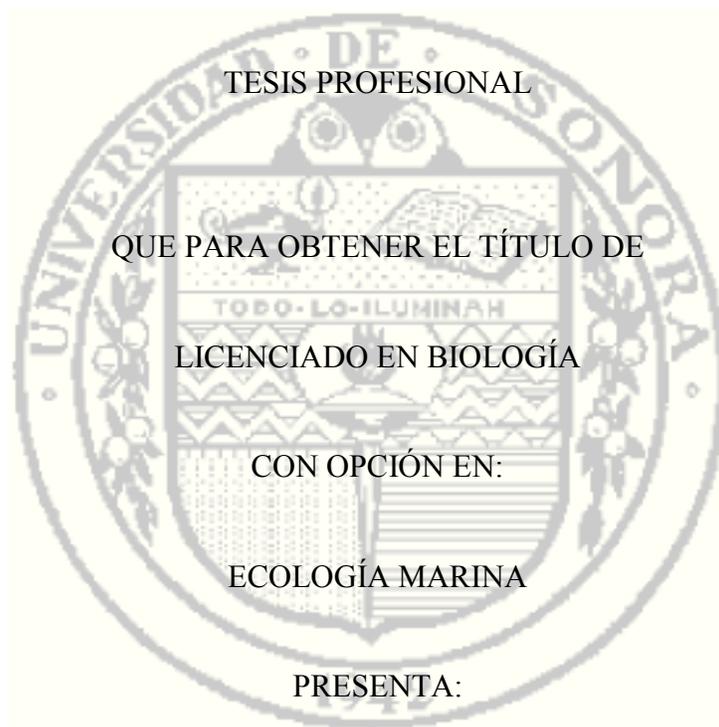


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS

PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS EN
Amphibalanus amphitrite Y *Megabalanus coccopoma* (CRUSTACEA: BALANIDAE) EN
LA ZONA CENTRO Y SUR DE LA COSTA DEL ESTADO DE SONORA



DULCE ROCÍO MURRIETA RUIZ

Hermosillo, Sonora

Junio 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

FORMATO DE APROBACIÓN

Los miembros del Comité de Tesis designado para revisar la Tesis de Dulce Rocío Murrieta Ruiz la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito para obtener el Título de Licenciado en Biología con Opción en Ecología Marina.

Dra. Jaqueline García Hernández
Director de Tesis

M.C. Luz María Yépiz Velázquez
Sinodal Secretario

Dr. Luis Fernando Enríquez Ocaña
Sinodal

M.C. Gerardina Nubes Ortiz
Suplente

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mis padres, Martha y Camilo por ser mis pilares, por encaminarme a ser una mejor persona en todos los aspectos y brindarme de todo su apoyo y amor incondicionalmente, ustedes son los que me enseñaron a ser la profesionalista, hija, amiga y compañera que soy hoy, por inculcarme muchos valores y el poder ser agradecida por todo lo que tengo, este logro es para ustedes, ¡los amo!.

A mi tía Patty por confiar y creer en mí, por todo su apoyo y amor, la quiero mucho tía.

Se lo dedico también a la Dra Jaqui y a Dani que sin ustedes este trabajo no se hubiera logrado, las quiero.

AGRADECIMIENTOS

*A la **Universidad de Sonora** por ser mi casa de estudios, mi Alma Máter de gran prestigio y de la cual estoy orgullosa de formar para de ella.*

*Al **Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora (DICTUS)** por darme las bases profesionales, brindarme el apoyo y el respaldo de maestros excelentes y ayudarme a culminar mi trabajo de tesis.*

*Al **Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo A. C. (CIAD)**, Unidad Guaymas por todos los apoyos brindados en la realización de este trabajo.*

*A la **Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (Conanp)** por brindarnos los permisos de colecta en las islas del golfo de California.*

*A la **Dra. Jaqueline García Hernández**, primero agradecer el aceptarme como tesista, por siempre poder estar disponible para cualquier duda, por brindarme su apoyo y empujarme a ser una mejor profesionista, también gracias por la confianza que llego a depositar en mí, esta es la prueba de ello y gracias por ser la doctora que es, pocas como usted!*

*A la **M.C Daniela Aguilera Márquez**, gracias por el apoyo técnico brindado, gracias por apoyarme aunque no creo que tuvieras alternativa, por ser una gran persona y te agradezco infinitamente tu apoyo, críticas, pláticas, reuniones y poder aprender de ti todo lo que pude, gracias por exigirme tanto, muchas gracias dani!!*

*Al **M.C. Germán N. Leyva García**, gracias por el apoyo técnico brindado, sobre todo gracias por tener la tolerancia en las salidas de campo y no dejarme tirada en el camino, gracias por compartirme conocimientos y consejos, muchas gracias nepo!!*

*A mi comité de tesis A la **M.C. Luz María Yépez Velázquez**, Al **Dr. Luis Fernando Enríquez Ocaña**, y A la **M.C. Gerardina Nubes Ortiz** gracias por poder formar parte de este comité, por brindarme su apoyo durante mi estancia en la licenciatura, también por su apoyo a lo largo de este trabajo y por sus críticas que me ayudaron mucho, muchas gracias.*

Agradezco también a mis familiares por su apoyo y también el poder poseer amigos que quiero como una familia, que estuvieron apoyándome en mi carrera y en aspectos personales, gracias a Daniblué, Caro, Sergio, Rogelio (el tata), Carlos, Geyra. También agradecer a las personas que conocí en mi estancia en Guaymas y se volvieron una parte importante de mi vida Adrián, Shine Cris, Gabi, Arita, Daniel pipo, Janitzio, Verito brillante, Ivan Cabanillas, Dannae, Jiapsi y a todas las personas que han llegado a formar parte de mi vida, agradezco por ello, gracias a todos por sus abrazos, convivencias, chismes, fiestas, pláticas, comidas y sobre todo gracias por estar conmigo!

CONTENIDO

FORMATO DE APROBACIÓN	i
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
CONTENIDO	iv
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMEN	x
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1. Aplicaciones de plaguicidas organoclorados	3
II.2. Uso de plaguicidas organoclorados en México	3
II.2.1. Situación en México Respecto al Control de Plaguicidas Organoclorados	5
II.3. Concepto de Plaguicida	7
II.3.1 .Propiedades y usos de los Plaguicidas Organoclorados	8
II.4 Fuentes, Distribución y Transporte de Plaguicidas Organoclorados	9
II.5. Efectos en Medio Ambiente y Organismos	11
II.6. Biomonitores Acuáticos	13
II.7. Familia Balanidae	13
III. JUSTIFICACIÓN	15

IV. HIPOTESIS	16
V. OBJETIVO	17
V.1. General	17
V.2. Específicos	17
VI. MATERIALES Y MÉTODOS	18
VI.1. Área de estudio	18
VI.2. Muestra	19
VI.3. Trabajo de Laboratorio	21
VI.3.1. Lavado y Preparación Del Material	21
VI.3.2. Extracción y Purificación de los Plaguicidas Organoclorados	21
VI.4. Determinación de Plaguicidas Organoclorados en Balanos	22
VI.5. Análisis Estadísticos	22
VII. RESULTADOS	23
VII.1. Resultados de los Análisis por Cromatografía de Gases para Plaguicidas Organoclorados en Balanos	23
VII.1.1. Temporada Otoño 2011.	23
VII.1.1.1. Frecuencia de Detección de POC'S	26
VII.1.2. Temporada Primavera 2012	27
VII.1.2.1. Frecuencia de Detección de POC'S	29
VII.1.3. Temporada Verano 2012	30
VII.1.3.1. Frecuencia de detección De POC'S	32

VII.2. Presencia de Plaguicidas Organoclorados	33
VII.3. Análisis de las Concentraciones de Plaguicidas Organoclorados	34
VII.4. Análisis de Regresiones Lineales para los Plaguicidas Organoclorados y su Localización Geográfica	40
VIII. DISCUSIÓN	44
IX. CONCLUSIÓN	48
X. RECOMENDACIONES	49
XI. LITERATURA CITADA	50
XII. ANEXOS	57

LISTA DE TABLAS

Tabla I	Situación legal y usos de los plaguicidas organoclorados en México según el organismo regulador CICOPPLAFEST.	6
Tabla II	Sitios de muestreo.	19
Tabla III	Concentraciones de plaguicidas organoclorados en los sitios de muestreo para para Otoño 2011. Concentraciones dadas en ppm, ND= No detectables.	25
Tabla IV	. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en los sitios de muestreo para la Primavera 2012. Concentraciones dadas en ppm, ND= No detectables	28
Tabla V	Concentraciones de plaguicidas organoclorados en los sitios de muestreo para la Verano 2012. Concentraciones dadas en ppm, ND= No detectables	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Cambios estacionales de las direcciones del viento (Fechas gruesas) y de la circulación superficial de los océanos (flechas delgadas). (A) Desde finales de otoño a primavera los vientos provienen del norte y las aguas superficiales van con dirección de norte a sur, hacia afuera del Golfo. (B) Durante el verano y gran parte del otoño los vientos provienen del sur y las aguas superficiales de la corriente Norte ecuatorial llegan con dirección directa al centro del Golfo.	10
Figura 2	Localización geográfica de los sitios de muestreo para la región centro y sur del Estado de Sonora.	18
Figura 3	Especie <i>Megabalanus coccopoma</i> (Faasse, 2008).	20
Figura 4	Especie <i>Amphibalanus amphitrite</i> (Frey, 2003).	20
Figura 5	Porcentajes de frecuencia de detección para la temporada otoño 2011.	26
Figura 6	Porcentajes de frecuencia de detección para la temporada primavera 2012.	29
Figura 7	Porcentajes de frecuencia de detección para la temporada verano 2012.	32
Figura 8	Presencia o ausencia de plaguicidas organoclorados.	33
Figura 9	Concentración de Endosulfán I por temporadas de muestreo en ppm.	36
Figura 10	Concentración de Endrín por temporadas de muestreo en ppm	38
Figura 11	Concentración de 44-DDT por temporadas de muestreo en ppm.	39
Figura 12	Regresión lineal para Endosulfán en otoño 2011.	40
Figura 13	Regresión lineal para α -BHC primavera 2012	41
Figura 14	Regresión lineal para α -BHC verano 2012	41

Figura 15	Regresión lineal para β -BHC en primavera 2012	42
Figura 16	Regresión lineal para Heptacloro epóxido en primavera 2012	43

RESUMEN

Uno de los principales contaminantes en las zonas costeras mexicanas son los plaguicidas organoclorados, estos generados con la utilización antigua y reciente para el control de plagas en las industrias agrícolas, estos compuestos llegan a depositarse en las costas gracias a drenes agrícolas, además son compuestos altamente resistentes a la biodegradación y con características para bioacumularse y biomagnificarse a través de la cadena trófica. La hipótesis consiste en que los plaguicidas presentes en tejido de balanos tendrán variaciones en función de la estación del año, el punto de colecta y del patrón de uso de plaguicidas en los valles agrícolas. El objetivo primordial del presente estudio consiste en determinar los patrones de distribución de plaguicidas organoclorados presentes en *Amphibalanus amphitrite* y *Megabalanus coccopoma* (Crustacea: Balanidae) en las costas zona centro y sur del Estado de Sonora, utilizando la metodología desarrollada por la U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) para la detección de plaguicidas organoclorados en tejido completo por cromatografía de gases. Como resultado de esta metodología, se obtuvo una correlación en la concentración lineal de endosulfán para la temporada de otoño en el Valle del Yaqui con una concentración de 1.21 µg/g (zona sur), y disminuyendo en Bahía de Kino donde su concentración fue 0.061 µg/g (zona centro), observando una disminución en la concentración y una alineación de su distribución con las corrientes marinas para el Golfo de California (Thunell 1998), estudios como Osuna y Riva 2002 muestra que su mayor concentración se encuentra en la temporada de otoño para Endosulfán con 1.260 µg/g) resaltando que la zona de estudio poseen varias descargas de drenes agrícolas. En base a los resultados obtenidos, se concluye que el gradiente de concentración de los plaguicidas organoclorados va alineado conforme a las corrientes del Golfo de California según la estación de año.

I. INTRODUCCIÓN

Gran parte de los recursos marinos se encuentran distribuidos en las zonas costeras mexicanas, estas a su vez poseen varios grupos de contaminantes como lo son hidrocarburos, plaguicidas, metales pesados y diversos microorganismos (Botello *et al.*, 2002).

La revolución industrial fue el producto de un gran incremento en la población mundial, con esto la urbanización fue delimitada en las regiones, así mismo creó problemas de contaminación en el mar y sobre la calidad del agua, para poder preservar estos recursos es indispensable tomar medidas prioritarias sobre la vigilancia y normativa de las actividades humanas que puedan alterar el sistema. (Vink *et al.*, 1999).

Estos procesos de industrialización traen como consecuencia la liberación de contaminantes como lo son las sustancias sintéticas, llamadas como xenobióticas. Estas sustancias se incorporan al ecosistema y afectan los distintos ambientes de una manera adversa, estos contaminantes se incorporan a los elementos abióticos y al ser sustancias no degradables se van acumulando hasta alcanzar concentraciones que restringen los usos y la explotación de los recursos naturales (Albert y Benítez, 2005; White y Raibow, 1987).

Según la definición dada por el grupo GESAMP (Groups of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection) y adoptada por la comunidad internacional, en la convención de las Naciones Unidas sobre el derecho del mar (art.1,4), se entiende por contaminación marina: “la introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o energía en el medio marino (incluidos los estuarios), la que puede causar efectos perjudiciales tales como daño a los recursos vivos, peligros para la salud humana, obstáculos para las actividades marinas (incluida la pesca), el deterioro de la calidad del agua de mar y la reducción de los atractivos naturales” (FAO/SIDA, 1983; Alarcón, 2003).

Gran parte de los contaminantes que son desechados hacia los océanos no son biodegradables y su permanencia plantea una amenaza a largo plazo para la vida silvestre donde los cambios biológicos debido a la contaminación empieza a generarse a niveles moleculares hasta llegar a los grandes eslabones. Actualmente no se conocen todos los efectos adversos que estos contaminantes pueden causar, pero los datos con que se cuenta indican que algunos de ellos pueden ser irreparables (Albert y Benítez, 2005)

Una muestra representativa de este tipo de contaminantes son los plaguicidas sintéticos, que afectan los recursos importantes en los habitats y pueden contaminar la totalidad de los ecosistemas, incluyendo al hombre y otros consumidores al final de las cadenas tróficas, de ellos existe un grupo que afecta de gran manera al medio, los plaguicidas organoclorados (OC), debido a su extenso uso en el combate de las plagas que atacan a los cultivos y de los vectores que transmiten las enfermedades al hombre y a los animales, actualmente los residuos de estos plaguicidas se encuentran distribuidos en los ambientes costeros y estuarinos mayoritariamente.

Los plaguicidas organoclorados llegan a ser una seria amenaza para la salud de estos ambientes, conociéndose que poseen características altamente toxicas que inducen mutagénesis y una gran variedad de alteraciones para las funciones reproductivas y metabólicas en los organismos. (Goldberg, 1988).

Por lo que estudiar su distribución nos indicará el patrón que siguen estos plaguicidas conforme a las temporadas de uso en las costas de Sonora.

II. ANTECEDENTES

II.1. Aplicaciones de Plaguicidas Organoclorados

Una extensa gama de compuestos muy conocidos por nosotros como agentes tóxicos se han utilizado como insecticidas, raticidas, fungicidas, herbicidas y otros plaguicidas desde el año 1500 hasta hoy en día. Homero (VI a.C.) mencionó la utilidad del azufre quemado como fumigante, Plinio el Viejo recomendó el arsénico como insecticida (OMS 1992).

La historia de los plaguicidas organoclorados comienza con el descubrimiento de posiblemente la molécula más distribuida a nivel mundial conocido por sus siglas DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano) la cual es un sólido incoloro e incoloro con preferencia a compuestos lípidos y disolventes orgánicos y con muy baja solubilidad al agua. Sintetizado en 1874 por Zeidler, pero sus propiedades insecticidas se conocieron hasta el año de 1939 por Paul Müller. Más tarde, dicho compuesto se patentó en 1942 en Suiza convirtiéndose pronto en el insecticida más utilizado en el mundo (OMS, 1992).

El DDT había sido responsable en la década de los 40 del espectacular incremento en la producción de alimentos a escala mundial, aumentando la productividad y los rendimientos, bajando los costos y ayudando a mantenerlos constante. Dos décadas posteriores a la segunda Guerra Mundial existió un uso extensivo de compuestos organoclorados, especialmente en Norte América con el uso del DDT, mientras que países como Gran Bretaña y Japón fueron utilizando los compuestos ciclodiénicos (aldrín y dieldrín) y Hexaclorobenceno (BHC) (Murty, 1986).

II.2. Uso de Plaguicidas Agrícolas en México

En México el empleo de plaguicidas agrícolas inicio desde finales del siglo XIX. Hasta mediados del siglo pasado se utilizaban cerca de 40 compuestos de tipo botánico e inorgánico, estos fueron sustituidos por la aplicación intensiva de plaguicidas sintéticos la cual en nuestro país inicio hacia 1948. Seguido de esto en México se introduce un sistema que contó con fuertes inversiones internacionales para convencer a las autoridades de cambiar rápido y seguro a la agricultura del país la llamada Revolución Verde de la cual México fue uno de los primeros en adoptar.

En 1945, DDT fue utilizado por primera vez en México para el control de vectores del paludismo (Romero *et al.*, 2009); Para el año de 1956 se utilizaban para el cultivo de algodón en México aportaba el 25% de las divisas del país. La Revolución Verde trajo consigo un alza en producción agrícola, una mayor utilización de plaguicidas y un descenso en las plagas agrícolas. Inicialmente todos los plaguicidas sintéticos utilizados se importaban en el país, pero México poco a poco fue obteniendo la tecnología para fabricar los más sencillos, el gobierno mexicano llego a tener una de las industrias más fuertes de plaguicidas, pero ésta se especializo en plaguicidas organoclorados, que ya están prohibidos en casi todo el mundo, y organofosforados de primera generación.

En el año de 1962 se publicó el libro Primavera Silenciosa de Rachel Carson en donde por primera vez se describen los daños ambientales del uso de plaguicidas organoclorados debido a esto Estados Unidos y otros países del mundo prohíben de manera paulatina el uso de DDT; hoy en día solamente para regiones tropicales llega a ser utilizado para el control de la malaria. Sin embargo, aún existen depósitos de DDT sin vigilancia en varias regiones de México, actualmente se siguen usando compuestos organoclorados como Endosulfán y dicofol (Cristán, 2008).

Históricamente el uso de plaguicidas ha estado concentrado en los estados del noroeste del país, donde se consumen cantidades importantes de plaguicidas de todo tipo para producir granos y una gran variedad de hortalizas. Actualmente no se tienen datos claros sobre las cantidades de plaguicidas que se utilizan en el país.

Se calcula que para las zonas del noroeste del país como lo son los estados de Sonora, Sinaloa, Chihuahua, Baja California llegan a utilizar cerca del 80% de los plaguicidas utilizados a nivel nacional (Albert, 2005).

II.2.1. Situación en México Respecto al Control de Plaguicidas Organoclorados

En México, se inició la regulación y el control intersectorial de riesgos químicos en materia de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas a partir de 1987, año en que se publicó en el diario oficial de la federación (DOF) , el decreto para que se establecieran las bases de coordinación entre las secretarías de salud (SSA), de agricultura (actualmente SAGARPA), de Economía (SE) y de manejo ambiental (actualmente SEMARNAT) , coordinación que originó a la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y uso de Plaguicidas , Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST). Esta comisión se encargó de copilar y publicar para el año de 1998 un Catálogo Oficial de Plaguicidas, con el propósito de presentar la información sobre los plaguicidas registrados en México (Castro *et al.*, 2005).

Resaltando que Heptacloro es un plaguicida el cual no se encuentra registrado en el catálogo oficial de la CICOPLAFEST lo que nos indica que es un plaguicida no autorizado para México aunque se indica que si existe presencia de este plaguicida en diferentes especies y lugares para México (Castro *et al.*, 2004).

En dicho catalogo se encuentran las situaciones para los años de 2005 en plaguicidas organoclorados (tabla 1).

Tabla I. Situación legal y usos de los plaguicidas organoclorados en México según el organismo regulador Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST).

Situación legal	Plaguicida	USOS					Observaciones
		Agrícola	Industrial	Pecuario	Urbano	Sanitario	
Autorizado	Endosulfán	√	√	X	X	X	Aplicación directa al follaje
Restringido	Lindano	√	X	√	X	√	Tratamiento de semilla para siembra
	4,4'-DDT	X	X	X	X	√	Reservado para el Ejecutivo Federal en campañas sanitarias
Prohibido	Aldrín	X	X	X	X	X	Prohibida la importación, fabricación, formulación, comercialización y uso desde 1991.
	Dieldrín	X	X	X	X	X	
	Endrín	X	X	X	X	X	

II.3. Concepto de Plaguicida

La agencia de protección ambiental (EPA) ha definido los plaguicidas en general como “cualquier sustancia destinada para prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga”. Pero una definición más completa fue hecha por la FAO en 1986, estableciendo que un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de organismos causantes de enfermedades humanas o de los animales las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera, productos de está o alimentos para animales. Asimismo la definición abarca las sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de las frutas o agentes para evitar la caída prematura de la misma y sustancias utilizadas antes o después de la cosecha, con el propósito de proteger el producto (OMS, 1992).

Estos plaguicidas tienen una amplia gama de formas, que van desde la aplicación en pellets para cultivos de campo, aerosoles que ayudan al recubrimiento y almacenamiento de semillas. En la agricultura, se utilizan herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas y rodenticidas (Ongley, 1997).

El grupo de los insecticidas está clasificado por compuestos organoclorados, organofosforados y carbamatos. En los insecticidas organoclorados se encuentra que poseen una alta resistencia en los ambientes acuáticos esto por su baja degradación biológica y una considerable extensión en las cadenas tróficas, siendo así, reconocidos como los contaminantes más agresivos del ambiente (Narváez, 2005).

II.3.1. Propiedades y Usos de los Plaguicidas Organoclorados

Estos plaguicidas son un grupo de compuestos orgánicos derivados de la síntesis de hidrocarburos complejos, en los que un hidrógeno es sustituido por cloro (Garrido-Lestache, 1998).

Los compuestos organoclorados se pueden dividir en tres grupos por mecanismos de resistencia (Ponce *et al.*, 2006):

1. Derivados de hidrocarburos aromáticos (DDT y compuestos análogos, como DDE, DDD, dicofol, metoxicloro y clorobencilato)
2. Derivados de hidrocarburos alicíclicos (isómeros de HCH hexaclorociclohexano).
3. Derivados de hidrocarburos ciclodiénicos (aldrín, dieldrín, endrín, endosulfán, clordano, heptacloro).

Estos compuestos poseen propiedades fisicoquímicas las cuales los hacen de carácter importante como lo son las siguientes.

- Gran estabilidad química
- Solubilidad en disolventes orgánicos y lípidos
- Estabilidad frente al aire, luz y calor (algunos sensibles a luz U.V)
- Estructuras cíclicas
- Resistencia a la biodegradación
- Baja presión de vapor (García, 2002).

La gran molécula de cloro en estos plaguicidas da como resultado que ellos posean de gran tamaño y masa, esto incrementa su punto de ebullición y reduce la solubilidad en agua. La adición de átomos de cloro incrementa así la partición de los lípidos y por consiguiente, la bioconcentración. Algunos organoclorados con un que fueron de gran uso a nivel mundial son: DDT (1,1,1-tricloro-2,2-di(p-clorofenil)etano), los bifeniles policlorados, ciclodienicos como aldrín, drieldrín y endrín, los isómeros del hexaclorociclohexano y los terpenos clorados como el toxafeno y estrobeno (Addison, 1978).

Estos plaguicidas no se quedan inmóviles en las zonas de riego, solo el 1 o 2% de los que se aplican por aspersion en la agricultura llega a su objetivo, el restante llega al suelo, aire, agua, alimentos follaje de plantas y otros organismos que no son objetivo.

Existen diversos reportes acerca de las alteraciones sobre el desarrollo de mamíferos e invertebrados marinos generadas por plaguicidas como Dieldrín y Lindano los cuales se acumulan en los tejidos de los organismos marinos (Picard *et al.*, 2003).

Dentro del medio ambiente estos se pueden poseer concentraciones de billones de niveles para muestras de agua y en partes por billón o millón para biota y sedimentos, a estos plaguicidas también son llamados contaminantes orgánicos persistentes (COP's), y son de gran importancia en la comunidad científica ya que son persistentes en los ambientes, cadenas tróficas de ecosistemas marinos y que siguen presentándose en alimentos y agua potable (Osibanjo y Ayejuyo, 1994; Snedeker, 2001).

II.4. Fuentes, Distribución y Transporte de Plaguicidas Organoclorados

La fuente principal para la cual son utilizados los plaguicidas es para el control de plagas en la industria agrícola, dentro de estas aplicaciones el 47% de producto utilizado llega al suelo, aguas colindales o se dispersa por la atmosfera (OMS, 1990).

Dichos ingresan a los medios acuáticos por varios mecanismos, en los que se encuentran para los suelos rutas de entrada como arrastre, infiltración y erosión de los mismos esto como consecuencia de las aplicaciones de plaguicidas en terrenos agrícolas por medio de rocío, el lavado de los suelos hace que por medio de agua estos sean transportados por los ríos y se expandan en los ecosistemas costeros y marinos; también está el agua utilizada para lavar el material de rociado y que es vertida en estanques, ríos y lagunas; otra ruta es a través de la precipitación proveniente de la atmósfera o por transporte atmosférico. Uno de los medios de mayor importancia por el cual estos plaguicidas llegan directamente es por los derrames accidentales o por las aplicaciones directamente hechas a plantaciones situadas en las zonas costeras o cerca de sistemas acuáticos.

Ya situados en los ecosistemas acuáticos se pueden transportar media en agua en dos formas una por advección (movimiento horizontal de los contaminantes disueltos), dependiendo de la velocidad y dirección de las corrientes, estas son las encargadas de la distribución de organismos y otros componentes químicos del medio marino, dichas corrientes son causadas

gracias al efecto del viento sobre la superficie marina y la dirección de las corrientes en el Golfo de California (Thunell, 1998) se muestran en la figura 1 .

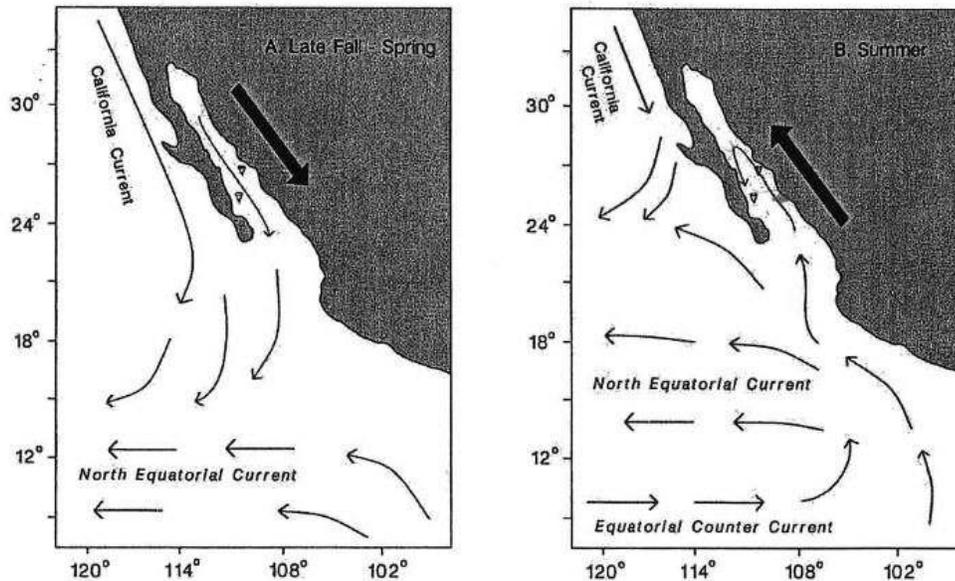


Figura 1. Cambios estacionales de las direcciones del viento (flechas gruesas) y de la circulación superficial de los océanos (flechas delgadas). (A) Desde finales de otoño a primavera los vientos provienen del norte y las aguas superficiales van con dirección de norte a sur, hacia afuera del Golfo. (B) Durante el verano y gran parte del otoño los vientos provienen del sur y las aguas superficiales de la corriente Norte ecuatorial llegan con dirección directa al centro del Golfo (Thunell, 1998).

A su vez estos plaguicidas pueden ser transportados de la siguiente forma como lo es la dispersión que implica la mezcla de estas sustancias en la columna de agua donde experimentan reacciones físicas, químicas o biológicas que incluyen fotólisis, oxidación, hidrólisis, volatilización, transformaciones biológicas, adsorción y bioacumulación.

La limitación de oxígeno y la cantidad de luz llegan a reaccionar a una oxidación fotoquímica llamada fotólisis, sin embargo, esta reacción no limita la cantidad de plaguicidas en las lagunas costeras. Cuando el plaguicida reacciona con el oxígeno disuelto, llega a ser la reacción de oxidación aunque es una reacción lenta aunque si en el medio en que se encuentra existen algunos compuestos derivados de la descomposición de la materia orgánica se libera peróxido de hidrogeno que ayuda a una reacción de mayor velocidad. La mayoría de los procesos de oxidación en las aguas se llevan a cabo por los microorganismos presentes.

Las transformaciones biológicas se refieren a la degradación de estos compuestos aromáticos tanto por hongos como por bacterias, dicho proceso abarca reacciones de dehalogenación, alquilación, hidrólisis, oxidación, reducción y reacciones de condensación durante el metabolismo y el co-metabolismo, éste último se refiere a la degradación de los pesticidas por microorganismos cuando el microbio no es capaz de utilizar el plaguicida como substrato para el crecimiento (Schnoor, 1992).

Gran parte de estos compuestos se deposita pasivamente en los sedimentos y ahí pueden ocurrir diferentes reacciones como la hidrólisis, degradación anaerobia o llegan a adsorberse en las partículas húmicas, los minerales y las arcillas; plaguicidas como el DDT y sus metabolitos constituyen una fuente de sustancias tóxicas que pueden estar disponibles para los organismos asociados a los sedimentos (bentos) de los sistemas costeros (Goldberg, 1975).

II.5. Efectos en Medio Ambiente y Organismos

Alrededor del 60% de las especies marinas viven en la franja de 60 kilómetros más próxima a la costa, todas estas especies se ven afectadas por la contaminación. La capacidad de purificación de las grandes masas de agua en ecosistemas marinos es muy grande al contrario en el caso de marismas, bahías, esteros, estuarios esta se reduce afectando la renovación de las costas.

Los organismos del medio acuático están expuestos a compuestos organoclorados mediante dos rutas de asimilación: agua o cadena trófica, para el caso de productores primarios estos obtienen directamente el compuesto por medio del agua y para crustáceos y peces además de la absorción branquial, llegan a tener niveles más altos al consumir organismos de niveles tróficos menores (Lledos *et al.*, 1992).

Los organismos tienen a incorporar estos compuestos orgánicos a través de la membrana branquial o el tejido epitelial, como consecuencia estos compuestos se acumulan en los tejidos y se presenta el proceso de bioconcentración, si este proceso se desplaza a través del tiempo da lugar a la bioacumulación.

Cuando estos plaguicidas van incrementando en los niveles tróficos del sistema llega el proceso de biomagnificación. La presencia de plaguicidas en las cadenas alimenticias, por ejemplo, en el mar del Ártico se ha documentado en numerosos estudios de plancton, peces, aves marinas y mamíferos marinos (Hill y Camardese, 1982; Hudson *et al.*, 1972; O'Shea & Aguilar, 2001; Valdez-Márquez, 2001). El oso polar (*Ursus maritimus*) es un carnívoro en el que se ha demostrado un alto grado de biomagnificación de OC debido a que es el principal depredador ya que se alimenta de focas, las cuales a su vez capturan peces y crustáceos (Espeland *et al.*, 1997).

En general estos plaguicidas en los ecosistemas acuáticos pueden ser degradados, llegar a permanecer sin cambio alguno, regresar a la atmósfera por volatilización, depositarse en los sedimentos, bioacumularse en los organismos de dichos ecosistemas, bioconcentrarse e incluso biomagnificarse.

Gran parte de los plaguicidas organoclorados tienen la particularidad de ser tóxicos, y causar a organismos efectos letales o subletales dependiendo de la concentración y el plaguicida presente, suelen alterar procesos biológicos como la tasa de crecimiento y el intercambio de los iones de Na y K o bien, pueden provocar la muerte de algunos organismos.

En invertebrados marinos como lo son moluscos y crustáceos el plaguicida endosulfán provoca una disminución de los aminoácidos libres en la hemolinfa, así como la inhibición de la Na-K-ATPasa branquial. Estas perturbaciones alteran procesos como el consumo de oxígeno en estos organismos y la osmoregulación, los cuales repercuten en las actividades normales. También se presentan alteraciones en la reproducción y el crecimiento de crustáceos y moluscos (Espina y Vanegas, 1996).

La toxicidad de los plaguicidas es especie-dependiente y también está influida por el estado de desarrollo de los especímenes así como por los factores ambientales principalmente la temperatura y salinidad. El efecto tóxico del endosulfán ha sido ampliamente reconocido a diferentes niveles de organización biológica tanto en moluscos como en crustáceos y peces (Naqvi y Vaishnavi, 1993).

II.6. Biomonitores Acuáticos

Los organismos biomonitores se seleccionan considerando las características que permitan hacer inferencias realistas sobre la calidad ambiental de los ecosistemas (Güido, 2012). Es así como se han recomendado algunos criterios para la selección de un organismo biomonitoreo (Conell *et al.*, 1999):

- ❖ Capacidad de acumular al contaminante sin llegar a su muerte.
- ❖ Ser sedentario y representativo de una amplia área.
- ❖ Poseer gran abundancia
- ❖ Suficientemente longevos para recolectar más de una clase de edad.
- ❖ Proveer suficiente tejido para los análisis químicos
- ❖ Tolerar amplios rangos de salinidad.

Varios organismos potencialmente útiles como biomonitores ocurren en las costas de Sonora, por ejemplo, ostras, mejillones, almejas y balanos. Sin embargo, no hay una sola especie que esté presente en todo el cuerpo de agua para ser utilizado como biomonitor cosmopolita único. Los balanos están presentes en diferentes lugares en los que existen actividades de contraste, por lo tanto, este grupo de organismos pueden ser considerados como excelentes biomonitores (Ruelas y Páez, 1998).

II.7. Familia Balanidae

Los balanos son organismos los cuales se adhieren a sustratos duros, organismos sésiles, filtradores y que habitan permanente en sus conchas constituida generalmente por seis placas, poseen una gran distribución en la plataforma continental y el 25 % habitan en la zona intermareal, tienen una gran distribución tanto por encima como por debajo del nivel del mar, también poseen numerosos depredadores como lo son los mejillones los cuales se alimentan de las larvas y la estrella de mar *Pisaster ochroceus* (Barnes, 1982).

Poseen un rápido crecimiento lo cual da acceso a niveles más alto de la columna de agua y ser lo suficientemente grandes para resistir el desplazamiento ocasionado por otras especies, el género *Megabalanus* posee estas características y puede alcanzar los 7 cm de longitud.

Hoy en día el uso de la especie *Amphibalanus amphitrite* ha sido documentada para el biomonitoreo de metales pesados (Blackmore *et al.*, 1998), al conocer que dichos organismos poseen esta característica, pueden ser utilizados para el biomonitoreo de diversos contaminantes como lo son los plaguicidas organoclorados.

Recientemente, la vigilancia biológica de los plaguicidas organoclorados se ha convertido en una herramienta importante para evaluar el grado de contaminación de las aguas costeras (Dillard *et al.*, 2013).

Existen programas para el monitoreo actual de los contaminantes conocidos a nivel internacional como lo es “Mussel watch” encargado del monitoreo a lo largo de las costas norteamericanas de contaminantes como: hidrocarburos aromáticos policlorados (PAH's), bifenilos policlorados (PCB's), metales pesados, varios plaguicidas y bacterias (Goldberg, 1975).

Para conocer cuál es la distribución de estos plaguicidas en el medio necesitamos de control biológico el cual proporciona información sobre el alcance de los procesos de biotransformación y la bioacumulación que los contaminantes han sido objeto durante su paso a través de los sistemas biológicos.

El control biológico, por lo tanto, proporciona una visión más realista de la distribución de cualquier contaminante en el medio ambiente. (Rissato *et al.*, 2006).

III. JUSTIFICACIÓN

Es posible que el uso intensivo de plaguicidas organoclorados en el pasado (y actual) en las regiones agrícolas de Sonora aún este causando efecto en la ecología de las regiones costeras. Una forma de evaluar si estos contaminantes están afectando a los ecosistemas acuáticos, es por medio de organismos Biomonitores. Los balanos (Familia Balanidae) son organismos sésiles y filtradores que se encuentran ampliamente distribuidos en zonas prístinas y contaminadas, por lo que potencialmente se pueden utilizar como organismos bioindicadores de contaminación.

IV. HIPOTESIS

Las concentraciones de plaguicidas en tejido de balanos tendrán variaciones en función de la estación del año, el punto de colecta y al uso histórico de plaguicidas en los valles agrícolas.

V. OBJETIVO

V.1. General

Determinar los patrones de distribución de plaguicidas organoclorados presentes en *Amphibalanus amphitrite* y *Megabalanus coccopoma* (Crustacea: Balanidae) en la zona centro y sur de la costa del Estado de Sonora

V.2. Específicos

Determinar la concentración de plaguicidas en tejido completo de balanos mediante el uso de cromatografía de gases.

Identificar patrones de concentración de plaguicidas en función de la época del año, del sitio de colecta y del uso histórico de plaguicidas en valles agrícolas adyacentes.

VI. MATERIALES Y METODOS

VI.1. Área de estudio

El estudio se realizó en la región Centro y Sur del Estado de Sonora (Figura 2).



Figura 2. Localización geográfica de los sitios de muestreo para la región Centro y Sur del Estado de Sonora.

VI.2. Muestreo

Los muestreos fueron aleatorios y se realizaron en tres temporadas. Otoño 2011, Primavera 2012 y Verano de 2012 para evaluar variaciones estacionales. Los sitios seleccionados se muestran en la tabla II. En cada muestreo se recolectó un tipo de organismos Balanos, se colectaron los organismos necesarios con la ayuda de un cincel para desprenderlos de su lugar y fueron aproximadamente cerca de 100 gramos por cada sitio de muestreo, que corresponde cerca de 50 a 100 organismos.

Tabla II .Sitios de muestreo.

Sitio	Nombre
1	Tobari sur.
2	Tobari granja.
3	Lobos.
4	Empalme.
5	Estero el Soldado.
6	El Colorado
7	Bahía de Kino
8	Isla San Pedro Mártir sitio Arrollo Cartelón (ISPM AC)
9	Isla San Pedro Mártir sitio Barra baya (ISPM BB)

Para la Isla San Pedro Mártir sitio AC e Isla San Pedro Martír sitio BB se utilizó la especie *Megabalanus coccopoma* (figura 3) y para los siguientes sitios costeros la especie *Amphibalanus amphitrite* (figura 4).



Figura 3. Especie *Megabalanus coccopoma* (Faasse, 2008).



Figura 4. Especie *Amphibalanus amphitrite* (Frey, 2003).

VI. 3. Trabajo de Laboratorio

El análisis de plaguicidas organoclorados se llevó a cabo en el laboratorio de Ciencias Ambientales CIAD-Guaymas siguiendo la metodología sugerida por la EPA (3546, 3620C, 8081A) como se describe enseguida.

VI.3.1. Lavado y preparación del material

El material que se utilizó para la manipulación de las muestras fue lavado con una solución de agua y jabón liquinox, seguido se realizaron enjuagues con agua de la llave y con agua bidestilada, posteriormente se sometieron a tres repeticiones de cada solvente mencionado, (isooctano, hexano, acetona) Finalmente se secó a medio ambiente, se etiquetó y se almacenó adecuadamente hasta su uso.

VI.3.2. Extracción y purificación de los Plaguicidas Organoclorados

Una vez obtenidas las muestras se realizaron las disecciones de cada balano para extraer su tejido completo (1 gramo) y procederlo a analizar.

Las muestras se extrajeron en el sistema de extracción con microondas Marca CEM Corporation modelo MARS X, ya que esta técnica es más eficiente y rápida en comparación con la Soxhlet, además de permitir ahorro en el uso de solventes (US EPA 2007).

La técnica para la extracción de plaguicidas organoclorados en tejido fue la descrita en el método 3546 de la EPA. El diagrama de flujo de extracción y purificación de plaguicidas organoclorados se muestra en (ANEXO 1 y ANEXO 2) y los niveles de recuperación para cada temporada se describen en ANEXO 3.

VI.4. Determinación de Plaguicidas Organoclorados en Balanos

La determinación y cuantificación de los analitos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases marca Varian, modelo CP-3380 con detector de captura de electrones ^{63}Ni (CG-DCE) el software utilizado fue Varian Star Chromatography V6. Para la separación de los analitos se utilizó una columna capilar DB-608 de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.5 μm de espesor. Como gas de arrastre y make-up nitrógeno de UAP (Ultra alta Pureza) Marca Infra, con un flujo e columna de 3ml/min.

La rampa de temperatura del horno de la columna se programó de 60°C a 160°C (20°C/min) manteniéndolo 2 minutos, finalizando como una temperatura de 280°C (6°C/min) manteniéndolo por 11 minutos y totalizando la inyección en 38 minutos.

El inyector se mantuvo a una temperatura de 250°C y el detector a 320°C. El volumen de inyección de 1 μl de muestra.

Durante el análisis de plaguicidas organoclorados se analizaron 9 sitios de muestreo. Por lo que los resultados corresponden al análisis de 16 plaguicidas organoclorados (POC's). Las concentraciones obtenidas se cuantificaron en partes por millón (ppm), para cada temporada se realizó una tabla con los 16 plaguicidas enlistados además alineados con los sitios de muestreo.

VI.5. Análisis Estadísticos

Las concentraciones de cada plaguicida organoclorado se transformaron a Log natural para proceder con su análisis. Para cada sitio de muestreo se le asignó un número de menor a mayor en dirección ascendente de sur a norte, se le realizó el análisis de varianza (ANOVA) de dos vías a los valores dados para los plaguicidas, lugar de muestreo y temporada. En la figura 2 se puede observar la asignación de números para cada sitio. Los análisis estadísticos se realizaron utilizando el programa JMP de Statistical Analysis System software (SAS Institute Inc., 1980-2010, Software Release 9, campus Drive, North Carolina, USA).

VII. RESULTADOS

VII.1. Resultados de los Análisis por Cromatografía de Gases para Plaguicidas Organoclorados en Balanos.

Los resultados obtenidos de dicho estudio se dividieron conforme a las temporadas de muestreo que fueron otoño 2011(incluyó los meses septiembre, octubre y noviembre), primavera 2012(marzo, abril y mayo) y verano 2012(junio, julio y agosto) los cuales se presentan a continuación.

VII.1.1. Temporada Otoño 2011.

Para la temporada de Otoño 2011, las concentraciones de plaguicidas se detectaron en el intervalo de no detectados (ND) a 1.21 ppm. Se encontraron sitios con mayor presencia de plaguicidas organoclorados los cuales fueron, Bahía de Kino con 8 plaguicidas presentes, Tobarí granja y Tobarí sur con 7 plaguicidas. El sitio con menores concentraciones en esta temporada fue la Isla San Pedro Mártir (ISPM) en el sitio Barra Baya (BB).

Los plaguicidas con mayor presencia fueron β -BHC y Heptacloro epóxido en 7 sitios así como α -BHC presente en 6 sitios. Heptacloro epóxido y 44-DDD fueron los plaguicidas no detectables para la temporada otoño 2011. La concentración más alta es localizada para Tobarí sur con 1.21 ppm del plaguicida organoclorado Endosulfán.

Para el sitio Tobarí sur se presentan los 4 isómeros α - β - γ - δ de BHC en esta temporada y tres de ellos α - β - γ se presentaron en la Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Arrollo Cartelón (AC) y Tobarí granja.

Para los metabolitos de 44-DDT solamente uno de ellos 44-DDE se encontró presente en 3 sitios, Bahía de Kino, Lobos y Tobarí Granja, mientras que 44-DDD no se detectó para ningún sitio.

Para los plaguicidas Aldrín y Dieldrín estos se detectaron en Bahía de Kino, El Colorado, El Soldado, Tobarí granja para Aldrín y solamente Tobarí sur para Dieldrín.

Para el plaguicida Endrín se presentó en los sitios el Colorado, Tobarí Sur y Tobarí Granja, mientras que endrín aldehído fue detectado solamente en Bahía de Kino.

Por otra parte endosulfán II estuvo presente en El Soldado mientras que endosulfán sulfato se detectó en El Colorado. No así Heptacloro se presentó para los sitios ISPM AC, Bahía de Kino, El colorado, El Soldado y Tobarí Granja. Además el producto de degradación de Heptacloro, Heptacloro epóxido no fue detectado en las muestras. El 44 % de las muestras analizadas presentaron niveles detectables de plaguicidas (Tabla III).

Tabla III. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en los sitios de muestreo para para Otoño 2011. Concentraciones dadas en ppm, ND= No detectables.

Plaguicida	Sitios de Muestreo								
	SPMAC	SPMBB	Bahía de Kino	El Colorado	El Soldado	Empalme	Lobos	Tobari Granja	Tobari Sur
α-BHC	0.018	ND	ND	ND	0.026	0.023	0.033	0.014	0.021
γ-BHC	0.023	ND	0.018	ND	ND	ND	ND	0.019	0.016
β-BHC	0.002	ND	0.003	0.031	0.010	0.001	ND	0.002	0.007
Heptacloro	0.011	ND	0.051	ND	0.026	ND	0.027	ND	ND
δ-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.040
Aldrín	ND	ND	0.075	0.110	0.049	ND	ND	0.020	ND
Heptacloro epóxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfán I	0.075	ND	0.061	ND	0.489	0.309	0.239	0.347	1.217
44 DDE	ND	ND	0.016	ND	ND	ND	0.042	0.023	ND
Dieldrín	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.024
Endrín	ND	ND	ND	0.117	ND	ND	ND	0.028	0.377
44 DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfán II	ND	ND	ND	ND	0.131	ND	ND	ND	ND
44 DDT	ND	ND	0.024	0.228	ND	ND	ND	ND	ND
Endrín aldehído	ND	ND	0.031	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfán sulfato	ND	ND	ND	0.060	ND	ND	ND	ND	ND

VII.1.1.1. Frecuencia de detección de POC's

Se obtuvieron un total de 46 registros de 13 plaguicidas organoclorados (POC's) en las especies *Megabalanus sp.* y *Amphibalanus sp.* en toda el área de estudio, el grupo más frecuente fue el del Σ Hexaclorociclohexanos (BHCs) con 18 observaciones (38%). El segundo grupo más frecuente fue el de los Σ Endosulfán con 10 observaciones (22%). El tercer grupo más frecuente fue el de los Σ Drines con 9 observaciones (20%). En cuanto a Σ Heptacloro se presenta con menor frecuencia en la temporada (11%) (Figura 5).

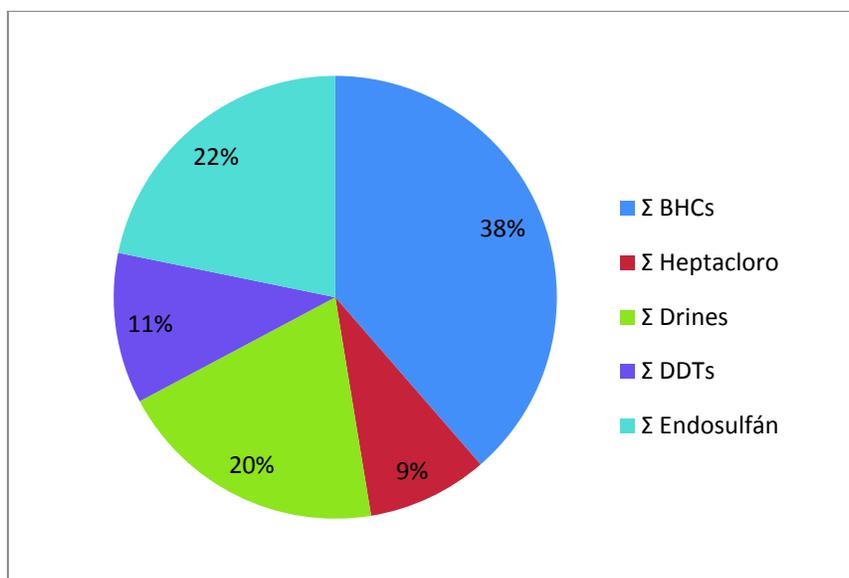


Figura 5. Porcentajes de frecuencia de detección para la temporada otoño 2011.

VII.1.2. Temporada Primavera 2012

Durante la temporada de la Primavera 2012, las concentraciones de plaguicidas se detectaron en el intervalo de no detectados (ND) a 0.838 ppm. En esta temporada se obtuvieron diferentes sitios con mayor presencia de plaguicidas organoclorados los cuales fueron: Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Barra baya (BB) con 6 plaguicidas presentes, mientras que Tobarí granja y El Colorado tuvieron una presencia de 5 plaguicidas para cada sitio. El sitio con menor número de contaminantes fue Tobarí sur.

Los plaguicidas con mayor presencia fueron Heptacloro en 6 sitios y los isómeros β y γ BHC en los mismos 4 sitios. Endosulfán, 44-DDE, Endrín, 44-DDT, 44-DDD, Endosulfán sulfato fueron los plaguicidas no detectables de la temporada.

La concentración más alta es localizada en SPM AC con 0.838 ppm del plaguicida organoclorado Heptacloro. Se presentaron los 4 isómeros α - β - γ - δ BHC en Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Barra Baya (BB), no así para 44-DDT y sus metabolitos no fueron detectados para ningún sitio.

Aldrín y Diendrín fueron detectados en dos sitios; en Tobarí granja coincidió la presencia de ambos, mientras que en la ISPM BB se detectó aldrín y en la ISPM AC se detectó diendrín. Endrín no fue detectado para la temporada mientras que endrín aldehído solamente lo fue para Bahía de Kino. Los plaguicidas Endosulfán y Endosulfán sulfato fueron no detectables, mientras que Endosulfán II presente en El Colorado. Heptacloro se presentó en la ISPM AC, Bahía de Kino, El Soldado, Empalme, Lobos mientras que Heptacloro epóxido se registró en ISPM BB, Tobarí granja y El Colorado sitio donde se presentaron los dos plaguicidas. El 24 % de las muestras fueron detectables (Tabla IV).

Tabla IV. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en los sitios de muestreo para la Primavera 2012. Concentraciones dadas en ppm, ND= No detectables.

Plaguicida	Sitios de Muestreo								
	SPMAC	SPMBB	Bahía de Kino	El Colorado	El Soldado	Empalme	Lobos	Tobari Granja	Tobari Sur
α-BHC	ND	0.071	ND	ND	ND	0.017	0.014	ND	ND
γ-BHC	0.04	0.176	ND	0.055	ND	ND	ND	0.011	ND
β-BHC	0.038	0.018	ND	0.004	ND	ND	ND	0.001	ND
Heptacloro	0.838	ND	0.022	0.013	0.017	0.029	0.025	ND	ND
δ-BHC	ND	0.098	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrín	ND	0.054	ND	ND	ND	ND	ND	0.008	ND
Heptacloro epóxido	ND	0.053	ND	0.030	ND	ND	ND	0.018	ND
Endosulfán I	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
44 DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	0.192	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.029	ND
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
44 DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfán II	ND	ND	ND	0.090	ND	ND	ND	ND	ND
44 DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrín aldehído	ND	ND	0.041	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfán sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

VII.1.2.1. Frecuencia de detección de POC'S

Se obtuvieron un total de 27 registros de 10 plaguicidas organoclorados (POC's) en las especies *Megabalanus sp.* y *Amphibalanus sp.*, el grupo más frecuente fue el del Σ Hexaclorociclohexanos (BHCs) con 12 observaciones (44%). El segundo grupo más frecuente fue el de los Σ Heptacloro con 9 observaciones (33%). El tercer grupo más frecuente fue el de los Σ Drines con 5 observaciones (19%). En cuanto a Σ Endosulfán se presenta con menor frecuencia en la temporada con 1 observación (0%) (Figura 6).

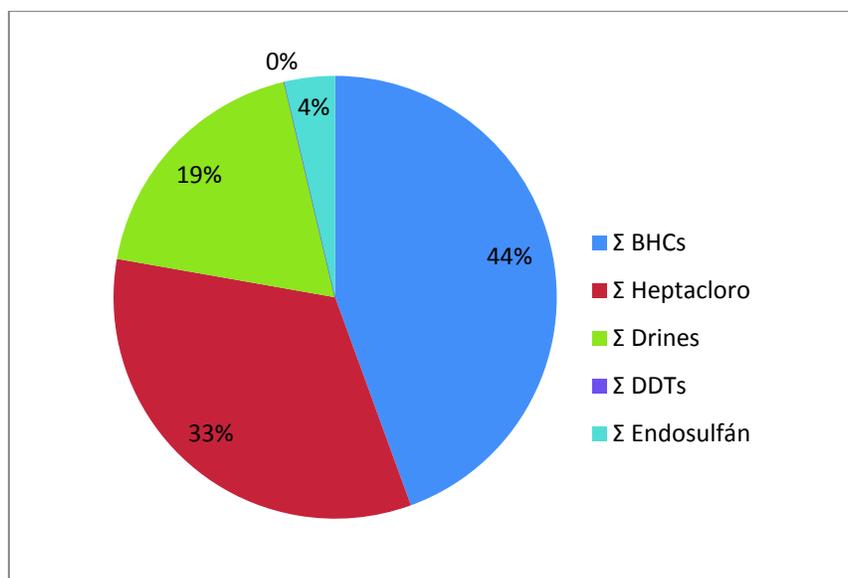


Figura 6. Porcentajes de frecuencia de detección para la temporada primavera 2012.

VII.1.3. Temporada Verano 2012

Para la temporada de verano 2012 las concentraciones de plaguicidas se detectaron en el intervalo de no detectados (ND) a 0.65 ppm. Los sitios con mayor presencia de plaguicidas organoclorados fueron, Bahía de Kino con 13 plaguicidas presente, mientras que en El Colorado y en Empalme estuvieron presentes 7 plaguicidas. Los sitios con menor de contaminantes de esta temporada fueron El Soldado y Lobos.

Los plaguicidas con mayor presencia fueron β -BHC con 8 sitios detectados, γ -BHC presente en 6 sitios, y α -BHC, δ -BHC y aldrín presentes en 5 sitios.

Endrín fue el plaguicida no detectable para la temporada. La concentración más alta de la temporada fue localizada en Bahía de Kino con 0.65 ppm del plaguicida organoclorado γ -BHC. En tanto que se detectó la presencia de los 4 isómeros α - β - γ - δ BHC en el sitio El Colorado.

Los metabolitos 44-DDE y 44-DDD fueron detectados en un mismo sitio el cual fue Bahía de Kino, mientras que DDE se presentó en Empalme y el Colorado, en este último también existió presencia de 44-DDT.

Los compuestos Aldrín y Dieldrín se presentaron en los siguientes sitios: Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Arrollo Cartelón (AC) , Bahía de Kino, Tobarí Sur, Empalme y Tobarí Granja, con la excepción para los últimos dos sitios mencionados ya que en ellos no existe registro de detección para el plaguicida dieldrín. Endrín no fue detectable en la temporada pero endrín aldehído lo fue solamente en Bahía de Kino. Endosulfán I se presentó en Empalme mientras que Endosulfán II en Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Arrollo Cartelón (AC).

Tanto Endosulfán sulfato, Endosulfán II y Endosulfán se presentaron en Bahía de Kino.

En la Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Arrollo Cartelón (AC) y Bahía de Kino se encontraron Heptacloro y Heptacloro epóxido. Así mismo Heptacloro se detectó en otros tres sitios los cuales son El Colorado, Empalme y Tobarí Granja. El 48% de las muestras fueron detectables (Tabla V).

Tabla V. Concentraciones de plaguicidas organoclorados en los sitios de muestreo para verano 2012. Concentraciones dadas en ppm, ND= No detectables.

Plaguicida	Sitios de Muestreo								
	SPMAC	SPMBB	Bahía de Kino	El Colorado	El Soldado	Empalme	Lobos	Tobari Granja	Tobari Sur
α-BHC	ND	ND	0.13	0.02	0.01	0.01	ND	0.01	ND
γ-BHC	ND	0.03	0.65	0.01	ND	0.02	ND	0.03	0.01
β-BHC	0.06	0.0026	0.02	0.0027	ND	0.0020	0.011	0.01	0.0010
Heptacloro	0.10	ND	0.17	0.02	ND	0.03	ND	0.04	ND
δ-BHC	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrín	0.01	ND	0.04	ND	ND	0.01	ND	0.05	0.01
Heptacloro epóxido	0.05	ND	0.03	ND	ND	ND	ND	ND	0.02
Endosulfán I	ND	ND	0.20	ND	ND	0.04	ND	ND	ND
44 DDE	ND	ND	0.04	0.10	ND	0.01	ND	ND	ND
Dieldrín	0.03	ND	0.03	ND	ND	ND	ND	ND	0.03
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
44 DDD	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfán II	0.10	ND	0.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND
44 DDT	ND	ND	ND	0.12	ND	ND	ND	ND	ND
Endrín aldehído	ND	ND	0.03	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfán sulfato	ND	ND	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND

VII.1.3.1. Frecuencia de detección de POC's

Se obtuvieron un total de 47 registros de 15 plaguicidas organoclorados (POC's) en *Megabalanus* y *Amphibalanus*, el grupo más frecuente fue el del Σ Hexaclorociclohexanos (BHCs) con 20 observaciones (42%). El segundo grupo más frecuente fue el de los Σ Drines con 9 observaciones (19%), el tercer grupo más frecuente fue Σ Heptacloro con 8 observaciones (17%). En cuanto a Σ DDT's y Σ Endosulfán se presenta con menor frecuencia en la temporada con 5 observaciones (11%) (Figura 7).

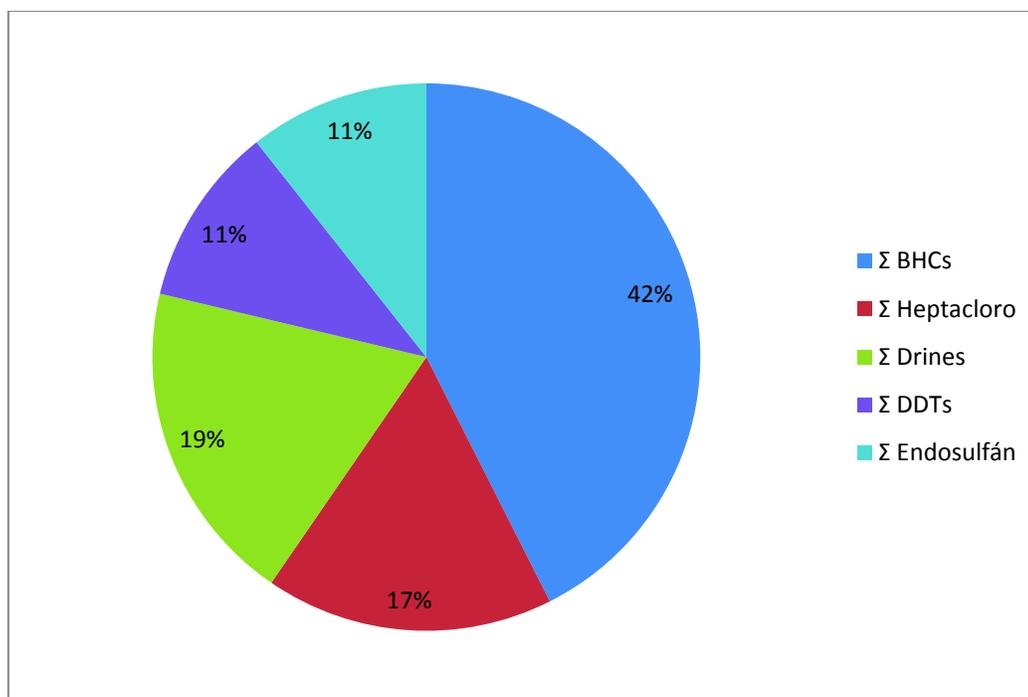


Figura 7. Porcentajes de frecuencia de detección para la temporada verano 2012.

En resumen los grupos de contaminantes más frecuentes fueron Σ BHCs (42%) seguido de los Σ Drines (19%), Σ Heptacloro (18%), Σ Endosulfán (13%) y Σ DDTs (8%).

VII.2. Presencia de Plaguicidas Organoclorados

La presencia o ausencia de los plaguicidas nos indica el número de veces que fueron detectados en los organismos por temporada. Los plaguicidas presentes en las 3 temporadas fueron los siguientes: α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, Heptacloro, Aldrín, Dieldrín, Endosulfán II, Endrín aldehído.

Para la temporada de otoño 2011 estuvieron ausentes dos plaguicidas, Heptacloro epóxido y 44-DDD. En la temporada primavera 2012 destacó la ausencia de Endosulfán I, Endosulfán sulfato, 44 DDT, 44-DDE y 44-DDT, Endrín, y en la temporada verano 2012, solamente faltó Endrín (figura 8).

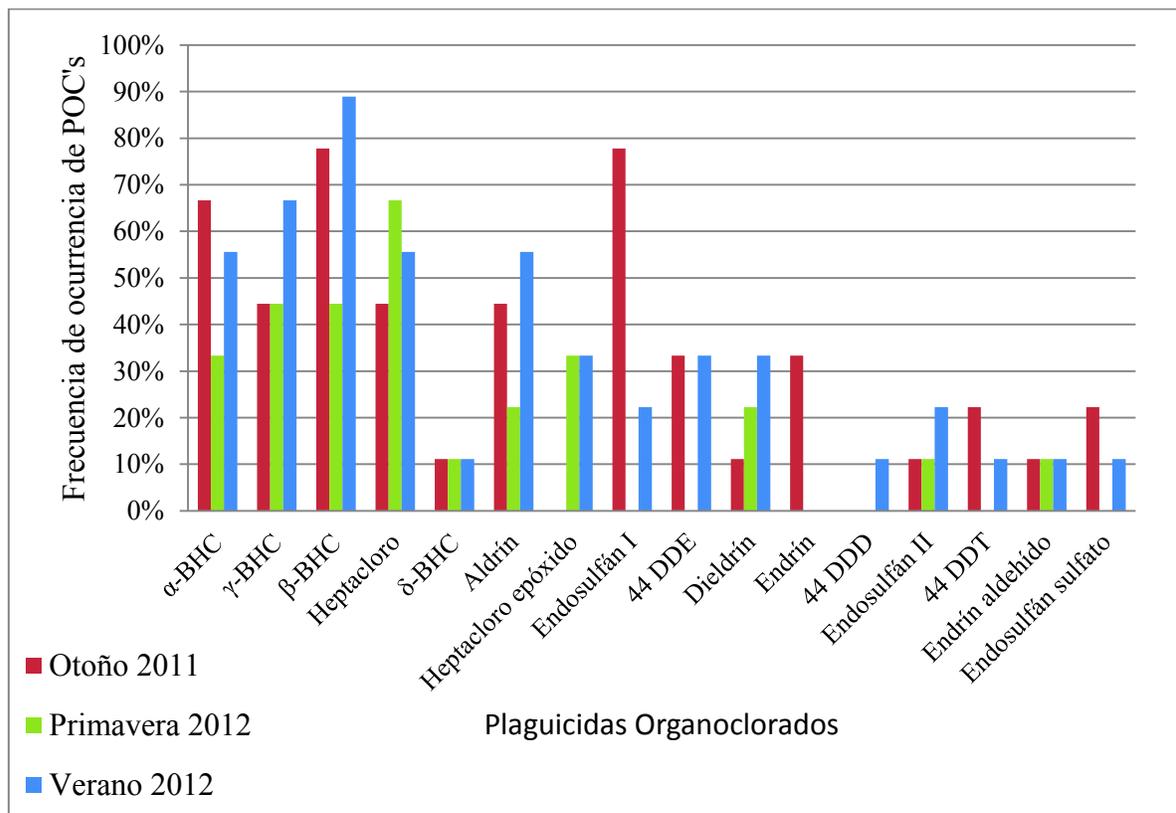


Figura 8. Presencia o ausencia de plaguicidas organoclorados.

VII.3. Análisis de las Concentraciones de Plaguicidas Organoclorados

α -BHC

Las concentraciones de α -BHC variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.13 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de verano 2012 y en el sitio Bahía de Kino. Al realizar el ANOVA se observó que entre las temporadas de muestreo y entre los sitios de muestro no se presentaron diferencias significativas ($p= 0.8523$ y $p = 0.8515$, respectivamente).

β -BHC

Las concentraciones de β -BHC variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.06 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de verano 2012 y en el sitio Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Arrollo Cartelón (AC). Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p= 0.6633$, $p= 0.1138$, respectivamente).

γ -BHC

Las concentraciones de γ -BHC variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.65 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de verano 2012 y en el sitio Bahía de Kino. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p = 0.4457$, $p= 0.5193$ respectivamente).

δ -BHC

Las concentraciones de δ -BHC variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.098 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de primavera 2012 y en el sitio SPM BB. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p = 0.5067$, $p = 0.5195$ respectivamente).

Heptacloro

Las concentraciones de Heptacloro variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.838 µg/g. La mayor concentración se presentó durante la temporada de primavera 2012 y en Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Arrollo Cartelón (AC). Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p = 0.4801$, $p = 0.2916$ respectivamente).

Heptacloro epóxido

Las concentraciones de Heptacloro epóxido variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.053 µg/g. La mayor concentración se presentó durante la temporada de primavera 2012 y en el sitio Isla San Pedro Mártir (ISPM) sitio Barra baya (BB). Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p = 0.2227$, $p = 0.8531$ respectivamente).

Endosulfán I

Las concentraciones de Endosulfán I variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 1.217 µg/g. La mayor concentración se presentó durante la temporada de otoño 2011 y en el sitio Tobarí Sur. Al realizar el ANOVA (figura 9) se observó que las temporadas de muestreo si presentaron diferencias significativas, mientras que con respecto a los sitios de muestreo, se puede observar que no presentaron diferencias significativas ($p = 0.0305$ y $p = 0.7012$ respectivamente).

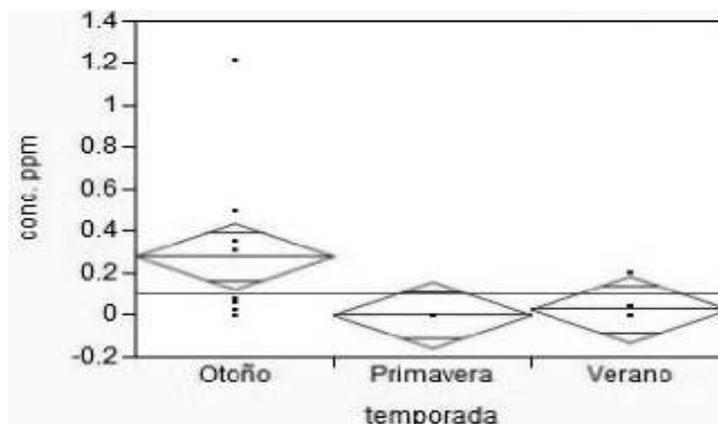


Figura 9. Concentración de Endosulfán I por temporadas de muestreo en ppm.

Endosulfán II

Las concentraciones de endosulfán II desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.131 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de otoño 2011 y en el sitio El Soldado. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p = 0.8250$, $p = 0.1573$ respectivamente).

Endosulfán sulfato

Las concentraciones de endosulfán sulfato variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.098 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de otoño 2011 y en el sitio El Colorado. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p = 0.5973$, $p = 0.5500$ respectivamente).

Aldrín

Las concentraciones de aldrín variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.110 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de otoño 2011 y en el sitio El Colorado. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p = 0.2768$, $p = 0.6512$ respectivamente).

Dieldrín

Las concentraciones de dieldrín variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.192 µg/g. La mayor concentración se presentó durante la temporada de primavera 2012 y en el sitio SPM AC. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p= 0.4696$, $p= 0.2972$ respectivamente).

Endrín

Las concentraciones de endrín variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.337 µg/g. La mayor concentración se presentó durante la temporada de otoño 2011 y en el sitio Tobarí sur. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p= 0.1546$, $p= 0.5382$ respectivamente).

Endrín aldehído

Las concentraciones de endrín aldehído variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.041 µg/g. La mayor concentración se presentó durante la temporada de primavera 2012 y en el sitio Bahía de Kino. Al realizar el ANOVA (figura 10) se observó que las temporadas de muestreo no presentaron diferencias significativas, mientras que con respecto a los sitios de muestreo, se puede observar que existen diferencias significativas ($p = 0.9727$, $p= 0.0001$ respectivamente).

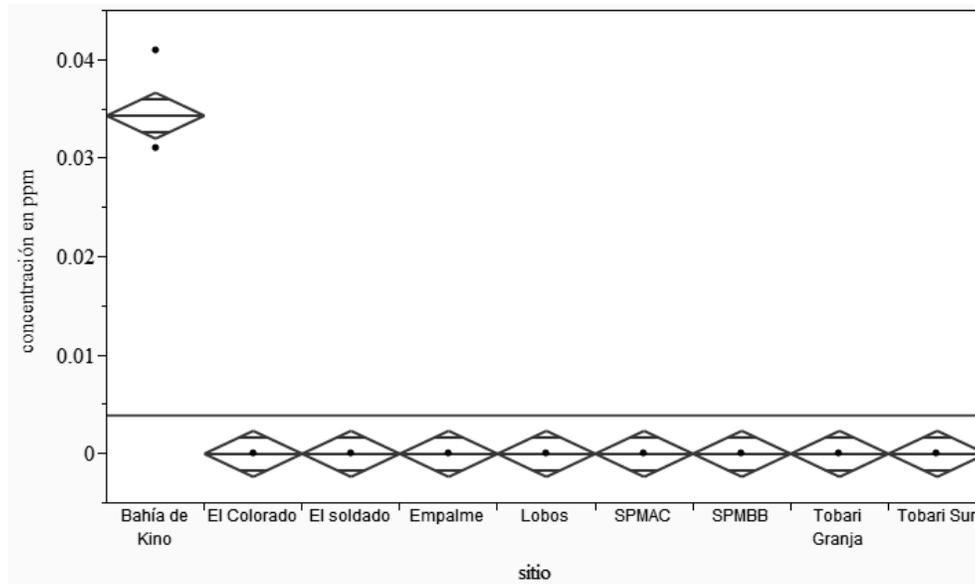


Figura 10. Concentración de Endrín por temporadas de muestreo en ppm.

44-DDT

Las concentraciones de 44-DDT variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.228 μ g/g. La mayor concentración se presentó durante la temporada de otoño 2011 y en el sitio El Colorado. Al realizar el ANOVA (figura 11) se observó que las temporadas de muestreo no presentaron diferencias significativas, mientras que con respecto a los sitios de muestreo, se puede observar que presentan diferencias significativas ($p= 0.4925$, $p= 0.0251$ respectivamente).

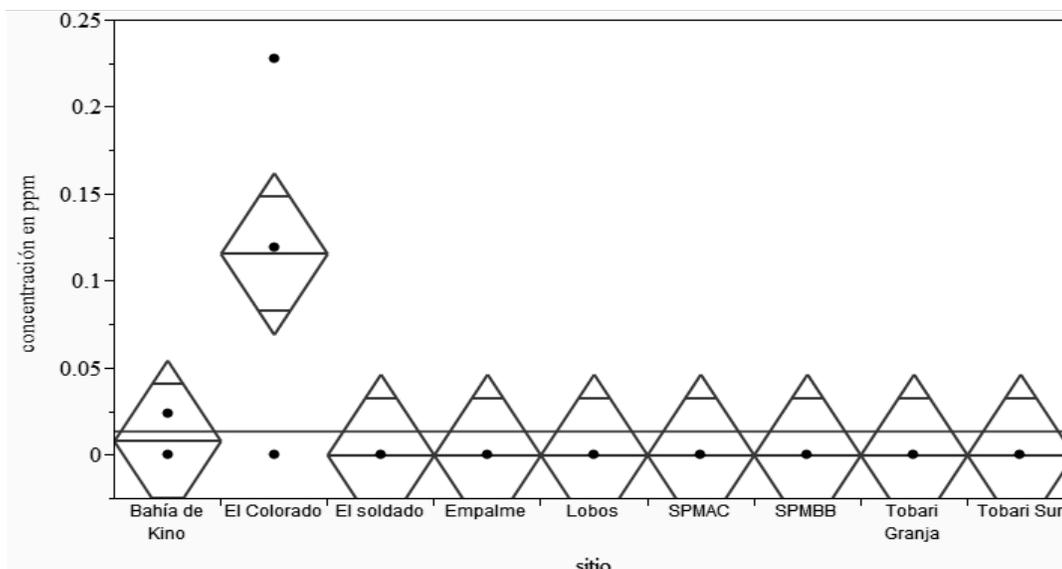


Figura 11. Concentración de 44-DDT por temporadas de muestreo en ppm.

44-DDE

Las concentraciones de 44-DDE variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.042 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de otoño 2011 y en el sitio Lobos. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p= 0.2446$, $p= 0.6206$ respectivamente).

44-DDD

Las concentraciones de 44-DDD variaron desde un intervalo de no detectado (ND) hasta 0.02 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración se presentó durante la temporada de verano 2012 y en el sitio Bahía de Kino. Al realizar el ANOVA se observó que las temporadas de muestreo y los sitios de muestreo no presentaron diferencias significativas ($p= 0.3827$, $p= 0.4690$ respectivamente).

VII.4. Análisis de Regresiones Lineales para los Plaguicidas Organoclorados y su Localización Geográfica

Los análisis de regresión lineal para el estudio nos presentan los porcentajes de variación para cada plaguicida de los cuales las regresiones lineales mayores al 50% se tomarían en cuenta. La localización geográfica de cada sitio de muestreo explica el 72% de la variabilidad en las respuestas de las concentraciones para Endosulfán en la temporada otoño 2011. La figura 12 nos indica que existe una regresión negativa la cual infiere la disminución de la concentración de endosulfán en una dirección de sur a norte (del sitio 1 al sitio 9)

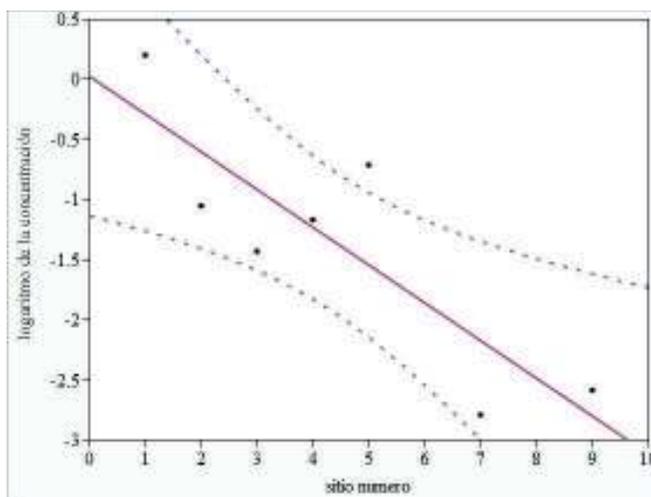


Figura 12. Regresión lineal para Endosulfán en otoño 2011.

La localización geográfica de cada sitio de muestreo explica el 99% de la variabilidad en las respuestas de las concentraciones para α -BHC en la temporada primavera 2012, la figura 13 nos indican que existe una regresión positiva de la concentración de α -BHC en dirección de norte a sur (del sitio 1 al sitio 9).

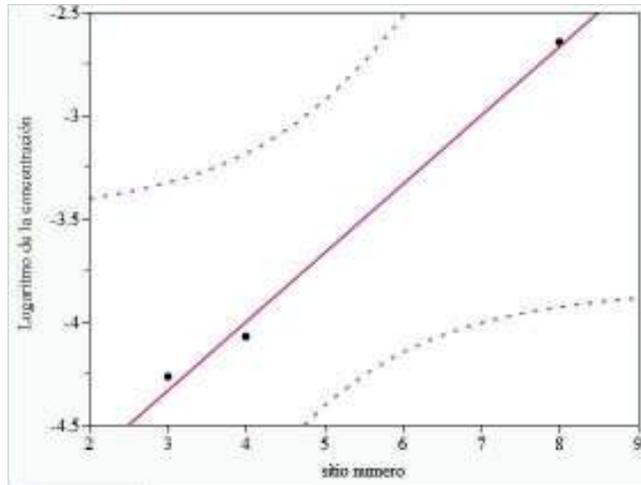


Figura 13. Regresión lineal para α -BHC primavera 2012

La localización geográfica de cada sitio de muestreo explica el 69% de la variabilidad en las respuestas de las concentraciones para α -BHC en la temporada verano 2012, la figura 14 nos indican que existe una regresión positiva de la concentración de α -BHC en dirección de norte a sur (del sitio 9 al sitio 1)

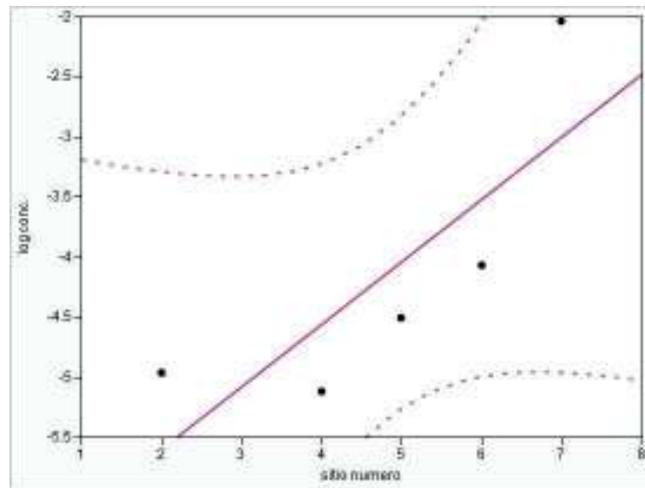


Figura 14. Regresión lineal para α -BHC verano 2012

La localización geográfica de cada sitio de muestreo explica el 95% de la variabilidad en las respuestas de las concentraciones para β -BHC en la temporada primavera 2012, la figura 15 nos indican que existe una regresión positiva de la concentración de β -BHC a disminuir conforme el sitio, disminuyendo de norte a sur (del sitio 9 al sitio 1).

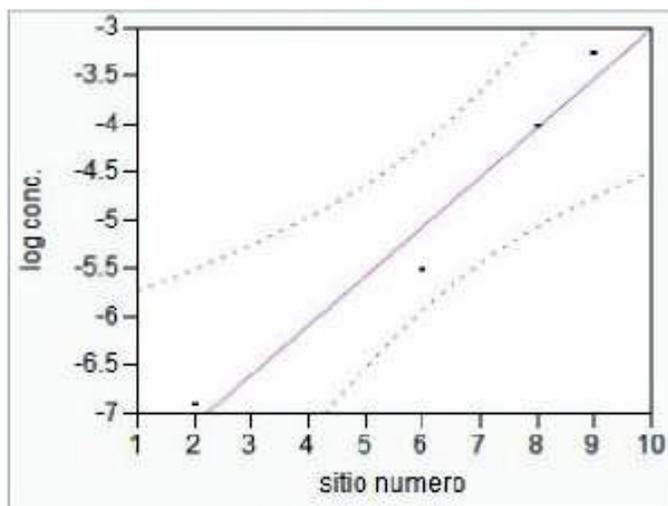


Figura 15. Regresión lineal para β -BHC en primavera 2012

La localización geográfica de cada sitio de muestreo explica el 95% de la variabilidad en las respuestas de las concentraciones para heptacloro en la temporada primavera 2012, la figura 16 nos indican que hay una tendencia de la concentración de heptacloro a disminuir conforme el sitio, disminuyendo del sitio 9 al sitio 1 (de norte a sur).

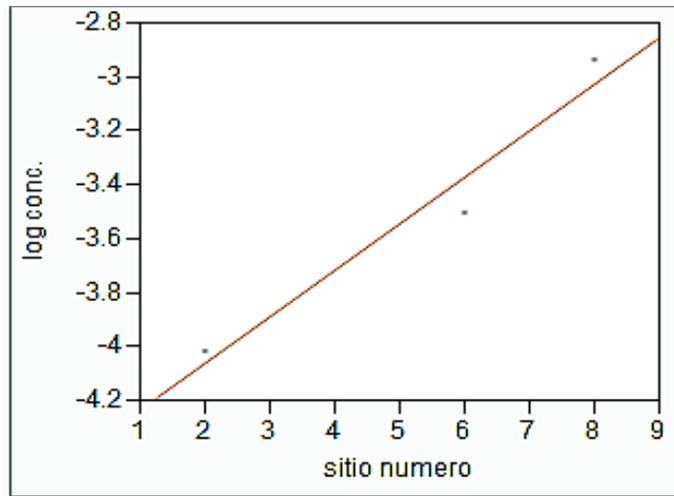


Figura 16. Regresión lineal para Heptacloro epóxido en primavera 2012.

VIII. DISCUSIÓN

El presente estudio muestra que plaguicidas como α -BHC, β -BHC, heptacloro epóxido para primavera 2012 y α -BHC para verano 2012 tienen un gradiente de disminución de concentraciones con dirección norte a sur. Es posible, que la fuente emisora de estos plaguicidas se encuentre en la zona agrícola conocida como la costa de Hermosillo, ya que fueron utilizados en décadas pasadas y a partir de 1994 dejaron de ser autorizados para uso agrícola (CICLOPLAFEST 2004), además la costa de Hermosillo no llegó a poseer drenes agrícolas los cuales descargarán a mar abierto; por lo que nuestros resultados infieren que estos plaguicidas están siendo distribuidos por los patrones existentes de viento y posteriormente por corrientes marinas para el Golfo de California, los plaguicidas serían arrastrados desde las zonas costeras del centro del Estado de Sonora hacia la dirección establecida para cada temporada (Thunell, 1998, figura 1).

Por otro lado, el plaguicida endosulfán en la temporada otoño 2011 mostró un gradiente de mayor a menor concentración con dirección de sur a norte esto nos indica que la fuente de ingreso probablemente sea la zona agrícola del Valle del Yaqui la cual cuenta con la disponibilidad de agua proveniente de los sistemas de irrigación de los ríos Yaqui y Mayo lo que favorece la existencia de drenes agrícolas, Bravo-Peña 1998 señala que algunas de las descargas agrícolas son exportadas al sistema lagunar del Tóbari, estas llevando con sí innumerables plaguicidas depositados en los suelos a través de los años; Silva (2011) realizó un monitoreo de nutrientes y describe en su estudio 3 drenes agrícolas los cuales transportan agua de riego, desechos agrícolas y desechos urbanos provenientes de los poblados cercanos al Valle del Yaqui, dicho estudio demuestra que estos drenes no constituyen todos los drenes que llegan al sistema lagunar, sin embargo, son representativos de los drenes del sur de Sonora y que el flujo de estos drenes tiene un comportamiento relacionado con los ciclos agrícolas del Valle del Yaqui, en las temporadas de colecta se observa la mayor concentración para el plaguicida Endosulfán, este utilizado en la siembra de trigo la cual se realiza en las temporadas de otoño-invierno, siendo esta siembra una de las más importantes en el Valle del Yaqui.

Para el plaguicida Endosulfán el registro más reciente que se posee sobre su utilización es de abril del 2009 a septiembre del 2011 en dicho periodo se registran 49,865 Kg de

endosulfán (ingrediente activo) solamente para el Valle del Yaqui (Espriu, 2013). Las concentraciones de los plaguicidas encontrados se puede explicar ya que en los 60s, 70s y aún en la década de los 80, para varias zonas agrícolas del país se aplicaban grandes cantidades de compuestos orgánicos persistentes con especial énfasis en los plaguicidas organoclorados como son el DDT y sus derivados utilizados en muchas regiones de México (Macías *et al.*, 2008).

En la zona del Valle del Yaqui fueron usadas grandes cantidades de estos compuestos que una vez depositados en los suelos, tardarían bastante tiempo en degradarse y tanto el producto inicial de los mismos, como los productos de degradación son motivo de preocupación por su probable efecto en la salud de los ecosistemas (Macías *et al.*, 2008). El presente estudio demuestra la poca presencia de DDT en las muestras de crustáceos balanidos, lo cual puede deberse a que existe la degradación de este compuesto en el ecosistema, así como su escrita prohibición de uso en la agricultura desde 1994, aunque es utilizado hoy en día únicamente para campañas sanitarias (CICOPLAFEST 2004).

Uno de los datos importantes para conocer el perfil de contaminantes es saber la concentración de compuestos además de su frecuencia, los plaguicidas organoclorados muchas ocasiones poseen poca frecuencia, pero pueden llegar a estar más concentrados y por ende son potencialmente más tóxicos que los encontrados recurrentemente en los organismos. Bastidas-Bonilla (2010) menciona que ambos factores deben analizarse conjuntamente en estudios de contaminación ambiental.

En el presente trabajo se observó que durante las 3 temporadas existió una detección de manera constante los isómeros BHCs. Estos isómeros aparecen en pequeños porcentajes al momento de la producción de lindano (γ -BHC) lo cual explica la frecuencia de los isómeros α , β y δ . Walker (1999) nos indica que los residuos de BCH se encuentran entre los contaminantes organoclorados de mayor distribución y frecuencia detectados en el medio ambiente mencionando que los isómeros α (alpha), β (beta) y γ (gamma) suelen ser los más comunes en las aguas marinas, como lo demuestra dicho estudio ya que estos isómeros suelen ser predominantes en suelos, tejidos y agua. Además su configuración química, favorece el almacenamiento en medios biológicos como el tejido adiposo y dicha configuración da una mayor resistencia a la hidrólisis y la degradación enzimática de los isómeros mencionados.

Galindo et al., (1999) demuestra frecuencias de ocurrencia en crustáceos y los niveles reportados son los siguientes, Σ Endosulfán (38%), Σ Drines (23%), Σ Heptacloro (23%) y Σ DDTs (15%) mientras los reportados en el presente estudio tienen un menor porcentaje de frecuencias los cuales van de Σ BHC's (42%), Σ Drines (19%), Σ Heptacloro (18%), Σ Endosulfán (13%) y Σ DDTs (8%), asumiendo aun el uso del plaguicida Endosulfán.

Osuna y Riva (2002) muestra que sus frecuencias de ocurrencia empiezan con Σ Endosulfán (33%), Σ Heptacloro (27%), Σ BHCs (27%) y Σ DDTs (11%)enfatiando que su mayor concentración se encuentra en la temporada de otoño (Endosulfán con 1.260 $\mu\text{g/g}$) comparado con los resultados del presente estudio, esta cantidad es similar (Endosulfán con 1.217 $\mu\text{g/g}$) a causa de la utilización de dicho plaguicida; resaltando que en Bahía de Ohuira se poseen varias descargas de drenes agrícolas.

Botello et al. (2000) realizó un estudio en las estaciones de primavera-verano para la Bahía de Chiapas México, mostrando únicamente la presencia y concentración de dos plaguicidas: Heptacloro y DDE (5 y 2 $\mu\text{g/g}$ respectivamente) comparando estos niveles con los obtenidos en el presente estudio se observa que Heptacloro y DDE (0.838 $\mu\text{g/g}$ y 0.042 $\mu\text{g/g}$ respectivamente) muestran una concentración significativamente baja a la registrada por Botello et al., (2000) lo que nos muestra una disminución de plaguicidas organoclorados para la biota marina, además que dicho autor solamente llevo a detectar dos plaguicidas organoclorados de los cuales ninguno de ellos se encuentra autorizado en México pero se asocia su presencia a su utilización pasada y al hecho que el estudio es realizado cerca de zonas agrícolas.

Rosales y Escalona (1983) realizaron un estudio para Sonora, donde la zona de Yavaros, Sonora y la laguna de Caimanero, Sinaloa, mostrando los valores más altos de plaguicidas organoclorados en crustáceos, siendo detectados los isómeros de BHC (alfa, beta, gamma, delta) y Dieldrín (0.0025 $\mu\text{g/g}$ y 0.0105 $\mu\text{g/g}$ respectivamente) este estudio es de vital importancia ya que se realiza en una bahía de Sonora que aún posee descargas de drenes agrícolas. Otros autores como Burgos et al., (2006) en un estudio realizado en granjas acuícolas de Cajeme Sonora demuestra valores de DDD (metabolito de DDT) presentes en crustáceos de 0.5 $\mu\text{g/g}$ a 1.6 $\mu\text{g/g}$, mientras que en nuestro análisis el único valor reportado para DDD es de 0.02 $\mu\text{g/g}$ lo que nos infiere el bajo uso del plaguicida DDT y la poca concentración de sus metabolitos indica que solamente se encuentran residuos de su uso

mientras que Burgos et al., (2006) describen que las granjas acuícolas son un factor importante para la aportación de plaguicidas hacia agua marina.

Páez Osuna et al., (2002), utilizando organismos sésiles (moluscos bivalvos) reportaron niveles de BHC detectados de 0.91 $\mu\text{g/g}$ en Yávaros, Sonora y 0.183 $\mu\text{g/g}$ en la laguna de Navachiste, Sinaloa lugares que son rodeados por cultivos agrícolas, mientras que para el presente trabajo los niveles van de 0.65 $\mu\text{g/g}$ a 0.002 $\mu\text{g/g}$ los cuales son aún más bajos que los encontrados anteriormente.

Los valores obtenidos para Endosulfán i, Dieldrín, Endrín , DDT y metabolitos en nuestro trabajo son menores a los reportados por Burgos et al 2005 y al mismo tiempo valores para γ -BHC y Heptacloro son mayores en nuestro estudio, al igual que los valores reportados para heptacloro y DDE en Botello et al.,(2000).

Burgos et al 2006, reporta un valor para DDD superior al obtenido en nuestro estudio, mencionando que todos los estudios mencionados están basados en crustáceos marinos, además otro estudio en relación de Páez Osuna et al 2002, nos muestra que las concentraciones de la suma de isómeros para BHC es mayor a la reportada para el presente estudio.

García (2012), obtiene valores de plaguicidas organoclorados para Bahía de Kino utilizando la almeja reina *Dosinia ponderosa* (molusco bivalvo) de la cual se obtuvieron valores para Heptacloro, Heptacloro epóxido y Endrín (0.6791 ,0.0698, 0.3887 ng/g respectivamente) mayores a las reportadas en nuestro estudio, resaltando que no se obtuvo registro de Endrín para el año 2012 en nuestros muestreos.

Es importante notar las detecciones de algunos plaguicidas como lo son γ -BHC, DDT y sus metabolitos, Aldrín y sus metabolitos los cuales se encuentran prohibidos en México según CICOPLAFEST, 2004.

IX. CONCLUSIÓN

Después de más de 30 años de utilización de DDT y otros plaguicidas organoclorados se siguen detectando en muestreos, sin embargo las concentraciones detectadas son generalmente bajas.

Los organismos utilizados en nuestro estudio mostraron un gradiente de concentración que coincide con posibles fuentes para, α -BHC, β -BHC y heptacloro epóxido en la costa de Hermosillo y para Endosulfán en el Valle del Yaqui.

El gradiente de concentración de los plaguicidas organoclorados van alineados conforme a las corrientes del Golfo de California según la estación de año por lo tanto la hipótesis planteada se acepta.

Se pueden considerar que las especies de balanos estudiadas, como un grupo de indicadores biológicos para plaguicidas organoclorados.

Es evidente la falta de estudios e investigaciones encaminados a la detección y la distribución de plaguicidas en el ambiente marino con los cuales se pueden establecer los límites permisibles para tejido de organismos marinos.

Actualmente no se cuenta con suficiente evidencia de usos recientes para plaguicidas organoclorados en el estado.

A pesar de su lejanía a la costa, la ISPM recibe plaguicidas organoclorados de las zonas costeras. Este resultado es importante ya que es un área marina protegida (AMP).

X. RECOMENDACIONES

Se recomienda poder contar con otras matrices como lo es agua y sedimento para poder poseer un trabajo más extenso sobre la distribución de plaguicidas organoclorados.

A su vez una mayor extensión con las zonas de muestreo cubriendo toda la franja costera de Sonora y también algunos de los valles importantes para el estado de Sinaloa.

También utilización de otros contaminantes como lo son plaguicidas organofosforados y metales pesados, para poder conocer si existe relación directa entre metales y plaguicidas en las costas.

Hacer muestreos por la parte de Baja California para conocer si se afectan por el flujo de corrientes del Golfo de California.

Utilizar varios puntos de muestreo a lo largo de los drenes agrícolas para conocer el porcentaje de plaguicidas que se van depositando en suelos y lo que llega a mar abierto (porcentajes de pérdida).

Utilizar a los balanos para detectar efectos de otros plaguicidas utilizados en grandes cantidades actualmente, como los organofosforados, piretroides y carbamatos.

XI. LITERATURA CITADA

- Addison, R.F y D.E. Willis, 1978. The metabolism by rainbow trout (*Salmo gairdneri*) of p,p'-14C-DDT and some of its possible degradation products labelled with 14C. *Toxicology and Applied Pharmacology* 43:303.
- Alarcón, S. 2003. Determinación de Elementos traza (Cd, Cu, Ni, Pb, Hg y As) en Agua de Mar y Sedimento de la Bahía de Puerto Montt, Año 2002. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile.
- Albert, L. 2005. Panorama de los Plaguicidas en México. 7º Congreso de Actualización en Toxicología Clínica. *Revista de Toxicología*. Num.8, 1-17. Disponible en línea: <http://www.sertox.com.ar/retel/default.htm>. Consultado en Diciembre 2011.
- Albert, L.A. y J.A. Benítez. 2005. Impacto ambiental de los plaguicidas en los ecosistemas costeros, p. 157-176. En: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). *Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología.
- Barnes, R.D. 1982. *Invertebrate Zoology*. Holt-Saunders International, Philadelphia, Estados Unidos de América.
- Bastidas-Bonilla S.C. 2010. Transferencia trófica de compuestos organoclorados (OCs) en el pez dorado *Coryphaena hippurus* de la costa del sur de Sinaloa. Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, Unidad Mazatlán.
- Blackmore, G., B. Morton y Huang, Z.G. 1998. Heavy metal in *Balanus amphitrite* and *Tetraclita squamosa* (Crustacea: Cirripedia) Collected from the Coastal Waters of Xiamen, China. *Marine Pollution Bulletin* vol.36 (1): 32-40.
- Botello, A.V., G. Barrera, G. Díaz, G. Ponce, S. Villanueva y I. Wong. 2002. Contaminación marina y costera. La pesca en Veracruz y sus perspectivas de desarrollo. Instituto Nacional de la Pesca. Universidad Veracruzana, Primera edición, Xalapa, Veracruz, México.

- Botello, A.V., Q. Rueda, G. Díaz, y A. Toledo 2000. Persistent organochlorine pesticides (POPs) in coastal lagoons of the subtropical Mexican Pacific. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64: 390–397.
- Bravo–Peña, L. C. 1998. Disminución antropogénica de la capacidad de limpieza en un ecosistema costero: el caso de Bahía del Tóbari, Sonora, tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Baja California, México.
- Burgos-Hernández, A., C.O. García, M.L. Aldana y M.M. Meza 2005. Detection and quantification of insecticides in shrimp grown in a coastal farm in Sonora, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 74: 335-341.
- Burgos-Hernández, A., G.L. Zapién, M.L. Madrid, C.O. Sifuentes, C. I. Gil, E.C. Burgos, y R.R. Olivas. 2006. Presence of insecticides in shrimp farms adjacent to the Sea of Cortes: detection, quantification, and toxicity testing. *European Food Research and Technology* 222: 3-4.
- Castro-Diaz, J., R.M. Yarto y B.A. Fernández. 2004. Avances del Convenio de Estocolmo en México, 33-44p. En: Instituto Nacional de Ecología INE-SEMARNAT (Eds.), *Las sustancias toxicas persistentes en México*. México, D.F.
- Comité Intersecretarial para el control de proceso y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Toxicas (CICOPLAFEST) *Catalogo de plaguicidas 2004*.
- Cristán-Frías, A. 2008. Precisión del inventario de plaguicidas obsoletos y sitios contaminados con éstos. En: Giner de los Ríos F. (Ed). *Memoria del Tercer foro de investigación sobre contaminantes Orgánicos Persistentes en México*. 20 y 21 de mayo de 2008. México, D.F.
- Connell, D., P. Lam, B. Richardson y R. Wu. 1999. *Introduction to ecotoxicology*, B. science, Queenslan, Australia.
- Dillard, M.K., T.L. Goedeke, S. Lovelace y A. Orthmeyer. 2013. *Monitoring well-being and changing environmental conditions in coastal communities: development of an assessment method*. NCCOS HQ (<http://coastalscience.noaa.gov>) Silver Spring, MD, NOAA.
- Espeland, O., L. Kleivane, S. Haugen, y J.U. Skaare. 1997. Organochlorines in Mother and Pup Pairs in Two Artic Seals Species: Harp Seal (*Phoca groenladica*) and Hooded seal (*Cystophora cristata*) *Marine Environmental Research* 44(3):315-330.

- Espina, S., y C. Vanegas. 2005. Ecotoxicología y contaminación, p. 79-120. En: A. V. Botello, J. Rendón, G. Gold-Bouchot y C. Agraz (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología.
- Espriu-Ramos, S. 2013. Patrón de venta y uso de plaguicidas en el Valle del Yaqui, Sonora. Tesis de licenciatura (en proceso). Instituto Tecnológico de Sonora.
- Faasse. M. 2008. Fotografía *Megabalanus coccopoma* World Register of Marine Species (WoRMS). <http://www.marinespecies.org/photogallery.php>. Consultado: 22-febrero-2014.
- FAO. 1986. The cost of soil erosion in Zimbabwe in terms of the loss of three major nutrients. M. Stocking. Consultant's Working Paper No. 3, Soil Conservation Programme, División de Fomento de Tierras y Aguas, FAO, Roma.
- FAO/SIDA. 1983. Manual de métodos del medio ambiente acuático. Parte 9. Análisis de la presencia de metales y órgano clorados en los peces. FAO, Documento técnico de pesca, Roma.
- Frey. M. 2003 Fotografía *Amphibalanus amphitrite*. National Exotic Marine and Estuarine Species Information System. <http://invasions.si.edu/nemesis/>. Consultado: 22-Feb-2014
- Galindo-Reyes G., L. C. Villagrana y G. Lazcano. 1999. Environmental conditions and pesticide pollution of two coastal ecosystems in the Gulf of California, Mexico. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 44: 280-286.
- García, H. J. 2013. Community-Based Monitoring of Pollutants in the Gulf of California. Informe Técnico final De: North American Partnership for Environmental Community Action (NAPECA). Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo (CIAD) Unidad Guaymas, Sonora.
- Garrido-Lestache, R., M.E. Garrido. 1998. Toxicología y Pesticidas. Ed. Rafael Garrido-Lestache Cabrera, Madrid, España.
- Goldberg, E.D. 1975. The Mussel Watch: A first step in the global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 6: 111.
- Goldberg, E.D. 1988. The mussel watch concept. *Environmental Monitoring and Assessment* 11: 293-298.

- Güido-Moreno. A. 2012. Monitoreo de metales pesados en isópodos del género *Ligia*, en costas rocosas con diferentes impactos antropogénicos, en Guaymas, Sonora. Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, Unidad Guaymas.
- Hill, E., y M. Camardese, 1982. Subacute toxicity testing with young birds: Response in relation to age and interest variability of LC50 estimates. p. 41-65. En: D. Lamb y E. Kenaga (Eds.) Avian and Mammalian Wildlife Toxicology. Second conference ASTMSTP. Am. Soc. Test. Material, Philadelphia.
- Hudson, R., R. Tuckery, M. Haegele, 1972. Effect of age on sensitivity: Acute oral toxicity of 14 pesticides to mallard ducks of several ages. Toxicology and Applied Pharmacology 22:556-561.
- Lledos JR, M.A. Morell y J. Sánchez. 1992. Distribución de microcontaminantes orgánicos en un ecosistema fluvial. Significación de los sistemas de impacto. RETEMA: Revista técnica de Medio Ambiente 41:65-70.
- Macías-Zamora, V., J.L. Sánchez, N. Ramírez, J. Hernández, M.A. Martínez. 2008. Diagnóstico de contaminantes orgánicos persistentes (COPS) en el Valle del Yaqui. Instituto Nacional de Ecología y Universidad Autónoma de Baja California (Eds). México, DF.
- Murty, A.S. 1986. Toxicity of Pesticides to Fish. Vol. I. CRC Press, Inc. Florida, U.S.A.
- Naqvi, S. y Ch. Vaishnavi, 1993. Band toxicity of endosulfan insecticide to non-target animals. Mini-review. Comparative Biochemistry and Physiology, 105C: 347-361.
- Narváez, F.S. 2005. Selección de bacterias aisladas de sedimentos del caribe colombiano con capacidad degradadora de hidrocarburos. Tesis de pregrado en Microbiología Industrial. Facultad de Ciencias. Departamento de Microbiología. Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá-Colombia.
- O'Shea, T.J. y A. Aguilar. 2001. Cetacea and Sirenia, 427-496 p. En: R.F. Shore y B.A. Rattner (Eds), Ecotoxicology of wild mammals. John Wiley and Sons, Ltd, New York, N.Y.
- Ongley, E.D. 1997 Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. (Estudio FAO Riego y Drenaje - 55) GEMS/Water Collaborating Centre, Canada Centre for Inland Waters Burlington, Canadá.

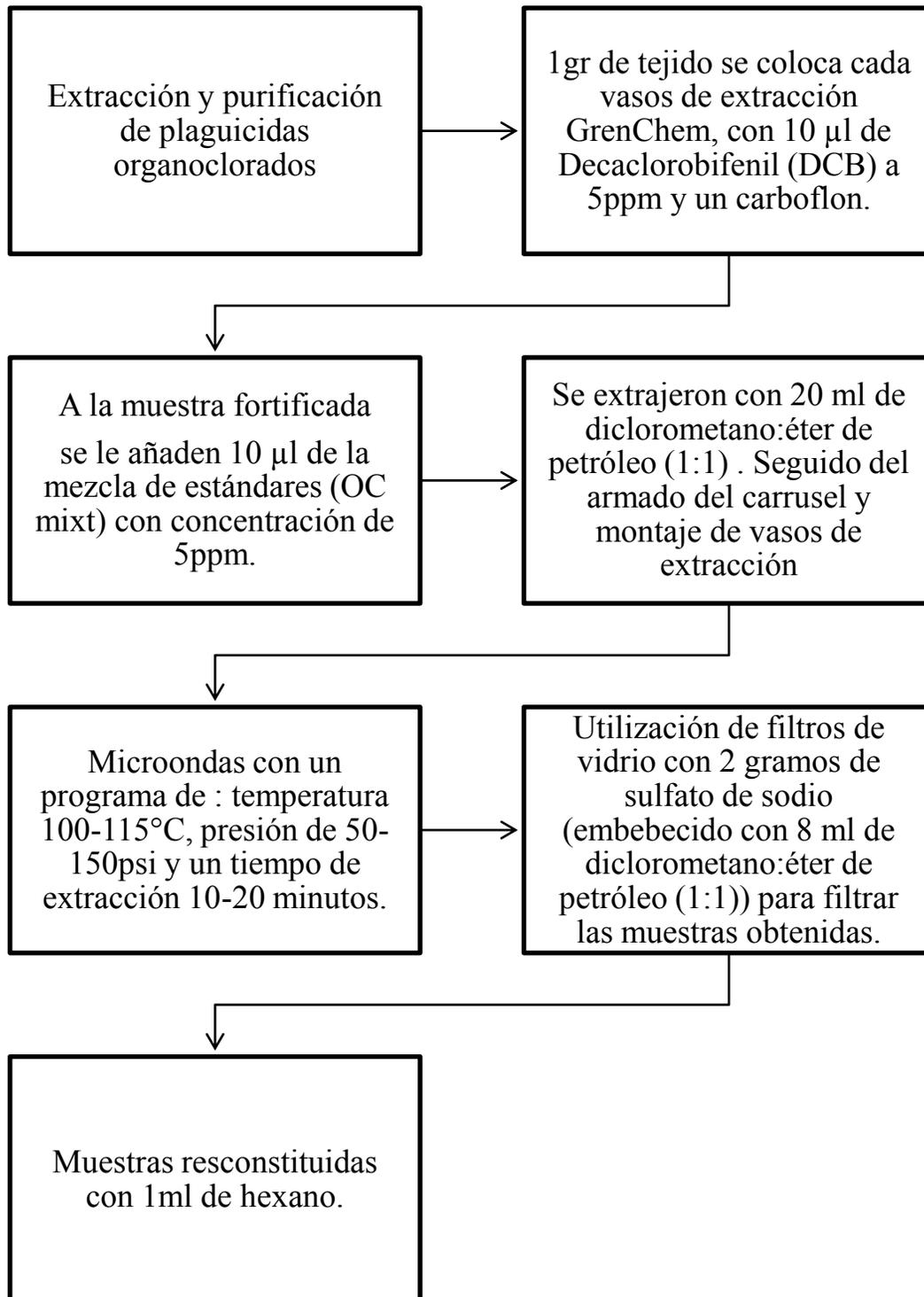
- Organización Mundial de la Salud (OMS) 1992. Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en la agricultura. Ginebra: OMS/PNUMA.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). Organización Panamericana de la Salud (OPS). 1990. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Serie Vigilancia, 9. Plaguicidas organoclorados. OMS/OPS, México.
- Osibanjo, O y O. Ayejuyo. 1994. Organochlorine Pesticides in Ground Water in Nigeria. Nigeria Journal of Science 5: 14-17.
- Osuna-Flores I. y M.C. Riva. 2002. Organochlorine Pesticide Residue Concentrations in Shrimps, Sediments, and Surface Water from Bay of Ohuira, Topolobampo, Sinaloa, México. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 68: 532–539.
- Páez-Osuna F., A.C. Ruiz-Fernández, A.V. Botello, G. Ponce-Vélez, J.I. Osuna-López, M. Frías-Espiricueta, G. López-López y H.M. Zazueta-Padilla. 2002. Concentrations of selected trace metals (Cu, Pb, Zn), organochlorines (PCBs, HCB) and total PAHs in mangrove oysters from the Pacific Coast of Mexico: an overview. Marine Pollution Bulletin 44: 1296–1313.
- Picard, A., G. Palavan, S. Robert, D. Pesando y B. Ciapa. 2003. Effect of Organochlorine Pesticides on Maturation of Starfish and Mouse Oocytes. Journal of Toxicological Sciences 73: 141-148.
- Ponce, G., C.P. Cantú, A. Flores, B. Mohamaad, R. Zapata, B. López e I. Fernández. 2006. Modo de acción de los insecticidas. Universidad Autónoma de Nuevo León. Revista Salud pública y nutrición. 13: 8-4.
- Rissato, S., M. Galhiane, V. Ximenes, R. de Andrade, J. Talamoni, M. Libanio, M. de Almeida, B. Apon y A. Cavalari. 2006. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soils and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo State, Brazil. Chemosphera 65: 1949-1958.
- Romero, T. T., N.C. Cortinas, y A.V. Gutiérrez. 2009. Diagnóstico nacional de los contaminantes orgánicos persistentes en México. Instituto Nacional de Ecología: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México, D.F.
- Rosales-Hoz M. L., y R.L. Escalona. 1983. Organochlorine residues in organisms of two coastal lagoons of Northwest Mexico. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 30: 456-463.

- Ruelas-Inzunza J., y F. Páez. 1998. Barnacles as Biomonitors of Heavy Metal Pollution in the Coastal Waters of Mazatlán Harbor, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 61: 608-415.
- Schnoor, J.L. 1992. Fate of pesticides and chemicals in the environment. John Wiley and Sons. New York, NY.
- Silva-Mendizabal, R. 2011. Cuantificación de nutrientes que ingresan al Sistema Lagunar del Tobarí en el Sur de Sonora a través de drenes agrícolas del Valle del Yaqui en el periodo 2008-2009. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Guaymas.
- Smidt, H., A.D. Ackermans, J. Oost y W. Vos. 2000. Halorespiring bacteria-Molecular characterization and detection. *Enzyme and Microbial Technology* 27: 812-820.
- Snedeker, S. M. 2001. Pesticides and breast cancer risk: A review of DDT, DDE, and dieldrin. *Environmental Health Perspectives* 109: 35–47.
- Thunell R.C. 1998. Seasonal and annual variability in particle fluxes in the Gulf of California: a response to climate forcing. *Deep-Sea Res* 45: 2059–20083
- United States Environmental Protection Agency (EPA) 2007. Method 3546: Microwave extraction. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3546.pdf>. Consultado: 10-abril-2014.
- United States Environmental Protection Agency (EPA) 2007. Method 3620C. Florisil cleanup. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3620c.pdf>. Consultado: 10-abril-2014.
- United States Environmental Protection Agency (EPA) 1996. Method 8081A. Organochlorine pesticides by gas chromatography. <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/8081a.pdf>. Consultado: 10-abril-2014.
- Valdez-Márquez, M. 2001. Determinación de hidrocarburos clorados en ballena azul *Balaenoptera musculus* y eufáusidos del Pacífico Mexicano. Tesis de maestría, CICESE, Ensenada, B.C., México.
- Vink, R., H. Behrendt y W. Salomons. 1999. Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point diffuse sources. *Water Science Technology* 39(12): 215-223.
- Walker, K., D.A. Vallero y R.G. Lewis. 1999. Factors influencing the distribution of lindane and other hexachlorohexanes. *Environmental Science & Technology* 33:4373-4378.

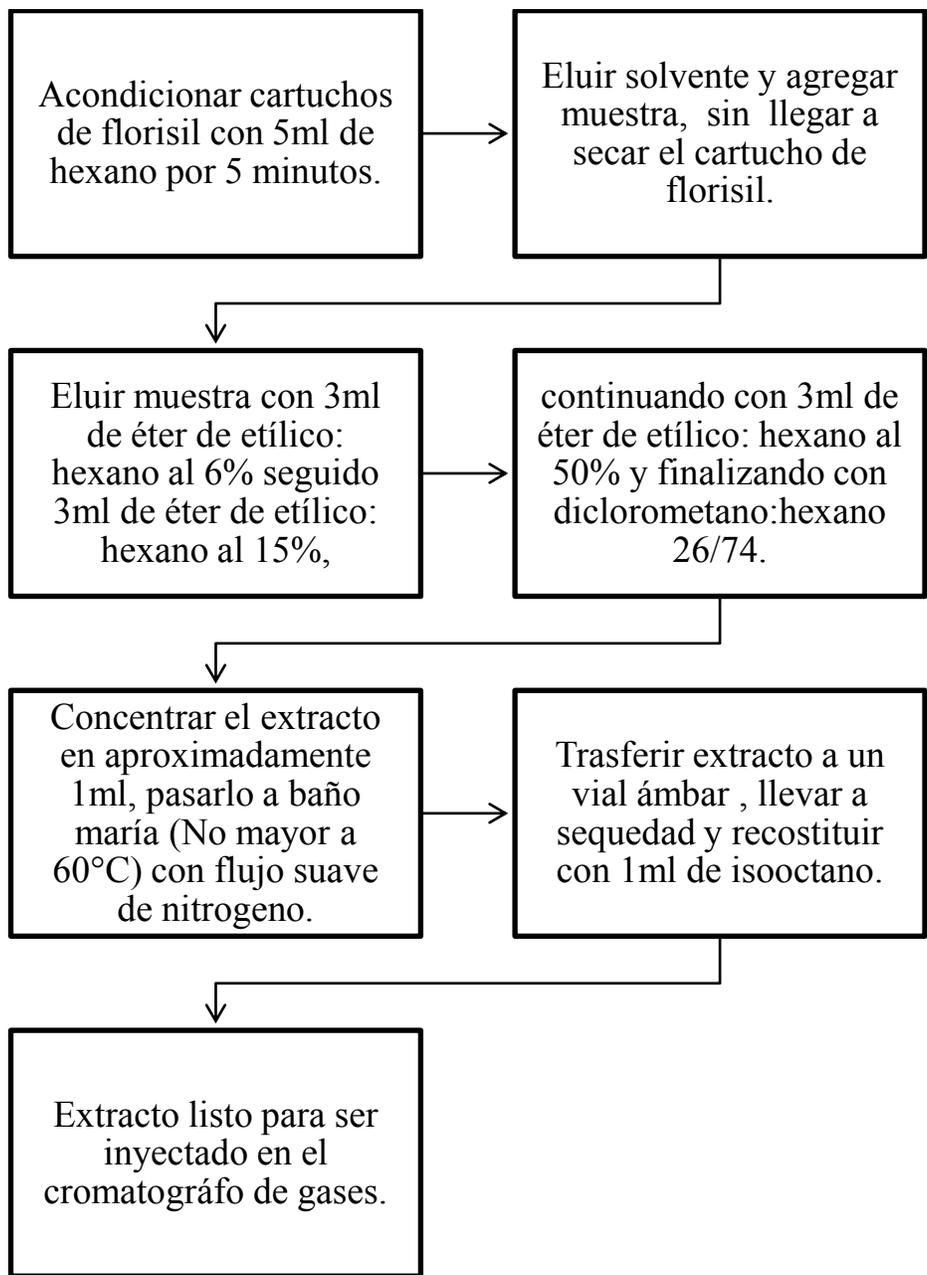
White, S. L. y P.S. Rainbow. 1987. Heavy metal concentration and size effects in the mesopelagic decapods crustacean *Systellaspis debilis*, Marine Ecology Progress Series 37: 147-151.

XII. ANEXOS

Anexo 1. Extracción por microondas. Método EPA 3546.



Anexo 2. Purificación por florisil. Método EPA 3620C



ANEXO 3. Porcentajes de recuperación de temporadas y sus respectivos sitios de muestreo.

Temporada	Sitios de Muestreo								
	SPMAC	SPMBB	Bahía de Kino	El Colorado	El Soldado	Empalme	Lobos	Tobari Granja	Tobari Sur
Otoño 2011	94.17	90.48	98.15	78.36	95.67	79.97	79.88	125.63	115.68
Primavera 2012	75.87	91.34	94.63	72.02	75.82	88.31	118.42	96.78	76.01
Verano 2012	92.00	98.79	70.26	71.55	100.45	89.88	106.26	83.55	101.96

Decaclorobifenil (DCB) se utiliza para calcular el porcentaje de recuperación, este subrogado no interfiere con la muestra.