	1,2,3,7,8- PeCDD	1,2,3,4,7,8- HxCDD	1,2,3,6,7,8- HxCDD	1,2,3,7,8,9- HxCDD	1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	OCDD	$\Sigma$ PCDDs	$\Sigma$ PCDDs/Fs
0-1	0.14	0.26	0.21	0.37	0.46	4.63	41.6	47.7	53.3
1-2	0.12	0.22	nd	0.34	0.38	4.97	43.6	49.6	56.2
2-3	0.14	nd	0.13	0.21	0.31	2.91	24.1	27.8	31.7
3-4	0.11	nd	nd	0.17	0.27	2.16	16.6	19.3	21.6
4-5	nd	nd	nd	0.24	0.36	3.26	26.6	30.4	34.4
5-6	nd	nd	nd	0.18	0.30	2.18	17.8	20.5	22.8
6-7	nd	nd	nd	0.19	0.24	2.16	18.0	20.6	22.8
7-8	nd	nd	0.07	0.14	0.22	1.98	16.9	19.3	21.3
8-9	nd	nd	nd	0.13	0.20	1.53	12.7	14.6	16.3
9-10	nd	nd	0.32	0.42	0.39	1.50	11.9	14.6	18.1
10-11	nd	nd	0.16	0.25	0.43	1.37	11.8	14.0	18.0
11-12	nd	nd	nd	0.15	0.34	1.02	8.9	10.4	12.1
12-13	nd	nd	nd	nd	nd	0.66	6.4	7.1	8.0
13-14	nd	nd	nd	nd	nd	0.81	12.3	13.2	14.2
14-15	nd	nd	nd	nd	0.22	0.56	6.2	7.0	7.7
15-16	0.21	nd	nd	nd	nd	0.89	6.5	7.6	8.8
16-17	nd	nd	nd	0.14	0.27	0.97	8.4	9.7	11.3
17-18	nd	nd	nd	nd	0.18	0.99	8.3	9.5	11.7
18-19	nd	0.21	0.11	0.14	0.28	0.98	7.6	9.3	11.1
19-20	nd	nd	nd	nd	0.28	0.86	8.1	9.2	11.3

Tabla XXI. Concentración de PCDFs en el núcleo de la Bahía de Todos los Santos (pg g<sup>-1</sup> de peso seco).

Segmento (cm)	2,3,7,8- TCDF	1,2,3,7,8- PeCDF	2,3,4,7,8- PeCDF	1,2,3,4,7,8- HxCDF	1,2,3,6,7,8- HxCDF	2,3,4,6,7,8- HxCDF	1,2,3,7,8,9- HxCDF	1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	OCDF	Σ PCDFs
0-1	nd	0.20	0.31	0.25	0.17	0.22	0.15	1.04	0.16	3.14	5.64
1-2	nd	nd	0.24	0.19	0.14	0.18	0.10	1.16	0.11	4.46	6.57
2-3	nd	0.12	0.22	0.12	0.11	0.15	0.08	0.83	0.07	2.19	3.88
3-4	nd	0.07	0.14	0.09	0.07	0.10	0.05	0.52	0.04	1.26	2.34
4-5	nd	0.09	0.20	0.12	0.08	0.12	0.05	0.77	0.07	2.50	3.98
5-6	nd	nd	0.15	0.10	0.08	0.12	nd	0.50	nd	1.34	2.29
6-7	nd	0.05	0.17	0.08	0.07	0.09	nd	0.48	nd	1.24	2.18
7-8	nd	nd	nd	0.08	0.06	0.09	0.03	0.44	nd	1.28	1.98
8-9	nd	0.08	0.15	0.07	0.06	0.08	0.03	0.38	0.03	0.86	1.72
9-10	nd	0.28	0.40	nd	nd	0.33	nd	0.55	nd	1.97	3.54
10-11	nd	nd	0.34	0.26	nd	nd	nd	0.41	0.25	2.74	3.99
11-12	0.13	0.11	0.16	nd	0.11	nd	nd	0.27	nd	0.89	1.66
12-13	nd	nd	nd	0.07	nd	0.07	nd	0.16	nd	0.63	0.92
13-14	nd	nd	0.13	nd	nd	nd	nd	0.17	nd	0.70	1.00
14-15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.16	nd	0.57	0.73
15-16	nd	nd	0.13	0.09	0.07	nd	nd	0.21	0.07	0.63	1.20
16-17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.37	nd	1.17	1.54
17-18	0.18	nd	0.16	0.10	0.07	0.08	0.07	0.32	nd	1.29	2.27
18-19	0.08	0.09	0.16	0.10	0.08	0.11	0.10	0.29	0.07	0.71	1.79
19-20	nd	0.19	0.23	0.13	0.12	0.11	nd	0.27	0.06	0.94	2.06

Tabla XXII. Concentración de PCDDs y  $\Sigma$ PCDDs/Fs en el núcleo de la Cuenca de Guaymas ( $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco).

Segmento (cm)	2,3,7,8- TCDD	1,2,3,7,8- PeCDD	1,2,3,4,7,8- HxCDD	1,2,3,6,7,8- HxCDD	1,2,3,7,8,9- HxCDD	1,2,3,4,6,7,8- HpCDD	OCDD	$\Sigma$ PCDDs	$\Sigma$ PCDDs/Fs
0-1	0.03	4.56	nd	nd	6.67	2.88	40.58	54.72	120.71
1-2	nd	nd	0.44	0.30	1.90	2.94	40.79	46.37	52.37
2-3	nd	nd	nd	nd	4.72	2.42	43.69	50.83	51.64
3-4	nd	nd	nd	nd	3.37	2.46	40.72	46.54	46.95
4-5	nd	nd	nd	nd	nd	2.07	35.72	37.79	37.86
5-6	nd	1.72	0.70	0.41	4.27	2.68	40.37	50.16	50.69
6-7	nd	nd	nd	nd	0.52	2.61	39.00	42.12	43.69
7-8	nd	nd	nd	nd	1.08	nd	41.16	42.24	45.57
8-9	nd	nd	nd	nd	8.32	4.15	42.71	55.18	64.14
9-10	nd	nd	nd	nd	0.18	1.26	23.79	25.23	26.25
10-11	nd	nd	0.07	0.09	0.11	1.11	19.63	21.01	29.69
11-12	0.07	nd	nd	0.15	0.17	1.85	28.38	30.62	36.00
12-13	nd	nd	0.05	0.11	0.17	1.77	34.93	37.03	37.67
13-14	nd	nd	nd	0.09	0.12	1.60	30.57	32.38	32.71
14-15	nd	nd	0.05	0.13	0.20	1.95	39.64	41.97	42.35
15-16	nd	nd	nd	0.11	0.20	1.97	39.23	41.52	41.72
16-17	nd	nd	nd	nd	nd	1.49	29.38	30.87	31.03
17-18	nd	nd	nd	0.11	0.12	1.86	29.43	31.51	36.79
18-19	0.09	nd	nd	0.07	0.09	1.16	23.19	24.61	26.17
19-20	nd	nd	nd	nd	nd	1.34	22.99	24.34	24.80

Tabla XXIII. Concentración de PCDFs en el núcleo de la Cuenca de Guaymas ( $\mu\text{g g}^{-1}$  de peso seco).

Segmento (cm)	2,3,7,8- TCDF	1,2,3,7,8- PeCDF	2,3,4,7,8- PeCDF	1,2,3,4,7,8- HxCDF	1,2,3,6,7,8- HxCDF	2,3,4,6,7,8- HxCDF	1,2,3,7,8,9- HxCDF	1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	OCDF	$\Sigma$ PCDFs
0-1	nd	46.57	0.67	nd	nd	0.14	nd	12.82	5.68	0.11	65.99
1-2	0.40	nd	0.18	nd	nd	0.08	0.20	5.15	nd	nd	6.01
2-3	nd	nd	0.26	nd	nd	0.07	0.33	nd	nd	0.16	0.81
3-4	nd	nd	0.22	nd	nd	0.05	nd	nd	nd	0.13	0.41
4-5	nd	nd	nd	nd	nd	0.08	nd	nd	nd	nd	0.08
5-6	nd	nd	0.30	nd	nd	0.09	nd	nd	nd	0.13	0.53
6-7	0.10	nd	0.13	nd	nd	0.11	nd	0.85	0.15	0.23	1.57
7-8	nd	nd	0.13	nd	nd	0.10	nd	3.10	nd	nd	3.32
8-9	nd	nd	0.67	nd	nd	0.44	nd	7.70	nd	0.16	8.97
9-10	nd	0.12	0.09	0.16	nd	nd	nd	0.38	nd	0.28	1.02
10-11	0.13	0.48	0.44	3.04	0.69	0.44	1.70	0.48	0.94	0.35	8.68
11-12	0.89	1.22	0.50	1.08	0.32	0.16	0.21	0.57	nd	0.44	5.38
12-13	nd	nd	nd	0.09	nd	0.05	nd	0.22	0.04	0.24	0.64
13-14	nd	nd	nd	0.06	nd	nd	0.04	0.10	nd	0.14	0.33
14-15	nd	nd	nd	0.03	0.02	0.02	0.02	0.13	nd	0.16	0.38
15-16	nd	nd	nd	0.05	nd	nd	nd	0.10	nd	0.05	0.20
16-17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.09	nd	0.08	0.16
17-18	0.14	0.33	0.26	1.58	0.31	0.12	0.38	0.80	0.33	1.03	5.28
18-19	0.11	0.17	0.13	0.68	nd	nd	nd	0.19	nd	0.28	1.56
19-20	nd	nd	0.07	0.04	nd	0.03	nd	0.10	nd	0.22	0.46

Tabla XXIV. Concentración de PCDDs y  $\Sigma$ PCDDs/Fs en el núcleo de la costa de Tabasco ( $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco).

Segmento (cm)	123789 HxCDD	1234678 HpCDD	12346789 OCDD	$\Sigma$ PCDDs	$\Sigma$ PCDDs/Fs
0-2	1.1	15.3	371.0	387.4	387.4
2-4	nd	13.8	359.0	372.8	372.8
4-6	0.9	14.3	348.0	363.2	363.2
6-8	1.0	13.6	335.0	349.6	349.6
8-10	nd	13.8	348.0	361.8	361.8
10-12	0.9	14.8	371.0	386.7	386.7
12-14	0.8	15.4	376.0	392.2	392.2
14-16	0.9	15.7	356.0	372.6	372.6
16-18	nd	14.1	336.0	350.1	350.1
18-20	nd	12.6	325.0	337.6	337.6
20-22	nd	12.9	348.0	360.9	360.9

