

HIDROCARBUROS CLORADOS EN MOLUSCOS DEL VALLE DE MEXICALI Y ALTO GOLFO DE CALIFORNIA

CHLORINATED HYDROCARBONS IN MOLLUSCS OF THE MEXICALI VALLEY AND UPPER GULF OF CALIFORNIA

Efraín Abraham Gutiérrez-Galindo
Gilberto Flores-Muñoz
Julio Villaescusa Celaya

Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apdo. Postal 453
Ensenada, Baja California, México

Gutiérrez-Galindo, Efraín A., Flores-Muñoz, G. y Villaescusa Celaya, J., Hidrocarburos clorados en moluscos del Valle de Mexicali y Alto Golfo de California. Chlorinated Hydrocarbons in Molluscs of the Mexicali Valley and Upper Gulf of California. Ciencias Marinas 14(3); 91-113, 1988.

RESUMEN

Mediante el uso de organismos bioindicadores en este estudio se determinó el grado de contaminación por pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados que presenta el Valle agrícola de Mexicali y el Alto Golfo de California. Para este propósito se colectó durante agosto de 1985 y febrero de 1986 la almeja dulceacuícola *Corbicula fluminea* residente en el sistema del distrito de riego No. 14 del Valle agrícola. Para el Alto Golfo fue analizada la almeja *Chione californiensis* y el mejillón *Modiolus capax*. Se discute la distribución geográfica y temporal de estos compuestos orgánicos sintéticos en esta región. Para el Valle de Mexicali, de una amplia gama de compuestos analizados, únicamente se detectó la presencia de DDT, BPC 1254 y ocasionalmente trans-nonachlor. El DDT no presentó diferencias temporales. A nivel geográfico se detectaron diferencias significativas mostrando un gradiente de Norte a Sur y de Este a Oeste. Se sugiere que dada la persistencia de los organoclorados en el medio ambiente, su presencia en el Valle es debido a su uso en épocas pasadas. El BPC 1254, no presentó diferencias temporales, solamente diferencias geográficas. En la parte alta del Golfo de California se detectó pp'DDE en la biota analizada, no existiendo diferencias temporales ni geográficas en el área. De acuerdo a las autoridades de protección ambiental, los niveles de los tóxicos en los moluscos bivalvos analizados no representan un riesgo para la salud humana ni para el medio ambiente.

ABSTRACT

Through the use of bioindicator organisms, the degree of contamination by organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in the agricultural Valley of Mexicali and Upper Gulf of California was determined in this study. For this purpose, the freshwater clam *Corbicula fluminea*, resident in the system of the No. 14 irrigation district of the agricultural valley, was collected during August 1985 and February 1986. For the Upper Gulf, the clam *Chione californiensis* and the mussel *Modiolus capax* were analysed. The geographical and temporal distribution of these synthetic organic compounds in this region are discussed. For the Mexicali Valley, only the presence of DDT, PCB 1254 and occasionally trans-nonachlor were detected from a wide range of analysed compounds. The DDT did not present temporal differences. On a geographical level, significant differences were detected showing a gradient from North to South and from East to West. Given the persistence of the organochlorinated pesticides in the

environment, it is suggested that their presence in the Valley is due to their use in the past. PCB 1254 did not present temporal differences, only geographical differences. In the upper part of the Gulf of California, pp'DDE was detected in the analysed biota, with neither temporal nor geographical differences existing in the area. According to the environmental protection authorities, the levels of the toxicants in the analysed bivalve molluscs do not represent a risk to human health or to the environment.

INTRODUCCION

El Valle de Mexicali es una de las principales zonas agrícolas del país, cuenta con una agricultura moderna altamente tecnificada, donde uno de los principales productos es el algodón. Este cultivo consume cerca de 70 por ciento del volumen total de plaguicidas utilizados actualmente (Miranda-Meneses, 1982). Solamente "en el período de 1982 a 1985 se aplicó un total de 1,607,278 litros de insecticidas de diferentes productos y variadas presentaciones" (Román y Trava, 1986).

El uso de insecticidas organoclorados en el Valle de Mexicali se inició en 1948, ocupando el DDT el primer lugar en cuanto a volúmenes aplicados (Miranda-Meneses, 1982). Actualmente, no se cuenta con información regional sobre las cantidades totales utilizadas de este compuesto, pero el uso de insecticidas organoclorados en general ha disminuído mucho en los últimos años. En 1981 del total de plaguicidas aplicados al cultivo algodonnero sólo el 1.27 por ciento correspondió a organoclorados entre los cuales no figura el DDT (Nieblas-Ortiz, 1986).

Se ha especulado mucho sobre las posibles fuentes de DDT al medio ambiente, sobre todo en regiones donde este compuesto no se ha aplicado por más de una década (Agee, 1984). La especulación incluye medición de residuos viejos, uso ilegal continuo, transporte y/o contaminación debida a pesticidas relacionados, especialmente el dicofol (Keltano), un análogo del DDT el cual contiene aproximadamente un seis por ciento de DDT y un nueve por ciento DDE (Clark y Krynitisky, 1983). El dicofol se sigue utilizando en el Valle de Mexicali aunque en cantidades poco significativas (Nieblas-Ortiz, 1986). El uso de DDT ha sido prohibido o fuertemente restringido en la mayoría de los países desarrollados y en algunos países en desarrollo (UNS, 1984).

INTRODUCTION

The Mexicali Valley is one of the main agricultural areas of the country. It has a high technology modern agriculture, where cotton is one of the main products. This cultivation consumes nearly 70 percent of the total volume of pesticides used at present (Miranda-Meneses, 1982). Just for "the period of 1982 to 1985 a total of 1,607,278 litres of insecticides of different products and varied presentations were applied" (Román and Trava, 1986).

The use of organochlorinated insecticides in the Mexicali Valley began in 1948, DDT being the most widely used in terms of volumes applied (Miranda-Meneses, 1982). At present, we do not have regional information on the total amounts of this compound used, but the use of organochlorinated insecticides in general has declined very much in recent years. In 1981, out of the total of pesticides applied to the cotton cultivation, only 1.27 percent corresponded to the organochlorinated among which DDT does not figure (Nieblas-Ortiz, 1986).

There has been a great deal of speculation on the possible sources of DDT in the environment, especially in regions where this compound has not been used for more than a decade (Agee, 1984). The speculation includes the measurement of old residues, continuous illegal use, transportation and/or contamination due to related pesticides, especially dicofol (Kelthane), an analogue to DDT which contains approximately six percent of DDT and nine percent of DDE (Clark and Krynitisky, 1983). Dicofol is still being used in the Mexicali Valley but in quantities of little significance (Nieblas-Ortiz, 1986). The use of DDT has been forbidden or strictly limited in most of the developed countries and in a few developing nations (UNS, 1984).

En cuanto a los bifenilos policlorados (BPC) son compuestos químicos utilizados en la industria eléctrica principalmente y ésta constituye una importante fuente de contaminación (Ghirelli, *et al.*, 1984). La toxicidad de los BPC es relativamente alta en mamíferos y peces, aunque el principal problema que plantean, al igual que el DDT, son sus efectos subletales, principalmente sobre la reproducción, además de ser conocidos agentes cancerígenos (Ghirelli, *et al.*, 1984). Su uso ha sido fuertemente restringido en varios países (UNS, 1984). En el Valle de Mexicali no se cuenta con información sobre su utilización, aunque la industria eléctrica pudiera ser una fuente primaria de BPC en la región, esto es difícil de evaluar debido a que el transporte atmosférico y la depositación es el modo primario de distribución global del BPC (Ghirelli, *et al.*, 1984).

A nuestro conocimiento el Valle agrícola de Mexicali y el Alto Golfo de California carecen de estudios recientes sobre la contaminación por hidrocarburos clorados. En este estudio se pretende: a) Identificar un patrón de distribución geográfica y diferenciar las localidades más afectadas por este tipo de contaminación. b) Determinar patrones temporales de distribución de hidrocarburos clorados entre dos épocas del año. c) Evaluar si los niveles de estos compuestos orgánicos sintéticos representan un riesgo para la salud humana y ambiental. Para este propósito, se utilizan como organismos bioindicadores a la almeja dulceacuícola *Corbicula fluminea* residente en el sistema de riego del Valle de Mexicali. Para el Alto Golfo de California se analizó la almeja *Chione californiensis* y el mejillón *Modiolus capax*.

MATERIALES Y METODOS

Dos muestreos fueron realizados del 12 al 17 de agosto de 1985 y del 5 al 10 de febrero de 1986. Cada uno comprendió 15 localidades de colecta distribuidas en el sistema de riego del Valle de Mexicali (Fig. 1). Para cada localidad se colectaron aproximadamente 80 individuos, de talla homogénea de la almeja dulceacuícola *Corbicula fluminea* (Tabla I). Para la parte alta del Golfo de California (Fig. 2), cuatro localidades de muestreo fueron

Regarding the polychlorinated biphenyls (PCBs), they are chemical compounds used mainly in the electrical industry which is an important source of contamination (Ghirelli *et al.*, 1984). The toxicity of the PCBs is relatively high in mammals and fish, though the main problem which they present, just as DDT, is their sublethal effects, especially on reproduction, besides being known cancerogenic agents (Ghirelli *et al.*, 1984). Their use has been strongly restricted in several countries (UNS, 1984). In the Mexicali Valley there is no information regarding their use, even though the electrical industry could be a primary source of PCB in the region. This is difficult to assess because the atmospheric transport and deposition is the primary mode of global distribution of the PCBs (Ghirelli *et al.*, 1984).

To our knowledge, there are no recent studies on the contamination by chlorinated hydrocarbons in the agricultural Valley of Mexicali and the Upper Gulf of California. This study intends: a) to identify a pattern of geographical distribution and to differentiate the sites most affected by this type of contamination; b) to determine temporal patterns of the distribution of chlorinated hydrocarbons between two epochs of one year; c) to assess whether or not the levels of these synthetic compounds present a risk to human health and the environment. For this purpose, the freshwater clam *Corbicula fluminea*, resident in the irrigation system of the Mexicali Valley, was used as a bioindicator organism. The clam *Chione californiensis* and the mussel *Modiolus capax* were analysed for the Upper Gulf of California.

MATERIALS AND METHODS

Two samplings were carried out from 12 to 17 August, 1985 and 5 to 10 February, 1986. Each one included 15 sampling stations distributed in the irrigation system of the Mexicali Valley (Fig. 1). Approximately 80 individuals were collected for each station, of a homogeneous size of the freshwater clam *Corbicula fluminea* (Table I). For the upper part of the Gulf of California (Fig. 2), four sampling stations were distributed, in which approximately 50 individuals of the clam *Chione californiensis* (station 16) and 50

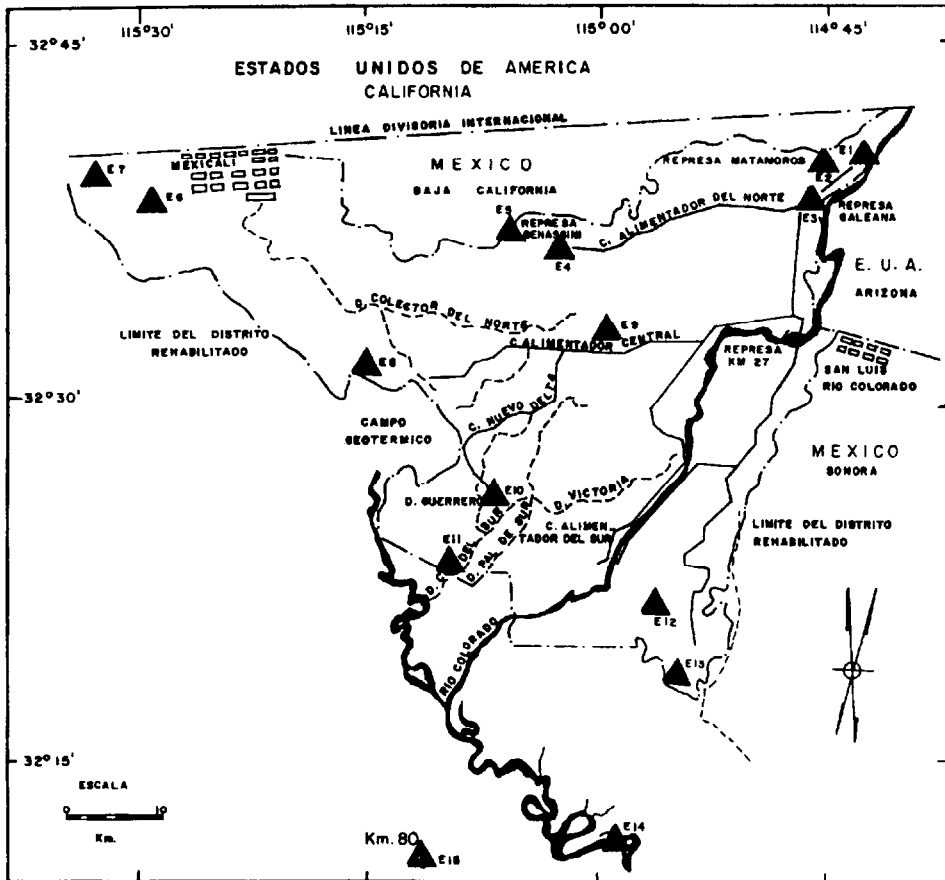


Figura 1. Area de estudio y estaciones de colecta de *C. fluminea* en el Valle de Mexicali, Baja California.

Figure 1. Study area and sampling stations of *C. fluminea* in the Mexicali Valley, Baja California.

distribuidas, en las cuales se colectaron aproximadamente 50 individuos de la almeja *Chione californiensis* (estación 16) y 50 individuos del mejillón *Modiolus capax* en el resto de las estaciones (Tabla I).

Las muestras fueron colectadas manualmente, colocando los organismos en bolsas de papel aluminio etiquetadas, y conservándose congeladas en hielo seco (-20°C) hasta su traslado al laboratorio para su análisis posterior. En el laboratorio, las muestras fueron descongeladas y lavadas con agua desionizada. Se determinaron las características biométricas, longitud y peso individual del tejido. Para

individuos of the mussel *Modiolus capax* in the rest of the stations were collected (Table I).

The samples were collected manually, putting the organisms in labelled foil paper bags and kept frozen in dry ice (-20°C) until being transferred to the laboratory for their subsequent analysis. In the laboratory, the samples were defrosted and washed with deionized water. The biometric characteristics, length and individual weight of the tissue were determined. For the chemical analysis, a sample was used composed of 25 organisms of

Tabla I. Localidades de muestreo y especie colectada durante agosto, 1985 y febrero, 1986 en el Valle de Mexicali y Alto Golfo de California.**Table I.** Sampling stations and species collected in August, 1985 and February, 1986 in the Mexicali Valley and the Upper Gulf of California.

Estación	Localidad	Especie colectada
I. Valle de Mexicali		
1	Represa El Campillo	<i>Corbicula fluminea</i>
2	Canal Alamo, Col. Cuervitos	" "
3	Canal Reforma, Represa Galeana	" "
4	Canal alimentador norte, represa Benassini	" "
5	Dren La Mesa, Ej. Irapuato	" "
6	Canal Reforma, Ej. Zaragoza	" "
7	Canal Reforma, Ej. Santa Isabel	" "
8	Canal Reforma, Col. Cerro Prieto	" "
9	Canal Reforma, Ej. Quintana Roo	" "
10	Canal Nuevo Delta, Ej. Sonora	" "
11	Canal Independencia, Col. Carranza	" "
12	Canal de riego, Est. Coahuila	" "
13	Canal Revolución, Col. Zacatecas	" "
14	Río Colorado, Ej. Oviedo Mota	" "
15	Río Colorado, Km 80	" "
II. Alto Golfo de California		
16	Golfo de Santa Clara	<i>Chione californiensis</i>
17	Punta Estrella	<i>Modiolus capax</i>
18	Bahía de San Luis Gonzaga	" "
19	Bahía de los Angeles	" "

el análisis químico, se utilizó una muestra integrada de 25 organismos de *C. fluminea* y 15 individuos para *Ch. californiensis* y *M. capax* por localidad. Los tejidos blandos de los organismos fueron homogeneizados. Para *M. capax* el biso fue excluido. Para calcular el porcentaje de humedad de la muestra, 1g de homogenado fue secado a 70°C por 72 horas. Las muestras homogeneizadas se conservaron congeladas a -20°C en frascos de vidrio previamente descontaminados con mezcla crómica - acetona - hexano (grado pesticida), hasta su posterior análisis químico.

La extracción de hidrocarburos clorados se hizo de acuerdo a la técnica descrita por Young, *et al.* (1976).

La separación de los hidrocarburos clorados se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Varian 3700 con un detector de captura de electrones ⁶³Ni y un sistema de datos Varian CDS - 111 equipado con una columna

C. fluminea and 15 individuals of *Ch. californiensis* and *M. capax* per station. The soft tissues of the organisms were homogenized. For *M. capax* the byssus was excluded. In order to calculate the percentage of humidity in the sample, 1g of the homogenized was dried at 70°C for 72 hours. The homogenized samples were kept frozen at -20°C in flasks previously decontaminated with a chromic-acetone-hexane mixture (pesticide degree), until their subsequent chemical analysis.

The extraction of chlorinated hydrocarbons was done according to the technique described by Young *et al.* (1976).

The separation of the chlorinated hydrocarbons was carried out in a Varian 3700 gas chromatograph with a ⁶³Ni electron capture detector and a Varian CDS-111 data system equipped with a 30m capillary column of silica DB-5 (non polar) with an internal

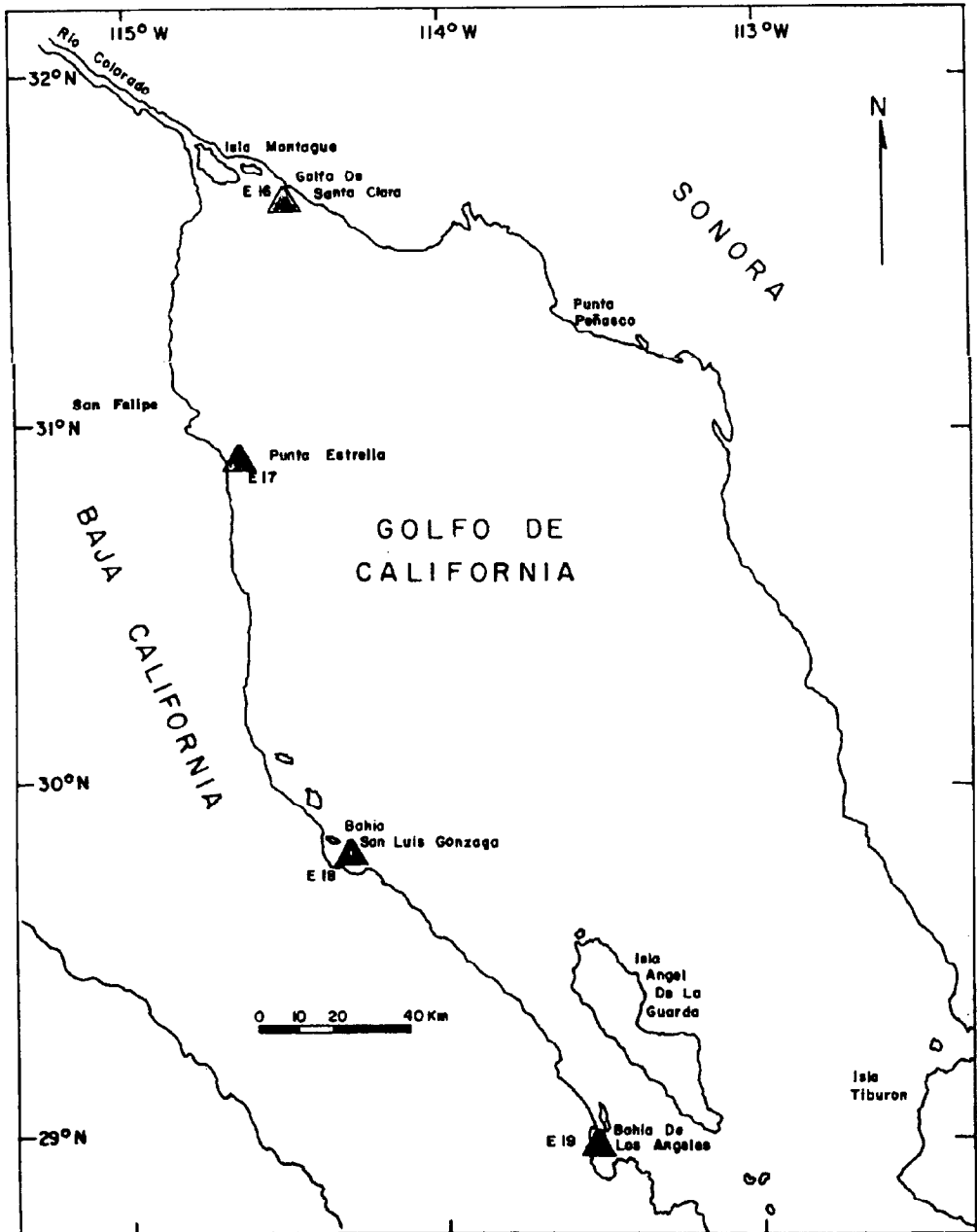


Figura 2. Area de estudio y estaciones de colecta de *Ch. californiensis* (E 16) y *M. capax* (E 17, 18, 19) en el Alto Golfo de California.
Figure 2. Study area and sampling stations of *Ch. californiensis* (E 16) and *M. capax* (E 17, 18, 19) in the Upper Gulf of California.

capilar de sílice DB - 5 (no polar) de 30m con 0.25mm de diámetro interno, una segunda columna capilar de sílice DB-17 (polaridad intermedia) de 30m y 0.25mm de diámetro interno fue utilizada para verificación. Las muestras corrieron simultáneamente en ambas columnas utilizando un solo inyector, bajo las siguientes condiciones:

diameter of 0.25mm. A second 30m capillary column of silica DB-17 (intermediate polarity) with an internal diameter of 0.25mm was used for verification. The samples ran simultaneously in both columns using one injector, under the following conditions:

	DB-5	DB-17
Temperatura del inyector/ Injector temperature	200°C	200°C
Temperatura del detector/ Detector temperature	290°C	290°C
Programa de temperatura de la columna/ Column temperature program	Temp. inicial/ Initial temp. 150°C (por/for 1 min)	Razón del programa/ Program ratio 5°C/min (por/for 10 min)
		Temp. final/ Final temp. 240°C (por/for 20 min)
	y/and	
		2°C/min (por/for 20 min)

El gas transportador fue nitrógeno a una velocidad lineal de 27cm/seg para la columna DB - 5 y 23cm/seg para la columna DB - 17.

The transporting gas was nitrogen at a lineal velocity of 27cm/sec for the DB-5 column and 23cm/sec for the DB-17 column.

En las muestras que fue necesario hacer diluciones (1:10, 1:100), éstas fueron corridas en un cromatógrafo de gases Varian 3500 con un detector de captura de electrones 63 - Ni y un sistema de datos Varian CDS - 111, equipado con una columna capilar de sílice DB-1 (no polar) de 30m y 0.25mm de diámetro interno, el inyector estaba equipado con un muestreador automático Varian 8035, el sistema fue operado bajo las siguientes condiciones:

The samples for which dilutions were necessary (1:10, 1:100), were run in a Varian 3500 gas chromatograph with a ⁶³Ni electron capture detector and a Varian CDS-111 data system, equipped with a 30m capillary column of silica DB-1 (non polar) with an internal diameter of 0.25mm. The injector was equipped with a Varian 8035 automatic sampler. The system was operated under the following conditions:

	Temp. inicial/ Initial temp.	Razón del programa/ Program ratio	Temp. final/ Final temp.
Temperatura del inyector/ Injector temperature	68°C	300°C/min	238°C
Temperatura de la columna/ Column temperature	70°C	5°C/min	200°C
Temperatura del detector/ Detector temperature	300°C		

Se utilizó helio como gas transportador a una velocidad lineal de 40cm/seg.

La identificación de los hidrocarburos clorados se hizo comparando los tiempos de retención, en la columna cromatográfica de los estándares (proporcionados por la Chemical Branch de EUA) con el tiempo de retención de las muestras. Los compuestos orgánicos sintéticos analizados con sus límites de detección aproximados se muestran en la Tabla II.

La cuantificación de los lípidos se hizo de acuerdo al método de partición cloroformo - metanol - agua propuesto por Bligh y Dyer (1959), utilizando 10g del homogeneizado de la muestra. Los resultados de las concentraciones de hidrocarburos clorados se reportan en ng/g de peso seco.

RESULTADOS

Las concentraciones de los hidrocarburos clorados medidas en *C. fluminea* en el Valle de Mexicali durante el muestreo de agosto de 1985 y febrero de 1986 se presentan en las Tablas III y IV respectivamente. De los compuestos analizados (Tabla II), sólo fueron detectados regularmente el DDT y sus metabolitos (op, ppDDE, DDD, DDT y DDMU) y el BPC (Aroclor 1254). El trans - nonaclor fue detectado en 6 de las 14 estaciones durante el primer muestreo y en 5 de las 14 estaciones del segundo muestreo.

El intervalo de concentraciones de Σ DDT muestra una razón máximo/mínimo de 9.1 durante el primer muestreo, observándose un mínimo de 191.98ng/g peso seco (P.S.)

Helium was used as the transporting gas at a lineal velocity of 40cm/sec.

The identification of the chlorinated hydrocarbons was done by comparing the retention times, in the chromatographic column of the standards (provided by Chemical Branch of the USA) with the retention times of the samples. The analysed synthetic organic compounds with their approximate detection limits are shown in Table II.

The quantification of the lipids was done according to the chloroform-methanol-water partition method proposed by Bligh and Dyer (1959), using 10g of the homogenized of the sample. The results of the chlorinated hydrocarbon concentrations are reported in ng/g of dry weight.

RESULTS

The concentrations of the chlorinated hydrocarbons measured in *C. fluminea* in the Mexicali Valley during the August 1985 and February 1986 samplings are shown in Tables III and IV respectively. Of the analysed compounds (Table II), only DDT and its metabolites (op, ppDDE, DDD, DDT and DDMU) and the PCB (Aroclor 1254) were regularly detected. The trans-nonachlor was detected in six of the 14 stations during the first sampling and in five of the 14 stations during the second sampling.

The interval of concentrations of Σ DDT shows a maximum/minimum ratio of 9.1 during the first sampling. A minimum of 191.98ng/g dry weight (D.W.) was observed in

Tabla II. Compuestos orgánicos sintéticos analizados con su límite aproximado de detección.
Table II. Synthetic organic compounds analysed with their approximate detection limits.

Compuesto	Límite de detección (ng/g de peso seco)	Compuesto	Límite de detección (ng/g de peso seco)
Aldrin	2	Clorobenside	14
Endrin	4	Cloropirifos	9
Trans-clordano	3	Heptacloro	3
Cis-clordano	3	Heptacloro epóxico	2
Oxiclordano	3	Hexaclorobenzeno	2
Clordeno, alfa	4	HCH, alfa	2
Clordeno, beta	7	HCH, beta	4
DDE p,p'	3	HCH, gama (lindano)	2
DDE o,p'	5	HCH, delta	3
DDD p,p'	4	Metoxicloro	18
DDD o,p'	4	Trans-nonaclor	3
DDT p,p'	5	Cis-nonaclor	3
DDT o,p'	6	BPC (Aroclor 1248)	60
DDMS p,p'	17	BPC (Aroclor 1254)	60
DDMU p,p'	11	BPC (Aroclor 1260)	60

Tabla III. Niveles de hidrocarburos clorados detectados en *C. fluminea* del Valle de Mexicali y en *Ch. californiensis* y *M. capax* del Alto Golfo de California durante agosto de 1985.

Table III. Levels of chlorinated hydrocarbons detected in *C. fluminea* of the Mexicali Valley and in *Ch. californiensis* and *M. capax* of the Upper Gulf of California in August, 1985.

Estación	ppDDT	opDDT	ppDE	opDDE	ppDDD	opDDD	ppDDMU	DDT total	Trans-nonaclor	BPC
<i>Corbicula fluminea</i>										
1	nd	6.65	447.41	6.86	nd	4.31	nd	465.33	nd	85.97
2	5.07	33.43	1003.38	28.37	16.45	12.64	14.52	1113.86	4.31	76.81
3	7.07	6.60	252.36	6.45	4.96	8.71	11.33	297.48	10.56	81.19
4	19.29	15.20	317.88	9.44	nd	8.17	nd	369.98	4.60	107.43
5	nd	nd	181.37	5.20	6.41	nd	nd	191.98	nd	nd
6	17.56	8.24	1059.54	20.04	10.01	8.37	nd	1123.76	nd	108.39
7	12.76	12.30	1632.12	34.89	14.13	15.69	24.51	1746.40	nd	146.41
8	22.55	11.52	286.45	8.79	5.30	9.40	nd	344.00	nd	93.57
9	24.39	16.78	437.77	12.70	nd	10.58	nd	502.22	4.00	129.38
10	25.44	14.25	406.89	10.21	5.50	10.04	nd	472.37	nd	89.03
11	16.13	nd	618.03	15.25	nd	9.38	nd	658.79	nd	166.72
12	65.55	26.80	859.90	29.24	38.38	12.33	22.14	1054.34	11.98	124.06
13	45.39	16.01	799.00	18.83	27.07	6.66	21.69	934.95	8.37	98.25
14	nd	nd	1007.90	27.59	26.83	10.21	39.96	1112.49	nd	119.67
15	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
<i>Chione californiensis</i>										
16	nd	nd	5.15	nd	nd	nd	nd	5.15	nd	nd
<i>Modiolus capax</i>										
17	nd	nd	8.35	nd	nd	nd	nd	8.35	nd	nd
18	nd	nd	3.37	nd	nd	nd	nd	3.37	nd	nd
19	nd	nd	9.16	nd	nd	nd	nd	9.16	nd	nd

nd = no detectado/not detected

na = no analizado/not analyzed

Tabla IV. Niveles de hidrocarburos clorados detectados en *C. fluminea* del Valle de Mexicali y en *Ch. californiensis* y *M. capax* del Alto Golfo de California durante febrero de 1986.**Table IV.** Levels of chlorinated hydrocarbons detected in *C. fluminea* of the Mexicali Valley and in *Ch. californiensis* and *M. capax* of the Upper Gulf of California in February, 1986.

Estación	ppDDT	opDDT	ppDDE	opDDE	ppDDD	opDDD	ppDDMU	DDT total	Trans-naoalclor	BPC
<i>Corbicula fluminea</i>										
1	nd	nd	294.40	nd	nd	4.24	nd	298.64	nd	107.46
2	28.33	12.65	648.53	17.17	11.19	nd	nd	717.87	nd	89.37
3	22.65	11.32	150.54	5.55	4.82	5.70	nd	200.58	4.75	97.73
4	35.61	22.37	299.13	9.37	5.23	4.72	nd	376.43	nd	99.43
5	10.99	6.87	622.10	12.78	15.44	4.69	nd	672.87	nd	64.01
6	11.12	nd	653.17	11.13	nd	5.65	nd	681.07	nd	148.38
7	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
8	37.62	18.83	411.05	13.52	9.10	7.47	nd	497.59	5.73	110.15
9	43.86	23.50	303.63	10.44	5.89	4.40	nd	391.72	5.32	74.08
10	55.95	25.60	557.73	13.61	6.25	11.84	nd	670.98	4.00	90.93
11	25.90	13.60	429.95	11.50	6.70	nd	nd	487.65	nd	180.79
12	139.69	57.37	1030.86	33.37	49.35	12.45	23.90	1346.99	16.55	139.94
13	56.60	22.89	698.84	22.89	37.40	8.67	27.16	874.45	7.57	101.81
14	9.73	6.49	600.98	21.07	19.95	7.06	17.97	683.25	nd	80.87
15	nd	nd	278.06	5.06	9.14	4.00	11.14	307.40	nd	nd
<i>Chione californiensis</i>										
16	nd	nd	11.46	nd	nd	nd	nd	11.46	nd	nd
<i>Modiolus capax</i>										
17	nd	nd	8.77	nd	nd	nd	nd	8.77	nd	nd
18	nd	nd	6.01	nd	nd	nd	nd	6.01	nd	nd
19	nd	nd	3.07	nd	nd	nd	nd	3.07	nd	nd

nd = no detectado/not detected

na = no analizado/not analyzed

localizado en el ejido Irapuato (Est. 5) y un máximo de 1746.40ng/g P.S. localizado en el ejido Santa Isabel (Est. 7). Este valor fue además el máximo encontrado durante ambos muestreos. El valor medio calculado fue de 741.80ng/g P.S. Para el segundo muestreo se obtuvo un valor mínimo de 200ng/g P.S. localizado en la represa Galeana (Est. 3) y un máximo de 1346.99ng/g P.S. en la Estación Coahuila (Est. 12) con una razón máximo/mínimo de 6.7 y un valor medio de 585.40ng/g P.S. (Tabla IV).

No se detectaron diferencias temporales significativas en las concentraciones entre ambos muestreos ($p > 0.05$). Sin embargo, se encontró una heterogeneidad geográfica al detectarse diferencias significativas ($p < 0.01$)

the Ejido Irapuato (Station 5) and a maximum of 1746.40ng/g D.W. found in the Ejido Santa Isabel (Station 7). This value was also the maximum found during both samplings. The mean value calculated was 741.80ng/g D.W. (Table III). For the second sampling, a minimum value of 200ng/g D.W. found in the Galeana dam (Station 3) was obtained and a maximum of 1346.99ng/g D.W. in the Coahuila Station (Station 12) with a maximum/minimum ratio of 6.7 and a mean value of 585.40ng/g D.W. (Table IV).

No significant temporal differences were detected in the concentrations between both samplings ($p > 0.05$). However, a geographic heterogeneity was found when significant differences ($p < 0.01$) between stations were

entre localidades. La clasificación *a posteriori* (SNK) se muestra en la Tabla V. Se observa de manera general una distribución de concentraciones de Norte a Sur y de Este a Oeste. Siendo la región Norte y Noreste la zona menos contaminada (intervalo 247.10 - 446.40ng/g P.S.), a excepción de la Colonia Cuervitos (Est. 2) identificada como un punto de concentración media. Las regiones de concentraciones medias (intervalo 571.70 - 915.80ng/g P.S.) se encontraron distribuidas más homogéneamente, aunque aparecen con mayor incidencia en la parte central del Valle. Los puntos de alta concentración fueron encontrados en el ejido Santa Isabel (Est. 7) localizada en la región noroeste y en la Estación Coahuila (Est. 12) en la región sureste del Valle de Mexicali respectivamente.

El pp'DDE fue el metabolito más abundante y omnipresente durante ambos muestreos en *C. fluminea*. La razón DDE/ Σ DDT 9 (considerando solo los isómeros pp) varió de 87.21 a 100% durante el primer muestreo y de 82.88 a 100% durante el segundo muestreo, y se mantuvieron en el mismo orden de importancia las razones de DDT/ Σ DDT, DDD/ Σ DDT y DDMU/ Σ DDT para ambos muestreos (Tabla VI). Los residuos de pp'DDT fueron encontrados en el 78 y 86% de las muestras en el primer y segundo muestreo, el pp'DDD en el 71 y 86% y el pp'DDMU presente en el 43 y 29% de las muestras en el primer y segundo muestreo respectivamente.

De los bifenilos policlorados analizados (Tabla II) sólo el Aroclor 1254 fue detectado, éste fue encontrado en todas las estaciones del primer muestreo excepto en el ejido Irapuato (Est. 5). El valor máximo, de 166.72ng/g P.S., fue encontrado en la Colonia Carranza (Est. 11) (Tabla III). En el segundo muestreo el Aroclor 1254 fue detectado en todas las estaciones, presentando un patrón similar al del primer muestreo, con un valor mínimo de 64.01ng/g P.S. en el ejido Irapuato (Est. 5) y un máximo de 180.79ng/g P.S. también en la Colonia Carranza (Est. 11) (Tabla IV). No se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de BPC entre ambos muestreos ($p > 0.05$) lo cual indica una estabilidad temporal del tóxico en esta región. A nivel geográfico se detectaron diferencias significati-

detected. The *a posteriori* classification (SNK) is shown in Table V. A general distribution of concentrations from North to South and from East to West is observed. The northern and northeastern regions were the least contaminated areas (247.10 - 446.40ng/g D.W. interval), with the exception of the Colonia Cuervitos (Station 2) which is identified as a point of medium concentration. The regions of medium concentrations (571.70 - 915.80ng/g D.W. interval) were found more homogeneously distributed, although they appear with greater incidence in the central part of the Valley. The points of high concentration were found in the Ejido Santa Isabel (Station 7) located in the northeastern region and in the Coahuila Station (Station 12) in the southeastern region of the Mexicali Valley respectively.

The pp'DDE was the most abundant metabolite and omnipresent in *C. fluminea* during both samplings. The ratio DDE / Σ DDT (considering only the pp isomers) varied from 87.21 to 100% during the first sampling and from 82.88 to 100% during the second sampling, keeping in the same order of importance the ratios of DDT / Σ DDT, DDD / Σ DDT and DDMU / Σ DDT for both samplings (Table VI). The residues of pp'DDT were found in 78 and 86% of the samples in the first and second samplings, pp'DDD in 71 and 86% and pp'DDMU present in 43 and 29% of the samples in the first and second samplings respectively.

Of the analysed polychlorinated biphenyls (Table II) only Aroclor 1254 was detected. It was found in all the stations of the first sampling except in the Ejido Irapuato (Station 5). The maximum value, of 166.72ng/g D.W., was found in the Colonia Carranza (Station 11) (Table III). In the second sampling, Aroclor 1254 was detected in all the stations presenting a pattern similar to that of the first sampling, with a minimum value of 64.01ng/g D.W. in the Ejido Irapuato (Station 5) and a maximum of 180.79ng/g D.W. also in the Colonia Carranza (Station 11) (Table IV). No significant differences were found in the concentrations of PCB between both samplings ($p > 0.05$), which indicates a temporal stability of the toxicant in this

vas ($p < 0.05$), la clasificación *a posteriori* (SNK) resultante se muestra en la Tabla V. Se observa que las concentraciones medias relativas se localizaron en los ejidos Zaragoza (Est. 6) y Santa Isabel (Est. 7) de la región noroeste del Valle y en la Estación Coahuila (Est. 12) situada en la región sureste. El nivel máximo detectado fue en la Colonia Carranza (Est. 11) correspondiente a la región central, el resto de las localidades de colecta correspondieron a la clasificación de concentraciones bajas.

El trans-nonaclor fue detectado en pequeñas cantidades en ambos muestreos. En el primer muestreo estuvo presente en el 36% de las muestras, con un intervalo de concentraciones de 4.00 a 11.98ng/g P.S. El valor máximo se encontró en la Estación Coahuila (Est. 12) (Tabla III). La incidencia durante el segundo muestreo fue en el 43% de las muestras, con un intervalo de concentración de 4.75 - 16.55ng/g P.S. y el máximo también en la Estación Coahuila (Est. 12) (Tabla IV). Estos valores máximos de concentración del trans-nonaclor en ambos muestreos, coincide con el segundo valor máximo detectado para el Σ DDT y con el tercer valor máximo de BPC para esta localidad, ésto señala a este lugar como un punto de alta concentración de hidrocarburos clorados relativo al resto del Valle de Mexicali.

En la Tabla VII están representadas las características biométricas de los organismos colectados en ambos muestreos para todas las localidades (Valle de Mexicali y Alto Golfo de California). Para *C. fluminea* colectada en el Valle de Mexicali se tiene que el tamaño y peso del tejido y el porcentaje de lípidos no fueron significativamente diferentes entre ambos muestreos ($p > 0.05$). Sin embargo, el coeficiente de variación (CV) muestra una variación regional importante en estas características excepto el porcentaje de humedad que fue el atributo menos variable con un CV igual a 4.04% y 5.47% en el primer y segundo muestreo respectivamente. La variación en el porcentaje de lípidos fue más marcada durante el segundo muestreo. Sin embargo, lo encontrado en ambos casos sugiere una gran variabilidad en la condición sexual de los organismos entre localidades.

region. On a geographical level, significant differences were detected ($p < 0.05$). The resulting *a posteriori* classification (SNK) is shown in Table V. The relative mean concentrations are found in the Ejido Zaragoza (Station 6) and Ejido Santa Isabel (Station 7) of the northeastern region of the Valley and in the Coahuila Station (Station 12) located in the southeastern region. The maximum level detected was in the Colonia Carranza (Station 11) corresponding to the central region. The rest of the sampling stations corresponded to the classification of low concentrations.

Trans-nonachlor was detected in small quantities in both samplings. It was present in 36% of the samples in the first sampling, with a concentration interval of 4.00 to 11.98ng/g D.W. The maximum value was found in the Coahuila Station (Station 12) (Table III). The incidence during the second sampling was in 43% of the samples, with a concentration interval of 4.75 to 16.55ng/g D.W. and the maximum also in the Coahuila Station (Station 12) (Table IV). These maximum concentration values of the trans-nonachlor in both samplings, coincide with the second maximum value detected for Σ DDT and with the third maximum value of PCB for this site. This indicates that this site is a high concentration point of chlorinated hydrocarbons relative to the rest of the Mexicali Valley.

The biometric characteristics of the organisms collected in both samplings for all the stations (Mexicali Valley and Upper Gulf of California) are shown in Table VII. For *C. fluminea* collected in the Mexicali Valley, the weight size of the tissue and the percentage of lipids were not significantly different between both samplings ($p > 0.05$). However, the variation coefficient (VC) shows an important regional variation in these characteristics, except the percentage of humidity which was the least variable attribute with a VC equal to 4.04% and 5.47% in the first and second samplings respectively. The variation in the percentage of lipids was more marked during the second sampling. However, what is found in both cases suggests a large variability in the sexual condition of the organisms between sites.

Tabla V. Variación geográfica de DDT y BPC 1254 en *C. fluminea*. Los asteriscos muestran el nivel de significancia. Las medias de la columna vertical que tengan letras iguales no son significativamente diferentes ($p > 0.05$).

Table V. Geographic variation of DDT and PCB 1254 in *C. fluminea*. The asterisks show the significance level. The means of the vertical column which have the same letters are not significantly different ($p > 0.05$).

Estación	Σ DDT (ng/g P.S.) (**)	BPC 1254 (ng/g P.S.) (*)
1	380.90 a	96.70 a
2	915.80 ab	83.10 a
3	247.10 a	89.40 a
4	373.20 a	103.40 a
5	431.20 a	64.00 (1)
6	902.40 ab	128.40 ab
7	1746.40 (1)	146.40 (1)
8	420.80 a	101.80 a
9	446.40 a	101.70 a
10	571.70 ab	89.90 a
11	573.20 ab	173.70 b
12	1200.60 b	132.00 ab
13	904.60 ab	100.00 a
14	897.80 ab	100.30 a
15	307.40 (1)	<60.00 (1)

(*) significativa $p < 0.05$ /significantive $p < 0.05$

(**) significativa $p < 0.01$ /significantive $p < 0.01$

(1) $n = 1$

El porcentaje de lípidos ($r = -0.431$) y el porcentaje de humedad ($r = 0.500$) se correlacionaron significativamente con el BPC ($p < 0.05$ y $p < 0.01$ respectivamente). Sin embargo, la relación entre el porcentaje de lípidos ($r = -0.232$) y el porcentaje de humedad ($r = 0.302$) con el Σ DDT no fue significativa ($p > 0.05$). Respecto a las otras características biométricas, tamaño y peso del tejido, no hubo correlación significativa ($p > 0.05$) con el Σ DDT y los BPC.

Las concentraciones de hidrocarburos clorados detectados en *Ch. californiensis* colectada en el Golfo de Santa Clara (Est. 16) y en *M. capax* colectado en el resto de las localidades del Alto Golfo de California (Estaciones 17, 18 y 19) durante el primer y segundo muestreo se presentan en las Tablas III y IV respectivamente. El pp'DDE fue el único compuesto detectado para toda la región y los

The percentage of lipids ($r = -0.431$) and the percentage of humidity ($r = 0.500$) correlated significantly with the PCB ($p < 0.05$ and $p < 0.01$ respectively). However, the relation between the percentage of lipids ($r = -0.232$) and the percentage of humidity ($r = 0.302$) with the Σ DDT was not significant ($p > 0.05$). With regard to the other biometric characteristics, size and weight of the tissue, there was no significant correlation ($p > 0.05$) with the Σ DDT and the PCBs.

The concentrations of chlorinated hydrocarbons detected in *Ch. californiensis*, collected in the Gulf of Santa Clara (Station 16), and in *M. capax*, collected in the rest of the stations of the Upper Gulf of California (Stations 17, 18 and 19) during the first and second samplings, are presented in Tables III and IV respectively. The pp'DDE was the

Tabla VI. Razones de los metabolitos de DDT con respecto al DDT total expresados en porcentaje (%) para el Valle de Mexicali y Alto Golfo de California.

Table VI. Ratios of the DDT metabolites with respect to the total DDT expressed in percentage (%) for the Mexicali Valley and the Upper Gulf of California.

Estación	Agosto 1985				Febrero 1986			
	$\frac{\text{DDT}}{\Sigma\text{DDT}}$	$\frac{\text{DDE}}{\Sigma\text{DDT}}$	$\frac{\text{DDD}}{\Sigma\text{DDT}}$	$\frac{\text{DDMU}}{\Sigma\text{DDT}}$	$\frac{\text{DDT}}{\Sigma\text{DDT}}$	$\frac{\text{DDE}}{\Sigma\text{DDT}}$	$\frac{\text{DDD}}{\Sigma\text{DDT}}$	$\frac{\text{DDMU}}{\Sigma\text{DDT}}$
<i>Corbicula fluminea</i>								
1	nc	100	nc	nc	nc	100	nc	nc
2	0.48	96.5	1.58	1.4	4.12	94.26	1.63	nc
3	2.56	91.53	1.80	4.11	12.72	84.57	2.71	nc
4	5.72	94.28	nc	nc	10.47	87.99	1.54	nc
5	nc	96.59	3.41	nc	1.68	95.92	2.38	nc
6	1.61	97.46	0.92	nc	1.67	98.33	nc	nc
7	0.76	96.94	0.84	1.46	na	na	na	na
8	7.17	91.14	1.69	nc	8.22	89.79	1.99	nc
9	5.28	94.72	nc	nc	12.41	85.92	1.67	nc
10	5.81	92.93	1.26	nc	9.02	89.97	1.01	nc
11	2.54	97.46	nc	nc	5.60	92.95	1.45	nc
12	6.65	87.21	3.89	2.25	11.23	82.88	3.97	1.92
13	5.08	89.46	3.03	2.43	6.90	85.22	4.56	3.31
14	nc	93.78	2.50	3.72	1.50	92.65	3.08	2.77
15	na	na	na	na	nc	93.20	3.06	3.73
<i>Chione californiensis</i>								
16	nc	100	nc	nc	nc	100	nc	nc
<i>Modiolus capax</i>								
17	nc	100	nc	nc	nc	100	nc	nc
18	nc	100	nc	nc	nc	100	nc	nc
19	nc	100	nc	nc	nc	100	nc	nc

nc = no calculado/not calculated

na = no analizado/not analyzed

DDT = (p,p'DDT + p,p'DDE + p,p'DDD + p,p'DDMU)

niveles del Alto Golfo de California fueron un orden de magnitud menores comparados con los del Valle de Mexicali. En Santa Clara (Est. 16) los residuos de pp'DDE en el primer muestreo fue de 5.15ng/g P.S. y un poco más del doble durante el segundo (11.46ng/g P.S.).

Para las concentraciones de pp'DDE detectadas en *M. capax* las diferencias temporales y geográficas no fueron significativas ($p > 0.05$). Geográficamente se observa un ligero gradiente de Norte a Sur durante el primer muestreo mientras que en el segundo

only compound detected in all the region and the levels in the Upper Gulf of California were of an order of magnitude lower than those in the Mexicali Valley. In Santa Clara (Station 16), the residues of pp'DDE in the first sampling were of 5.15ng/g D.W. and a bit more than double in the second (11.46ng/g D.W.).

For the concentrations of pp'DDE detected in *M. capax*, the temporal and geographical differences were not significant ($p > 0.05$). Geographically, a slight gradient from

Tabla VII. Características biométricas de los organismos colectados en el Valle de Mexicali y Alto Golfo de California durante agosto, 1985 (muestreo I) y febrero, 1986 (muestreo II), mostrando la media (\bar{x}) y desviación estándar (DS) de cada localidad y la \bar{x} , DS y coeficiente de variación (CV) por especie.

Table VII. Biometric characteristics of the collected organisms in the Mexicali Valley and Upper Gulf of California during August, 1985 (sampling I) and February, 1986 (sampling II), showing the mean (\bar{x}) and standard deviation (DS) of each site and the \bar{x} , DS and variation coefficient (CV) per species.

Estación	longitud (mm)		peso del tejido (gr)		% lípidos		% humedad	
	$\bar{x} \pm DS$		$\bar{x} \pm DS$		I	II	I	II
	I	II	I	II	I	II	I	II
<i>Corbicula fluminea</i>								
1	36.75±2.91	30.43±2.69	2.52±0.80	2.02±0.55	1.70	1.00	83.39	86.41
2	36.20±1.18	35.08±1.38	2.87±0.45	3.64±0.47	2.40	1.60	79.50	82.84
3	24.98±1.34	24.90±1.27	0.76±0.17	1.67±0.30	3.10	2.50	77.36	77.42
4	32.66±1.24	33.26±1.39	2.04±0.29	3.80±0.46	2.40	2.40	79.67	75.91
5	38.59±3.69	32.35±3.51	3.26±0.91	2.69±0.72	2.30	1.00	79.81	83.21
6	25.74±0.68	32.45±3.58	1.01±0.12	2.36±0.83	1.30	0.70	84.72	89.04
7	25.46±1.23	na na	0.82±0.19	na na	1.50	na	84.65	na
8	37.53±1.39	34.35±3.32	3.30±0.52	3.79±1.05	2.40	2.20	79.24	82.20
9	29.67±1.44	22.41±1.41	1.49±0.21	1.40±0.29	2.30	2.90	80.15	77.09
10	24.68±1.04	25.98±1.83	0.91±0.13	1.62±0.94	1.60	1.50	82.16	83.36
11	31.65±2.81	31.07±1.49	1.94±0.52	2.24±0.40	1.40	0.80	88.17	88.05
12	29.72±1.18	29.41±0.89	1.54±0.19	2.34±0.32	2.10	2.20	81.35	79.94
13	28.05±0.81	26.84±1.07	0.97±0.23	1.45±0.29	1.20	1.50	88.29	85.94
14	25.74±0.98	31.28±2.58	1.08±0.17	3.42±0.78	2.50	2.80	82.67	75.47
15	na na	28.65±1.96	na na	2.73±0.39	na	2.70	na	79.34
\bar{x}	30.53	29.89	1.75	2.51	2.00	1.80	82.24	81.87
DS	5.07	3.74	0.92	0.86	0.60	0.80	3.32	4.48
CV	16.62	12.50	52.34	34.40	27.90	44.80	4.04	5.47
<i>Chione californiensis</i>								
16	49.24±2.32	49.05±5.83	5.01±0.69	6.61±2.59	1.10	1.10	83.90	85.69
<i>Modiolus capax</i>								
17	81.30±4.12	79.83±4.58	13.02±2.08	12.89±1.77	1.50	1.60	82.40	80.26
18	83.82±3.23	73.11±9.32	21.12±6.29	18.57±5.03	1.80	2.00	78.34	75.97
19	84.07±4.17	87.65±4.59	10.31±1.87	14.71±5.30	1.60	1.50	84.07	79.71
\bar{x}	83.06	80.19	14.82	15.39	1.60	1.70	81.60	78.65
DS	1.53	7.28	5.62	2.90	0.20	0.30	2.95	2.33
CV	1.84	9.08	37.92	18.85	9.20	15.20	3.62	2.96

na = no analizado/not analyzed

muestreo el comportamiento es más heterogéneo, con las concentraciones mayores detectadas en los extremos Sur y Norte y la concentración menor encontrada en la parte central, localizada en la Bahía de San Luis Gonzaga (Est. 18).

Para el caso de las especies *Ch. californiensis* y *M. capax* aunque se realizaron las determinaciones biométricas correspondientes (Tabla VII), debido al pequeño número de muestras obtenidas no se pudo establecer alguna asociación con el DDT y el BPC.

DISCUSION

Las concentraciones de Σ DDT en *C. fluminea* tienden a incrementarse siguiendo un patrón general de Norte a Sur y de Este a Oeste. Se registraron los mayores niveles en la porción Sur (Estaciones 12, 13 y 14) y en la región noroeste del Valle (Estaciones 6 y 7). Las diferencias observadas entre localidades sugieren que la biodisponibilidad de este tóxico no es homogénea en todo el Valle. Este patrón geográfico puede ser explicado como un efecto de los escurrimientos debido a que las aguas que irrigan estas localidades han sufrido un transporte por todo lo largo y ancho del Valle, este factor es reconocido como muy importante en la movilización de contaminantes en zonas agrícolas (Willis y McDowell, 1982). Guardado-Puentes (1976) utilizando la misma especie como bioindicador determina un patrón de distribución geográfico de DDT muy similar para esta región y esto lo atribuye a efectos de transporte aéreo y al uso diferencial de este compuesto entre localidades. Según antecedentes, la utilización de este compuesto ha disminuido en los últimos años, por lo que resulta muy significativo que este patrón de distribución se mantenga muy similar después de una década. Se ha planteado que los sedimentos actúan como una trampa de hidrocarburos clorados y la reducción o anulación de la fuente de estos compuestos al medio ambiente no se refleja sino muy lentamente en los organismos bentónicos (Young *et al.*, 1977). Esto sugiere que los residuos medidos en este estudio pueden ser un reflejo del uso intensivo de DDT en épocas pasadas.

North to South during the first sampling is observed, while the behaviour is more heterogeneous in the second sampling, with the higher concentrations detected in the extreme South and extreme North and the lower concentrations found in the central part, located in the San Luis Gonzaga Bay (Station 18).

In the case of the *Ch. californiensis* and *M. capax* species, even though the corresponding biometric determinations were carried out (Table VII), it was not possible to establish an association with the DDT and PCB because of the small number of samples obtained.

DISCUSSION

The concentrations of Σ DDT in *C. fluminea* tend to increase following a general pattern of North to South and East to West. The highest levels were registered in the southern part (Stations 12, 13 and 14) and in the northeastern region of the Valley (Stations 6 and 7). The differences observed between the stations suggest that the biodisponibility of this toxicant is not homogeneous in all the Valley. This geographical pattern can be explained as an effect of the drainage since the waters that irrigate these sites have been transported along the length and width of the Valley. This factor is recognized as important in the mobilization of pollutants in agricultural areas (Willis and McDowell, 1982). Using the same species as a bioindicator, Guardado-Puentes (1976) determined a very similar pattern of geographical distribution of DDT for this region and attributes this to effects of air transport and to the differential use of this compound in the sites. According to previous records, the use of this compound has decreased in the past few years, and therefore it is significant that this pattern continues to be similar after a decade. It has been proposed that the sediments act as a "trap" for chlorinated hydrocarbons and that the reduction or annulment of the source of these compounds in the environment is only very slowly reflected in the benthonic organisms (Young *et al.*, 1977). This suggests that the measured residues in this study can be a reflection of the intensive use of DDT in past epochs.

Los niveles de Σ DDT encontrados en este trabajo son bajos comparados con otras zonas agrícolas de California, E.U.A. Stephenson *et al.* (1985) utilizando como indicador biológico a *C. fluminea* colectada en la región agrícola de San Joaquín en la parte central de California, reporta un valor medio nueve veces mayor al calculado en este estudio. Esto indica una diferencia importante en la biodisponibilidad del tóxico entre ambas regiones.

En el Valle de Mexicali no fueron detectadas diferencias estacionales en las concentraciones de Σ DDT entre los muestreos efectuados. Phillips (1980) enumera varios factores que pueden afectar la estacionalidad de los contaminantes en la biota acuática, entre los más importantes refiere la biodisponibilidad del compuesto en el medio ambiente y la fisiología del organismo, particularmente su ciclo sexual. En nuestro estudio se observan concentraciones de Σ DDT un poco mayores durante el primer muestreo (Tabla III) que durante el segundo (Tabla IV). Sin embargo, estas diferencias no fueron significativas. Esta estabilidad temporal puede deberse a que el DDT es un compuesto muy persistente en el medio ambiente (Addison, 1976), y la degradación es un proceso muy lento (Juengst y Alexander, 1975). Satmadjis y Votsinou-Taliadouri (1983) plantean que la distinción de un patrón estacional requiere de datos obtenidos durante varios años y nuestro período entre muestreos fue sólo de seis meses. Sin embargo, comparando nuestros resultados con las concentraciones reportadas por Guardado-Puentes (1976) para la misma especie en la misma localidad se observa una disminución global de alrededor de seis veces en las concentraciones detectadas, esto refleja una disminución consistente en su uso en la última década.

Es ampliamente conocido que la concentración de organoclorados encontrada en los organismos está influenciada por la variación en los lípidos (Phillips, 1980), variación a su vez asociada principalmente con la condición sexual. Estudios detallados en el comportamiento reproductivo de *C. fluminea* reportan dos períodos de desove en el año, el primero en primavera y el segundo en otoño (McMahon, 1983). Esto indica una gran variación

The levels of Σ DDT found in this study are low compared to other agricultural areas in California, USA. Stephenson *et al.* (1985) reported a mean value of nine times that calculated in this study, using *C. fluminea* collected in the San Joaquín agricultural region in the central part of California as a biological indicator. This indicates an important difference in the biodisponibility of the toxicant between both regions.

In the Mexicali Valley, no seasonal differences were detected in the concentrations of Σ DDT among the samples carried out. Phillips (1980) enumerates several factors that can affect the seasonality of the pollutants in the aquatic biota, among the most important being the biodisponibility of the compound in the environment and the physiology of the organism, in particular its sexual cycle. In our study, slightly higher concentrations of Σ DDT were observed during the first sampling (Table III) than during the second (Table IV). However, these differences were not significant. This temporal stability could be due to the fact that DDT is a compound which is very persistent in the environment (Addison, 1976), and the degradation is a very slow process (Juengst and Alexander, 1975). Satmadjis and Votsinou-Taliadouri (1983) propose that the distinction of a seasonal pattern requires of data obtained during several years and our sampling period was only of six months. However, comparing our results with the concentrations reported by Guardado-Puentes (1976) for the same species in the same site, a global decrease of around six times in the detected concentrations is observed. This reflects a consistent decrease in its use during the last decade.

It is widely known that the concentration of organochlorinates found in the organisms is influenced by the variation in the lipids (Phillips, 1980), a variation which in turn is mainly associated with the sexual condition. Detailed studies of the reproductive behaviour of *C. fluminea* report two spawning periods in one year, the first in spring and the second in autumn (McMahon, 1983). This indicates a large annual variation in the contents of lipids. In the present study the relation

anual en el contenido de lípidos. En el presente estudio la relación entre los lípidos y el Σ DDT no fue significativa ($r = -0.232$, $p > 0.05$). Phillips (1980) establece que una alta desviación estándar de la media en las concentraciones de hidrocarburos clorados enmascara cualquier correlación organoclorado-lípido. Así cuando las diferencias de concentraciones entre localidades es importante, como en esta región, éstas dependen más de la biodisponibilidad en cada lugar que de la variabilidad asociada a los lípidos. Esto puede explicar la baja correlación entre el porcentaje de lípidos y las concentraciones de DDT obtenidas en este trabajo. El coeficiente de correlación negativo indica un proceso de dilución. A un aumento en el contenido de lípidos existe una disminución en la concentración de DDT en el organismo contrariamente a lo esperado. Este argumento refuerza la hipótesis de que no existe en la actualidad una fuente importante de este compuesto en la región. Por otra parte, no se encontró ninguna relación entre los niveles de Σ DDT registrados en *C. fluminea* con el tamaño y peso de los organismos, esto coincide con lo reportado por Phillips (1980) indicando que estos factores son aún menos importantes como fuente de variación que el contenido de lípidos.

Nuestros resultados indican que el pp'DDE es el compuesto más abundante y ampliamente distribuido en los organismos colectados en el Valle de Mexicali. Las razones de DDE/ Σ DDT variaron en forma global entre el 82 al 100% (Tabla VI). Esto sugiere que la mayoría del DDT presente en nuestras muestras no es de reciente aplicación. Estos resultados son consistentes con los reportados por Stephenson, *et al.* (1985) trabajando con la misma especie en el Estado de California, EUA, así como con varios estudios hechos en otras especies de bivalvos del Pacífico noroccidental principalmente del género *Mytilus* (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1983; Martin, 1985).

El BPC a diferencia del Σ DDT no muestra un patrón geográfico bien definido. El BPC presenta valores generalmente bajos y una distribución más o menos homogénea en toda la región. Sin embargo, las diferencias a nivel geográfico fueron significativas (Tabla V). La concentración máxima de BPC se

between the lipids and the Σ DDT was not significant ($r = -0.232$, $p > 0.05$). Phillips (1980) established that a high standard deviation of the mean in the concentrations of chlorinated hydrocarbons, masks any organochlorinate-lipid correlation. Thus, when the differences in concentrations between sites is important, as in this region, these depend more on the biodisponibility in each place than in the variability associated with the lipids. This can explain the correlation between the percentage of lipids and the concentrations of DDT obtained in this work. The negative correlation coefficient indicates a process of dilution. Contrary to what is expected, to an increase in the contents of lipids there is a decrease in the concentration of DDT in the organism. This argument reinforces the hypothesis that at the present time an important source of this compound does not exist in the region. On the other hand, no relation was found between the registered levels of Σ DDT in *C. fluminea* and the size and weight of the organisms. This coincides with that reported by Phillips (1980) indicating that these factors are even less important as variation sources than the content of lipids.

Our results indicate that pp'DDE is the most abundant compound and widely distributed in the organisms collected in the Mexicali Valley. The ratios of DDE/ Σ DDT varied in a global way between 82 and 100% (Table VI). This suggests that most of the DDT present in our samples is not of recent application. These results are consistent with those reported by Stephenson *et al.* (1985), working with the same species in the state of California, USA, as well as with various studies made on other bivalve species of the northwestern Pacific, mainly on the *Mytilus* genus (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1983; Martin, 1985).

Unlike Σ DDT, the PCB does not show a well defined geographical pattern. The PCB presents generally low values and a more or less homogeneous distribution in all the region. However, the differences on a geographical level were significant (Table V). The maximum concentration of PCB was found in the central part of the Valley (Station 11) and

encontró en la parte central del Valle (Est. 11) y los valores medios (Ests. 6, 7 y 12) coinciden con los valores máximos detectados para DDT. En estudios realizados en regiones donde se detectan altas concentraciones de BPC éstas se asocian a fuentes cercanas, principalmente a zonas industriales adyacentes y a descargas de aguas residuales (Young, *et al.*, 1977; Goldberg, *et al.*, 1978; Martin, 1985).

Los bajos niveles de BPC detectados en *C. fluminea* así como su estabilidad temporal indican que no existe una fuente particularmente importante de este compuesto en el Valle de Mexicali. Nishikawa-Kinomura y Flores-Muñoz (1971) plantean que la combustión de materiales plásticos en la ciudad de Mexicali pueden constituir una fuente de BPC al Valle agrícola. Esta hipótesis puede explicar parcialmente los valores medios encontrados en las estaciones 6 y 7 localizadas cerca de la ciudad. Por otra parte, la alta concentración detectada en la estación 11, cercana a la planta geotérmica de Cerro Prieto sugiere que esta fuente de BPC al medio ambiente no puede ser descartada.

La relación entre el BPC y el porcentaje de lípidos en el presente estudio fue baja, pero significativa ($r = -0.431$, $p < 0.05$). Lo que puede indicar que el ciclo sexual tuvo un efecto apreciable en las concentraciones de BPC. Cowan (1981) sugiere que las diferencias en el contenido de residuos de organoclorados causadas por la condición de desove y el tamaño son pequeñas comparadas con las diferencias entre áreas limpias y contaminadas. En este compuesto al igual que con el DDT se observa un proceso de dilución al presentar una correlación negativa con los lípidos, indicativo de que no existe una fuente constante de BPC al medio ambiente en la región.

El BPC y el Σ DDT presentaron una correlación significativa ($r = 0.411$, $p < 0.05$), ésto puede ser un efecto de la similitud de ambos compuestos en su comportamiento fisiológico y ambiental (Bryan, 1979), ya que comparten un alto coeficiente de partición octanol/agua (Chiou, *et al.*, 1977). Sin embargo, el BPC puede ser acumulado más eficientemente que el resto de los organoclo-

the mean levels (Stations 6, 7 and 12) coincide with the maximum values detected for DDT. In studies carried out in regions where high concentrations of PCB are detected, these are associated to nearby sources, mainly to adjacent industrial zones and to sewage disposal (Young *et al.*, 1977; Goldberg *et al.*, 1978; Martin, 1985).

The low levels of PCB detected in *C. fluminea* as well as its temporal stability indicate that a particularly important source of this compound does not exist in the Mexicali Valley. Nishikawa-Kinomura and Flores Muñoz (1971) propose that the combustion of plastic materials in the city of Mexicali could be a source of PCB in the agricultural valley. This hypothesis can partially explain the mean values found in Stations 6 and 7 located close to the city. On the other hand, the high concentration detected in Station 11, close to the Cerro Prieto geothermic plant, suggests that this source of PCB in the environment cannot be discarded.

The relation between the PCB and the percentage of lipids in this study was low but significant ($r = -0.431$, $p < 0.05$). This could indicate that the sexual cycle had an appreciable effect on the concentrations of PCB. Cowan (1981) suggests that the differences in the content of organochlorinated residues caused by the spawning conditions and the size are small compared to the differences between clean and contaminated areas. In this compound as in DDT, a dilution process is observed when a negative correlation with the lipids is present, indicating that in this region a constant source of PCB in the environment does not exist.

The PCB and the Σ DDT presented a significant correlation ($r = 0.411$, $p < 0.05$). This could be an effect of the similarity of both compounds in their physiological and environmental behaviour (Bryan, 1979), since they share a high octanol/water partition coefficient (Chiou *et al.*, 1977). However, the PCB can be accumulated more efficiently than the other organochlorine compounds (Addison, 1976; Phillips, 1980). Ghirelli *et al.* (1984) suggest several ways in which PCB is incorporated into the organisms following a process of

rados (Addison, 1976; Phillips, 1980). Ghirelli, *et al.* (1984) sugieren varias rutas de incorporación de BPC en los organismos siguiendo un proceso de adsorción desadsorción en materia orgánica y partículas en suspensión y de éstos a los organismos superiores. Este mecanismo puede tener aquí una importancia relevante dada la gran cantidad de materia orgánica movilizada por las aguas de riego.

Los niveles de trans-nonaclor detectados en *C. fluminea* en el Valle de Mexicali para los dos muestreos realizados fueron siempre bajos. En ambos muestreos fueron registrados en menos del 50% de las muestras para esta región y sólo en algunas localidades fueron encontrados (Tablas III y IV). Los niveles máximos detectados coinciden en la Estación Coahuila (Est. 12) situada en la región sur del Valle, la cual constituye una de las regiones más contaminadas por DDT. No se cuenta con información sobre el uso actual del clordano en el Valle de Mexicali, pero la presencia de residuos de trans-nonaclor sugiere una utilización en pequeña escala.

El pp'DDE, metabolito del pp'DDT fue el único compuesto detectado en el Alto Golfo de California en ambos muestreos (Tabla III y IV). Los niveles siempre fueron bajos para toda la región. La concentración media de pp'DDE encontrada en *Ch. californiensis* (Estación 16) fue de 8.31ng/g P.S. Guardado-Puentes (1976) reporta un valor promedio de 67.05ng/g P.S. de Σ DDT en la misma región utilizando a la misma especie como bioindicador, siendo el op'DDD el metabolito más abundante. Esta diferencia puede ser explicada en función de una disminución en la biodisponibilidad en ambas épocas.

Para el caso de *M. capax* colectado en el resto del Golfo de California (Est. 17, 18 y 19) no se observa un patrón definido de las concentraciones de pp'DDE tomando ambos muestreos como conjunto. Durante el muestreo de agosto de 1985 se observa un pequeño gradiente de Norte a Sur teniendo el nivel mayor de pp'DDE en la región Norte (Tabla III). Durante el muestreo de febrero de 1986 la concentración más alta fue detectada en la localidad que se encuentra más al Sur

adsorción desadsorción in organic matter and suspended particles and from these to the superior organisms. This mechanism could be of relevant importance here given the large amount of organic matter moved by the irrigation waters.

The levels of trans-nonaclor detected in *C. fluminea* in the Mexicali Valley for the two samplings carried out were always low. In both samplings, they were registered in less than 50% of the samples for this region and were only found in a few sites (Tables III and IV). The maximum levels detected coincide in the Coahuila Station (Station 12) located in the southern region of the Valley, which is one of the regions most contaminated by DDT. There is no information on the present use of the chlordane in the Mexicali Valley, but the presence of trans-nonaclor residues suggests a use on a small scale.

The pp'DDE, metabolite of the pp'DDT, was the only compound detected in the Upper Gulf of California in both samplings (Tables III and IV). The levels were always low in all the region. The mean concentration of pp'DDE found in *Ch. californiensis* (Station 16) was 8.31ng/g D.W. Guardado-Puentes (1976) reported an average value of 67.05ng/g D.W. of Σ DDT in the same region using the same species as a bioindicator, op'DDD being the most abundant metabolite. This difference can be explained in terms of a decrease in the biodisponibility in both epochs.

In the case of *M. capax* collected in the rest of the Gulf of California (Stations 17, 18 and 19), no definite pattern in the pp'DDE concentrations is observed, taking both samplings as a whole. During the August 1985 sampling, a small gradient from North to South is observed, with the highest level of pp'DDE in the northern region (Table III). During the February 1986 sampling, the highest concentration was detected in the station found furthest to the south (Table IV). These small variations in the residues of pp'DDE can be due to proper variations in the condition of the organisms (mainly in the content of lipids) as well as to variations in the biodisponibility of the pollutant.

(Tabla IV). Estas pequeñas variaciones en los residuos de pp'DDE pueden deberse a variaciones propias en la condición de los organismos (principalmente en el contenido de lípidos) así como a variaciones en la biodisponibilidad del contaminante.

Los niveles de hidrocarburos clorados medidos en toda la región de estudio se encuentran por lo menos un orden de magnitud por debajo de los límites tolerados para consumo humano (USFDA, 1984) de 5.0 μ g/g de tejido húmedo para DDT, 2.0 μ g/g de tejido húmedo para BPC y 0.3 μ g/g de peso húmedo para clordano. Así como tampoco sobrepasan los niveles de acción de 1.0 μ g/g de peso húmedo para DDT, 0.5 μ g/g de peso húmedo para BPC y 0.1 μ g/g de peso húmedo para clordano propuestos por la NAS (1972), que constituyen un peligro al medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Caza y Pesca de California, EUA (State Mussel Watch, Dept. Fish and Game) por la disponibilidad de sus laboratorios. A Michael Martin, David Crane y Norm Morgan por su asistencia e intercambio de experiencia. Nuestro reconocimiento a Rosa I. Trujillo Brambila por el trabajo de mecanografía y a Ramón Moreno Castillo por la elaboración de las figuras. Este trabajo fue realizado por Convenio 85-01-0157 con la Secretaría de Educación Pública, México y con apoyo de la Agency for International Development de la Embajada de Estados Unidos de Norteamérica.

LITERATURA CITADA

Addison, R.F. (1976) Organochlorine Compounds in Aquatic Organisms: Their Distribution, Transport and Physiological Significance. In: A.P.M. Lockwood (Ed.). Effects of Pollutants on Aquatic Organisms. Cambridge Univ. Press: 127-143.

Agee, B.A. (1984) Toxic Substances Monitoring Program. California State Water Resources Control Board. Water Quality Monitoring Report. No. 86-4WQ.

The levels of chlorinated hydrocarbons measured in all the region under study are at least one order of magnitude below the tolerated limits for human consumption (USFDA, 1984) of 5.0 μ g/g of humid tissue for DDT, 2.0 μ g/g of humid tissue for PCB and 0.3 μ g/g of humid weight for chlordane. Furthermore, they do not exceed the action levels of 1.0 μ g/g of humid weight for DDT, 0.5 μ g/g of humid weight for PCB and 0.1 μ g/g of humid weight for chlordane proposed by the NAS (1972), which constitute a danger to the environment.

ACKNOWLEDGEMENTS

To the California Fish and Game Department (State Mussel Watch), USA, for the use of their laboratories. To Michael Martin, David Crane and Norm Morgan for their help and exchange of experience. We thank Rosa I. Trujillo Brambila for the typing and Ramón Moreno Castillo for the elaboration of the figures. This work was carried out with Convenio 85-01-0157 of the Secretaría de Educación Pública, Mexico, and with support from the Agency for International Development of the US Embassy.

English translation by Christine Harris.

Bligh, E.G. y Dyer, W.J. (1959) A Rapid Method of Total Lipic Extraction and Purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37 (8): 911-917.

Bryan, G.W. (1979) Bioaccumulation of Marine Pollutants. *Phil Trans. R. Soc. Lond. B.* 286: 483-505.

Chiou, C.T., Freed, V.H., Schmedding, D.W. y Kohnert, R.L. (1977) Partition Coefficient and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 11(5): 475-478.

Clark, D.R. Jr. y Krynitsky, A.J. (1983) DDT: Recent Contamination in New Mexico and Arizona. *Environ.* 25(5): 27-31.

Cowan, A.A. (1981) Organochlorine Compounds in Mussels from Scottish Coastal Waters. *Environ. Pollut. Ser. B.* 2: 129-143.

- Ghirelli, R.P., Palmer F.H., Spielman, T.L., Jung, M., Severeid, R.L., Bowes, G.W. y Cohen D.B. (1984) Polychlorinated Biphenyls (PCBs). CSWRCB. Toxic Substances Control Program. Special Projects Report No. 83-lsp. 173pp.
- Goldberg, E.D., Bowen, V.T., Farrington, J.W., Harvey, G., Martin, J.H., Parker, P.L., Risebrough, R.W., Robertson, W., Schneider, E. y Gamble, E. (1978) The Mussel Watch. *Environ. Conserv.* 5(2):101-125.
- Guardado-Puentes, J. (1976) Concentración de DDT y sus metabolitos en el Valle de Mexicali y Alto Golfo de California. *Rep. Calif. Coop. Ocean. Fish. Invest.* 18: 73-80.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Flores Báez, B.P. (1983) Variación espacial y temporal de pesticidas organoclorados en el mejillón *Mytilus californianus* (Conrad) de Baja California. *Ciencias Marinas* 9(1): 7-18.
- Juengst, F.W. y Alexander, M. (1975) Effect of Environmental Conditions on the Degradation of DDT in Model Marine Ecosystems. *Mar. Bio.* 33: 1-6.
- Martin, M. (1985) State Mussel Watch: Toxics Surveillance in California. *Mar. Pollut. Bull.* 16(4):140-146.
- McMahon, R.F. (1983) Ecology of an Invasive Pest Bivalve, *Corbicula* In: A.J.M. Saleuddin and K.M. Wilburg (Eds.). *The Mollusca*. Academic Press. Vol. (6) chp 12: 505-561.
- Miranda-Meneses, V.M. (1982) Impacto ecológico por el uso de insecticidas en el Valle de Mexicali, B.C. Tesis Profesional, Escuela Superior de Ciencias Agrícolas, UABC, Ejido Nuevo León, B.C. 98 pp.
- National Academy of Sciences (NAS), National Academy of Engineering (1972) Section III-Freshwater Aquatic Life and Wildlife, Water Quality Criteria. Ecological Research Series, EPA-R3-73-033. March 1973. p. 106-113.
- Nieblas-Ortiz, E.C. (1986) Reubicación del receptor de desechos agroquímicos y disposición final de los mismos por el método de relleno sanitario en el municipio de Mexicali, B.C. Tesis Profesional. Escuela Superior de Ciencias Biológicas, UABC. Ensenada, B.C. 116 pp.
- Nishikawa-Kinomura, KA. y Flores-Muñoz, G. (Eds.) (1971) Estudio químico sobre la contaminación de insecticidas en la desembocadura del río Colorado. Informe final Vol. II y III. Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC. Ensenada, B.C.
- Phillips, D.J.H. (1980) Quantitative Aquatic Biological Indicators. Applied Science Pub. Ltd. London, 488 pp.
- Román, J.C. y Trava, J.L. (1986) Uso de agroquímicos en el Valle de Mexicali. Colegio de la Frontera Norte. Mexicali, B.C. Manuscrito 13 pp.
- Satmadjis, J. y Votsinou-Taliadouri, F. (1983) *Mytilus galloprovincialis* and *Parapenaeus longirostris* as Bioindicators of Heavy Metal and Organochlorine Pollution. *Mar. Biol.* 76:115-124.
- Stephenson, M.D., Smith Ichikawa, G., Goetzl, J., Eastman, S., Manera, M., Bennet, J. y Martin, M. (1985) State Mussel Watch Program. Preliminary Data Report 1984-1985. SWRCB. 27 pp. Cinco apéndices.
- UNS (1984) Consolidated List of Products Whose Consumption and/or Sale Have Been Banned, Withdrawn, Severely Restricted or not Approved by Governments. United Nations Secretariat. General Assembly Resolution 37/137.
- U.S. Food and Drug Administration (USFDA) (1984) Action Levels for Chemical and Poisonous Substances. US Department of Health, Education and Welfare. Public Health Service.
- Willis, G.H. y McDowell, L.L. (1982) Pesticides in Agricultural Runoff and the Effects on Downstream Water Quality. *Environ. Toxicol. Chem.* 1: 267-279.

Young, D.R., Hessen, T.C. y McDermott, D.J. (1976) An Offshore Biomonitoring System for Chlorinated Hydrocarbons. *Mar Pollut. Bull.* 7(8): 156-159.

Young, D.R., McDermott-Ehrlich, D. y Hessen, T.C. (1977) Sediments as Sources of DDT and PCB. *Mar. Pollut. Bull.* 8(11): 254-257.