

**PESTICIDAS EN LAS AGUAS COSTERAS DEL  
GOLFO DE CALIFORNIA:  
PROGRAMA DE VIGILANCIA CON MEJILLON 1987-1988**

**PESTICIDES IN COASTAL WATERS OF THE  
GULF OF CALIFORNIA:  
MUSSEL WATCH PROGRAM 1987-1988**

Efraín A. Gutiérrez-Galindo  
Gilberto Flores Muñoz  
Ma. Lourdes Ortega García  
Julio A. Villaescusa Celaya

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

*Recibido en julio de 1991; aceptado en diciembre de 1991*

**RESUMEN**

En 1987 y 1988 se realizó un programa de vigilancia mediante el uso del mejillón *Modiolus capax* como bioindicador para establecer la contaminación por insecticidas organoclorados y organofosforados en la costa oeste del Golfo de California. Los resultados obtenidos en el mejillón reflejan que el *p,p'*-DDE ( $5.78-105.3 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco) es el tóxico organoclorado mayormente biodisponible y distribuido en las aguas del Golfo de California. Las localidades de Bahía de los Angeles, San Rafael y San Francisquito, ubicadas en la región central del golfo, se destacan como las áreas que presentan los mayores niveles de este metabolito del insecticida DDT. Geográficamente, el *p,p'*-DDE mostró un comportamiento similar durante 1987 y 1988. En cuanto al patrón temporal de la contaminación por pesticidas, los resultados no presentan una tendencia definida. Otros insecticidas en los mejillones indican que el heptacloro epóxico fue detectado en el 18% y el endrin en el 8% del total de las muestras colectadas. El dieldrin, el cis-clordano, el dactal y el endosulfán I fueron medidos en menos del 5% de las muestras examinadas. Se discute que las mayores concentraciones obtenidas en la región central del golfo pueden tener su origen en los valles agrícolas de Sonora y Sinaloa. Las concentraciones de los insecticidas detectados en *M. capax* durante los dos años de muestreo, estuvieron por debajo de los límites internacionales establecidos para la protección de la biota acuática.

**ABSTRACT**

A monitoring program was carried out in 1987 and 1988 using the mussel *Modiolus capax* as bioindicator to establish the contamination by organochlorine and organophosphate insecticides along the western coast of the Gulf of California. The results show that *p,p'*-DDE ( $5.78-105.3 \text{ ng g}^{-1}$  dry weight) is the most bioavailable organochlorine toxic substance found in waters of the Gulf of California. The highest levels of this metabolite of the DDT insecticide were detected at the sites of Bahía de los Angeles, San Rafael and San Francisquito, located in the central Gulf. The geographical distribution of *p,p'*-DDE was similar in 1987 and 1988. The results do not show a definite trend with regard to the temporal pattern of the contamination by pesticides. Heptachlorepoxide was detected in 18% and endrin in 8% of all the samples collected. Dieldrin, cis-chlordane, dacthal and endosulfan I were detected in less than 5% of the samples. The higher

concentrations recorded in the central Gulf may originate in the agricultural valleys of Sonora and Sinaloa. The concentrations of pesticides detected in *M. capax* during the two years of the study were below the international limits established for the protection of aquatic biota.

## INTRODUCCION

En los últimos 40 años la producción y uso de pesticidas en las actividades agrícolas han incrementado significativamente su concentración en los diferentes compartimientos ambientales (aire, agua, suelo y biota). La contaminación del ambiente marino por estos compuestos sintéticos ha recibido una atención especial a nivel mundial y las investigaciones se han enfocado principalmente a la zona costera y estuarios debido a que reciben un mayor impacto de estos compuestos químicos (Sericano *et al.*, 1990). Los insecticidas han sido usados ampliamente desde 1948 para proteger los cultivos agrícolas y para controlar diversas plagas domésticas. Entre los daños a corto plazo que ha ocasionado el uso intensivo de los plaguicidas están la desaparición de insectos benéficos y la mortandad de distintas especies de animales (aves, peces, ganado, etc.). Entre los daños a largo plazo están la contaminación de aguas continentales y costeras con la consiguiente disminución en la productividad de estas zonas, la acumulación de los plaguicidas en las cadenas tróficas y el desarrollo de resistencia en los organismos plaga tales como insectos, hongos o roedores. La especial gravedad de los daños ambientales radica en el largo plazo que requieren para mostrarse y en la complejidad y alto costo de los remedios (Albert *et al.*, 1985).

En México, los asentamientos humanos de las entidades federativas aledañas al Golfo de California, se han formado y desarrollado en valles y zonas montañosas donde las principales actividades económicas son la agricultura, la ganadería, la pesca, el turismo, la industria y la minería. En esta región, la agricultura se distingue por ser una de las más tecnificadas del país. De acuerdo con la información que existe, los principales contaminantes de origen ambiental en los alimentos en México son los plaguicidas organoclorados y sus derivados. El predominio de estos compuestos se puede explicar como resultado del amplio uso en la agricultura que se les dio en el pasado a estas sustancias en el país y al que aún se les da. Así, en 1986 se tenía un registro de fabricación y/o de uso en el país de los siguientes productos organoclorados:

## INTRODUCTION

The extensive use of pesticides in agricultural activities during the past 40 years has significantly increased their concentration in the environment (air, water, soil and biota). The contamination of the marine environment by these synthetic compounds has received world-wide attention and research has mainly been focused on estuaries and coastal areas since they are more seriously affected by these chemical compounds (Sericano *et al.*, 1990). Insecticides have been widely used since 1948 to protect crops and to control domestic pests. Among the short-term consequences of the intensive use of pesticides are the disappearance of beneficial insects and the mortality of several species of animals (birds, fish, livestock, etc.). Among the long-term effects are the contamination of continental and coastal waters with the consequent decrease in the productivity of these areas, the accumulation of pesticides in trophic chains and a greater resistance to insecticides by pests such as insects, fungi and rodents. The gravity of these effects lies in the long time they take to become apparent and in the complexity and high cost of the remedies (Albert *et al.*, 1985).

In the Mexican states adjacent to the Gulf of California, settlements have appeared and grown in valleys and mountainous regions where the main economic activities are agriculture, cattle raising, fishing, tourism, industry and mining. The agricultural methods used in this region are among the most technically advanced in the country. According to the information that is available, in Mexico the main contaminants found in food are organochlorine insecticides and their derivatives. The predominance of these compounds is due to their wide agricultural use in the past and present. The 1986 records for the manufacture and use of organochlorine products in Mexico are: DDT (approximately 4,000 tons/year), BHC (approximately 2,000 tons/year), toxaphene (approximately 2,000 tons/year), endrin (approximately 400 tons/year), as well as lesser amounts of heptachlor, chlordane and endosulfan (Mena and Loera, 1986). Until recently, aldrin and dieldrin were also used. The organophosphate

DDT (aproximadamente 4,000 ton/año), BHC (aproximadamente 2,000 ton/año), toxafeno (aproximadamente 2,000 ton/año), endrin (aproximadamente 400 ton/año), además de cantidades menores de heptacloro, clordano y endosulfán (Mena y Loera, 1986). Hasta muy recientemente se usaban también aldrín y dieldrin. En segundo lugar se podría colocar a los plaguicidas organofosforados. La presencia de éstos en los alimentos se debe, sobre todo, a las deficientes prácticas agrícolas comunes en México (Mena y Loera, 1986). En México, ha sido una preocupación para la sociedad civil y gubernamental la contaminación por pesticidas de la biota acuática y su impacto potencial en la salud pública.

En 1987 y 1988 se realizó un programa de vigilancia de la contaminación por pesticidas de uso frecuente en la agricultura mexicana en la costa oeste del Golfo de California. Para este propósito se utilizó al mejillón *Modiolus capax* como indicador biológico de la contaminación por estos compuestos orgánicos sintéticos. Los organismos bivalvos han demostrado, a través de numerosas investigaciones, su valiosa utilidad como organismos centinelas de la contaminación para diversos elementos y compuestos orgánicos tóxicos (Goldberg *et al.*, 1978; Phillips, 1980; Farrington, 1983; Martin, 1985). Este concepto conocido como "Mussel Watch" ha sido extensamente desarrollado en diferentes partes del mundo a través de programas de vigilancia de la calidad ambiental de las aguas marinas. Los mejillones *M. capax*, seleccionados como bioindicadores en esta investigación, habitan en la zona rocosa intermareal y sublitoral hasta los 45 m de profundidad y su distribución se extiende desde California (EUA) hasta Perú, incluyendo el Golfo de California y las Islas Galápagos. Presentan un amplio intervalo de tamaños y capacidad de formar densas agrupaciones. Presentan, además, un valor de explotación comercial para el consumo humano (Bückle-Ramírez y Farfán, 1987).

El consumo y manejo de grandes cantidades de agroquímicos en la agricultura de los estados limítrofes del Golfo de California supone una contribución importante de estos tóxicos a las aguas costeras, que impactan de manera extensa y en grado diverso la calidad del agua y la biota del mar de Cortés. Los objetivos de este estudio fueron evaluar la contaminación por pesticidas organoclorados

pesticides could be considered the second most common pollutants. Their presence in food is mainly due to the faulty agricultural methods often used in Mexico (Mena and Loera, 1986). The contamination of aquatic biota by pesticides and its potential impact on public health is of concern to the Mexican population and government.

A monitoring program was carried out in 1987 and 1988 to determine the contamination by pesticides frequently used in Mexican agriculture along the western coast of the Gulf of California. The mussel *Modiolus capax* was used as biological indicator of the contamination by these synthetic organic compounds. Numerous studies have shown the utility of bivalves as sentinel organisms of chemical pollution (Goldberg *et al.*, 1978; Phillips, 1980; Farrington, 1983; Martin, 1985). This concept known as "Mussel Watch" has been extensively developed world-wide through monitoring programs of the environmental quality of marine waters. The mussel *M. capax* is found in the rocky intertidal and sublittoral zones to 45 m depth and its distribution extends from California (USA) to Peru, including the Gulf of California and Galapagos Islands. It has a wide range of sizes and the ability to form dense groups. Furthermore, it is commercially exploited for human consumption (Bückle-Ramírez and Farfán, 1987).

The agricultural use and management of large amounts of agrochemicals in the states bordering the Gulf of California means an important contribution of these toxic substances to the coastal waters, seriously affecting the quality of the water and biota of the Sea of Cortés. The objectives of this study were to evaluate the contamination by organochlorine and organophosphate pesticides at 14 sites on the western coast of the Gulf of California, to define the geographical distribution of the concentrations of these organic compounds along the peninsula of Baja California, to estimate the temporal variability of the concentrations of pollutants at different sites and to identify potential high risk areas. There were no previous data on these pesticides in the coastal environment for some of the sites in the study area.

## STUDY AREA

The study area (Fig. 1) is located to the east of the peninsula of Baja California,

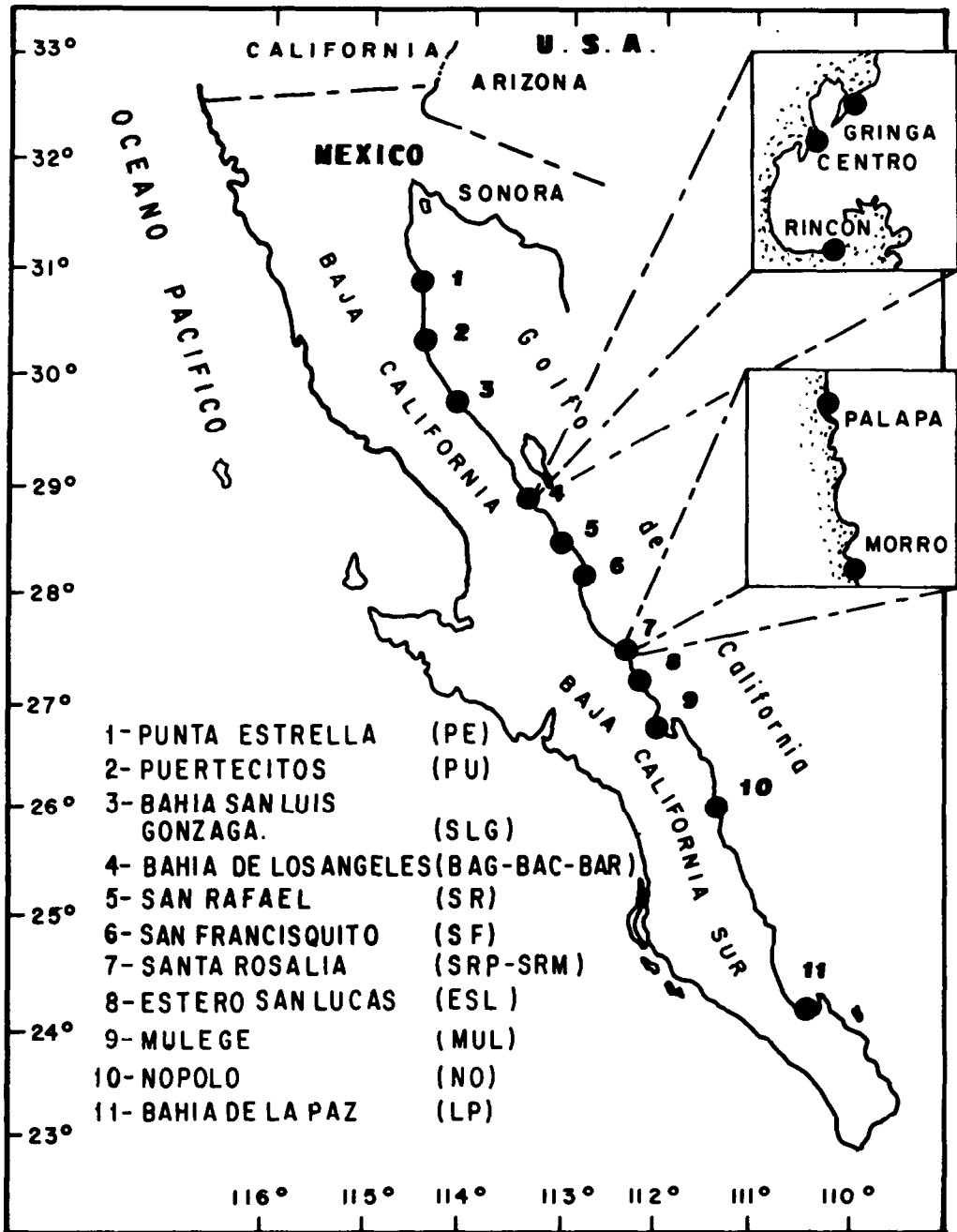


Figura 1. Area de estudio y localidades de muestreo de *M. capax* en el Golfo de California.  
 Figure 1. Study area and sampling sites of *M. capax* in the Gulf of California.

y organofosforados en 14 localidades de la costa oeste del Golfo de California, definir la distribución geográfica de las concentraciones de estos compuestos orgánicos a lo largo de la península de Baja California, estimar la variabilidad temporal de las concentraciones de los contaminantes en distintas localidades e identificar las posibles áreas potenciales de alto riesgo para la salud del medio ambiente. Ciertas localidades que fueron examinadas en esta investigación no tienen antecedentes de datos de referencia de estos pesticidas en su medio costero.

### AREA DE ESTUDIO

El área de estudio se localiza al este de la península de Baja California a lo largo de la franja costera del Golfo de California, entre los paralelos 30°51' y 24°00' N y los meridianos 110°17' y 114°57' O (Fig. 1).

### MATERIALES Y METODOS

Se colectaron mejillones *M. capax* a lo largo de la península de Baja California durante 1987, en seis localidades en abril y ocho localidades en septiembre. Durante 1988, 12 localidades se examinaron en mayo y 14 localidades en octubre-noviembre (Fig. 1). Se colectaron 50 organismos en cada sitio, se almacenaron en bolsas de papel aluminio y se conservaron a -20°C hasta su posterior análisis en el laboratorio. Las muestras se descongelaron y se enjuagaron con agua destilada; el bisco fue excluido. Se hicieron tres réplicas de 15 organismos, cada una por localidad, y se registraron las características biométricas (talla, peso del tejido) de los organismos. Posteriormente, las muestras fueron homogeneizadas y colocadas en frascos de cristal previamente lavados con mezcla crómica, enjuagados con agua destilada y descontaminados con acetona y hexano (grado pesticida), cubriéndolos con papel aluminio hasta su posterior análisis químico.

Los organismos colectados durante 1987 se analizaron siguiendo la metodología de extracción de compuestos orgánicos sintéticos (Tabla 1) descrita por Young *et al.* (1976), consistente en tomar 5 g de la muestra homogeneizada, los cuales se extraen con acetonitrilo/hexano, seguido por una limpieza a través de una columna empacada con florisil.

along the coast of the Gulf of California (30°51'-24°00' N, 110°17'-114°57' W).

### MATERIAL AND METHODS

*M. capax* mussels were collected along the peninsula of Baja California, from six sites in April and eight in September 1987 and from 12 sites in May and 14 in October-November 1988 (Fig. 1). Fifty organisms were collected at each site. They were stored in foil paper bags and preserved at -20°C. In the laboratory, the samples were thawed and rinsed with distilled water. The byssus was discarded. Three replicates of 15 organisms were made for each site and the biometric characteristics (size, tissue weight) of the organisms were recorded. The samples were homogenized and placed in glass flasks previously washed with a chromic mixture, rinsed with distilled water and decontaminated with acetone and hexane (pesticide grade). They were covered with foil paper until the subsequent chemical analysis.

The organisms collected in 1987 were analysed following the methodology of synthetic organic compound extraction (Table 1) described by Young *et al.* (1976). This consists of taking 5 g of the homogenized sample, which are extracted with acetonitrile/hexane, followed by a clean-up through a column packed with florisil.

The organisms collected in 1988 were analysed following the methodology described by Martin *et al.* (1980), using 25 g of the homogenized sample. They were extracted with acetonitrile/petroleum ether, followed by a clean-up through a column packed with florisil. The columns were rinsed with 100% petroleum ether, 6% ethyl ether in petroleum ether, 15% ethyl ether in petroleum ether and 50% ethyl ether in petroleum ether. More synthetic organic compounds were extracted with this method (Table 2).

To compare the results of the two analytical methodologies used in this study, a cross-calibration was performed between the laboratory of the Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC, and the water pollution control laboratory of the California Department of Fish and Game, USA (Martin *et al.*, 1990). The result showed that the *p,p'*-DDE was identical.

The chlorinated hydrocarbons of the extracts obtained from the April and Septem-

**Tabla 1.** Compuestos orgánicos sintéticos analizados y su límite de detección aproximado para las muestras colectadas en 1987.

**Table 1.** Synthetic organic compounds analysed and their approximate detection limit for the samples collected in 1987.

Compuesto	Límite de detección (ng g <sup>-1</sup> peso húmedo)	Compuesto	Límite de detección (ng g <sup>-1</sup> peso húmedo)
Hexaclorobenceno (HCB)	0.3	Mirex	3.0
HCH, gama (Lindano)	0.3	DDE, <i>o,p'</i>	3.0
Heptacloro	0.5	DDE, <i>p,p'</i>	0.5
Aldrín	0.5	DDD, <i>o,p'</i>	3.0
Heptacloro epóxido	0.5	DDD, <i>p,p'</i>	3.0
Cis-clordano	0.5	DDT, <i>o,p'</i>	1.0
Trans-nonacloro	0.5	DDT, <i>p,p'</i>	1.0
Dieldrin	0.5		

Los organismos colectados en 1988 se analizaron siguiendo la metodología descrita por Martin *et al.* (1980). En este procedimiento analítico se trataron 25 g de la muestra homogeneizada, sometiéndolos a una extracción de compuestos con acetonitrilo/éter de petróleo, seguido por una limpieza a través de una columna empacada con florisil. Las columnas se enjuagaron con éter de petróleo al 100%, 6% etil éter en éter de petróleo, 15% etil éter en éter de petróleo y 50% etil éter en éter de petróleo. Esta metodología permitió la extracción de un mayor número de compuestos orgánicos sintéticos (Tabla 2).

Para comparar los resultados de las dos metodologías analíticas empleadas en este estudio, se realizó un ejercicio de intercalibración entre el laboratorio del Instituto de Investigaciones Oceanológicas, UABC, y el laboratorio de control de la polución del agua del Departamento de Caza y Pesca de California, EUA (Martin *et al.*, 1990). El resultado obtenido entre los dos laboratorios muestra que el *p,p'*-DDE es idéntico.

Los hidrocarburos clorados de los extractos obtenidos en los muestreos de abril y septiembre de 1987 y mayo de 1988, se determinaron inyectando 1 µl de la muestra en un cromatógrafo de gases Varian 3700 equipado con un automuestreador Varian modelo 8000 y dos detectores de captura de electrones Ni<sup>63</sup>. Se utilizaron dos columnas capilares para la confirmación de los resultados, una DB-5 (no polar) y otra DB-17 (polaridad intermedia) (J & W Scientific), de sílice de

ber 1987 and May 1988 samples, were determined by injecting 1 µl of the sample into a Varian 3700 gas chromatograph equipped with a Varian 8000 automatic sampler and two Ni<sup>63</sup> electron capture detectors. Two 30 m-long, 0.25 mm internal diameter, silica capillary columns were used to confirm the results: DB-5 (nonpolar) and DB-17 (intermediate polarity) (J & W Scientific). The samples were run simultaneously using only one injector under the following conditions:

	DB-5	DB-17
Injector temperature	200°C	200°C
Detector temperature	320°C	320°C

Initial temperature: 150°C for 1 min.

Program ratio 1: 5°C/min up to 200°C.

Program ratio 2: 2°C/min up to 240°C.

Program ratio 3: 10°C/min up to 250°C.

The transporting gas was N<sub>2</sub> with a linear velocity of 16 cm/s.

The synthetic organic compounds of the extracts obtained from the October-November 1988 samples, were determined by injecting 2.0 µl into a HP 5890A gas chromatograph with a HP 7673A automatic sampler. Two 30 m-long, 0.25 mm internal diameter, capillary columns (DB-5 and DB-17) were installed. Each column was connected to a Ni<sup>63</sup> electron capture detector. The temperature of the injector was 250°C and the temperature of the detector was 350°C. The samples were run under the following conditions:

**Tabla 2.** Compuestos orgánicos sintéticos analizados, fracción en la que son recuperados y su límite de detección aproximado para las muestras colectadas en 1988.**Table 2.** Synthetic organic compounds analysed, fraction in which they were recovered and their approximate detection limit for the samples collected in 1988.

Compuesto	Límite de detección (ng g <sup>-1</sup> peso húmedo)	Compuesto	Límite de detección (ng g <sup>-1</sup> peso húmedo)
Aldrín (1)	1.0	Endrin (3)	3.0
Cis-clordano (1+2)	1.0	HCH, alfa (1+2)	0.5
Trans-clordano (2)	1.0	HCH, beta (2)	2.0
Clordano, alfa (1)	1.0	HCH, gama (2)	0.5
Clordano, gama (1)	1.0	HCH, delta (2)	1.0
Cloropirifos (2)	2.0	Heptacloro (2)	1.0
Dactal (3)	1.0	Heptacloro epóxico(2)	1.0
DDD, <i>o,p'</i> (2)	5.0	HCB (1)	0.5
DDD, <i>p,p'</i> (2)	5.0	Metoxicloro (2)	3.0
DDE, <i>o,p'</i> (1)	5.0	Cis-nonacloro (1)	1.0
DDE, <i>p,p'</i> (1+2)	1.0	Trans-nonacloro (1)	1.0
DDMU, <i>p,p'</i> (1)	3.0	Oxiclordano (2)	1.0
DDT, <i>o,p'</i> (1)	2.0	Paratión, etil (3)	2.0
DDT, <i>p,p'</i> (1+2)	2.0	Paratión, metil (3)	2.0
Diazinon (3)	5.0	BPC (Aroclor 1248) (1)	10
Dieldrin (3)	1.0	BPC (Aroclor 1254) (1)	10
Endosulfán I (3)	1.0	BPC (Aroclor 1260) (1)	10
Endosulfán II (3+4)	15	Tetradifón (Tedió) (1)	2.0
Endosulfán SO <sub>4</sub> (4)	20	Toxafeno (2)	20

(1) Fracción 0% éter etílico.

(2) Fracción 6% éter etílico.

(3) Fracción 15% éter etílico.

(4) Fracción 50% éter etílico.

30 m de longitud con 0.25 mm de diámetro interno. Las muestras se corrieron simultáneamente utilizando un solo inyector bajo las siguientes condiciones:

	DB-5	DB-17
Temperatura inyector	200°C	200°C
Temperatura detector	320°C	320°C

Temperatura inicial: 150°C por 1 min.  
Razón 1 del programa: 5°C/min hasta 200°C.  
Razón 2 del programa: 2°C/min hasta 240°C.  
Razón 3 del programa: 10°C/min hasta 250°C.

Initial temperature: 50°C/min for 1 min.  
Program ratio 1: 15°C/min up to 150°C.  
Program ratio 2: 3.5°C/min up to 280°C, for 15 min.  
Total time of run: approximately 60 min.

The transporting gas was He at a linear velocity of 32 cm/s. Lipid content was determined by the method described by Bligh and Dyer (1959), using 10 g of homogenized tissue. Humidity was determined by evaporating 1 g of the homogenized sample after 72 h at approximately 70°C.

El gas transportador fue N<sub>2</sub> con una velocidad lineal de 16 cm/s.

Los compuestos orgánicos sintéticos de los extractos obtenidos del muestreo de octubre-noviembre de 1988, se determinaron inyectando 2.0 µl a un cromatógrafo de gases HP 5890A mediante un automuestreador HP 7673A. Se instalaron dos columnas capilares (DB-5 y DB-17) de 0.25 mm de diámetro interno y 30 m de longitud. Cada columna se conectó a un detector de captura de electrones de Ni<sup>63</sup>. La temperatura del inyector fue de 250°C y la temperatura del detector fue de 350°C. Las muestras se corrieron bajo las siguientes condiciones:

Temperatura inicial: 50°C/min por 1 min.

Razón 1 del programa: 15°C/min hasta 150°C.

Razón 2 del programa: 3.5°C/min hasta 280°C, por 15 min.

Tiempo total de corrida: aproximadamente 60 min.

El gas transportador fue He a una velocidad lineal de 32 cm/s. Se determinó el contenido de lípidos por el método descrito por Bligh y Dyer (1959), utilizando 10 g de tejido homogeneizado. La humedad se determinó por evaporación de 1 g de la muestra homogeneizada después de 72 h a 70°C aproximadamente.

## RESULTADOS

Los niveles de hidrocarburos clorados medidos en el mejillón *M. capax* del Golfo de California durante las colectas de 1987 y 1988 se muestran en las Tablas 3 y 4, respectivamente. Los resultados se reportan en base seca.

De los diversos compuestos analizados en las colectas de abril y septiembre de 1987 (Tabla 1), sólo fueron detectados el *p,p'*-DDE, el heptacloro epóxico y el *o,p'*-DDD. En abril, el *p,p'*-DDE se encontró en todas las localidades estudiadas con un intervalo de concentraciones de 5.78 a 42.85 ng g<sup>-1</sup>, el heptacloro epóxico en Bahía de San Luis Gonzaga, Bahía de los Angeles y San Francisquito (3.25 a 13.5 ng g<sup>-1</sup>) y el *o,p'*-DDD sólo fue detectado en Bahía de San Luis Gonzaga (52.5 ng g<sup>-1</sup>) y Bahía de los Angeles (24.5 ng g<sup>-1</sup>). Durante

## RESULTS

The levels of chlorinated hydrocarbons detected in *M. capax* mussels collected in 1987 and 1988 from the Gulf of California are shown in Tables 3 and 4, respectively. The results are given in dry weight.

Of the several compounds analysed in the April and September 1987 samples (Table 1), only *p,p'*-DDE, heptachlorepoxyde and *o,p'*-DDD were detected. In April, *p,p'*-DDE was found at all the sites studied with concentrations ranging from 5.78 to 42.85 ng g<sup>-1</sup>, heptachlorepoxyde was detected at Bahía de San Luis Gonzaga, Bahía de los Angeles and San Francisquito (3.25 to 13.5 ng g<sup>-1</sup>) and *o,p'*-DDD was only detected at Bahía de San Luis Gonzaga (52.5 ng g<sup>-1</sup>) and Bahía de los Angeles (24.5 ng g<sup>-1</sup>). In September, *p,p'*-DDE was detected at most of the sites (4.26 to 46.94 ng g<sup>-1</sup>) except in Puertecitos and Bahía de San Luis Gonzaga. Heptachlorepoxyde was found in San Francisquito (5.34 ng g<sup>-1</sup>) and Bahía de los Angeles (15.6 ng g<sup>-1</sup>) and *o,p'*-DDD only at Bahía de los Angeles (144.82 ng g<sup>-1</sup>) (Table 3).

In April 1987 the maximum/minimum (max/min) ratio of  $\epsilon$ DDT was 10.82 and the highest concentration of 62.58 ng g<sup>-1</sup> was measured at Bahía de San Luis Gonzaga, located in the northern-central region of the Gulf. In September the levels of  $\epsilon$ DDT were similar to those of April. However, the max/min ratio was 35.64 and the highest concentration was 152.06 ng g<sup>-1</sup> at Bahía de los Angeles, adjacent to Bahía de San Luis Gonzaga.

More stations were sampled and more compounds were analysed in 1988 (Table 2). In May, *p,p'*-DDE was detected at all the sites sampled with concentrations ranging from 6.13 to 105.3 ng g<sup>-1</sup>; *p,p'*-DDT was found at Bahía de los Angeles, San Francisquito, Santa Rosalía and La Paz (11.83 to 17.13 ng g<sup>-1</sup>); *p,p'*-DDD was measured at Punta Estrella, San Francisquito and La Paz (14.00 to 25.15 ng g<sup>-1</sup>); *o,p'*-DDD was only detected in Santa Rosalía (14.43 ng g<sup>-1</sup>). The other insecticides found were endrin at two sites in Bahía de los Angeles and in San Francisquito (4.93 to 6.61 ng g<sup>-1</sup>), dacthal at Bahía de San Luis Gonzaga (4.76 ng g<sup>-1</sup>), dieldrin in San Francisquito (3.33 ng g<sup>-1</sup>) and



**Tabla 3.** Niveles de insecticidas organoclorados ( $\text{ng g}^{-1}$  peso seco) medidos en el mejillón *M. capax* del Golfo de California durante 1987.**Table 3.** Levels of organochlorine insecticides ( $\text{ng g}^{-1}$  dry weight) measured in the mussel *M. capax* from the Gulf of California in 1987.

Estación	Heptacloro epóxico	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	$\epsilon$ DDT
<b>Abril</b>				
PE		15.7		15.7
PU		14.4		14.4
SLG	13.5	10.08	52.5	62.58
BAC	3.25	10.00	24.5	34.5
SF	7.83	42.85		42.85
ESL		5.78		5.78
<b>Septiembre</b>				
PE		28.37		28.37
PU		<2.60		<2.6
SLG		<2.60		<2.6
BAC	15.6	7.24	144.82	152.06
BAR		4.50		4.50
SF	5.34	46.94		46.94
SRP		4.26		4.26
ESL		5.11		5.11

la colecta de septiembre, el *p,p'*-DDE fue detectado en la mayoría de las localidades examinadas ( $4.26$  a  $46.94 \text{ ng g}^{-1}$ ) excepto en Puertecitos y Bahía de San Luis Gonzaga. El heptacloro epóxico fue encontrado en Bahía de los Angeles ( $15.6 \text{ ng g}^{-1}$ ) y San Francisquito ( $5.34 \text{ ng g}^{-1}$ ) y el *o,p'*-DDD únicamente en Bahía de los Angeles ( $144.82 \text{ ng g}^{-1}$ ) (Tabla 3).

Durante abril la razón máximo/mínimo (max/min) de  $\epsilon$ DDT fue de 10.82 y la concentración mayor medida fue de  $62.58 \text{ ng g}^{-1}$  en Bahía de San Luis Gonzaga, localizada en la región centro-norte del golfo. Durante la colecta de septiembre, los niveles de  $\epsilon$ DDT medidos fueron muy similares al de abril. Sin embargo, la razón max/min fue de 35.64 y la concentración mayor fue de  $152.06 \text{ ng g}^{-1}$  en Bahía de los Angeles, aledaña a la Bahía de San Luis Gonzaga.

Para las colectas de 1988 se amplió el número de estaciones estudiadas así como el de compuestos analizados (Tabla 2). Durante

endosulfan I at Bahía de los Angeles ( $7.60 \text{ ng g}^{-1}$ ). In October-November, *p,p'*-DDE was detected at most of the stations with concentrations ranging from  $<6.38$  to  $23.97 \text{ ng g}^{-1}$ , *p,p'*-DDD was detected in La Paz ( $9.95 \text{ ng g}^{-1}$ ), cis-chlordane at Bahía de los Angeles ( $15.73 \text{ ng g}^{-1}$ ) and heptachlorepoixide at Bahía de San Luis Gonzaga and Bahía de los Angeles ( $4.49$  to  $5.78 \text{ ng g}^{-1}$ ) (Table 4).

In May 1988,  $\epsilon$ DDT had a wide range of variation with a max/min ratio of 26.63. The maximum value of  $\epsilon$ DDT ( $141.16 \text{ ng g}^{-1}$ ) was found at San Francisquito in the central region of the Gulf. In October-November 1988, the levels of  $\epsilon$ DDT were lower and less variable than those obtained in May, with a max/min ratio of 3.31. The maximum level ( $23.97 \text{ ng g}^{-1}$ ) was detected at San Rafael, located in the central Gulf.

The results show that in 1987 and 1988, *p,p'*-DDE was the toxic substance found most frequently in waters of the Gulf of California. It was detected at most sites, except in

**Tabla 4.** Niveles de insecticidas organoclorados ( $\text{ng g}^{-1}$  peso seco) medidos en el mejillón *M. capax* del Golfo de California durante 1988.

**Table 4.** Levels of organochlorine insecticides ( $\text{ng g}^{-1}$  dry weight) measured in the mussel *M. capax* from the Gulf of California in 1988.

Mayo									
Estación	Dactal	Endrin	Dieldrin	Endo-sulfán I	<i>p,p'</i> -DDE	<i>o,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -DDT	$\epsilon$ DDT
PE					18.9		14.00		32.90
PU					8.40				8.40
SLG	4.76				9.44				9.44
BAG		5.65			6.94				6.94
BAC				7.60	9.53			17.13	26.66
BAR		4.93			5.30				5.30
SF		6.61	3.33		105.30		19.71	16.15	141.16
SRP					6.13				6.13
SRM					9.96	14.43		11.83	36.22
ESL					11.41				11.41
MUL					9.64				9.64
LP					13.33		24.15	16.72	54.20

Octubre-Noviembre					
Estación	Heptacloro epóxico	Cis-clordano	<i>p,p'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -DDD	$\epsilon$ DDT
PE			11.84		11.84
PU			<6.38		<6.38
SLG	4.49		11.04		11.04
BAG		15.73	10.94		10.94
BAC	5.78		15.58		15.58
BAR			9.99		9.99
SR			23.97		23.97
SF			17.78		17.78
SRP			12.07		12.07
SRM			8.21		8.21
ESL			11.82		11.82
MUL			7.24		7.24
NO			<6.38		<6.38
LP			<6.38	9.95	9.95

la colecta de mayo, se detectó el *p,p'*-DDE en todas las localidades examinadas con un intervalo de concentraciones de 6.13 a 105.3 ng g<sup>-1</sup>; el *p,p'*-DDT fue medido en Bahía de los Angeles, San Francisquito, Santa Rosalía y La Paz (11.83 a 17.13 ng g<sup>-1</sup>); el *p,p'*-DDD se midió en Punta Estrella, San Francisquito y La Paz (14.00 a 24.15 ng g<sup>-1</sup>); mientras que el *o,p'*-DDD únicamente se detectó en Santa Rosalía (14.43 ng g<sup>-1</sup>). Otros insecticidas encontrados fueron el endrin en dos localidades de Bahía de los Angeles y en San Francisquito (4.93 a 6.61 ng g<sup>-1</sup>), el dactal en Bahía de San Luis Gonzaga (4.76 ng g<sup>-1</sup>), el dieldrin en San Francisquito (3.33 ng g<sup>-1</sup>) y el endosulfán I en Bahía de los Angeles (7.60 ng g<sup>-1</sup>). Durante la colecta de octubre-noviembre, se detectó el *p,p'*-DDE en la mayoría de las localidades, con un intervalo de concentraciones de <6.38 a 23.97 ng g<sup>-1</sup>, el *p,p'*-DDD se midió en La Paz (9.95 ng g<sup>-1</sup>), el cis-clordano en Bahía de los Angeles (15.73 ng g<sup>-1</sup>) y el heptacloro epóxico en la Bahía de San Luis Gonzaga y Bahía de los Angeles (4.49 y 5.78 ng g<sup>-1</sup>) (Tabla 4).

En mayo de 1988, el  $\epsilon$ DDT presentó un intervalo de variación muy amplio, con una razón max/min de 26.63. El valor máximo medido de  $\epsilon$ DDT (141.16 ng g<sup>-1</sup>) fue encontrado en San Francisquito, localidad ubicada en la región central del golfo. Para la colecta de octubre-noviembre de 1988, los niveles de  $\epsilon$ DDT fueron menores y menos variables a los obtenidos en mayo con una razón max/min de 3.31. El nivel máximo detectado (23.97 ng g<sup>-1</sup>) correspondió a la localidad de San Rafael, ubicada en la región central del golfo.

Los resultados muestran que en 1987 y en 1988 el *p,p'*-DDE fue el tóxico más comúnmente encontrado en las aguas del Golfo de California, detectándose en la mayoría de las localidades examinadas, excepto en Puertecitos al norte del Golfo, en Nopolo y en Bahía de La Paz en el extremo sur de la península.

En la Tabla 5 se muestra la razón *p,p'*-DDE/ $\epsilon$ DDT calculada para las colectas de 1987 y 1988. Los resultados indican que el DDT en esta región del Golfo de California se encuentra principalmente en forma de *p,p'*-DDE. La distribución del metabolito presentó variaciones importantes, como valores de 4.8% para la razón *p,p'*-DDE/ $\epsilon$ DDT en Bahía de los Angeles durante septiembre de 1987 y de 100% en todas las localidades de colecta durante octubre-noviembre de 1988.

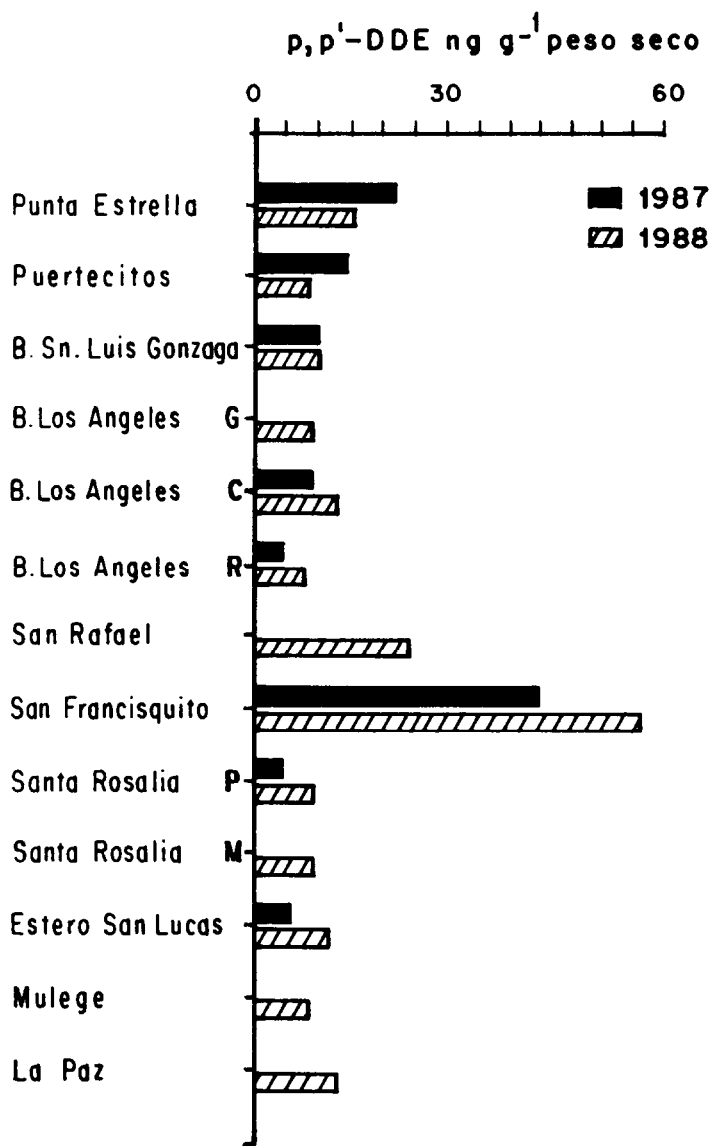
Puertecitos in the northern Gulf, Nopolo and Bahía de La Paz in the southernmost part of the peninsula.

The *p,p'*-DDE/ $\epsilon$ DDT ratios calculated for the 1987 and 1988 sampling periods are given in Table 5. The results indicate that in this region of the Gulf of California, DDT is mainly found in the form of *p,p'*-DDE. The distribution of this metabolite varied significantly, with values of 4.8% for the *p,p'*-DDE/ $\epsilon$ DDT ratio at Bahía de los Angeles in September 1987 and of 100% at all the sampling sites in October-November 1988.

The geographical distribution of *p,p'*-DDE was similar in 1987 and 1988, with annual averages decreasing from the northern region towards the centre of the peninsula and with relatively high and variable levels in the central Gulf and low in the southern region (Fig. 2). The geographical distribution of  $\epsilon$ DDT was more variable than that of *p,p'*-DDE, mainly due to the high levels of *o,p'*-DDD detected in the central part of the peninsula in 1987 (Table 3). In 1988, the presence of other DDT metabolites did not significantly affect the distribution of  $\epsilon$ DDT relative to *p,p'*-DDE and the geographical behaviour of both toxic substances was basically the same (Fig. 3).

Figure 4 shows the regional average  $\pm$  the confidence interval ( $\alpha = 0.05$ ) of *p,p'*-DDE and  $\epsilon$ DDT for the four sampling periods. It is important to note that the mean does not include the sites where the concentration was lower than the detection limit. In general, low values of *p,p'*-DDE were found throughout the Gulf of California except in the central region. At San Francisquito, *p,p'*-DDE levels higher than the confidence interval were found in three of the four sampling periods. Likewise, the concentrations of *p,p'*-DDE detected at Punta Estrella and San Rafael were higher than the regional confidence interval in September 1987 and October-November 1988 (Fig. 4A). The temporal and geographical distribution of  $\epsilon$ DDT was similar to that of *p,p'*-DDE except for levels higher than the confidence interval at Bahía de los Angeles in September 1987, Bahía de San Luis Gonzaga in April 1987 and Bahía de La Paz in May 1988 (Fig. 4B).

The non-DDT insecticide most frequently detected in the mussels was heptachlorepoide. This compound was found in approximately 18% of all the samples, followed



**Figura 2.** Distribución geográfica de los promedios anuales de  $p,p'$ -DDE medido en el mejillón *M. capax* del Golfo de California.

**Figure 2.** Geographical distribution of the annual averages of  $p,p'$ -DDE detected in the mussel *M. capax* from the Gulf of California.

Geográficamente, el  $p,p'$ -DDE mostró un comportamiento muy similar durante 1987 y 1988, con promedios anuales decrecientes de la región norte hacia el centro de la península y con niveles relativamente elevados y variables en la región central del golfo y bajos en

by endrin in 8%. Dieldrin, cis-chlordane, dacthal and endosulfan I were found in percentages lower than 4% (Fig. 5). None of these toxic substances presented levels higher than 16 ng g<sup>-1</sup> throughout the study period (Tables 3 and 4).

**Tabla 5.** Razón del metabolito *p,p'*-DDE/ $\epsilon$ DDT expresado en porcentaje y calculada para las colectas de abril de 1987 (1), septiembre de 1987 (2), mayo de 1988 (3) y octubre-noviembre de 1988 (4); na = no analizado, nd = no detectado.

**Table 5.** Ratio of *p,p'*-DDE/ $\epsilon$ DDT given in percentages and calculated for April 1987 (1), September 1987 (2), May 1988 (3) and October-November 1988 (4); na = not analysed, nd = not detected.

Estación	<i>p,p'</i> -DDE/ $\epsilon$ DDT (1)	<i>p,p'</i> -DDE/ $\epsilon$ DDT (2)	<i>p,p'</i> -DDE/ $\epsilon$ DDT (3)	<i>p,p'</i> -DDE/ $\epsilon$ DDT (4)
PE	100	100	57.4	100
PU	100	nd	100	nd
SLG	16.1	nd	100	100
BAG	na	na	100	100
BAC	29.0	4.8	100	100
BAR	na	100	100	100
SR	na	na	na	100
SF	100	100	74.6	100
SRP	na	100	100	100
SRM	na	na	27.5	100
ESL	100	100	100	100
MUL	na	na	100	100
NO	na	na	na	nd
LP	na	na	24.6	nd

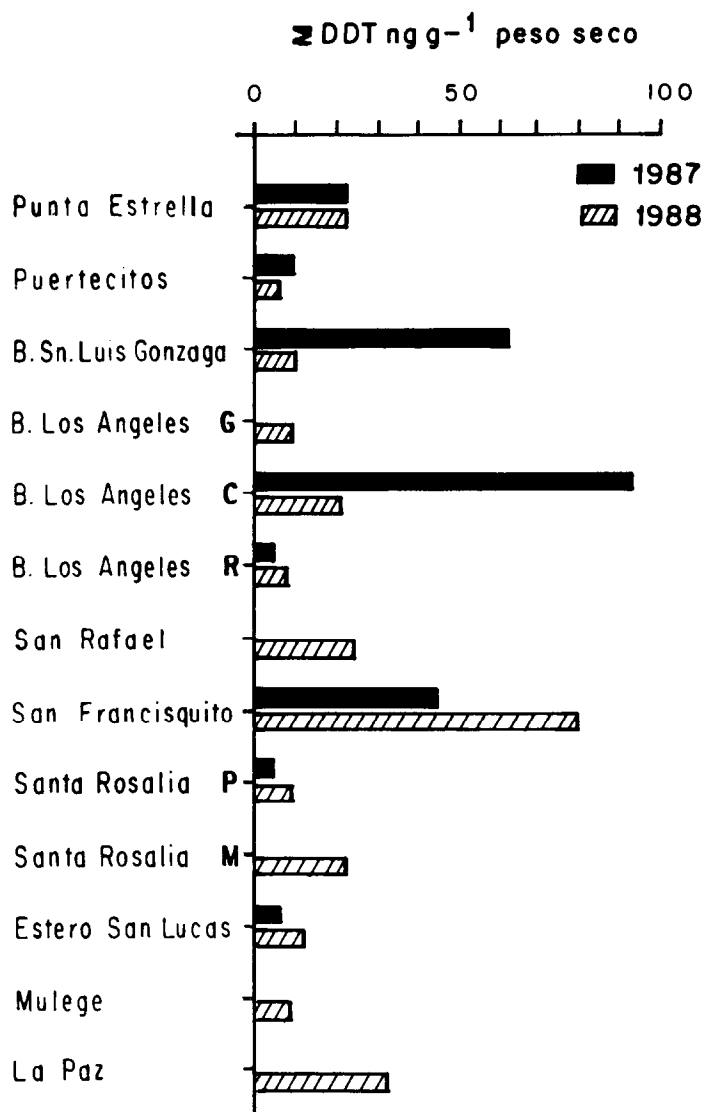
la región sur (Fig. 2). El  $\epsilon$ DDT presentó una distribución geográfica más variable que el *p,p'*-DDE, debido principalmente a los niveles elevados de *o,p'*-DDD medidos en la parte central de la península en 1987 (Tabla 3). En 1988, la presencia de otros metabolitos de DDT no afectaron significativamente la distribución de  $\epsilon$ DDT respecto al *p,p'*-DDE y ambos tóxicos presentaron básicamente el mismo comportamiento geográfico (Fig. 3).

La Figura 4 muestra el promedio regional  $\pm$  el intervalo de confianza ( $\alpha = 0.05$ ) del *p,p'*-DDE y del  $\epsilon$ DDT para las cuatro colectas. Es importante destacar que la media no incluye las localidades en donde la concentración fue menor al límite de detección. En general, el *p,p'*-DDE presenta una distribución geográfica con valores bajos a lo largo del Golfo de California, excepto en la región central del golfo. En la localidad de San Francisquito, tres de los cuatro muestreos efectuados presentaron niveles de *p,p'*-DDE superiores al intervalo de confianza. Similarmente, la concentración medida de *p,p'*-DDE en Punta Estrella y San Rafael fue superior al intervalo de confianza regional (Fig. 4A) en

The biometric characteristics (size, wet weight, dry weight, dry weight/wet weight ratio, percentage of humidity and percentage of lipids) of the mussel *M. capax* are given in Tables 6 and 7. A Pearson product-moment correlation analysis between these characteristics and the concentrations of *p,p'*-DDE and  $\epsilon$ DDT showed that the physiological condition of the organisms did not have a significant effect on the variation of these toxic substances.

## DISCUSSION

Certain pesticides are evidently found in coastal waters of the Gulf of California. In particular, *p,p'*-DDE (degradation product of DDT) is the most bioavailable and widely distributed organochlorine compound in this region. The geographical distribution of the levels of *p,p'*-DDE in the Gulf were, in general, similar in 1987 and 1988. The highest concentrations of *p,p'*-DDE were measured in San Rafael and San Francisquito, located in the central region of the peninsula. Figure 4A shows that the levels of *p,p'*-DDE at these

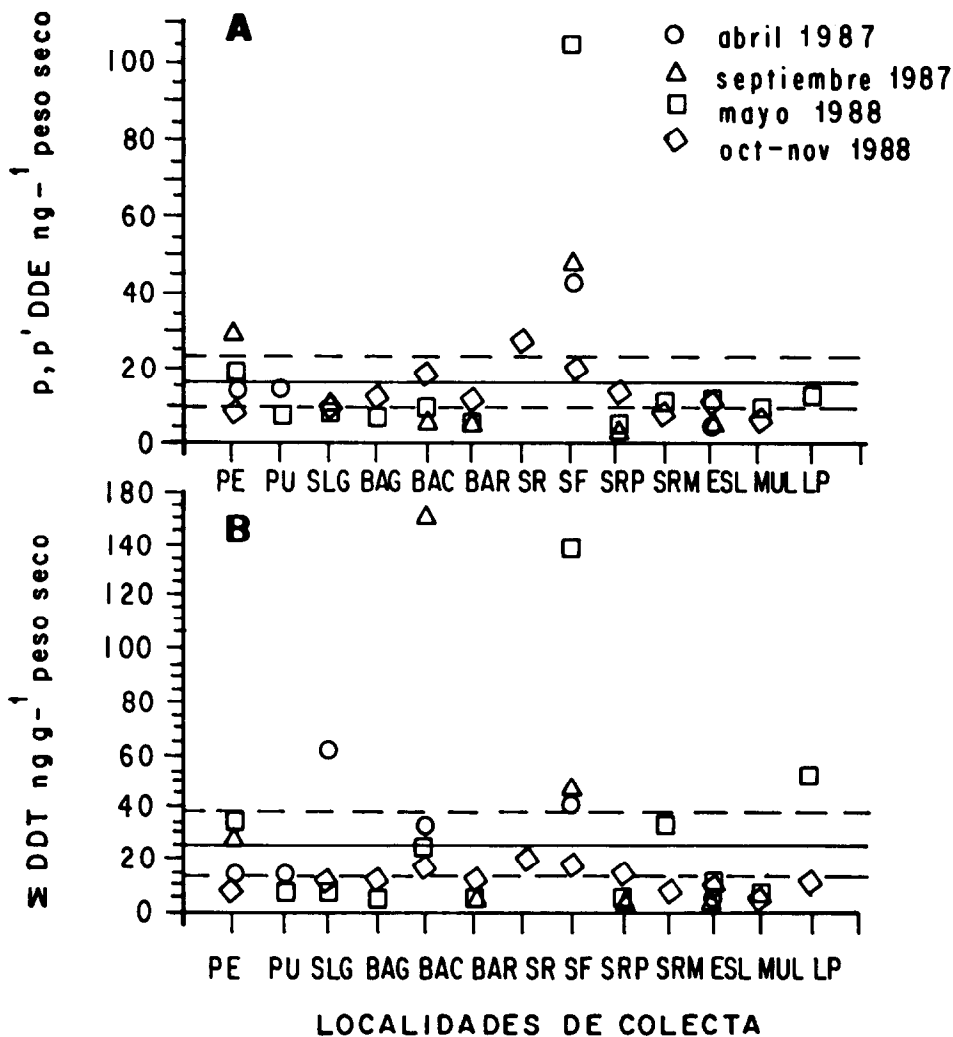


**Figura 3.** Distribución geográfica de los promedios anuales de  $\epsilon$ DDT medido en el mejillón *M. capax* del Golfo de California.

**Figure 3.** Geographical distribution of the annual averages of  $\epsilon$ DDT detected in the mussel *M. capax* from the Gulf of California.

septiembre de 1987 y octubre-noviembre de 1988. La distribución geográfica y temporal de  $\epsilon$ DDT fue similar a la del *p,p'*-DDE, excepto por los niveles superiores al intervalo de confianza en Bahía de los Angeles durante septiembre de 1987, Bahía de San Luis Gonzaga en abril de 1987 y Bahía de la Paz en mayo de 1988 (Fig. 4B).

two sites were higher than the regional mean. This behaviour was also observed at Punta Estrella in September 1987 and May 1988. Figure 4B shows that, comparatively,  $\epsilon$ DDT was more variable and had a regional mean higher than that of *p,p'*-DDE. This is due to the presence of *o,p'*-DDD at the sites of Bahía de San Luis Gonzaga and Bahía de los Angeles



**Figura 4.** Distribución geográfica y temporal de (A)  $p,p'$ -DDE y (B)  $\epsilon$ DDT en *M. capax* del Golfo de California. La línea continua representa la media regional y las líneas discontinuas el intervalo de confianza ( $\alpha = 0.05$ ).

**Figure 4.** Geographical and temporal distribution of (A)  $p,p'$ -DDE and (B)  $\epsilon$ DDT in *M. capax* from the Gulf of California. The continuous line represents the regional mean and the broken lines the confidence interval ( $\alpha = 0.05$ ).

El heptacloro epóxico fue el insecticida (no DDT) más comúnmente detectado en el mejillón *M. capax* del Golfo de California. Este compuesto se encontró en aproximadamente el 18% del total de las muestras, seguido por el endrin en un 8% y con porcentajes de presencia menores al 4% el dieldrin, el cis-clordano, el dactal y el endo-

in 1987 and to the presence of  $p,p'$ -DDD and  $p,p'$ -DDT at the sites of La Paz, San Francisco and Santa Rosalía in May 1988.

The degradation of DDT is complex (Menzie, 1974). DDE is the major product of DDT hydrolysis and is apparently a terminal metabolic route (Addison, 1976). Juengst and Alexander (1975) and Wolfe *et al.* (1977)

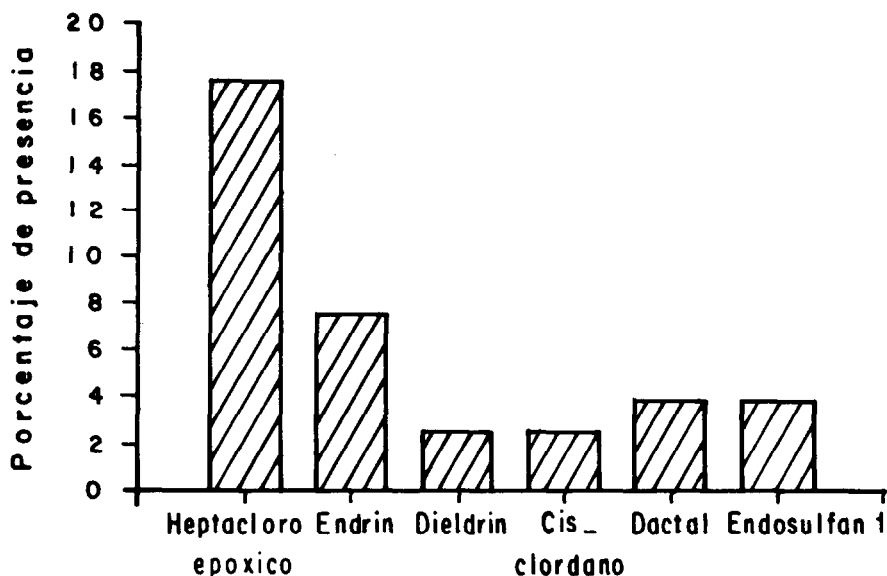


Figura 5. Porcentaje de ocurrencia de insecticidas (no DDT) medidos en *M. capax* del Golfo de California.

Figure 5. Percentage of occurrence of insecticides (non DDT) measured in *M. capax* from the Gulf of California.

sulfán I (Fig. 5). Ninguno de estos tóxicos presentó niveles mayores a  $16 \text{ ng g}^{-1}$  durante todo el período de estudio (Tablas 3 y 4).

En las Tablas 6 y 7 se presentan las características de talla, peso húmedo, peso seco, relación peso seco/peso húmedo, porcentaje de humedad y porcentaje de lípidos medidos en el mejillón *M. capax* colectado durante esta investigación. Un análisis de correlación producto-momento de Pearson entre estas características y las concentraciones de *p,p'*-DDE y  $\gamma$ DDT, no mostró un efecto significativo de la condición fisiológica de los organismos sobre la variación de estos tóxicos.

## DISCUSION

De acuerdo a los resultados obtenidos en *M. capax*, es evidente que ciertos pesticidas se encuentran presentes en las aguas costeras del Golfo de California; en particular, el *p,p'*-DDE (producto de degradación del DDT) es el compuesto organoclorado más biodisponible y mayormente distribuido en esta región. La distribución geográfica de los nive-

mentos que la conversión de DDT into DDE results in a compound with greater resistance to degradation than the original pesticide. The fact that *p,p'*-DDE is the dominant metabolite in this study, indicates degradation of DDT by biological or environmental processes in the aquatic environment and that the DDT detected in the mussels of this region is not of recent application. However, even though the agricultural use of DDT in Mexico was restricted in the 1980s, this compound and its metabolites are still found in significant concentrations in the marine biota of the Gulf of California.

From the results obtained in this study regarding the distribution of *p,p'*-DDE, the Gulf of California can be separated into two well-defined areas: the sites in the central region of the Gulf with higher concentrations of *p,p'*-DDE in the biota analysed and the rest of the sites studied with lower concentrations of *p,p'*-DDE. This demonstrates a very local behaviour of contamination by *p,p'*-DDE in coastal waters of the central region. Since there are no agricultural fields or significantly populated areas near the sites studied in the



**Tabla 6.** Características biométricas del mejillón *M. capax* colectado en el Golfo de California durante 1987.**Table 6.** Biometric characteristics of the mussel *M. capax* collected from the Gulf of California in 1987.

Estación	Talla (mm)	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	Peso seco/peso húmedo	Humedad (%)	Lípidos (%)
<b>Abril</b>						
PE	85.57	12.14	2.28	0.19	81.20	2.16
PU	77.83	11.18	2.23	0.20	80.09	2.20
SLG	81.65	13.56	2.80	0.21	79.21	1.81
BAC	87.04	9.85	1.97	0.20	79.97	1.07
SF	86.92	18.62	4.53	0.24	75.74	3.10
ESL	108.68	30.98	8.06	0.26	73.98	2.58
<b>Septiembre</b>						
PE	88.60	11.80	1.94	0.16	83.50	2.41
PU	67.24	7.95	1.23	0.15	84.79	1.34
SLG	80.89	11.88	2.49	0.21	79.47	1.19
BAC	85.74	17.05	3.14	0.19	81.23	2.21
BAR	83.54	21.35	4.82	0.23	77.34	3.31
SF	91.01	22.65	5.10	0.23	77.52	3.50
SRP	91.35	19.36	4.13	0.22	78.49	1.70
ESL	94.00	22.39	4.57	0.21	79.55	1.83

les de *p,p'*-DDE en el golfo fue, en general, similar durante los períodos de colecta de 1987 y 1988. Las mayores concentraciones de *p,p'*-DDE fueron medidas en San Rafael y San Francisquito, localidades ubicadas en la región central de la península. La Figura 4A muestra que los niveles de *p,p'*-DDE en estas dos localidades fueron mayores a la media regional. Este comportamiento se observó también en Punta Estrella durante septiembre de 1987 y mayo de 1988. En la Figura 4B se observa que, comparativamente, el  $\gamma$ DDT fue más variable y presenta una media regional mayor a la del *p,p'*-DDE. Este hallazgo se debe a la presencia de *o,p'*-DDD en las localidades de Bahía de San Luis Gonzaga y Bahía de los Angeles durante 1987 y a la presencia de *p,p'*-DDD y *p,p'*-DDT, medidos en mayo de 1988, en las localidades de La Paz, San Francisquito y Santa Rosalía.

De acuerdo a la literatura, el DDT presenta un esquema complejo de degradación (Menzie, 1974), siendo el DDE el principal

central region, atmospheric transport is probably not the main route of direct contribution of this compound to the area. The higher concentrations of *p,p'*-DDE in the central Gulf could be attributed to some form of transport of this toxic substance from the agricultural valleys of southern Sonora and northern Sinaloa. The hydrophobic condition of DDT (Chiou *et al.*, 1977) suggests that the transport of *p,p'*-DDE linked to particulate organic matter could constitute an important mechanism of transport of this category of contaminants. This transport mechanism has already been indicated for the marine environment (Harding, 1986; Fowler, 1990). Research carried out in the central and southern part of the Gulf of California has shown the presence of a system of anticyclonic eddies and of coastal upwellings in this area, that create currents of cold water in the form of "plumes" that cross the Gulf from east to west (Badan-Dangon *et al.*, 1985; Zirino *et al.*, 1991). This phenomenon could be a mecha-

**Tabla 7.** Características biométricas del mejillón *M. capax* colectado en el Golfo de California durante 1988.**Table 7.** Biometric characteristics of the mussel *M. capax* collected from the Gulf of California in 1988.

Estación	Talla (mm)	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	Peso seco/peso húmedo	Humedad (%)	Lípidos (%)
<b>Mayo</b>						
PE	87.55	13.07	2.26	0.17	82.65	1.38
PU	73.31	11.76	2.50	0.21	78.70	2.16
SLG	85.63	19.11	4.37	0.23	77.11	2.15
BAG	96.25	17.53	3.66	0.21	79.14	1.68
BAC	85.84	15.20	3.28	0.22	78.39	3.56
BAR	81.05	23.14	6.80	0.29	70.63	2.97
SF	88.24	16.84	2.87	0.17	82.88	2.49
SRP	97.04	21.44	4.60	0.21	78.54	2.00
SRM	76.07	10.53	2.03	0.19	80.73	1.10
ESL	92.78	31.08	7.43	0.24	76.10	2.64
MUL	75.04	8.75	1.44	0.16	83.55	1.72
LP	78.03	9.70	1.60	0.16	83.50	1.38
<b>Octubre-Noviembre</b>						
PE	78.43	7.63	1.16	0.15	84.79	0.82
PU	75.29	9.07	1.36	0.15	85.00	0.92
SLG	81.44	10.45	1.51	0.15	85.50	1.80
BAG	83.46	11.81	1.74	0.15	85.31	1.68
BAC	87.37	11.95	2.25	0.19	81.24	1.88
BAR	151.75	21.14	4.49	0.21	78.72	2.83
SR	78.08	12.96	2.13	0.16	83.52	1.49
SF	88.46	15.60	2.67	0.17	82.85	1.72
SRP	95.44	18.39	2.96	0.16	83.86	1.72
SRM	84.34	8.80	1.23	0.14	86.00	0.90
ESL	111.32	11.67	1.87	0.16	83.92	1.76
MUL	88.07	7.44	1.03	0.14	86.18	0.82
NO	94.73	13.27	1.98	0.15	85.07	1.32
LPC	91.61	14.07	2.06	0.15	85.34	0.82

producto de hidrólisis del DDT y aparentemente el que constituye una ruta metabólica terminal (Addison, 1976). Juengst y Alexander (1975) y Wolfe *et al.* (1977) plantean que la conversión de DDT a DDE resulta en un compuesto con una mayor resistencia a la degradación que el pesticida original. El hecho de que el *p,p'*-DDE sea el metabolito dominante en este estudio, indica la existencia de

nism of transport of insecticides from the continental region to the coastal region of the peninsula of Baja California. However, this hypothesis must still be analysed.

Other organochlorine insecticides occasionally occurred in the study area. Heptachlorepoxyde was detected in 18% and endrin in 8% of all the samples analysed. Dieldrin, cis-chlordane, dacthal and endosulfan I were

una degradación por procesos biológicos y/o ambientales del DDT en el medio ambiente acuático y que el DDT medido en los mejillones de esta región no es de reciente aplicación. Sin embargo, a pesar de haber sido restringido el uso agrícola del DDT en México en la década de 1980, este compuesto y/o sus metabolitos se encuentran aún distribuidos en concentraciones significantes en la biota marina del Golfo de California.

Los resultados de la distribución de *p,p'*-DDE obtenidos en este estudio permiten separar al Golfo de California en dos zonas bien definidas: las localidades de la región central del golfo con mayores concentraciones de *p,p'*-DDE en la biota analizada y el resto de las localidades examinadas con menores concentraciones de *p,p'*-DDE. Este hallazgo evidencia un comportamiento muy local de contaminación por *p,p'*-DDE en las aguas costeras de la región central. Para la explicación de este fenómeno, el transporte atmosférico puede no ser la ruta principal del aporte directo de este compuesto a esta zona, ya que las localidades analizadas en la región central se encuentran libres de campos agrícolas aldeanos y de centros de población significativos. Las mayores concentraciones de *p,p'*-DDE en la región central del Golfo de California pueden atribuirse a una forma de transporte de este tóxico proveniente de los valles agrícolas del sur de Sonora y norte de Sinaloa. La condición hidrofóbica del DDT (Chiou *et al.*, 1977) sugiere que un transporte del *p,p'*-DDE ligado al material orgánico particulado puede constituir un mecanismo de movilización importante de esta categoría de contaminantes. Este mecanismo de movilización de pesticidas ya ha sido señalado para el ambiente marino (Harding, 1986; Fowler, 1990). Las investigaciones realizadas en la parte central y sur del Golfo de California, muestran la existencia de un sistema de giros anticiclónicos y de surgencias costeras en esta zona que crean corrientes de agua fría en forma de "plumas" que atraviesan el golfo de este a oeste por la frontera de los giros (Badan-Dangon *et al.*, 1985; Zirino *et al.*, 1991). Este fenómeno podría ser un mecanismo de transporte de insecticidas de la región continental a la región costera de la península de Baja California. Sin embargo, esta hipótesis debe ser analizada.

Otros insecticidas organoclorados estudiados se presentaron ocasionalmente en el área de estudio. El heptacloro epóxico fue detectado en el 18% y el endrin en el 8% del

detectado en less than 5% of the samples. These insecticides were only found in mussels collected from the northern Gulf of California, indicating that the agricultural valley of Mexicali could be their main source of contribution. The information that is available on the use of pesticides in the valley of Mexicali is partial and incomplete. Statistics show that endosulfan I is the organochlorine insecticide that has apparently been used in greater volumes during the last decade in this agricultural valley (Román and Trava, 1986; SARH, 1989).

The literature indicates that industrial activities contribute polychlorinated biphenyls (PCBs) to the aquatic marine environment (Ghirelli *et al.*, 1984). The high concentrations of these compounds in the coastal area have been related to direct sources, mainly to industrial and domestic wastewater discharges (Goldberg *et al.*, 1978; Martin, 1985). The absence of heavy industrial activity along the western coast of the Gulf of California could explain the fact that PCBs were not detected in the study area.

Since the fluctuations in the levels of the toxic substances analysed in this study were not consistent at each site, it is difficult to determine the exact causes of the variations recorded herein. Marchand *et al.* (1976) established three factors that may play an important role in the fluctuations of the levels of chlorinated hydrocarbons in molluscs: the changes in the levels of pollutants in the environment, the variations in environmental parameters in the water and the seasonality of the reproductive cycles that may alter the metabolism of bioindicator organisms.

The results do not present a definite trend with regard to the temporal behaviour of the contamination by insecticides in the study area. During the first three sampling periods (1987 and 1988), the concentrations of DDT (*p,p'*-DDE and  $\epsilon$ DDT) were not significantly different. During the fourth sampling period in October-November 1988, the levels of DDT were comparatively lower than those obtained in the first three. However, this temporal behaviour is not conclusive since further long-term studies are needed to determine the temporal patterns of contamination by chlorinated hydrocarbons using bioindicator organisms (Satmadjis and Votsinou-Taliadouri, 1983; Phillips and Segar, 1986).

The important effect of lipid content on the variability of organochlorine insecticides

total de las muestras analizadas. El dieldrin, el cis-clordano, el dactal y el endosulfán I fueron detectados en menos del 5% de las muestras examinadas. Estos insecticidas fueron encontrados únicamente en mejillones colectados en la parte norte del Golfo de California; esto indica que el valle agrícola de Mexicali puede constituir su principal fuente de aporte. La información disponible sobre el uso de plaguicidas en el valle de Mexicali es parcial e incompleta; las estadísticas muestran que el endosulfán I es el organoclorado que aparentemente se ha aplicado en mayores volúmenes durante la última década en este valle agrícola (Román y Trava, 1986; SARH, 1989).

La literatura señala que las actividades industriales son fuentes de aporte de bifenilos policlorados (BPC) al medio ambiente acuático (Ghirelli *et al.*, 1984). Las altas concentraciones de estos compuestos en la zona costera han sido asociadas a fuentes directas, principalmente a las descargas de aguas industriales y/o domésticas (Goldberg *et al.*, 1978; Martin, 1985). La ausencia de una fuerte actividad industrial en los márgenes de la costa oeste del Golfo de California, puede explicar que no hayan sido detectados los BPC en el área analizada.

Debido a que las fluctuaciones en los niveles de los tóxicos analizados en este estudio no fueron consistentes en cada localidad, es difícil determinar las causas exactas de las variaciones observadas en esta investigación. Marchand *et al.* (1976) establecen tres factores que pueden jugar un papel importante en las fluctuaciones de los niveles de hidrocarburos clorados en los moluscos: los cambios en los niveles de contaminantes en el medio ambiente, las variaciones en los parámetros ambientales en el agua y la estacionalidad en los ciclos reproductivos que pueden alterar el metabolismo de los organismos bioindicadores.

En cuanto al comportamiento temporal de la contaminación por insecticidas en el área de estudio, los resultados no presentan una tendencia definida. Durante las tres primeras colectas (1987 y 1988), las concentraciones de DDT (*p,p'*-DDE y  $\gamma$ DDT) no mostraron diferencias importantes entre sí. Durante el último muestreo realizado en octubre-noviembre de 1988, los niveles de DDT fueron comparativamente menores a los obtenidos en las colectas previas. Sin embargo, este comportamiento temporal no es concluyente, ya que

in bioindicator organisms has been recorded (Phillips, 1980). In this study, the percentage of lipids in the mussel *M. capax* did not show a significant relation to DDT ( $p > 0.05$ ). This result could be explained by the high geographic variability of the toxic substance that conceals any organochlorine-lipid correlation (Phillips, 1980) or by the variation of the sexual condition of the organisms (lipid content is not homogeneous) in the different sampling periods and geographical sites. The mussel *M. capax* has proved to be a partial spawner in the Gulf of California (Garza-Aguirre, 1987).

The levels of  $\gamma$ DDT detected in this study were similar to those found in the mussel *M. capax* and the clam *Chione californiensis* from the upper Gulf of California (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1988). The range of  $\gamma$ DDT concentration (4.3 to 152 ng g<sup>-1</sup> dry weight) was also similar to that detected in *Mytilus californianus* from the northwestern coast of Baja California (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1983). However, it is difficult to make direct comparisons between these studies due to differences in the species used, in the sizes and in the seasonal effects (Fowler, 1990).

The U.S. Department of Health and Human Services (1980) published the maximum limits of toxic substances recommended for the protection of aquatic biota. The recommended levels of chlorinated hydrocarbon residuals in marine molluscs are 0.3  $\mu$ g g<sup>-1</sup> wet weight for aldrin, dieldrin, heptachlor and heptachlorepoide and 5.0  $\mu$ g g<sup>-1</sup> wet weight for DDT. The limits for other pesticides in bivalve molluscs have still not been established. According to the wet and dry weights shown in Tables 6 and 7, the values recommended by the Department of Health can be expressed in dry weight, with a value of 27.15  $\mu$ g g<sup>-1</sup> for DDT and of 1.62  $\mu$ g g<sup>-1</sup> for the other pesticides. The concentrations of these insecticides detected in the mussel *M. capax* were below the limits established.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

We thank David B. Crane of the Department of Fish and Game of Rancho Cordova, California, and Chris Youngerhaus-Haug of the University of California, Santa Cruz, USA, for their help in some chemical quantifications made with their analytical equipment. Also, the Dirección General de Investigación

para conocer los patrones temporales de contaminación por hidrocarburos clorados utilizando organismos bioindicadores, se requiere de estudios a más largo plazo (Satmadjis y Votsinou-Taliadouri, 1983; Phillips y Segar, 1986).

Diversos antecedentes reconocen el efecto importante del contenido de lípidos sobre la variabilidad de los insecticidas organoclorados en organismos bioindicadores (Phillips, 1980). En este estudio, el porcentaje de lípidos en el mejillón *M. capax* no mostró una relación significativa con el DDT ( $p > 0.05$ ). Este resultado puede ser explicado por dos causas: debido a la alta variabilidad geográfica del tóxico que enmascara cualquier correlación organoclorado-lípido (Phillips, 1980) y a la variación de la condición sexual de los organismos (el contenido de lípidos no es homogéneo) en las distintas localidades geográficas y períodos de colecta. El mejillón *M. capax* se ha caracterizado por ser un desovador parcial en el Golfo de California (Garza-Aguirre, 1987).

Los niveles de  $\epsilon$ DDT medidos en este estudio fueron similares a los señalados en los mejillones *M. capax* y en las almejas *Chione californiensis* residentes en el alto Golfo de California (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1988). El intervalo de concentraciones de  $\epsilon$ DDT (4.3 a 152  $\text{ng g}^{-1}$  peso seco) también fue similar al señalado en mejillones *Mytilus californianus* de la costa noroccidental de Baja California (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1983). Sin embargo, las diferencias en la especie utilizada, las diferencias en los tamaños y las diferencias de los efectos estacionales, limitan la capacidad de hacer comparaciones directas entre estos estudios (Fowler, 1990).

El Departamento de Salud de los EUA (U.S. Department of Health and Human Services, 1980), ha publicado los límites máximos de las sustancias tóxicas recomendados para la protección de la biota acuática. Los niveles recomendados de los residuos de hidrocarburos clorados en moluscos marinos son de 0.3  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso húmedo para el aldrín, el dieldrin, el heptacloro y el heptacloro epóxico, y de 5.0  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso húmedo para el DDT. Los límites de otros pesticidas en moluscos bivalvos aún no han sido establecidos. De acuerdo a los pesos húmedos y pesos secos descritos en las Tablas 6 y 7, los valores recomendados por el Departamento de Salud pueden ser expresados en base de peso seco,

Científica y Superación Académica of the Secretaría de Educación Pública (project 880532) for financial support.

English translation by Christine Harris.

---

con un valor de 1.62  $\mu\text{g g}^{-1}$  para los pesticidas descritos y de 27.15  $\mu\text{g g}^{-1}$  para el DDT. Los resultados de las concentraciones de estos insecticidas detectados en el mejillón *M. capax*, estuvieron por debajo de estos límites establecidos.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a David B. Crane del Department of Fish and Game de Rancho Cordova, California, EUA, y Chris Youngerhaus-Haug del laboratorio de orgánicos traza de la Universidad de California, Santa Cruz, EUA, por su apoyo en algunas cuantificaciones químicas realizadas con su equipo analítico. Nuestro reconocimiento a la Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica de la Secretaría de Educación Pública (convenio 880532) por su apoyo financiero.

#### 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, pp. 127-143.
- Albert, L., Aranda, G., Rincón, F. y Loera, R. (1985). Estado actual del uso de plaguicidas en México y sus efectos sobre la salud y el medio ambiente. Problemas de Contaminación en México, 1(1): 10-16.
- Badan-Dangon, A., Koblinsky, C.J. and Baumgartner, T. (1985). Spring and summer in the Gulf of California: observations of surface thermal patterns. Oceanol. Acta, 8(1): 13-22.
- Bligh, E.G. and Dyer, W.J. (1959). A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol., 37(8): 911-917.

- Bückle-Ramírez, F. y Farfán, B.C. (1987). Experiencias y posibilidades del cultivo de *Modiolus capax* en Bahía de los Angeles, B.C., México. Memorias del Encuentro Regional sobre Producción de Mejillón (Cultivo, Industrialización, Comercialización y Consumo), Ensenada, B.C., pp. 119-127.
- Chiou, C.T., Freed, V.H., Schmedding, D.W. and Kohnert, R.L. (1977). Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. Environ. Sci. Technol., 11(5): 475-478.
- Farrington, J.W. (1983). Bivalves as sentinels of coastal chemical pollution: The Mussel (and Oyster) Watch. Oceanus, 26(2): 18-29.
- Fowler, S.W. (1990). Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment. Mar. Environ. Res., 29: 1-64.
- Garza-Aguirre, M.C. (1987). Ciclo reproductivo, estructura de la población y crecimiento del mejillón *Modiolus capax* (Conrad) (Bivalvia-Mytilidae) en Bahía de los Angeles, Ensenada, B.C. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, 95 pp.
- Ghirelli, R.P., Palmer, F.H., Spielman, T.L., Jung, M., Severeid, R.L., Bowes, G.W. and Cohen, D.B. (1984). Polychlorinated Biphenyls (PCBs). CSWRCB. Toxic Substances Control Program. Special Project Rep. No. 83-1sp., 173 pp.
- Goldberg, E.D., Bowen, V.T., Farrington, J.W., Harvey, G., Martin, J.H., Parker, P.L., Risebrough, R.W., Robertson, W., Schneider, E. and Gamble, E. (1978). The Mussel Watch. Environ. Conserv., 5: 101-125.
- 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. Parte I. Ciencias Marinas, 9(1): 7-18.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores Muñoz, G. y Villaescusa Celaya, J.A. (1988). Hidrocarburos clorados en moluscos del valle de Mexicali y alto Golfo de California. Ciencias Marinas, 14(3): 91-113.
- Harding, G.C. (1986). Organochlorine dynamics between zooplankton and their environment, a reassessment. Mar. Ecol. Prog. Ser., 33: 167-191.
- Juengst, F.W. and Alexander, M. (1975). Effect of environment conditions on the degradation of DDT in model marine ecosystems. Mar. Biol., 33: 1-6.
- Marchand, M., Vas, D. and Duursma, E.K. (1976). Levels of PCBs and DDTs in mussels from the N.W. Mediterranean. Mar. Pollut. Bull., 7: 65-69.
- Martin, M. (1985). State Mussel Watch: Toxic surveillance in California. Mar. Pollut. Bull., 16: 140-146.
- Martin, M., Crane, D., Lew, T. and Seto, W. (1980). California Mussel Watch: 1979-1980. Synthetic organic compounds in mussels *Mytilus californianus* and *M. edulis*, along the California coast and selected harbors and bays. Part II. State Water Resources Control Board, Sacramento, California, USA. Water Quality Monitoring Rep., 80-8.
- Martin, M., Stephenson, M., Nishikawa-Kinomura, K.A. and Gutiérrez-Galindo, E.A. (1990). Baja California/California Mussel Watch: Monitoring toxic substances in the California coastal zone. In: Environmental Hazards and Bioresources Management in the United States-Mexico Borderland. Univ. of California, Los Angeles, U.S.A.
- Menzie, C.M. (1974). Metabolism of pesticides. An update. U.S. Fish and Wildlife Service. Special Scientific Rep. No. 184, Washington, D.C., 484 pp.
- Mena, J. y Loera, R. (1986). Impacto de las plagas en la agricultura en México. Cuadernos CIDICAP, Calera, Zacatecas, México.
- Phillips, D.J.H. (1980) Quantitative Aquatic Biological Indicators. Applied Science Publisher, London, 488 pp.
- Phillips, D.J.H. and Segar, D.A. (1986). Use of bio-indicators in monitoring conservative contaminants: programme design imperatives. Mar. Pollut. Bull., 17: 10-17.
- 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.

- SARH (1989) Venta de Agroquímicos Valle de Mexicali 1989. Programa de Sanidad Vegetal en el Estado de Baja California. Mexicali, B.C., Manuscrito, 5 pp.
- Satmadjis, J. and Votsinou-Taliadouri, F. (1983). *Mytilus galloprovincialis* and *Parapenaeus longirostris* as bioindicators of heavy metal and organochlorine pollution. *Mar. Biol.*, 76: 115-124.
- Sericano, J.L., Atlas, E.L., Wade, T.L. and Brooks, J.M. (1990). NOAA's Status and Trends Mussel Watch Program: Chlorinated pesticides and PCBs in oysters (*Crassostrea virginica*) and sediments from the Gulf of Mexico, 1986-1987. *Mar. Environ. Res.*, 29: 161-203.
- U.S. Department of Health and Human Services (1980). Action Levels for Poisonous or Deleterious Substances in Human Food and Animal Food. U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Services, Food and Drug Administration.
- Wolfe, N.L., Zepp, R.G., Paris, D.F., Baughman, G.L. and Hollis, R.C. (1977). Methoxychlor and DDT degradation in waters: rates and products. *Environ. Sci. & Technol.*, 11: 1077-1081.
- Young, D.R., Hessen, T.C. and McDermott, D.J. (1976). An offshore biomonitoring system for chlorinated hydrocarbons.
- Zirino, A., Fuhrmann, R.A., Bernstein, R.L., Alvarez-Borrego, S., Gaxiola-Castro, G. and Lara-Lara, J.R. (1991). Gulf of California: prediction of surface pCO<sub>2</sub> from satellite imagery. *J. Geophys. Res.* (in press).